

Darstellung und Eigenschaften neuartiger multinärer Niob- und Tantalchalkogenide

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Christian-Albrechts-Universität
in Kiel

von

Petra Stoll

Kiel, Juni 2002

Referent:	Prof. Dr. Wolfgang Bensch
Korreferent:	Prof. Dr. Felix Tuczek
Tag der mündlichen Prüfung:	12.07.2002
Zum Druck genehmigt:	12.07.2002

Der Dekan

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Bedeutung der Chalkogenidchemie	1
1.2	Reaktivität von Alkalimetallpolychalkogenidschmelzen	3
1.3	Ternäre und quaternäre Niob- und Tantalsulfide und -selenide	8
1.3.1	Ternäre Sulfide und Selenide durch Hochtemperatursynthese	8
1.3.2	Ternäre und quaternäre Chalkogenide durch „reactive flux“-Synthese	12
2	ZIELSETZUNG	24
3	EXPERIMENTELLER TEIL	25
3.1	Darstellungsmethoden	25
3.1.1	Synthese der Alkalimetallchalkogenide	25
3.1.2	Darstellung der Alkalimetall-Übergangsmetall-Chalkogenide	27
3.1.3	Verwendete Chemikalien und Öfen	30
3.2	Röntgenographische Methoden	31
3.2.1	Einkristalldiffraktometrie	31
3.2.2	Pulverdiffraktometrie	31
3.3	IR-Spektroskopie	32
3.4	UV/Vis-Spektroskopie	33
3.4.1	Diffuse Reflexionsspektroskopie	33
3.5	Thermische Methoden	35
3.6	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) []	36
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
4.1	Die M_4S_{22} -Einheit	37
4.1.1	Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindungen $K_6M_4S_{22}$ (M = Nb, Ta) in der Raumgruppe C2/c	37

4.1.2	Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindung $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$	45
4.1.3	Thermisches Verhalten von $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$	50
4.1.4	Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindungen $A_6Ta_4S_{22}$ ($A = Rb, Cs$)	52
4.2	Die M_4S_{25}-Einheit	60
4.2.1	Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindungen $Rb_6M_4S_{25}$ ($M = Nb, Ta$)	60
4.3	Der thermische Abbau von $Rb_6M_4S_{25}$ zu $Rb_6M_4S_{22}$ ($M = Nb, Ta$)	68
4.4	Optische Spektren	73
4.5	Darstellung und Strukturbeschreibung der quaternären Verbindung $BaKNbS_4$	78
4.6	Versuche zur Darstellung von Polyseleniden	87
4.6.1	Thermische Untersuchung von $K_{12}Ta_6Se_{35}$	91
5	ZUSAMMENFASSUNG	93
6	AUSBLICK	96
	ANHANG	97
	DANKSAGUNG	134
	LITERATUR	135

1 Einleitung

1.1 Bedeutung der Chalkogenidchemie

Der Name *Chalkogene* (= „Erzbildner“) für die Elemente der 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente basiert darauf, daß diese Elemente – insbesondere Sauerstoff und Schwefel in Form der Oxide und Sulfide – maßgeblich am Aufbau der natürlichen Erze beteiligt sind [1]. Da sich die vorliegende Arbeit mit Sulfiden und Seleniden beschäftigt, werden die folgenden Ausführungen auf diese beiden Elemente beschränkt. Schwefel wird in elementarer Form in Zündhölzern und Feuerwerkskörpern sowie bei der Vulkanisierung von Gummi verwendet. Selen kommt in Fotokopierern, Belichtungsmessern und Solarzellen sowie als Legierungsbestandteil und Pigmentfarbstoff zum Einsatz und ist darüber hinaus ein lebenswichtiges Spurenelement. Aber auch ihre Verbindungen, die Chalkogenide, spielen eine wichtige technische Rolle (Abbildung 1.1).

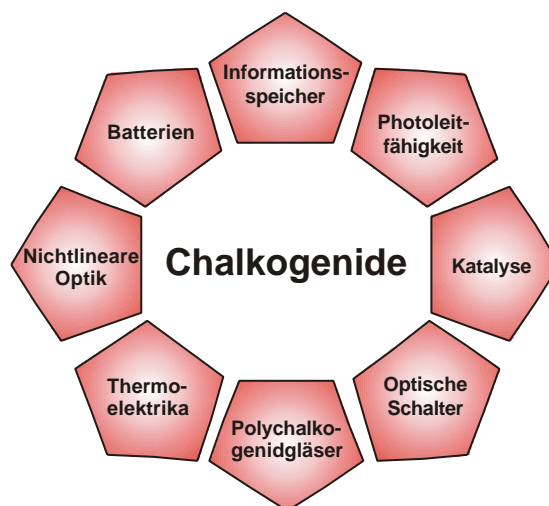


Abbildung 1.1 Verwendung von Chalkogeniden.

Hier seien insbesondere Polychalkogenide genannt, die aufgrund ihrer meist niederdimensionalen Strukturen Anisotropieeffekte bezüglich elektrischer, optischer und magnetischer Eigenschaften aufweisen können [2]. Polysulfidliganden werden bei der Hydrodesulfurierung von Öl eingesetzt und als mögliche aktive Spezies auf der

Oberfläche von Metallsulfidkatalysatoren diskutiert [3]. Wegen ihrer optischen Eigenschaften sind Polychalkogenidgläser wichtige Materialien für Anwendungen im Bereich der nichtlinearen Optik und der Photoleitfähigkeit sowie als optische Schalter und Informationsspeicher [4].

Aus präparativer Sicht zeichnen sich die Polychalkogenide vor allem durch ihre strukturelle Vielfalt aus. Schwefel und Selen tendieren dazu, sowohl Bindungen zu mehreren Metallzentren einzugehen als auch Ketten zu bilden. Daher ist bereits eine Vielzahl von Verbindungen mit Polychalkogenidfragmenten bekannt. Die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten von terminalen und verbrückenden Mono- und Polychalkogenidliganden führen zu den unterschiedlichsten Strukturmotiven. So ergeben sich isolierte Chalkogenometallanionen, anionische Ketten und Schichten sowie dreidimensionale Strukturen, die möglicherweise als neuartige Wirt/Gast-Systeme fungieren können.

Dieser kurze Überblick macht deutlich, welch enormes Potential sich in der Chalkogenidchemie verbirgt. Die Basis für die technischen Anwendungen bildet die Grundlagenforschung, die die Zusammenhänge zwischen Präparation, Struktur und Eigenschaften der Verbindungen untersucht und nicht zuletzt neue interessante Verbindungen für zukünftige Entwicklungen liefert.

1.2 Reaktivität von Alkalimetallpolychalkogenidschmelzen

Bevor die Synthese in Alkalipolychalkogenidschmelzen, auch „reactive flux-“ oder „molten flux“-Synthese genannt, erläutert wird, sollen zunächst die wichtigsten anderen Synthesemethoden für Festkörper kurz vorgestellt werden. In Abbildung 1.2 sind die verschiedenen Methoden mit den dazugehörigen Temperaturbereichen dargestellt.

-50°C	RT	80°C	200°C	500°C	1200°C
Topotaktische Redoxreaktionen		Solvothermalsynthese	“reactive flux-Synthese”	Hochtemperatursynthese	

Abbildung 1.2 Präparationsmethoden für Metallchalkogenide mit den dazugehörigen Temperaturbereichen.

Im Bereich von etwa -50°C bis Raumtemperatur können *topotaktische Redoxreaktionen* durchgeführt werden. Darunter versteht man ganz allgemein die Bildung von Einlagerungsverbindungen durch Aufnahme oder Austausch von Gastmolekülen, -atomen oder -ionen in ein Wirtsgitter mit geeigneter Struktur [5]. In Kapitel 1.3.1 werden einige Niob- und Tantalchalkogenide vorgestellt, die auf diese Weise erhalten wurden.

Am anderen Ende der Temperaturskala findet sich die *Hochtemperatursynthese*, die bis etwa 1980 die meistbenutzte Methode zur Darstellung von Alkalimetallchalkogeniden war. Die festen Ausgangsstoffe werden dazu in stöchiometrischem Verhältnis bei Temperaturen von 600 bis etwa 1200°C zur Reaktion gebracht. Um Sauerstoffausschluss zu gewährleisten, werden zumeist evakuierte Quarzampullen als Reaktionsgefäß verwendet. Die hohen Temperaturen sorgen für die nötige Diffusionsrate, um homogene Produkte zu erhalten. Dazu ist es oft auch – z.T. mehrere Male – nötig, die Ampulle zu öffnen, das Material sorgfältig zu vermischen (mörsern) und abermals zu tempern [2]. So werden jedoch meistens keine Einkristalle erhalten. Für solche Fälle haben sich *Transportreaktionen* bewährt, die die Transporteigenschaften von z.B. Iod nutzen, um große Einkristalle guter Qualität zu erhalten. Metallsulfi-

de lassen sich durch *Sulfurierungsreaktionen* aus Oxiden und Carbonaten im N_2/H_2S -Strom darstellen. Bei sog. *Metathesereaktionen* werden hingegen Metallhalogenide mit Alkalichalkogeniden umgesetzt und die hohe Bildungsenthalpie der Alkalihalogenide genutzt, um z.B. Seltenerdchalkogenide zu erhalten [6].

Damit Festkörper miteinander reagieren können, müssen Atome aus dem Verband „herausgelöst“ werden, Bindungen müssen aufbrechen, neue geknüpft werden etc. Für diese Vorgänge sind hohe Aktivierungsenergien nötig. Daher ergeben Hochtemperatursynthesen das thermodynamisch stabilste Produkt, das bei multinären Gemischen meistens eine binäre oder ternäre Verbindung ist. Da diese oft eine hohe Gitterenergie aufweisen, ist es nahezu unmöglich andere, multinäre, Produkte zu erhalten. Zudem werden bei hohen Temperaturen die Chalkogene in der Regel nur in Form monomerer Q^{2-} -Anionen in das Endprodukt überführt [7].

Werden dagegen „unübliche“ chemische und physikalische Eigenschaften gewünscht, ist es notwendig, kinetisch stabile oder metastabile Materialien zu erzeugen [2], was mit einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur einher geht. Die Vorteile niedriger Reaktionstemperaturen gegenüber der Hochtemperatursynthese sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Tabelle 1.1 Vergleich von hohen und niedrigen Reaktionstemperaturen.

Hohe Reaktionstemperaturen	Niedrige Reaktionstemperaturen
niedrige Diffusionsraten	hohe Diffusionsraten
thermodynamische Kontrolle	thermodynamische und kinetische Kontrolle
Instabilität der Q–Q-Bindung	stabile Q–Q-Bindungen
keine molekularen Einheiten	molekulare Einheiten Q_x unterschiedlicher Länge
geringe strukturelle Vielfalt	strukturelle Vielfalt
meist „dichte“ Strukturen	meist „offene“ Strukturen

Bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C wird die *Solvothermal-synthese* [8] durchgeführt, bei der überhitzte Lösungsmittel unter autogen erzeugtem Druck als Reaktionsmedium verwendet werden. Je nach Lösungsmittel sind aber auch Temperaturen über 200°C möglich. Solvothermalreaktionen werden in der Regel in Autoklaven mit inertem Einsatzbehälter (z.B. Teflon) durchgeführt. Bei kleineren Flüssigkeitsmengen sind auch Ampullenreaktionen möglich.

Im einfachsten Fall wird Wasser als Solvens bei Temperaturen über 100°C und Drücken größer 10^5 Pa eingesetzt (*Hydrothermalsynthese*). Unter solvothermalen Bedingungen gehen auch sonst schwerlösliche Komponenten als Komplexe in Lösung, was auch durch Zusatz komplexbildender Reagentien, sogenannter Mineralisatoren, erreicht werden kann. Die Vorteile der Solvothermalsynthese sind die besonderen Eigenschaften überhitzter Lösungsmittel, wie z.B. verringerte Viskosität, die sich günstig auf die Diffusionsgeschwindigkeit auswirken, sowie die niedrigen Reaktionstemperaturen, die zur Bildung von Metallchalkogeniden mit höhermolekularen Baueinheiten wie Polychalkogenidketten und -ringen führen. Diese können dann durch den Einbau organischer Template einzigartige Struktur motive ausbilden.

Die Solvothermalsynthese wird industriell vor allem zur Darstellung von Zeolithen oder SiO_2 -Einkristallen verwendet.

Im Temperaturbereich zwischen der Solvothermal- und der Hochtemperatursynthese liegt die sog. „*reactive flux*“ oder „*molten flux*“-Synthese, deren Wurzeln bis ins 19. Jahrhundert reichen. Bereits 1846 wurde in *Liebigs Annalen der Chemie* über den Einsatz einer Kaliumcarbonat-Schwefel-Schmelze zur Darstellung des Kalium-Mangan-Sulfids $\text{K}_2\text{S}\cdot 3\text{MnS}$ berichtet [9]. Dabei werden intermediär Alkalimetallpolysulfide gebildet, die mit dem eingesetzten Metall zum Endprodukt reagieren. Diese Synthesemethode wurde von Bronger 1964 aufgegriffen und sehr erfolgreich zur Darstellung neuer Alkalimetallübergangsmetallchalkogenide genutzt [10]. Die Metalle der 4. und 5. Nebengruppe wurden jedoch nicht verwendet, da diese Methode für oxophile Metalle offensichtlich ungeeignet ist.

Ebenfalls bekannt seit etwa 30 Jahren ist der Einsatz von carbonatfreien Alkalimetallpolychalkogenidschmelzen als Lösungsmittel zur Umkristallisation binärer und ternärer Chalkogenverbindungen [11]. 1977 wurden von Sommer und Hoppe erstmals Schmelzen bei niedrigen Temperaturen auch **als Reaktand** verwendet [12]. Da hier jedoch nur Alkalimetallmono- und -dichalkogenide ohne weitere Zugabe elementarer Chalkogene eingesetzt wurden, handelte es sich nicht um „echte“ Alkalimetallpolychalkogenidschmelzen. Trotz der niedrigen Temperaturen von 360°C bis 450°C wurden daher keine Produkte mit Polychalkogenidfragmente oder niederdimensionalen Struktur motiven erhalten.

Ibers verwendete 1987 erstmals die sog. „*reactive flux*“-Methode, um $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{S}_{14}$ darzustellen, das eindimensionale Anionenketten der Zusammensetzung

${}^1_{\infty}[\text{Ti}_3(\text{S}_2)_6(\text{S})_2]^{4-}$ enthält [13]. Dazu wurde K_2S mit Titanpulver und Schwefel innerhalb von 50 h bei 375°C zur Reaktion gebracht. Auf dieser Synthese basiert die allgemeine Präparationsvorschrift, die in dieser Arbeit verwendet wurde: Alkalimetall(poly)chalkogenid A_2Q_x ($x = 1-6$), Metall (meist in Pulverform) und elementares Chalkogen werden unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen in einer Glovebox im gewünschten Verhältnis abgewogen, gründlich vermengt und in Glasampullen überführt, die dann evakuiert und abgeschmolzen werden. Die Umsetzung erfolgt innerhalb von zwei bis sechs Tagen in einem programmierbaren Ofen bei 250°C bis 500°C und mit einer Abkühlrate von 3 oder $4^\circ\text{C}/\text{h}$. Das Reaktionsprodukt liegt normalerweise in Form eines Schmelzkuchens vor und wird zur Entfernung von überschüssigem Alkalipolychalkogenid mit einem polaren Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid (DMF)) und schließlich mit Diethylether oder absolutem Alkohol gewaschen (vgl. Kapitel 3.1.2).

Die Alkalipolychalkogenide sind aus den Elementen z.B. in flüssigem Ammoniak bei -50°C darstellbar (vgl. Kapitel 3.1.1).

Je nach Eduktverhältnis ergeben sich die Produkte A_2Q_x ($x = 1-6$), die z.T. sehr unterschiedliche Schmelzpunkte besitzen. Ganz allgemein gilt in den meisten Fällen, daß der Schmelzpunkt mit steigendem Chalkogengehalt abnimmt. In dieser Arbeit wurden fast ausschließlich die Verbindungen A_2Q_3 oder A_2Q_5 verwendet, da ihre Schmelzpunkte im Temperaturbereich von etwa 200 bis 430°C liegen. Der Vorteil von Alkalimetallpolychalkogeniden mit niedrigem Chalkogengehalt liegt darin, daß durch Zugabe von weiterem elementarem Chalkogen auch längere Polychalkogenidfragmente entstehen, und so das Verhältnis Alkalimetall/Chalkogen stärker variiert werden kann.

P. Dürichen untersuchte im Rahmen seiner Doktorarbeit das K/Nb/S-System bezüglich des Einflusses verschiedener Kalium(poly)sulfide auf die Produktbildung [46]. Dazu hat er zunächst verschiedene Kalium(poly)sulfide zusammen mit elementarem Schwefel eingesetzt. Ihr Verhältnis wurde so gewählt, daß ihre Summe immer K_2S_5 ergab. Es hat sich gezeigt, daß das eingesetzte Kalium(poly)sulfid – zumindest im Temperaturbereich von $300-400^\circ\text{C}$ – keinen Einfluss auf die Art des Produktes hat. Zudem konnte P. Dürichen zeigen, daß bei jeweils 350°C das Verhältnis K_2S_x zu Nb keinen Einfluß auf das gebildete Produkt hat und die Produktbildung stattdessen nur von der Länge der Polysulfidketten abhängt.

Die genaue Zusammensetzung einer Alkalimetallpolychalkogenidschmelze ist jedoch nicht bekannt. Es wird vermutet, daß Redoxgleichgewichte zwischen unterschiedlich langen Kettenfragmenten existieren. Bei niedrigeren Temperaturen (250 – 400°C) werden bevorzugt längere Ketten gebildet. Alkalipolychalkogenidschmelzen sind sowohl starke Oxidationsmittel als auch starke nukleophile Lewis-Basen, so daß selbst Edelmetalle mit ihnen reagieren. Die oxidierenden Spezies sind die inneren Atome einer Polychalkogenidkette, die formal ungeladen sind, während den beiden terminalen Atomen jeweils eine formale Ladung von -1 zugeordnet wird. Als Folge der Reduktion der inneren Chalkogenatome zerfallen die Ketten in kleinere Fragmente, die Intermediate mit den positiven Metallzentren bilden. Die $(Q_x)^{2-}$ -Ketten können verschieden viele Metallzentren koordinieren. Meistens erfolgt diese Bindung an einem terminalen Chalkogenatom, da dieses die höchste Basizität aufweist. Darüber hinaus sind die $(Q_x)^{2-}$ -Ketten äußerst flexibel, so daß sich eine Vielzahl konformerer Möglichkeiten ergibt [7, 14].

Es wird vermutet, daß sich kleine oder schlecht gewachsene Kristalle zugunsten der Bildung größerer „auflösen“ [7]. Ob Polychalkogenidschmelzen wirklich mit Lösungsmitteln verglichen werden können, ist jedoch fraglich, denn die genauen Verhältnisse und Reaktionsmechanismen sind noch immer unbekannt. Gezielte Synthesepaltung ist daher nur eingeschränkt möglich. So ist z.B. noch weitgehend unklar, inwieweit die gewählte Temperdauer und die Abkühlrate die Produktbildung beeinflussen. Auch der Einfluß der Ampullengröße und damit das Verhältnis von Füllmenge zu Gasraum über der Schmelze wurde noch nicht hinreichend untersucht.

Dennoch hat diese Synthesemethode bei niedrigen Temperaturen seit 1987 eine Reihe interessanter Verbindungen mit einzigartigen Strukturen und Eigenschaften hervorgebracht [z.B. 7 und 14].

1.3 Ternäre und quaternäre Niob- und Tantalsulfide und -selenide

1.3.1 Ternäre Sulfide und Selenide durch Hochtemperatursynthese

Es ist eine Reihe von ternären Niob- und Tantal-Verbindungen der Zusammensetzung $A_xM_yQ_z$ bekannt, die durch Hochtemperatursynthese dargestellt wurden. Diese lassen sich im wesentlichen in vier verschiedene Strukturtypen einteilen:

Die erste Gruppe bilden die Interkalationsverbindungen A_xMQ_2 ($0 < x \leq 1$; A = Erdalkali- oder Alkalimetall; M = Nb, Ta; Q = S, Se), wie z.B. Li_xMQ_2 [15], Na_xNbSe_2 [16], $A_{0.67}MQ_2$ (A = Li, Na, K) [17], A_xTaS_2 (A = Mg, Ca, $x = 0.01-0.1$) [18], A_xNbS_2 (A = Cs, Rb) [19]. Interkalationsverbindungen, die auch als Wirt/Gast-Verbindungen bezeichnet werden, können auf verschiedene Arten dargestellt werden und zwar aus den Elementen, aus den Carbonaten A_2CO_3 und dem Metall [z.B. in 19], oder aus binären MQ_2 -Verbindungen, die durch Metallorganyle wie z.B. $Li(n-C_4H_9)$, durch Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem NH_3 oder elektrolytisch interkaliert werden. Die Elektronen der Alkalimetalle werden auf die MQ_2 -Schichten übertragen und verändern in erheblichem Maße die Eigenschaften des Wirtsgitters. Die resultierenden Verbindungen werden unterteilt in Stufe I-, II- oder z.B. Stufe IV-Verbindungen, je nachdem, ob sich die Alkalikationen zwischen jeder MQ_2 -Schicht, jeder zweiten oder jeder vierten Schicht befinden (Abbildung 1.3).

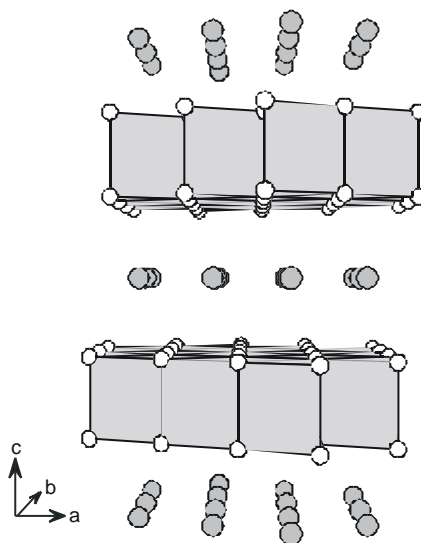


Abbildung 1.3 Struktur des A_xMQ_2 -Typs am Beispiel von $Cs_{0.34}NbS_2$ [19].

Die Koordinationen der Alkalimetalle sowie die Eigenschaften der Interkalationsverbindungen können dabei sehr unterschiedlich sein. Neben metallischer Leitfähigkeit werden auch Ionenleitfähigkeit und/oder Supraleitfähigkeit beobachtet, sowie Phasen mit ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Eigenschaften gefunden. In [20] werden diese Verbindungen detailliert diskutiert.

Der zweite Typ wird von Niob-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_x\text{Nb}_6\text{Q}_8$ ($A = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl, In, Cu, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) gebildet, die im Nb_3Te_4 -Typ kristallisieren [z.B. 21]. Sie werden aus den Elementen, durch Reaktion der binären Nb_3Q_4 -Verbindungen mit den Alkalimetallen oder durch De- und Reinterkalation der Alkalimetalle, sowie durch elektrochemische Interkalation dargestellt. In der Struktur der $A_x\text{Nb}_6\text{Q}_8$ -Verbindungen bilden kanten- und flächenverknüpfte NbQ_6 -Oktaeder ein hexagonales Netzwerk aus, in dem Kanäle parallel zur kristallographischen c-Achse verlaufen. In diesen Kanälen befinden sich die Kationen (Abbildung 1.4). Die Verbindungen zeigen halbmetallische bis metallische Leitfähigkeit sowie z.T. Supraleitfähigkeit. Die Kationen lassen sich aus den Kanälen mittels topotaktischer Redoxreaktionen entfernen, so daß der Einfluß der Kationen auf die extrem anisotropen Eigenschaften des Wirtsgitters sehr gut untersucht werden können.

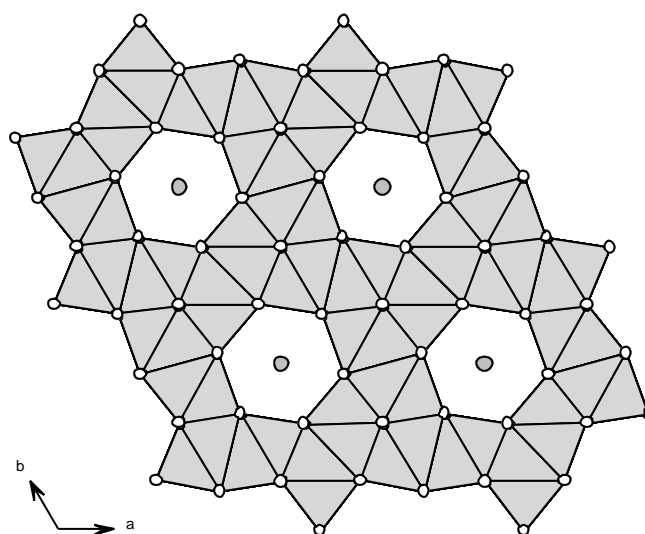


Abbildung 1.4 Nb_3Te_4 -Strukturtyp am Beispiel von $\text{Tl}_{0.7}\text{Nb}_6\text{Se}_8$ [21 a].

Graue Kreise: Tl^+ -Kationen in den Kanälen.

Der dritte Verbindungstyp ist ebenfalls bisher nicht mit Tantal bekannt. Es handelt sich dabei um die Verbindungen $A_{0,6}Nb_5Se_8$ ($A = Eu, Pb, Sn, Sr$) [22], deren Struktur mit dem TlV_5S_8 -Strukturtyp [23] verwandt ist. Kantenverknüpfte trigonale Se-Prismen mit Niobatomen in ihren Zentren bilden Schichten, die durch Flächenverknüpfung mit Doppelketten aus kantenverknüpften $[NbSe_6]$ -Oktaedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden werden. So entstehen Kanäle, in denen sich die Kationen befinden (Abbildung 1.5).

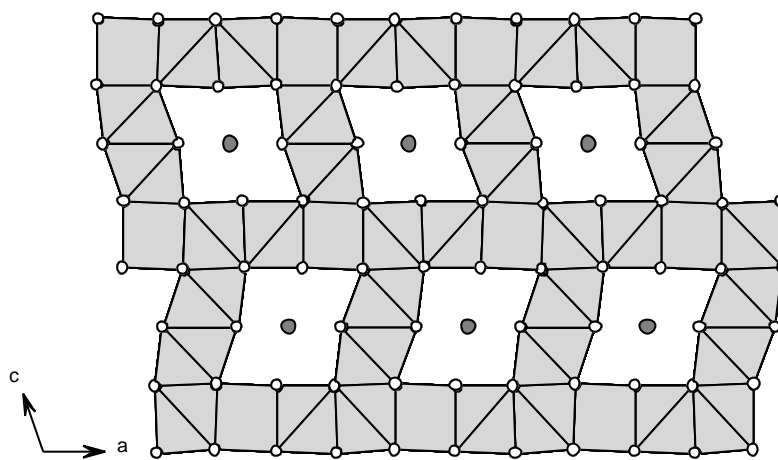


Abbildung 1.5 $A_{0,6}Nb_5Se_8$ -Strukturtyp am Beispiel von $Eu_{0,6}Nb_5Se_8$ [22a].
Graue Kreise: Europiumkationen in den Kanälen.

Die vierte Gruppe stellen die Verbindungen der Formel A_3MQ_4 ($A = Na, K, Rb, Cs$; $M = Nb, Ta$; $Q = S, Se$) dar, die aus den Elementen oder aus Alkalichalkogeniden mit dem entsprechenden Metall dargestellt werden. Die Struktur wird aus MQ_4 -Tetraedern, die durch die Kationen voneinander getrennt sind (Abbildung. 1.6), aufgebaut. Nach der Synthese von K_3VS_4 1964 [24] wurde eine Vielzahl von analogen Niob- und Tantal-Verbindungen sowohl über Hochtemperaturmethoden als auch nach der „reactive flux“-Methode hergestellt: Na_3MQ_4 ($Q = S, Se$) [25], K_3MQ_4 ($Q = S, Se$) [26], A_3MQ_4 ($A = Rb$ für $Q = S, Se$; $A = Cs$ für $Q = S$) [25a, 27] und Cs_3MSe_4 [28, 29].

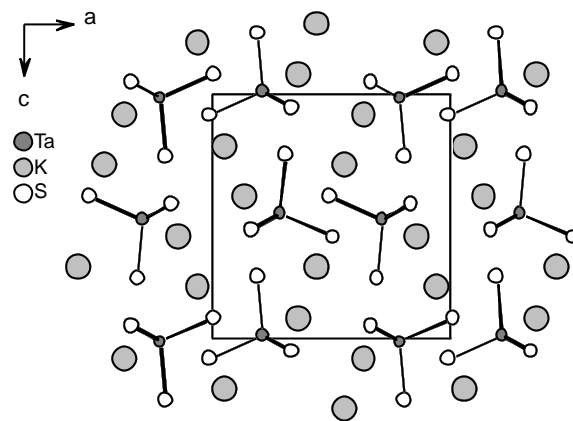


Abbildung 1.6 Der A_3MS_4 - Strukturtyp am Beispiel von K_3TaS_4 [26b].

Darüber hinaus seien noch ternäre Chalkogenide im System Ba/M/Q ($M = Nb, Ta$; $Q = S, Se$) genannt, die ebenfalls durch Hochtemperatursynthese dargestellt wurden. Die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $BaMQ_3$ [30] kristallisieren im hexagonalen $BaVS_3$ -Typ [31]. Die Struktur besteht aus einer hexagonal dichtesten Packung von BaQ_3 -Schichten. Die Niob- bzw. Tantalitionen besetzen jede 4. Oktaederlücke. So ergeben sich Ketten aus flächenverknüpften MQ_6 -Oktaedern, zwischen denen sich die Bariumkationen befinden. Spätere Untersuchungen zeigten, daß diese Verbindungen die nichtstöchiometrische Zusammensetzung $BaM_{0.8}Q_3$ [32] aufweisen. Darüber hinaus sind Phasen mit variierendem Chalkogengehalt bekannt, z.B. $BaNbS_{3+\delta}$ ($-0.07 \leq \delta \leq 0.06$) [33], die ebenso wie die vorgenannten Verbindungen temperaturabhängige Metall-Halbleiter-Übergänge aufweisen.

Verwandt mit diesem Strukturtyp sind die Phasen Ba_2MS_5 [34], $Ba_{16.5}Nb_9S_{42}$ [35], $Ba_{16.5}Ta_9S_{39}$ [36], $BaNb_2S_5$ [37], Ba_9NbS_{21} [38], $BaNb_{5.67}S_{10.8}$ [39] und $Ba_3Ta_2S_8$ [40], deren elektrische Eigenschaften von metallischem bis nichtmetallischem Verhalten reichen.

Als „zufälliges“ Produkt wurde zudem die Verbindung $Ba_6(NbS_4)(NbS_3O)_3$ dargestellt, die das Oxysulfidanion $[NbS_3O]^{3-}$ enthält [41]. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. In der Struktur sind drei unabhängige Niobatome, von denen eines tetraedrisch von vier Schwefelatomen und die anderen von je einem Sauerstoffatom und drei Schwefelatomen umgeben sind. Diese NbQ_4 -Tetraeder werden durch die Bariumkationen separiert.

Die Darstellung aller genannten Verbindungen erfolgt entweder aus den Elementen bzw. BaQ₂ und den Elementen in Quarzampullen oder durch Sulfurierung der Oxide und Bariumcarbonat.

1.3.2 Ternäre und quaternäre Chalkogenide durch „reactive flux“-Synthese

Chalkogene haben das Bestreben Ketten zu bilden. Dabei werden für die Polychalkogenidanionen, die an Metallzentren koordinieren, verschiedene Arten von Verbrückungsmodi gefunden. Schwefel zeichnet sich im Gegensatz zu Selen und Tellur dadurch aus, daß immer Disulfidanionen beobachtet werden, die sich von den Polysulfanen herleiten. Selen ähnelt zwar in seinem chemischen Verhalten dem Schwefel, doch die im folgenden vorgestellten Selen-Verbindungen zeigen, daß auch Parallelen zur Tellurchemie vorhanden sind. Telluride bilden eine Vielzahl unterschiedlichster Strukturen, z.B. quadratische oder netzartige Varianten [42]. Selen stellt somit das Bindeglied zwischen dem „klassischem“ Schwefel- zum „nichtklassischen“ Tellur-Verhalten dar.

Die Anionen der bisher bekannten ternären Tantal- und Niob-**Poly**chalkogenide, die über die „reactive flux“-Synthese dargestellt wurden, sind – mit Ausnahme von NaNbS₆ [43] – aus M₂Q₁₁-Einheiten (M = Nb, Ta; Q = S, Se, O) aufgebaut, die entweder monomer, dimer oder polymer auftreten können. Zwischen diesen Anionen befinden sich die Alkalikationen.

Die M₂Q₁₁-Einheit besteht aus zwei flächenverknüpften pentagonalen MQ₇-Bipyramiden. Abbildung 1.7 zeigt den Aufbau der M₂Q₁₁-Einheit am Beispiel des [M₂S₁₁]⁴⁻-Anions wie es in den Verbindungen A₄M₂S₁₁ (A = K, Rb, Cs; M = Nb, Ta) [44] vorkommt. Diese kristallisieren in der Raumgruppe Pca2₁. Allerdings ist für K₄Ta₂S₁₁ auch eine trikline Modifikation in P $\bar{1}$ bekannt [44b]. Isotyp zu diesen Sulfiden sind die Oxysulfide A₄Nb₂S₁₀O (A = K, Rb) [45], bei denen das Atom Q_{axial} an M(2) (s. Abbildung 1.7) ein Sauerstoffatom ist.

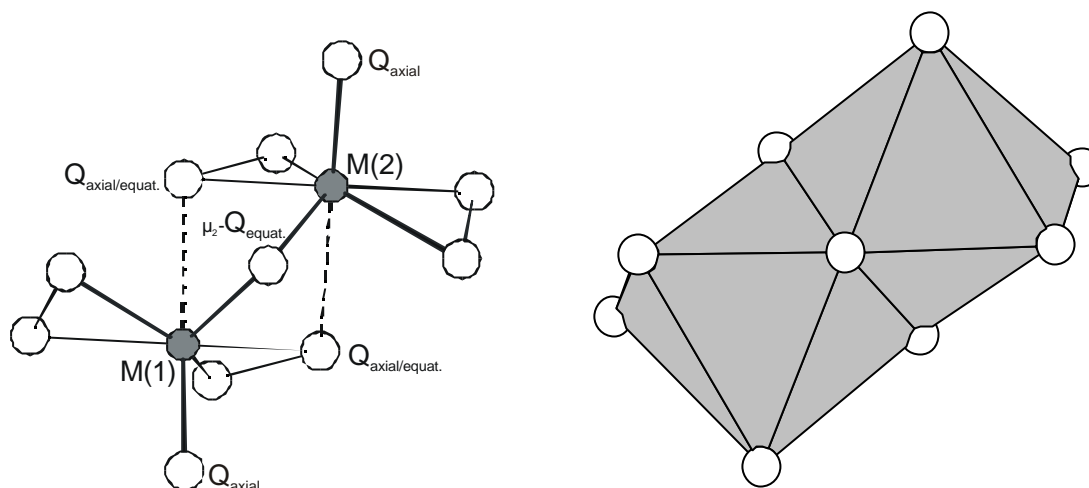


Abbildung 1.7 Struktureller Aufbau und Polyederdarstellung der M_2Q_{11} -Einheit am Beispiel des $[M_2S_{11}]^{4-}$ -Anions. Die langen M-Q-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Die Verbrückung der beiden MQ_7 -Bipyramiden erfolgt durch ein Q-Atom (μ_2 - Q_{equat} in Abbildung 1.7), das sich in der pentagonalen Ebene beider Bipyramiden befindet und normale Bindungsabstände (2.4 - 2.5 Å) zu beiden Metallzentren aufweist.

Darüber hinaus gibt es in jeder MQ_7 -Bipyramide ein axiales Q-Atom, das einen längeren Abstand von etwa 2.9 Å aufweist. Diese Bindung muß als eine schwache Wechselwirkung angesehen werden (gestrichelte Linien in Abbildung 1.7). Diese beiden von dem einen Metallzentrum weit entfernten Chalkogenatome ($Q_{\text{axial/equat}}$ in Abbildung 1.7) wirken ebenfalls verbrückend. Sie liegen in der pentagonalen Ebene um das jeweils zweite Metallzentrum und gehören zu einem η^2 -gebundenen Q_2^{2-} -Anion. Gegenüber der langen M-Q-Bindung befindet sich immer eine kurze axiale M-Q-Bindung von etwa 2.2 Å, die einer M=Q-Doppelbindung entspricht (M- Q_{axial} in Abbildung 1.7). Diese Bindungs- und Koordinationsverhältnisse liegen prinzipiell in allen Anionen vor, die aus M_2Q_{11} -Einheiten (M = Nb, Ta; Q = S, Se, O) aufgebaut sind.

Um die Bindungsverhältnisse quantifizieren zu können, wurden von P. Dürichen Bindungswalenzberechnungen für mehrere ternäre Niobsulfide und -selenide durchgeführt [46]. Die Berechnungen ergaben, daß es sich bei den langen M-Q-Abständen zwar um sehr schwache Wechselwirkungen handelt, die jedoch nicht vernachlässigt werden dürfen. Die angenommene Oxidationsstufe +V der Niobzentren konnte mit diesen Berechnungen bestätigt werden. Ein weiteres Argument für die höchste Oxidationsstufe ist die stark oxidierende Natur der verwendeten Schmelzen.

Die M_2Q_{11} -Einheit kann entweder durch Polychalkogenidkettenfragmente oder direkt mit einer weiteren M_2Q_{11} -Einheit erweitert werden. Dazu muß jedoch eine andere Konfiguration in den pentagonalen Ebenen der MQ_7 -Bipyramiden vorliegen als im oben dargestellten monomeren $[M_2S_{11}]^{4-}$ -Anion. Beim $[M_2S_{11}]^{4-}$ -Anion handelt es sich um eine „geschlossene“ Variante, da in der pentagonalen Ebene kein terminales S-Atom vorliegt, das eine weitere Bindung zu einem Chalkogenatom eingehen kann. $K_4Nb_2S_{14}$ [47] enthält das bisher einzigartige monomere $[Nb_2S_{14}]^{6-}$ -Anion, das aus einer um ein terminales S_3^{2-} -Fragment erweiterter M_2S_{11} -Einheit besteht (s. Abbildung 1.8).

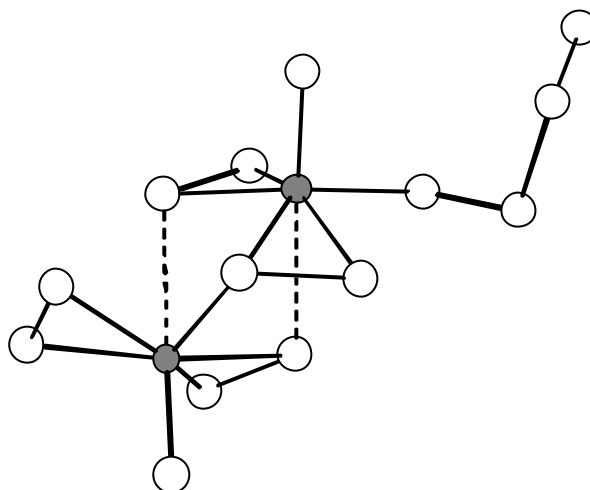


Abbildung 1.8 Struktur des $[Nb_2S_{14}]^{6-}$ -Anions in $K_4Nb_2S_{14}$ [47]. Die langen Nb-S-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt.

An das terminale S_3^{2-} -Fragment kann eine weitere Nb_2S_{11} -Einheit gebunden werden, so daß das dimere $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anion gebildet wird, wie es in den Verbindungen $K_6Nb_4S_{25}$ [48] und $Rb_6Nb_4S_{25}$ [49] bekannt ist. In der Kaliumverbindung liegt das $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anion allerdings in einer anderen Konformation vor als in der Rubidiumverbindung (Abbildung 1.9), was sich auf die unterschiedliche Größe der Alkalikationen zurückführen läßt. In $K_6Nb_4S_{25}$ ist das $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anion „gekrümmt“, so daß die Kaliumkationen z.T. zangenartig von den Sulfidionen umgeben werden. Das größere Rubidiumkation erzwingt statt dessen eine linearere Konformation des Moleküls. Auf die Struktur des $[M_4S_{25}]^{6-}$ -Anions in der Rubidium-Variante wird in Kapitel 4.2.1 näher eingegangen.

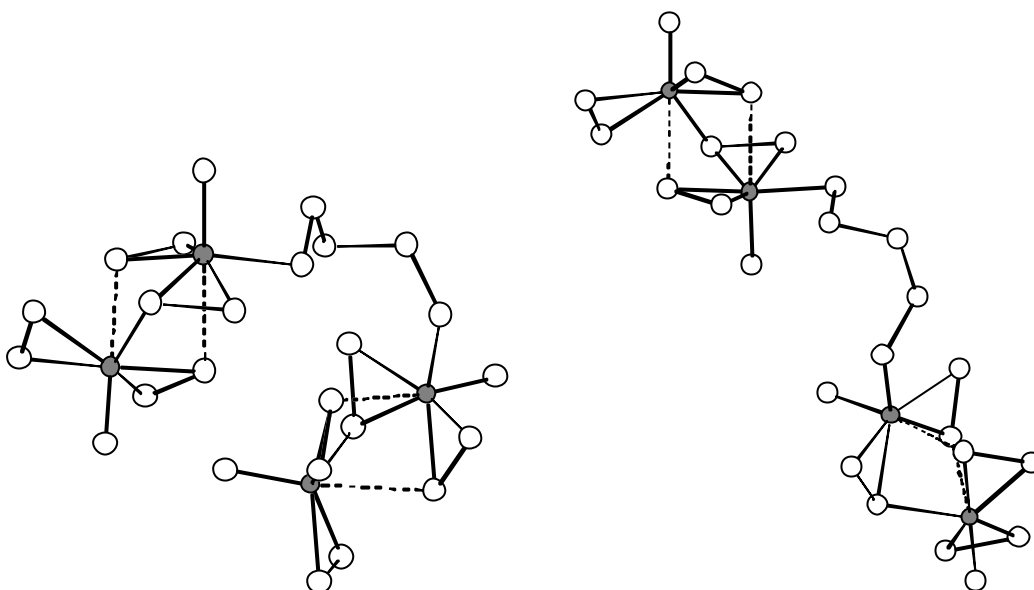


Abbildung 1.9 Struktur des $[\text{Nb}_4\text{S}_{25}]^{6-}$ -Anion in $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ (links) [48] und in $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ (rechts) [49]. Die langen Nb-S-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Wird an die M_2Q_{11} -Einheit direkt eine weitere M_2Q_{11} -Einheit addiert, ergibt sich das dimere $[\text{M}_4\text{Q}_{22}]^{6-}$ -Anion, wie es in den Polysulfiden $\text{A}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) [50] (Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$) und den Seleniden $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{Se}_{22}$ [51] und $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{Se}_{22}$ [46] (Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$) gefunden wird (Abbildung 1.10). Die $[\text{M}_4\text{Q}_{22}]^{6-}$ -Anionen weisen allerdings in den Sulfiden eine andere Konformation auf als in den Seleniden, so daß diese Verbindungen, obwohl sie in der gleichen Raumgruppe kristallisieren, nicht isostrukturell sind. In Kapitel 4.1.2 wird dieser Sachverhalt genauer erläutert.

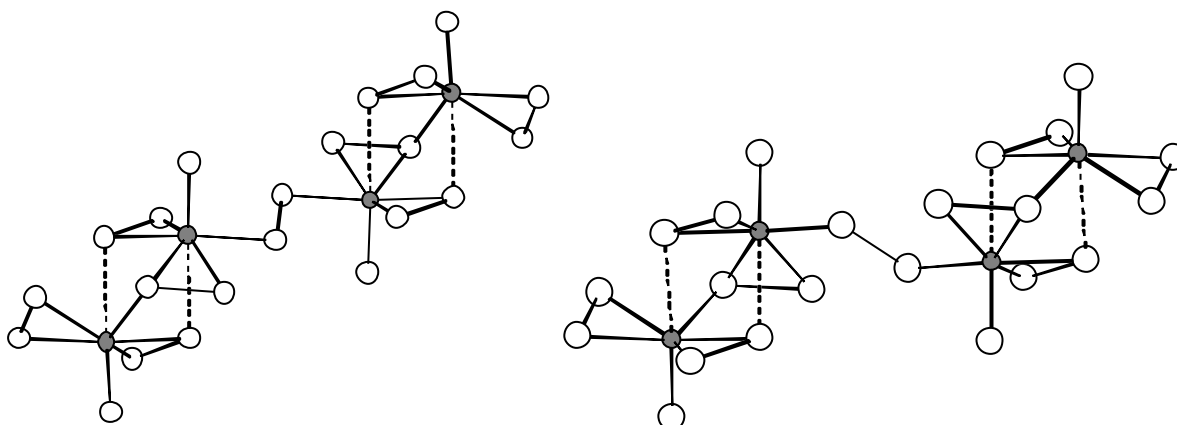


Abbildung 1.10 Struktur des $[\text{Nb}_4\text{S}_{22}]^{6-}$ -Anions in $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ [50] (links) und des $[\text{Nb}_4\text{Se}_{22}]^{6-}$ -Anions in $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{Se}_{22}$ [51] (rechts). Die langen Nb-S/Se-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt.

Weitere Selenide mit M_2Q_{11} -Einheiten sind die Verbindungen $A_{12}Nb_6Se_{35}$ ($A = K, Rb$) [46, 52] und $K_{12}Ta_6Se_{35}$ [53], die in der Raumgruppe $Pbcn$ kristallisieren. Hier liegen jedoch keine diskreten Anionen, sondern unendliche anionische $\infty^1[M_6Se_{35}]^{12-}$ -Ketten vor (Abbildung 1.11). Die M_2Q_{11} -Bausteine werden hier also in zwei Richtungen erweitert, so daß eindimensionale polymere Stränge entstehen. Die Verknüpfung der M_2Se_{11} -Einheiten erfolgt über terminal gebundene Se_x^{2-} -Polyselenidanionen ($x = 2$ oder 3) in einer 3-3-2-Abfolge, so daß sich eine sehr lange kristallographische c -Achse von etwa 56 \AA ergibt. Die $\infty^1[M_6Se_{35}]^{12-}$ -Ketten sind gewellt und parallel zur (010) -Ebene angeordnet, wobei aufeinanderfolgende Schichten um 35° gegeneinander verdreht sind.

