

Darstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen auf Lanthanoid-Chalkogenid-Basis



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von

Yvonne L. I. Klawitter

Kiel, Mai 2004

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Koreferent: Prof. Dr. F. Tuzek

Tag der mündlichen Prüfung: 02.07.2004

Zum Druck genehmigt: 14.07.2004

Der Dekan

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich, abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer, die vorliegende Dissertationsarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, 24. Mai, 2003

Meiner Mutter gewidmet

1.	<i>Einleitung</i>	1
2.	<i>Zielsetzung</i>	3
3.	<i>Experimenteller Teil</i>	4
3.1	<i>Darstellungsmethoden</i>	4
3.1.1	<i>Synthese der Alkalimetallsulfide</i>	4
3.1.2	<i>Darstellung quaternärer und pentanärer Lanthanoidsulfide</i>	6
3.2	<i>Untersuchungsmethoden</i>	8
3.2.1	<i>Röntgenographische Methoden</i>	8
3.2.2	<i>Spektroskopische Methoden</i>	9
3.2.3	<i>Energiedispersive Röntgenfluoreszenz</i>	11
4.	<i>Lanthanoid-Thiophosphate</i>	12
4.1	<i>Einleitung und vergleichende Übersicht</i>	12
4.1.1	<i>Ternäre Systeme</i>	14
4.1.2	<i>Quaternäre Systeme</i>	15
4.2	<i>Darstellung und Struktur von $Ba_3Ln_2P_4S_{16}$ ($Ln = Gd - Er$)</i>	26
4.2.1	<i>Darstellung</i>	26
4.2.2	<i>Strukturbeschreibung</i>	27
4.2.3	<i>Abschließende Betrachtung</i>	45
4.3	<i>Charakterisierung von $Ba_3Ln_2P_4S_{16}$</i>	47
4.3.1	<i>Schwingungsspektren</i>	49
4.3.2	<i>UV Reflexionsspektren</i>	55
4.4	<i>Fluoreszenz von $Ba_3Ho_2P_4S_{16}$</i>	59
5.	<i>Lanthanoid-Kupfer-Sulfide</i>	63

5.1	<i>Einleitung und Übersicht über Verbindungen in dem System A/Cu/Ln/S</i>	63
5.2	<i>Darstellung von ACuLn₂S₆</i>	71
5.2.1	<i>Die "reactive-flux"-Methode</i>	71
5.2.2	<i>Syntheseparameter zur Darstellung von ACuLn₂S₆.</i>	72
5.3	<i>Strukturmotiv und -variation der homöotypen ACuLn₂S₆ (A = K; Ln = La - Nd, Gd, Tb; A = Rb; Ln = La - Eu, Tb, Ho; A = Cs; Ln = La, Sm)</i>	74
5.3.1	<i>KCuLa₂S₆</i>	76
5.3.2	<i>KCuCe₂S₆</i>	81
5.3.3	<i>KCuPr₂S₆ und KCuNd₂S₆</i>	84
5.3.4	<i>KCuLn₂S₆ (Ln = Gd, Tb)</i>	89
5.3.5	<i>RbCuLn₂S₆ (Ln = La-Eu)</i>	94
5.3.6	<i>RbCuTb₂S₆</i>	103
5.3.7	<i>RbCuHo₂S₆</i>	108
5.3.8	<i>CsCuLn₂S₆ (La = La, Sm)</i>	110
5.4	<i>Diskussion</i>	114
5.5	<i>Struktur von Rb₂CuDy₃S₈</i>	137
6.	<i>Das Ln-M-Chalkogenid-System (M = Zr, Hf)</i>	141
6.1	<i>Kurze Einführung und Synthesergebnisse</i>	141
6.2	<i>Darstellung und Struktur der gemischtvalenten Verbindung Eu(II)₃Eu(III)₂Zr₃S₁₂</i>	151
7.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	158
8.	<i>Danksagung</i>	167
9.	<i>Anhang</i>	168
9.1	<i>Abbildungsverzeichnis</i>	168

9.2	<i>Tabellenverzeichnis</i>	172
9.3	<i>Reflexionsspektren von $Ba_3Ln_2P_4S_{16}$ im Wellenlängenbereich von 300 bis 2000 nm</i>	174
9.4	<i>Messprotokolle</i>	175
9.4.1	<i>$Ba_3Gd_3P_4S_{16}$</i>	175
9.4.2	<i>$Ba_3Dy_2P_4S_{16}$</i>	178
9.4.3	<i>$Ba_3Tb_2P_4S_{16}$</i>	182
9.4.4	<i>$Ba_3Ho_2P_4S_{16}$</i>	186
9.4.5	<i>$Ba_3Er_2P_4S_{16}$</i>	189
9.4.6	<i>$KCuLa_2S_6$</i>	193
9.4.7	<i>$KCuPr_2S_6$</i>	196
9.4.8	<i>$KCuNd_2S_6$</i>	200
9.4.9	<i>$KCuGd_2S_6$</i>	203
9.4.10	<i>$KCuTb_2S_6$</i>	206
9.4.11	<i>$RbCuLa_2S_6$</i>	209
9.4.12	<i>$RbCuCe_2S_6$</i>	212
9.4.13	<i>$RbCuPr_2S_6$</i>	215
9.4.14	<i>$RbCuNd_2S_6$</i>	218
9.4.15	<i>$RbCuEu_2S_6$</i>	221
9.4.16	<i>$RbCuTb_2S_6$</i>	224
9.4.17	<i>$RbCuHo_2S_6$</i>	228
9.4.18	<i>$CsCuLa_2S_6$</i>	231
9.4.19	<i>$CsCuLa_2S_6$</i>	234
9.4.20	<i>$CsCuSm_2S_6$</i>	237
9.4.21	<i>$Rb_2CuDy_3S_8$</i>	240
9.4.22	<i>$Eu_2Eu_3Zr_3S_{12}$</i>	242
10.	<i>Literaturverzeichnis</i>	248

1. **Einleitung**

Chalkogenidverbindungen zeigen ein weites Feld potentieller Anwendungen. Sie finden aufgrund ihrer Transparenz im infraroten Bereich des Lichtspektrums als optische Komponenten Anwendung. Eines der meist verwendeten Materialien in der Infraroptik ist ZnSe, das von $0.6\mu\text{m}$ bis ungefähr $18\mu\text{m}$ eine sehr hohe Transmission aufweist. Auf der Suche nach widerstandsfähigeren Verbindungen wurde CaLa_2S_4 als mögliches infraroptisches Material gefunden [1].

Ternäre Selenide und Sulfide werden in der Photovoltaik eingesetzt. Der Halbleiter CuInSe_2 (CIS) und verwandte Verbindungen wie CuGaSe_2 und CuInS_2 eignen sich als Materialien für Solarzellen [2].

Chalkogenide sind von Interesse als magneto-optische Materialien wie beispielsweise LnS_2 (Ln = Lanthanoide) [3]. Sie finden Anwendung als Katalysatoren [4], in Hochleistungsbatterien [5, 6] und in Thermoelektrika [7].

Die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen auf Chalkogenidbasis ist aber auch aufgrund der strukturellen Vielfalt der Chalkogenide für die Grundlagenforschung von großem Interesse. Dabei liegt die Besonderheit der Chalkogenide ($\text{Chalkogen} = \text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) darin, dass oft niederdimensionale Teilstrukturen ausgebildet werden. Die Ursache dafür liegt u. a. in der im Vergleich mit dem Homologen Element Sauerstoff geringeren Elektronegativität, die zu weniger ionischen Metall-Q-Bindungen führen. Die dichteren Packungen ionischer Verbindungen zeichnen sich durch ungerichtete Bindungen aus, während bei kovalenterem Charakter gerichtete Bindungen resultieren. Die Ausbildung ein- und zwei-dimensionaler Strukturen wird begünstigt. Zudem sind die Repulsionskräfte zwischen den Chalkogenen S, Se und Te schwächer, was gleichfalls niederdimensionale Strukturen stabilisiert.

Diese Verbindungen sind wegen ihrer anisotropen physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise 2D anisotrop-magnetischem Verhalten oder anisotroper Leitfähigkeit [8], von Interesse. Gleichzeitig können Chalkogenidverbindungen aber auch poröse Strukturen ausbilden, weshalb die Forschungsziele auch die Synthese neuer zeolithartiger Verbindungen beinhalten.

Die Verbindungen der Lanthanoide, welche ihrerseits vielfältige Anwendungen finden, sind aufgrund ihres chemisch sehr ähnlichen Verhaltens untereinander dazu in der Lage,

homologe Reihen mit neuen Strukturen auszubilden. Diese eignen sich zum einen für das Studium der strukturellen Variationen durch die sukzessiv veränderliche Kationengröße, zum anderen für die Untersuchung physikalischer Eigenschaften isotyper Verbindungen unterschiedlicher elektronischer Zustände. Hier sei der Einfluss gezielter Dotierung der Lanthanoide in lumineszierenden Materialien als Beispiel genannt.

Generell stellt die Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen neuer Verbindungen einen Grundstein für die gezielte Entwicklung von Materialien dar.

2. Zielsetzung

In dem System $ACuLn_2S_6$ ($A =$ Alkalikation; $Ln =$ La-Y) sind bisher nur wenige Verbindungen bekannt. Obgleich alle in Bezug auf das anionische Teilgitter das gleiche Strukturmotiv aufweisen, kristallisieren sie teilweise in unterschiedlichen Raumgruppen. Der Großteil der Verbindungen kristallisiert mit geordneter Verteilung der Cu-Atome, wohingegen nur eine einzige Verbindung eine statistische Verteilung der Cu-Atome über zwei Tetraederplätze aufweist (Kapitel 5.1).

Bisher konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen der Größe der beteiligten Elemente und einem bevorzugten Strukturtyp gefunden werden. Die Klärung der Frage, ob die Größe der Lanthanoid-Ionen und der Alkalimetall-Ionen einen rational verständlichen Einfluss auf die Ausbildung bestimmter Strukturtypen ausübt, sollte durch die Synthese homologer Reihen in diesem System und der röntgenographischen Charakterisierung erfolgen. Die Aufklärung der unterschiedlichen Strukturvariationen ermöglicht dann die Untersuchung des Einflusses geometrischer Größen (wie beispielsweise Zellvolumen oder Schichtaufbau) unter Beibehaltung eines Strukturmotivs, der gleichen Wertigkeit und Stöchiometrie der beteiligten Elemente, auf ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften.

Daneben wurde die Arbeit auf die Verbindungsklasse der Lanthanoid-Thiophosphate ausgedehnt. In diesem Gebiet wurden in jüngster Zeit umfangreiche Charakterisierungen im Bereich der Alkali-Lanthanoid-Thiophosphate (Kapitel 4.1) durchgeführt. Aufgrund der lumineszierenden Eigenschaften der extrem luftempfindlichen Verbindungen in dem ternären $LnPS_4$ -System [9] und der dagegen noch nicht untersuchten Erdalkalimetall-Lanthanoid-Thiophosphat-Systeme bestand u. a. Interesse an neuen, möglicher Weise stabileren Wirtsgittern auf der Basis von Barium-Lanthanoid-Thiophosphaten mit ebenfalls lumineszierenden Eigenschaften.

Parallel wurden Untersuchungen in dem System $A/Ln/M/Q$ ($Q =$ O/S) ($Ln =$ Lanthanoide; $M =$ Zr, Hf) durchgeführt. Verbindungen in diesen Systemen sind bisher unbekannt und versprechen die Erschließung eines weiten Feldes neuer interessanter Materialien.

3. Experimenteller Teil

3.1 Darstellungsmethoden

3.1.1 Synthese der Alkalimetallsulfide

Die für die Synthesen verwendeten Alkalimetallsulfide A_2S_3 ($A = K, Rb, Cs$) wurden durch die Reaktion stöchiometrischer Mengen der Elemente in flüssigem Ammoniak dargestellt [10]. Dabei wurden zwei unterschiedliche Präparationsmethoden angewendet.

Bei der ersten Darstellungsmethode wurde der Schwefel vorgelegt und das Alkalimetall langsam zugegeben. Das NH_3 wurde zunächst vorkondensiert und über Kalium getrocknet. Es wurden handelsübliche 5g Ampullen der entsprechenden hochreinen Alkalimetalle verwendet. Der präparative Aufbau zur Darstellung der Sulfide über diese Methode ist in Abb. 3.1 dargestellt.

Der Aufbau besteht aus einem Vorkondensiergefäß A, einem Reaktionskolben B und einer Glasfritte C. Die Alkaliampullen werden in der Glovebox in das Frittengefäß überführt. Die benötigte Menge des destillierten Schwefels wird in B mit einem glasummantelten Magnetrührstäbchen vorgelegt. Der Reaktionskolben B wird zunächst mit einem Glasstopfen verschlossen. Anschließend wird die gesamte Apparatur evakuiert und wiederholt mit Argon gespült. H5 und H6 werden geschlossen. Das mit Stickstoff gefüllte Frittengefäß wird im Gegenstrom (über H2) auf den Reaktionskolben gesetzt. Das Spülen mit Argon muss gründlich erfolgen, da die Luft aus dem Anschluss zum Überdruckventil vollständig verdrängt werden muss (H4). Anschließend wird der linke Teil der Apparatur evakuiert.

Im Argon-Gegenstrom (über H1, der mit einem Dreiwegehahn mit der Schlenckline und dem NH_3 verbunden ist) wird unter Petroleum gelagertes und mit Benzin gereinigtes Kaliummetall in geringer Menge ($< 1g$) in den Kolben A gegeben. Durch leichtes Erwärmen mit einem Fön wird restliches anhaftendes Benzin im Vakuum entfernt. Das Vorkondensiergefäß wird durch eine Ethanol/Stickstoff-Mischung gekühlt, wobei sorgfältig darauf zu achten ist, dass das einkondensierte NH_3 nicht einfriert, weshalb die Temperatur möglichst um -60° gehalten werden sollte.

Das Kalium löst sich in $NH_3(l)$ unter Bildung „solvatisierter Elektronen“ [11], welche die intensiv blaue Farbe der Lösungen bedingen:



Sobald etwa 250-300 ml NH_3 in den 500 ml Kolben einkondensiert sind, wird der NH_3 -Strom abgestellt. Reaktionsgefäß B wird mit Argon geflutet, H1 und H2 werden geschlossen, H4 und H5 geöffnet und erst dann wird H3 geschlossen. Die Kühlung wird vom Vorkondensierkolben entfernt, Reaktionsgefäß B wird gekühlt und das Frittengefäß wird ebenfalls mit einer Ethanol/Stickstoff-Mischung gekühlt. Durch das wechselweise Kühlen der Fritte und des Reaktionsgefäßes wird das NH_3 , um das Alkalimetall zu lösen, mehrfach in das Frittengefäß und dann wieder zurück in den Kolben kondensiert. Nachdem das gesamte NH_3 aus dem Kolben A umkondensiert worden ist, wird die Verbindung zwischen den beiden Kolben getrennt und H3 wieder geöffnet, um Reste von NH_3 verdampfen zu lassen.

Nach dem vollständigen Lösen des Alkalimetalls wird der im Kühlmittel belassene Reaktionskolben unter Rühren über Nacht stehen gelassen, um auch hier das NH_3 entweichen zu lassen. Anschließend wird der Reaktionskolben auf 140°C erwärmt und über Nacht an der Ölpumpe evakuiert, um restliches NH_3 zu entfernen. Zuletzt wird der Reaktionskolben mit Argon geflutet und in die Glovebox überführt.

Um für Nachpräparationen von Verbindungen große Mengen von K_2S_3 herzustellen, oder aber hinreichend große Mengen für neue Syntheseversuche zur Verfügung zu haben, wurde unter Petroleum gelagertes Kalium eingesetzt.

Bei der zweiten Darstellungsmethode wird das Kalium unter Benzin von anhaftenden Oxidschichten befreit und im Argon Gegenstrom in den Kolben überführt. Der Kolben wird evakuiert und anschließend gewogen. Der Schwefel wird in stöchiometrischen Mengen in ein Schlenck-Rohr überführt, welches über einen Aufsatz wiederholt evakuiert und mit Argon geflutet wird. Nach dem Fluten mit Argon wird das unter Argon stehende Schlenck-Rohr im Gegenstrom auf den Kolben gesetzt. Anschließend wird unter ständigem Rühren NH_3 einkondensiert. Der Schwefel wird durch sehr vorsichtiges Klopfen wegen der stark exothermen Reaktion portionsweise in den Reaktionskolben überführt. Die restliche Vorgehensweise ist analog der oben beschriebenen.

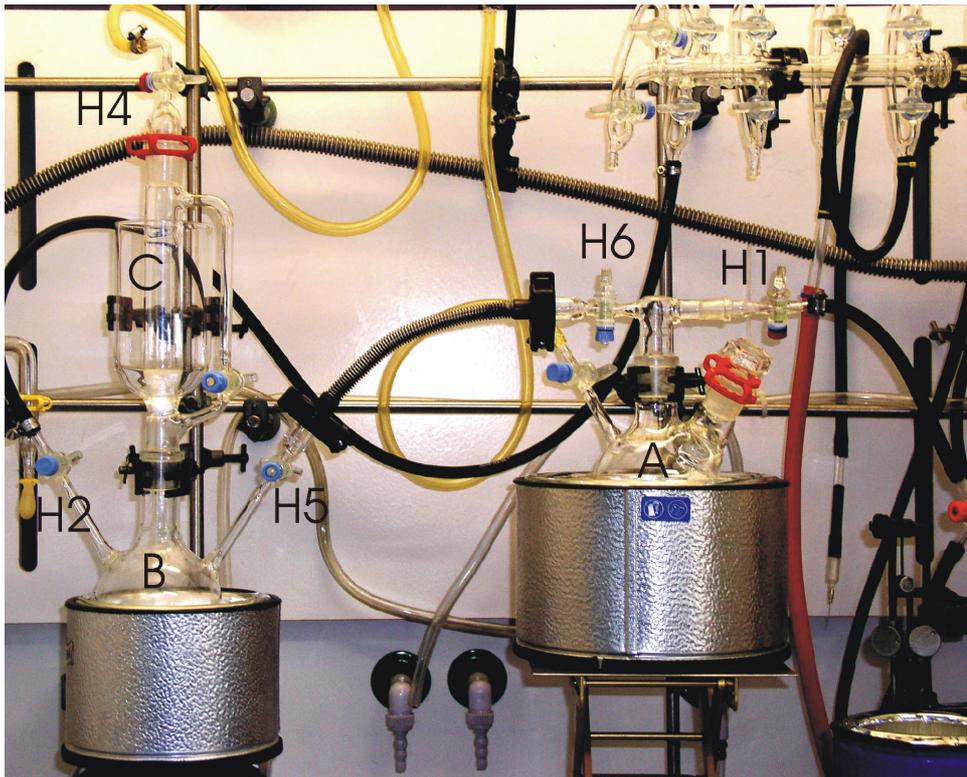


Abb. 3.1: Apparativer Aufbau zur Darstellung der Alkalichalkogenide.

3.1.2 Darstellung quaternärer und pentanärer Lanthanoidsulfide

Zur Darstellung der Lanthanoidverbindungen wurden alternativ die Lanthanoide, die binären Lanthanoidsulfide oder die Lanthanoidoxide mit A_2S_3 ($A = K, Rb, Cs$) oder je nach Zielverbindung mit Bariumsulfid, Phosphorpentasulfid, Zirkoniumsulfid/-oxid, Hafniumsulfid und sublimiertem Schwefel umgesetzt. Die Edukte wurden in der Glovebox abgewogen, in einem Achatmörser innigst vermengt und in Glas- oder Quarzampullen überführt. Die Reinheit und Bezugsquellen der verwendeten Chemikalien sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die Ampullen wurden aus Glas-/Quarzrohren hergestellt. Bei nicht zusätzlich verjüngten Ampullen sollten diese einen Durchmesser von 12 mm nicht überschreiten, da es ansonsten beim Abschmelzen der Ampullen unter Vakuum leicht zur Implosion kommen kann.