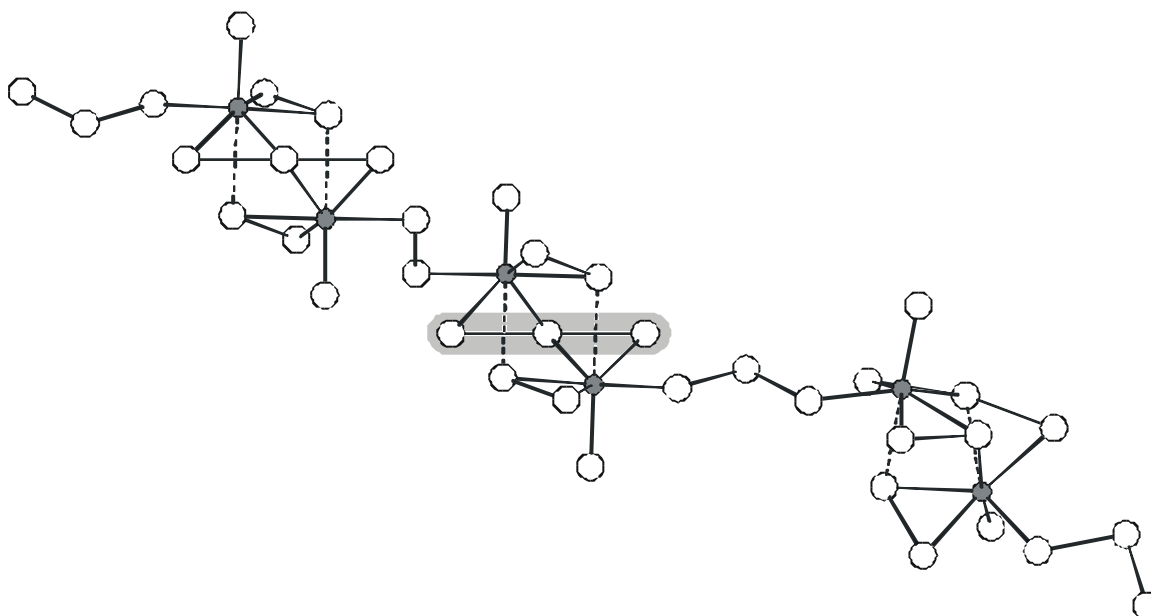


Abbildung 1.11 Ausschnitt aus der $\infty^1[Nb_6Se_{35}]^{12-}$ -Kette in $Rb_{12}Nb_6Se_{35}$ [52]. Die langen Nb-Se-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ein $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-Se}_3$ -Fragment ist grau unterlegt.

Der Vergleich der Kalium- mit der Rubidium-Niob-Verbindung ergibt, daß das Alkalikation nur einen geringen Einfluß auf die Struktur der $\infty^1[Nb_6Se_{35}]^{12-}$ -Ketten hat [46]. Die Erweiterung des M_2Q_{11} -Bausteins in zwei Richtungen wird durch die Anwesenheit eines $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-Se}_3$ (grau unterlegt in Abbildung 1.11) sowie eines weiteren Se_2^{2-} -Anions in den pentagonalen Ebene ermöglicht, da somit in beiden pentagonalen Ebenen noch eine Koordinationsstelle frei ist.

Darüber hinaus sind die Oxyselenide $A_4Nb_2Se_{11}O$ ($A = K, Cs$) [54] bekannt, die jedoch nicht isotyp zueinander sind. Während $K_4Nb_2Se_{11}O$ unendliche anionische $\infty^1[Nb_2Se_{11}O]^{4-}$ -Ketten aufweist, finden sich im $Cs_4Nb_2Se_{11}O$ sowohl komplexe $[Nb_2Se_{11}O]^{4-}$ -Anionen als auch $\infty^1[Nb_2Se_{11}O]^{4-}$ -Ketten. In beiden Verbindungen ist in jeder Nb_2Se_{11} -Einheit ein axiales Se^{2-} -Anion gegen ein O^{2-} -Anion ausgetauscht. Die Konfiguration der $Nb_2Se_{10}O$ -Einheiten in $K_4Nb_2Se_{11}O$ entspricht der in den oben vorgestellten Verbindungen $A_{12}Nb_6Se_{35}$ ($A = K, Rb$) [46, 52] und $K_{12}Ta_6Se_{35}$ [53]. Das Verknüpfungsschema im Oxyselenid ist jedoch 3-3-3 und nicht 3-3-2 wie in $A_{12}M_6Se_{35}$ (Abbildung 1.12).

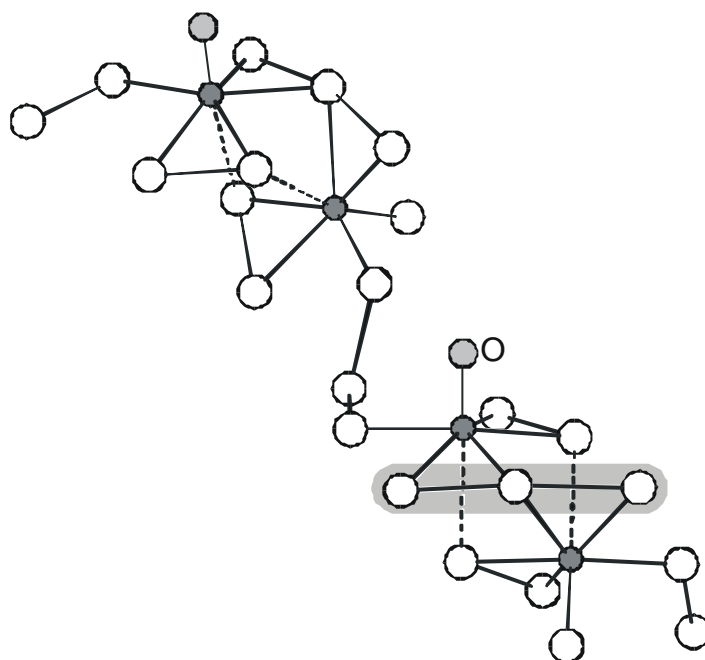


Abbildung 1.12 Ausschnitt aus der $\infty^1[Nb_2Se_{11}O]^{4-}$ -Kette in $K_4Nb_2Se_{11}O$ [54]. Die langen Nb-Se-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ein $\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-Se}_3$ -Fragment ist grau unterlegt.

Im $[Nb_2Se_{11}O]^{4-}$ -Anion in $Cs_4Nb_2Se_{11}O$ [54] (Raumgruppe $P\bar{1}$) ist der prinzipielle Aufbau der $Nb_2Se_{10}O$ -Einheit ähnlich der jeweiligen Nb_2Q_{11} -Einheiten in den vorgestellten Verbindungen $K_4Nb_2S_{14}$ [47], $A_6Nb_4S_{25}$ ($A = K, Rb$) [48, 49] und $A_6Nb_4Q_{22}$ ($A = Rb, Cs$ für $Q = S$; $A = K, Rb$ für $Q = Se$) [46, 50, 51]. Wie bei den anderen Oxyseleniden ist auch hier nur ein axiales Selen-Atom pro Nb_2Q_{11} -Einheit gegen ein Sauerstoff-Atom ausgetauscht. An der sauerstoffhaltigen Bipyramide befindet sich darüber hinaus ein terminal gebundenes Se_2^{2-} -Anion. Dieses „end-on“ Se_2^{2-} -Anion ist so

ausgerichtet, daß das vom Metallzentrum am weitesten entfernte Se-Atom und ein Se-Atom einer Se_2 -Hantel am gleichen Metallzentrum nur einen Abstand von $2.893(3) \text{ \AA}$ aufweisen. Da dieser Abstand kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ist, wird eine schwache Wechselwirkung zwischen diesen beiden Se-Atomen angenommen [54]. In Abbildung 1.13 ist dieser Abstand als dünne gestrichelte Linie dargestellt.

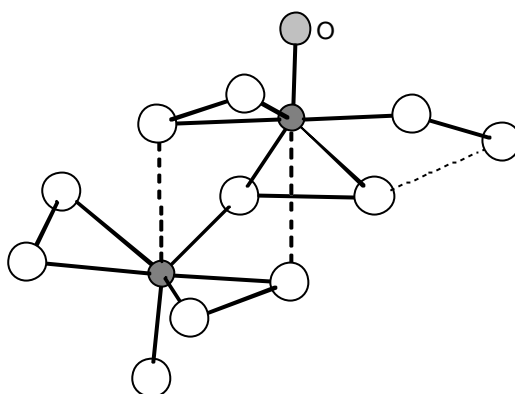


Abbildung 1.13 Struktur des $[\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}]^{4-}$ -Anions in $\text{Cs}_4\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}$ [54]. Die langen Nb-Se-Abstände sind als gestrichelte (dicke) Linien dargestellt. Die dünne gestrichelte Linie symbolisiert eine schwache Se-Se-Wechselwirkung.

In der $\text{Nb}_2\text{Se}_{10}\text{O}$ -Einheit in den ${}^{\infty}1[\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}]^{4-}$ -Ketten in $\text{Cs}_4\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}$ [54] ist die Konformation anders als im $[\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}]^{4-}$ -Anion. Während sich in den diskreten Anionen ein terminal gebundenes Se_2^{2-} -Anion an der sauerstoffhaltigen Bipyramide befindet, wird in den Ketten ein zum nächsten NbSe_7 -Baustein verbrückendes Se_2 -Fragment an der sauerstofffreien Bipyramide beobachtet. Die NbSe_6O -Untereinheit bildet eine „geschlossene“ Bipyramide. An eine der Se_2 -Hanteln ist jedoch ein Se_2 -Fragment addiert, welches zur analogen nächsten NbSe_6O -Einheit verbrückt, so daß sich ein Se_6 -Kettenfragment ergibt (grau unterlegt in Abbildung 1.14). Bisher sind keine weiteren Verbindungen mit diesem Se_6^{6-} -Anion bekannt.

Die ${}^{\infty}1[\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}]^{4-}$ -Ketten liegen wellenförmig in der (212)-Ebene. Zwischen diesen Ketten befinden sich die diskreten $[\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}]^{4-}$ -Anionen und zwar so, daß die terminal gebundenen Se_2^{2-} -Anionen sich jeweils gegenüber stehen.

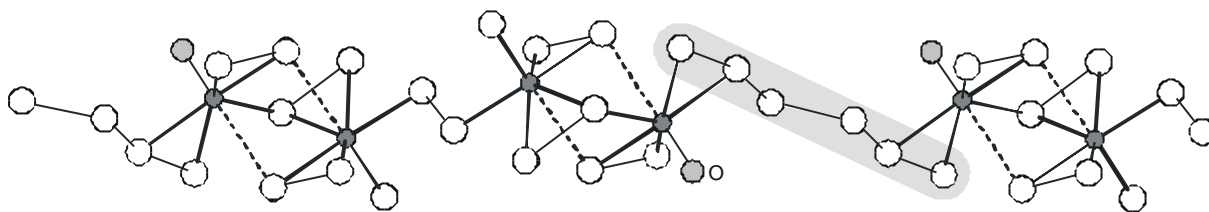


Abbildung 1.14 Ausschnitt aus der $\infty^1[\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}]^{4-}$ -Kette in $\text{Cs}_4\text{Nb}_2\text{Se}_{11}\text{O}$ [54]. Die langen Nb-Se-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ein Se_6 -Kettenfragment ist grau unterlegt.

Einen weiteren Strukturtyp bilden interessanter Weise die Thalliumverbindungen $\text{Tl}_4\text{M}_2\text{Q}_{11}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ für $\text{Q} = \text{S}$; $\text{M} = \text{Ta}$ für $\text{Q} = \text{Se}$) [55] und die gemischten Schwefel-Selenverbindungen $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{9.5}\text{Se}_{1.5}$ und $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{8.9}\text{Se}_{2.1}$ [56]. Diese Verbindungen kristallisieren zwar in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, sind jedoch nicht isotyp zur ebenfalls in $\text{P}\bar{1}$ kristallisierenden Modifikation von $\text{K}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ [44b]. Auch diese Verbindungen sind aus $[\text{M}_2\text{Q}_{11}]^{4-}$ -Anionen und A^+ ($\text{A} = \text{Tl}, \text{K}$) aufgebaut. Die Struktur der Anionen ist prinzipiell vergleichbar mit der der Anionen im genannten $t\text{-K}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ [44b] und auch in den anderen Undecasulfiden $\text{A}_4\text{M}_2\text{S}_{11}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [44]. Die Anionen und Kationen sind jedoch anders zueinander angeordnet. In Abbildung 1.15 ist das Packungsbild am Beispiel von $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{9.5}\text{Se}_{1.5}$ dargestellt. $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{8.9}\text{Se}_{2.1}$ wurde durch Umsetzung von $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{11}$ [44a] mit K_2Se_5 erhalten. Beim Versuch die Verbindung durch direkte Synthese aus K_2S , Nb, S und Se darzustellen, ist statt dessen $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{9.5}\text{Se}_{1.5}$ entstanden. In beiden Verbindungen wurden die ursprünglichen Schwefelatome (von $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{11}$ ausgehend) nicht statistisch von Selenatomen ersetzt. Die beiden terminalen Schwefelatome S(1) und S(11) sowie das μ -verbrückende S(4)-Atom wurden dabei **nicht** ersetzt (s. Abbildung 1.16).

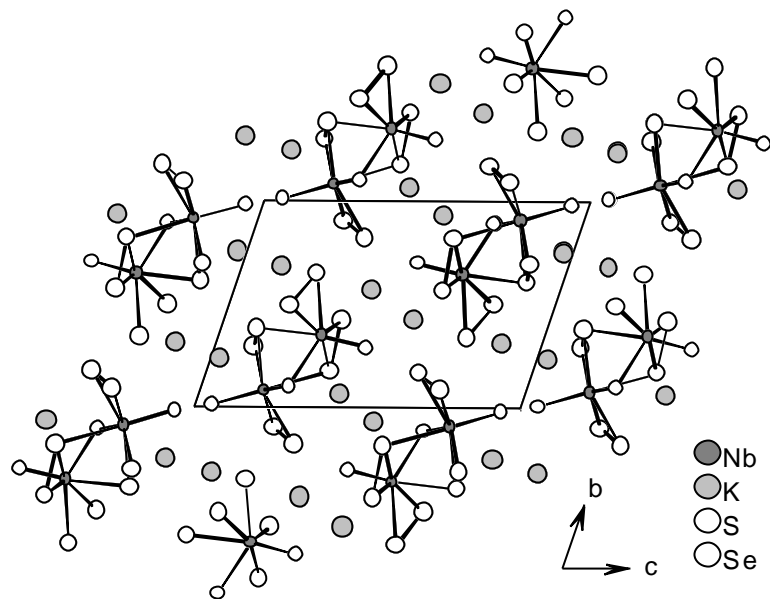


Abbildung 1.15 Kristallstruktur von $K_4Nb_2S_{9.5}Se_{1.5}$ mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse [56].

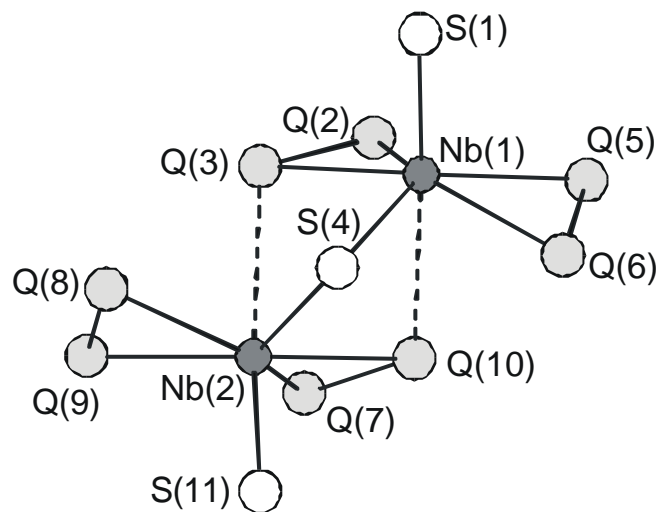


Abbildung 1.16 Struktur des $[Nb_2Q_{11}]^{4-}$ -Anions in $K_4Nb_2S_{9.5}Se_{1.5}$ [56] (Q = S oder Se).

Es sei darauf hingewiesen, daß es sich bei $Tl_4Ta_2Se_{11}$ [55b] um das erste reine Selenid mit diskreten $[Ta_2Se_{11}]^{4-}$ -Anionen handelt.

Die bereits erwähnte Ausnahme unter den ternären Niob- und Tantalpolychalkogeniden stellt $NaNbS_6$ [43] dar, da es **nicht** aus Nb_2Q_{11} -Einheiten aufgebaut ist. Statt dessen handelt es sich bei $NaNbS_6$ um die einzige polymere Verbindung im System

A/Nb/S. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Cc. Die Struktur ist aus parallel zu [001] verlaufenden $\infty^1[\text{NbS}_6]^-$ -Ketten aufgebaut (Abbildung 1.17), zwischen denen die Na^+ -Kationen angeordnet sind. Die Niobzentren befinden sich in einer neunfachen Koordination von Schwefelionen, was bisher in keinem anderen Niobsulfid beobachtet wurde. Die Schwefelumgebung lässt sich folgendermaßen beschreiben: eine S_2 -Einheit und drei S-Atome bilden eine pentagonale Ebene, die beidseitig von je einer S_2 -Einheit überkappt wird. Diese $\text{Nb}(\text{S}_2)_3(\text{S})_3$ -Polyeder sind über drei S-Atome zu eindimensionalen Ketten kondensiert.

NaNbS_6 wurde analog zu $\text{A}_2\text{Nb}_2\text{S}_{11}$ (A = K, Rb) [44a+d] präpariert. Der Grund für diese drastische Veränderung der Struktur wird allein auf den Übergang von den größeren Alkalimetallen Cs, Rb und K zu dem kleinen Na als Gegenkation zurückgeführt [46].

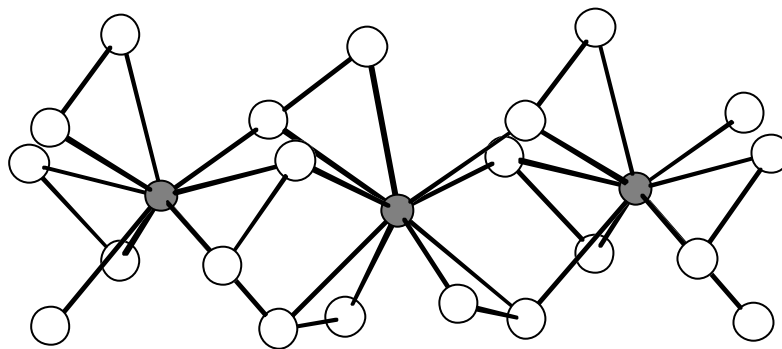


Abbildung 1.17 Ausschnitt aus der $\infty^1[\text{NbS}_6]^-$ -Kette in NaNbS_6 [43].

Die via „reactive flux“-Synthese dargestellten quaternären Niob- und Tantalverbindungen lassen sich, bis auf zwei Verbindungen, in drei Strukturtypen einteilen: $\text{A}_2\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{Q}_4$, $\text{AM}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}_2\text{Q}_4$ und $\text{A}_3\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}_{23}\text{Q}_8$ (A = Na, K, Rb, Cs; M^{I} = Cu, Ag; M^{V} = Nb, Ta; Q = S, Se). Diese werden alle aus kantenverknüpften MQ_4 -Tetraedern aufgebaut und leiten sich vom Sulvanitstrukturtyp (Cu_3VS_4) ab. Durch Ersatz der Kupferatome durch Alkaliatome wird die Dimensionalität der Sulvanitstruktur erniedrigt. Wird formal ein Cu^+ durch ein A^+ ersetzt, ergibt sich die zweidimensionale Schichtstruktur der Sulfide $\text{ACu}_2\text{M}^{\text{V}}\text{S}_4$ (A = Na, K für M^{V} = Nb) [57] und Selenide $\text{KCu}_2\text{M}^{\text{V}}\text{Se}_4$ (M^{V} = Nb, Ta) [57a, 58]. Durch Ersatz eines weiteren Cu^+ erhält man die eindimensionale Kettenstruktur der Sulfide $\text{A}_2\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{S}_4$ (A = K, Rb für M^{I} = Cu; M^{V} = Nb [59] und A = K, Rb, Cs für M^{I} = Ag; M^{V} = Nb, Ta [60]) und Selenide $\text{A}_2\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{V}}\text{Se}_4$ (A = K, Rb, Cs für M^{I} = Cu; M^{V} = Nb

[59a, 61]; A = K für $M^I = \text{Cu}$; $M^V = \text{Ta}$ [62] und A = Rb, Cs für $M^I = \text{Ag}$; $M^V = \text{Nb}$ [60a, 63]) aus kantenverknüpften CuQ_4 - und $M^V\text{Q}_4$ -Tetraedern. Sowohl die Schichten als auch die Ketten sind durch Alkalikationen voneinander getrennt. Wenn alle drei Cu^+ -Kationen durch Alkalikationen ersetzt werden, ergibt sich der "nulldimensionale" $\text{A}_3\text{M}^V\text{Q}_4$ -Strukturtyp mit isolierten M^VQ_4 -Tetraedern [25-29].

Im dritten Strukturtyp der Sulfide und Selenide $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{M}^V_2\text{Q}_8$ (M = Nb, Ta; Q = S, Se) [64] liegen Kupfer und Alkalimetall im gleichen Verhältnis vor. Es ergibt sich eine eindimensionale Doppelkettenstruktur, in der zwei CuM^VQ_8 -Ketten durch CuQ_4 -Tetraeder verknüpft werden.

Darüber hinaus gibt es die beiden Verbindungen $\text{Na}_8\text{Cu}_4\text{Nb}_2\text{S}_{21}$ [57a] und $\text{K}_3\text{CuNb}_2\text{Se}_{12}$ [61]. $\text{Na}_8\text{Cu}_4\text{Nb}_2\text{S}_{21}$ kristallisiert in einem gänzlich anderen Strukturtyp als die eben vorgestellten Verbindungen. Eckenverknüpfte CuS_4 -Tetraeder bilden Einzelketten, die über S_3^{2-} -Anionen zu Doppelketten verknüpft sind. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß eines der verbrückenden Schwefelatome in den Einzelketten zugleich das terminale Atom eines S_5^{2-} -Polysulfidanions bildet. Die Verknüpfung der beiden Einzelketten zu Doppelketten führt zur Ausbildung unterschiedlicher Tetraederlücken, von denen einige geordnet von Niobzentren besetzt sind. Interessant ist auch die Umgebung der Natriumionen. Na(1) wird vom S_5^{2-} -Polysulfidanion „chelatisiert“, so daß ein NaS_5 -Ring entsteht. Na(2) ist in ähnlicher Weise bidentant von den terminalen Schwefelatomen des S_3^{2-} -Anions koordiniert, so daß sich ein NaS_3 -Ring ergibt. Die Anordnung der Anionen und Kationen in der Elementarzelle ist in Abbildung 1.18 dargestellt.

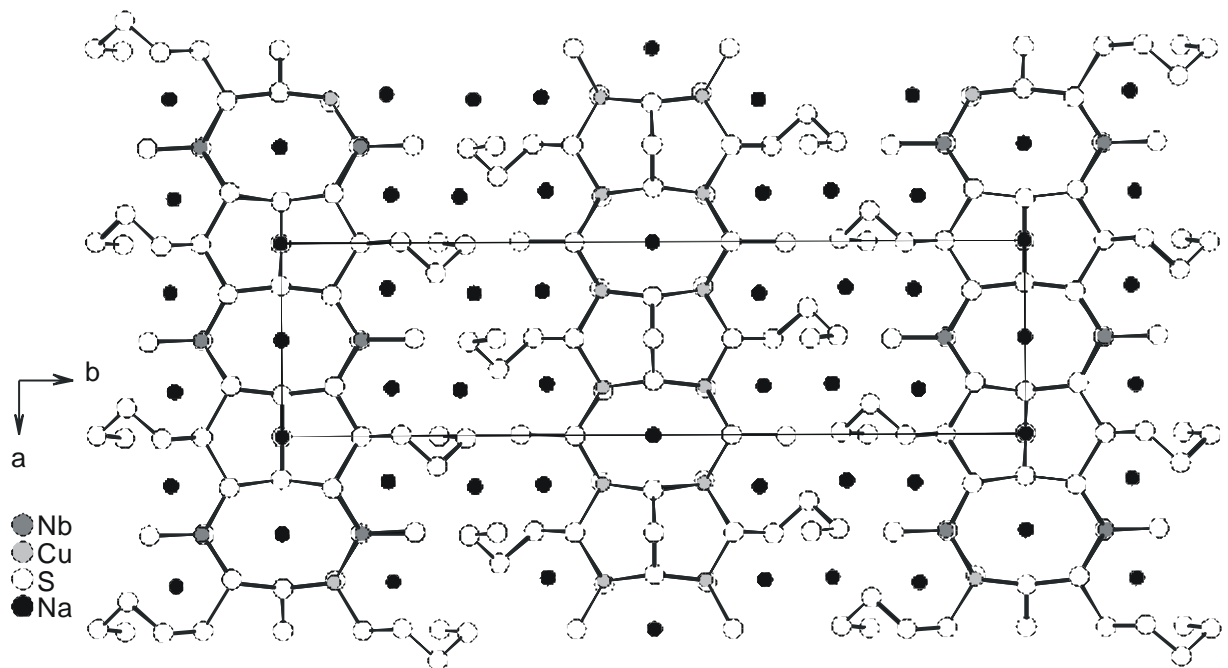


Abbildung 1.18 Kristallstruktur von $\text{Na}_8\text{Cu}_4\text{Nb}_2\text{S}_{21}$ mit Blick entlang der kristallographischen c-Achse [57a].

Bei $\text{K}_3\text{CuNb}_2\text{Se}_{12}$ [61] handelt es sich um ein Polyselenid, das aus anionischen Ketten aufgebaut ist, die von Kaliumkationen umgeben sind. Die Ketten werden aus $\text{Nb}_2\text{Se}_{11}$ -Einheiten gebildet, die über Polyselenidketten verbunden sind. An den Verknüpfungsstellen befinden sich Kupferkationen in tetraederischer Selenumgebung (Abbildung 1.19).

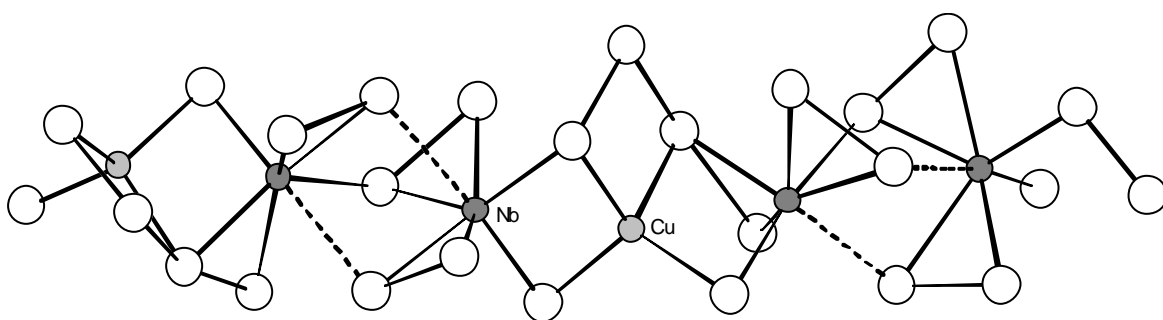


Abbildung 1.19 Ausschnitt aus der $\infty^1[\text{CuNb}_2\text{Se}_{12}]^{3-}$ -Kette in $\text{K}_3\text{CuNb}_2\text{Se}_{12}$ [61]. Die langen Nb-S-Abstände sind als gestrichelte Linien dargestellt.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuartiger multinärer Tantal-Chalkogenide nach der in Kapitel 1.2 vorgestellten „reactive flux“-Methode. Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften von Niob und Tantal sollte insbesondere versucht werden, die bereits bekannten Niobverbindungen (s. Kapitel 1.3.2), die fast ausnahmslos von P. Dürichen dargestellt wurden [46], mit Tantal zu erhalten. Erste Vorarbeiten dazu wurden von P. Dürichen geleistet, der $\text{Rb}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ und $\text{Cs}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ [44d] analog zu $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{11}$ [44a] präparieren konnte, sowie von S. Herzog, die eine zweite Modifikation von $\text{K}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ [43b] erhalten hat. Es sollte insbesondere versucht werden Selenide darzustellen, da bisher nur drei Alkali-Niob-Polyselenverbindungen bekannt waren. Dabei sollte auch untersucht werden, inwieweit sich die Struktur bekannter Sulfide durch Austausch von Schwefel gegen Selen ändert bzw. ob es möglich ist, den M_2S_{11} -Baustein durch Einsatz von Selen weiter zu verknüpfen um z.B. anionische Ketten zu erhalten wie es im $\text{A}_{12}\text{Nb}_6\text{Se}_{35}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$) [46, 52] der Fall ist. Die ebenfalls in der Einleitung vorgestellte isotype Tantalverbindung wurde im Laufe dieser Arbeit von Tougait und Ibers veröffentlicht [53]. Mit Niob sind bereits einige gemischte Sulfid-Selenide bekannt (s. Kapitel 1.3.2).

Durch Einsatz verschiedener Alkalimetalle im ternären A/Ta/Q -System sollten Hinweise auf Einflüsse der Kationen bei der Bildung verschiedener Anionenteilstrukturen gewonnen werden. Diese Untersuchungen sollten das Verständnis der Beziehung zwischen Dimensionalität der Anionenteilstrukturen und Kationengröße erweitern, was auch durch Kombination von Alkali- mit Erdalkalimetallen überprüft werden sollte.

Neben der Strukturbestimmung an geeigneten Einkristallen sollte die Untersuchung der optischen, spektroskopischen und thermischen Eigenschaften der neuen Verbindungen zu einem vertieften Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen führen. Thermische Untersuchungen der Produkte mit Hilfe der DSC einerseits und temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie andererseits sollten aufklären, ob sich chalkogenreiche Polychalkogenide zu chalkogenärmeren abbauen lassen.

3 Experimenteller Teil

3.1 Darstellungsmethoden

3.1.1 Synthese der Alkalimetallchalkogenide

Für die Darstellung von Alkalimetallchalkogeniden sind verschiedene Methoden bekannt. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Alkalimetalle wurde die Synthese aus den Elementen in flüssigem Ammoniak gewählt [65]. Die Löslichkeiten der Alkalimetallchalkogenide steigen mit zunehmendem Chalkogengehalt an. Einmal entstandene Monochalkogenide können in NH_3 nicht wieder gelöst werden, sondern umhüllen nicht umgesetztes Chalkogen und verhindern die Reaktion zum stöchiometrisch gewünschten Endprodukt [66]. Daher hat es sich bewährt, das Chalkogen vorzulegen und das Alkalimetall portioniert zuzugeben. Klemm, Sodomann und Langmesser haben bereits 1939 eine Apparatur entwickelt [65a], inzwischen vielfach angewandt und modifiziert [z.B. 65b, 66, 67], die es ermöglicht, daß jeweils nur ein kleiner Teil der Metalle in NH_3 gelöst und ins Reaktionsgefäß gelangt, so daß immer ein Chalkogenüberschuß vorhanden ist.

Für die in dieser Arbeit benötigten Alkalimetallchalkogenide wurde folgender Aufbau gewählt:

Die Apparatur besteht aus einem Kolben zum Vorkondensieren und Trocken des Ammoniakgases, (Kolben A in Abbildung 3.1) sowie dem eigentlichen Reaktionskolben (B), auf dem ein kühlbares Frittengefäß (C) aufgesetzt ist.

Kolben A ist mit Hahn h1 sowohl an der Schlenklinie als auch an einer NH_3 -Gasflasche verbunden. Kolben B ist über Hahn h2 mit der Schlenklinie verbunden.

Zunächst wird die Apparatur mehrmals evakuiert und mit Argon gespült. Die Alkalimetalle werden als 5 g-Ampullen (Kalium) und als 10 g-Ampullen (Rubidium und Cäsium), die im Handel erhältlich sind, eingesetzt. Die Ampulle wird angeritzt, geöffnet und sofort im Ar-Gegenstrom mit der Öffnung nach unten in das Frittengefäß C überführt, das sich über dem Reaktionskolben befindet.

Das Ammoniakgas wird aus der Gasflasche zur Trocknung in Kolben A mit vorgelegten Kaliumstückchen kondensiert. Die Kühlung erfolgt mit Hilfe eines Schalen-

dewar-Gefäßes mit Ethanol, das durch Zugabe von flüssigem Stickstoff auf eine Temperatur von etwa -60°C abgekühlt wird. Nachdem etwa 250 ml Ammoniak verflüssigt wurden, wird die NH_3 -Zufuhr gestoppt und die Verbindung zu Kolben B, dem eigentlichen Reaktionskolben, geöffnet. Die Kühlung wird von Kolben A entfernt und statt dessen Kolben B gekühlt, in dem sich das abgewogene Chalkogenpulver und ein mit Glas ummanteltes Rührstäbchen befindet.

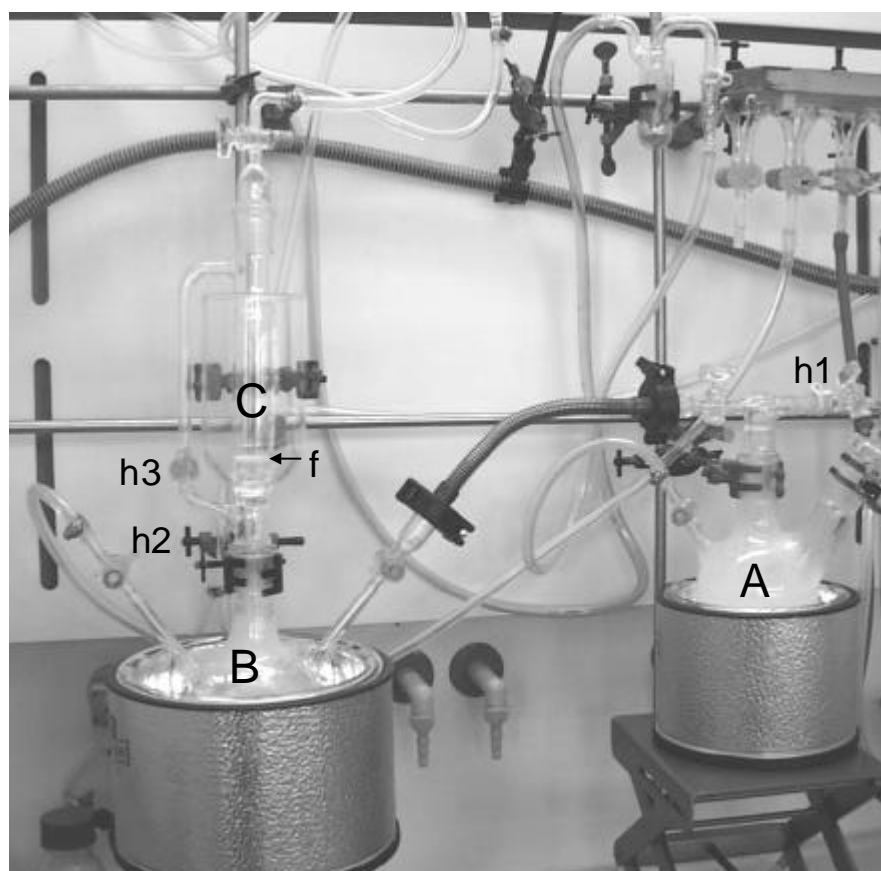


Abbildung 3.1 Apparatur zur Darstellung von Alkalimetalchalkogeniden.

Das Frittengeräß C ist umgeben von einem „Glastrog“, in dem sich ebenfalls Ethanol befindet. Sobald im Reaktionskolben B soviel flüssiger Ammoniak entstanden ist, daß die Lösung mit dem in NH_3 unlöslichem Chalkogenpulver gleichmäßig gerührt werden kann, beginnt die Kühlung des Frittengeräßes. Bei geschlossenem Hahn h3 (s. Abbildung 3.1) wird NH_3 ins Frittengeräß kondensiert, wobei sich das Alkalimetall mit tiefblauer Farbe löst. Die Fritte f dient dazu, evtl. vorhandene Alkalimetalloxide zurückzuhalten, da diese nicht in flüssigem Ammoniak löslich sind. Die Alkalimetall-

Lösung wird durch Öffnen des Hahns h3 in Kolben B überführt. Sind in Kolben B etwa 250 ml NH_3 kondensiert, wird der Hahn zum Vorrats-Kolben A geschlossen. Sollte in diesem noch NH_3 vorhanden sein, wird er über ein Quecksilberventil verdampft (Kolben B ist an ein anderes Überdruckventil angeschlossen). Das Einkondensieren von NH_3 ins Frittengefäß und Ablassen der Alkalimetall-Lösung wird sooft wiederholt, bis alles Alkalimetall in den Reaktionskolben überführt ist. Bei Kalium kann diese Prozedur bis zu 6 Stunden dauern, da sich Kalium wesentlich schlechter in Ammoniak löst als Rubidium und Cäsium. Anschließend wird die Lösung weitergerührt, während der Dewar unter dem Kolben gelassen wird. Der Kolben erwärmt sich daher so langsam, daß es etwa 12 h dauert bis der gesamte Ammoniak verdampft ist. Das Produkt wird im Vakuum bei etwa 120°C getrocknet. Zur Überprüfung der Reinheit wird ein Pulverdiffraktogramm sowie eine DSC-Kurve aufgenommen (vgl. Kapitel 3.2.2 und 3.5).

3.1.2 Darstellung der Alkalimetall-Übergangsmetall-Chalkogenide

Zur Präparation der ternären Niob- und Tantalchalkogenide werden die Alkalimetallchalkogenide mit elementarem Chalkogen und Metallpulver eingesetzt. Die Ausgangsstoffe werden in einer N_2 -Glovebox abgewogen, sorgfältig im Achatmörser vermengt, zerkleinert und in Glasampullen überführt. Dabei wurden in dieser Arbeit verschiedene Arten von Duranglas-Ampullen verwendet. In den meisten Fällen handelte es sich um einseitig zugeschmolzene Glasrohre (\varnothing 6-7 mm, Füllmenge etwa 250-350 mg). Diese wurden in der Glovebox mit einem Pipettenhütchen versehen, nach dem Ausschleusen sofort über einen Gummischlauch mit einer Drehschieberölpumpe evakuiert und gleichzeitig abgeschmolzen (Abbildung 3.2).

Des weiteren wurden handelsübliche Tablettenröhrchen (\varnothing ca. 10 mm, Füllmenge etwa 250-350 mg) verwendet, die nachträglich in der Mitte verjüngt wurden. Sie wurden mit den passenden Kunststoffdeckeln verschlossen, die dann mit einer dicken Nadel durchstoßen werden, welche mit der Pumpe verbunden war.

Bei der dritten Ampullenart handelte es sich um größere Glasampullen (Füllmenge etwa 500-700 mg) mit einem Glasflansch, der mit einem Glas-Doppelflansch mit

Hahn verbunden wurde. Die Ampulle wurde mit einer Diffusionspumpe auf etwa 10^{-5} mbar evakuiert, bei geschlossenem Hahn von der Pumpe getrennt und abgeschmolzen (Abbildung 3.2). Diese Kleinflansch-Ampullen wurden jedoch nur dann benutzt, wenn größere Ansätze erforderlich waren, zumal die anderen beiden Ampullenarten wesentlich schneller und somit auch in größerer Anzahl herzustellen sind. Da Duranglas-Ampullen nur bis 530°C einsetzbar sind, wurden in einigen Fällen, z.B. zur Darstellung von NbS_2 und TaS_2 (vgl. Kapitel 4.1.1), Quarzglasampullen eingesetzt. Diese hatten entweder die gleiche Form wie die Duran-Kleinflansch-Ampullen oder wurden aus Quarz-Glasrohren angefertigt.



Abbildung 3.2 Duran-Kleinflansch-Ampulle (oben) und einfache Ampulle aus Duran-Glasrohren (unten) nach Ofenentnahme (Originalgröße).

Die Ampullen wurden in einem programmierbaren Ofen einem Temperaturprogramm unterzogen. In der Regel wurde innerhalb von 24 h auf die Endtemperatur erhitzt, diese drei bis fünf Tage gehalten und dann abgekühlt. Um die Kristallbildung aus der Schmelze zu fördern, wurden die Ampullen langsam ($3\text{-}4^{\circ}\text{C/h}$) zunächst auf 100°C , dann schneller (12°C/h) auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Aufarbeitung des erhaltenen Schmelzkuchens erfolgte bei sehr empfindlichen Proben mit trockenem N, N'-Dimethylformamid (DMF) in einem Schlenkkolben unter Schutzgas. Dabei lösen sich überschüssige Alkalimetallpolychalkogenidreste mit blaugrüner Farbe, und das unlösliche Reaktionsprodukt bleibt zurück. In den meisten Fällen konnte die Aufarbeitung aber auch in Schnappdeckelgläschen durchgeführt werden. Die DMF-Lösung wurde abdekantiert und mit frischem DMF ersetzt bis die-

ses farblos blieb. Der verbleibende Feststoff wurde mit abs. Ethanol gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Die meistens luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Produkte wurden im Exsikkator unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

3.1.3 Verwendete Chemikalien und Öfen

In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über Reinheit und Hersteller der eingesetzten Chemikalien gegeben.

Tabelle 3.1 Verwendete Chemikalien.

Substanz	Form	Reinheit [%]	Hersteller
K	Ampulle	99.95	Strem
Rb	Ampulle	99.9	Chempur / Strem
Cs	Ampulle	99.9	Chempur
BaS	Pulver	99.97	Alfa Aesar
BaSe	Pulver	99.5	Alfa Aesar
S	Pulver	99+ / 99.99	Heraeus
Se	Pulver (200 mesh)	99.9+	Retorte
Nb	Pulver (< 65 micron)	99.9	Chempur
Ta	Pulver (< 100 micron)	99.9+	Heraeus
N,N-Dimethylformamid	Flüssigkeit	technisch	Fluka
Ethanol	Flüssigkeit	≥ 99	Fluka
Argon	Gas	5.0	Messer Griesheim
Stickstoff	Gas	5.0	Messer Griesheim
Ammoniak	Gas	keine Angabe	Messer Griesheim

Es wurden Kammer-Öfen der Firma Nabertherm mit Programm-Controller C19 verwendet.

3.2 Röntgenographische Methoden

Die Röntgendiffraktometrie ist die zentrale Charakterisierungsmethode der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen. Die synthetisierten Kristalle waren zumeist von guter Qualität, so daß die Struktur unbekannter Produkte mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Die Pulverdiffraktometrie wurde zur Identifizierung von Substanzen durch Vergleich gemessener Diffraktogramme mit aus Einkristalldaten berechneten oder in einer Datenbank gespeicherten Diffraktogrammen eingesetzt. Darüber hinaus diente sie der Homogenitätsüberprüfung.

3.2.1 Einkristalldiffraktometrie

Da die dargestellten Verbindungen recht luft- und feuchtigkeitsempfindlich und die Kristalle z.T. sehr klein sind, wurde ausnahmslos ein STOE Imaging Plate Detector System (IPDS) mit einer Tieftemperatureinheit (Oxford Cryosystems) eingesetzt. Die Datensammlungen erfolgten daher überwiegend bei Temperaturen von 150-200 K. Es wurde Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$; Graphit-Monochromator) verwendet.

Für die Strukturlösung wurde das Programm SHELXS-97 [68], zur Verfeinerung SHELXL-97 [68] verwendet. Die flächenindizierte Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm X-Shape durchgeführt [69].

Details zu den einzelnen Einkristalluntersuchungen und die kristallographischen Daten der untersuchten Verbindungen sind in den Meßprotokollen im Anhang enthalten.

3.2.2 Pulverdiffraktometrie

Für die phasenanalytischen Untersuchungen wurde ein SIEMENS D5000-Pulverdiffraktometer verwendet. Das Gerät arbeitet in Reflexionsgeometrie und ist mit einem Germanium-Primärmonochromator sowie einem rotierenden Probenhalter ausgestattet. Die Schrittweite für Routinemessungen betrug $0.04^\circ 2\theta$. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden möglichst schnell unter einem Ar-Strom

im Mörser verrieben und auf dem Probenträger mit Polyethylenfolie abgedeckt. Die wenigen und breiten Folienreflexe konnten mit Hilfe einer Messung der Folie bestimmt und von Produktreflexen unterschieden werden.

Das D5000 kann auch mit einer Hochtemperaturkammer zur Aufnahme temperaturabhängiger Pulverdiffraktogramme ausgerüstet werden. Die Probe wird dann auf einem bis 1600°C heizbaren Platin-Blech präpariert. Die Kammer kann evakuiert und mit Schutzgas gefüllt werden.

Aufgrund der hohen Absorption der dargestellten Niob- und Tantalverbindungen war es nicht möglich, Pulverdiffraktogramme ausreichender Qualität mit dem STOE STADI P aufzunehmen, mit dem Flachpräparate in Transmissionsgeometrie oder Proben in Glaskapillaren untersucht werden können.

3.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie diene neben der röntgenographischen Untersuchung als zusätzliche Charakterisierungsmethoden, da röntgenamorphe oder Verunreinigungen unter 10% Anteil oft mit Pulverdiffraktometrie nicht zu erkennen sind. Besonders für die Detektion möglicher oxidischer Verunreinigungen ist die Spektroskopie sehr gut geeignet, da Metall-Sauerstoff-Banden bei deutlich höheren Wellenzahlen auftreten als die der schwereren Chalkogene. Darüber hinaus können die schwingungsspektroskopischen Daten in Kombination mit der röntgenographischen Strukturbestimmung zusätzliche Informationen über die Bindungsverhältnisse in den untersuchten Verbindungen liefern.

Die MIR-Spektren wurden mit einem Genesis FT-Spektrometer (ATI Mattson) im Bereich zwischen 400 und 4000 cm^{-1} aufgenommen, die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Die zu untersuchenden Substanzen wurden als KBr-Presslinge präpariert (etwa 1mg Probe auf 300 mg KBr).