Die Duranglasampullen besaßen einen Durchmesser von 9 mm und wurden bis zu einer Temperatur von 550°C eingesetzt. Die Quarzampullen besaßen einen Durchmesser von 10 mm, für größere Ansätze wurden Durchmesser von 12 mm verwendet. Es zeigte

sich, dass das Quarzglas von den Polychalkogenid-Schmelzen bei höheren Temperaturen ($> 650^\circ \text{C}$) und längerem Tempern ($> 2\text{d}$) stark angegriffen wird. Das führte zur Entglasung und zur Implosion der Ampullen beim Abkühlen. Um die Ampullenwände zu schützen, wurden diese daher mit einer Graphitschicht überzogen. Die Graphitisierung der Ampullen erfolgte durch die thermische Zersetzung geringer Mengen Aceton (Restfeuchtigkeit in einer mit Aceton gespülten Ampulle, $\leq 0.2 \text{ ml}$) in einer Sauerstoff/Gasflamme. Größere Mengen erwiesen sich als störend, da es zu starker Rußbildung und Verunreinigung der gesamten Ampullen kommt. Die Abschmelzstellen müssen jedoch vollkommen frei von Graphit sein, da es beim Abschmelzen, möglicherweise durch Carbidbildung, zu hochschmelzenden Verbindungen in der Glaswand kommt, die das Versiegeln der Ampullen unmöglich machen. Die Hälse der Ampullen wurden daher nach dem Graphitisieren sorgfältig mit Aceton getränkten Tüchern gesäubert und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Für Synthesen bei höheren Temperaturen wurden möglichst große Ampullen verwendet, um die Kontaktfläche der Reaktanden mit der Ampullenwand durch eine möglichst günstiges Volumen/Oberfläche-Verhältnis gering zu halten.

Die Ampullen wurden in programmierbaren Öfen unterschiedlichen Temperaturprogrammen unterworfen, die den einzelnen Angaben zur Darstellung der Verbindungen zu entnehmen sind. Bei den verwendeten Öfen handelte es sich um Kammeröfen der Firma Nabertherm mit Programm-Controller C19.

Die Aufarbeitung aller Ansätze erfolgte mit getrocknetem N, N-Dimethylformamid, um insbesondere bei den Ansätzen mit A_2S_3 die in DMF löslichen Polychalkogenide herauszulösen. Anschließend wurden die Produkte mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller	Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
K	99.95	Strem	La ₂ S ₃	99.9	Strem
Rb	> 99	Chempur/Strem	Eu ₂ O ₃	99.9	Chempur
Cs	99.5	Strem	Ho ₂ O ₃	99.9	Chempur
S	99.9	Heraeus	Sm ₂ O ₃	99.9	Chempur
P ₂ S ₅	99.9	Alfa Aesar	Er ₂ O ₃	99.9	Chempur
Zr	99.98	Chempur	La	99.9	Alfa Aesar
Hf	99.6	Alfa Aesar	Ce	99.9	Alfa Aesar
Cu	99.9	Strem	Pr	99.9	Alfa Aesar
BaS		Sigma Aldrich	Nd	99.9	Alfa Aesar
Sm	99.9	Chempur/Alfa Aesar	Eu	99.9	Alfa Aesar
Gd	99.9	Chempur/Alfa Aesar	Tb	99.9	Alfa Aesar
Dy	99.9	Chempur/Alfa Aesar	Ho	99.9	Alfa Aesar
Aceton	> 99.5	Merck	Er	99.9	Alfa Aesar
NH ₃	5.0	Messer-Griesheim	N ₂	5.0	Messer-Griesheim
Argon	5.0	Messer-Griesheim	DMF	technisch	Fluka

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.

3.2 Untersuchungsmethoden

3.2.1 Röntgenographische Methoden

Die zentrale Charakterisierungsmethode zur Aufklärung der Struktur der dargestellten Festkörper ist die Einkristallstrukturanalyse. Die Pulverdiffraktometrie dient vor allem der Überprüfung der Phasenreinheit der Proben, deren Homogenität nicht durch die Einkristallstrukturanalyse einzelner Kristalle belegt wird. Die Homogenität der Proben ist von zentraler Bedeutung für die Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der neuen Substanzen.

Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristalluntersuchungen wurden mit Mo-K_α Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$; Graphit-Monochromator) wahlweise mit einem Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer oder

einem IPDS (Imaging Plate Detector System) der Firma Stoe durchgeführt. Alle Verbindungen wurden bei Raumtemperatur gemessen. Für die Datenreduktion stand das Programm REDU 4 [12] zu Verfügung. Die Strukturlösung wurde mit SHELXS-97 [13], die Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL-97 [13] durchgeführt. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Details zu den Einkristallstrukturuntersuchungen der Verbindungen, sowie die Listen mit Atomlageparametern, anisotropen Auslenkungsparametern, Abständen und Winkeln sind den entsprechenden Messprotokollen im Anhang zu entnehmen.

Pulverdiffraktometrie

Für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurde ein SIEMENS D5000-Pulverdiffraktometer verwendet. Das Gerät arbeitet in Reflexionsgeometrie. Es ist mit einem Germanium-Primärmonochromator und einem rotierbaren Probenhalter ausgestattet. Die Schrittweite bei den Messungen betrug maximal $0.04^\circ 2\theta$. Bei feuchtigkeits-/luftempfindlichen Substanzen wurden die Proben in der Glovebox auf die Probenträger aufgetragen, welche dann am Rand mit Siliconfett bestrichen und mit einer PE-Folie überzogen wurden. Die Folienreflexe können durch Blindmessungen zugeordnet werden.

3.2.2 *Spektroskopische Methoden*

IR- und Raman-Spektroskopie

Die IR- und Raman-Spektroskopie wurden zur zusätzlichen Charakterisierung angewandt. Die Nachweisgrenze der Röntgenpulverdiffraktometrie liegt unterhalb der IR- und Raman-Spektroskopie, weshalb die spektroskopischen Methoden ergänzend zur Überprüfung der Reinheit der Substanzen herangezogen wurden.

Die MIR-Spektren wurden mit einem Genesis FT-Spektrometer (ATI Mattson) im Messbereich von $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Pressling präpariert.

Für die FIR-Spektren wurde ein Gerät ISF 66 der Firma Bruker verwendet. Der Messbereich lag zwischen $80\text{ und }550\text{ cm}^{-1}$. Die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Die Presslinge wurden durch Vermengung mit Polyethylen präpariert.

Die Raman-Spektren wurden ebenfalls mit einem ISF 66 der Firma Bruker aufgenommen. Dieses Gerät verfügt über ein zusätzliches FRA 106 Raman-Modul. Als Anregungsquelle wurde eine Nd/YAG-Laser (1064 nm) verwendet. Der Messbereich lag zwischen 100 und 3500 cm^{-1} , die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Für die Raman-Spektren wurden die reinen Substanzen verwendet.

UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-NIR-Spektroskopie wurde zur Charakterisierung des Absorptionsverhaltens der Festkörper verwendet. Die Absorptionsspektren können zur Bestimmung der optischen Bandlücken und bei Lanthanoiden zur Messung der Absorptionsbanden der f-f-Übergänge dienen.

Die Substanzen wurden in diffuser Reflexion gemessen.

Das verwendete Gerät war ein CARY-5-Spektrometer (Varian Techtron Pty.), das zur Aufnahme der diffusen Reflexionsspektren mit einer Ulbricht-Kugel (Durchmesser = 110 mm) ausrüstbar ist (Diffuse reflectance accessory; Varian Techtron Pty.). Der Messbereich lag zwischen 250 und 2000 nm bei einer Auflösung von 1 nm (UV-VIS) bzw. 2 nm (NIR). Als Reflexionsstandard wurde BaSO_4 von hoher optischer Qualität verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem PbS-Detektor (NIR) bzw. einem Photomultiplier (UV-VIS).

Die Absorptionsdaten zur Bestimmung der optischen Bandlücke wurden aus den Reflexionsspektren über die Kubelka-Munk-Funktion berechnet [14, 15]:

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

(K= Absorptionskoeffizient, S = Streukoeffizient, R_∞ = absolutes Reflexionsvermögen)

$$R'_\infty = \frac{R_{\infty(\text{Probe})}}{R_{\infty(\text{Standard})}}$$

R'_∞ = relatives Reflexionsvermögen

Die Lage der optischen Bandlücke wurde durch die Auftragung von $(F(R))^2$ gegen die Energie und durch lineare Extrapolation der Absorptionskante bestimmt.

Fluoreszenzspektren

Die Aufnahme der Emissions- und Anregungsspektren erfolgte bei Raumtemperatur und 77 K mit einem Fluoreszenzspektrometer (Fluoromax 3, Jobin-Yvon). Die Schrittweite betrug 0.5 nm. Die Intensität der Anregungsspektren wurde in Bezug auf die Lampenintensität und die der Emissionsspektren hinsichtlich der Empfindlichkeit des Photomultipliers korrigiert.

3.2.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse eignet sich zur qualitativen als auch halbquantitativen Elementanalyse fester Stoffe.

Grundlage des Verfahrens ist die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung durch den Beschuss mit hochenergetischen Elektronenstrahlen. Der elektroneninduzierten Röntgenemission liegt dasselbe Prinzip zugrunde wie der Erzeugung der charakteristischen Strahlung in einer Röntgenröhre. Wird durch den Elektronenstrahl ein Elektron aus den Atomen der Probe herausgeschlagen, relaxiert das System durch die Wiederbesetzung der Elektronenlücken unter Emission von Strahlung. Um eine Absorption der emittierten Strahlung im Probenraum zu verhindern, muss der Probenraum evakuiert werden. Eine qualitative Analyse folgt aus der Zuordnung der Emissionspeaks, die quantitative Analyse wird durch Integration über die Peakflächen durchgeführt und erlaubt eine Aussage über die Zusammensetzung der Kristalle. Die Stoffmenge eines einzelnen Stoffes kann hier nicht ermittelt werden, da die Intensität des eingesetzten Elektronenstrahls nicht bekannt ist. Aus den Emissionsverhältnissen kann jedoch auf die Stoffmengenverhältnisse ("halbquantitativ") geschlossen werden.