3.4 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie wird zur Untersuchung des Absorptionsverhalten von Feststoffen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich eingesetzt. Mit ihrer Hilfe wurden die optischen Bandlücken der dargestellten Verbindungen, sofern diese in ausreichender Reinheit vorlagen, bestimmt. Aufgrund der Lichtundurchlässigkeit der Proben wurden die Spektren durch Messung der diffusen Reflexion an Pulvern erhalten.

3.4.1 Diffuse Reflexionsspektroskopie

Der Begriff „diffuse Reflexion“, auch *Remission* genannt, beschreibt den Vorgang, bei dem ein auf eine Oberfläche treffender Lichtstrahl gleichmäßig in alle Raumrichtungen diffus reflektiert wird. Die Meßgröße ist das *absolute Reflexionsvermögen* R_{∞} als Funktion der Wellenlänge oder Wellenzahl des Lichtes. Allgemein versteht man unter dem Reflexionsvermögen das Verhältnis von diffus reflektierter zu einfallender Strahlungsleistung.

Kubelka und Munk entwickelten aufgrund phänomenologischer Untersuchungen 1931 [52] eine Gleichung, die den quantitativen Zusammenhang zwischen der diffusen Reflexion und der Lichtdurchlässigkeit unendlich dicker Schichten (bei feinen Pulvern genügen wenige mm) beschreibt:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

(K : Absorptionskoeffizient, S : Streukoeffizient)

Absorptions- und Streukoeffizient sind wellenlängenabhängig. In der Praxis wird aus experimentellen Gründen nicht das absolute Reflexionsvermögen R_{∞} gemessen, sondern das auf eine gut reflektierende Referenzsubstanz wie CaSO_4 oder BaSO_4 bezogene relative Reflexionsvermögen R'_{∞} gemessen, das bei bekanntem $R_{\infty}^{\text{Standard}}$ in das absolute Reflexionsvermögen umgerechnet werden kann:

$$R_{\infty}' = \frac{R_{\infty}^{\text{Probe}}}{R_{\infty}^{\text{Standard}}}$$

Das Kubelka-Munk Gesetz gilt streng nur unter einigen Voraussetzungen [70]: z.B. müssen die bestrahlten Teilchen viel kleiner sein als die Schichtdicke und regellos in der Schicht vorliegen. Wichtig ist auch, daß die Probe diffus bestrahlt wird. Insbesondere diese Forderung ist jedoch aus praktischen Gesichtspunkten nicht erreichbar. Werden die Proben mit gerichtetem Licht bestrahlt, sind die entstehenden Abweichungen allerdings gering. Bei Partikeldurchmessern $d \gg \lambda$ wird ein Teil der Strahlung einfach reflektiert ohne in das Teilcheninnere einzudringen. Dies führt zu Überlagerungseffekten mit dem diffus reflektierten Anteil und damit zur Verfälschung der Meßergebnisse. Daher sollten die Teilchendurchmesser größenordnungsmäßig mit der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes übereinstimmen, was in der Praxis durch gründliches Verreiben der Probe erreicht wird.

Für UV/Vis/NIR-spektroskopische Messungen wurde ein Cary 5-Spektrometer (Varian Techtron Pty.) verwendet. Es ist zur Aufnahme von Reflexionsspektren mit einer Ulbricht-Kugel (Durchmesser = 110 mm) ausrüstbar (Diffuse reflectance accessory; Varian Techtron Pty.), die im Inneren mit einer 4 mm starken Teflon[®]-schicht beschichtet ist. Die Detektion der reflektierten Strahlung erfolgt mit Hilfe eines PbS-Detektors (NIR) und eines Photomultipliers (UV/Vis).

Die Proben wurden sorgfältig verrieben und als „Pellet“ von etwa 2 mm Dicke präpariert. Bei nicht ausreichender Substanzmenge wurde mit BaSO₄ verdünnt. Die Auflösung des Geräts beträgt 1 nm (UV/Vis) bzw. 2 nm (NIR) bei einem Meßbereich von 250 bis 2000 nm. Für alle Messungen wurde BaSO₄ von hoher optischer Qualität als 100% Reflexionsstandard verwendet. Die Absorptionsdaten wurden aus den Reflexionsdaten mittels der Kubelka-Munk-Funktion als $F(R_{\infty})$ berechnet. Die Lage der optischen Bandlücken wurde durch Auftragung von $(F(R))$ ² gegen die Energie und Extrapolation des linearen Teils der Absorptionskante auf die Energieachse bestimmt.

3.5 Thermische Methoden

Thermische Untersuchungen wurden mit der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) durchgeführt. Zum einen wurden Produkte untersucht, um Informationen über die thermische Stabilität (Zersetzung, Umwandlungen, kongruentes oder inkongruentes Schmelzen) zu erhalten. Andererseits können thermische Ereignisse in Eduktgemischen beobachtet werden, um Anhaltspunkte für die Syntheseplanung zu gewinnen. Für beide Fälle wurde jeweils etwa 10-15 mg Substanz in der Glovebox in kleine, mittig verjüngte Glasampullen (\varnothing 4 mm) eingebracht und mit einem Gummistopfen verschlossen. Mit Hilfe einer Spritze mit Kanüle wurde in der Ampulle ein leichter Unterdruck erzeugt, um das Abschmelzen zu erleichtern.

Für die Messungen kam ein DSC-204/1/F Gerät der Firma NETZSCH zum Einsatz. In der Regel wurden die Produktsubstanzen insgesamt jeweils dreimal mit 3 K min^{-1} auf die für Glasampullen höchstmögliche Temperatur von 530°C aufgeheizt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der DSC-Untersuchung wurde vom Produkt ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, oder auch das Aufheizprogramm direkt hinter einem thermischen Ereignis abgebrochen, die Probe schnell abgekühlt und röntgenographisch untersucht.

Die Genauigkeit der Temperaturangaben liegt bei $\pm 1.5 \text{ K}$. Ungenauigkeiten bei den Messungen sind vor allem durch die unterschiedlichen Formen der Ampullen nach dem Abschmelzen, auch im Vergleich zur Leerampulle, durch den unterschiedlichen Füllgrad, inhomogene Substanzverteilungen in den Ampullen (z.B. am Hals haftende Reste) und auch durch nicht ideale Wärmeübertragung der Glasampullen auf die Thermolemente bedingt.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Untersuchungen reaktiver Schmelzen auf tatsächliche Ampullenversuche ist zwar nicht vollständig möglich, aber es lassen sich durch thermische Analyseverfahren zumindest Anhaltspunkte für die Syntheseplanung gewinnen.

3.6 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) [71]

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) liefert wichtige Informationen über die Elementverteilung in elektrisch leitenden Substanzproben und ist insbesondere für die Überprüfung der Zusammensetzung von Einkristallen geeignet. Die Nachweisgrenze liegt zwischen 10^{-10} und 10^{-14} g für Elemente mit einer Ordnungszahl ≥ 6 ; die charakteristischen Röntgenemissionsspektren leichter Elemente werden vom Fenstermaterial vor dem Detektor absorbiert. Nach Kalibrierung sind nicht nur qualitative, sondern auch halbquantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Proben möglich. Für diese Untersuchungen wurde das Gerät PHILIPS ESEM XL 30, verwendet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Die M_4S_{22} -Einheit

Wie bereits in Kapitel 1.2.2 erläutert wurde, kann die M_2S_{11} -Einheit zu dimeren M_4S_{22} -Einheiten verknüpft werden. Diese Verknüpfung erfolgt durch direkte Eckenverknüpfung zweier M_2S_{11} -Bausteine über terminale Sulfidliganden.

In diesem Kapitel werden die neuen ternären Polysulfide $A_6M_4S_{22}$ (mit $A = K$ für $M = Nb, Ta$ und $A = Rb, Cs$ für $M = Ta$) vorgestellt, die bei gleicher Konfiguration der $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen, eine unterschiedliche Packung der Anionen in Abhängigkeit vom eingesetzten Alkalimetallion aufweisen. Für die Verbindung $K_6Ta_4S_{22}$ wurde zudem eine zweite Modifikation gefunden, die isotyp zu den Seleniden $K_6Nb_4Se_{22}$ [51] und $Rb_6Nb_4Se_{22}$ [46] ist.

Die neuen Rubidium- und Cäsium-Tantal-Verbindungen sind isostrukturell zu den in Kapitel 1.2.2 vorgestellten analogen Niobverbindungen [50].

4.1.1 Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindungen $K_6M_4S_{22}$ ($M = Nb, Ta$) in der Raumgruppe $C2/c$

Zunächst konnte die neue Verbindung $K_6Ta_4S_{22}$ (Raumgruppe $C2/c$) aus K_2S_3 , Tantal- und Schwefelpulver im Verhältnis 1:1:4 dargestellt werden. Bei analogen Versuchen für die Niobverbindung wurde mit diesem Verhältnis und auch bei stöchiometrischen Ansätzen (in Bezug auf $K_6Nb_4S_{22}$) jedoch das schon bekannte $K_6Nb_4S_{25}$ [48] (vgl. Kapitel 1.2.2) erhalten. Erst durch den Einsatz von NbS_2 gelang es, $K_6Nb_4S_{22}$ darzustellen (s. Tabelle 4.1). Bei Versuchen, die noch unbekanntes Verbindung $K_6Ta_4S_{25}$ mit Hilfe von TaS_2 darzustellen, ist eine zweite Modifikation von $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ entstanden, die in Kapitel 4.1.2 beschrieben wird.

NbS_2 und TaS_2 wurden durch Reaktion eines stöchiometrischen Gemisches aus Niob und Schwefel in einer Quarzampulle bei jeweils zweitägigem Tempern bei 600°C und 800°C dargestellt [72].

Als Nebenprodukt von $K_6Nb_4S_{22}$ wurden etwa 30-40 % schwarze faserige Nadeln erhalten, die nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Die EDX-Analyse ergab K-, Nb-, und S-Gehalte im Verhältnis von etwa 1:1:4.5. Bei der Synthese von $K_6Ta_4S_{22}$ entstand als Nebenprodukt (ca. 30%) ein nicht charakterisiertes gelbliches Pulver.

Tabelle 4.1 Syntheseparameter für $K_6Nb_4S_{22}$ und $K_6Ta_4S_{22}$.

	$K_6Nb_4S_{22}$	$K_6Ta_4S_{22}$ (C2/c)
Edukte	$K_2S_3 + NbS_2 + S$	$K_2S_3 + Ta + S$
Verhältnis	1 : 1 : 1.25	1 : 1 : 4
Temperaturprogramm	4d bei 450°C, mit 3 °C/h auf 100°C, mit 12 °C/h auf Raumtemperatur	4d bei 350°C, mit 3°C/h auf 100°C, mit 12°C/h auf Raumtemperatur
Einwaage	170 mg	219 mg
Farbe, Habitus	orange-rote Polyeder	orange-rote Polyeder

Die Kristalle von $K_6Nb_4S_{22}$ und $K_6Ta_4S_{22}$ sind feuchtigkeitsempfindlich, lassen sich aber im Exsikkator längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Das M(1)-Atom ist von einem $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\eta^1\text{-S}_2^{2-}$ -Anion (S(4)–S(5) in Abbildung 4.1), einem $\eta^2\text{-S}_2^{2-}$ -Anion (S(2)–S(3)), einem S^{2-} (S(1)) und zwei S-Atomen (S(8) und S(6)), die jeweils zu einer $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\eta^1\text{-S}_2^{2-}$ -Einheit gehören, umgeben. Diese $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\eta^1\text{-S}_2^{2-}$ -Einheiten verknüpfen das M(1)-Atom mit M(2). Das M(2)-Atom hat außerdem Bindungen zu einem S^{2-} -Anion (S(10)), einem S-Atom einer $\mu_2\text{-}\eta^2$, $\eta^1\text{-S}_2^{2-}$ -Einheit (S(4)–S(5)) und einem terminalem S-Atom (S(11)), welches mit dem analogen S-Atom (S(11A)) einer benachbarten M_2S_{11} -Einheit verknüpft ist.

Die vollständige Beschreibung des $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anions lautet also: $[(M_2(\mu_2\text{-}\eta^2, \eta^1\text{-S}_2)_3(\eta^2\text{-S}_2)(S)_2)_2(\mu_2\text{-}\eta^1, \eta^1\text{-S}_2)]^{6-}$.

Tabelle 4.2 Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $K_6Nb_4S_{22}$ und $K_6Ta_4S_{22}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Definitionen der Gütefaktoren finden sich im Anhang.

	$K_6Nb_4S_{22}$	$K_6Ta_4S_{22}$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
a [Å]	35.634 (2)	35.563 (7)
b [Å]	7.8448 (4)	7.836 (2)
c [Å]	12.1505 (5)	12.139 (2)
b [°]	100.853 (5)	100.56 (3)
V [Å³]	3335.8 (3)	3325.5 (2)
Z	4	
Temperatur	200 K (−73°C)	180 K (−93°C)
R_{int}	0.0561	0.0514
R1(F_o>4s(F_o))	0.0418	0.0247
wR2 (alle Reflexe)	0.1157	0.0568
GOOF	1.054	1.064

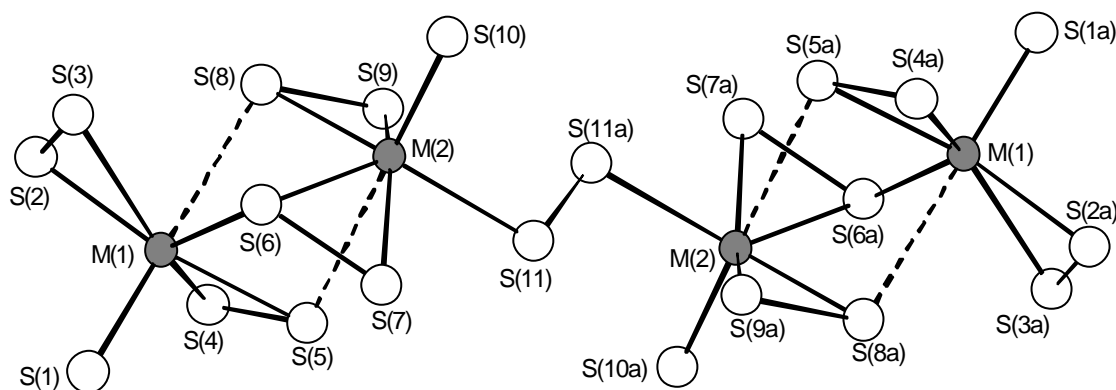


Abbildung 4.1 Struktur des $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anions in den Verbindungen $K_6Nb_4S_{22}$ und $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe C2/c.

In Abbildung 4.2 ist ein Packungsbild der $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen und Kaliumkationen dargestellt. Die $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen sind parallel zur kristallographischen b-Achse gestapelt. Die Kalium-Kationen sind zwischen diesen Anionen-Stapeln angeordnet.

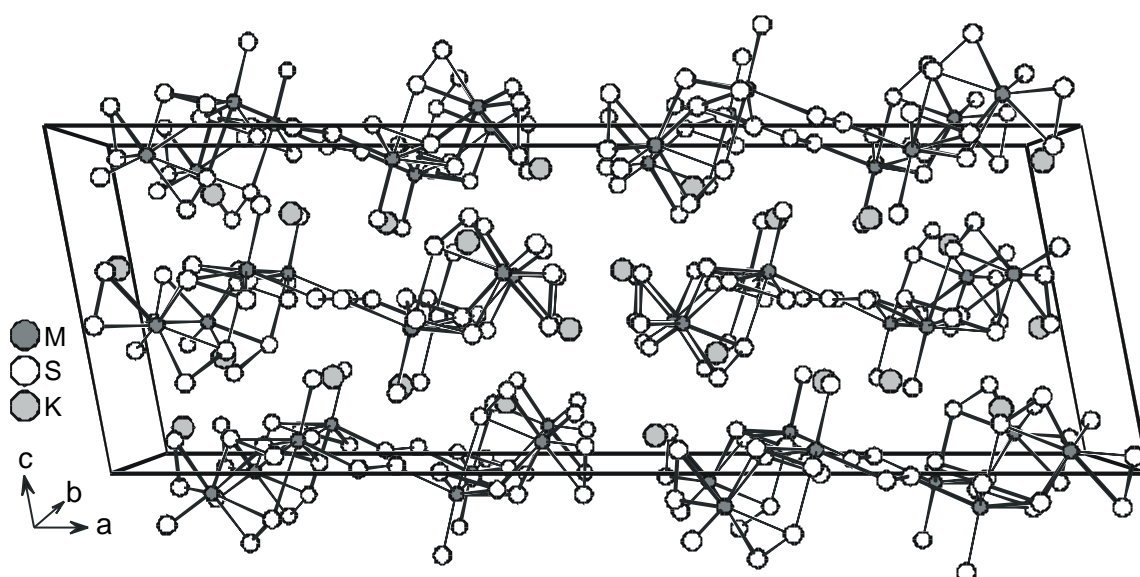


Abbildung 4.2 Packung der $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen und Kaliumkationen in $K_6M_4S_{22}$ (M = Nb, Ta) (C2/c) mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse.

Wie schon im Kapitel 1.2.2 beschrieben, hat auch in diesen Verbindungen jedes M-Atom eine sehr kurze Bindung zu einem axialen S^{2-} -Anion von etwa 2.2 Å. Gegenüber dieser Bindung wird ein sehr langer M–S-Abstand von etwa 2.9 Å gefunden. Die restlichen fünf M–S-Abstände pro Metallzentrum betragen etwa 2.4–2.5 Å (Tabelle 4.3). Alle Abstände sind gut mit denen in $K_4M_2S_{11}$ (M = Nb, Ta) [44] und $A_6Nb_4S_{22}$ (A = Rb, Cs) [50] vergleichbar.

In $K_6Nb_4S_{22}$ liegen die S–S-Abstände in den S_2^{2-} -Anionen zwischen 2.076(2) und 2.105(2) Å mit einem Mittelwert von 2.087 Å. In $K_6Ta_4S_{22}$ betragen die analogen Werte 2.082(2) und 2.107(2) Å mit einem Mittelwert von 2.087 Å (C2/c). Diese Werte sind typisch für S–S-Einfachbindungen. Die kürzesten M–M-Abstände betragen 3.5658(6) Å in $K_6Nb_4S_{22}$ und 3.534 (2) Å in $K_6Ta_4S_{22}$, die zu lang für Metall-Metall-Wechselwirkungen sind, da die Summe der Ionenradien jeweils wesentlich kleiner ist [$r(Nb^{5+}) = r(Ta^{+5}) = 0.69$ Å (KZ = 7) [73].

Tabelle 4.3 Ausgewählte Bindungslängen (Å) in $K_6Nb_4S_{22}$ und $K_6Ta_4S_{22}$ (C2/c).
Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben, M = Nb oder Ta.

	$K_6Nb_4S_{22}$	$K_6Ta_4S_{22}$ (C2/c)
M(1) - S(1)	2.228 (2)	2.231 (2)
M(1) - S(2)	2.455 (2)	2.443 (2)
M(1) - S(3)	2.470 (2)	2.464 (2)
M(1) - S(4)	2.436 (2)	2.424 (2)
M(1) - S(5)	2.436 (2)	2.439 (2)
M(1) - S(6)	2.557 (2)	2.542 (2)
M(1) - S(8)	2.889 (2)	2.851 (2)
M(2) - S(5)	2.900 (2)	2.865 (2)
M(2) - S(6)	2.515 (2)	2.508 (2)
M(2) - S(7)	2.483 (2)	2.471 (2)
M(2) - S(8)	2.450 (2)	2.445 (2)
M(2) - S(9)	2.434 (2)	2.426 (2)
M(2) - S(10)	2.211 (2)	2.216 (2)
M(2) - S(11)	2.490 (2)	2.473 (2)
S(2) - S(3)	2.082 (2)	2.091 (2)
S(4) - S(5)	2.076 (2)	2.082 (2)
S(6) - S(7)	2.074 (2)	2.082 (2)
S(8) - S(9)	2.084 (2)	2.092 (2)
S(11) - S(11a)	2.105 (2)	2.107 (2)

Die Metallzentren sind leicht aus der pentagonalen Ebene, die von fünf Schwefel-Atomen gebildet wird, verschoben. Diese Verschiebung erfolgt in Richtung der kurzen M=S-Bindung. In $K_6Nb_4S_{22}$ ist Nb(1) um 0.5176 Å aus der S(2)-S(3)-S(4)-S(5)-S(6)-Ebene und Nb(2) um 0.5574 Å aus der S(6)-S(7)-S(8)-S(9)-S(11)-Ebene verschoben (s. Abbildung 4.1). Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt 51°. Für $K_6Ta_4S_{22}$ betragen die analogen Werte 0.5008 Å (Ta(1)), 0.5388 Å (Ta(2)) und ebenfalls 51°.

In Abbildung 4.3 ist eine der beiden NbS₇-Untereinheiten in $K_6Nb_4S_{22}$ in der Seitenansicht dargestellt. Die Schwefelatome, die die pentagonale Ebene bilden, sind hellgrau eingefärbt.

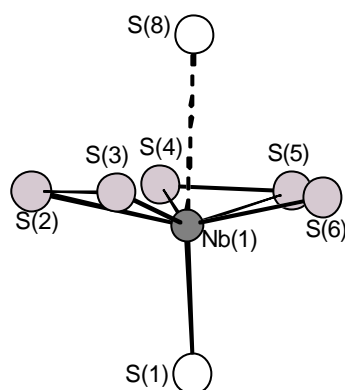


Abbildung 4.3 Seitenansicht einer NbS₇-Untereinheit in K₆Nb₄S₂₂. Die Schwefelatome in der pentagonalen Ebene sind hellgrau eingefärbt.

Um einen Eindruck zu gewinnen, ob und wie das eingesetzte Metallatom die Struktur beeinflusst, wurde jeweils die asymmetrische Einheit, d.h. eine M₂S₁₁-Untereinheit der [Nb₄S₂₂]⁶⁻- und der [Ta₄S₂₂]⁶⁻-Anionen, unter Verwendung einer Kleinste-Fehler-Quadrate-Methode [Programm XP in 68] aufeinander gefittet. Dabei wurde eine mittlere Abweichung von nur 0.0161 Å gefunden (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4 Mittlere Abweichungen (Å) für die „Anionen-Fits“.

K ₆ Nb ₄ S ₂₂ (C2/c) / K ₆ Ta ₄ S ₂₂ (C2/c)	0.0161
K ₆ Nb ₄ S ₂₂ (C2/c) / Rb ₆ Nb ₄ S ₂₂ (P2 ₁ /c)	0.0757
K ₆ Nb ₄ S ₂₂ (C2/c) / Cs ₆ Nb ₄ S ₂₂ (P2 ₁ /c)	0.0814

Die Struktur des [M₄S₂₂]⁶⁻-Anions wird beim Austausch von Niob durch das schwerere Tantal also nur leicht verändert (s. Abbildung 4.4). Die Nb₂S₁₁-Untereinheit der Kaliumverbindung wurde außerdem mit den bereits bekannten Rubidium- und Cäsium-Niobverbindungen [50] verglichen. Hier sind die Abweichungen beim Austausch des Alkalimetalls etwas größer (Tabelle 4.4 und Abbildung 4.5). Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Einkristallstrukturanalyse von Rb₆Nb₄S₂₂ und Cs₆Nb₄S₂₂ bei Raumtemperatur durchgeführt wurde und somit ein direkter Vergleich der Anionstrukturen nur bedingt möglich ist.

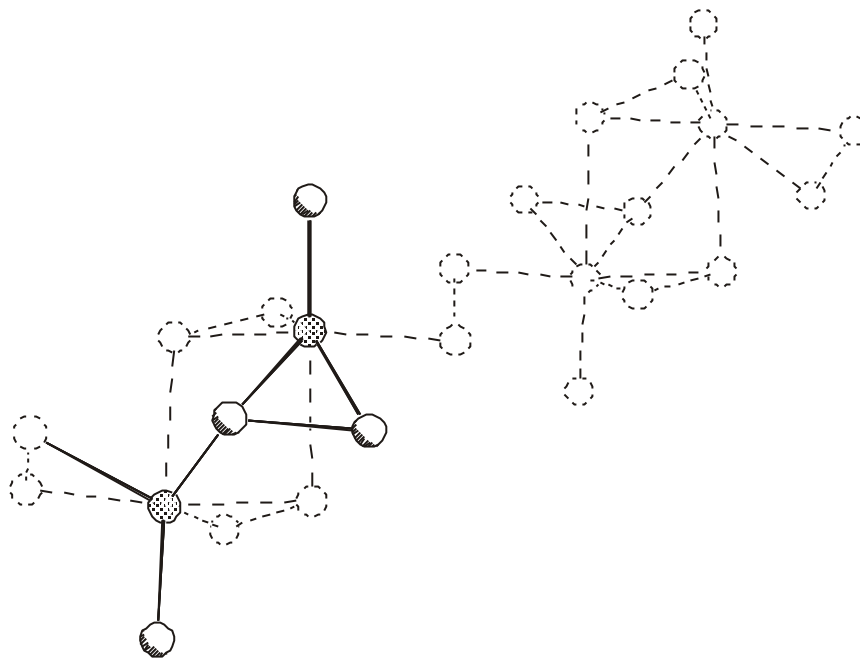


Abbildung 4.4 Struktur-Fit der jeweils linken M_2S_{11} -Untereinheiten der $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen in $K_6Nb_4S_{22}$ und $K_6Ta_4S_{22}$ in $C2/c$ (gestrichelt).

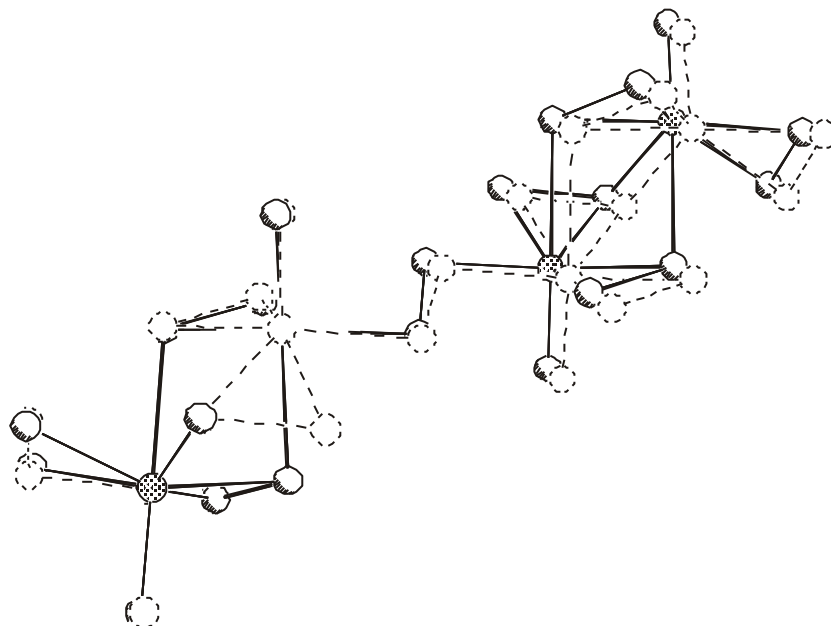


Abbildung 4.5 Struktur-Fit der jeweils linken Nb_2S_{11} -Untereinheiten der $[Nb_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen in $K_6Nb_4S_{22}$ und $Cs_6Nb_4S_{22}$ [50] (gestrichelt).

Die drei unabhängigen Kaliumkationen sind von unterschiedlich vielen Schwefelatomen umgeben. Eine Lücke bei den K–S-Abständen tritt jedoch bei allen drei Kaliumionen oberhalb von etwa 4.0 Å auf, weshalb hier nur die K–S-Abstände bis zu

diesem sogenannten “cut off” betrachtet werden. In beiden Verbindungen werden die Koordinationszahlen neun für K(1), zehn für K(2) und elf für K(3) gefunden. Die mittleren K–S-Abstände in $K_6Nb_4S_{22}$ betragen jeweils 3.446, 3.398 und 3.443 Å, in $K_6Ta_4S_{22}$ 3.441, 3.402 und 3.438 Å (Tabelle 4.5). Diese Werte sind gut vergleichbar mit der Summe der Ionenradien von K^+ und S^{2-} [$r(K^+) = 1.59$ Å (KZ = 10), $r(S^{2-}) = 1.84$ Å] [73].

Tabelle 4.5 K–S-Abstände (Å) in $K_6Nb_4S_{22}$ und $K_6Ta_4S_{22}$.
Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	$K_6Nb_4S_{22}$	$K_6Ta_4S_{22}$
K(1) - S(1)	3.318 (2)	3.342 (2)
K(1) - S(1)	3.379 (2)	3.446 (2)
K(1) - S(1)	3.472 (2)	3.313 (2)
K(1) - S(2)	3.223 (2)	3.218 (2)
K(1) - S(2)	3.553 (2)	3.604 (2)
K(1) - S(3)	3.391 (2)	3.421 (2)
K(1) - S(3)	3.907 (2)	3.853 (2)
K(1) - S(4)	3.232 (2)	3.250 (2)
K(2) - S(4)	3.712 (2)	3.723 (2)
K(2) - S(5)	3.323 (2)	3.325 (2)
K(1) - S(6)	3.535 (2)	3.522 (2)
K(2) - S(7)	3.313 (2)	3.316 (2)
K(2) - S(8)	3.695 (2)	3.724 (2)
K(2) - S(9)	3.424 (2)	3.364 (2)
K(2) - S(9)	3.356 (2)	3.423 (2)
K(2) - S(10)	3.293 (2)	3.243 (2)
K(2) - S(10)	3.263 (2)	3.282 (2)
K(2) - S(11)	3.368 (2)	3.371 (2)
K(2) - S(11)	3.238 (2)	3.248 (2)
K(3) - S(1)	3.343 (2)	3.3264 (2)
K(3) - S(2)	3.927 (2)	3.933 (2)
K(3) - S(3)	3.526 (2)	3.515 (2)
K(3) - S(4)	3.193 (2)	3.197 (2)
K(3) - S(5)	3.365 (2)	3.356 (2)
K(3) - S(6)	3.383 (2)	3.374 (2)
K(3) - S(7)	3.260 (2)	3.255 (2)
K(3) - S(8)	3.775 (2)	3.773 (2)
K(3) - S(8)	3.408 (2)	3.408 (2)
K(3) - S(9)	3.366 (2)	3.361 (2)
K(3) - S(10)	3.328 (2)	3.317 (2)

4.1.2 Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindung $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$

Bei Versuchen, die noch unbekannte Verbindung $K_6Ta_4S_{25}$ unter Verwendung von TaS_2 darzustellen, ist eine zweite Modifikation von $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ entstanden (Tabelle 4.6). Diese ist isotyp zu den Seleniden $K_6Nb_4Se_{22}$ [44e] und $Rb_6Nb_4Se_{22}$ [46]. Als Nebenprodukt (ca. 20-30%) wurde ein nicht charakterisiertes gelbliches Pulver erhalten. Im folgenden wird $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $C2/c$ mit (I), und die Modifikation in $P2_1/c$ mit (II) bezeichnet.

Tabelle 4.6 Syntheseparameter für $K_6Ta_4S_{22}$ in $P2_1/c$.

Edukte	$K_2S_3 + TaS_2 + S$
Verhältnis	0.75 : 1 : 1.75
Temperaturprogramm	3d bei 450°C, mit 4 °C/h auf 100°C, mit 12 °C/h auf Raumtemperatur
Einwaage	290 mg
Farbe, Habitus	orange-rote Polyeder

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß mit der gleichen Reaktionsmischung wie für $K_6Ta_4S_{22}$ in $P2_1/c$ auch $K_6Ta_4S_{22}$ in $C2/c$ dargestellt werden konnte. Der Unterschied lag lediglich darin, daß bei Temperung bei 500°C die Modifikation in Raumgruppe $C2/c$ gebildet wurde.

Die Kristalle von (II) sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, lassen sich in trockener Luft aber unzersetzt aufbewahren.

Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich im Anhang.

Tabelle 4.7 Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe (II). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Definitionen der Gütefaktoren finden sich im Anhang.

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a [Å]	7.5835 (6)
b [Å]	8.7115 (5)
c [Å]	24.421 (2)
b [°]	98.733 (9)
V [Å³]	1594.6 (2)
Z	2
Temperatur	170 K (-103°C)
R_{int}	0.0399
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0382
wR2 (alle Reflexe)	0.1058
GOOF	1.063

Die Struktur der Ta_2S_{11} -Untereinheit ist prinzipiell die gleiche wie beim $C2/c$ -Typ (Abbildung 4.6). Auch hier lautet die Beschreibung des $[Ta_4S_{22}]^{6-}$ -Anions: $[(Ta_2(\mu_2-\eta^2, \eta^1-S_2)_3(\eta^2-S_2)(S)_2)_2(\mu_2-\eta^1, \eta^1-S_2)]^{6-}$.

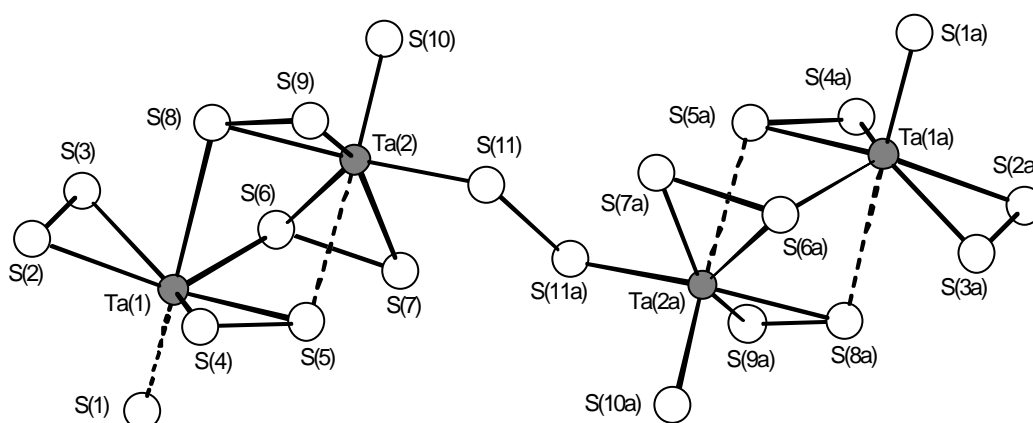


Abbildung 4.6 Struktur des $[Ta_4S_{22}]^{6-}$ -Anions in $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$.

Beim direkten Vergleich (Struktur-Fit [8]) der beiden Anionen (es wurde jeweils nur eine Ta_2S_{11} -Untereinheit übereinander gefittet) in den verschiedenen Modifikatio-

nen wird deutlich, daß die zweite, symmetrieerzeugte Ta_2S_{11} -Untereinheit bei Modifikation (II) im Gegensatz zu (I) parallel verschoben ist (Abbildung 4.7). Die mittlere Abweichung für die beiden Untereinheiten beträgt 0.0954 \AA .

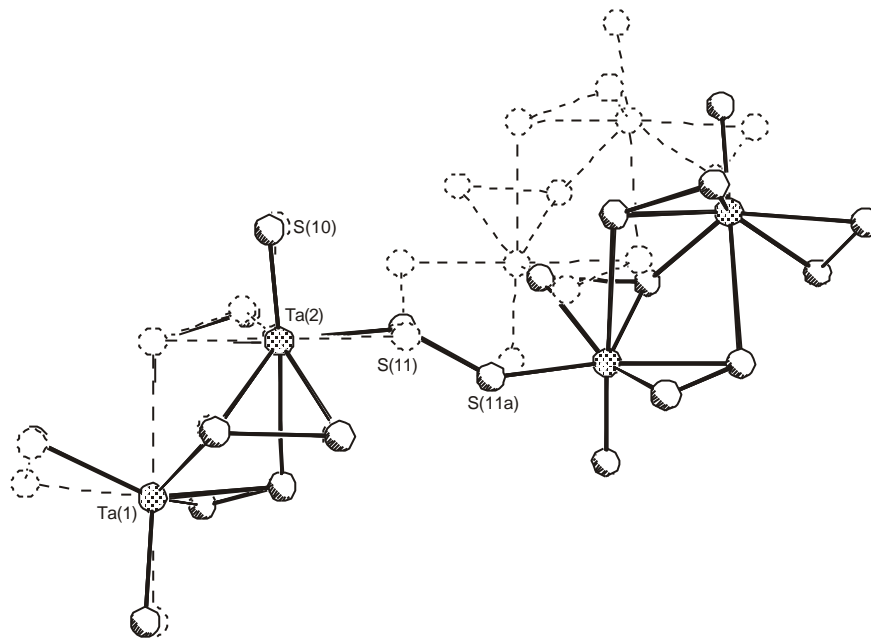


Abbildung 4.7 Struktur-Fit der jeweils linken Ta_2S_{11} -Untereinheiten der $[Ta_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen in $K_6Ta_4S_{22}$ in $P2_1/c$ (gestrichelt) und in $K_6Ta_4S_{22}$ in $C2/c$.

Diese Parallelverschiebung wird auch beim Vergleich der jeweiligen Torsionswinkel $S(10)-Ta(2)-S(11)-S(11a)$ deutlich: In (I) beträgt er $-76.28(9)^\circ$, während für (II) ein Wert von $91.09(13)^\circ$ erhalten wird. Es ergibt sich also eine Differenz von 167.37° . In der Kristallstruktur von (II) sind die $[Ta_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen parallel zur kristallographischen a -Achse übereinander gestapelt. Durch die Anordnung der Anionen werden zick-zack-förmige „pseudo-Schichten“ in der (011) -Ebene erzeugt (Abbildung 4.8).

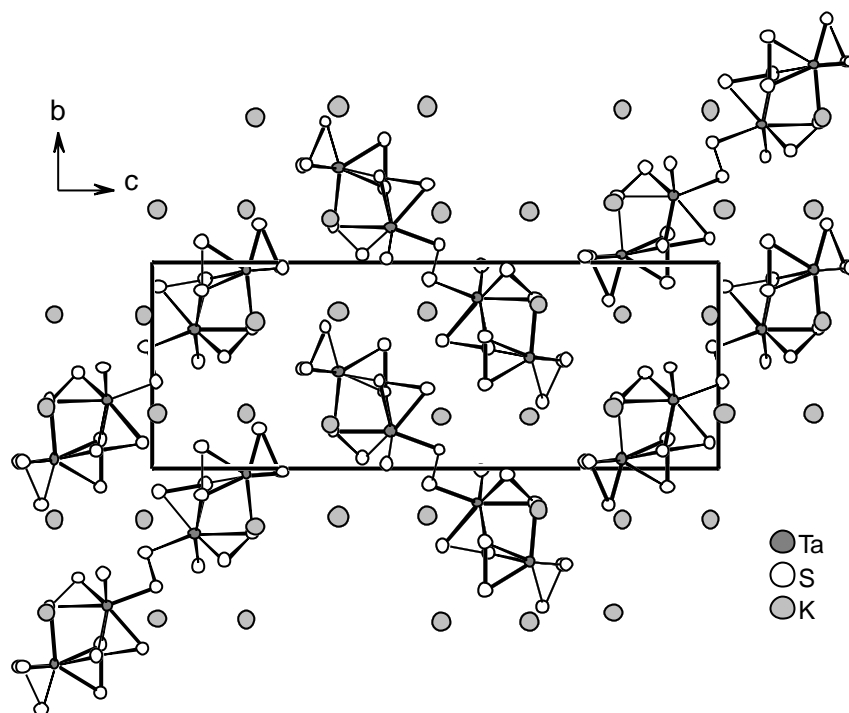


Abbildung 4.8 Packung der $[\text{Ta}_4\text{S}_{22}]^{6-}$ -Anionen und Kaliumkationen in $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ ($P2_1/c$) mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse.

Die M–S-Abstände in (II) sind nahezu identisch mit denen in (I) (Tabelle 4.8). Auch in (II) lassen sich die Ta–S-Abstände Abstände pro TaS_7 -Bipyramide in einen längeren von etwa 2.85 Å, einen kurzen von etwa 2.2 Å und fünf mittlere im Bereich von 2.4–2.5 Å einteilen.

Tabelle 4.8 Ausgewählte Bindungslängen (Å) in $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ ($P2_1/c$). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Ta(1) - S(1)	2.229 (2)	Ta(2) - S(8)	2.458 (2)
Ta(1) - S(2)	2.441 (2)	Ta(2) - S(9)	2.440 (2)
Ta(1) - S(3)	2.445 (2)	Ta(2) - S(10)	2.234 (2)
Ta(1) - S(4)	2.423 (2)	Ta(2) - S(11)	2.480 (2)
Ta(1) - S(5)	2.428 (2)	S(2) - S(3)	2.096 (3)
Ta(1) - S(6)	2.555 (2)	S(4) - S(5)	2.079 (3)
Ta(1) - S(8)	2.867 (2)	S(6) - S(7)	2.087 (2)
Ta(2) - S(5)	2.849 (2)	S(8) - S(9)	2.085 (2)
Ta(2) - S(6)	2.502 (2)	S(11) - S(11a)	2.101 (3)
Ta(2) - S(7)	2.445 (2)		

Die S–S-Abstände in den S_2^{2-} -Anionen liegen zwischen 2.079(3) und 2.101(3) Å mit einem Mittelwert von 2.09 Å. Die kürzesten Ta–Ta-Abstände betragen 3.5285(4) Å. Diese Werte sind ebenfalls denen in (I) sehr ähnlich.

Die Verschiebung der Metallzentren aus den pentagonalen Ebenen beträgt für Ta(1) 0.5060 Å (S(2)-S(3)-S(4)-S(5)-S(6)-Ebene) und für Ta(2) 0.5150 Å (S(6)-S(7)-S(8)-S(9)-S(11)-Ebene). Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt 50.9°. Die Verschiebung der Tantalatome und der Winkel zwischen den Ebenen sind nahezu identisch mit denen in der Modifikation (I).

Diese Ähnlichkeit der beiden Modifikationen spiegelt sich auch bei den K–S-Abständen wieder: Wiederum läßt sich als „cut off“ 4.0 Å benutzen. Das Atom K(1) ist von neun, K(2) von zehn und K(3) von elf Schwefelatomen umgeben. Die mittleren K–S-Abstände betragen jeweils 3.508, 3.376 und 3.343 Å. Ein direkter Vergleich der K–S-Umgebungen, auch im Vergleich zu den Umgebungen der Rb^+/Cs^+ -Ionen in den Rubidium- und Cäsiumverbindungen der gleichen Summenformel, wird in Kapitel 4.1.3 durchgeführt.

Tabelle 4.9 K–S-Abstände (Å) in $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$.
Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

K(1) - S(1)	3.278 (3)	K(2) - S(10)	3.131 (2)
K(1) - S(1)	3.383 (3)	K(2) - S(10)	3.505 (3)
K(1) - S(2)	3.206 (3)	K(2) - S(11)	3.251 (2)
K(1) - S(3)	3.722 (3)	K(2) - S(11)	3.261 (2)
K(1) - S(3)	3.826 (3)	K(3) - S(1)	3.154 (2)
K(1) - S(4)	3.278 (3)	K(3) - S(1)	3.357 (2)
K(1) - S(6)	3.814 (3)	K(3) - S(2)	3.232 (3)
K(1) - S(7)	3.626 (3)	K(3) - S(3)	3.510 (3)
K(1) - S(10)	3.440 (3)	K(3) - S(3)	3.335 (3)
K(2) - S(4)	3.349 (3)	K(3) - S(5)	3.453 (2)
K(2) - S(5)	3.173 (2)	K(3) - S(6)	3.646 (2)
K(2) - S(8)	3.672 (2)	K(3) - S(6)	3.964 (3)
K(2) - S(8)	3.880 (3)	K(3) - S(7)	3.395 (2)
K(2) - S(9)	3.302 (2)	K(3) - S(8)	3.394 (2)
K(2) - S(9)	3.232 (2)	K(3) - S(10)	3.233 (2)

Beim Vergleich des $[Ta_4S_{22}]^{6-}$ -Anions in (II) mit dem $[Nb_4Se_{22}]^{6-}$ -Anion in $K_6Nb_4Se_{22}$ [44e] (es wurde jeweils nur eine M_2Q_{11} -Untereinheit übereinander gefittet) ergibt sich eine relativ hohe mittlere Abweichung von 0.1817 Å, was sicherlich auf die größeren Selenidionen zurückzuführen ist (Abbildung 4.9).

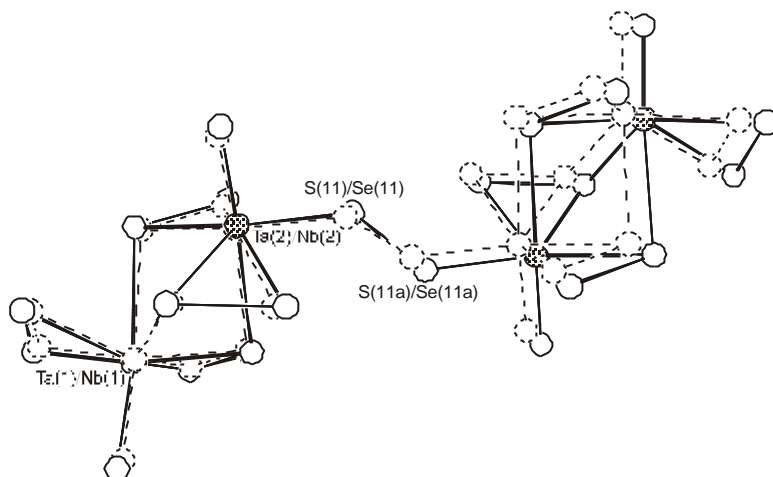


Abbildung 4.9 Struktur-Fit der jeweils linken M₂S₁₁-Untereinheiten des [Ta₄S₂₂]⁶⁻-Anions in K₆Ta₄S₂₂ (P2₁/c) (gestrichelt) und des [Nb₄Se₂₂]⁶⁻-Anions in K₆Nb₄Se₂₂ [44e].

4.1.3 Thermisches Verhalten von K₆Ta₄S₂₂ in der Raumgruppe P2₁/c

Das thermische Verhalten von K₆Ta₄S₂₂ in P2₁/c (**II**) wurde mit Hilfe der DSC (vgl. Kapitel 3.5) untersucht. In Abbildung 4.10 sind drei aufeinanderfolgende Aufheiz- und Abkühlzyklen dargestellt.