Der Detektor besteht aus einer mit Lithium dotierten Silizium-Einkristallscheibe, an die eine Spannung von 300-1000 V angelegt ist. Über die Messung der Leitfähigkeit des halbleitenden Detektorkristalls, die sich als Funktion der Energie der auftreffenden Fluoreszenzstrahlung ändert, kann deren Spektrum, das in direktem Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Probe steht, gemessen werden.

Durch Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop können gut ausgebildete, saubere Kristallflächen ausgewählt und untersucht werden. Die Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Marke Philipps, ESEM XL30 mit einem EDX-Detektor der Marke Edax durchgeführt.

4. Lanthanoid-Thiophosphate

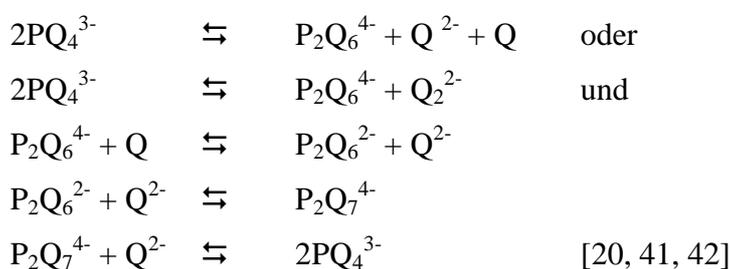
4.1 Einleitung und vergleichende Übersicht

Der Forschung im Bereich der Lanthanoid-Thio-/Selenophosphate gingen intensive Untersuchungen der Übergangsmetall-Thio-/Selenophosphat-Systeme voraus. Insbesondere Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung MPS_3^- (oder besser: $M(II)_2P_2S_6$) ($M =$ Übergangsmetall), welche in einer dem $CdCl_2$ sehr verwandten Struktur kristallisieren, zeigen eine interessante Interkalationschemie [16]. Damit verbunden ist die mögliche Verwendung als Matrix für organische Nichtlinear-optische Chromophore [17], der Einsatz als Kathodenmaterial für Lithiumbatterien [18] oder als Halbleiter [19]. Auf der Suche nach vergleichbar interessanten Eigenschaften schloss sich die Synthese und Charakterisierung einer Vielzahl neuer ternärer und quaternärer Übergangsmetall-Thio-/Selenophosphat-Verbindungen an. Im Vergleich zu dieser intensiven Forschung standen die Forschungsaktivitäten in Lanthanoid-Thiophosphat-Systemen zurück und wurden mit Ausnahme von $Eu_2P_2S_6$ [20], dem ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse, und der sehr luftempfindlichen $LnPS_4$ -Familie ($Ln = La-Sm, Gd-Lu$) [9], die sich durch ihre lumineszierenden Eigenschaften auszeichnen, wenig erforscht. Die ersten quaternären Lanthanoid-Thiophosphate $AEu(PS_4)$ ($A = K, Rb, Cs, Tl$) wurden 1987 [21] in Anlehnung an $AgZn(PS_4)$ [22] publiziert, bis 1995 beginnend mit $KLaP_2Se_6$ [23] über eine Reihe neuer Verbindungen berichtet wurde, wobei sich die Forschungsaktivitäten mittlerweile auch auf den Bereich der Actinoid-Thio- und Seleno-Phosphate ausgedehnt haben [24, 25].

Die bis heute bekannten Lanthanoidverbindungen sind $TlEu(PS_4)$ [26], $KLaP_2Se_6$ [27], $K_4Eu(PSe_4)_2$ [28], $K(RE)P_2Se_6$ ($RE = Y, La, Ce, Pr, Gd$) [29], $Rb_9[Ce(PSe_4)_4]$ [30], $A_3REP_2Se_8$, $A_2(RE)P_2Se_7$ ($A = Rb, Cs; RE = Ce, Gd$) [31], $K_3CeP_2S_8$ [32], $K_9CeP_4S_{16}$ [33], $LiEuPSe_4$, $KEuPSe_4$ [34], $K_2LaP_2Q_7$, $K_3La(PQ_4)_2$, $K_6La(PQ_4)_3$, $K_{9-x}La_{1+x/3}(PQ_4)_4$ ($x = 0.5$), $KEuPQ_4$ ($Q = S, Se$), $KLaP_2S_6$, $K_4EuP_2S_6$ [35, 36], $NaYbP_2S_6$, $NaSmP_2S_6$, $KSmP_2S_7$ [37], $NaCeP_2Se_6$, $Cu_{0.4}Ce_{1.2}P_2Se_6$, $AgCeP_2Se_6$ [38], $K_2NdP_2S_7$ [39] und zuletzt $K_3Ce_2P_3S_{12}$ [40] (Tab. 2). In den Strukturen liegen sowohl dreidimensionale, zwei- und eindimensionale Anionenverbände als auch isolierte Anionen vor. Mit Ausnahme von $AgCeP_2Se_6$, $Cu_{0.4}Ce_{1.2}P_2Se_6$ und $TlEuPS_4$ enthalten alle Verbindungen

Alkalimetalle und wurden größtenteils über die so genannte „molten-flux“ Methode in Polychalkogenid-Schmelzen dargestellt. Die große strukturelle Vielfalt der $[P_xS_y]^{n-}$ -Baueinheiten ($x = 1 \leq x \leq 4$; $y = 3 \leq y \leq 13$; $n = 2 \leq n \leq 6$), die bei den Übergangsmetall-Thio-Phosphaten bisher bekannt ist, beschränkt sich bei den Verbindungen der Lanthanoide auf die Einheiten ortho-Thiophosphat $[PS_4]^{3-}$, Thiohypodiphosphat $[P_2S_6]^{4-}$ und pyro-Thiophosphat $[P_2S_7]^{4-}$, bei den Selenverbindungen auf das ortho-Selenophosphat $[PSe_4]^{3-}$ und das Selenohypodiphosphat $[P_2Se_6]^{4-}$.

Diese Bausteine sind über Lewis-Säure-Base- und Redoxgleichgewichte synergetisch miteinander wie folgt verbunden:



Die Lanthanoide (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) liegen in allen Verbindungen ausnahmslos in der Oxidationsstufe +3 vor, während Eu in allen bisher bekannten Europium-Thiophosphaten zweiwertig auftritt.

Die bisher dargestellten Lanthanoid-Thiophosphate $A_xLn_yP_zQ_o$ (A = Cu, Ag, Alkalimetall, Tl; Q = S, Se) enthalten neben den Lanthanoiden nur einwertige Kationen A^+ . Es sind bisher keine Verbindungen mit zweiwertigen Metallen A^{2+} als zweites Kation bekannt. Unser Interesse galt daher der Darstellung quaternärer Verbindungen zweiwertiger Erdalkalimetalle, explizit Ba^{2+} , welches einen zwischen Natrium und Kalium liegenden Ionenradius aufweist. Die dargestellten neuen Verbindungen der Summenformel $Ba_3Ln_2P_4S_{16}$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) können als ein Mitglied der $(A_4P_2Q_6)_l(A_3PQ_4)_m(Ln_4((P_2Q_6)_3)_n(LnPQ_4)_o)$ $l = 0, m = 2, n = 0, o = 2$ [31, 35] Familie betrachtet werden, wenn formal jeweils zwei A^+ -Kationen durch ein Ba^{2+} ersetzt werden.

Im Folgenden wird ein Überblick über die Strukturen der bekannten ternären und quaternären Verbindungen der Lanthanoid-Thio- und -Selenophosphate gegeben.

4.1.1 Ternäre Systeme

Die ersten publizierten Thiophosphate der Lanthanoide stellen die dreidimensionalen Orthothiophosphate LnPS_4 dar. Mit Ausnahme von monoklinem LuPS_4 kristallisieren die zueinander isotypen Verbindungen in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$. Die Ln-Atome werden von acht S-Atomen in Form eines verzerrten Antiprismas koordiniert. Die LnS_8 -Polyeder sind alternierend über gemeinsame Kanten und Ecken verknüpft und die PS_4 -Tetraeder verknüpfen je vier LnS_8 -Polyeder tetradentat über Kanten (Abb. 4.1).

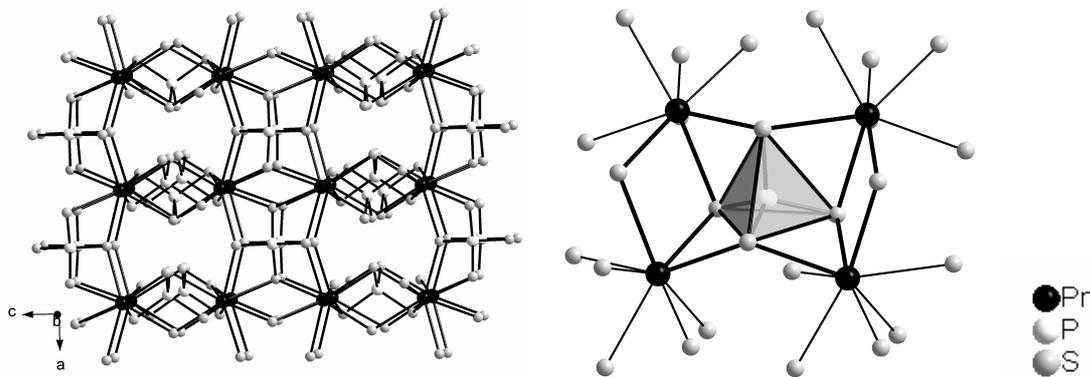


Abb. 4.1: Kristallstruktur von PrPS_4 und Verknüpfung des PS_4 -Tetraeders mit den PrS_8 -Polyedern.

Das erste Lanthanoid-Hypothiodiphosphat $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [20] wurde 1997 publiziert (Abb. 4.2). Wie nahezu alle bekannten Metall-Hypothiodiphosphate gehört es damit zu dem $(\text{M}^{\text{II}})_2\text{P}_2\text{Q}_6$ -Typ ($\text{M} = \text{NG-}/\text{HG-Element}$) [43, 44] (s. o.), in denen der Ladungsausgleich des in Ethan-analoger Konformation vorliegenden $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Anions von zweiwertigen Kationen übernommen wird. Zu den wenigen Ausnahmen, in denen ein höherwertiges Kation den Ladungsausgleich übernimmt, gehören $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ und $\text{M}^{\text{IV}}(\text{P}_2\text{S}_6)$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Th}$) [45]. Von dem $(\text{M}^{\text{II}})_2\text{P}_2\text{Q}_6$ -Typ sind ein hexagonaler und zwei monokline Strukturtypen bekannt. $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ und ist isostrukturell zu $\text{M}^{\text{II}}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [46], der so bezeichneten $\text{M}(\text{II})\text{PQ}_3$ „monoklin (II)“-Form. In dieser dreidimensionalen Struktur werden die Eu-Ionen in Form eines zweifach überkappten Prismas von acht S-Atomen koordiniert. Die EuS_8 -Polyeder sind über Kanten und Ecken verbunden, während je eine $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheit über Flächen, Kanten und Ecken mit acht EuS_8 -Polyedern verknüpft ist.

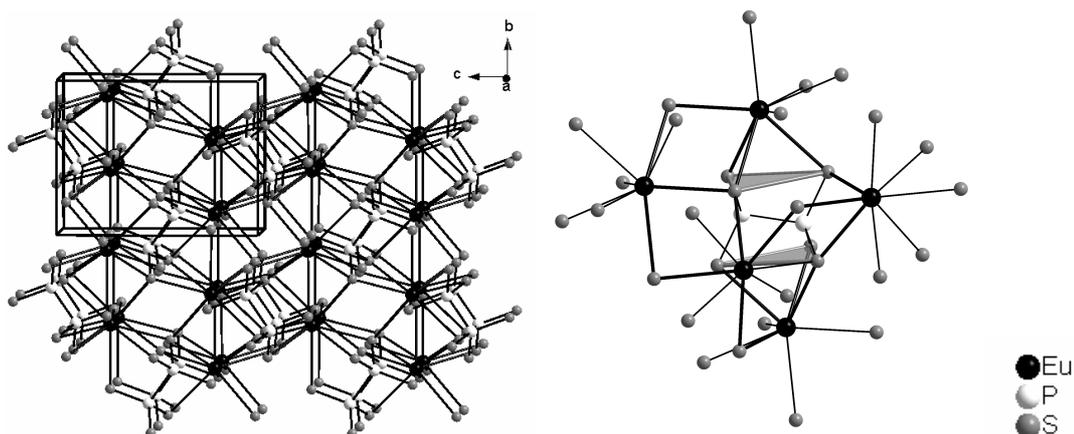


Abb. 4.2: Die Kristallstruktur von $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit Blick entlang $[100]$ und Verknüpfung der EuS_8 -Polyeder mit den $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheiten.

Von LnPS_4 sind die homologen Se-Verbindungen bis heute nicht bekannt. Das neben $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ einzige bekannte ternäre Lanthanoid-Selenophosphat ist $\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)$ [38], das wie $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ eine enge Verwandtschaft zu dem M(II)PQ_3 -Struktur-Typ aufweist, wobei die zweiwertigen Metalle durch Ce^{3+} und Leerstellen ersetzt sind. Die dreidimensionale Struktur besitzt im Vergleich zu der „monoklinen-II“ M(II)PQ_3 -Struktur eine dreifach vergrößerte b -Achse, wogegen die a - und c -Achse vergleichbare Größenordnungen aufweisen. Die Cer-Atome werden hier in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas von acht Se-Atomen koordiniert.

4.1.2 Quaternäre Systeme

Im Jahr 1995 wurde über das erste quaternäre Lanthanoid-Thiophosphat $\text{TlEu}(\text{PS}_4)$ [26] berichtet. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma . Die Eu^{2+} -Ionen werden trigonal prismatisch von sechs S-Atomen koordiniert. Die EuS_6 -Prismen sind in der b,c -Ebene über gemeinsame Ecken zu Doppelschichten verknüpft, welche dann durch Kantenverknüpfung mit zwei $(\text{PS}_4)^{3-}$ -Tetraedern entlang $[100]$ zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden sind (Abb. 4.3).

Verbindung	$P_xQ_y^{z-}$ -Einheit	Dimensionalität	RG	KZ (Ln)	Lit.
TiEuPS ₄	PS ₄ ³⁻	3 D Netzwerk	Pnma	6	26
LiEuPSe ₄	PS ₄ ³⁻	3 D Netzwerk	Ama2	8	34
KEuPSe ₄	PSe ₄ ³⁻	2 D, einzelne Schichten	Pnma	6	34, 35
KEuPS ₄	PS ₄ ³⁻	2 D, einzelne Schichten	Pnma	6	36
NaYbP ₂ S ₆	P ₂ S ₆ ⁴⁻	2 D; einzelne Schichten	P-1	5-7	37
NaSmP ₂ S ₆	P ₂ S ₆ ⁴⁻	2 D; Doppelschichten	P2 ₁ /a	8	37
NaCeP ₂ Se ₆	P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D, Doppelschichten	P2 ₁ /c	8	38
KLaP ₂ S ₆	P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D, Doppelschichten	P2 ₁ /c	9	36
KCeP ₂ Se ₆	P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D, Doppelschichten	P2 ₁ /c	9	29
KLaP ₂ Se ₆	P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D, Doppelschichten	P2 ₁ /c	9	29
KYP ₂ Se ₆	P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D, einzelne Schichten	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	8	29
KGdP ₂ Se ₆	P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D; einzelne Schichten	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	8	29
K ₉ [Ce(PSe ₄) ₄]	PSe ₄ ³⁻	0 D; diskrete Anionen	C2/c	8	33
Rb ₉ [Ce(PSe ₄) ₄]	PSe ₄ ³⁻	0 D; diskrete Anionen	C2/c	8	30
KSmP ₂ S ₇	P ₂ S ₇ ⁴⁻	2 D; Doppelschichten	P2 ₁ /a	8	37
K ₆ La(PS ₄) ₃	PS ₄ ³⁻	1 D, lineare Ketten	lbam	8	36
K ₆ La(PSe ₄) ₃	PS ₄ ³⁻	1 D, lineare Ketten	lbam	8	35
K ₂ LaP ₂ S ₇	PS ₄ ³⁻ ; P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D; Doppelschichten	P2 ₁ /n	8	36
K ₂ LaP ₂ Se ₇	PSe ₄ ³⁻ ; P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D; Doppelschichten	P2 ₁ /n	8	35
K ₂ NdP ₂ S ₇	PSe ₄ ³⁻ ; P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D; Doppelschichten	P2 ₁ /n	8	39
Rb ₂ CeP ₂ Se ₇	PSe ₄ ³⁻ ; P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D; Doppelschichten	P2 ₁ /n	7	31
Cs ₂ GdP ₂ Se ₇	PSe ₄ ³⁻ ; P ₂ Se ₆ ⁴⁻	2 D; Doppelschichten	P2 ₁ /n	7	31
K ₃ CeP ₂ S ₈	PS ₄ ³⁻	1 D; lineare Ketten	P2 ₁ /c	9	32
K ₃ LaP ₂ S ₈	PS ₄ ³⁻	1 D; lineare Ketten	P2 ₁ /c	9	36
K ₃ La P ₂ Se ₈	PSe ₄ ³⁻	1 D; lineare Ketten	P2 ₁ /c	8	35
Rb ₃ CeP ₂ Se ₈	PSe ₄ ³⁻	1 D; lineare Ketten	P2 ₁ /c	8	31
Cs ₃ GdP ₂ Se ₈	PSe ₄ ³⁻	1 D; lineare Ketten	P2 ₁ /c	8	31
K ₄ Eu(PSe ₄) ₂	PSe ₄ ³⁻	1 D; lineare Ketten	lbam	8	28
K ₄ Eu(PS ₄) ₂	PSe ₄ ³⁻	1 D; lineare Ketten	lbam	8	36
K ₃ Ce ₂ P ₃ S ₁₂	PS ₄ ³⁻	1 D, gewellte Ketten	C2/c	8	40

Tab. 2: Übersicht über die bekannten quaternären Lanthanoid-Chalkogeno-Phosphate; Verbindungen gleicher Summenformel sind durch Feldschattierungen hervorgehoben.

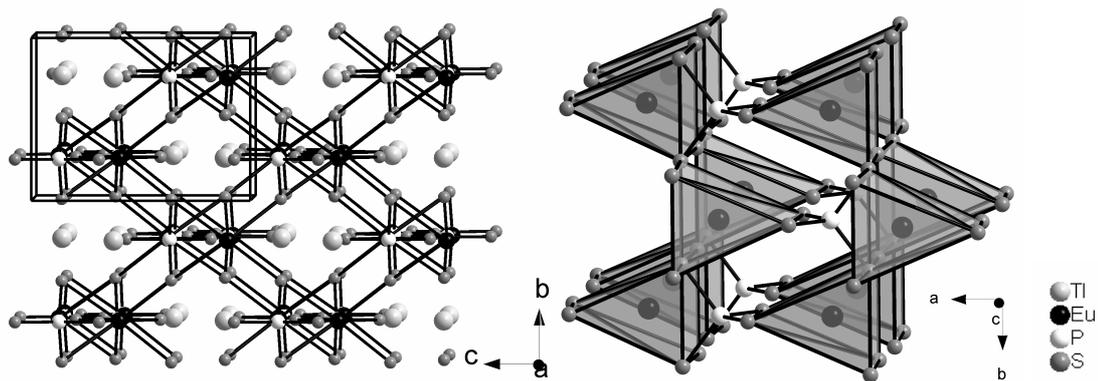


Abb. 4.3: Blick auf eine Schicht von TlEu[PS₄] entlang [100] (links). Die EuS₆-Prismen sind über Ecken verbunden und haben mit den PS₄-Tetraedern gemeinsame Kanten (rechts).

Im Jahr 1995 wurde das erste quaternäre Lanthanoid-Selenophosphat KLaP₂Se₆ [27] veröffentlicht, welches in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c kristallisiert. In dieser Verbindung liegen [P₂Se₆]⁴⁻-Einheiten vor. Die La³⁺-Ionen sind von neun Selen-Ionen in Form einer zweifach überkappten pentagonalen Bipyramide koordiniert. Die LaSe₉-Polyeder sind über Ecken und Kanten verknüpft und bilden anionische Doppelschichten in der a,c-Ebene aus (Abb. 4.4). Die P₂Se₆⁴⁻-Einheit ist an vier LaSe₉-Polyeder in der Weise gebunden, dass zwei Polyeder über gemeinsame Flächen und je ein Polyeder über eine gemeinsame Kante und eine Ecke verbunden sind.