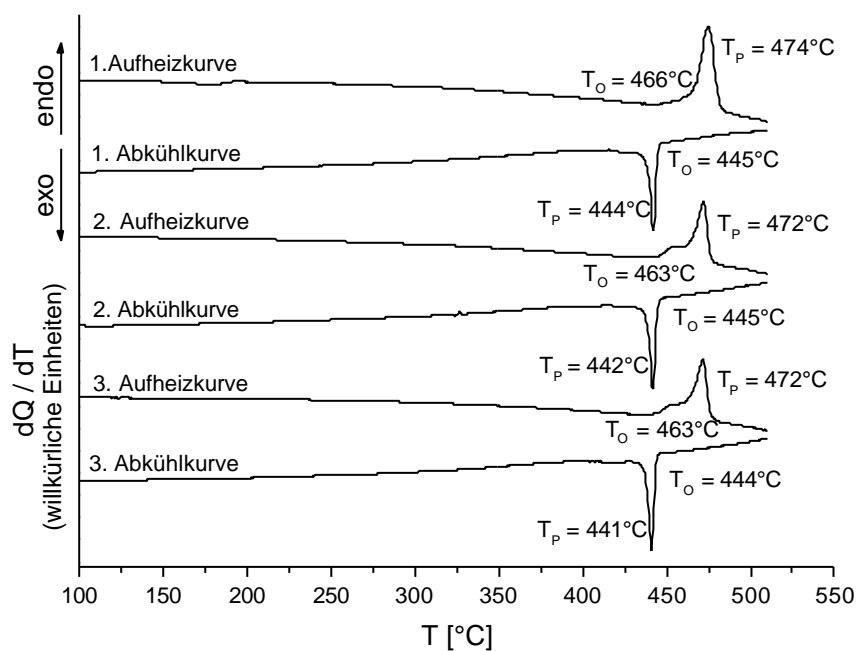


Abbildung 4.10 DSC-Kurven von K₆Ta₄S₂₂ (**II**) mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T₀ = Onset-Temperatur; T_p = Peak-Temperatur).

Beim ersten Aufheizen wurde ein scharfes endothermes Signal bei einer Onset-Temperatur von 466°C beobachtet, das einem Schmelzvorgang zugeordnet werden kann. Beim Abkühlen erstarrte die Probe bei etwa 445°C. Beim erneuten Aufheizen erschien direkt vor dem Schmelzpunkt ein weiteres wenig ausgeprägtes endothermes Signal, das auch beim dritten Aufheizen beobachtet wurde. Die zweite und dritte Abkühlkurve sind fast identisch mit der ersten. Von der so behandelten Probe wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und es konnte $K_6Ta_4S_{22}$ in C2/c (I) identifiziert werden. Modifikation (I) wurde also aus der Schmelze gebildet. Die zusätzlichen endothermen Signale vor dem Schmelzsignal in den nachfolgenden Aufheizkurven können demnach vermutlich dem Schmelzen von (I) zugeordnet werden. (II) wurde in einem weiteren Experiment bis kurz vor dem Schmelzpunkt erhitzt, abgekühlt und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Dabei wurde wieder (II) identifiziert, es hatte also noch keine Phasenumwandlung stattgefunden. Da die beiden Signale unglücklicherweise zu dicht beieinander liegen, kann über den genauen Verlauf der Umwandlung nur spekuliert werden.

Modifikation (II) sollte aufgrund der höheren Dichte die thermodynamisch stabilere Modifikation bei tieferen Temperaturen sein [74]. Dies bestätigen auch Berechnungen der Gitterenergie, die mit dem Programm MAPLE [75] durchgeführt wurden. Demnach ergibt sich für Form (II) eine um 126 kJ mol^{-1} höhere Gitterenergie. Dies gilt jedoch streng genommen nur für die tiefen Temperaturen, bei denen jeweils die Einkristallstrukturbestimmung durchgeführt wurde (-93°C für (I) und -103°C für (II)). Diese Differenz der Gitterenergien ist eigentlich zu hoch für polymorphe Modifikationen, bestätigt das Ergebnis der DSC-Untersuchung aber qualitativ. Wenn (II) metastabil wäre oder wenn bei höheren Temperaturen eine andere Modifikation stabiler sein sollte, müsste vor dem Schmelzpunkt eine polymorphe Umwandlung stattfinden. Das thermische Verhalten von (I), das sich nach dem ersten Schmelzen gebildet hat, ist schwer zu erklären. Es gibt mehrere Möglichkeiten für die beiden aufeinanderfolgenden endothermen Signale in der zweiten und dritten Aufheizkurve: Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß nach dem Abkühlen der Schmelze eine Mischung aus beiden Modifikationen vorlag. In diesem Fall sollte das erste Signal kurz vor dem Schmelzpunkt von Form (II) dem Schmelzen von (I) zuzuordnen sein. Es könnte auch sein, daß dieses erste, kleinere Signal eine polymorphe Phasenumwandlung in eine dritte, bisher unbekannt Modifikation anzeigt, die bei weiterem Erhitzen zufällig

bei der gleichen Temperatur wie Modifikation (II) schmilzt. Polymorphe Phasenumwandlungen, die direkt vor dem Schmelzen auftreten, sind bekannt [76]. Da das beobachtete Signal endotherm ist, sollte es sich in diesem Fall um eine enantiotrope Umwandlung handeln.

Da kein Hinweis für eine polymorphe Phasenumwandlung zwischen Modifikation (I) und (II) vorliegt, kann nicht entschieden werden, ob eine enantiotrope oder monotrope Umwandlung vorliegt. Solche Phänomene sind oft sehr komplex und auch nicht gut reproduzierbar, da bereits kleine Unterschiede in den experimentellen Bedingungen eine andere Modifikation begünstigen können [77].

4.1.4 Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindungen $A_6Ta_4S_{22}$ (A = Rb, Cs)

Die Verbindungen $A_6Ta_4S_{22}$ sind isostrukturell zu den bereits bekannten Niobanalogea $A_6Nb_4S_{22}$ (A = Rb, Cs) [50]. Beide Verbindungen wurden erstmals aus A_2S_3 (A = Rb, Cs), Tantal- und Schwefelpulver im Verhältnis 1.3:1:5.6 dargestellt. Diese etwas ungewöhnlichen molaren Verhältnisse sind darauf zurückzuführen, daß versucht wurde, analog zur Darstellung von triklinem $K_4Ta_2S_{11}$ [44b] triklines $Rb_4Ta_2S_{11}$ bzw. $Cs_4Ta_2S_{11}$ darzustellen. Diese Verbindungen sind bisher nur als orthorhombische Modifikation bekannt [44d] (vgl. Kapitel 1.3.2).

Das Tantalpulver wurde zuvor mit Ultraschall aktiviert (bezeichnet als Ta (akt.)). Dieses Verfahren hat sich bei der Darstellung der zweiten Modifikation von $K_4Ta_2S_{11}$ bewährt: S. Herzog konnte mit Hilfe von thermischen Untersuchungen der Ausgangsstoffe nachweisen, daß aktiviertes Tantalpulver bei niedrigeren Temperaturen reagiert als nicht aktiviertes Tantal [78]. Dies wird darauf zurückgeführt, daß eine eventuell vorhandene passivierende Oxidschicht auf der Oberfläche der Metallteilchen zerstört wird und/oder die Teilchengröße abnimmt und sich somit durch die Oberflächenzunahme auch die Reaktivität erhöht. Dazu wurde das Metallpulver mit DMF in ein Schlenkrohr unter Ar-Atmosphäre gegeben und ein bis zwei Tage in einem Ultraschallbad behandelt. Die DMF-Lösung wurde mehrmals abpipettiert und durch neues DMF ersetzt, das Pulver mit abs. Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

In Tabelle 4.10 sind die Bedingungen für die erste Synthese der Verbindungen $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ und $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ aufgeführt.

Tabelle 4.10 Syntheseparameter für $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ und $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$.

	$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$	$\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$
Edukte	$\text{Rb}_2\text{S}_3 + \text{Ta (akt.)} + \text{S}$	$\text{Cs}_2\text{S}_3 + \text{Ta (akt.)} + \text{S}$
Verhältnis	1.3 : 1 : 5.6	1. : 1 : 5.6
Temperaturprogramm	5d bei 400°C, mit 3°C/h auf 100°C, mit 12°C/h auf Raumtemperatur	5d bei 400°C, mit 3°C/h auf 100°C, mit 12°C/h auf Raumtemperatur
Einwaage	250 mg	250 mg
Farbe, Habitus	orange-rote Polyeder	orange-rote Polyeder

Bei $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ trat als Nebenphase (ca. 5%) ein nicht charakterisiertes gelbliches Pulver auf. Bei der Darstellung von $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ wurde ebenfalls ein gelbliches Pulver (ca. 50%) beobachtet.

Beide Produkte konnten auch mit nicht aktiviertem Tantal erhalten werden, was auch durch eine DSC-Untersuchung belegt wird: es wurden zwei Ansätze analog zu der Synthese von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ in Tabelle 4.8 mit aktiviertem und nicht aktiviertem Tantalpulver thermisch untersucht. Dabei wurde das exotherme Reaktionssignal bei beiden Versuchen bei nahezu identischen Temperaturen beobachtet: 340°C bei nicht aktiviertem und 350°C bei aktiviertem Tantal.

Versuche mit den analogen Eduktverhältnissen ($\text{A} : \text{Ta} : \text{S} = 2 : 1 : 12$) wie für $\text{A}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ [46, 50] lieferten ebenfalls $\text{A}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$).

Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse sind in Tabelle 4.11 aufgeführt. Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich im Anhang.

Tabelle 4.11 Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ und $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Definitionen der Gütefaktoren finden sich im Anhang.

	$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$	$\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
a [Å]	11.8253 (9)	12.125 (1)
b [Å]	7.9665 (4)	8.1320 (5)
c [Å]	19.174 (2)	19.519 (2)
b [°]	104.215 (9)	103.230 (9)
V [Å³]	1751.0 (2)	1873.6 (3)
Z	2	
Temperatur	293 K (20°C)	293 K (20°C)
R_{int}	0.0443	0.0435
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0273	0.0243
wR2 (alle Reflexe)	0.0674	0.0590
GOOF	1.027	1.065

Die Struktur der Verbindungen $\text{A}_6\text{M}_4\text{S}_{22}$ (mit A = Rb, Cs; M = Nb, Ta) ist eng verwandt mit der Struktur der in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Kaliumverbindungen $\text{K}_6\text{M}_4\text{S}_{22}$ in der Raumgruppe $C2/c$. Die Struktur der $[\text{M}_4\text{S}_{22}]^{6-}$ -Anionen ist nahezu identisch.

Die Ta–S-Bindungslängen lassen sich auch bei diesen beiden neuen Verbindungen in die drei verschiedene Gruppen einteilen. Jedes Ta-Atom hat eine sehr kurze Bindung zu einem axialen S^{2-} -Anion von etwa 2.2 Å und ihr gegenüber einen sehr langen Abstand von etwa 2.9 Å. Die restlichen fünf Ta–S-Abstände pro Metallzentrum betragen etwa 2.4–2.5 Å (Tabelle 4.12). Die S–S-Abstände in den S_2^{2-} -Anionen liegen in $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ zwischen 2.076(2) und 2.095(2) Å und in $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ zwischen 2.081(2) und 2.093(2). Der mittlere S–S-Abstand beträgt in beiden Verbindungen 2.088 Å. Die kürzesten Ta–Ta-Abstände betragen 3.575(2) Å in der Rubidiumverbindung und 3.578(2) in der Cäsiumverbindung.

Alle Abstände sind nicht nur in diesen beiden Verbindungen sehr ähnlich, sondern auch gut mit denen in $\text{K}_6\text{M}_4\text{S}_{22}$ (M = Nb, Ta) (vgl. Kapitel 4.1.1) und $\text{A}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ (A = Rb, Cs) [50] vergleichbar.

Tabelle 4.12 Ausgewählte Bindungslängen (Å) in $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ und $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$.

Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$	$\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$
Ta(1) - S(1)	2.216 (2)	2.216 (2)
Ta(1) - S(2)	2.450 (2)	2.445 (2)
Ta(1) - S(3)	2.449 (2)	2.453 (2)
Ta(1) - S(4)	2.435 (2)	2.434 (2)
Ta(1) - S(5)	2.448 (2)	2.450 (2)
Ta(1) - S(6)	2.543 (2)	2.545 (2)
Ta(1) - S(8)	2.931 (2)	2.931 (2)
Ta(2) - S(5)	2.874 (2)	2.871 (2)
Ta(2) - S(6)	2.491 (2)	2.501 (2)
Ta(2) - S(7)	2.476 (2)	2.478 (2)
Ta(2) - S(8)	2.441 (2)	2.443 (2)
Ta(2) - S(9)	2.437 (2)	2.442 (2)
Ta(2) - S(10)	2.208 (2)	2.210 (2)
Ta(2) - S(11)	2.484 (2)	2.487 (2)
S(2) - S(3)	2.095 (2)	2.091 (2)
S(4) - S(5)	2.093 (2)	2.092 (2)
S(6) - S(7)	2.083 (2)	2.084 (2)
S(8) - S(9)	2.093 (2)	2.093 (2)
S(11) - S(11a)	2.076 (2)	2.081 (2)

Es fällt jedoch auf, daß der S(11)–S(11a)-Abstand, der die Verbindung zwischen den beiden M_2S_{11} -Untereinheiten darstellt, in den Rb- und Cs-Verbindungen der kürzeste S–S-Abstand ist, während in den Kaliumverbindungen dieser Abstand gegenüber den anderen etwas verlängert ist.

Die Verschiebung der Metallzentren aus den pentagonalen S-Ebenen beträgt in $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ für Ta(1) 0.550 Å und für Ta(2) 0.532 Å. Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen ist 52.3°. Für $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ werden die Werte 0.5458 Å (Ta(1)), 0.5292 Å (Ta(2)) und 52.23° gefunden.

Die verschiedenen Alkalikationen beeinflussen die Struktur der Anionen also kaum, wie in den folgenden Vergleichen [Struktur-Fit, 68] deutlich wird: jeweils eine M_2S_{11} -Einheit des $[\text{Ta}_4\text{S}_{22}]^{6-}$ -Anions der Kaliumverbindungen wurde auf die entsprechenden Einheiten der Rubidium- und Cäsiumverbindungen gefittet (s. Tabelle 4.13). Zusätzlich wurden die $[\text{Ta}_4\text{S}_{22}]^{6-}$ -Anionen der Rubidium- und Cäsiumverbindungen untereinander (Abbildung 4.11) und mit den analogen Niobverbindungen [50] vergli-

chen. Die Abweichungen zwischen einer K- und der jeweiligen Cs-Verbindung sind am größten, da hier der größte Unterschied zwischen den Radien der Alkalkationen zu finden ist. Der Austausch von Niob durch Tantal hat auch bei diesen beiden Verbindungen keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur des Anions: für die Rubidiumverbindungen beträgt die mittlere Abweichung nur 0.0229 Å und für die Cäsiumverbindungen 0.0222 Å (s. Tabelle 4.11).

Tabelle 4.13 Mittlere Abweichungen (Å) für die „Anionen-Fits“.

$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c) / $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (C2/c)	0.0770
$\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c) / $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (C2/c)	0.0819
$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c) / $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c)	0.0132
$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c) / $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c)	0.0229
$\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c) / $\text{Cs}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ (P2 ₁ /c)	0.0222

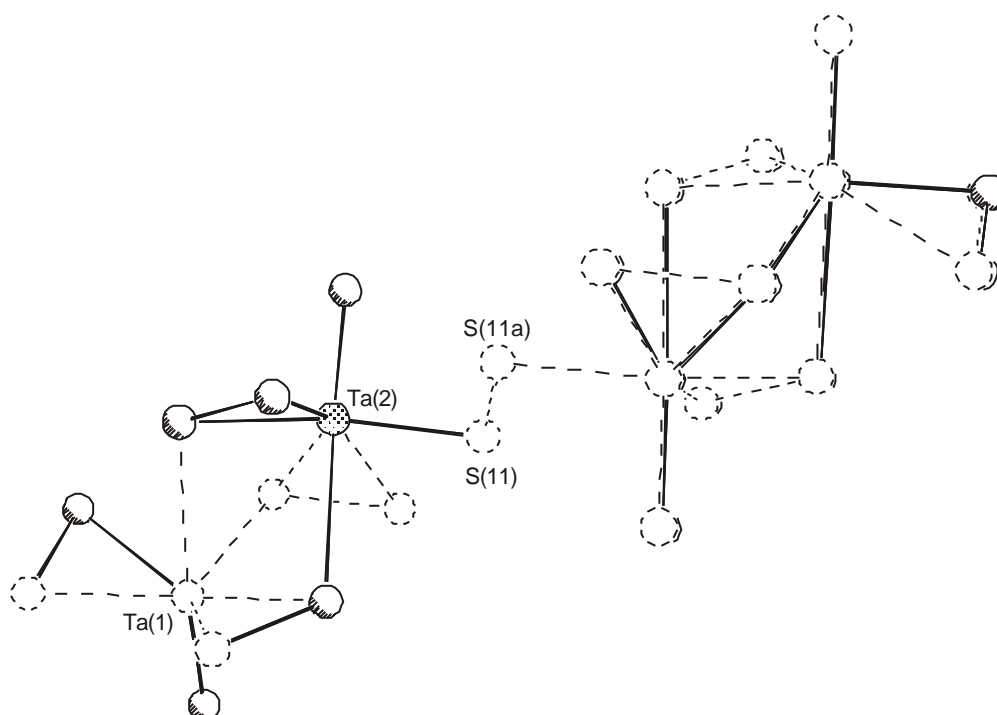


Abbildung 4.11 Struktur-Fit der jeweils linken Ta_2S_{11} -Untereinheiten der $[\text{Ta}_4\text{S}_{22}]^{6-}$ -Anionen in $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (gestrichelt) und in $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$.

Obwohl sich die Strukturen der Anionen sehr ähnlich sind, ist deren Anordnung zueinander und zu den Alkalkationen in den Rubidium- und Cäsiumverbindungen deutlich unterschiedlich im Vergleich zu den Kaliumverbindungen. Die Rubidium- und

Cäsiumverbindungen kristallisieren daher in einer anderen Raumgruppe, die mit $P2_1/c$ zufällig die gleiche ist wie für die zweite Modifikation von $K_6Ta_4S_{22}$ (vgl. Kapitel 4.1.2). In Abbildung 4.12 ist ein Packungsbild der Verbindungen $A_6M_4S_{22}$ ($A = Rb, Cs$; $M = Nb, Ta$) dargestellt. In diesen beiden Verbindungen sind die $[Ta_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen in Stapeln parallel zur kristallographischen b -Achse angeordnet und werden durch die Alkalikationen getrennt.

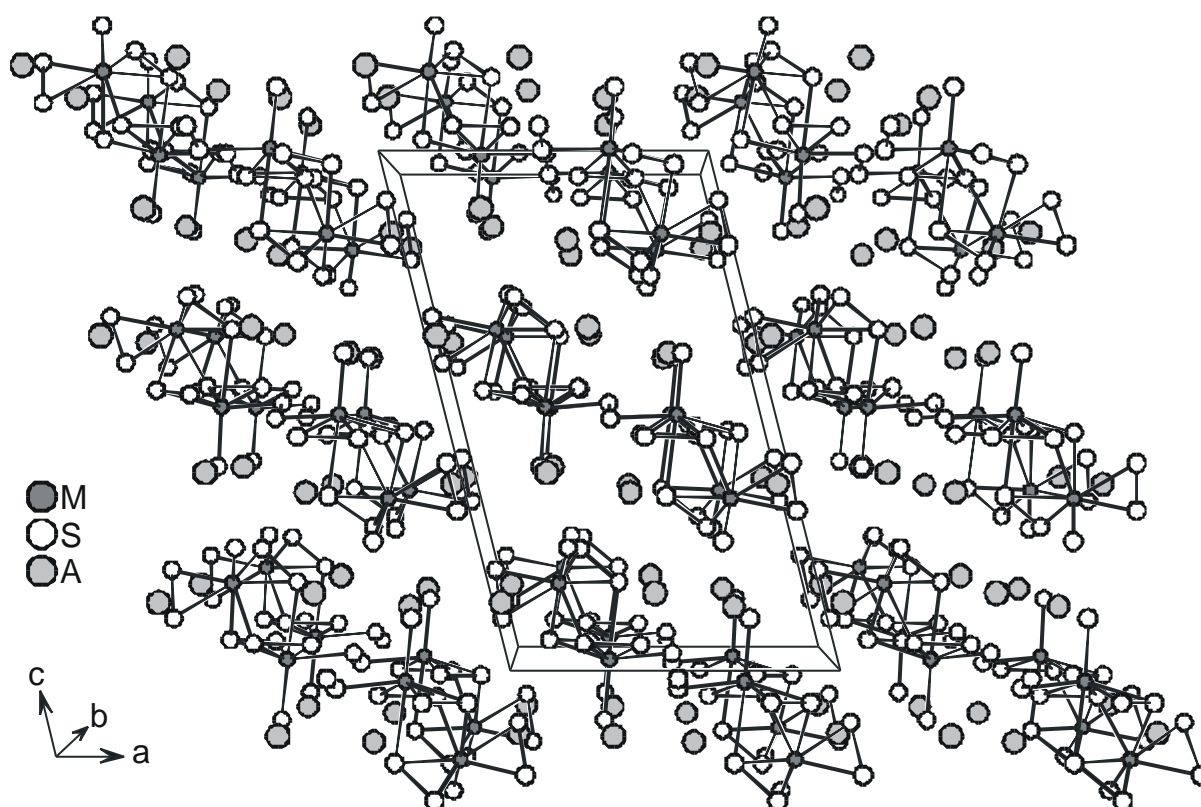


Abbildung 4.12 Packung der $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen und Alkalikationen in $A_6M_4S_{22}$ ($A = Rb, Cs$; $M = Nb, Ta$) mit Blick entlang der kristallographischen b -Achse.

Der Grund dafür, daß die Rubidium- und Cäsiumverbindungen in einem anderen Strukturtyp als die Kaliumverbindungen kristallisieren, ist sicherlich in der Größe der Alkalikationen begründet. Die mittleren A–S-Abstände aller $A_6M_4S_{22}$ Verbindungen sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Da bei allen Verbindungen eine Lücke in der Abstandsverteilung oberhalb von 4 Å zu beobachten ist, werden nur Abstände bis zu diesem „cut off“ berücksichtigt (4.05 Å für $Cs_6Ta_4S_{22}$ und $Rb_6Nb_4S_{22}$ [50]).

Tabelle 4.14 Mittlere A–S-Abstände (Å) in $A_6M_4S_{22}$ (A = K, Rb, Cs; M = Nb, Ta),
KZ = Koordinationszahl.

	A(1)	A(2)	A(3)
$K_6Nb_4S_{22}$ (C2/c)	3.446 (KZ9)	3.398 (KZ10)	3.443 (KZ11)
$Rb_6Nb_4S_{22}$ (P2 ₁ /c)	3.544 (KZ11)	3.535 (KZ10)	3.526 (KZ9)
$Cs_6Nb_4S_{22}$ (P2 ₁ /c)	3.657 (KZ11)	3.676 (KZ10)	3.646 (KZ9)
$K_6Ta_4S_{22}$ (C2/c)	3.441 (KZ9)	3.402 (KZ10)	3.438 (KZ11)
$K_6Ta_4S_{22}$ (P2 ₁ /c)	3.508 (KZ9)	3.376 (KZ10)	3.343 (KZ11)
$Rb_6Ta_4S_{22}$ (P2 ₁ /c)	3.535 (KZ11)	3.559 (KZ10)	3.530 (KZ9)
$Cs_6Ta_4S_{22}$ (P2 ₁ /c)	3.646 (KZ11)	3.690 (KZ10)	3.642 (CN9)

Wie zu erwarten, vergrößern sich die mittleren A–S-Abstände mit zunehmendem Radius des Alkalikations. Unter Berücksichtigung der genannten „cut offs“ beträgt die Koordinationszahl der drei verschiedenen Alkalikationen in allen Verbindungen jeweils neun, zehn und elf. Aber es können deutliche Unterschiede ausgemacht werden, wie viele und welche Schwefelatome der einzelnen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen im „cut off“-Radius um die Alkalikationen vorhanden sind.

In Tabelle 4.15 ist die Anzahl der verschiedenen Schwefelatome in der Umgebung der Alkalikationen aufgeführt. Die Schwefelatome sind unterteilt in drei Gruppen: axiale S^{2-} -Anionen (S^{2-}), Schwefelatome, die zu einer S_2^{2-} -Einheit gehören, von der aber nur ein Schwefelatom innerhalb des genannten „cut off“-Radius liegt (bezeichnet als $\frac{1}{2} S_2^{2-}$), sowie S_2^{2-} -Einheiten, von denen beide Schwefelatome im „cut off“-Radius liegen (S_2^{2-}). Zudem ist die Anzahl der verschiedenen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen angegeben, zu denen diese Schwefelatome insgesamt gehören ($[M_4S_{22}]^{6-}$).

Tabelle 4.15 Anzahl der verschiedenen Schwefelatome in der Umgebung um die Alkalikationen in den Verbindungen $A_6M_4S_{22}$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Nb, Ta$).

	KZ	S^{2-}	$\frac{1}{2} S_2^{2-}$	S_2^{2-}	$[M_4S_{22}]^{6-}$
$K_6Ta_4S_{22}$ (P2₁/c) (II)					
K(1)	9	3	4	1	5
K(2)	10	2	2	3	3
K(3)	11	3	4	2	3
$K_6M_4S_{22}$ (M = Nb, Ta (I)) (C2/c)					
K(1)	9	3	4	1	4
K(2)	10	2	2	3	3
K(3)	11	2	7	1	3
$A_6M_4S_{22}$ (A = Rb, Cs; M = Nb, Ta)					
A(3)	9	2	5	1	4
A(2)	10	2	4	2	5
A(1)	11	3	2	3	5

Das Atom K(1) in den Kaliumverbindungen hat eine Umgebung von neun Schwefelatomen wie A(3) in den Rubidium- und Cäsiumverbindungen. K(1) ist in beiden Modifikationen von drei S^{2-} , vier $\frac{1}{2} S_2^{2-}$ -Anionen und einem S_2^{2-} -Anion umgeben. Rb(3) ist von zwei S^{2-} , fünf "halben" S_2^{2-} -Anionen und einem S_2^{2-} -Anion umgeben. In Modifikation (II) gehören diese insgesamt neun Schwefelatome zu fünf verschiedenen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Einheiten, während es vier verschiedene bei allen anderen Verbindungen sind.

Das Atom K(2) ist in allen Kaliumverbindungen von zwei S^{2-} , zwei $\frac{1}{2} S_2^{2-}$ -Anionen und drei S_2^{2-} -Anionen umgeben, welche insgesamt zu drei verschiedenen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Einheiten gehören. A(2) in den Rb- und Cs-Verbindungen ist dagegen von zwei S^{2-} , vier $\frac{1}{2} S_2^{2-}$ -Anionen und zwei S_2^{2-} -Anionen koordiniert, welche von fünf verschiedenen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Einheiten stammen.

Im Falle der Koordinationszahl elf (K(3) und A(1)) sind die Unterschiede auch zwischen den beiden Modifikationen der Kalium-Tantalverbindungen größer. In (II) werden drei S^{2-} , vier $\frac{1}{2} S_2^{2-}$ -Anionen und zwei S_2^{2-} -Anionen beobachtet, während es in (I) und der Kalium-Niobverbindung jeweils zwei, sieben und eins sind. Bei allen drei Verbindungen gehören diese elf Schwefelatome jeweils zu drei verschiedenen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Einheiten. Bei den Rubidium- und Cäsiumverbindungen sind es drei S^{2-} , zwei $\frac{1}{2} S_2^{2-}$ -Anionen und drei S_2^{2-} -Anionen, die insgesamt von fünf verschiedenen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Einheiten stammen. Dieser Vergleich macht deutlich, daß die Kaliumkationen eine andere Umgebung bevorzugen als die Rubidium- und Cäsiumionen.

4.2 Die M_4S_{25} -Einheit

Werden zwei M_2Q_{11} -Einheiten über ein zusätzliches S_3^{2-} -Fragment verknüpft, ergibt sich das dimere $[M_4Q_{25}]^{6-}$ -Anion, wie es in den Verbindungen $K_6Nb_4S_{25}$ [48] und $Rb_6Nb_4S_{25}$ [49] gefunden wurde. In Kapitel 1.2.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß in der Kaliumverbindung das $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anion in einer anderen Konformation vorliegt als in der Rubidiumverbindung.

In diesem Kapitel wird das neue Tantal-Polysulfid $Rb_6Ta_4S_{25}$ vorgestellt, das isotyp zu $Rb_6Nb_4S_{25}$ [49] ist. Letzteres wurde nochmals präpariert, da die Einkristalldaten bisher noch nicht veröffentlicht wurden und um thermische Untersuchungen durchzuführen.

4.2.1 Darstellung und Strukturbeschreibung der Verbindungen $Rb_6M_4S_{25}$ (M = Nb, Ta)

Die neue Verbindung $Rb_6Ta_4S_{25}$ wurde aus Rb_2S_3 , Tantalpulver und Schwefel im Verhältnis 1.3:1:5.6 (Tabelle 4.16) dargestellt. Das Tantalpulver wurde zuvor mit Ultraschall aktiviert (vgl. Kapitel 4.1.3). $Rb_6Nb_4S_{25}$ entstand bei der Reaktion von Rb_2S_3 , Niobpulver und Schwefel im Verhältnis 2:1:12 [79].

Tabelle 4.16 Syntheseparameter für $Rb_6Nb_4S_{25}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$.

	$Rb_6Nb_4S_{25}$	$Rb_6Ta_4S_{25}$
Edukte	$Rb_2S_3 + Nb + S$	$Rb_2S_3 + Ta$ (akt.) + S
Verhältnis	2 : 1 : 12	1.3 : 1 : 5.6
Temperaturprogramm	4d bei 400°C, mit 3°C/h auf 100°C, mit 12°C/h auf Raumtemperatur	5d bei 450°C, mit 3°C/h auf 100°C, mit 12 °C/h auf Raumtemperatur
Einwaage	255 mg	250 mg
Farbe, Habitus	rote Polyeder	rot-orange Polyeder

$Rb_6Nb_4S_{25}$ wurde in Form von relativ großen Kristallen, welche nur leicht durch gelbliches Pulver verunreinigt waren, erhalten. Die Farbe von $Rb_6Ta_4S_{25}$ ist etwas dunkler als die der in Kapitel 4.1 vorgestellten Verbindungen $A_6M_4S_{22}$. Als Nebenpro-

dukt entstand (ca. 10 %) ein nicht charakterisiertes gelbliches Pulver. Die polyederförmigen Kristalle beider Verbindungen sind weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlich als die in Kapitel 4.1 vorgestellten Verbindungen $A_6M_4S_{22}$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Nb, Ta$).

In Kapitel 4.1.3 wurde bereits darauf hingewiesen, daß $Rb_6Ta_4S_{25}$ aus der gleichen Reaktionsmischung wie $Rb_6Ta_4S_{22}$ erhalten wurde. Der Unterschied lag in der Temperatur. Um zu analysieren, unter welchen Bedingungen die Verbindungen jeweils bevorzugt entstehen, wurden weitere Versuche durchgeführt, die in Tabelle 4.17 aufgeführt sind. Wegen der besseren Vergleichbarkeit der Versuche untereinander werden statt der tatsächlichen Eduktverhältnisse die Verhältnisse der Elemente angegeben. Als Alkalipolysulfid wurde in allen Fällen Rb_2S_3 verwendet. Da sowohl $Rb_6Ta_4S_{25}$ als auch $Rb_6Ta_4S_{22}$ erstmals mit aktiviertem Tantalpulver dargestellt wurden, wurde dieses auch weiterhin verwendet, um die Anzahl der Variablen so gering wie möglich zu halten. Bei den Produkten werden eventuelle Nebenphasen (meistens gelbliches Pulver, s. o.) nicht angegeben. Die Abkühlung erfolgte jeweils mit $3^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 100°C und anschließend mit $12^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur.

Tabelle 4.17 Synthesevariationen für $Rb_6Ta_4S_{22}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$
(Ta (akt.) = durch Ultraschall aktiviertes Tantalpulver).

Versuch	Rb : Ta (akt.) : S	Temperatur, Temperdauer	Produkt(e)
A	2.6 : 1 : 9.5	380°C , 4 d	$Rb_6Ta_4S_{25}$ und $Rb_6Ta_4S_{22}$
B	2.6 : 1 : 9.5	400°C , 5 d	$Rb_6Ta_4S_{22}$
C	2.6 : 1 : 9.5	450°C , 5 d	$Rb_6Ta_4S_{25}$
D	2.6 : 1 : 9.5	500°C , 5 d	$Rb_6Ta_4S_{25}$
E	2.6 : 1 : 9.5	500°C , 5 d	$Rb_6Ta_4S_{22}$
F	2.6 : 1 : 8	400°C , 5 d	$Rb_4Ta_2S_{11}$
G	2.6 : 1 : 8	450°C , 5 d	$Rb_4Ta_2S_{11}$

Die Versuche B bis D weisen darauf hin, daß im Bereich zwischen 400 bis 450°C ein Wechsel von bevorzugter Bildung von $Rb_6Ta_4S_{22}$ zur Bildung von $Rb_6Ta_4S_{25}$ stattfindet. Versuch A, der bei 380°C ausgeführt wurde, sollte $Rb_6Ta_4S_{22}$ liefern, das allerdings gemeinsam mit $Rb_6Ta_4S_{25}$ entstand. Ob die kürzere Temperdauer von 4 statt 5 Tagen hierbei eine Rolle spielt, kann zwar nicht ausgeschlossen werden, erscheint aber unwahrscheinlich. Versuch E ist ebenfalls eine Ausnahme, da hier ei-

gentlich wie in Versuch D $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ entstehen sollte, da beide bei 500°C durchgeführt wurden. Statt dessen wurde jedoch $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ erhalten.

Es muß allerdings auch berücksichtigt werden, daß vermutlich nicht bei allen Versuchen exakt die gleichen Mengenverhältnisse vorlagen, da die Einwaage der Edukte in der Glovebox aufgrund elektrostatischer Aufladungen erschwert ist. Daher ist die Reproduzierbarkeit nicht immer gewährleistet.

Bei Erniedrigung des Schwefelgehaltes (Versuch F und G) entsteht bevorzugt $\text{Rb}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$, was darauf hindeutet, daß bei diesen Eduktverhältnissen vermutlich die Polychalkogenidkettenlängen in der Reaktionsschmelze kürzer sind. Hierzu wurden jedoch keine weiteren systematischen Untersuchungen durchgeführt.

Es wurde auch versucht, $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ analog zur Rubidiumverbindung darzustellen. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen und Temperaturen bis 500°C ist stets $\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ entstanden.

In Tabelle 4.18 sind ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ und $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ zusammengefaßt.

Tabelle 4.18 Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ und $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Definitionen der Gütefaktoren finden sich im Anhang.

	$\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$	$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	
a [Å]	36.868 (7)	36.943 (2)
b [Å]	8.119 (2)	8.1028 (3)
c [Å]	12.515 (3)	12.6415 (8)
b [°]	98.36 (9)	98.858 (7)
V [Å³]	3706.1 (13)	3739.0 (4)
Z	4	
Temperatur	150 K (-123°C)	200 (-73°C)
R_{int}	0.0636	0.0411
R1(F_o>4σ(F_o))	0.0342	0.0276
wR2 (alle Reflexe)	0.0878	0.0714
GOOF	1.049	1.034

Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich im Anhang.

Die Kristallstruktur besteht aus Rubidiumkationen und $[M_4S_{25}]^{6-}$ -Anionen. Der prinzipielle Aufbau der M_2S_{11} -Untereinheit ist dabei nahezu identisch mit dem der in Kapitel 4.1 beschriebenen $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen. Die Verknüpfung der M_2S_{11} -Untereinheiten erfolgt jedoch nicht direkt am Schwefelatom S(11), sondern über ein terminales S_3^{2-} -Fragment (Abbildung 4.13). Es ergibt sich also ein S_5^{2-} -Anion, das die beiden Metallzentren der M_2S_{11} -Untereinheiten miteinander verbindet. Die vollständige Beschreibung des dimeren $[M_4S_{25}]^{6-}$ -Anions lautet daher: $[(M_2(\mu_2-\eta^2, \eta^1-S_2)_3(\eta^2-S_2)(S)_2)_2(\mu_2-\eta^1, \eta^1-S_5)]^{6-}$ (Abbildung 4.13).



Abbildung 4.13 Struktur des $[M_4S_{25}]^{6-}$ -Anions in den Verbindungen $Rb_6Nb_4S_{25}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$.

Das S_5^{2-} -Anion beschreibt eine Helix und weist daher eine Chiralität auf. Da die Struktur zentrosymmetrisch ist, wird sowohl die rechtsgängige als auch die linksgängige Form gefunden. Zur Bestimmung der Konformation wurde der Torsionswinkel S(11)–S(12)–S(13)–S(12a) betrachtet, der identisch mit dem Torsionswinkel S(12)–S(13)–S(12a)–S(11a) ist. In $Rb_6Nb_4S_{25}$ beträgt er $77.00(7)^\circ$, in $Rb_6Ta_4S_{25}$ $77.94(6)^\circ$. Diese Werte liegen in der Nähe von 60° , was bedeutet, daß eine annähernd (+)-synclinale (skew oder gauche) Anordnung vorliegt.

Die M–S-Abstandsverteilung ist vergleichbar mit denen in allen Niob- und Tantal-Verbindungen, die aus M_2Q_{11} -Einheiten aufgebaut sind (Tabelle 4.19).

Tabelle 4.19 Ausgewählte Bindungslängen (Å) in $Rb_6Nb_4S_{25}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$.
Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	$Rb_6Nb_4S_{25}$	$Rb_6Ta_4S_{25}$
M(1) - S(1)	2.172 (2)	2.208 (2)
M(1) - S(2)	2.459 (2)	2.438 (1)
M(1) - S(3)	2.457 (2)	2.448 (2)
M(1) - S(4)	2.442 (2)	2.429 (1)
M(1) - S(5)	2.458 (2)	2.455 (1)
M(1) - S(6)	2.586 (2)	2.566 (1)
M(1) - S(8)	2.938 (2)	2.912 (1)
M(2) - S(5)	2.861 (2)	2.830 (1)
M(2) - S(6)	2.495 (2)	2.498 (1)
M(2) - S(7)	2.464 (2)	2.459 (2)
M(2) - S(8)	2.438 (2)	2.430 (1)
M(2) - S(9)	2.465 (2)	2.458 (1)
M(2) - S(10)	2.215 (2)	2.225 (1)
M(2) - S(11)	2.527 (2)	2.510 (2)
S(2) - S(3)	2.072 (2)	2.076 (2)
S(4) - S(5)	2.091 (2)	2.099 (2)
S(6) - S(7)	2.080 (2)	2.086 (2)
S(8) - S(9)	2.066 (2)	2.077 (2)
S(11) - S(12)	2.081 (2)	2.085 (2)
S(12) - S(13)	2.048 (2)	2.045 (2)

Die S–S-Abstände in den S_2^{2-} -Anionen in $Rb_6Nb_4S_{25}$ liegen zwischen 2.048(2) und 2.091(2) Å (Mittelwert 2.073 Å) und bei $Rb_6Ta_4S_{25}$ zwischen 2.045(2) und 2.099(2) Å (Mittelwert 2.079 Å). Diese Werte liegen im typischen Bereich von S–S-Einfachbindungen.

Die kürzesten M–M-Abstände betragen 3.574(2) Å in der Niobverbindung und 3.549(2) Å in der Tantalverbindung und sind damit zu lang für Metall-Metall-Wechselwirkungen, da die Summe der Ionenradien jeweils wesentlich kleiner ist [$r(Nb^{5+}) = r(Ta^{+5}) = 0.69$ Å (KZ = 7) [73].

Alle Abstände liegen in den gleichen Bereichen wie die in $A_6M_4S_{22}$ (A = K, Rb, Cs; M = Nb, Ta) (vgl. Kapitel 4.1). Auch mit den Abständen in der nicht isostrukturellen Verbindung $K_6Nb_4S_{25}$ [48] sind diese Werte gut vergleichbar. Obwohl das $[M_4S_{25}]^{6-}$ -

Anion in der Kaliumverbindung eine andere Konformation aufweist, sind die S–S-Abstände im Pentasulfidanion S_5^{2-} ähnlich verteilt: die beiden äußeren S–S-Abstände (hier S(11)–S(12), in $K_6Nb_4S_{25}$ S(11)–S(12) und S(14)–S(15)) sind etwas länger als die beiden inneren Abstände (hier S(12)–S(13), in $K_6Nb_4S_{25}$ S(12)–S(13) und S(13)–S(14)). Diese Abstandsvariation ist genau umgekehrt wie in K_2S_5 [80], was damit erklärt werden kann, daß die Koordination an ein Metallzentrum einen starken Einfluß auf die S–S-Abstände im S_5^{2-} -Anion ausübt [46].

In $Rb_6Nb_4S_{25}$ beträgt die Auslenkung der Metallzentren aus den pentagonalen Ebenen, die aus Schwefelionen gebildet werden, 0.5702 Å für Nb(1) und 0.4949 Å für Nb(2). Der Winkel zwischen diesen beiden Ebenen beträgt 49.9°. Für $Rb_6Ta_4S_{25}$ betragen die analogen Werte 0.5665 Å (Ta(1)), 0.4820 Å (Ta(2)) und 50.2°. Diese Werte sind gut mit den entsprechenden Werten der in Kapitel 4.1 beschriebenen Verbindungen vergleichbar.

In Abbildung 4.14 wurden jeweils eine M_2S_{11} -Einheit des $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ - und des $[Ta_4S_{25}]^{6-}$ -Anions übereinander „gefittet“ [68]: es ergab sich eine Abweichung von nur 0.0239 Å, was bedeutet, daß auch hier der Wechsel von Niob zu Tantal die Struktur der Anionen kaum beeinflusst.

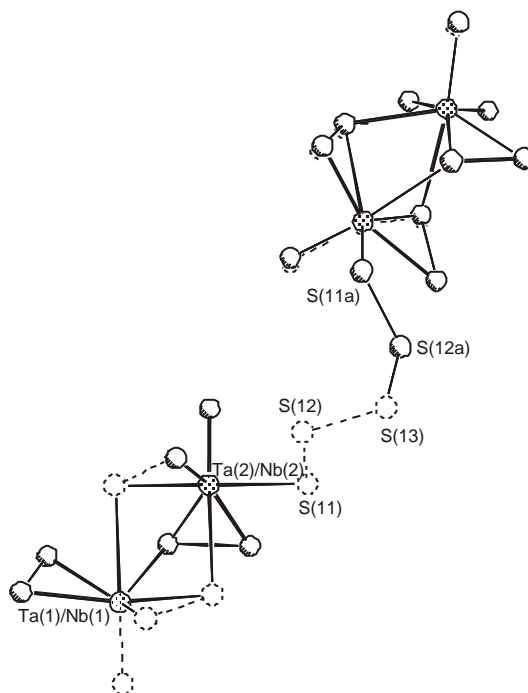


Abbildung 4.14 Struktur-Fit der jeweils linken M_2S_{11} -Untereinheiten des $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Anions in $Rb_6Nb_4S_{25}$ (gestrichelt) und des $[Ta_4S_{25}]^{6-}$ -Anions in $Rb_6Ta_4S_{25}$.

In der Elementarzelle sind die diskreten $[M_4S_{25}]^{6-}$ -Anionen in Stapeln parallel zur kristallographischen b-Achse angeordnet und werden durch die Rb^+ -Kationen separiert (Abbildung 4.15).

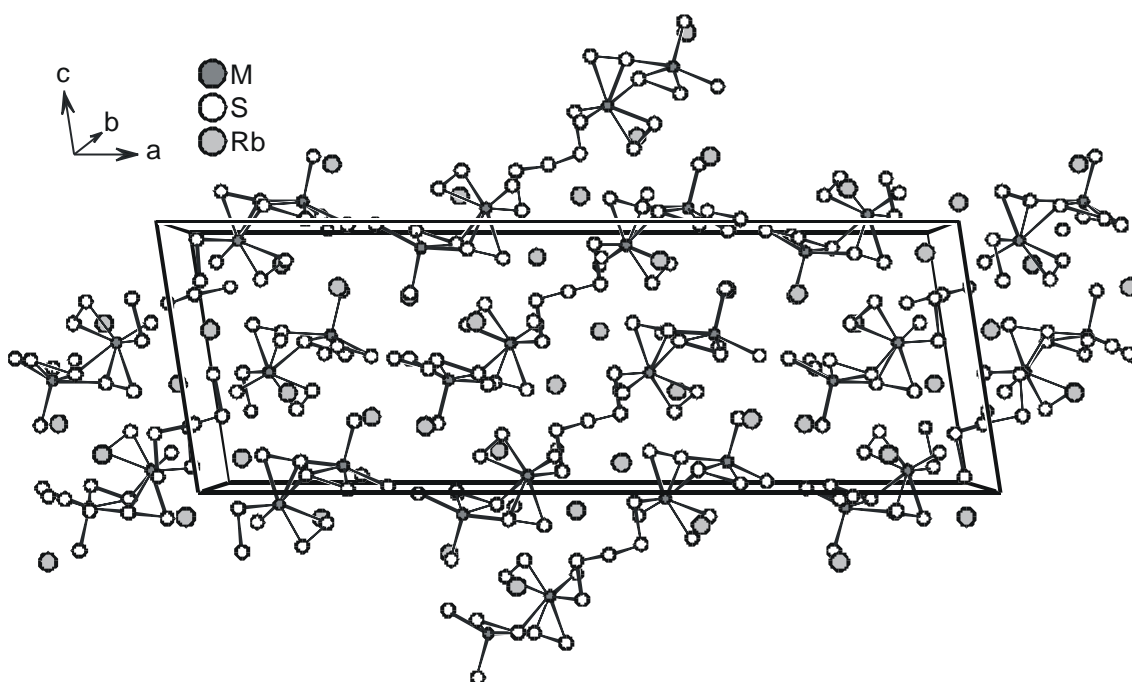


Abbildung 4.15 Packung der $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen und Rubidiumkationen in $Rb_6M_4S_{22}$ (M = Nb, Ta) mit Blick entlang der kristallographischen b-Achse.

Die drei unabhängigen Rubidiumkationen sind von unterschiedlich vielen Schwefelatomen umgeben. Wie in den bereits vorgestellten Polysulfidverbindungen lässt sich auch bei diesen Verbindungen als "cut off" 4.0 Å benutzen. Für beide Verbindungen ergeben sich die Koordinationszahlen neun für Rb(1), zwölf für Rb(2) und zehn für Rb(3). Die mittleren Rb–S-Abstände betragen in $Rb_6Nb_4S_{25}$ jeweils 3.534, 3.545 und 3.553 Å, in $Rb_6Ta_4S_{25}$ 3.550, 3.545 und 3.566 Å (Tabelle 4.20). Diese Werte sind gut vergleichbar mit der Summe der Ionenradien von Rb^+ und S^{2-} [$r(Rb^+) = 1.66$ Å (KZ = 10), $r(S^{2-}) = 1.84$ Å] [73].

Tabelle 4.20 Rb–S-Abstände (Å) in $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ und $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$.
Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	$\text{K}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$	$\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$
Rb(1) - S(6)	3.572 (2)	3.594 (2)
Rb(1) - S(7)	3.436 (2)	3.436 (2)
Rb(1) - S(9)	3.590 (2)	3.604 (2)
Rb(1) - S(10)	3.498 (2)	3.606 (2)
Rb(1) - S(10)	3.515 (2)	3.490 (2)
Rb(1) - S(10)	3.595 (2)	3.501 (2)
Rb(1) - S(11)	3.461 (2)	3.492 (2)
Rb(1) - S(11)	3.669 (2)	3.754 (2)
Rb(1) - S(12)	3.467 (2)	3.472 (2)
Rb(2) - S(1)	3.295 (2)	3.366 (2)
Rb(2) - S(3)	3.436 (2)	3.423 (2)
Rb(2) - S(4)	3.415 (2)	3.428 (2)
Rb(2) - S(5)	3.979 (2)	3.452 (2)
Rb(2) - S(5)	3.477 (2)	
Rb(2) - S(6)	3.911 (2)	3.880 (2)
Rb(2) - S(6)	3.854 (2)	3.919 (2)
Rb(2) - S(7)	3.320 (2)	3.3203 (2)
Rb(2) - S(8)	3.359 (2)	3.353 (2)
Rb(2) - S(9)	3.403 (2)	3.401 (2)
Rb(2) - S(10)	3.670 (2)	3.606 (2)
Rb(2) - S(11)		3.976 (2)
Rb(2) - S(12)	3.426 (2)	3.411 (2)
Rb(3) - S(1)	3.500 (3)	3.512 (2)
Rb(3) - S(1)	3.355 (2)	3.380 (2)
Rb(3) - S(2)	3.473 (2)	3.450 (2)
Rb(3) - S(2)	3.750 (2)	3.747 (2)
Rb(3) - S(3)	3.480 (2)	3.465 (2)
Rb(3) - S(4)	3.456 (2)	3.495 (2)
Rb(3) - S(4)	3.474 (2)	3.528 (2)
Rb(3) - S(5)	3.883 (2)	3.899 (2)
Rb(3) - S(8)	3.506 (2)	3.528 (2)
Rb(3) - S(9)	3.657 (2)	3.676 (2)

Im Gegensatz zu Rb(3) in $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ ist Rb(3) in $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ leicht fehlgeordnet (83:17 %). Die Ursache für diese Fehlordnung ist unbekannt.

4.3 Der thermische Abbau von $\text{Rb}_6\text{M}_4\text{S}_{25}$ zu $\text{Rb}_6\text{M}_4\text{S}_{22}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Das thermische Verhalten der Verbindungen $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ und $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ wurde mit Hilfe der DSC (vgl. Kapitel 3.5) untersucht. Anschließend wurde von der Probe jeweils ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$

Beim Aufheizen wird ein flaches, breites endothermes Signal mit einer Onset-Temperatur von 408°C beobachtet, gefolgt von einem scharfen zweiten endothermen Ereignis bei etwa 486°C (s. Abbildung 4.16).

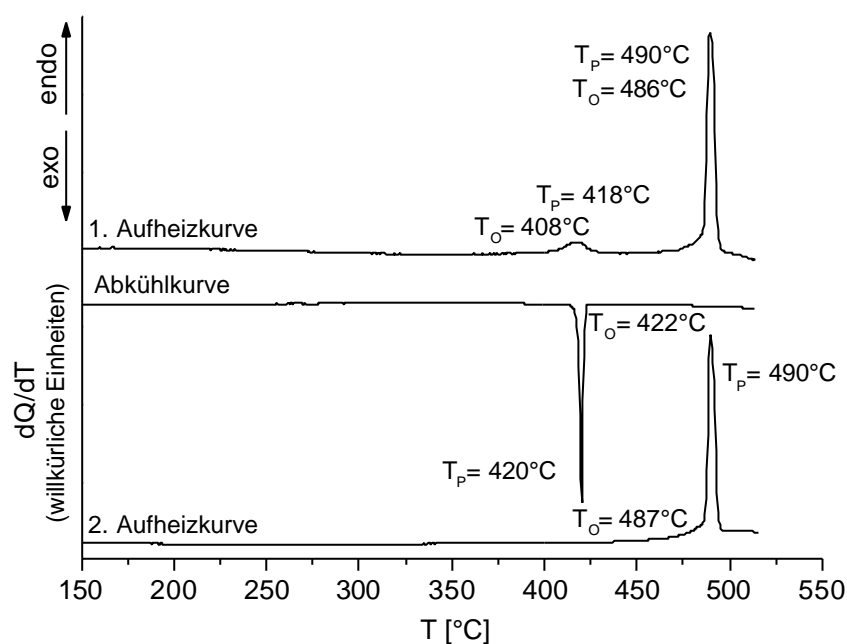


Abbildung 4.16 DSC-Kurven von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_0 = Onset-Temperatur; T_p = Peak-Temperatur).

Die Peakform und -intensität des zweiten Signals lässt auf einen Schmelzpunkt schließen. Beim Abkühlen wurde nur ein exothermes Ereignis bei der Onset-Temperatur von 422°C gefunden, der sicherlich der Erstarrung einer Schmelze zuzuordnen ist. Die Probe wurde ein weiteres Mal erhitzt und es zeigte sich nur das zweite endotherme Signal des ersten Durchlaufs bei 486°C . Das Pulverdiffrakto-

gramm der so behandelten Probe ist identisch mit dem aus Einkristalldaten berechneten von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$

In einem zweiten Versuch wurde die Probe nur solange erhitzt, bis das erste thermische Signal bei 408°C beendet war. Von dieser Probe wurde ebenfalls ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, welches ebenfalls mit dem berechneten von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ erklärbar war (Abbildung 4.17).

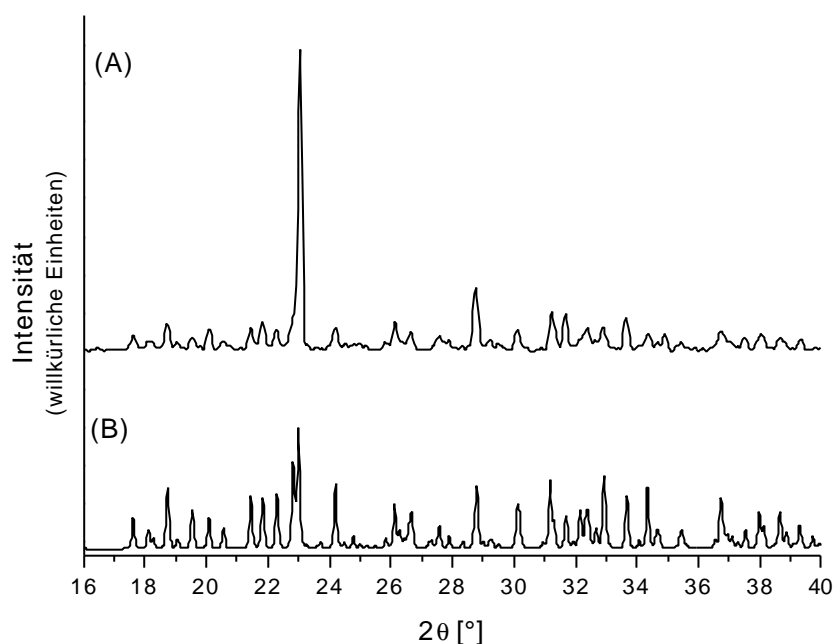


Abbildung 4.17 Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ nach Erhitzen auf 408°C (A) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (B).

Da beim Abkühlen nach diesem Abbruch bei etwa 410°C kein thermisches Ereignis auftrat, läßt sich das erste Signal also eindeutig der irreversiblen Zersetzung von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ zu $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ zuordnen, welche formal mit dem Abspalten von drei Schwefelatomen verbunden ist. Dies war auch an der Glasampulle zu erkennen, da sich Schwefel an der „Abschmelzspitze“ niedergeschlagen hatte. Das zweite Signal in der DSC-Kurve bei 486°C muß also dem Schmelzen von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ zugeordnet werden. Um dies zu verifizieren wurde auch eine DSC-Kurve von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ aufgenommen. Die Probe schmilzt kongruent bei etwa 480°C , was recht gut mit dem Wert von 486°C übereinstimmt.

Wie in Abbildung 4.17 zu erkennen ist, sind die Zersetzungstemperatur von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ und die Erstarrungstemperatur von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ fast identisch. Dies ist sicher ein Zufall, da Erstarrungstemperaturen stark von den entsprechenden Reaktionsbedingungen abhängig sind und größere Abweichungen nicht selten sind.

Darüber hinaus fällt auf, daß in diesem Experiment die Abbautemperatur von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ zu $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ niedriger ist als die Synthesetemperatur von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ (450°C, vgl. Kapitel 4.1.3). Dies muß darauf zurückgeführt werden, daß $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ offensichtlich nur unter etwa 400°C entsteht und bei Synthesetemperaturen darüber $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ gebildet wird, welches beim Abkühlen stabil ist. Dies steht auch im Einklang mit den Diskussionen zur Synthese von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ und $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ in Kapitel 4.1.3. Allerdings ist die Synthese einer Verbindung nur bedingt mit ihrem thermischen Verhalten vergleichbar, da die Synthesetemperatur streng genommen nur für das jeweilige Eduktverhältnis gilt. Zudem ist bei der Synthese in der Polychalkogenidschmelze der genaue Bildungszeitpunkt der Verbindung unbekannt. So ist nicht auszuschließen, daß eine Verbindung schon vor Erreichen der Endtemperatur oder auch erst während des Abkühlprozesses entsteht.

$\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$

$\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ läßt sich ebenfalls zu $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ abbauen. Allerdings ist in der DSC-Kurve kein deutliches Zersetzungssignal wie bei $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ zu erkennen (Abbildung 4.18).

Die Aufheizkurven weisen jeweils ein endothermes Signal mit der Onset-Temperatur 486°C (1. Aufheizen) bzw. 488°C (2. Aufheizen) und 489°C (3. Aufheizen) auf. Beim ersten Aufheizen ist vor diesem Signal ein Anstieg der Grundlinie ab etwa 320°C erkennbar, bei etwa 430°C erfolgt wieder eine leichte Absenkung. In der ersten Abkühlkurve wird ein exothermes Signal mit der Onset-Temperatur 413°C beobachtet, welches eine kleine Schulter zu höheren Temperaturen hin aufweist. Auch die 2. und 3. Abkühlungskurven weisen keine scharfen Signale auf. Die Onset-Temperaturen sind im Gegensatz zum 1. Abkühlen leicht zu höheren Temperaturen verschoben (426 und 421°C).

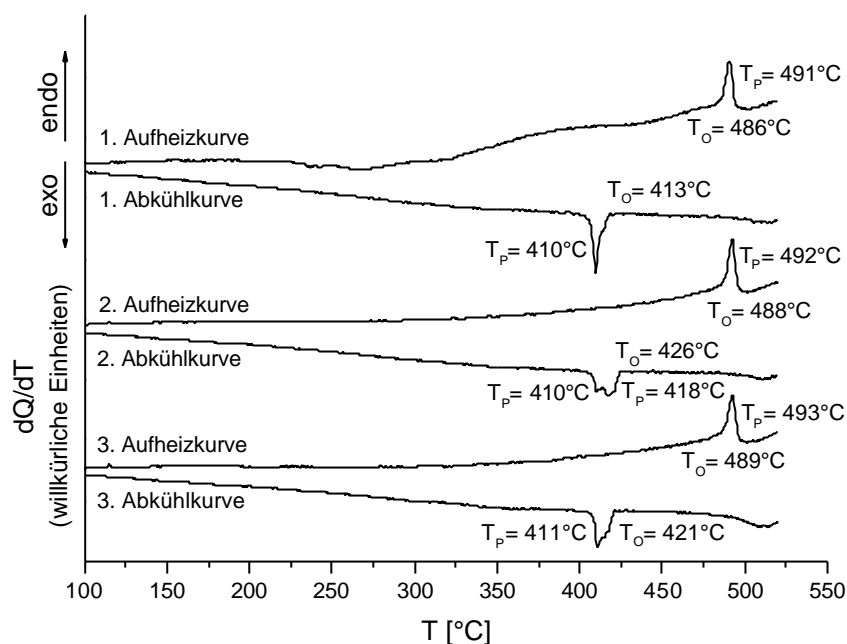


Abbildung 4.18 DSC-Kurven von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_O = Onset-Temperatur; T_P = Peak-Temperatur).

Das Pulverdiffraktogramm der so behandelten Probe ist identisch mit dem aus Einkristalldaten berechneten von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$. Die endothermen Signale beim Aufheizen könnten demnach dem Schmelzen, die exothermen Signale beim Abkühlen dem Erstarren von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ zugeordnet werden. Daß die Erstarrungspeaks jedoch kein scharfes Minimum aufweisen, könnte ein Hinweis darauf sein, daß auch $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ weiter vorhanden ist, zumal der Schwefel, der bei der Zersetzung frei wird, ja immer noch in der Glasampulle vorhanden ist und abgeschiedener Schwefel wie bei der Zersetzung von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ hier in der Glasampulle nicht beobachtet werden konnte. $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ kann jedoch im Pulverdiffraktogramm nicht mehr identifiziert werden.

In einem zweiten Versuch wurde $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ nur bis kurz vor dem Schmelzpunkt auf 470°C erhitzt. Es wurde kein thermisches Signal, aber der beschriebene Anstieg der Grundlinie beobachtet. Von dieser Probe wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, das ebenfalls dem berechneten von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ entsprach (Abbildung 4.19).

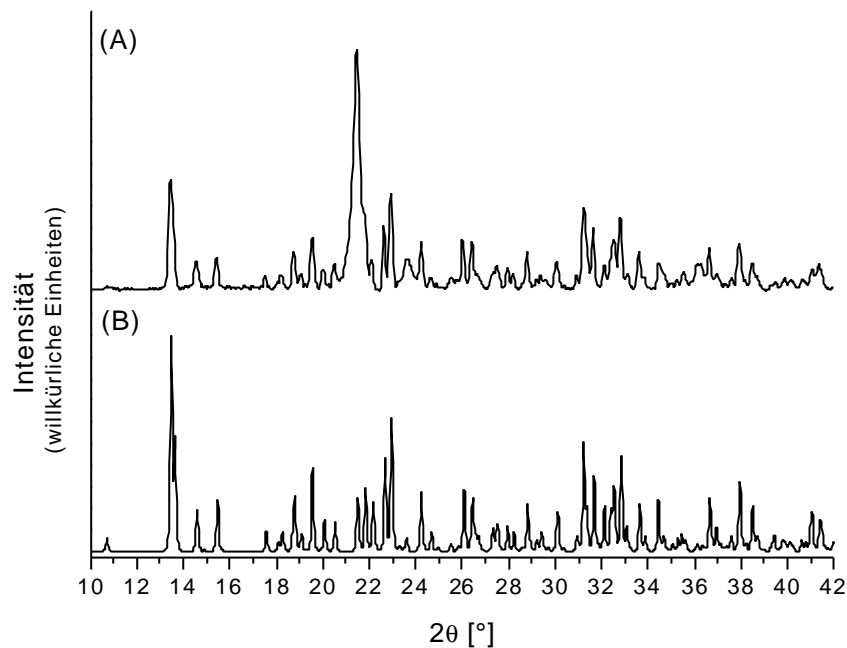


Abbildung 4.19 Gemessenes Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ nach Erhitzen auf 470°C (A) und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ (B). Der intensive Reflex bei etwa 21.4° (2θ) in (A) stammt von der PE-Folie, mit der die Probe abgedeckt wurde.

Der Abbau von $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$ zu $\text{Rb}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ muß also bereits unter 470°C stattfinden ohne ein thermisches Signal zu verursachen. Der Anstieg der Grundlinie könnte ein Indiz für diesen Vorgang sein.

Um diese Ergebnisse weiter zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme in der Hochtemperaturkammer am D5000 aufgenommen. Die Probe wurde auf einem Silicium-Einkristallprobenträger präpariert, der auf dem heizbaren Pt-Blech befestigt wurde. Die Messung erfolgte unter N_2 -Atmosphäre bis 440°C . Ab ca. 300°C wurde jedoch eine Oxidation der Probe zu Rb_2SO_4 beobachtet. Der Versuch wurde sowohl unter permanenter Evakuierung der Kammer als auch unter einem steten Stickstrom wiederholt. Die Probe wurde jedoch in beiden Fällen oxidiert. Offensichtlich ist die Probe beim Erhitzen extrem sauerstoffempfindlich. Die Kammer ist schlecht abzudichten, und die Probe kann nicht mit z.B. Polyethylenfolie abgedeckt werden, wie es bei Messungen bei Raumtemperatur möglich ist, da diese nur bis etwa 130°C stabil ist.

4.4 Optische Spektren

$K_6Ta_4S_{22}$ in $P2_1/c$

Im MIR-Spektrum (vgl. Kapitel 3.3) von $K_6Ta_4S_{22}$ in der Raumgruppe $P2_1/c$ (II) erscheinen die Schwingungen der kurzen Ta=S-Bindungen ($2.229(2)$ und $2.234(2)$ Å) bei 448.4 und 433.9 cm^{-1} (s. Abbildung 4.20). Diese liegen im gleichen Bereich wie bei anderen Verbindungen mit vergleichbar kurzen Ta=S-Bindungen, wie $K_4Ta_2S_{11}$ [44b+c], $Rb_4Ta_2S_{11}$ und $Cs_4Ta_2S_{11}$ [44d, 46]. Bei diesen Verbindungen werden die Absorptionen zwischen 430 und 454 cm^{-1} beobachtet. Die Banden um 500 cm^{-1} können S–S-Schwingungen zugeordnet werden [81].

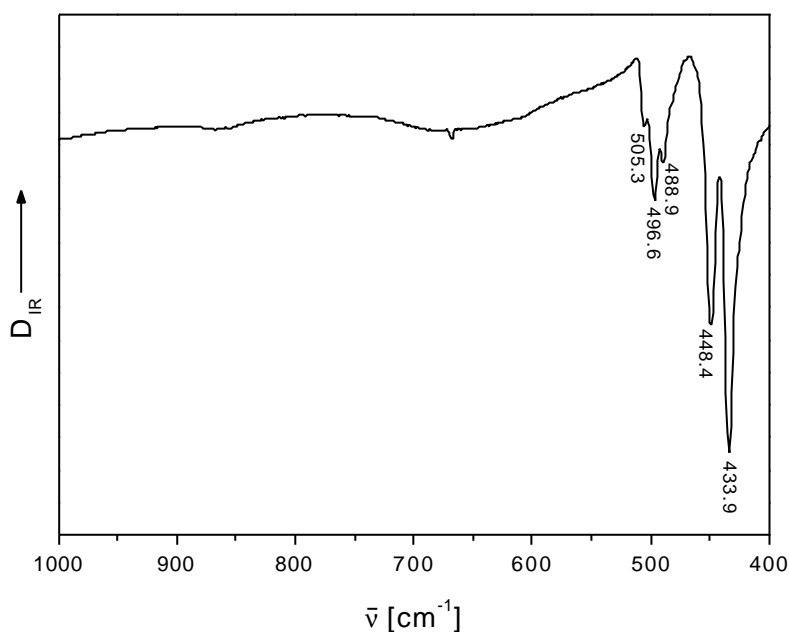


Abbildung 4.20 MIR-Spektrum von $K_6Ta_4S_{22}$ (II) mit den Wellenzahlen für die beobachteten Absorptionen.

Mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektroskopie wurde die optische Bandlücke von $K_6Ta_4S_{22}$ (II) zu 2.21 eV bestimmt (Abbildung 4.21). Das entspricht der Absorption von Licht der Wellenlänge 561 nm und steht im Einklang der orange-roten Farbe der Verbindung.

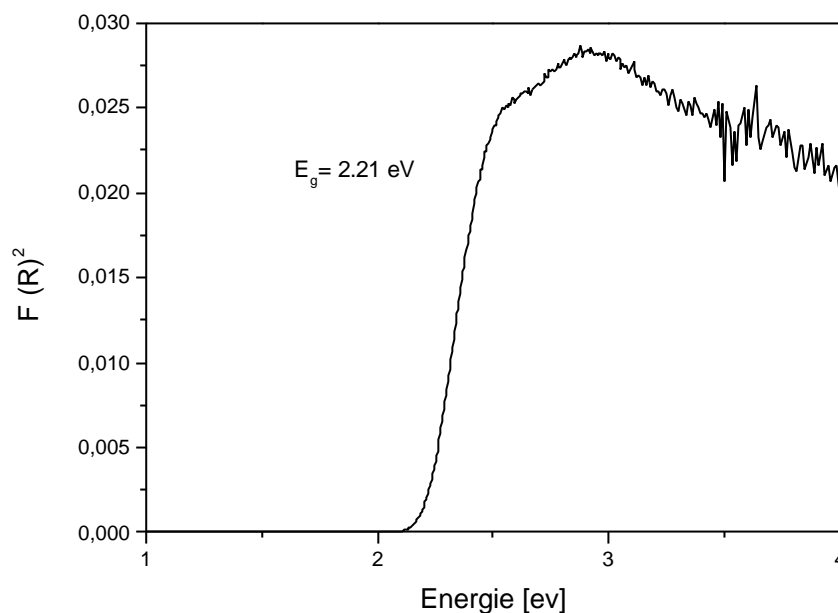


Abbildung 4.21 Transformiertes Reflexionsspektrum von $K_6Ta_4S_{22}$ (II)
(E_g = ermittelte optische Bandlücke).

Rb₆Ta₄S₂₂

Im MIR-Spektrum (vgl. Kapitel 3.3) von $Rb_6Ta_4S_{22}$ werden die Schwingungen der kurzen Ta=S-Bindungen (2.208(2) und 2.216(2) Å) bei 450.8 cm^{-1} (s. Abbildung 4.22) beobachtet. Diese sind gut vergleichbar mit denen in $K_6Ta_4S_{22}$ (II), sowie den anderen oben genannten Verbindungen.

Auch hier werden die Banden der S–S-Schwingungen etwa bei 500 cm^{-1} gefunden.

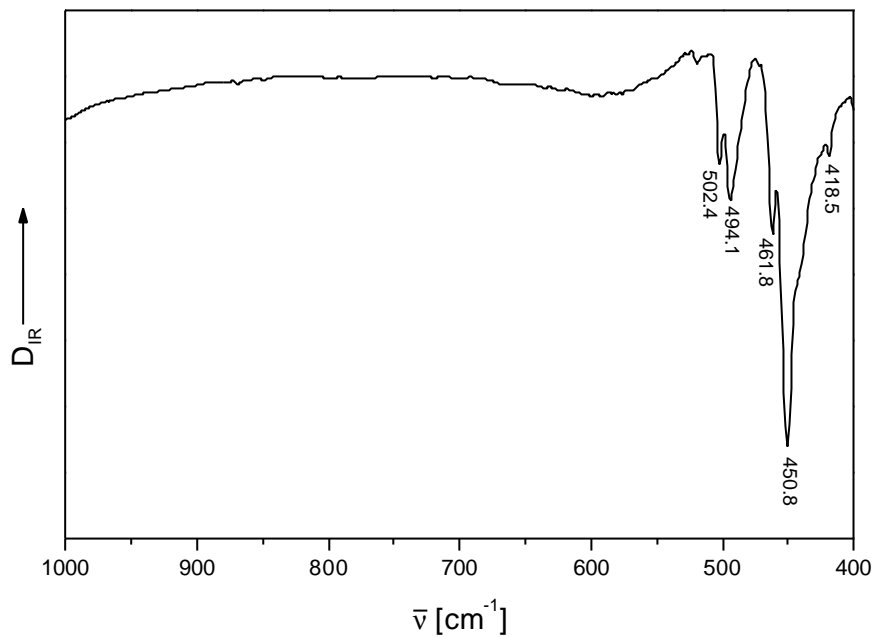


Abbildung 4.22 MIR-Spektrum von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ mit den Wellenzahlen für die beobachteten Absorptionen.

Mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektroskopie wurde die optische Bandlücke von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ zu 2.22 eV bestimmt (Abbildung 4.23). Dieser Wert ist sehr gut vergleichbar mit dem von $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (II) und entspricht der Absorption von Licht der Wellenlänge 558 nm.

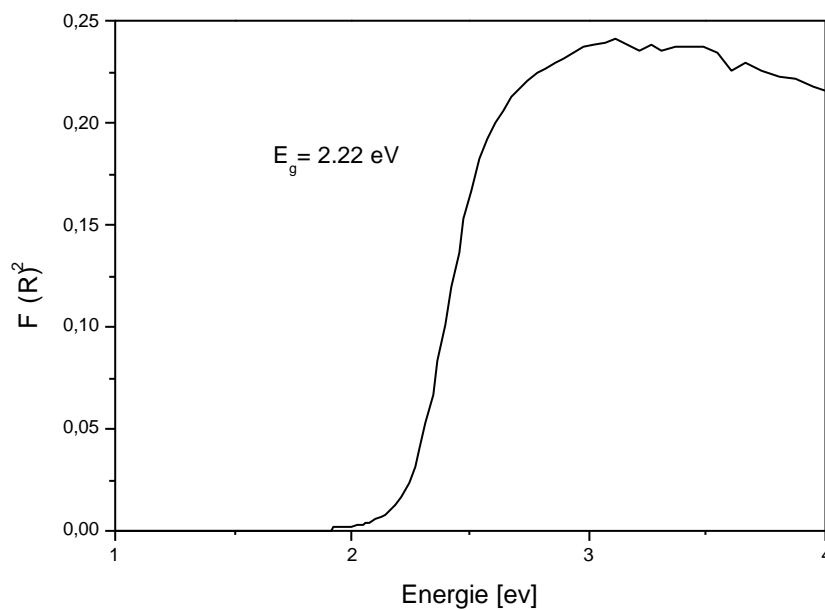


Abbildung 4.23 Transformiertes Reflexionsspektrum von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (E_g = ermittelte optische Bandlücke).

Rb₆Ta₄S₂₅

Im MIR-Spektrum von $Rb_6Ta_4S_{25}$ erscheinen die Schwingungen der kurzen Ta=S-Bindungen ($2.208(2)$ und $2.225(1)$ Å) bei 460.9 und 441.6 cm^{-1} (s. Abbildung 4.24). Diese liegen im gleichen Bereich wie bei $K_6Ta_4S_{22}$ (II), $Rb_6Ta_4S_{22}$, sowie den anderen Verbindungen mit vergleichbar kurzen Ta=S-Bindungen.

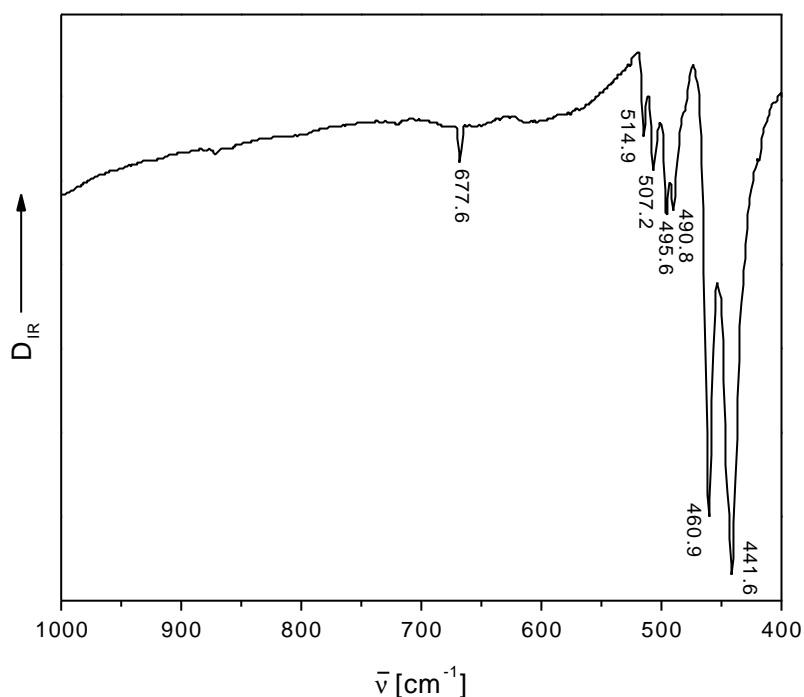


Abbildung 4.24 MIR-Spektrum von $Rb_6Ta_4S_{25}$ mit den Wellenzahlen für die beobachteten Absorptionen).

Die optische Bandlücke von $Rb_6Ta_4S_{25}$ wurde aus dem diffusen Reflexionsspektrum bestimmt (Abbildung 4.25). Der ermittelte Wert von 2.35 eV entspricht der Absorption von Licht der Wellenlänge 528 nm.

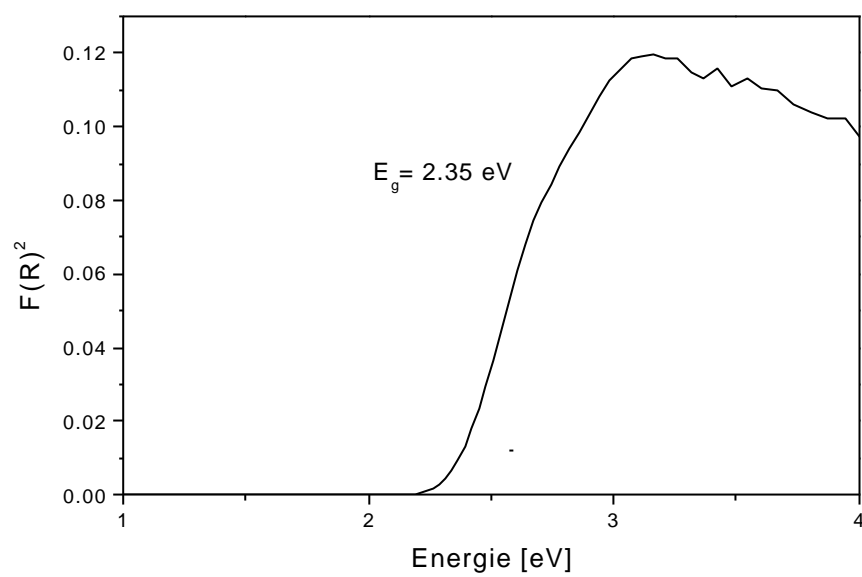


Abbildung 4.25 Transformiertes Reflexionsspektrum von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$
(E_g = ermittelte optische Bandlücke).

4.5 Darstellung und Strukturbeschreibung der quaternären Verbindung BaKNbS₄

Um den Einfluß der Kationengröße der eingesetzten Alkalimetalle bei der Bildung der Anionenteilstrukturen weiter zu untersuchen, wurde versucht, Barium in die schon bekannten Strukturen einzubauen.

Zunächst wurden DSC-Untersuchungen in Glasampullen mit Ansätzen ohne und mit elementarem Barium durchgeführt, um zu ermitteln, ob und bei welcher Temperatur das Barium reagiert. Als Eduktverhältnis wurde dabei willkürlich $A_2S_3 : M : S : Ba = 1 : 1 : 4 : 0$ bzw. 1 ($A = K, Rb, Cs, M = Nb, Ta$) gewählt und die Proben jeweils bis 530°C erhitzt und abgekühlt.

Von den Produkten wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Bei Ansätzen ohne Barium wurden bekannte Phasen identifiziert, den Ansätzen mit Barium konnte hingegen kein Produkt eindeutig zugeordnet werden. Die Aufheizkurven unterscheiden sich nur in der Anzahl der exothermen Signale: Bei Ansätzen ohne Barium gab es jeweils ein exothermes Signal, bei Barium-haltigen Ansätze wurden ein bis zwei exotherme Signale beobachtet. Die Anwesenheit von Barium führte also zu einer weiteren Reaktion.

Als Beispiel ist in Abbildung 4.26 die DSC-Kurven eines Gemisches aus Rb_2S_3 , Nb und S im molaren Verhältnis 1:1:4 im Vergleich mit der DSC-Kurven eines Gemisches aus Rb_2S_3 , Ba, Nb und S im molaren Verhältnis 1:1:1:4 dargestellt. Da bei den meisten Signalen aufgrund der Kurvenform die Onset-Temperaturen nicht bestimmt werden konnte, werden bei allen Signalen ausschließlich die Peak-Temperaturen angegeben. Die endothermen Signale, die in beiden Mischungen auftreten, wurden bei allen aufgenommenen DSC-Kurven beobachtet und sind somit offensichtlich unabhängig sowohl vom eingesetzten Alkalipolysulfid als auch davon, ob Niob oder Tantal verwendet wurde. Das Signal bei 113°C kann der Umwandlung von Schwefel und das Signal bei 118°C dem Schmelzen von Schwefel zugeordnet werden. Die Signale bei 171 und 294°C können vermutlich Reaktionen von Rb_2S_3 und Schwefel zugeordnet werden.

Bei nochmaligem Aufheizen konnten bei beiden Mischungen keine Signale beobachtet werden. Die folgenden Abkühlkurven waren jeweils identisch mit den ersten Abkühlkurven (s. Abbildung 4.26).

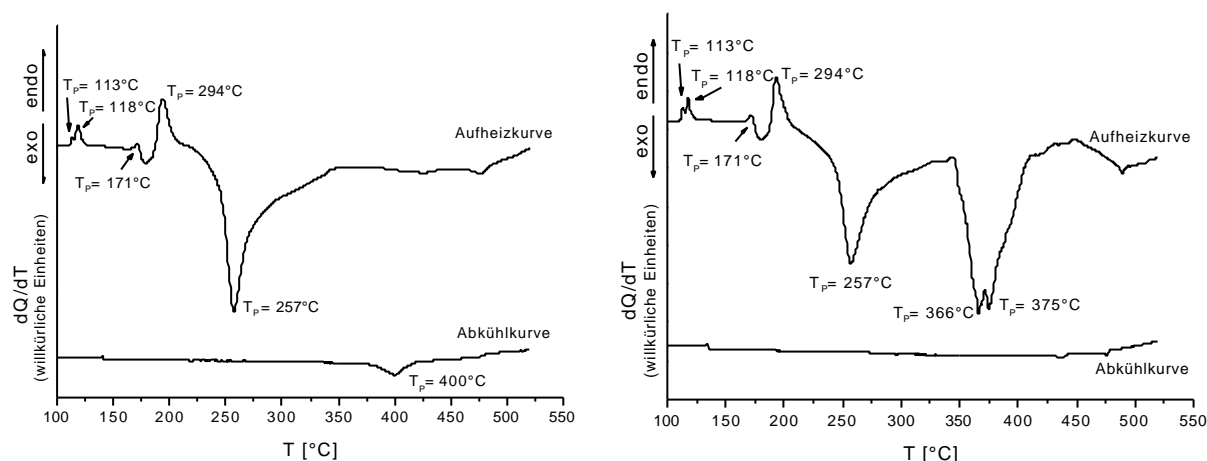


Abbildung 4.26 DSC-Kurve eines Gemisches aus Rb_2S_3 , Nb und S im molaren Verhältnis 1:1:4 (links); DSC-Kurve eines Gemisches aus Rb_2S_3 , Ba, Nb und S im molaren Verhältnis 1:1:1:4 (rechts) mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_P = Peak-Temperatur).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden Ampullenversuche mit den analogen Eduktverhältnissen durchgeführt. Da die exothermen Signale in den DSC-Kurven der bariumhaltigen Ansätze zumeist bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C auftraten, wurden die Reaktionen bei 400 und 500°C, aber auch bei 700°C durchgeführt.

In den Ampullen eine orange-rote Schmelze und oft auch einzelne orange Nadeln an der Glaswand erkannt werden. Bei der Aufarbeitung in DMF hat sich jedoch der überwiegende Teil bis auf einen hell-gelblichen Rückstand gelöst. Dieser Rückstand bestand bei nahezu allen Ansätzen aus kleinen rundlichen oder länglichen gelben bis grünlichen Kristallen, sowie sehr hellgelbem bis farblosem mikrokristallinem Material. Mit Hilfe von EDX (vgl. Kapitel 3.6) wurden bei allen Produkten mindestens drei der eingesetzten Elemente zusammen mit einem hohen Anteil (bis 50%) an Sauerstoff gefunden. Entweder handelte es sich bei den in der Ampulle entstandenen Produkten um extrem luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, die bei der Aufarbeitung oxidiert bzw. hydrolysiert wurden oder das elementare Barium muß als Sauerstoffquelle in Betracht gezogen werden. In der Glovebox war es äußerst schwierig, das im Gegensatz zu Natrium oder Kalium sehr harte Barium von der entstandenen

Oxidschicht zu befreien und es zudem in genügend kleine Stückchen zu schneiden, damit diese nicht in den Ampullenhälsen steckenblieben. Es wurden zwar die größeren Kleinflansch-Ampullen (vgl. Kapitel 3.1.2) verwendet, die jedoch eine Verjüngung an der Abschmelzstelle mit einem Innendurchmesser von etwa 3-4 mm aufweisen. Der Nachteil bei der Verwendung der kleinen Stückchen ist die große Oberfläche, die sich in der Glovebox bereits nach etwa 20 Minuten sichtbar passiviert. Aus diesen Gründen wurden BaS und BaSe eingesetzt.

Allerdings ergaben sich auch mit diesen Edukten in den meisten Fällen die gleichen Produkte wie oben beschrieben. Dazu wurden oft auch BaS₃ (grünliche Kristalle/Nadeln) bzw. BaSe₃ (rötliche Kristalle/Nadeln) gefunden, die mit EDX, im Pulverdiffraktogramm und z.T. auch durch Bestimmung der Gitterparameter auf dem Einkristalldiffraktometer identifiziert wurden. Bei den schwefelhaltigen Ansätzen wurden z.T. auch einzelne orange-rote Kristalle gefunden, die per EDX als A₆M₄S₂₂ identifiziert werden konnten. Der erhoffte Einbau von Barium in schon bekannte A-M-Q-Phasen fand also nicht statt. Bei der Erhöhung des BaQ-Gehaltes von 1 auf 2 wurden in einigen Ansätzen mit A = K für die rundlichen Kristalle sauerstofffreie Verhältnisse von K : Ba : Nb/Ta : S = 1 : 1 : 1 : 4 gefunden. Von diesen Kristallen wurde versucht, eine Einkristallstrukturanalyse durchzuführen. Die Kristalle waren jedoch nur in einem Fall von ausreichender Qualität. Bei dieser neuen Verbindung handelt es sich um KBa₂NbS₄. In Tabelle 4.21 sind die Synthesebedingungen für diese Verbindung aufgeführt.

Tabelle 4.21 Syntheseparameter für BaKNbS₄.

Edukte	K ₂ S ₃ + BaS + Nb + S
Verhältnis	1 : 2 : 1 : 4
Temperaturprogramm	3d bei 500°C, mit 3°C/h auf 100°C, mit 12°C/h auf Raumtemperatur
Einwaage	310 mg
Farbe, Habitus	sehr luftempfindliche, kleine gelbliche Polyeder

Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, in welcher Raumgruppe die Verbindung kristallisiert. Aufgrund gleicher Auslöschungsbedingungen stehen zwei orthorhombische Raumgruppen zur Auswahl: Pna2₁ (nicht zentrosymmetrisch) und Pnma

(zentrosymmetrisch). Bei der Raumgruppe $Pna2_1$, abgekürzt mit **(A)**, konnte die absolute Struktur nicht bestimmt werden. Auch eine Zwillingsverfeinerung konnte dieses Problem nicht lösen. Die in diesem Kapitel diskutierten Abstände und Winkel für diese Raumgruppe sind daher fehlerbehaftet, da die Strukturverfeinerung nicht konvergierte.

Gegen die Raumgruppe $Pnma$, abgekürzt mit **(B)**, spricht, daß einige Schwefelatome ungewöhnlich hohe anisotrope Auslenkungsparameter aufweisen und die R-Werte etwas schlechter sind als bei der Raumgruppe $Pna2_1$. Allerdings ist letzteres auch durch die geringere Zahl der Parameter bedingt, da in $Pnma$ einige Schwefelatome spezielle Lagen einnehmen. Es wurde noch ein weiterer Kristall gemessen, bei dem sich die gleichen Probleme ergaben, der aber insgesamt zu besseren Gütefaktoren führte.

Ausgewählte kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse dieser zweiten Bestimmung sind in Tabelle 4.22 aufgeführt.

Tabelle 4.22 Einige kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $BaKNbS_4$ für die beiden möglichen Raumgruppen $Pna2_1$ **(A)** und $Pnma$ **(B)**. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Definitionen der Gütefaktoren finden sich im Anhang.

Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33) (A)	$Pnma$ (Nr.62) (B)
Kristallsystem	orthorhombisch	
a [Å]	27.506 (2)	27.505 (2)
b [Å]	12.4702 (7)	6.9807 (3)
c [Å]	6.9801 (4)	12.4708 (7)
V [Å ³]	2394.2(2)	2394.4(2)
Z	12	
Temperatur	200 K (-73°C)	
R _{int}	0.0382	0.0404
R1(F _o >4σ(F _o))	0.0442	0.0657
wR2 (alle Reflexe)	0.1516	0.1812
GOOF	1.031	1.077
Parameter	192	119

Weitere Angaben zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung, Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter, sowie Abstände und Winkel befinden sich im Anhang.

Die Summenformel von BaKNbS_4 läßt sich aus den in der Einleitung vorgestellten Verbindungen der allgemeinen Formel A_3MQ_4 ($\text{A} = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $\text{M} = \text{Nb, Ta}$; $\text{S} = \text{S, Se}$) [25-29] ableiten. Die Natriumverbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe Fdd2 [25], während alle Verbindungen der höheren Alkalimetalle in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma auftreten [25b, 26- 29]. Der formale Austausch zweier Kaliumkationen gegen ein Bariumkation sollte zu einer Strukturveränderung führen. Schon beim Vergleich der Gitterparameter wird deutlich, daß die Bariumverbindung nicht isotyp zu den bekannten Alkalimetallverbindungen ist. Diese ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$) weisen Gitterparameter von etwa 9, 10 und 9 Å mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle auf. Zudem gibt es nur je ein kristallographisch unabhängiges Niob- bzw. Tantalion, zwei Kaliumkationen und drei Chalkogenidionen, während in der hier vorgestellten Verbindung BaKNbS_4 jeweils drei, drei und zwölf (**A**) bzw. neun (**B**) sowie drei Bariumionen gefunden werden. Dennoch sind sich die Strukturen sehr ähnlich. Alle Verbindungen bestehen aus diskreten $[\text{MS}_4]^{3-}$ -Anionen, zwischen denen sich die Alkalikationen bzw. die Kalium- und Bariumkationen befinden. Im folgenden soll BaKNbS_4 mit K_3NbS_4 [26a] verglichen werden.

In Abbildung 4.27 sind die Packungsbilder von BaKNbS_4 für die beiden möglichen Raumgruppen und von K_3NbS_4 [26a] dargestellt. Für eine bessere Übersicht sind in allen Packungsbildern weitere Atome in der Elementarzelle weggelassen.

Beim Vergleich der Packungsbilder fällt auf, daß in der Bariumverbindung jeweils eine Nb–S-Bindung aller NbS_4 -Tetraeder parallel zur kristallographischen a-Achse ausgerichtet ist, während diese in K_3NbS_4 eher in $[101]$ -Richtung zeigen. In allen Strukturen bilden sowohl die NbS_4 -Tetraeder als auch die Kalium- und Bariumkationen (sofern vorhanden) jeweils Reihen parallel zur kristallographischen b- bzw. c-Achse.

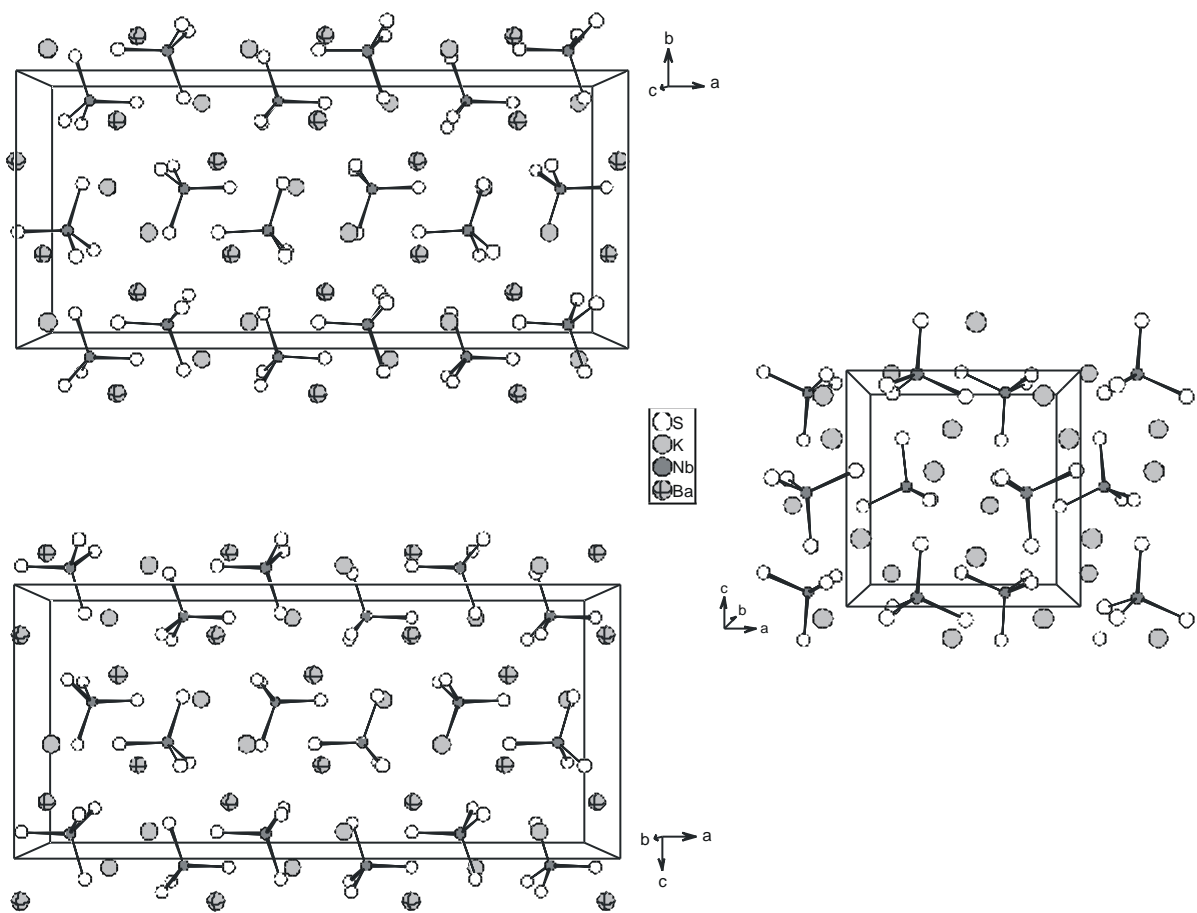


Abbildung 4.27 Packungsbilder der Verbindungen BaKNbS_4 und K_3NbS_4 [26a] mit Blick entlang der kristallographischen b- bzw. c-Achse. Links oben: BaKNbS_4 in $\text{Pna}2_1$ (**A**); links unten: BaKNbS_4 in Pnma (**B**); rechts: K_3NbS_4 .