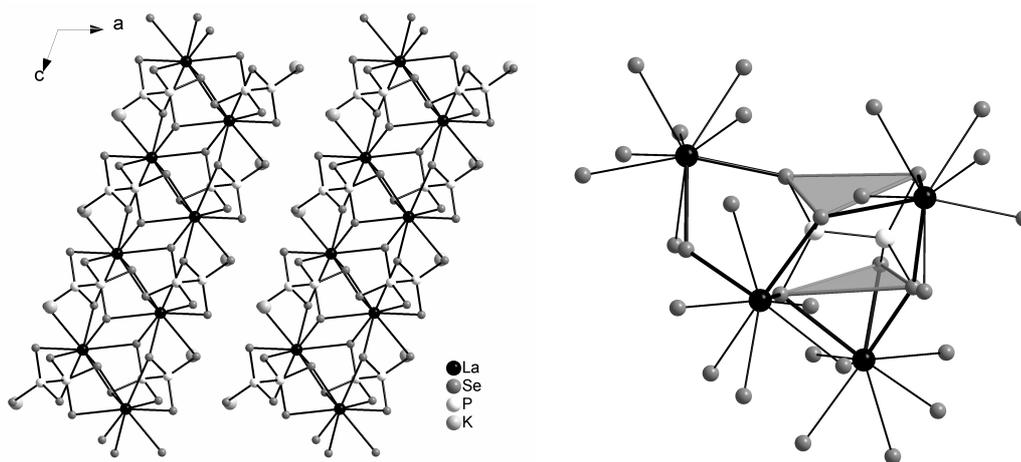


Abb. 4.4: Die Doppelschichten aus LaSe₉-Polyedern in KLaP₂Se₆ in der a,c-Ebene (links) und Verknüpfung der LaSe₉-Polyeder mit einer P₂Se₆⁴⁻-Gruppe über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen (rechts).

Die erste Verbindung mit einem eindimensionalen Anion, $\text{K}_4\text{Eu}(\text{PSe}_4)_2$ [28], wurde 1996 gemeinsam mit APbPSe_4 und $\text{A}_4\text{Pb}(\text{PSe}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) veröffentlicht. In der zu $\text{A}_4\text{Pb}(\text{PSe}_4)_2$ isostrukturellen Verbindung, die in der orthorhombischen Raumgruppe Ibam kristallisiert, sind die Eu^{2+} -Ionen in Form eines verzerrten Dodekahedrons von acht Se-Atomen umgeben (Abb. 4.5). Die tridentaten $(\text{PSe}_4)^{3-}$ -Einheiten verknüpfen zwei benachbarte EuSe_8 -Polyeder, die ihrerseits direkt über eine gemeinsame Kante entlang $[001]$ zu Ketten verbunden sind. Die terminalen Se-Atome der $(\text{PSe}_4)^{3-}$ -Tetraeder aneinandergrenzender Ketten weisen aufeinander zu (Abb. 4.5 rechts).

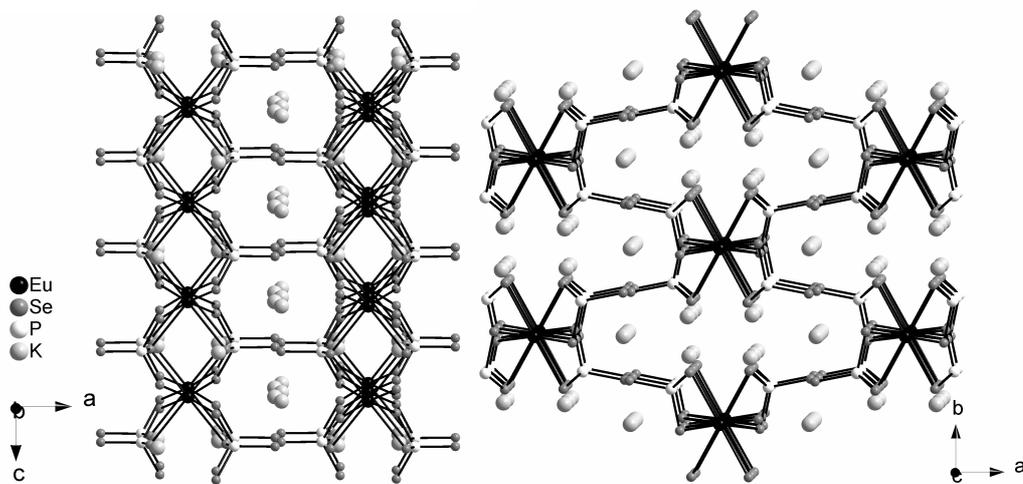


Abb. 4.5: Parallele Anordnung der Ketten mit Blick auf die a,c -Ebene (links) und auf die Ketten entlang $[001]$ (rechts) in $\text{K}_4\text{Eu}[\text{PSe}_4]_2$.

Im gleichen Jahr wurden die Synthese und Struktur der Verbindungen KLnP_2Se_6 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$) [29] veröffentlicht, in denen das $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Anion vorliegt. Die Y- und die Gd-Verbindung kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, die Verbindungen mit den größeren Kationen Ce^{3+} und Pr^{3+} sind isotyp zu KLaP_2Se_6 und kristallisieren in der Raumgruppe $\text{P2}_1/c$. Die Kristallstruktur und die Verknüpfung der YSe_8 - und $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten ist in Abb. 4.6 dargestellt. In dieser Verbindung mit anionischen Schichten sind die Y^{3+} -Ionen achtfach von Se-Atomen koordiniert, während die Lanthanoidionen in den zu KLaP_2Se_6 isotypen Verbindungen neunfach koordiniert sind. Die YSe_8 -Polyeder bilden keine Doppelschichten sondern Ketten parallel $[010]$ aus und ein Se-Atom der $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Gruppe agiert terminal. Diese Beobachtung kann als ein Beispiel für eine dichtere Packung einer Struktur angesehen werden, wenn das Kation im anionischen Teilgitter kleiner wird (hier Y, Gd). Damit

verbunden nimmt das Volumen der anionischen Teilstruktur ab und die Koordinationszahl der Ln^{3+} -Ionen ist geringer.

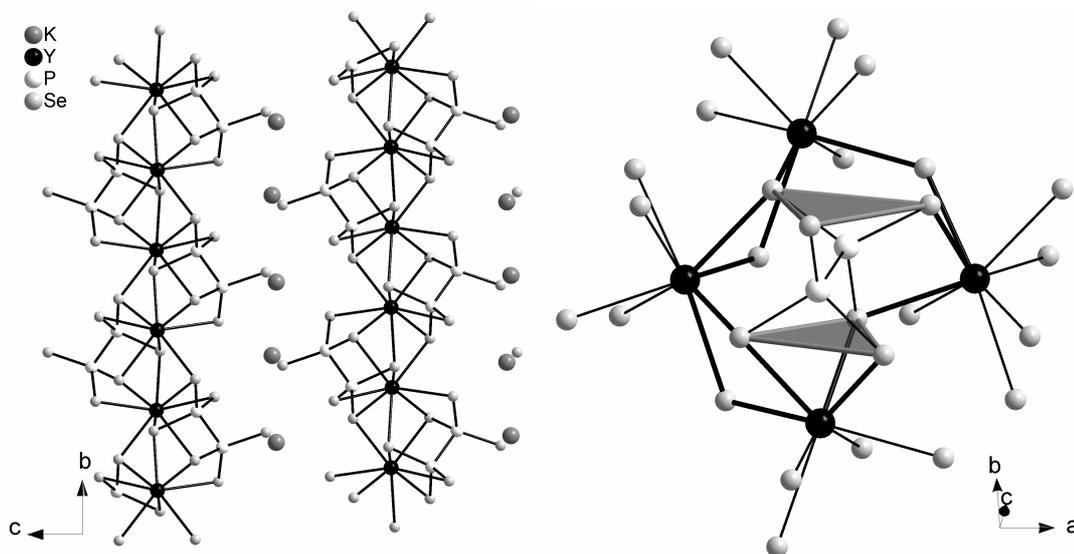


Abb. 4.6: Die Struktur von KYP_2Se_6 mit Blick entlang $[100]$ (links) und die Verknüpfung der YSe_8 -Polyeder mit einer $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheit über Ecken, Kanten und Flächen (rechts).

1998 wurde über das erste diskrete Lanthanoid-Selenophosphat-Anion in der Verbindung $\text{Rb}_9\text{Ce}(\text{PSe}_4)_4$ [30] berichtet. In der Verbindung ist das Ce-Atom dodekaedrisch von acht Se-Atomen umgeben. Jeweils zwei Se-Atome aus vier diskreten PSe_4^{3-} -Tetraedern sind über eine Kante an das Ce-Atom koordiniert. Über die homologe, isostrukturelle Verbindung $\text{K}_9\text{Ce}(\text{PS}_4)_4$ wurde im Jahr 2000 [33] berichtet.

Weitere Untersuchungen in den Systemen A/Ln/P/Q (A = Alkalimetall, Ln = Lanthanoid; Q = Chalkogenid) führten zur Isolierung und Charakterisierung von vier weiteren Selenophosphaten der Zusammensetzung $\text{Rb}_3\text{CeP}_2\text{Se}_8$, $\text{Cs}_3\text{GdP}_2\text{Se}_8$, $\text{Rb}_2\text{CeP}_2\text{Se}_7$ und $\text{Cs}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$ [31]. Die ersten beiden Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit eindimensionalen $[\text{LnP}_2\text{Se}_8]^{3-}$ -Ketten.