Jeweils die gleich ausgerichteten NbS_4 -Tetraeder bilden dabei auch Reihen parallel zur kristallographischen a-Achse, wie in den Packungsbildern mit Blick parallel zur a-Achse deutlich wird (Abbildung 4.28). Da diese Blickrichtung in der Bariumverbindung in beiden Raumgruppen das gleiche Bild liefert, wird hier nur die Darstellung für Raumgruppe Pnma (**B**) gezeigt.

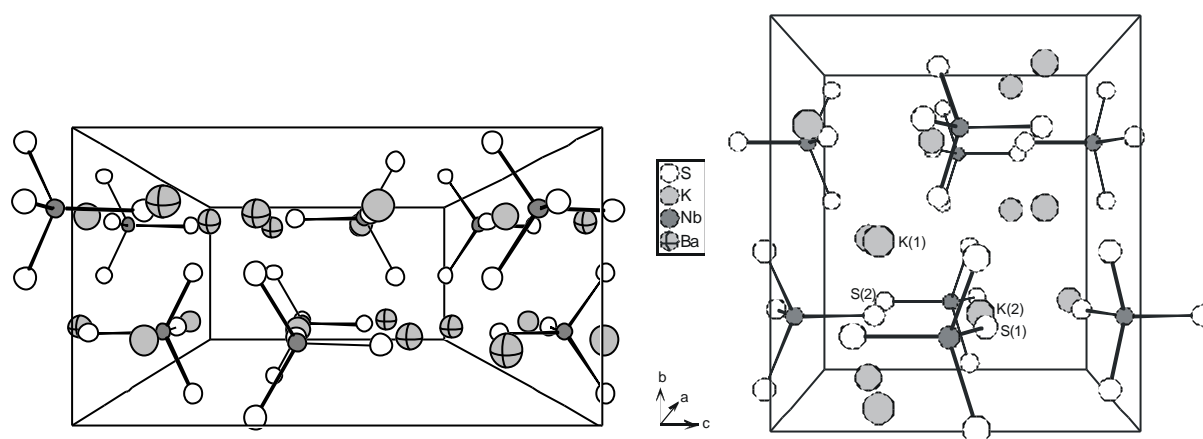


Abbildung 4.28 Packungsbilder der Verbindungen BaKNbS_4 und K_3NbS_4 [26a] mit Blick entlang der kristallographischen a-Achse: Links: BaKNbS_4 in Pnma (**B**); rechts: K_3NbS_4 .

In K_3NbS_4 sind die Tetraeder so angeordnet, daß die Schwefelatome S(2) von **allen** Tetraedern einen gemeinsamen Stapel parallel zur a-Achse bilden, während die Kaliumkationen K(2) so zwischen den Schwefelatomen S(1) liegen, daß sie mit diesen ebenfalls einen gemeinsamen Stapel in Richtung der a-Achse bilden. Alle K(1)-Atome sind hingegen in einem eigenen „zick-zack-förmigen Stapel“ parallel zur a-Achse angeordnet.

In der Bariumverbindung ergibt sich in beiden Raumgruppen entlang der a-Achse ein anderes Bild. Die Kaliumkationen sind stets zwischen den NbS_4 -Tetraedern parallel zur a-Achse lokalisiert. Dabei sind alle drei kristallographisch unabhängigen Kaliumionen immer abwechselnd angeordnet.

Die Bariumkationen sind in zwei nebeneinander liegenden separaten Stapeln angeordnet. In diesen beiden Barium-Stapeln sind ebenfalls jeweils alle drei kristallographisch unabhängigen Bariumkationen abwechselnd der Reihe nach angeordnet.

In K_3NbS_4 [26a] liegen die Nb–S-Abstände zwischen 2.242(8) und 2.258(8) Å. Die entsprechenden Abstände in BaKNbS_4 sind breiter gestreut (Tabelle 4.23). In (**A**) liegen sie zwischen 2.228(5) und 2.276(5) Å, in (**B**) zwischen 2.236(3) und 2.267(5) Å. Mit einem Durchschnitt von 2.253 bzw. 2.251 Å sind sie gut vergleichbar mit der Summe der Ionenradien [$r(\text{Nb}^{5+}) = 0.48 \text{ Å}$ (KZ = 4), $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ Å}$] [73]. Die S–Nb–S-Winkel nehmen Werte von 107.2(2) bis 112.1(2)° (**A**) bzw. 107.5(2) bis 110.6(2)° (**B**) an und liegen nahe dem idealen Tetraederwinkel von 109.47°. Sie sind gut ver-

gleichbar mit den S–Nb–S-Winkeln in K_3NbS_4 [26a], die zwischen $108.3(2)$ und $111.6(3)^\circ$ liegen.

Tabelle 4.23 Nb–S-Bindungslängen (Å) in $BaKNbS_4$ für die beiden möglichen Raumgruppen $Pna2_1$ (A) und $Pnma$ (B). Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Pna2 ₁ (A)		Pnma (B)	
Nb(1) - S(1)	2.257 (5)	Nb(1) - S(1)	2.255 (4)
Nb(1) - S(2)	2.276 (4)	Nb(1) - S(2)	2.258 (5)
Nb(1) - S(3)	2.240 (5)	Nb(1) - S(3)	2.241 (3) (2x)
Nb(1) - S(4)	2.246 (6)	Nb(2) - S(4)	2.265 (5)
Nb(2) - S(5)	2.265 (5)	Nb(2) - S(5)	2.266 (3)
Nb(2) - S(6)	2.276 (5)	Nb(2) - S(6)	2.236 (3) (2x)
Nb(2) - S(7)	2.228 (5)	Nb(3) - S(7)	2.259 (3)
Nb(2) - S(8)	2.238 (5)	Nb(3) - S(8)	2.267 (5)
Nb(3) - S(9)	2.253 (4)	Nb(2) - S(9)	2.245 (3) (2x)
Nb(3) - S(10)	2.257 (5)		
Nb(3) - S(11)	2.241 (5)		
Nb(3) - S(12)	2.262 (5)		

In K_3NbS_4 [26a] sind die zwei unabhängigen Kaliumkationen jeweils von sieben Sulfidionen in Form unregelmäßiger Polyeder umgeben. Die K–S-Abstände liegen zwischen $3.076(10)$ und $3.604(7)$ Å (Durchschnitt 3.337 Å). K(1) ist über die Sulfidionen mit vier und K(2) mit fünf verschiedenen $[NbS_4]^{3-}$ -Anionen verknüpft. In $BaKNbS_4$ in (A) sind alle drei Kaliumkationen mit einem „cut off“ von 4 Å von neun Sulfidionen in Abständen von $3.178(6)$ bis $3.966(10)$ Å umgeben. Die mittleren K–S-Abstände betragen 3.534 Å für K(1), 3.571 Å für K(2) und 3.552 Å für K(3) (Tabelle 4.24). Hier verknüpfen alle Kaliumkationen jeweils fünf verschiedene $[NbS_4]^{3-}$ -Anionen. In (B) sind alle drei Kaliumkationen mit einem „cut off“ von 4 Å von zehn Sulfidionen umgeben, die auch jeweils zu fünf verschiedenen $[NbS_4]^{3-}$ -Anionen gehören. Die K–S-Abstände reichen hier von $3.177(6)$ bis $4.000(6)$ Å mit mittleren Abständen von 3.617 Å (K(1) und K(3)) und 3.615 Å (K(2)) Å. In der Bariumverbindung sind die K–S-Abstände demnach durchschnittlich um etwa 0.2 bis 0.3 Å höher als in K_3NbS_4 [26a].

Tabelle 4.24 Mittlere K–S- und Ba–S-Abstände (Å) in BaKNbS₄.
Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	Pna2₁ (A)	Pnma (B)
<K(1) – S>	3.534	3.617
<K(2) – S>	3.571	3.615
<K(3) – S>	3.552	3.617
<Ba(1) – S>	3.331	3.329
<Ba(2) – S>	3.330	3.330
<Ba(3) – S>	3.316	3.329

In beiden möglichen Raumgruppen sind die Bariumkationen von je neun Schwefelionen umgeben, welche zu jeweils sechs verschiedenen [NbS₄]³⁻-Anionen gehören. In **(A)** nehmen die Ba–S-Abstände Werte zwischen 3.185(5) bis 3.894(7) Å (Durchschnitt 3.326 Å) an, während für **(B)** Werte von 3.193(5) bis 3.687(2) Å (Durchschnitt 3.329 Å) gefunden werden. Diese Werte sind vergleichbar mit denen in BaTaS₃, BaVS₃ oder Ba₃Ta₂S₈. Die mittleren Ba–S-Abstände liegen dort jeweils bei 3.4485 (BaTaS₃ [30b]), 3.390 (BaVS₃ [30c]) und 3.389 Å (Ba₃Ta₂S₈ [40]).

4.6 Versuche zur Darstellung von Polyseleniden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch versucht ternäre Tantal-Polyselenide und gemischte Polysulfid-Selenide darzustellen. Zur Darstellung reiner Selenide wurde versucht, die Darstellungsmethoden für Sulfide auf Selenide zu übertragen. Die Darstellung gemischter Sulfide-Selenide wurde über zwei verschiedene Wege probiert:

Zum einen wurden Ansätze wie für Sulfide mit zusätzlichem Selen versetzt. Die zweite Methode bestand darin, bereits dargestellte kristalline Sulfide als Edukte mit einem Polyselenid umzusetzen (Austauschversuche).

Bei der Reaktion von K_2Se_3 , Tantal und Selen im Verhältnis 2:1:4 konnte bei 450°C das neue Kaliumtantalpolysulfid $K_{12}Ta_6Se_{35}$ dargestellt werden, das isostrukturell zu den in der Einleitung vorgestellten Niobverbindungen $A_{12}Nb_6Se_{35}$ ($A = K, Rb$) [46, 52] ist. Da kurz zuvor bereits die Darstellung und Kristallstruktur von $K_{12}Ta_6Se_{35}$ von Tougait und Ibers veröffentlicht worden ist [53], wurden lediglich die Gitterparameter ermittelt, die sich mit den Daten in [53] deckten. $K_{12}Ta_6Se_{35}$ konnte auch aus der gleichen Reaktionsmischung nach Temperung bei 800°C dargestellt werden.

Mit dem Eduktverhältnis 3:1:4 wurde die bekannte Verbindung K_3TaSe_4 [26a] (s. Einleitung) dargestellt. Versuche zur Darstellung von $Rb_{12}Ta_6Se_{35}$ und $Rb_6Ta_4Se_{22}$ wurden analog zur Darstellung der entsprechenden Niobverbindungen durchgeführt, brachten jedoch keinen Erfolg. Im reflexarmen Röntgendiffraktogramm der pulverförmigen Produkte wurde jeweils als Hauptphase Selen identifiziert. Weitere Reflexe konnten keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden.

Die Darstellungsmethode für triklines $K_4Ta_2S_{11}$ [44b] wurde auf die Synthese von Seleniden übertragen: K_2Se_3 , Ta und Se wurden im molaren Verhältnis 1.3:1:5.6 umgesetzt. Bei einer Temperatur von 400°C (Temperdauer 5d, Ablühlen mit 3°C) wurde ein dunkles Pulver erhalten, in dem ebenfalls nur Selen identifiziert werden konnte. Bei Erhöhung der Temperatur auf 450°C bildeten sich dunkle, glänzende plättchenförmige Kristalle, deren Zusammensetzung (EDX-Analyse) ein Verhältnis von K:Ta:Se von etwa 4:2:11 ergab. Auch das Pulverdiffraktogramm wies eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von triklinem $K_4Ta_2S_{11}$ auf. Die Qualität der Kristalle war jedoch für eine Einkristallstrukturbestimmung nicht ausreichend.

Auffällig bei den Versuchen war, daß sich bei der Aufarbeitung der überwiegende Teil des Materials in DMF gelöst hat, was darauf hindeutet, daß noch viel Alkalipolyselenid vorhanden war. Auch die Tatsache, daß als Hauptphase Selen gefunden wurde, ist ein Hinweis darauf, daß die Edukte nur wenig oder gar nicht miteinander reagiert haben.

Bei den Versuchen mit Sulfid-Selen-Mischungen wurden die schon bekannten Polysulfide wie z.B. triklines $K_4Ta_2S_{11}$ [44b] erhalten. Der Austausch einiger Schwefelatome gegen Selenatome sollte sich im Pulverdiffraktogramm durch leichte Verschiebung und Aufspaltung der Reflexe bemerkbar machen. Dies konnte allerdings nicht beobachtet werden. Eine EDX-Analyse der Kristalle ergab, daß kein Selen vorhanden ist.

Die Umsetzung der Polysulfide $t\text{-}K_4Ta_2S_{11}$, $Rb_6Ta_4S_{22}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$ mit A_2Se_3 ($A = K$ bzw. Rb) führte nicht zur Bildung gemischter Sulfid-Selenid-Verbindungen. Es wurde jeweils soviel A_2Se_3 zugegeben, daß in etwa gleich viele Selenatome wie Sulfidatome vorhanden waren. Die Versuche wurden bei 350, 400 oder 450°C durchgeführt. Die Temperdauer betrug 4-5d, die Abkühlrate 3°C/h.

Die dunklen, pulverförmigen Produkte der Austauschversuche mit $t\text{-}K_4Ta_2S_{11}$ konnten nicht identifiziert werden, da sie bis auf wenige Reflexe, die nicht zugeordnet werden konnten, röntgenamorph waren. Mit einer Mischung aus einem Teil $t\text{-}K_4Ta_2S_{11}$ und vier Teilen K_2Se_3 wurde neben dem Ampullenversuch auch eine DSC-Untersuchung durchgeführt (Abbildung 4.29).

Beim Aufheizen wurde ein schwaches und breites exothermes Signal bei etwa 52°C und ein schärferes exothermes Signal bei etwa 83°C beobachtet, dem zwei endotherme Ereignisse bei etwa 186 und 202°C folgten. Beim Abkühlen wurde nur ein relativ scharfes exothermes Signal bei 159°C gefunden, das einem Erstarrungsvorgang zuzuordnen ist (jeweils Onset-Temperaturen). Weder der Schmelzpunkt von K_2Se_3 , der in einer separaten DSC-Untersuchung bei etwa 420°C beobachtet wurde, noch der Schmelzpunkt von $t\text{-}K_4Ta_2S_{11}$, der bei etwa 460°C liegt [82], konnten in der DSC-Kurve beobachtet werden. Demnach muß bereits vor dem Schmelzen der reinen Edukte eine Reaktion stattgefunden haben. Ob dies bei der niedrigen Temperatur von 83°C erfolgte, ist zwar unwahrscheinlich, aber nicht auszuschließen. Das an

schließlich von der Probe aufgenommene Pulverdiffraktogramm ist sehr linienreich, und es konnte keine Zuordnung zu einer bekannten Phase getroffen werden.

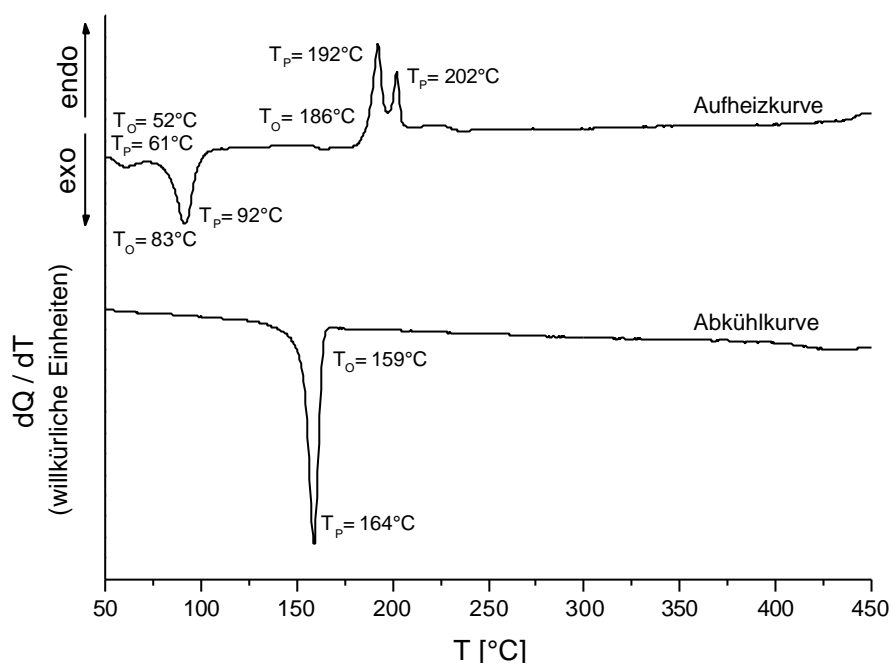


Abbildung 4.29 DSC-Kurven von einer Mischung aus $t\text{-K}_4\text{Ta}_2\text{S}_{11}$ und K_2Se_3 (1:4) mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_O = Onset-Temperatur; T_P = Peak-Temperatur).

In den hellbräunlichen pulverförmigen Produkten der Versuche mit Rubidiumverbindungen wurde ausnahmslos das Oxid $\text{Rb}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{27}$ im Pulverdiffraktogramm neben einigen wenig intensiven Reflexen unbekannter Phasen identifiziert. Die eingesetzten Rubidiumverbindungen können als Sauerstoffquelle sicher ausgeschlossen werden, da ihre Reinheit kurz zuvor durch Pulverdiffraktometrie bestätigt wurde. Wenn die Edukte partiell oxidiert vorgelegen haben, sollte es sich nur um eine sehr dünne Oxidschicht gehandelt haben. Die Menge an Sauerstoff würde jedoch nicht zur Bildung von $\text{Rb}_4\text{Ta}_{10}\text{O}_{27}$ ausreichen. Ob das verwendete Rb_2Se_3 den Sauerstoff lieferte, konnte nicht geklärt werden. Bei anderen Umsetzungen mit diesem Rb_2Se_3 wurden jedoch keine Oxide erhalten. Mit einer Mischung aus einem Teil $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ und neun Teilen Rb_2Se_3 wurde neben dem Ampullenversuch auch eine DSC-Untersuchung durchgeführt (Abbildung 4.30).

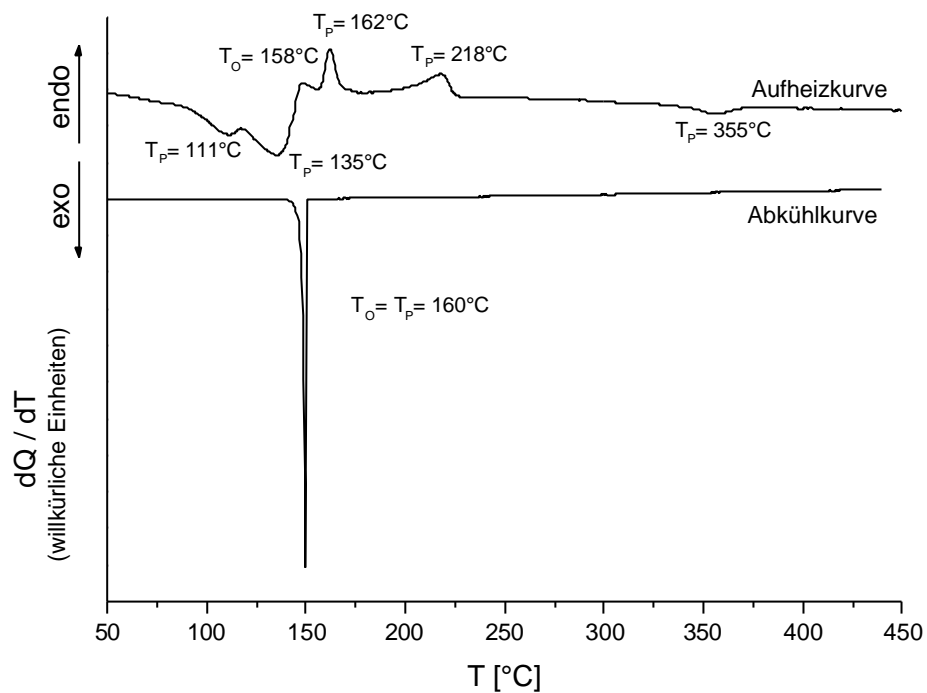


Abbildung 4.30 DSC-Kurven von einer Mischung aus $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ und Rb_2Se_3 (1:9) mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_O = Onset-Temperatur; T_P = Peak-Temperatur).

Beim Aufheizen wurden zwei dicht aufeinanderfolgende und sehr breite exotherme Signale beobachtet, von denen die Onset-Temperaturen nicht bestimmt werden konnten. Die Peak-Temperaturen betragen jeweils 111 und 135°C . Kurz nach dem Anstieg der Grundlinie wurde ein endothermes Signal bei etwa 158°C beobachtet, dem ein breites Signal endothermes mit einer Maximaltemperatur von etwa 218°C folgte, welches dem Schmelzen von Selen zugeordnet werden kann. Bei etwa 355°C wurde ein schwaches, breites exothermes Signal gefunden. Beim Abkühlen wurde nur ein scharfes exothermes Signal bei 160°C beobachtet, das einen Erstarrungsvorgang zugeordnet werden kann. Da offensichtlich Selen beim Erhitzen geschmolzen ist, muß sich Rb_2Se_3 schon vorher zersetzt oder mit dem $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ reagiert haben, was vermutlich durch die exothermen Signale beim Aufheizen angezeigt wird. Der thermische Abbau von $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ zu $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ (vgl. Kapitel 4.3) konnte nicht beobachtet werden, was ebenfalls für eine Reaktion zwischen den Edukten spricht. Im Pulverdiffraktogramm der Probe konnte keine bekannte Phase identifiziert werden.

4.6.1 Thermische Untersuchung von $K_{12}Ta_6Se_{35}$

Die thermische Stabilität von $K_{12}Ta_6Se_{35}$ wurde mit Hilfe DSC untersucht. In Abbildung 4.31 sind die erste Aufheiz- und die erste Abkühlkurve dargestellt. In einem zweiten und dritten Durchgang wurden die thermischen Signale bei den jeweils gleichen Temperaturen beobachtet.

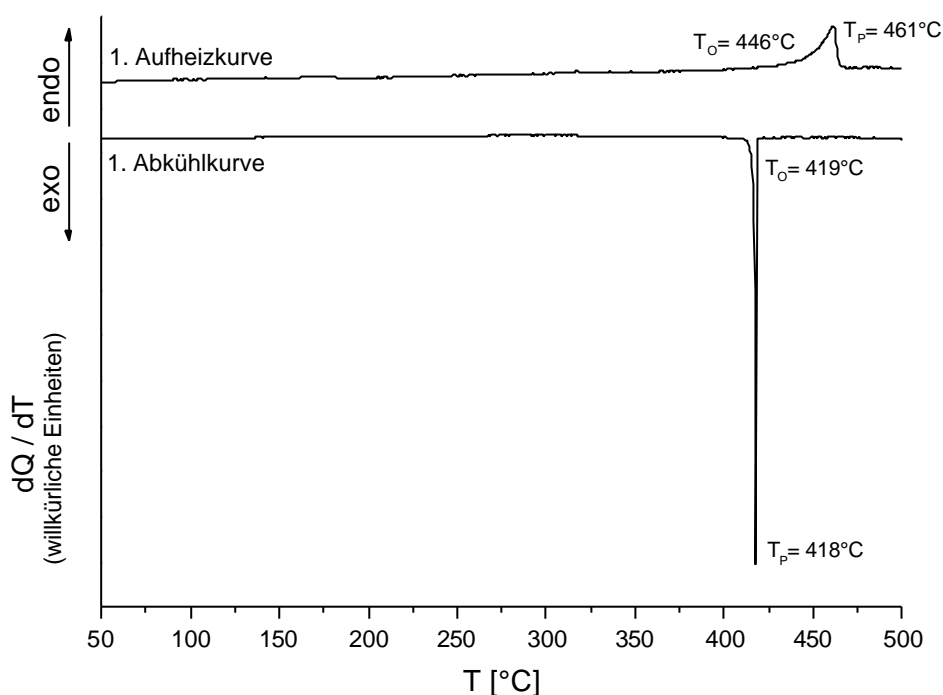


Abbildung 4.31 DSC-Kurven von $K_{12}Ta_6Se_{35}$ mit Temperaturangaben für thermische Ereignisse (T_0 = Onset-Temperatur; T_P = Peak-Temperatur).

Beim Aufheizen wird nur ein endothermisches Signal bei 446°C beobachtet, beim Abkühlen tritt ein exothermes Signal bei 419°C auf. Dies deutet auf ein Schmelzen und Erstarren der Probe hin, zumal das anschließend aufgenommene Pulverdiffraktogramm identisch mit dem von $K_{12}Ta_6Se_{35}$ ist. Daß eine Verbindung mit langen Polychalkogenidfragmenten schmilzt ohne sich zuvor zu zersetzen ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Außerdem weist der endotherme Peak beim Aufheizen eine für Schmelzvorgänge eher untypische Form auf.

Es konnte aber bewiesen werden, daß $K_{12}Ta_6Se_{35}$ auch bei einer Temperatur von 800°C noch stabil ist. Dazu wurde ein Teil der Probe in eine Quarzampulle eingeschmolzen und 4 Tage bei 800°C getempert. Die Probe wurde anschließend in Eis-

wasser abgeschreckt und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Da die Probe jedoch nach dem Abschrecken röntgenamorph war, wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen. Dieses war identisch mit dem, das zuvor von $K_{12}Ta_6Se_{35}$ aufgenommen wurde (Abbildung 4.32). Die Raman-Spektren sind sehr gut mit denen von $K_{12}Nb_6Se_{35}$ und $Rb_{12}Nb_6Se_{35}$ vergleichbar [46].

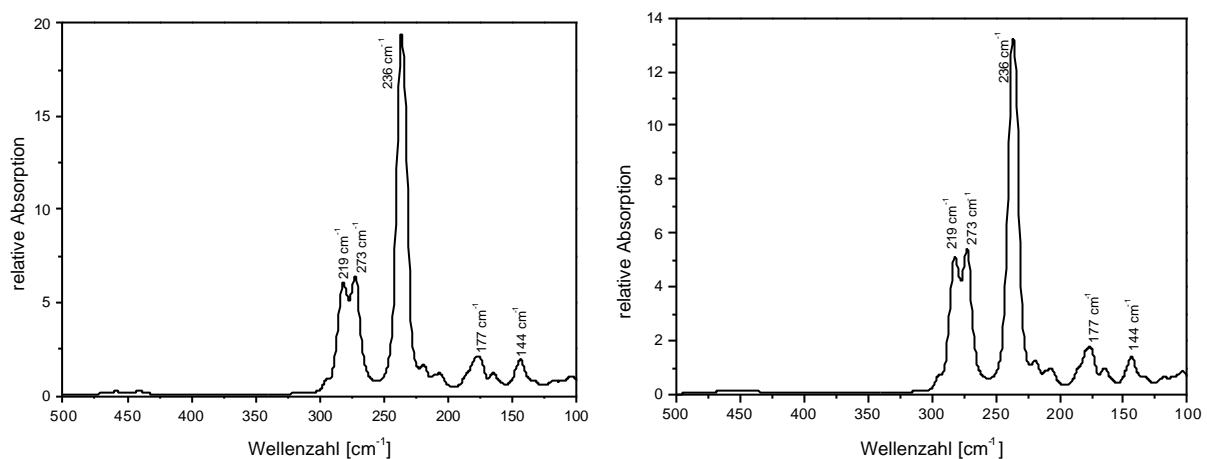


Abbildung 4.32 Raman-Spektren von $K_{12}Ta_6Se_{35}$ mit den Wellenzahlen für die beobachteten Absorptionen. Links: $K_{12}Ta_6Se_{35}$, rechts: $K_{12}Ta_6Se_{35}$ nach Temperung bei $800^\circ C$.

Ein Teil der getemperten Probe wurde abermals einer DSC-Untersuchung unterzogen. In allen Aufheizzyklen konnte nur ein endothermes Signal bei etwa $220^\circ C$ beobachtet werden, das dem Schmelzen von Selen zugeordnet werden kann. Im Pulverdiffraktogramm diese Probe konnte nur Selen identifiziert werden. Der hohe Untergrund läßt jedoch noch auf weitere, röntgenamorphe Phasen schließen. Daß beim 1. Aufheizen der getemperten Probe schon Selen vorhanden war, kann nur damit erklärt werden, daß sich bei $800^\circ C$ schon eine gewisse Menge Selen gebildet hatte.

Ob sich $K_{12}Ta_6Se_{35}$ beim Erhitzen zersetzt oder ob das beschriebene endotherme Signal in der ersten DSC-Kurve tatsächlich einem Schmelzvorgang entspricht, konnte nicht eindeutig geklärt werden.

Es wurde auch versucht, mit Hilfe der Hochtemperaturkammer am D5000 temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme aufzunehmen. Die Probe wurde jedoch ähnlich wie $Rb_6Ta_4S_{25}$ oxidiert (vgl. Kapitel 4.3).

5 Zusammenfassung

Durch Reaktion von Niob bzw. Tantal in Alkalipolychalkogenidschmelzen gelang es insgesamt sieben neue Verbindungen darzustellen und zu charakterisieren. Die Ergebnisse wurden in verschiedenen Zeitschriften veröffentlicht (siehe Anhang).

Durch Reaktion von Niob- bzw. Tantalpulver mit A_2S_3 ($A = K, Rb, Cs$) und Schwefel wurden fünf neue Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_6M_4S_{22}$ ($A = K$ für $M = Nb$ und K, Rb, Cs für $M = Ta$), sowie die Verbindungen $Rb_6Nb_4S_{25}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$ dargestellt (Tabelle 5.1). Alle Verbindungen traten in Form orange-roter polyederförmiger Kristalle auf. Die Darstellung von $Rb_6Nb_4S_{25}$ wurde in der Literatur bereits vorgestellt. Die Verbindung wurde im Rahmen dieser Arbeit präpariert, um Einkristallstrukturdaten zu erhalten und um ihr thermisches Verhalten zu untersuchen.

Das gemeinsame Strukturmerkmal dieser Niob- bzw. Tantal-Polychalkogenide ist eine **M_2Q_{11} -Einheit**. Dieser M_2Q_{11} -„Baustein“ besteht aus zwei flächenverknüpften pentagonalen MQ_7 -Bipyramiden. In jeder MQ_7 -Bipyramide findet sich eine kurze axiale Metall-Chalkogen-Doppelbindung, der gegenüber sich stets eine sehr lange axiale M-Q-Bindung befindet, die nur eine schwache Wechselwirkung darstellt. Die pentagonalen Ebenen werden aus Q^{2-} - und Q_2^{2-} -Anionen gebildet.

Die Strukturen der Verbindungen $A_6M_4S_{22}$ ($A = K, Rb, Cs$ für $M = Nb, Ta$) werden aus diskreten $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen und Alkalikationen gebildet. Die dimeren $[M_4S_{22}]^{6-}$ -Anionen entstehen jeweils durch direkte Eckenverknüpfung zweier M_2S_{11} -Bausteine über terminale Sulfidliganden.

Die Kaliumverbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $C2/c$, von $K_6Ta_4S_{22}$ wurde auch eine zweite Modifikation in der Raumgruppe $P2_1/c$ (II) dargestellt (Tabelle 5.1). Beim Erhitzen der zweiten Modifikation wird die Verbindung in $C2/c$ (I) aus der Schmelze gebildet.

Tabelle 5.1 Ausgewählte kristallographische Daten von $A_6M_4S_{22}$
(A = K für M = Nb und K, Rb, Cs für M = Ta) und $Rb_6M_4S_{25}$ (M = Nb, Ta).

Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	Raumgruppe	Gitterparameter	
$K_6Nb_4S_{22}$	monoklin C2/c Z = 4	a = 35.634 (2) Å b = 7.8448 (4) Å c = 12.1505 (5) Å	$\beta = 100.853 (5)^\circ$ V = 3335.8 (3) Å ³
$K_6Ta_4S_{22}$ (I)	monoklin C2/c Z = 4	a = 35.563 (7) Å b = 7.836 (2) Å c = 12.139 (2) Å	$\beta = 100.56 (3)^\circ$ V = 3325.5 (2) Å ³
$K_6Ta_4S_{22}$ (II)	monoklin P2 ₁ /c Z = 2	a = 7.5835 (6) Å b = 8.7115 (5) Å c = 24.4209 (2) Å	$\beta = 98.733 (9)^\circ$ V = 1594.6 (2) Å ³
$Rb_6Ta_4S_{22}$	monoklin P2 ₁ /c Z = 2	a = 11.8253 (9) Å b = 7.9665 (4) Å c = 19.174 (2) Å	$\beta = 104.215 (9)^\circ$ V = 1751.0 (2) Å ³
$Cs_6Ta_4S_{22}$	monoklin P2 ₁ /c Z = 2	a = 12.125 (1) Å b = 8.1320 (5) Å c = 19.519 (2) Å	$\beta = 103.230 (9)^\circ$ V = 1873.6 (3) Å ³
$Rb_6Nb_4S_{25}$	monoklin C2/c Z = 4	a = 36.868 (7) Å b = 8.119 (2) Å c = 12.515 (3) Å	$\beta = 98.36 (9)^\circ$ V = 3706.1 (13) Å ³
$Rb_6Ta_4S_{25}$	monoklin C2/c Z = 4	a = 36.943 (2) Å b = 8.1028 (3) Å c = 12.6415 (8) Å	$\beta = 98.858 (7)^\circ$ V = 3739.0 (4) Å ³

Die Rubidium- und Cäsiumverbindungen sind untereinander isotyp (Raumgruppe P2₁/c), aber nicht isotyp zu den Kaliumverbindungen. Da die Unterschiede zwischen den Anionen in den verschiedenen Verbindungen sehr klein sind, muß die Größe der Kationen für die Ausbildung der unterschiedlichen Strukturen verantwortlich sein.

Die Verbindungen $Rb_6Nb_4S_{25}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$ sind isotyp zueinander und kristallisieren in der Raumgruppe C2/c. In der Struktur liegen diskrete $[M_4S_{25}]^{6-}$ -Anionen und Rubidiumkationen vor. Die dimeren $[M_4S_{25}]^{6-}$ -Anionen werden aus je zwei M_2Q_{11} -

Einheiten gebildet, die über ein zusätzliches S_3^{2-} -Fragment verknüpft sind. Beide Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen bei etwa 400°C zur jeweiligen Verbindung $Rb_6M_4S_{22}$.

$K_6Ta_4S_{22}$ (II), $Rb_6Ta_4S_{22}$ und $Rb_6Ta_4S_{25}$ wurden spektroskopisch charakterisiert. Die Schwingungen der kurzen Ta=S-Bindungen in diesen Verbindungen werden im Bereich zwischen 430 und 460 cm^{-1} gefunden. Die optischen Bandlücken wurden zu 2.21 ($K_6Ta_4S_{22}$ (II)), 2.22 ($Rb_6Ta_4S_{22}$) und 2.35 eV ($Rb_6Ta_4S_{25}$) ermittelt und stehen im Einklang mit der orange-roten Farbe der Kristalle.

Neben diesen ternären Polysulfiden wurde das neue quaternäre Niobsulfid $BaKNbS_4$ dargestellt. Aufgrund gleicher Auslöschungsbedingungen konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die Verbindung in der Raumgruppe $Pna2_1$ oder $Pnma$ kristallisiert. Die Struktur besteht aus diskreten NbS_4 -Tetraedern und Barium- und Kaliumkationen.

Versuche zur Darstellung ternärer Tantal-Polyselenide und gemischter Polysulfid-Selenide führten zu keiner neuen Verbindung. $K_{12}Ta_6Se_{35}$ [53] wurde dargestellt, um thermische Untersuchungen durchzuführen. Es konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob $K_{12}Ta_6Se_{35}$ beim Erhitzen schmilzt oder sich zersetzt.

6 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse belegen, daß Reaktionen in Alkalipolychalkogenidschmelzen eine wichtige Synthesemethode in der anorganischen Festkörperchemie darstellen.

Durch Variation der Synthesebedingungen konnten die erfolgreichen Arbeiten im System A/Nb/S ($A = \text{K, Rb, Cs}$) bis auf wenige Ausnahmen auf das A/Ta/S-System ausgedehnt werden. Durch weitere systematische Untersuchungen sollten auch die noch fehlenden Tantalverbindungen oder neue Niobverbindungen darstellbar sein. Die beobachtete Dimorphie von $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$ läßt erwarten, daß in diesen Systemen eine noch größere strukturelle Vielfalt vorhanden ist als bisher angenommen.

Die durchgeführten DSC-Untersuchungen im System A/M/Se ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Nb, Ta}$) bieten erste Ansätze zur Darstellung von Niob- und Tantalpolyseleniden. Auf diesem Gebiet sind weitere umfangreiche Untersuchungen nötig.

Einen neuen Weg zur Darstellung von Polychalkogeniden weisen die in dieser Arbeit durchgeführten thermischen Abbaureaktionen chalkogenidreicher zu chalkogenidärmeren Verbindungen.

Erste Versuche zur Kombination von Alkali- mit Erdalkalimetallen in den Synthesen haben bisher zwar noch zu keinem **Poly**chalkogenid geführt, sollten aber dennoch weiter ausgedehnt werden. Dies könnte wichtige Hinweise auf Einflüsse der Kationen bei der Bildung verschiedener Anionenteilstrukturen geben.

Darüber hinaus sollte versucht werden Vanadium einzusetzen, da die Elemente der 5. Nebengruppe eine große Ähnlichkeit bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften aufweisen.

Der Charakterisierung der physikalischer Eigenschaften sollte ein besonderer Stellenwert zukommen, um Informationen über den Einfluß unterschiedlicher Substituenten und deren Konzentration sowie der Kettenlänge polymerer Verbindungen auf die Eigenschaften zu erhalten.

Publikationen

Synthesis and Crystal Structure of $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$: The First Tantalum Polysulfide Composed of the Dimeric Complex Anion $[\text{Ta}_4\text{S}_{22}]^{6-}$

P. Stoll, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch

Z. Anorg. Allg. Chem. **626** (2000) 959-962

Synthesis, Crystal Structure and Optical Properties of the new tantalum polysulfide $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$ and its thermal degradation to $\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$

P. Stoll, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch

Solid State Sci. **2** (2000) 563-568

$\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$

P. Stoll, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch

Acta Cryst., **C56** (2000) e368-e369

Syntheses and Crystal Structures of a New Niobium Polysulfide $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$ and two New Dimorphic Tantalum Polysulfides $\text{K}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$

P. Stoll, C. Näther, W. Bensch

Z. Anorg. Allg. Chem., eingereicht

Meßprotokolle, Atomkoordinaten, Auslenkungs- und Geometrieparameter

Einkristallstrukturbestimmung von Hexakalium-Tetranioob-Docosasulfid

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Hexakalium-Tetranioob-Docosasulfid
Formel:	$K_6Nb_4S_{22}$
Kristall-Farbe, - Habitus:	rot-orange gefärbte Polyeder
Kristallformat:	0.30 mm · 0.05 mm · 0.09 mm
Molekulargewicht:	1311.56 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15
Berechnete Dichte:	2.612 g/cm ³
F(000):	2520
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5.3^\circ \leq 2\theta \leq 56.2$
	a = 35.6340(16) Å $\alpha = 90.0^\circ$
	b = 7.8448 (4) Å $\beta = 100.853 (5)^\circ$
	c = 12.1505 (5) Å $\gamma = 90.0^\circ$
	V = 3335.8(3) Å ³
	Z = 4

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	200 K
Messbereich:	$5.3^\circ \leq 2\theta \leq 56.2^\circ$ -46 $\leq h \leq$ 46 -10 $\leq k \leq$ 10 -16 $\leq l \leq$ 16
Messbereich in Phi:	0-200° (250 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	19 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	8000 Reflexe
Mosaikbreite:	0.008
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	16114 gemessene Reflexe
	643 systematische ausgelöschte Reflexe
	4047 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	4047 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet
	3357 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	19.84
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0561$
Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.6518/ min.T = 0.5194, $\mu = 3.47 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 K-, 2 Nb-, 11 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 146 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	27.7
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00135$ (13)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0728 \cdot P)^2 + 10.14 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 1.00 / Min.: -1.10 $e/\text{\AA}^3$
R1 für 3357 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0418
R1 für alle 4047 Reflexe	= 0.0526
wR2 für 3357 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1090
wR2 für alle 4047 Reflexe	= 0.1157
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.054
Restraint GoF (Alle R.)	= 1.054
Restraints	0

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Nb(1)	5822 (1)	7016 (1)	4259 (1)	16 (1)
Nb(2)	6775 (1)	7151 (1)	5820 (1)	15 (1)
S(1)	5449 (1)	4875 (2)	3507 (1)	23 (1)
S(2)	5383 (1)	9427 (2)	4270 (1)	28 (1)
S(3)	5498 (1)	8050 (2)	5760 (1)	28 (1)
S(4)	6055 (1)	8292 (2)	2688 (1)	20 (1)
S(5)	6401 (1)	6402 (2)	3539 (1)	17 (1)
S(6)	6191 (1)	5422 (2)	5959 (1)	19 (1)
S(7)	6643 (1)	4057 (2)	5541 (1)	22 (1)
S(8)	6321 (1)	9526 (2)	5515 (1)	19 (1)
S(9)	6836 (1)	9929 (2)	4980 (1)	19 (1)
S(10)	7029 (1)	7364 (2)	7620 (1)	25 (1)
S(11)	7344 (1)	6363 (2)	5018 (1)	19 (1)
K(1)	4667 (1)	6860 (2)	4089 (1)	33 (1)
K(2)	7087 (1)	8448 (2)	2569 (1)	27 (1)
K(3)	6169 (1)	12244 (1)	3287 (1)	26 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb(1)	14 (1)	18 (1)	15 (1)	1 (1)	2 (1)	0 (1)
Nb(2)	14 (1)	16 (1)	14 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)
S(1)	20 (1)	25 (1)	24 (1)	-1 (1)	1 (1)	-6 (1)
S(2)	20 (1)	27 (1)	36 (1)	-1 (1)	4 (1)	7 (1)
S(3)	22 (1)	39 (1)	25 (1)	-6 (1)	8 (1)	2 (1)
S(4)	23 (1)	20 (1)	17 (1)	2 (1)	2 (1)	-1 (1)
S(5)	17 (1)	18 (1)	16 (1)	-3 (1)	4 (1)	0 (1)
S(6)	18 (1)	21 (1)	17 (1)	4 (1)	3 (1)	-1 (1)
S(7)	24 (1)	16 (1)	23 (1)	1 (1)	0 (1)	2 (1)
S(8)	17 (1)	20 (1)	19 (1)	-3 (1)	4 (1)	3 (1)
S(9)	20 (1)	16 (1)	20 (1)	0 (1)	6 (1)	-1 (1)
S(10)	24 (1)	31 (1)	18 (1)	-3 (1)	1 (1)	2 (1)
S(11)	15 (1)	19 (1)	23 (1)	-1 (1)	4 (1)	1 (1)
K(1)	22 (1)	46 (1)	30 (1)	8 (1)	1 (1)	-3 (1)
K(2)	26 (1)	31 (1)	23 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)
K(3)	33 (1)	20 (1)	25 (1)	0 (1)	3 (1)	2 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter**Bindungsabstände [\AA]**

Nb(1) - S(1)	2.2280 (13)	Nb(1) - S(2)	2.4552 (14)
Nb(1) - S(3)	2.4704 (14)	Nb(1) - S(4)	2.4362 (13)
Nb(1) - S(5)	2.4362 (12)	Nb(1) - S(6)	2.5570 (12)
Nb(1) - S(8)	2.8888 (13)	Nb(2) - S(5)	2.9000 (12)
Nb(2) - S(6)	2.5151 (13)	Nb(2) - S(7)	2.4832 (13)
Nb(2) - S(8)	2.4499 (12)	Nb(2) - S(9)	2.4342 (12)
Nb(2) - S(10)	2.2106 (13)	Nb(2) - S(11)	2.4899 (13)
S(2) - S(3)	2.082 (2)	S(4) - S(5)	2.0759 (17)
S(6) - S(7)	2.0739 (18)	S(8) - S(9)	2.0841 (17)
S(11) - S(11)	2.105 (2)		
K(1) - S(1)	3.3184 (19)	K(1) - S(1)	3.4720 (19)
K(1) - S(1)	3.3789 (19)	K(1) - S(2)	3.553 (2)
K(1) - S(2)	3.223 (2)	K(1) - S(3)	3.3906 (19)
K(1) - S(3)	3.907 (2)	K(1) - S(4)	3.2324 (18)
K(1) - S(6)	3.5350 (18)	K(2) - S(4)	3.7123 (18)
K(2) - S(5)	3.3229 (17)	K(2) - S(7)	3.3126 (17)
K(2) - S(8)	3.6947 (17)	K(2) - S(9)	3.3555 (16)
K(2) - S(9)	3.4241 (17)	K(2) - S(10)	3.2934 (19)
K(2) - S(10)	3.2629 (18)	K(2) - S(11)	3.3680 (17)
K(2) - S(11)	3.2381 (17)	K(3) - S(1)	3.3438 (19)
K(3) - S(2)	3.9272 (20)	K(3) - S(3)	3.5257 (19)
K(3) - S(4)	3.1931 (17)	K(3) - S(5)	3.3646 (16)
K(3) - S(6)	3.3829 (17)	K(3) - S(7)	3.2602 (17)
K(3) - S(8)	3.7747 (17)	K(3) - S(8)	3.4081 (17)
K(3) - S(9)	3.3661 (17)	K(3) - S(10)	3.3275 (19)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Nb(1) - S(2)	104.57 (5)	S(1) - Nb(1) - S(3)	103.02 (5)
S(1) - Nb(1) - S(4)	104.66 (5)	S(1) - Nb(1) - S(5)	100.58 (5)
S(1) - Nb(1) - S(6)	97.99 (5)	S(1) - Nb(1) - S(8)	172.17 (5)
S(2) - Nb(1) - S(3)	50.00 (5)	S(2) - Nb(1) - S(4)	89.94 (5)
S(2) - Nb(1) - S(5)	137.51 (5)	S(2) - Nb(1) - S(6)	127.16 (5)
S(2) - Nb(1) - S(8)	78.55 (4)	S(3) - Nb(1) - S(4)	135.96 (5)
S(3) - Nb(1) - S(5)	150.97 (5)	S(3) - Nb(1) - S(6)	78.76 (5)
S(3) - Nb(1) - S(8)	73.29 (4)	S(4) - Nb(1) - S(5)	50.43 (4)
S(4) - Nb(1) - S(6)	129.38 (4)	S(4) - Nb(1) - S(8)	82.37 (4)
S(5) - Nb(1) - S(6)	81.45 (4)	S(5) - Nb(1) - S(8)	81.12 (4)
S(6) - Nb(1) - S(8)	74.63 (4)	S(5) - Nb(2) - S(6)	73.62 (4)
S(5) - Nb(2) - S(7)	68.31 (4)	S(5) - Nb(2) - S(8)	80.67 (4)
S(5) - Nb(2) - S(9)	80.89 (4)	S(5) - Nb(2) - S(10)	171.83 (5)
S(5) - Nb(2) - S(11)	80.64 (4)	S(6) - Nb(2) - S(7)	49.02 (4)
S(6) - Nb(2) - S(8)	83.66 (4)	S(6) - Nb(2) - S(9)	130.66 (4)
S(6) - Nb(2) - S(10)	99.48 (5)	S(6) - Nb(2) - S(11)	129.64 (4)
S(7) - Nb(2) - S(8)	128.32 (4)	S(7) - Nb(2) - S(9)	147.93 (4)
S(7) - Nb(2) - S(10)	103.95 (5)	S(7) - Nb(2) - S(11)	81.47 (4)
S(8) - Nb(2) - S(9)	50.52 (4)	S(8) - Nb(2) - S(10)	103.19 (5)
S(8) - Nb(2) - S(11)	133.90 (4)	S(9) - Nb(2) - S(10)	107.15 (5)
S(9) - Nb(2) - S(11)	85.05 (4)	S(10) - Nb(2) - S(11)	101.16 (5)

Einkristallstrukturbestimmung von Hexakalium-Tetratantal-Docosasulfid

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Hexakalium-Tetratantal-Docosasulfid	
Formel:	$K_6Ta_4S_{22}$	
Kristall-Farbe, - Habitus:	Orange-rot gefärbte Blöcke	
Kristallformat:	0.30 mm · 0.25 mm · 0.20 mm	
Molekulargewicht:	1663.72 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15	
Berechnete Dichte:	3.323 g/cm ³	
F(000):	3032	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$	
	a = 35.563 (7) Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	b = 7.836 (2) Å	$\beta = 100.56 (3)^\circ$
	c = 12.139 (2) Å	$\gamma = 90.0^\circ$
	V = 3325.5(2) Å ³	
	Z = 4	

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	180 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$ -45 $\leq h \leq$ 45 -9 $\leq k \leq$ 9 -15 $\leq l \leq$ 15
Messbereich in Phi:	0-240° (343 Bilder a 0.7°)
Belichtungszeit/Bild	5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	50 mm
Indizierung:	1275 Reflexe
Mosaikbreite:	0.008
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	14475 gemessene Reflexe 584 systematische ausgelöschte Reflexe 3577 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3577 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3169 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	31.23
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0514$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.1744 / min.T = 0.0895, $\mu = 15.25 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 K-, 2 Ta-, 11 S-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	146 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	22.4	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00023$ (2)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0477 \cdot P)^2 + 9.88 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.08 / Min.: -1.85 e/Å ³	
R1 für 3169 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0247
R1 für alle 3577 Reflexe		= 0.0306
wR2 für 3169 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0550
wR2 für alle 3577 Reflexe		= 0.0568
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.064
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.064
Restraints	0	

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	4174 (1)	2024 (1)	5726 (1)	10 (1)
Ta(2)	3227 (1)	2146 (1)	4201 (1)	9 (1)
S(1)	4547 (1)	-123 (2)	6477 (1)	18 (1)
S(2)	4618 (1)	4402 (2)	5721 (1)	23 (1)
S(3)	4500 (1)	3028 (2)	4221 (1)	23 (1)
S(4)	3944 (1)	3286 (2)	7300 (1)	15 (1)
S(5)	3594 (1)	1394 (2)	6452 (1)	12 (1)
S(6)	3810 (1)	431 (2)	4037 (1)	13 (1)
S(7)	3356 (1)	-0940 (2)	4463 (1)	17 (1)
S(8)	3684 (1)	4509 (2)	4490 (1)	13 (1)
S(9)	3166 (1)	4923 (2)	5032 (1)	14 (1)
S(10)	2975 (1)	2378 (2)	2398 (1)	17 (1)
S(11)	2657 (1)	1362 (2)	4986 (1)	14 (1)
K(1)	4670 (1)	1815 (2)	9066 (1)	27 (1)
K(2)	2907 (1)	3446 (2)	7440 (1)	21 (1)
K(3)	3831 (1)	7250 (2)	6707 (1)	21 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	8 (1)	11 (1)	11 (1)	-1 (1)	0 (1)	-1 (1)
Ta(2)	8 (1)	9 (1)	10 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
S(1)	13 (1)	17 (1)	20 (1)	1 (1)	-2 (1)	4 (1)
S(2)	1 (1)	21 (1)	32 (1)	1 (1)	2 (1)	-7 (1)
S(3)	14 (1)	33 (1)	22 (1)	5 (1)	6 (1)	-2 (1)
S(4)	18 (1)	14 (1)	13 (1)	-3 (1)	1 (1)	2 (1)
S(5)	11 (1)	12 (1)	13 (1)	2 (1)	2 (1)	0 (1)
S(6)	12 (1)	15 (1)	12 (1)	-3 (1)	1 (1)	2 (1)
S(7)	18 (1)	11 (1)	19 (1)	-1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
S(8)	12 (1)	13 (1)	14 (1)	2 (1)	2 (1)	-3 (1)
S(9)	14 (1)	10 (1)	16 (1)	0 (1)	3 (1)	1 (1)
S(10)	16 (1)	24 (1)	10 (1)	1 (1)	-1 (1)	-1 (1)
S(11)	10 (1)	14 (1)	18 (1)	2 (1)	1 (1)	-2 (1)
K(1)	16 (1)	40 (1)	24 (1)	7 (1)	-1 (1)	-2 (1)
K(2)	18 (1)	24 (1)	19 (1)	-1 (1)	-3 (1)	1 (1)
K(3)	24 (1)	15 (1)	22 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter**Bindungsabstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.2310 (13)	Ta(1) - S(2)	2.4429 (14)
Ta(1) - S(3)	2.4635 (15)	Ta(1) - S(4)	2.4242 (13)
Ta(1) - S(5)	2.4393 (13)	Ta(1) - S(6)	2.5422 (13)
Ta(1) - S(8)	2.8505 (13)	Ta(2) - S(5)	2.8651 (14)
Ta(2) - S(6)	2.5081 (12)	Ta(2) - S(7)	2.4708 (13)
Ta(2) - S(8)	2.4452 (12)	Ta(2) - S(9)	2.4259 (13)
Ta(2) - S(10)	2.2161 (13)	Ta(2) - S(11)	2.4727 (13)
S(2) - S(3)	2.091 (2)	S(4) - S(5)	2.0818 (17)
S(6) - S(7)	2.0816 (18)	S(8) - S(9)	2.0920 (18)
S(11) - S(11a)	2.107 (2)		
K(1) - S(1)	3.342 (2)	K(1) - S(1)	3.446 (2)
K(1) - S(1)	3.313 (2)	K(1) - S(2)	3.218 (2)
K(1) - S(2)	3.604 (2)	K(1) - S(3)	3.421 (2)
K(1) - S(3)	3.853 (2)	K(1) - S(4)	3.2502 (19)
K(1) - S(6)	3.5217 (18)	K(2) - S(4)	3.7225 (18)
K(2) - S(5)	3.3248 (18)	K(2) - S(7)	3.3164 (18)
K(2) - S(9)	3.3639 (18)	K(2) - S(8)	3.7238 (19)
K(2) - S(9)	3.4227 (19)	K(2) - S(10)	3.2431 (18)
K(2) - S(10)	3.282 (2)	K(2) - S(11)	3.3711 (18)
K(2) - S(11)	3.2483 (19)	K(3) - S(1)	3.3264 (18)
K(3) - S(2)	3.9333 (20)	K(3) - S(3)	3.515 (2)
K(3) - S(4)	3.1972 (18)	K(3) - S(5)	3.3556 (18)
K(3) - S(6)	3.3742 (18)	K(3) - S(7)	3.2551 (19)
K(3) - S(8)	3.7728 (19)	K(3) - S(8)	3.4080 (18)
K(3) - S(9)	3.3605 (18)	K(3) - S(10)	3.317 (2)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(2)	103.89 (5)	S(1) - Ta(1) - S(3)	102.63 (5)
S(1) - Ta(1) - S(4)	104.31 (5)	S(1) - Ta(1) - S(5)	100.32 (5)
S(1) - Ta(1) - S(6)	97.84 (5)	S(1) - Ta(1) - S(8)	172.23 (4)
S(2) - Ta(1) - S(3)	50.44 (5)	S(2) - Ta(1) - S(4)	90.15 (5)
S(2) - Ta(1) - S(5)	138.16 (5)	S(2) - Ta(1) - S(6)	127.33 (5)
S(2) - Ta(1) - S(8)	79.09 (4)	S(3) - Ta(1) - S(4)	136.63 (5)
S(3) - Ta(1) - S(5)	151.21 (4)	S(3) - Ta(1) - S(6)	78.35 (5)
S(3) - Ta(1) - S(8)	73.56 (4)	S(4) - Ta(1) - S(5)	50.69 (4)
S(4) - Ta(1) - S(6)	129.79 (4)	S(4) - Ta(1) - S(8)	82.72 (4)
S(5) - Ta(1) - S(6)	81.52 (4)	S(5) - Ta(1) - S(8)	81.47 (4)
S(6) - Ta(1) - S(8)	74.87 (4)	S(5) - Ta(2) - S(6)	74.19 (4)
S(5) - Ta(2) - S(7)	68.58 (4)	S(5) - Ta(2) - S(8)	81.07 (4)
S(5) - Ta(2) - S(9)	81.23 (4)	S(5) - Ta(2) - S(10)	172.03 (4)
S(5) - Ta(2) - S(11)	80.99 (4)	S(6) - Ta(2) - S(7)	49.42 (4)
S(6) - Ta(2) - S(8)	83.15 (4)	S(6) - Ta(2) - S(9)	130.73 (4)
S(6) - Ta(2) - S(10)	99.06 (5)	S(6) - Ta(2) - S(11)	130.25 (4)
S(7) - Ta(2) - S(8)	128.32 (4)	S(7) - Ta(2) - S(9)	148.57 (4)
S(7) - Ta(2) - S(10)	103.88 (5)	S(7) - Ta(2) - S(11)	81.56 (4)
S(8) - Ta(2) - S(9)	50.87 (4)	S(8) - Ta(2) - S(10)	102.59 (5)
S(8) - Ta(2) - S(11)	134.68 (4)	S(9) - Ta(2) - S(10)	106.60 (5)
S(9) - Ta(2) - S(11)	85.39 (4)	S(10) - Ta(2) - S(11)	100.82 (5)

Einkristallstrukturbestimmung von Hexakalium-Tetratantal-Docosasulfid

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Hexakalium-Tetratantal-Docosasulfid
Formel:	$K_6Ta_4S_{22}$
Kristall-Farbe, - Habitus:	rot-orange gefärbte Polyeder
Kristallformat:	0.15 mm · 0.15 mm · 0.20 mm
Molekulargewicht:	1663.72 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin $P2_1/c$ IT.-Nr.: 14
Berechnete Dichte:	3.465 g/cm ³
F(000):	1516
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$
	$a = 7.5835(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0^\circ$ $b = 8.7115(5) \text{ \AA}$ $\beta = 98.733(9)^\circ$ $c = 24.4208(19) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.0^\circ$ $V = 1594.6(2) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	170 K
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 56.2^\circ$ $-9 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 11$ $-32 \leq l \leq 32$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	3 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1294 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	15621 gemessene Reflexe 557 systematische ausgelöschte Reflexe 3826 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3826 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3494 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	32.11
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0399$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.0846 / min.T = 0.1864, $\mu = 15.9 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 K-, 2 Ta-, 11 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 146 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	26.2
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00261$ (20)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0777 \cdot P)^2 + 4.47 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 2.24 / Min.: -2.95 $e/\text{\AA}^3$
R1 für 3494 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0382
R1 für alle 3826 Reflexe	= 0.0415
wR2 für 3494 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1028
wR2 für alle 3826 Reflexe	= 0.1058
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.063
Restrained GoF (Alle R.)	= 1.063
Restraints	0

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X		Y		Z		U_{eq}
Ta(1)	8263	(1)	4626	(1)	3312	(1)	13 (1)
Ta(2)	7241	(1)	1737	(1)	4227	(1)	12 (1)
S(1)	10057	(2)	4758	(2)	2670	(1)	18 (1)
S(2)	6347	(3)	6855	(2)	3080	(1)	20 (1)
S(3)	5327	(2)	4768	(2)	2741	(1)	20 (1)
S(4)	9790	(2)	5989	(2)	4111	(1)	19 (1)
S(5)	10224	(2)	3632	(2)	4112	(1)	16 (1)
S(6)	7481	(2)	1776	(2)	3217	(1)	16 (1)
S(7)	9322	(2)	405	(2)	3718	(1)	17 (1)
S(8)	5656	(2)	4184	(2)	4034	(1)	15 (1)
S(9)	6744	(2)	3807	(2)	4859	(1)	16 (1)
S(10)	4887	(2)	168	(2)	4163	(1)	18 (1)
S(11)	9104	(2)	848	(2)	5092	(1)	15 (1)
K(1)	12382	(3)	7575	(2)	3312	(1)	30 (1)
K(2)	6989	(2)	7592	(2)	4881	(1)	22 (1)
K(3)	12663	(2)	2106	(2)	3159	(1)	20 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	13 (1)	12 (1)	13 (1)	1 (1)	1 (1)	0 (1)
Ta(2)	12 (1)	11 (1)	12 (1)	0 (1)	1 (1)	1 (1)
S(1)	18 (1)	21 (1)	17 (1)	3 (1)	6 (1)	0 (1)
S(2)	23 (1)	15 (1)	22 (1)	4 (1)	4 (1)	4 (1)
S(3)	17 (1)	23 (1)	20 (1)	5 (1)	-2 (1)	-1 (1)
S(4)	21 (1)	17 (1)	18 (1)	-3 (1)	3 (1)	-3 (1)
S(5)	15 (1)	17 (1)	15 (1)	1 (1)	-1 (1)	-2 (1)
S(6)	18 (1)	16 (1)	12 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
S(7)	19 (1)	16 (1)	17 (1)	0 (1)	4 (1)	3 (1)
S(8)	14 (1)	15 (1)	17 (1)	1 (1)	0 (1)	1 (1)
S(9)	19 (1)	15 (1)	14 (1)	-1 (1)	3 (1)	2 (1)
S(10)	15 (1)	16 (1)	22 (1)	1 (1)	1 (1)	-3 (1)
S(11)	15 (1)	15 (1)	14 (1)	0 (1)	0 (1)	3 (1)
K(1)	27 (1)	27 (1)	36 (1)	0 (1)	6 (1)	-5 (1)
K(2)	19 (1)	18 (1)	28 (1)	5 (1)	1 (1)	-1 (1)
K(3)	19 (1)	21 (1)	21 (1)	0 (1)	2 (1)	1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 GeometrieparameterBindungsabstände [\AA]

Ta(1) - S(1)	2.2288 (18)	Ta(1) - S(2)	2.4405 (18)
Ta(1) - S(3)	2.4445 (18)	Ta(1) - S(4)	2.4233 (18)
Ta(1) - S(5)	2.4283 (17)	Ta(1) - S(6)	2.5550 (18)
Ta(1) - S(8)	2.8665 (17)	Ta(2) - S(5)	2.8485 (18)
Ta(2) - S(6)	2.5020 (17)	Ta(2) - S(7)	2.4452 (18)
Ta(2) - S(8)	2.4578 (18)	Ta(2) - S(9)	2.4400 (17)
Ta(2) - S(10)	2.2348 (18)	Ta(2) - S(11)	2.4800 (16)
S(2) - S(3)	2.096 (3)	S(4) - S(5)	2.079 (3)
S(6) - S(7)	2.087 (2)	S(8) - S(9)	2.085 (2)
S(11) - S(11a)	2.101 (3)		
K(1) - S(1)	3.278 (3)	K(1) - S(1)	3.383 (3)
K(1) - S(2)	3.206 (3)	K(1) - S(3)	3.722 (3)
K(1) - S(3)	3.826 (3)	K(1) - S(4)	3.278 (3)
K(1) - S(6)	3.814 (3)	K(1) - S(7)	3.626 (3)
K(1) - S(10)	3.440 (3)	K(2) - S(4)	3.349 (3)
K(2) - S(5)	3.173 (2)	K(2) - S(8)	3.672 (2)
K(2) - S(8)	3.880 (3)	K(2) - S(9)	3.302 (2)
K(2) - S(9)	3.232 (2)	K(2) - S(10)	3.131 (2)
K(2) - S(10)	3.505 (3)	K(2) - S(11)	3.251 (2)
K(2) - S(11)	3.261 (2)	K(3) - S(1)	3.154 (2)
K(3) - S(1)	3.357 (2)	K(3) - S(2)	3.232 (3)
K(3) - S(3)	3.510 (3)	K(3) - S(3)	3.335 (3)
K(3) - S(5)	3.453 (2)	K(3) - S(6)	3.646 (2)
K(3) - S(6)	3.964 (3)	K(3) - S(7)	3.395 (2)
K(3) - S(8)	3.394 (2)	K(3) - S(10)	3.233 (2)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(2)	101.56 (7)	S(1) - Ta(1) - S(3)	101.33 (7)
S(1) - Ta(1) - S(4)	105.83 (7)	S(1) - Ta(1) - S(5)	102.70 (6)
S(1) - Ta(1) - S(6)	98.27 (6)	S(1) - Ta(1) - S(8)	172.13 (6)
S(2) - Ta(1) - S(3)	50.82 (7)	S(2) - Ta(1) - S(4)	89.57 (7)
S(2) - Ta(1) - S(5)	137.84 (6)	S(2) - Ta(1) - S(6)	129.08 (6)
S(2) - Ta(1) - S(8)	78.93 (6)	S(3) - Ta(1) - S(4)	135.82 (7)
S(3) - Ta(1) - S(5)	150.54 (6)	S(3) - Ta(1) - S(6)	79.54 (6)
S(3) - Ta(1) - S(8)	72.78 (6)	S(4) - Ta(1) - S(5)	50.75 (6)
S(4) - Ta(1) - S(6)	128.73 (6)	S(4) - Ta(1) - S(8)	82.00 (6)
S(5) - Ta(1) - S(6)	80.36 (6)	S(5) - Ta(1) - S(8)	81.54 (5)
S(6) - Ta(1) - S(8)	75.74 (5)	S(5) - Ta(2) - S(6)	73.59 (5)
S(5) - Ta(2) - S(7)	68.99 (6)	S(5) - Ta(2) - S(8)	81.42 (5)
S(5) - Ta(2) - S(9)	80.49 (6)	S(5) - Ta(2) - S(10)	170.20 (6)
S(5) - Ta(2) - S(11)	84.62 (5)	S(6) - Ta(2) - S(7)	49.88 (6)
S(6) - Ta(2) - S(8)	84.57 (6)	S(6) - Ta(2) - S(9)	130.93 (6)
S(6) - Ta(2) - S(10)	96.67 (6)	S(6) - Ta(2) - S(11)	136.61 (6)
S(7) - Ta(2) - S(8)	130.42 (6)	S(7) - Ta(2) - S(9)	147.77 (6)
S(7) - Ta(2) - S(10)	104.16 (7)	S(7) - Ta(2) - S(11)	87.50 (6)
S(8) - Ta(2) - S(9)	50.38 (6)	S(8) - Ta(2) - S(10)	98.92 (6)
S(8) - Ta(2) - S(11)	129.30 (6)	S(9) - Ta(2) - S(10)	107.34 (7)
S(9) - Ta(2) - S(11)	79.34 (6)	S(10) - Ta(2) - S(11)	102.39 (6)

Einkristallstrukturbestimmung von Hexarubidium-Tetraniob-Pentacosasulfid

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Hexarubidium-Tetraniob-Pentacosasulfid	
Formel:	$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$	
Kristall-Farbe, - Habitus:	rot-orange gefärbte Polyeder	
Kristallformat:	0.30 mm · 0.25 mm · 0.20 mm	
Molekulargewicht:	1941.94 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin $P2_1/c$ IT.-Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	3.683 g/cm ³	
F(000):	1732	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	
	$a = 11.8253(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 7.9665(4) \text{ \AA}$	$\beta = 104.215(9)^\circ$
	$c = 19.1743(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$
	$V = 1751.0(2) \text{ \AA}^3$	
	$Z = 2$	

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$ $-16 \leq h \leq 16$ $-10 \leq k \leq 10$ $-27 \leq l \leq 27$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	10 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	50 mm
Indizierung:	1432 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	20534 gemessene Reflexe 762 systematische ausgelöschte Reflexe 4977 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4977 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 4369 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	33.31
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0443$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert (Psi-scan): max. T.= 0.1105 / min.T = 0.0495, $\mu = 22.31 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-86)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-93)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Rb-, 2 Ta-, 11 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 146 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	34.1	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0014$ (2)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0448 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.46 / Min.: -2.14 $e/\text{\AA}^3$	
R1 für 4369 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0273
R1 für alle 4977 Reflexe		= 0.0340
wR2 für 4369 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0649
wR2 für alle 4977 Reflexe		= 0.0674
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.027
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.027
Restraints	0	

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: SHELXL-93 CIFTAB

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	7904 (1)	6412 (1)	3369 (1)	17 (1)
Ta(2)	6973 (1)	7720 (1)	4922 (1)	13 (1)
S(1)	7304 (1)	4281 (2)	2628 (1)	34 (1)
S(2)	9774 (1)	7210 (2)	3130 (1)	37 (1)
S(3)	9887 (1)	5674 (2)	4031 (1)	31 (1)
S(4)	7038 (1)	8973 (2)	2777 (1)	26 (1)
S(5)	6047 (1)	7747 (2)	3389 (1)	19 (1)
S(6)	7574 (1)	4993 (2)	4490 (1)	19 (1)
S(7)	5828 (1)	5144 (2)	4519 (1)	22 (1)
S(8)	8715 (1)	8712 (2)	4582 (1)	20 (1)
S(9)	7519 (1)	10574 (2)	4686 (1)	25 (1)
S(10)	7592 (1)	7392 (2)	6098 (1)	27 (1)
S(11)	4964 (1)	8746 (2)	4849 (1)	20 (1)
Rb(1)	5017 (1)	1734 (1)	3403 (1)	31 (1)
Rb(2)	7311 (1)	1872 (1)	1162 (1)	40 (1)
Rb(3)	9592 (1)	1549 (1)	3568 (1)	37 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ta(1)	18 (1)	19 (1)	13 (1)	-2 (1)	5 (1)	3 (1)
Ta(2)	15 (1)	13 (1)	13 (1)	-1 (1)	5 (1)	0 (1)
S(1)	44 (1)	28 (1)	26 (1)	-13 (1)	2 (1)	6 (1)
S(2)	30 (1)	51 (1)	37 (1)	3 (1)	21 (1)	1 (1)
S(3)	20 (1)	37 (1)	32 (1)	-2 (1)	4 (1)	7 (1)
S(4)	34 (1)	25 (1)	20 (1)	5 (1)	8 (1)	3 (1)
S(5)	19 (1)	21 (1)	16 (1)	-3 (1)	2 (1)	4 (1)
S(6)	23 (1)	15 (1)	19 (1)	1 (1)	7 (1)	4 (1)
S(7)	23 (1)	18 (1)	26 (1)	-2 (1)	9 (1)	-5 (1)
S(8)	19 (1)	21 (1)	20 (1)	-1 (1)	7 (1)	-3 (1)
S(9)	29 (1)	14 (1)	31 (1)	-3 (1)	9 (1)	-2 (1)
S(10)	27 (1)	40 (1)	15 (1)	-1 (1)	6 (1)	1 (1)
S(11)	17 (1)	17 (1)	26 (1)	-4 (1)	7 (1)	0 (1)
Rb(1)	38 (1)	31 (1)	22 (1)	-2 (1)	2 (1)	9 (1)
Rb(2)	36 (1)	47 (1)	31 (1)	-10 (1)	-4 (1)	13 (1)
Rb(3)	39 (1)	33 (1)	37 (1)	7 (1)	6 (1)	-8 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter**Bindungsabstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.2155 (14)	Ta(1) - S(2)	2.4496 (14)
Ta(1) - S(3)	2.4485 (13)	Ta(1) - S(4)	2.4349 (14)
Ta(1) - S(5)	2.4483 (11)	Ta(1) - S(6)	2.5427 (11)
Ta(1) - S(8)	2.9311 (12)	Ta(2) - S(5)	2.8743 (11)
Ta(2) - S(6)	2.4905 (12)	Ta(2) - S(7)	2.4756 (13)
Ta(2) - S(8)	2.4406 (11)	Ta(2) - S(9)	2.4368 (14)
Ta(2) - S(10)	2.2079 (12)	Ta(2) - S(11)	2.4835 (11)
S(2) - S(3)	2.095 (2)	S(4) - S(5)	2.0930 (18)
S(6) - S(7)	2.0831 (16)	S(8) - S(9)	2.0927 (18)
S(11) - S(11A)	2.076 (2)		
Rb(1) - S(1)	3.9516 (18)	Rb(1) - S(1)	3.5489 (16)
Rb(1) - S(4)	3.3918 (15)	Rb(1) - S(4)	3.6607 (15)
Rb(1) - S(5)	3.4046 (14)	Rb(1) - S(5)	3.4526 (12)
Rb(1) - S(7)	3.4447 (14)	Rb(1) - S(9)	3.4756 (14)
Rb(1) - S(10)	3.5175 (14)	Rb(1) - S(11)	3.3669 (13)
Rb(1) - S(11)	3.6669 (14)	Rb(2) - S(1)	3.4049 (14)
Rb(2) - S(2)	3.3918 (16)	Rb(2) - S(3)	3.5544 (15)
Rb(2) - S(4)	3.9387 (14)	Rb(2) - S(6)	3.6156 (12)
Rb(2) - S(7)	3.5867 (14)	Rb(2) - S(7)	3.8722 (14)
Rb(2) - S(9)	3.5433 (14)	Rb(2) - S(10)	3.4182 (17)
Rb(2) - S(11)	3.2649 (13)	Rb(3) - S(1)	3.5938 (16)
Rb(3) - S(2)	3.576 (2)	Rb(3) - S(2)	3.5541 (15)
Rb(3) - S(3)	3.3997 (18)	Rb(3) - S(4)	3.6588 (15)
Rb(3) - S(8)	3.3100 (13)	Rb(3) - S(8)	3.6264 (13)
Rb(3) - S(9)	3.7135 (14)	Rb(3) - S(10)	3.3405 (15)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(2)	103.91 (6)	S(1) - Ta(1) - S(3)	105.28 (5)
S(1) - Ta(1) - S(4)	108.13 (5)	S(1) - Ta(1) - S(5)	101.29 (5)
S(1) - Ta(1) - S(6)	96.32 (5)	S(1) - Ta(1) - S(8)	168.14 (5)
S(2) - Ta(1) - S(3)	50.63 (5)	S(2) - Ta(1) - S(4)	89.50 (5)
S(2) - Ta(1) - S(5)	138.12 (5)	S(2) - Ta(1) - S(6)	127.32 (5)
S(2) - Ta(1) - S(8)	81.48 (4)	S(3) - Ta(1) - S(4)	133.06 (5)
S(3) - Ta(1) - S(5)	147.61 (4)	S(3) - Ta(1) - S(6)	77.33 (4)
S(3) - Ta(1) - S(8)	69.72 (4)	S(4) - Ta(1) - S(5)	50.76 (4)
S(4) - Ta(1) - S(6)	129.24 (4)	S(4) - Ta(1) - S(8)	82.22 (4)
S(5) - Ta(1) - S(6)	81.68 (4)	S(5) - Ta(1) - S(8)	80.56 (4)
S(6) - Ta(1) - S(8)	72.25 (4)	S(5) - Ta(2) - S(6)	74.58 (3)
S(5) - Ta(2) - S(7)	69.21 (4)	S(5) - Ta(2) - S(8)	81.86 (4)
S(5) - Ta(2) - S(9)	81.63 (4)	S(5) - Ta(2) - S(10)	173.07 (5)
S(5) - Ta(2) - S(11)	79.70 (4)	S(6) - Ta(2) - S(7)	49.60 (4)
S(6) - Ta(2) - S(8)	82.21 (4)	S(6) - Ta(2) - S(9)	129.91 (4)
S(6) - Ta(2) - S(10)	100.73 (5)	S(6) - Ta(2) - S(11)	128.01 (4)
S(7) - Ta(2) - S(8)	128.15 (4)	S(7) - Ta(2) - S(8)	149.90 (4)
S(7) - Ta(2) - S(10)	103.87 (5)	S(7) - Ta(2) - S(11)	79.22 (4)
S(8) - Ta(2) - S(9)	50.82 (4)	S(8) - Ta(2) - S(10)	102.76 (4)
S(8) - Ta(2) - S(11)	137.48 (4)	S(9) - Ta(2) - S(10)	105.29 (5)
S(9) - Ta(2) - S(11)	88.63 (4)	S(10) - Ta(2) - S(11)	99.77 (4)

Einkristallstrukturbestimmung von Hexacäsium-Tetranioob-Docosasulfid

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Hexacäsium-Tetranioob-Docosasulfid	
Formel:	$\text{Cs}_6\text{Ta}_4\text{S}_{22}$	
Kristall-Farbe, - Habitus:	rot-orange gefärbte Polyeder	
Kristallformat:	0.30 mm · 0.25 mm · 0.20 mm	
Molekulargewicht:	2226.58 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin $P2_1/c$ IT.-Nr.: 14	
Berechnete Dichte:	3.947 g/cm ³	
F(000):	1948	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $6^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	
	$a = 12.1251(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0^\circ$
	$b = 8.1320(5) \text{ \AA}$	$\beta = 103.230(9)^\circ$
	$c = 19.5195(15) \text{ \AA}$	$\gamma = 90.0^\circ$
	$V = 1873.6(3) \text{ \AA}^3$	
	$Z = 2$	

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	293 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$ $-17 \leq h \leq 17$ $-10 \leq k \leq 11$ $-27 \leq l \leq 27$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	50 mm
Indizierung:	1002 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	23520 gemessene Reflexe 841 systematische ausgelöschte Reflexe 5393 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 5393 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 4878 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	39.96
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0435$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.1496 / min.T = 0.0964, $\mu = 18.62 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Cs-, 2 Ta-, 11 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 146 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	36.9	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00093$ (10)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0317 \cdot P)^2 + 3.92 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.13 / Min.: -1.45 e/Å ³	
R1 für 4878 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma Fo - Fc / \Sigma Fo $	= 0.0243
R1 für alle 5393 Reflexe		= 0.0286
wR2 für 4878 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0573
wR2 für alle 5393 Reflexe		= 0.0590
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.065
Restraint GoF (Alle R.)		= 1.065
Restraints	0	

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	7918 (1)	6436 (1)	3432 (1)	18 (1)
Ta(2)	6946 (1)	7770 (1)	4939 (1)	15 (1)
S(1)	7340 (1)	4352 (2)	2707 (1)	33 (1)
S(2)	9745 (1)	7180 (2)	3190 (1)	38 (1)
S(3)	9838 (1)	5734 (2)	4087 (1)	32 (1)
S(4)	7094 (1)	8931 (2)	2839 (1)	25 (1)
S(5)	6103 (1)	7753 (1)	3439 (1)	20 (1)
S(6)	7560 (1)	5074 (1)	4534 (1)	20 (1)
S(7)	5853 (1)	5224 (1)	4558 (1)	22 (1)
S(8)	8659 (1)	8729 (1)	4605 (1)	21 (1)
S(9)	7489 (1)	10563 (2)	4693 (1)	26 (1)
S(10)	7516 (1)	7487 (2)	6091 (1)	28 (1)
S(11)	4981 (1)	8766 (1)	4857 (1)	20 (1)
Cs(1)	5062 (1)	1819 (1)	3372 (1)	28 (1)
Cs(2)	7290 (1)	1859 (1)	1202 (1)	37 (1)
Cs(3)	9625 (1)	1581 (1)	3574 (1)	35 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	18 (1)	20 (1)	16 (1)	-2 (1)	6 (1)	2 (1)
Ta(2)	14 (1)	15 (1)	16 (1)	-2 (1)	5 (1)	0 (1)
S(1)	41 (1)	29 (1)	28 (1)	-12 (1)	2 (1)	5 (1)
S(2)	28 (1)	50 (1)	42 (1)	4 (1)	21 (1)	1 (1)
S(3)	21 (1)	37 (1)	35 (1)	-2 (1)	4 (1)	6 (1)
S(4)	29 (1)	26 (1)	21 (1)	4 (1)	6 (1)	1 (1)
S(5)	18 (1)	22 (1)	19 (1)	-3 (1)	3 (1)	2 (1)
S(6)	22 (1)	18 (1)	22 (1)	1 (1)	7 (1)	3 (1)
S(7)	21 (1)	19 (1)	27 (1)	-2 (1)	8 (1)	-4 (1)
S(8)	18 (1)	24 (1)	21 (1)	-1 (1)	6 (1)	-4 (1)
S(9)	29 (1)	17 (1)	31 (1)	-3 (1)	8 (1)	-2 (1)
S(10)	25 (1)	44 (1)	17 (1)	0 (1)	5 (1)	-1 (1)
S(11)	16 (1)	18 (1)	27 (1)	-4 (1)	6 (1)	0 (1)
Cs(1)	31 (1)	30 (1)	23 (1)	0 (1)	5 (1)	7 (1)
Cs(2)	33 (1)	43 (1)	29 (1)	-8 (1)	-1 (1)	10 (1)
Cs(3)	32 (1)	31 (1)	39 (1)	7 (1)	4 (1)	-6 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter**Bindungsabstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.2156 (13)	Ta(1) - S(2)	2.4446 (13)
Ta(1) - S(3)	2.4531 (12)	Ta(1) - S(4)	2.4342 (12)
Ta(1) - S(5)	2.4499 (10)	Ta(1) - S(6)	2.5445 (11)
Ta(1) - S(8)	2.9306 (11)	Ta(2) - S(5)	2.8706 (10)
Ta(2) - S(6)	2.5007 (11)	Ta(2) - S(7)	2.4784 (11)
Ta(2) - S(8)	2.4428 (10)	Ta(2) - S(9)	2.4422 (12)
Ta(2) - S(10)	2.2098 (11)	Ta(2) - S(11)	2.4869 (10)
S(2) - S(3)	2.091 (2)	S(4) - S(5)	2.0921 (16)
S(6) - S(7)	2.0844 (15)	S(8) - S(9)	2.0927 (17)
S(11) - S(11A)	2.081 (2)		
Cs(1) - S(1)	3.7602 (15)	Cs(1) - S(1)	3.8991 (16)
Cs(1) - S(4)	3.5414 (13)	Cs(1) - S(4)	3.7207 (13)
Cs(1) - S(5)	3.5306 (12)	Cs(1) - S(5)	3.5766 (11)
Cs(1) - S(7)	3.5961 (12)	Cs(1) - S(9)	3.5883 (13)
Cs(1) - S(10)	3.5610 (12)	Cs(1) - S(11)	3.5011 (11)
Cs(1) - S(11)	3.8337 (12)	Cs(2) - S(1)	3.5596 (12)
Cs(2) - S(2)	3.5293 (15)	Cs(2) - S(3)	3.7656 (13)
Cs(2) - S(6)	3.6954 (11)	Cs(2) - S(6)	3.6953 (11)
Cs(2) - S(7)	3.6930 (12)	Cs(2) - S(7)	3.9871 (12)
Cs(2) - S(9)	3.6671 (12)	Cs(2) - S(10)	3.5543 (15)
Cs(2) - S(11)	3.4128 (11)	Cs(3) - S(1)	3.6695 (14)
Cs(3) - S(2)	3.6661 (18)	Cs(3) - S(2)	3.7252 (15)
Cs(3) - S(3)	3.5157 (15)	Cs(3) - S(4)	3.7555 (13)
Cs(3) - S(8)	3.4459 (11)	Cs(3) - S(8)	3.6939 (12)
Cs(3) - S(9)	3.8414 (12)	Cs(3) - S(10)	3.4621 (13)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(2)	103.53 (5)	S(1) - Ta(1) - S(3)	106.16 (5)
S(1) - Ta(1) - S(4)	107.39 (5)	S(1) - Ta(1) - S(5)	100.69 (4)
S(1) - Ta(1) - S(6)	96.70 (5)	S(1) - Ta(1) - S(8)	168.85 (4)
S(2) - Ta(1) - S(3)	50.54 (5)	S(2) - Ta(1) - S(4)	89.61 (5)
S(2) - Ta(1) - S(5)	138.37 (5)	S(2) - Ta(1) - S(6)	127.50 (4)
S(2) - Ta(1) - S(8)	82.19 (4)	S(3) - Ta(1) - S(4)	132.76 (5)
S(3) - Ta(1) - S(5)	147.66 (4)	S(3) - Ta(1) - S(6)	77.48 (4)
S(3) - Ta(1) - S(8)	69.87 (4)	S(4) - Ta(1) - S(5)	50.72 (4)
S(4) - Ta(1) - S(6)	129.35 (4)	S(4) - Ta(1) - S(8)	81.96 (4)
S(5) - Ta(1) - S(6)	81.84 (4)	S(5) - Ta(1) - S(8)	80.34 (3)
S(6) - Ta(1) - S(8)	72.38 (3)	S(5) - Ta(2) - S(6)	74.71 (3)
S(5) - Ta(2) - S(7)	69.48 (3)	S(5) - Ta(2) - S(8)	81.69 (3)
S(5) - Ta(2) - S(9)	81.57 (4)	S(5) - Ta(2) - S(10)	173.29 (4)
S(5) - Ta(2) - S(11)	79.86 (3)	S(6) - Ta(2) - S(7)	49.49 (4)
S(6) - Ta(2) - S(8)	82.13 (4)	S(6) - Ta(2) - S(9)	129.82 (4)
S(6) - Ta(2) - S(10)	100.57 (4)	S(6) - Ta(2) - S(11)	127.97 (4)
S(7) - Ta(2) - S(8)	128.01 (4)	S(7) - Ta(2) - S(97)	150.17 (4)
S(7) - Ta(2) - S(10)	103.85 (5)	S(7) - Ta(2) - S(11)	79.28 (4)
S(8) - Ta(2) - S(9)	50.73 (4)	S(8) - Ta(2) - S(10)	102.58 (4)
S(8) - Ta(2) - S(11)	137.70 (4)	S(9) - Ta(2) - S(10)	105.14 (5)
S(9) - Ta(2) - S(11)	88.96 (4)	S(10) - Ta(2) - S(11)	99.87 (4)

Einkristallstrukturbestimmung von Hexarubidium-Tetraniober-Pentacosasulfid

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Hexarubidium-Tetraniober-Pentacosasulfid	
Formel:	Rb ₆ Nb ₄ S ₂₅	
Kristall-Farbe, - Habitus:	rot-orange gefärbte Polyeder	
Kristallformat:	0.13 mm · 0.09 mm · 0.10 mm	
Molekulargewicht:	1685.96 g/mol	
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15	
Berechnete Dichte:	3.022 g/cm ³	
F(000):	3144	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7956 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 3.5° ≤ 2θ ≤ 54.2°	
	a = 36.868 (7) Å	α = 90.0 °
	b = 8.1185 (16) Å	β = 98.36 (3) °
	c = 12.515 (3) Å	γ = 90.0 °
	V = 3706.1 (13) Å ³	
	Z = 4	

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	4.2° ≤ 2θ ≤ 53.9° -46 ≤ h ≤ 46 -10 ≤ k ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 15
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	10 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	65 mm
Indizierung:	1466 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit Fo > 6σ(Fo)

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	16119 gemessene Reflexe 543 systematische ausgelöschte Reflexe 3889 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3889 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 3296 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	24.65
R _{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0636$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.3266 / min.T = 0.1872, $\mu = 10.45 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Rb-, 2 Nb-, 13 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 169 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	23.0	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00051 (5)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0459 \cdot P)^2 + 28.01 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 2.31 / Min.: -1.83 e/Å ³	
R1 für 3296 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0342
R1 für alle 3889 Reflexe		= 0.0431
wR2 für 3296 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0843
wR2 für alle 3889 Reflexe		= 0.0878
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.049
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.049
Restraints	0	

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Nb(1)	3223 (1)	8102 (1)	4130 (1)	8 (1)
Nb(2)	4127 (1)	8071 (1)	5617 (1)	7 (1)
Rb(1)	4653 (1)	8036 (1)	-1003 (1)	19 (1)
Rb(2)	3746 (1)	7214 (1)	1390 (1)	22 (1)
Rb(3)	2895 (1)	3603 (2)	2381 (1)	20 (1)
Rb(3')	2773 (2)	3648 (11)	2496 (7)	24 (1)
S(1)	2990 (1)	7893 (2)	2439 (2)	35 (1)
S(2)	2713 (1)	9198 (2)	4981 (1)	14 (1)
S(3)	3078 (1)	10951 (2)	4577 (1)	17 (1)
S(4)	3144 (1)	5378 (2)	4890 (1)	11 (1)
S(5)	3652 (1)	5770 (2)	4375 (1)	11 (1)
S(6)	3825 (1)	9692 (2)	4040 (1)	14 (1)
S(7)	4248 (1)	8145 (2)	3733 (1)	19 (1)
S(8)	3568 (1)	8727 (2)	6359 (1)	8 (1)
S(9)	3867 (1)	6805 (2)	7128 (1)	10 (1)
S(10)	4519 (1)	9943 (2)	6377 (1)	15 (1)
S(11)	4560 (1)	5656 (2)	5626 (1)	17 (1)
S(12)	4560 (1)	4776 (2)	7188 (1)	21 (1)
S(13)	5000	3225 (2)	7500	24 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb(1)	9 (1)	8 (1)	6 (1)	2 (1)	-3 (1)	-2 (1)
Nb(2)	9 (1)	7 (1)	5 (1)	-1 (1)	-1 (1)	-1 (1)
Rb(1)	16 (1)	20 (1)	20 (1)	-2 (1)	1 (1)	4 (1)
Rb(2)	29 (1)	8 (1)	23 (1)	-1 (1)	-15 (1)	1 (1)
Rb(3)	19 (1)	30 (1)	10 (1)	0 (1)	-2 (1)	-1 (1)
Rb(3')	19 (4)	35 (3)	14 (3)	4 (2)	-8 (3)	-7 (3)
S(1)	31 (1)	40 (1)	35 (1)	-2 (1)	7 (1)	-5 (1)
S(2)	11 (1)	13 (1)	18 (1)	-2 (1)	-2 (1)	0 (1)
S(3)	19 (1)	6 (1)	24 (1)	3 (1)	-8 (1)	-1 (1)
S(4)	14 (1)	7 (1)	11 (1)	0 (1)	-1 (1)	-2 (1)
S(5)	12 (1)	13 (1)	8 (1)	-4 (1)	-1 (1)	1 (1)
S(6)	15 (1)	17 (1)	9 (1)	6 (1)	-4 (1)	-7 (1)
S(7)	17 (1)	32 (1)	9 (1)	-5 (1)	5 (1)	-9 (1)
S(8)	10 (1)	6 (1)	8 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
S(9)	14 (1)	7 (1)	8 (1)	2 (1)	-1 (1)	0 (1)
S(10)	14 (1)	15 (1)	14 (1)	-4 (1)	-1 (1)	-4 (1)
S(11)	13 (1)	15 (1)	23 (1)	-7 (1)	0 (1)	3 (1)
S(12)	12 (1)	15 (1)	36 (1)	7 (1)	1 (1)	4 (1)
S(13)	10 (1)	6 (1)	52 (1)	0	-10 (1)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter

Bindungsabstände [\AA]