Die beiden anderen Verbindungen sind ebenfalls isostrukturell und kristallisieren in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$, wobei zwei $[\text{LnP}_2\text{Se}_7]^{2-}$ -Schichten gebildet werden. In $\text{A}_3\text{LnP}_2\text{Se}_8$ werden ausschließlich diskrete $(\text{PSe}_4)^{3-}$ -Tetraeder beobachtet, während in $\text{A}_2\text{LnP}_2\text{Se}_7$ (Abb. 4.7) sowohl PSe_4^{3-} - als auch $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten gefunden werden. In der Struktur von $\text{A}_2\text{LnP}_2\text{Se}_7$ sind CeSe_7 -Polyeder zu Doppelketten verbunden. Jeder PSe_4 -Tetraeder

ist dabei an drei CeSe_7 -Polyeder gebunden. Die $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten haben mit den CeSe_7 -Polyedern benachbarter Doppelketten eine gemeinsame Fläche, so dass Schichten ausgebildet werden.

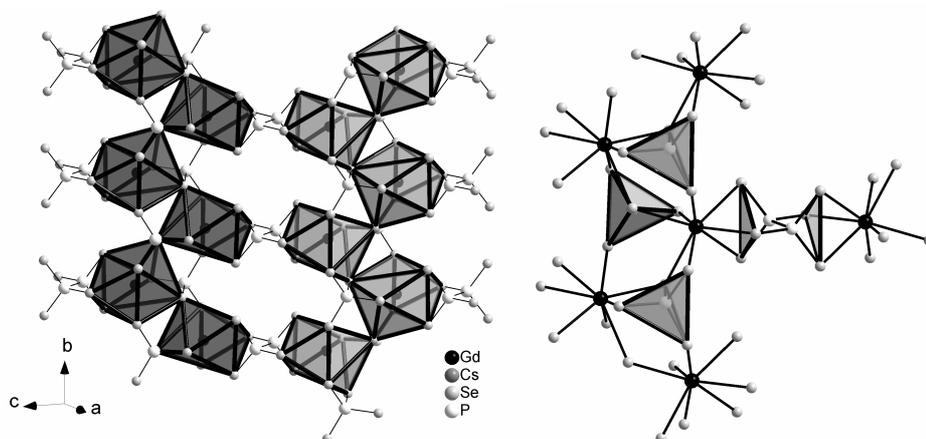


Abb. 4.7: Verknüpfung der aus über Ecken verbundenen GdSe_7 -Polyeder gebildeten Doppelketten in $\text{Rb}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$ zu Schichten über $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten (links). Verknüpfungsmodi von PSe_4^{3-} und $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ mit den GdSe_7 -Polyedern (rechts).

Die ersten quaternären Lanthanoid-Thiophosphate $\text{K}_3\text{CeP}_2\text{S}_8$ [32], $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$ [35], ebenso wie die Lanthanverbindung $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{Se}_8$ [36], sind isotyp zu den Verbindungen $\text{Rb}_3\text{CeP}_2\text{Se}_8$ und $\text{Cs}_3\text{GdP}_2\text{Se}_8$. Die Struktur von $\text{K}_3\text{CeP}_2\text{S}_8$ wird später im Zusammenhang mit der Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ ausführlich diskutiert (s. Kapitel 4.2.2).

Weitere quaternäre Europium-Verbindungen schlossen sich mit LiEuPSe_4 , KEuPSe_4 [34], KEuPS_4 und $\text{K}_4\text{Eu}(\text{PS}_4)_2$ [35] an. Ebenso wie KEuPSe_4 und KEuPS_4 sind $\text{K}_4\text{Eu}(\text{PS}_4)_2$ und $\text{K}_4\text{Eu}(\text{PSe}_4)_2$ zueinander isotyp, während LiEuPSe_4 in einer CaAl_2Se_4 [47] verwandten Struktur kristallisiert. In allen Verbindungen liegen diskrete PQ_4^{3-} -Tetraeder vor.

Die Verbindung KEuPS_4 kristallisiert in der Raumgruppe Pnma mit einer zweidimensionalen Anionen-Struktur, in der die Eu-Atome trigonal prismatisch von sechs S-Atomen umgeben sind. Die Prismen sind über die Kanten zu Ketten entlang [010] verbunden (Abb. 4.8). Benachbarte Ketten werden über Kanten der tetradentaten PS_4 -Tetraeder zu Schichten in der b,c-Ebene verknüpft. In der analogen Tl-Verbindung (Abb. 4.3) sind die EuS_6 -Prismen zuerst über Ecken zu Schichten und dann weiter über Kanten der PS_4 -Tetraeder zu einer dreidimensionalen Anionen-Struktur verknüpft.

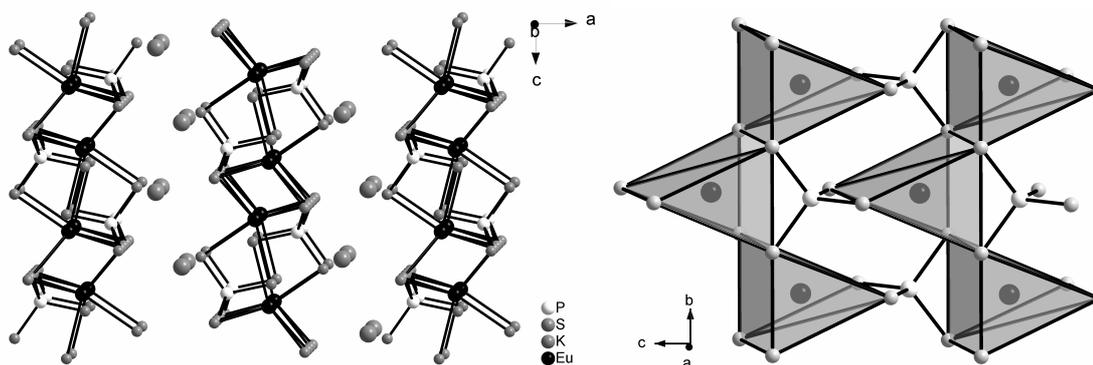


Abb. 4.8: Verknüpfung der EuQ_6 -Prismen in KEuPQ_4 ($Q = \text{Se}, \text{S}$) zu Schichten in der b,c-Ebene (links). Darstellung der zweidimensionalen Struktur mit Blick entlang $[100]$ (rechts).

Die Verbindung LiEuPSe_4 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Ama}2$ und bildet ein dreidimensionales Netzwerk. Die EuSe_8 -Polyeder können als stark verzerrte Antiprismen beschrieben werden (Abb. 4.9). Jedes EuSe_8 -Prisma ist über vier Ecken und zwei gegenüberliegende Kanten mit sechs weiteren EuSe_8 -Polyedern verknüpft. Diese hohe Koordination eines Lanthanoidions von weiteren Ln-Atomen ist einzigartig bei den Lanthanoid-Thio-/Selenophosphaten und wird von einer ungewöhnlichen Verknüpfung des $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeders begleitet, der ebenfalls über zwei Kanten und vier Ecken mit sechs EuSe_8 -Polyedern verknüpft ist (Abb. 4.24 a), Kapitel 4.2.2).

Durch die systematische Veränderung der Schmelzzusammensetzung (d. h.: $\text{K}/(\text{K} + \text{P} + \text{Ln})$; $\text{P}/(\text{K} + \text{P} + \text{Ln})$; $\text{Ln}/(\text{K} + \text{P} + \text{Ln})$) konnten $\text{K}_4\text{La}_{0.67}(\text{PQ}_4)_2$ und $\text{K}_{9-x}\text{La}_{1+x/3}(\text{PSe}_4)_4$ ($x = 0.5$) isoliert und charakterisiert werden [35, 36].

Unter Berücksichtigung dieser neuen Phasen mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ wurde die 1998 postulierte allgemeine Formel [31, 35] zur Beschreibung möglicher Phasen der Lanthanoid-Selenophosphate der generellen Zusammensetzung $(\text{A}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_l (\text{A}_3\text{PSe}_4)_m [\text{LnPSe}_4]_n$ zu $(\text{A}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_l (\text{A}_3\text{PSe}_4)_m [\text{La}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3]_n [\text{LnPSe}_4]_o$ für die zweiwertigen Eu-Verbindungen entsprechend zu $(\text{A}_4\text{P}_2\text{Se}_6)_l (\text{A}_3\text{PSe}_4)_m [\text{Eu}_2(\text{P}_2\text{Se}_6)_3]_n [\text{Eu}_3(\text{PSe}_4)_2]_o$ erweitert.

$\text{K}_4\text{La}_{0.67}(\text{PQ}_4)_2$ ($= \text{K}_6\text{La}(\text{PQ}_4)_3$) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Ibam und weist eine eindimensionale Anionen-Struktur auf. In den Anionenketten sind die LaSe_8 -Dodekaeder über Kanten entlang $[001]$ verbunden. Die La-Lage ist nur zu $2/3$ besetzt und trotz der gleichen Verknüpfung der LaQ_8 - und PQ_4 -Polyeder in der

strukturell eng verwandten Verbindung $K_3La(PQ_4)_2$, variiert der Kettenaufbau durch die räumlich veränderte Anordnung (Abb. 4.10).

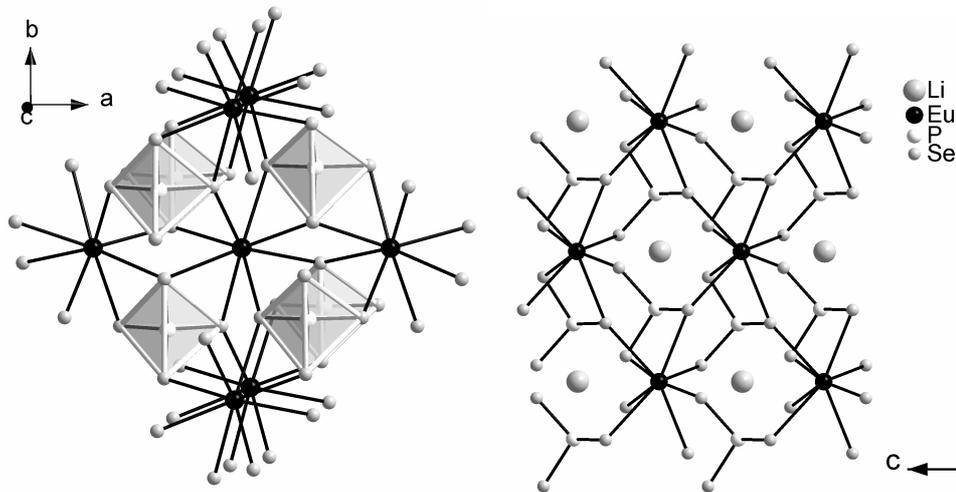


Abb. 4.9: Verknüpfung der $EuSe_8$ -Antiprismen in $LiEuPSe_4$ mit Blick entlang $[001]$ ohne Li-Ionen (links) und die Lagen der Li Ionen mit Blick entlang $[100]$ (rechts).