Nb(1) - S(1)	2.172 (2)	Nb(1) - S(2)	2.4587 (15)
Nb(1) - S(3)	2.4567 (15)	Nb(1) - S(4)	2.4416 (13)
Nb(1) - S(5)	2.4578 (14)	Nb(1) - S(6)	2.5859 (15)
Nb(1) - S(8)	2.9380 (15)	Nb(2) - S(5)	2.8605 (15)
Nb(2) - S(6)	2.4951 (15)	Nb(2) - S(7)	2.4637 (15)
Nb(2) - S(8)	2.4382 (14)	Nb(2) - S(9)	2.4647 (14)
Nb(2) - S(10)	2.2150 (15)	Nb(2) - S(11)	2.5272 (15)
S(2) - S(3)	2.072 (2)	S(4) - S(5)	2.0912 (19)
S(6) - S(7)	2.080 (2)	S(8) - S(9)	2.0660 (18)
S(11) - S(12)	2.081 (2)	S(12) - S(13)	2.0475 (19)
Rb(1) - S(6)	3.5716 (15)	Rb(1) - S(7)	3.4357 (17)
Rb(1) - S(9)	3.5901 (18)	Rb(1) - S(10)	3.4976 (16)
Rb(1) - S(10)	3.5153 (16)	Rb(1) - S(11)	3.5948 (16)
Rb(1) - S(11)	3.4614 (16)	Rb(1) - S(12)	3.6688 (16)
Rb(1) - S(12)	3.4674 (18)	Rb(2) - S(1)	3.295 (2)
Rb(2) - S(3)	3.4358 (18)	Rb(2) - S(4)	3.4151 (16)
Rb(2) - S(5)	3.9791 (16)	Rb(2) - S(5)	3.4769 (15)
Rb(2) - S(6)	3.9105 (16)	Rb(2) - S(6)	3.8543 (16)
Rb(2) - S(7)	3.3204 (18)	Rb(2) - S(8)	3.3587 (15)
Rb(2) - S(9)	3.4026 (15)	Rb(2) - S(10)	3.6698 (16)
Rb(2) - S(12)	3.4257 (18)	Rb(3) - S(1)	3.500 (3)
Rb(3) - S(1)	3.355 (2)	Rb(3) - S(2)	3.473 (2)
Rb(3) - S(2)	3.750 (2)	Rb(3) - S(3)	3.480 (2)
Rb(3) - S(4)	3.456 (2)	Rb(3) - S(4)	3.474 (2)
Rb(3) - S(5)	3.883 (2)	Rb(3) - S(8)	3.5058 (19)
Rb(3) - S(9)	3.6574 (19)		

Bindungswinkel [°]

S(1) - Nb(1) - S(2)	103.39 (7)	S(1) - Nb(1) - S(3)	103.15 (7)
S(1) - Nb(1) - S(4)	104.87 (6)	S(1) - Nb(1) - S(5)	102.56 (7)
S(1) - Nb(1) - S(6)	102.52 (6)	S(1) - Nb(1) - S(8)	173.89 (6)
S(2) - Nb(1) - S(3)	49.86 (5)	S(2) - Nb(1) - S(4)	90.98 (5)
S(2) - Nb(1) - S(5)	138.04 (5)	S(2) - Nb(1) - S(6)	123.67 (5)
S(2) - Nb(1) - S(8)	77.27 (5)	S(3) - Nb(1) - S(4)	136.20 (5)
S(3) - Nb(1) - S(5)	148.67 (5)	S(3) - Nb(1) - S(6)	75.91 (5)
S(3) - Nb(1) - S(8)	72.51 (4)	S(4) - Nb(1) - S(5)	50.53 (5)
S(4) - Nb(1) - S(6)	128.36 (5)	S(4) - Nb(1) - S(8)	81.14 (4)
S(5) - Nb(1) - S(6)	81.29 (5)	S(5) - Nb(1) - S(8)	80.34 (4)
S(6) - Nb(1) - S(8)	72.44 (4)	S(5) - Nb(2) - S(6)	75.37 (5)
S(5) - Nb(2) - S(7)	71.21 (5)	S(5) - Nb(2) - S(8)	82.26 (4)
S(5) - Nb(2) - S(9)	82.48 (4)	S(5) - Nb(2) - S(10)	172.50 (5)
S(5) - Nb(2) - S(11)	80.36 (5)	S(6) - Nb(2) - S(7)	49.60 (5)
S(6) - Nb(2) - S(8)	83.23 (5)	S(6) - Nb(2) - S(9)	130.44 (5)
S(6) - Nb(2) - S(10)	99.53 (5)	S(6) - Nb(2) - S(11)	128.40 (5)
S(7) - Nb(2) - S(8)	129.79 (5)	S(7) - Nb(2) - S(9)	152.78 (5)
S(7) - Nb(2) - S(10)	101.31 (5)	S(7) - Nb(2) - S(11)	79.68 (5)
S(8) - Nb(2) - S(9)	49.84 (5)	S(8) - Nb(2) - S(10)	102.78 (5)
S(8) - Nb(2) - S(11)	137.40 (5)	S(9) - Nb(2) - S(10)	105.01 (5)
S(9) - Nb(2) - S(11)	89.36 (5)	S(10) - Nb(2) - S(11)	99.08 (5)

Einkristallstrukturbestimmung von Hexarubidium-Tetratantal-Pentacosasulfid

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Hexarubidium-Tetratantal-Pentacosasulfid		
Formel:	$\text{Rb}_6\text{Ta}_4\text{S}_{25}$		
Kristall-Farbe, - Habitus:	rot-orange gefärbte Polyeder		
Kristallformat:	0.30 mm · 0.25 mm · 0.20 mm		
Molekulargewicht:	2038.12 g/mol		
Raumgruppe:	Monoklin C2/c IT.-Nr.: 15		
Berechnete Dichte:	3.621 g/cm ³		
F(000):	3656		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $4^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$		
	a = 36.943 (2) Å	$\alpha = 90.0^\circ$	
	b = 8.1028 (3) Å	$\beta = 98.858 (7)^\circ$	
	c = 12.6415 (8) Å	$\gamma = 90.0^\circ$	
	V = 3739.0 (4) Å ³		
	Z = 4		

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	200 K
Messbereich:	$4^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$ -52 $\leq h \leq 52$ -11 $\leq k \leq 11$ -17 $\leq l \leq 17$
Messbereich in Phi:	0-240° (343 Bilder a 0.7°)
Belichtungszeit/Bild	5 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	50 mm
Indizierung:	1441 Reflexe
Mosaikbreite:	0.008
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	24811 gemessene Reflexe 896 systematische ausgelöschte Reflexe 5599 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 5599 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 5065 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	39.44
$R_{\text{int.}}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0411$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.1117 / min.T = 0.0577, $\mu = 20.83 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Rb-, 2 Ta-, 13 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 160 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	35.0	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00056 (3)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0477 \cdot P)^2 + 9.88 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.93 / Min.: -2.11 $\text{e}/\text{\AA}^3$	
R1 für 5065 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0276
R1 für alle 5599 Reflexe		= 0.0316
wR2 für 5065 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0695
wR2 für alle 5599 Reflexe		= 0.0714
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.034
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.034
Restraints	0	

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Ta(1)	3222 (1)	8084 (1)	4113 (1)	12 (1)
Ta(2)	4122 (1)	8047 (1)	5576 (1)	11 (1)
S(1)	2989 (1)	7839 (2)	2404 (1)	21 (1)
S(2)	2717 (1)	9177 (1)	4938 (1)	19 (1)
S(3)	3087 (1)	10933 (1)	4564 (1)	20 (1)
S(4)	3143 (1)	5378 (1)	4872 (1)	16 (1)
S(5)	3651 (1)	5755 (1)	4362 (1)	15 (1)
S(6)	3817 (1)	9658 (1)	4003 (1)	17 (1)
S(7)	4240 (1)	8092 (2)	3714 (1)	21 (1)
S(8)	3569 (1)	8731 (1)	6302 (1)	13 (1)
S(9)	3871 (1)	6803 (1)	7080 (1)	16 (1)
S(10)	4513 (1)	9954 (1)	6329 (1)	18 (1)
S(11)	4558 (1)	5661 (1)	5621 (1)	21 (1)
S(12)	4561 (1)	4806 (2)	7178 (1)	23 (1)
S(13)	5000	3250 (2)	7500	25 (1)
Rb(1)	4654 (1)	8102 (1)	8954 (1)	26 (1)
Rb(2)	3759 (1)	2778 (1)	6339 (1)	20 (1)
Rb(3)	2102 (1)	8524 (1)	2632 (1)	24 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ta(1)	12 (1)	13 (1)	11 (1)	1 (1)	0 (1)	-1 (1)
Ta(2)	12 (1)	12 (1)	10 (1)	-1 (1)	1 (1)	0 (1)
S(1)	18 (1)	30 (1)	13 (1)	1 (1)	-1 (1)	-1 (1)
S(2)	15 (1)	20 (1)	21 (1)	-2 (1)	2 (1)	1 (1)
S(3)	21 (1)	13 (1)	23 (1)	2 (1)	-2 (1)	0 (1)
S(4)	17 (1)	13 (1)	17 (1)	0 (1)	1 (1)	-2 (1)
S(5)	16 (1)	16 (1)	14 (1)	-3 (1)	1 (1)	2 (1)
S(6)	17 (1)	19 (1)	14 (1)	5 (1)	0 (1)	-4 (1)
S(7)	18 (1)	31 (1)	14 (1)	-4 (1)	5 (1)	-4 (1)
S(8)	14 (1)	12 (1)	14 (1)	-1 (1)	2 (1)	0 (1)
S(9)	18 (1)	15 (1)	13 (1)	2 (1)	1 (1)	1 (1)
S(10)	18 (1)	18 (1)	18 (1)	-3 (1)	0 (1)	-4 (1)
S(11)	17 (1)	20 (1)	24 (1)	-3 (1)	2 (1)	5 (1)
S(12)	15 (1)	21 (1)	31 (1)	7 (1)	0 (1)	4 (1)
S(13)	16 (1)	11 (1)	44 (1)	0	-8 (1)	0
Rb(1)	24 (1)	28 (1)	27 (1)	-5 (1)	3 (1)	4 (1)
Rb(2)	22 (1)	15 (1)	22 (1)	1 (1)	-3 (1)	-1 (1)
Rb(3)	21 (1)	32 (1)	18 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter**Bindungsabstände [\AA]**

Ta(1) - S(1)	2.2078 (11)	Ta(1) - S(2)	2.4382 (10)
Ta(1) - S(3)	2.4478 (11)	Ta(1) - S(4)	2.4287 (10)
Ta(1) - S(5)	2.4551 (10)	Ta(1) - S(6)	2.5661 (10)
Ta(1) - S(8)	2.9124 (10)	Ta(2) - S(5)	2.8306 (10)
Ta(2) - S(6)	2.4977 (10)	Ta(2) - S(7)	2.4585 (11)
Ta(2) - S(8)	2.4301 (9)	Ta(2) - S(9)	2.4580 (10)
Ta(2) - S(10)	2.2253 (10)	Ta(2) - S(11)	2.5100 (11)
S(2) - S(3)	2.0764 (15)	S(4) - S(5)	2.0989 (14)
S(6) - S(7)	2.0855 (16)	S(8) - S(9)	2.0767 (14)
S(11) - S(12)	2.0846 (17)	S(12) - S(13)	2.0445 (14)
Rb(1) - S(6)	3.5941 (11)	Rb(1) - S(7)	3.4361 (12)
Rb(1) - S(9)	3.6044 (12)	Rb(1) - S(10)	3.6055 (12)
Rb(1) - S(10)	3.4906 (12)	Rb(1) - S(11)	3.5010 (12)
Rb(1) - S(11)	3.4923 (12)	Rb(1) - S(11)	3.7541 (12)
Rb(1) - S(12)	3.4719 (13)	Rb(2) - S(1)	3.3659 (12)
Rb(2) - S(3)	3.4237 (12)	Rb(2) - S(4)	3.4276 (11)
Rb(2) - S(5)	3.4523 (11)	Rb(2) - S(6)	3.8801 (12)
Rb(2) - S(6)	3.9190 (12)	Rb(2) - S(7)	3.3203 (12)
Rb(2) - S(8)	3.3526 (11)	Rb(2) - S(9)	3.4008 (11)
Rb(2) - S(10)	3.6062 (12)	Rb(2) - S(11)	3.9761 (12)
Rb(2) - S(12)	3.4119 (12)	Rb(3) - S(1)	3.5122 (14)
Rb(3) - S(1)	3.3795 (12)	Rb(3) - S(2)	3.4501 (12)
Rb(3) - S(2)	3.7474 (12)	Rb(3) - S(3)	3.4645 (12)
Rb(3) - S(4)	3.4949 (11)	Rb(3) - S(4)	3.5283 (11)
Rb(3) - S(5)	3.8988 (11)	Rb(3) - S(8)	3.5112 (11)
Rb(3) - S(9)	3.6760 (11)		

Bindungswinkel [°]

S(1) - Ta(1) - S(2)	104.08 (4)	S(1) - Ta(1) - S(3)	104.48 (4)
S(1) - Ta(1) - S(4)	104.70 (4)	S(1) - Ta(1) - S(5)	101.70 (4)
S(1) - Ta(1) - S(6)	101.49 (4)	S(1) - Ta(1) - S(8)	173.71 (4)
S(2) - Ta(1) - S(3)	50.30 (4)	S(2) - Ta(1) - S(4)	90.76 (4)
S(2) - Ta(1) - S(5)	138.26 (4)	S(2) - Ta(1) - S(6)	124.15 (4)
S(2) - Ta(1) - S(8)	77.41 (3)	S(3) - Ta(1) - S(4)	135.92 (4)
S(3) - Ta(1) - S(5)	147.81 (3)	S(3) - Ta(1) - S(6)	75.60 (4)
S(3) - Ta(1) - S(8)	71.62 (3)	S(4) - Ta(1) - S(5)	50.90 (3)
S(4) - Ta(1) - S(6)	128.72 (3)	S(4) - Ta(1) - S(8)	81.30 (3)
S(5) - Ta(1) - S(6)	81.14 (3)	S(5) - Ta(1) - S(8)	80.52 (3)
S(6) - Ta(1) - S(8)	72.92 (3)	S(5) - Ta(2) - S(6)	75.33 (3)
S(5) - Ta(2) - S(6)	71.01 (3)	S(5) - Ta(2) - S(8)	82.63 (3)
S(9) - Ta(2) - S(5)	82.89 (3)	S(5) - Ta(2) - S(10)	172.54 (3)
S(5) - Ta(2) - S(11)	81.06 (3)	S(6) - Ta(2) - S(7)	49.76 (4)
S(6) - Ta(2) - S(8)	83.06 (3)	S(6) - Ta(2) - S(9)	130.73 (3)
S(6) - Ta(2) - S(10)	99.27 (4)	S(6) - Ta(2) - S(11)	128.98 (4)
S(7) - Ta(2) - S(8)	129.83 (4)	S(7) - Ta(2) - S(9)	152.91 (4)
S(7) - Ta(2) - S(10)	101.59 (4)	S(7) - Ta(2) - S(11)	79.99 (4)
S(8) - Ta(2) - S(9)	50.28 (3)	S(8) - Ta(2) - S(10)	102.01 (4)
S(8) - Ta(2) - S(11)	137.77 (4)	S(9) - Ta(2) - S(10)	104.57 (4)
S(9) - Ta(2) - S(11)	89.09 (4)	S(10) - Ta(2) - S(11)	98.88 (4)

Einkristallstrukturbestimmung von Barium-Kalium-Niob-Tetrasulfid (A)

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Barium-Kalium-Niob-Tetrasulfid		
Formel:	BaKNbS ₄		
Kristall-Farbe, - Habitus:	gelblich gefärbte Polyeder		
Kristallformat:	0.10 mm · 0.10 mm · 0.20 mm		
Molekulargewicht:	397.59	g/mol	
Raumgruppe:	Orthorhombisch Pna2 ₁ IT.-Nr.: 33		
Berechnete Dichte :	3.309	g/cm ³	
F(000):	2160		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$		
	a = 27.506 (2) Å	α =	90.0 °
	b = 12.4702 (7) Å	β =	90.0 °
	c = 6.9801 (4) Å	γ =	90.0 °
	V = 2394.2(2) Å ³		
	Z = 12		

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	200 K
Messbereich:	$5.5^\circ \leq 2\theta \leq 56.2^\circ$ -36 ≤ h ≤ 36 -16 ≤ k ≤ 16 -9 ≤ l ≤ 9
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	1 min.
Phi-Messmodus:	Rotierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1232 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	23538 gemessene Reflexe
	772 systematische ausgelöschte Reflexe
	5817 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	5817 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	3607 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches I/σ(I) 32.98

R_{int}: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0382$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.3708 / min.T = 0.3084, $\mu = 7.80\text{mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Ba, 3 K-, 3 Nb-, 12 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 192 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	30.3	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_C (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_C^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.10849$ (36)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0813 \cdot P)^2 + 6.57 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_C^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.58 / Min.: -1.78e/Å ³	
R1 für 3607 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0442
R1 für alle 5817 Reflexe		= 0.0653
wR2 für 3607 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1283
wR2 für alle 5817 Reflexe		= 0.1516
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.031
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.031
Restraints	0	

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Die absolute Struktur konnte nicht bestimmt werden. Die angegebenen Abstände und Winkel sind fehlerbehaftet, da die Strukturverfeinerung nicht konvergierte. Die Verbindung kann aufgrund gleicher Auslöschungsbedingungen auch in der Raumgruppe Pnma gelöst und verfeinert werden.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Nb(1)	4104 (1)	4217 (1)	8742 (2)	13 (1)
Nb(2)	4230 (1)	9216 (1)	3687 (2)	13 (1)
Nb(3)	2563 (1)	5785 (1)	3713 (2)	13 (1)
S(1)	3284 (2)	4149 (4)	8771 (9)	31 (1)
S(2)	4361 (2)	5952 (3)	8829 (9)	30 (1)
S(3)	4392 (2)	3425 (5)	6095 (9)	38 (1)
S(4)	4411 (2)	3337 (5)	11274 (9)	34 (1)
S(5)	3973 (2)	10940 (4)	3828 (9)	30 (1)
S(6)	5056 (2)	9155 (4)	3493 (9)	25 (1)
S(7)	3911 (2)	8442 (5)	1100 (8)	31 (1)
S(8)	3948 (2)	8330 (5)	6244 (8)	32 (1)
S(9)	2298 (2)	4081 (3)	3491 (8)	24 (1)
S(10)	3383 (2)	5844 (4)	3778 (9)	29 (1)
S(11)	2289 (2)	6729 (4)	1201 (8)	30 (1)
S(12)	2245 (2)	6517 (4)	6401 (7)	23 (1)
Ba(1)	3405 (1)	3245 (1)	3668 (1)	19 (1)
Ba(2)	4930 (1)	8243 (1)	8806 (1)	18 (1)
Ba(3)	3262 (1)	6758 (1)	8680 (1)	19 (1)
K(1)	5455 (2)	4126 (5)	8763 (9)	35 (1)
K(2)	3790 (2)	10862 (5)	8680 (8)	34 (1)
K(3)	2122 (2)	4137 (5)	8621 (8)	35 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb(1)	12 (1)	14 (1)	14 (1)	0 (1)	2 (1)	0 (1)
Nb(2)	12 (1)	13 (1)	15 (1)	0 (1)	-2 (1)	-1 (1)
Nb(3)	12 (1)	11 (1)	15 (1)	0 (1)	-2 (1)	0 (1)
S(1)	9 (2)	20 (2)	63 (3)	-4 (2)	6 (2)	-1 (1)
S(2)	20 (2)	13 (2)	57 (3)	8 (2)	-10 (2)	-4 (1)
S(3)	41 (2)	51 (3)	21 (2)	-15 (2)	-2 (2)	22 (2)
S(4)	23 (2)	55 (3)	24 (2)	18 (2)	6 (2)	14 (2)
S(5)	13 (2)	18 (2)	58 (3)	8 (2)	8 (2)	4 (1)
S(6)	13 (1)	21 (2)	40 (2)	-9 (2)	-8 (2)	3 (1)
S(7)	28 (2)	46 (2)	21 (2)	-12 (2)	-3 (2)	-9 (2)
S(8)	24 (2)	50 (3)	23 (2)	11 (2)	-2 (2)	-14 (2)
S(9)	18 (2)	12 (1)	41 (2)	-8 (2)	8 (2)	-1 (1)
S(19)	15 (2)	23 (2)	49 (3)	3 (2)	-8 (2)	-3 (2)
S(11)	35 (2)	32 (2)	21 (2)	13 (2)	0 (2)	13 (2)
S(12)	19 (2)	31 (2)	20 (2)	-8 (2)	-4 (1)	6 (1)
Ba(1)	14 (1)	14 (1)	29 (1)	2 (1)	-1 (1)	1 (1)
Ba(2)	15 (1)	14 (1)	25 (1)	-1 (1)	4 (1)	-1 (1)
Ba(3)	14 (1)	15 (1)	28 (1)	-1 (1)	2 (1)	1 (1)
K(1)	17 (2)	46 (3)	41 (3)	4 (2)	-5 (2)	-5 (2)
K(2)	16 (2)	54 (3)	32 (2)	-4 (2)	-3 (2)	7 (2)
K(3)	18 (2)	56 (3)	32 (2)	10 (2)	-7 (2)	-9 (2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 \cdot U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Nb(1) - S(1)	2.257 (5)	Nb(1) - S(2)	2.276 (4)
Nb(1) - S(3)	2.240 (5)	Nb(1) - S(4)	2.246 (6)
Nb(2) - S(5)	2.265 (5)	Nb(2) - S(6)	2.276 (5)
Nb(2) - S(7)	2.228 (5)	Nb(2) - S(8)	2.238 (5)
Nb(3) - S(9)	2.253 (4)	Nb(3) - S(10)	2.257 (5)
Nb(3) - S(11)	2.241 (5)	Nb(3) - S(12)	2.262 (5)
K(1) - S(2)	3.775 (7)	K(1) - S(2)	3.482 (9)
K(1) - S(2)	3.574 (9)	K(1) - S(3)	3.487 (9)
K(1) - S(3)	3.575 (8)	K(1) - S(4)	3.628 (9)
K(1) - S(4)	3.506 (7)	K(1) - S(8)	3.585 (9)
K(1) - S(10)	3.197 (6)	K(2) - S(4)	3.966 (10)
K(2) - S(5)	3.425 (9)	K(2) - S(5)	3.630 (9)
K(2) - S(6)	3.178 (6)	K(2) - S(7)	3.475 (9)
K(2) - S(8)	3.612 (9)	K(2) - S(9)	3.728 (7)
K(2) - S(11)	3.602 (7)	K(2) - S(12)	3.519 (7)
K(3) - S(1)	3.197 (7)	K(3) - S(5)	3.761 (7)
K(3) - S(7)	3.454 (7)	K(3) - S(8)	3.610 (7)
K(3) - S(9)	3.434 (8)	K(3) - S(9)	3.614 (8)
K(3) - S(11)	3.728 (9)	K(3) - S(11)	3.807 (9)
K(3) - S(12)	3.365 (8)		
Ba(1) - S(1)	3.615 (6)	Ba(1) - S(1)	3.751 (7)
Ba(1) - S(3)	3.208 (6)	Ba(1) - S(4)	3.235 (5)
Ba(1) - S(5)	3.273 (5)	Ba(1) - S(9)	3.222 (4)
Ba(1) - S(10)	3.243 (5)	Ba(1) - S(11)	3.217 (5)
Ba(1) - S(12)	3.216 (5)	Ba(2) - S(2)	3.258 (5)
Ba(2) - S(3)	3.219 (5)	Ba(2) - S(4)	3.208 (5)
Ba(2) - S(5)	3.186 (5)	Ba(2) - S(6)	3.252 (5)
Ba(2) - S(6)	3.480 (6)	Ba(2) - S(6)	3.894 (7)
Ba(2) - S(7)	3.236 (6)	Ba(2) - S(8)	3.240 (5)
Ba(3) - S(1)	3.254 (5)	Ba(3) - S(2)	3.185 (5)
Ba(3) - S(7)	3.233 (5)	Ba(3) - S(8)	3.208 (5)
Ba(3) - S(9)	3.284 (4)	Ba(3) - S(10)	3.622 (7)
Ba(3) - S(10)	3.622 (6)	Ba(3) - S(11)	3.204 (5)
Ba(3) - S(12)	3.233 (5)		

Bindungswinkel [°]

S(1) - Nb(1) - S(2)	110.21 (18)	S(1) - Nb(1) - S(3)	110.2 (2)
S(1) - Nb(1) - S(4)	110.5 (2)	S(2) - Nb(1) - S(3)	109.4 (2)
S(2) - Nb(1) - S(4)	109.1 (2)	S(3) - Nb(1) - S(4)	107.5 (2)
S(5) - Nb(2) - S(6)	110.27 (18)	S(5) - Nb(2) - S(7)	108.9 (2)
S(5) - Nb(2) - S(8)	109.0 (2)	S(6) - Nb(2) - S(7)	109.3 (2)
S(6) - Nb(2) - S(8)	112.1 (2)	S(7) - Nb(2) - S(8)	107.2 (2)
S(9) - Nb(3) - S(10)	110.84 (18)	S(9) - Nb(3) - S(11)	109.4 (2)
S(9) - Nb(3) - S(12)	108.22 (19)	S(10) - Nb(3) - S(11)	109.5 (2)
S(10) - Nb(3) - S(12)	110.9 (2)	S(11) - Nb(3) - S(12)	107.9 (2)

Einkristallstrukturbestimmung von Barium-Kalium-Niob-Tetrasulfid (B)

Tab. 1 Messprotokoll

Kristall Daten:

Verbindung:	Barium-Kalium-Niob-Tetrasulfid		
Formel:	BaKNbS ₄		
Kristall-Farbe, - Habitus:	gelblich gefärbte Polyeder		
Kristallformat:	0.10 mm · 0.10 mm · 0.20 mm		
Molekulargewicht:	397.59	g/mol	
Raumgruppe:	Orthorhombisch Pnma IT.-Nr.: 62		
Berechnete Dichte :	3.309	g/cm ³	
F(000):	2160		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8000 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $3.8^\circ \leq 2\theta \leq 56.3^\circ$		
	a = 27.505 (2) Å	α = 90.0 °	
	b = 6.9807 (3) Å	β = 90.0 °	
	c = 12.4708 (7) Å	γ = 90.0 °	
	V = 2394.4(2) Å ³		
	Z = 12		

Datensammlung:

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	200 K
Messbereich:	$5.5^\circ \leq 2\theta \leq 56.2^\circ$ $-36 \leq h \leq 36$ $-16 \leq k \leq 16$ $-9 \leq l \leq 9$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1.0°)
Belichtungszeit/Bild	1 min.
Phi-Messmodus:	Rotierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1232 Reflexe
Mosaikbreite:	0.009
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	23538 gemessene Reflexe
	770 systematische ausgelöschte Reflexe
	3148 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	3148 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	2036 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 32.98

$R_{int.}$: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{mean}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0404$

Absorptionskorrektur:	Flächenindiziert: max. T.= 0.3708 / min.T = 0.3084, $\mu = 7.80\text{mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Ba, 3 K-, 3 Nb-, 9 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 119 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	26.5	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.11113$ (62)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0627 \cdot P)^2 + 91.01 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 2.44 / Min.: -2.93 e/Å ³	
R1 für 2036 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0657
R1 für alle 3148 Reflexe		= 0.0844
wR2 für 2036 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1668
wR2 für alle 3148 Reflexe		= 0.1812
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.077
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.077
Restraints	0	

Bemerkungen:

Erstellung von Tabellen: XCIF (SHELXTL-Programmpaket)

Die Verbindung kann aufgrund gleicher Auslöschungsbedingungen auch in der Raumgruppe Pna2₁ gelöst und verfeinert werden..

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	X	Y	Z	U_{eq}
Nb(1)	896 (1)	2500	4215 (1)	17 (1)
Nb(2)	-770 (1)	2500	10783 (1)	11 (1)
Nb(3)	2563 (1)	2500	10783 (1)	14 (1)
S(1)	3284 (2)	-2500	9157 (4)	46 (1)
S(2)	639 (2)	2500	5934 (4)	54 (2)
S(3)	4402 (1)	90 (4)	8381 (3)	33 (1)
S(4)	3971 (2)	2500	5941 (4)	53 (2)
S(5)	53 (1)	2500	10847 (3)	15 (1)
S(6)	1069 (1)	82 (4)	8386 (3)	32 (1)
S(7)	2302 (1)	2500	9066 (2)	12 (1)
S(8)	3387 (2)	2500	10850 (4)	49 (2)
S(9)	2736 (1)	95 (6)	6619 (3)	54 (1)
Ba(1)	3403 (1)	2500	8242 (1)	15 (1)
Ba(2)	72 (1)	2500	8248 (1)	32 (1)
Ba(3)	1738 (1)	2500	6757 (1)	16 (1)
K(1)	-2121 (1)	2500	10876 (4)	30 (1)
K(2)	1211 (1)	2500	10860 (4)	33 (1)
K(3)	-458 (2)	2500	4139 (5)	46 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Tab. 3 Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nb(1)	12 (1)	23 (1)	15 (1)	0	0 (1)	0
Nb(2)	11 (1)	9 (1)	12 (1)	0	1 (1)	0
Nb(3)	12 (1)	16 (1)	13 (1)	0	0 (1)	0
S(1)	13 (2)	99 (5)	25 (2)	0	0 (2)	0
S(2)	22 (2)	119 (6)	21 (2)	0	3 (2)	0
S(3)	29 (1)	17 (1)	53 (2)	2 (1)	17 (1)	7 (1)
S(4)	16 (2)	125 (6)	18 (2)	0	1 (2)	0
S(5)	7 (1)	23 (2)	15 (2)	0	-3 (1)	0
S(6)	28 (1)	15 (1)	53 (2)	-2 (1)	18 (1)	-12 (1)
S(7)	9 (1)	22 (1)	6 (1)	0	-3 (1)	0
S(8)	11 (2)	112 (5)	23 (2)	0	-2 (2)	0
S(9)	30 (2)	71 (2)	61 (2)	-65 (2)	-21 (2)	22 (2)
Ba(1)	13 (1)	19 (1)	13 (1)	0	1 (1)	0
Ba(2)	17 (1)	60 (1)	19 (1)	0	1 (1)	0
Ba(3)	14 (1)	21 (1)	13 (1)	0	0 (1)	0
K(1)	13 (1)	23 (1)	53 (2)	0	-6 (1)	0
K(2)	17 (2)	36 (2)	47 (2)	0	-4 (2)	0
K(3)	23 (2)	60 (3)	55 (3)	0	10 (2)	0

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

Tab. 4 Geometrieparameter

Bindungsabstände [Å]

Nb(1) - S(1)	2.255	(4)		Nb(1) - S(2)	2.258	(5)	
Nb(1) - S(3)	2.241	(3)	(2x)	Nb(2) - S(4)	2.265	(5)	
Nb(2) - S(5)	2.266	(3)		Nb(2) - S(6)	2.236	(3)	(2x)
Nb(3) - S(7)	2.259	(3)		Nb(3) - S(8)	2.267	(5)	
Nb(3) - S(9)	2.245	(3)	(2x)				
K(1) - S(1)	3.199	(5)		K(1) - S(4)	3.763	(6)	
K(1) - S(6)	3.532	(4)	(2x)	K(1) - S(7)	3.5265	(7)	(2x)
K(1) - S(9)	3.557	(7)	(2x)	K(1) - S(9)	3.987	(7)	(2x)
K(3) - S(3)	4.000	(6)	(2x)	K(2) - S(4)	3.5275	(9)	(2x)
K(2) - S(5)	3.185	(5)		K(2) - S(6)	3.539	(5)	(2x)
K(2) - S(7)	3.744	(5)		K(2) - S(9)	3.545	(4)	(2x)
K(3) - S(2)	3.5265	(10)	(2x)	K(3) - S(2)	3.757	(8)	
K(3) - S(3)	3.542	(6)	(2x)	K(3) - S(3)	3.549	(5)	(2x)
K(3) - S(6)	3.998	(7)	(2x)	K(3) - S(8)	3.177	(6)	
Ba(1) - S(1)	3.6870	(17)	(2x)	Ba(1) - S(3)	3.227	(3)	(2x)
Ba(1) - S(4)	3.267	(5)		Ba(1) - S(7)	3.198	(3)	
Ba(1) - S(8)	3.254	(5)		Ba(1) - S(9)	3.208	(3)	(2x)
Ba(2) - S(2)	3.279	(5)		Ba(2) - S(3)	3.218	(3)	(2x)
Ba(2) - S(4)	3.194	(5)		Ba(2) - S(5)	3.243	(3)	
Ba(2) - S(5)	3.6846	(11)	(2x)	Ba(2) - S(6)	3.224	(3)	(2x)
Ba(3) - S(1)	3.243	(5)		Ba(3) - S(2)	3.193	(5)	
Ba(3) - S(6)	3.218	(3)	(2x)	Ba(3) - S(7)	3.271	(3)	
Ba(3) - S(8)	3.6849	(17)	(2x)	Ba(3) - S(9)	3.222	(3)	(2x)

Bindungswinkel [°]

S(1) - Nb(1) - S(2)	110.1	(2)		S(1) - Nb(1) - S(3)	110.57(11)	(2x)
S(2) - Nb(1) - S(3)	108.99	(13)	(2x)	S(3) - Nb(1) - S(3)	107.54(16)	
S(4) - Nb(2) - S(5)	110.34	(16)		S(4) - Nb(2) - S(6)	108.92(12)	(2x)
S(5) - Nb(2) - S(6)	110.57	(10)	(2x)	S(6) - Nb(2) - S(6)	107.45(16)	
S(7) - Nb(3) - S(8)	110.64	(16)		S(7) - Nb(3) - S(9)	108.90(14)	(2x)
S(8) - Nb(3) - S(9)	110.38	(11)	(2x)	S(9) - Nb(3) - S(9)	107.6	(2)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität in Kiel angefertigt.

Ich danke Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für seine wertvollen Anregungen und Hilfestellungen.

Der gesamten Arbeitsgruppe und insbesondere meinen „Moflu“-Kollegen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die nette Arbeitsatmosphäre.

Ein großes Dankeschön gebührt Dr. Christian Näther für seine unermüdliche Hilfe bei kristallographischen Problemen sowie Inke Jeß für die Messungen der Einkristalle.

Andreas Gutzmann, Oliver Riemenschneider und Frank Wendland danke ich für die Messungen am EDX, Uschi Cornelissen und Stefanie Pehlke für die spektroskopischen Untersuchungen, sowie Sabine Herzog für ihre Hilfe mit der Hochtemperaturkammer am D5000.

Großer Dank gilt ebenfalls den Damen aus dem Sekretariat und den Mitarbeitern der Werkstatt sowie allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Schließlich möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung während meines Studiums und der Promotionszeit danken.

Literatur

- [1] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, begr. von A. F. Hollemann, fortgef. von E. Wiberg, 91.-100. verbesserte und stark erweiterte Aufl. von N. Wiberg, de Gruyter, Berlin, New York (1985) 449.
- [2] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2** (1990), 353.
- [3] (a) R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, W.-H. Pan, E. I. Stiefel, *J. Catal.* **86** (1984) 226;
(b) R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, *J. Catal.* **67** (1981) 430;
(c) S. Harris, R. R. Chianelli, *J. Catal.* **86** (1984) 400.
- [4] (a) H. Eckert, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1723;
(b) R. Zallen, *Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York (1983);
(c) D. Strand, D. Adler, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **420** (1983) 200;
(d) N. Yamada, N. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, *Proc. Int. Symp. Opt. Memory* (1987).
- [5] B. Sander, *Dissertation*, Kiel (2000).
- [6] a) J. P. Cotter, J. C. Fitzmaurice, I. P. Parkin, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1603;
b) J. H. Chen, P. K. Dorhout, *J. Solid State Chem.* **117** (1995) 318.
- [7] M. G. Kanatzidis, A. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **43** (1995), 151.
- [8] ausgewählte Übersichtsartikel:
(a) A. Rabenau, *Angew. Chem.* **85** (1997) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed.* **24** (1985) 1026;
(b) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **109** (1997) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 206.

- [9] (a) A. Völker, *Liebigs Ann. Chem.* **59** (1846) 35;
(b) K. Preis, *J. Prakt. Chem.* **107** (1869) 12;
(c) R. Schneider, *J. Prakt. Chem.* **108** (1869) 16.
- [10] z. B.: (a) W. Bronger, *Naturwiss.* **52** (1965) 158;
(b) W. Bronger, *Angew. Chem.* **78** (1966) 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 134;
(c) W. Bronger, P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **390** (1972) 1;
(d) C. Burschka, W. Bronger, *Z. Naturforsch.* **32B** (1977) 11;
(e) K. O. Klepp, P. Boettcher, W. Bronger, *J. Solid State Chem.* **47** (1983) 301;
(f) W. Bronger, R. Rennau, D. Schmitz, *Z. Kristallogr.* **183** (1988) 201;
(g) W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz, K. Schwochau, *Angew. Chem.* **105** (1993) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1993) 32;
(h) W. Bronger, M. Hardtdegen, M. Kanert, P. Müller, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 313.
- [11] (a) H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth* **24** (1974) 669;
(b) W. Bronger, O. Günther, *J. Less-Common Met.* **27** (1972) 73;
(c) J. Huster, W. Bronger, *Z. Naturforsch.* **29B** (1974) 594.
- [12] (a) H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **429** (1977) 118;
(b) H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 199;
(c) H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 201.
- [13] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6202.
- [14] W. Bensch, P. Dürichen, C. Näther, *Solid State Sci.* **1** (1999) 85.
- [15] (a) B. G. Silbernagel, *Solid State Commun.* **17** (1975) 361;
(b) M. B. Dines, *Mater. Res. Bull.* **10** (1975) 287;
(c) M. S. Whittingham, F. R. Gamble, *Mater. Res. Bull.* **10** (1975) 363;
(d) B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 3670.

- [16] J. V. Acrivos, W. Y. Liang, J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **4** (1970) L18.
- [17] W. P. F. A. M Omloo, F. Jellinek, *J. Less-Common Met.* **20** (1970) 121.
- [18] (a) J. V. Acrivos, S. F. Meyer, T. H. Geballe, in *Electrons in Fluids*, Eds. J. J. Jortner, N. R. Kestner, Springer Verlag, New York (1973);
(b) S. F. Meyer, J. V. Acrivos, T. H. Geballe, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **72** (1975) 464.
- [19] B.-H. Chen, B. Eichhorn, J.-L. Peng, R. L. Greene, *J. Solid State Chem.* **103** (1993) 307.
- [20] Ed. F. A. Levy, *Intercalated Layered Materials*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht Holland (1979).
- [21] (a) H. Boller, K. Klepp, *Mater. Res. Bull.* **18** (1983) 437;
(b) G. Huan, M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 943;
(c) G. Huan, M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 505.
- [22] (a) N. E. Brese, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 1;
(b) T. D. Brennan, J. A. Ibers, *Mater. Res. Bull.* **27** (1992) 231.
- [23] L. Fournès, M. Vlasse, M. Saux, *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 1.
- [24] J. M. van den Berg, R. de Vries, *Proc. K. Ned. Akad. Wet. Ser. B* **67** (1964) 178.
- [25] (a) K. O. Klepp, G. Gabl, *Z. Kristallogr. Suppl.* **15** (1998) 40;
(b) S. Herzog, C. Näther, P. Dürichen, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 2021;
(c) R. Niewa, G. V. Vajenine, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **139** (1998) 404.

- [26] (a) M. Latroche, A. Ibers, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1503;
(b) S. Herzog, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **C54** (1998) 1742.
- [27] O. Krause, C. Näther, I. Jeß, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **C54** (1998) 1197.
- [28] H. Yun, C. R. Randall, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **76** (1988) 109.
- [29] O. Krause, C. Näther, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **C55** (1999) 1197.
- [30] (a) L. A. Aslanov, M. Kovba, *Zh. Neorg. Khim.* **9** (1964) 2441;
(b) R. A. Gardner, M. Vlasse, A. Wold, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2784;
(c) R. A. Gardner, M. Vlasse, A. Wold, *Acta Crystallogr.* **B25** (1969) 781.
- [31] B.-H. Chen, G. Sàghi-Szabó, B. Eichhorn, J.-L. Peng, R. Greene, *Mater. Res. Bull.* **10** (1992) 1249.
- [32] (a) P. C. Donohue, J. F. Weiher, *J. Solid State Chem.* **10** (1974) 142;
(b) P. C. Donohue, *Mater. Res. Bull.* **10** (1975) 57;
(c) T. Ohtani, S. Honji, M. Takano, *J. Solid State Chem.* **132** (1997) 132.
- [33] (a) J. Yan, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 463;
(b) N. Kijima, K. Morie, S. Chikazawa, H. Nishihara, S. Nagata, *J. Solid State Chem.* **142** (1999) 57.
- [34] (a) J. S. Swinnea, H. Steinfink, L. E. Rendon-Diazmiron, L. Banos-Lopez, *J. Solid State Chem.* **56** (1985) 249;
(b) M. Saeki, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **25** (1990) 723.
- [35] J. S. Swinnea, H. Steinfink, L. E. Rendon-Diazmiron, M. Gomezdaza, *J. Solid State Chem.* **46** (1983) 367.

- [36] M. Saeki, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **24** (1989) 1491;
- [37] (a) K. Matsuura, T. Wada, T. Nakamizo, H. Yamauchi, S. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **94** (1991) 294;
(b) M. Saeki, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **28** (1993) 279.
- [38] M. Saeki, M. Onoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2923.
- [39] M. Saeki, M. Onoda, *J. Alloys Compds.* **234** (1996) 178.
- [40] M. Onoda, M Saeki, *Mater. Res. Bull.* **24** (1989) 625.
- [41] L. E. Rendon-Diazmiron, C. F. Campana, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **47** (1983) 322.
- [42] (a) P. Böttcher, *Angew. Chem.* **100** (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 759;
(b) M. A. Ansari, J. M. McConnacie, J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.* **26** (1993) 574;
(c) M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **107** (1995) 2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2109.
- [43] P. Dürichen, C. Näther, W. Bensch, *Angew. Chem.* **110** (1998) 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1998) 133.
- [44] (a) W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** (1996) 527;
(b) S. Herzog, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 969;
(c) K. O. Klepp, G. Gabl, *Z. Naturforsch.* **B53** (1998) 1236;
(d) P. Dürichen, W. Bensch, *Acta Crystallogr.* **C54** (1998) 706;
(e) S. Schreiner, L. E. Aleandri, D. Kang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 392.

- [45] O. Krause, P. Dürichen, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1295.
- [46] P. Dürichen, *Dissertation*, Frankfurt (1999).
- [47] W. Bensch, P. Dürichen, *Inorg. Chim. Acta* **261** (1997) 103.
- [48] W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** (1996) 1233.
- [49] O. Krause, C. Näther, W. Bensch, *Z. Kristallogr. Suppl.* **17** (2000) 113.
- [50] W. Bensch, P. Dürichen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 1963.
- [51] S. Schreiner, L. E. Aleandri, D. Kang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 392.
- [52] P. Dürichen, M. Bolte, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* **140** (1998) 97.
- [53] O. Tougait, J. A. Ibers, *Solid State Sci.* **1** (1999) 523.
- [54] P. Dürichen, O. Krause, W. Bensch, *Chem. Mater.* **10** (1998) 2127.
- [55] (a) C. L. Teske, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 385;
(b) C. L. Teske, N. Lehnert, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, in Vorbereitung.
- [56] O. Krause, P. Dürichen, C. Näther, W. Bensch, *Solid State Sci.* **2** (2000) 197.
- [57] (a) C. Rumpf, C. Näther, P. Dürichen, I. Jess, W. Bensch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34** (1997) 1165;
(b) Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **94** (1991) 3317.
- [58] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **107** (1993) 58.

- [59] (a) C. Rumpf, R. Tillinski, C. Näther, P. Dürichen, I. Jess, W. Bensch, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem* **34** (1997) 1187;
(b) W. Bensch, P. Dürichen, C. Weidlich, *Z. Kristallogr.* **211** (1996) 931.
- [60] (a) R. Tillinski, C. Rumpf, C. Näther, P. Dürichen, S. A. Schunk, I. Jess, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 1285;
(b) K. O. Klepp, G. Gabl, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **34** (1997) 1119.
- [61] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 3317.
- [62] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30** (1993) 101.
- [63] W. Bensch, P. Dürichen, C. Weidlich, *Z. Kristallogr.* **211** (1996) 932.
- [64] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **98** (1992) 312.
- [65] (a) W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **241** (1939) 281;
(b) F. Fehér, H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273** (1953) 144;
(c) G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart (1954) 280;
(d) P. Böttcher in J. J. Zuckermann, A. P. Hagen, *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 5, VCH, New York (1991) 324.
- [66] J. Getzschmann, *Dissertation*, Düsseldorf (1994).
- [67] (a) H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **314** (1962) 12;
(b) F. Fehér, K. Naused, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283** (1956) 79.
- [68] Bruker, *Shelxtl Version 5.1*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (1998).
- [69] Stoe & Cie, *X-Shape Version 1.03*, Stoe & Cie, Darmstadt (1997).

- [70] G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy*, Springer Verlag, New York, (1969).
- [71] R. Johnson, *Environmental Scanning Electron Microscopy*, Philips Electron Optics, Hillsboro (1999).
- [72] (a) Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Springer Verlag, Berlin (1993);
(b) R. Kershaw, M. Vlasse, A. Wold, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1599.
- [73] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32** (1976) 751.
- [74] (a) A. Burger, R. Ramberger, *Mikrochim. Acta* **2** (1979) 259;
(b) J. Bernstein, R. Davey, O. Henck, *Angew. Chem.* **111** (1999) 3646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38** (1999) 3440.
- [75] (a) R. Hoppe, *MAP4, Programm zur Berechnung des Madelunganteils der Gitterenergie*, Gießen (1994);
(b) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **78** (1966) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 95; (c) R. Hoppe, *Angew. Chem.* **82** (1970) 7; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 25.
- [76] H. Schödel, C. Näther, H. Bock, F. Butenschön, *Acta Crystallogr.* **B52** (1996) 842.
- [77] (a) J. D. Dunitz, J. Bernstein, *Acc. Chem. Res.* **28** (1995) 193;
(b) C. Näther, I. Jeß, Z. Havlas, M. Bolte, N. Nagel, S. Nick, *Solid State Sci.* (2002), im Druck.
- [78] S. Herzog, *Diplomarbeit*, Universität Kiel (1998).
- [79] O. Krause, persönliche Mitteilung.

-
- [80] B. Kelly, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 1314.
- [81] A. Müller, W. Jaegermann, J. H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.* **46** (1982) 245.
- [82] S. Herzog, persönliche Mitteilung.