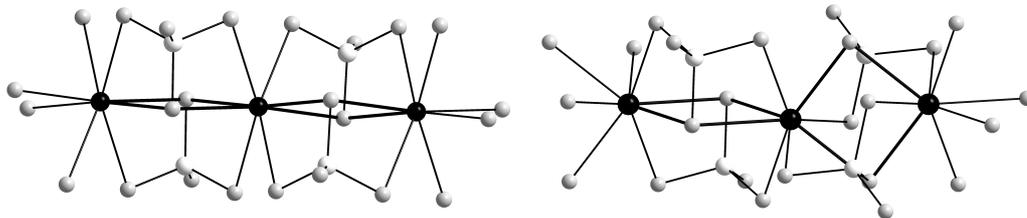


Abb. 4.10: Gegenüberstellung der Verknüpfung der LaQ_8 - und PQ_4 -Polyeder in $K_6La(PQ_4)_3$ (links) und $K_3La(PQ_4)_2$.

Die Verbindung $K_{9-x}La_{1+x/3}(PSe_4)_4$ ($x = 0.5$) weist die bisher einzige Struktur auf, in der sowohl diskrete $[La(PSe_4)_4]^{9-}$ -Cluster als auch $[La_{0.67}(PSe_4)_2]^{4-}$ -Ketten vorliegen. Die La-Lage ist analog zu $K_6La(PQ_4)_3$ nur zu $2/3$ besetzt. Es sei angemerkt, dass die hinterlegten Daten im cif-file und die direkt aus der Veröffentlichung übernommenen, zu physikalisch sinnlosen Abständen wie beispielsweise $K-K = 0.2 \text{ \AA}$, $K-Se = 1.6 \text{ \AA}$ oder $K-P = 1.8 \text{ \AA}$ führten.

Die ersten quaternären Sm- und Yb-Verbindungen $NaYbP_2S_6$, $NaSmP_2S_6$ und $KSmP_2S_7$ [37] sind ein gutes Beispiel für die Ausbildung unterschiedlicher Strukturen in Abhängigkeit von der Größe des Lanthanoids als auch der Größe des Alkalimetalls. $NaYbP_2S_6$ und $NaSmP_2S_6$ sind weder isostrukturell zu der Verbindung KYP_2Se_6 , noch

sind sie zueinander isostrukturell. NaYbP_2S_6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und kann als zwei-/ oder dreidimensionale Struktur beschrieben werden, mit $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ als Anion. Für die Beschreibung als dreidimensionale Struktur muss ein Yb-S-Abstand von $2.914(1) \text{ \AA}$ als Bindung betrachtet werden, obwohl dieser Abstand etwas größer als die Summe der Ionenradien (2.708 \AA , [49]) ist. Die Struktur ist in Abb. 4.11 abgebildet, wobei die längeren Yb-S-Bindungen gestrichelt dargestellt sind. Die Yb^{3+} -Ionen sind für einen $\text{Yb}^{3+}\text{-S}^{2-}$ -Abstand $< 2.914 \text{ \AA}$ von 5 S-Atomen, bei der Berücksichtigung des langen Abstands von 7 S-Atomen umgeben. In NaYbP_2S_6 sind die YbS_5 -Polyeder durch $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Anionen zu Schichten parallel $[100]$ verbunden. Werden die erwähnten Yb-S-Abstände in die Strukturbeschreibung einbezogen, so werden diese Schichten in der a,b-Ebene verknüpft (Abb. 4.11, links).

Die Struktur weist einige strukturelle Unterschiede zu KYP_2Se_6 auf. So sind die YSe_8 -Polyeder in den Schichten direkt über Ecken und Kanten verbunden, in der Yb-Verbindung sind sie über $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheiten verbrückt.

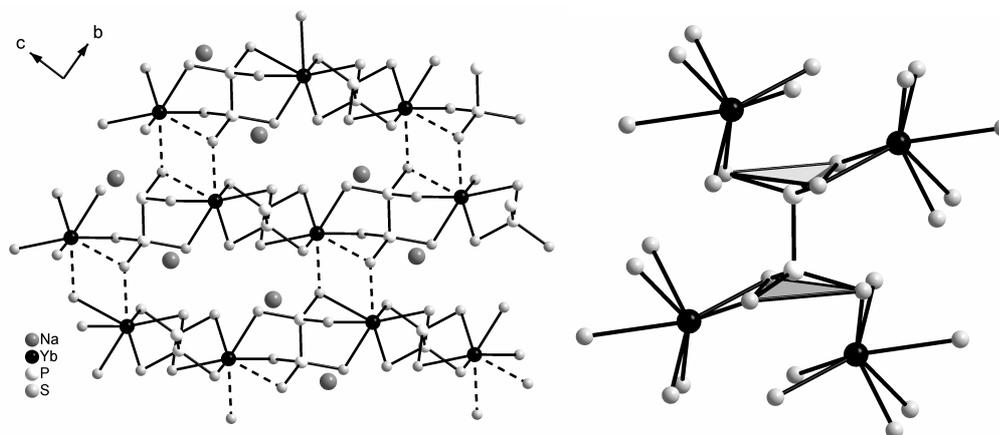


Abb. 4.11: Struktur von NaYbP_2S_6 mit Blick entlang $[100]$ (links). Gestrichelte Linien: lange Yb-S-Abstände. Rechts ist die Koordination der $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheit dargestellt.

Auch in NaSmP_2S_6 wird eine im Vergleich zu KLaP_2S_6 kleinere Koordinationszahl des Lanthanoids bevorzugt. Dennoch ist die Struktur der Sm-Verbindung mit der der La-Verbindung verwandt (Abb. 4.12), wohingegen sie sich deutlich von der homologen Yb-Verbindung unterscheidet. KLaP_2S_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, NaSmP_2S_6 in $P2_1/a$. Beide weisen das gleiche Strukturmotiv auf. SmS_8 -Polyeder sind über Ecken und Kanten zu Doppelschichten verbunden. Auch hier agieren die

$P_2S_6^{4-}$ -Einheiten verbrückend und die SmS_8 -Polyeder sind (s. a. Abb. 4.11, $KYbP_2Se_6$) nicht direkt miteinander verbunden.

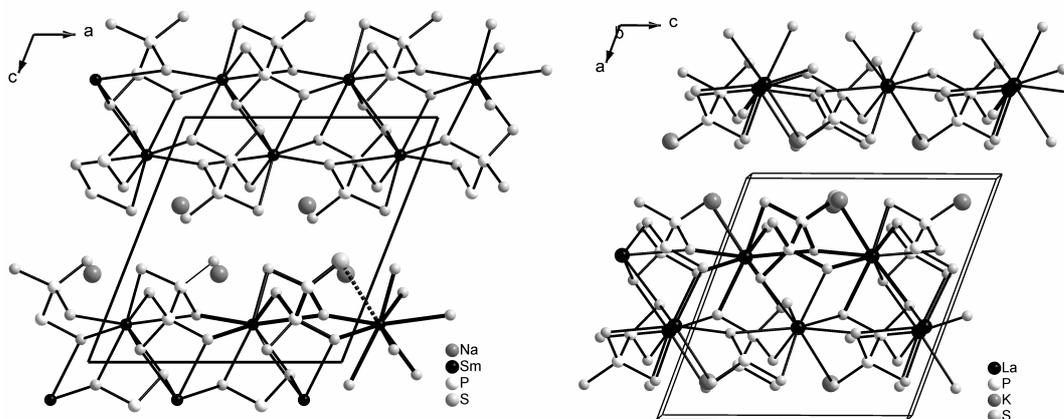


Abb. 4.12: Vergleich der Strukturen von $NaSmP_2S_6$ (links) (I) und $KLaP_2S_6$ (II) mit Blick entlang $[010]$. In (I) bleibt bei ansonsten gleichem Strukturmotiv ein S-Atom der $P_2S_6^{4-}$ -Einheit terminal (unten rechts in der linken Abbildung: die gestrichelte Linie entspricht der fehlenden Bindung von Sm).

Trotz des gleichen Strukturmotivs der Sm- und La-Verbindung konnte die zu $NaSmP_2S_6$ homologe Kalium-Verbindung weder bei identischer stöchiometrischer Einwaage noch unter variierten Bedingungen dargestellt werden [37]. Stattdessen wurde die mit $ABiP_2S_7$ ($A = K, Rb$) [48] eng verwandte Verbindung $KSmP_2S_7$ erhalten, welche als einzige Verbindung in dem System Ln/P/Q ($Q = Se, S$) das $P_2S_7^{4-}$ -Anion enthält.

$KSmP_2S_7$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ und bildet ein zweidimensionales Anionen-Netzwerk aus, in dem die SmS_8 -Polyeder über Ecken und über Kanten zu Doppelschichten verknüpft sind. Die Struktur und die Verknüpfung der $P_2S_7^{4-}$ -Einheit sind in Abb. 4.13 dargestellt.

Im Jahr 2002 wurde über die Verbindung $K_3Ce_2P_3S_{12}$ (Abb. 4.14) berichtet [40], welche als Nebenprodukt bei der Synthese von $K_2CeP_2S_7$ isoliert wurde. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und weist ein zweidimensionales Anionenteilgitter auf. Die Ce^{3+} -Ionen sind in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert und es liegen PS_4 -Tetraeder vor. Die kantenverknüpften CeS_8 -Polyeder bilden Doppelketten aus, welche durch PS_4 -Einheiten entlang $[100]$ zu gewellten Schichten verbunden werden (Abb. 4.14). Die Struktur wird im Vergleich mit $Ba_3Ln_2P_4S_{16}$ im nächsten Abschnitt ausführlicher diskutiert.

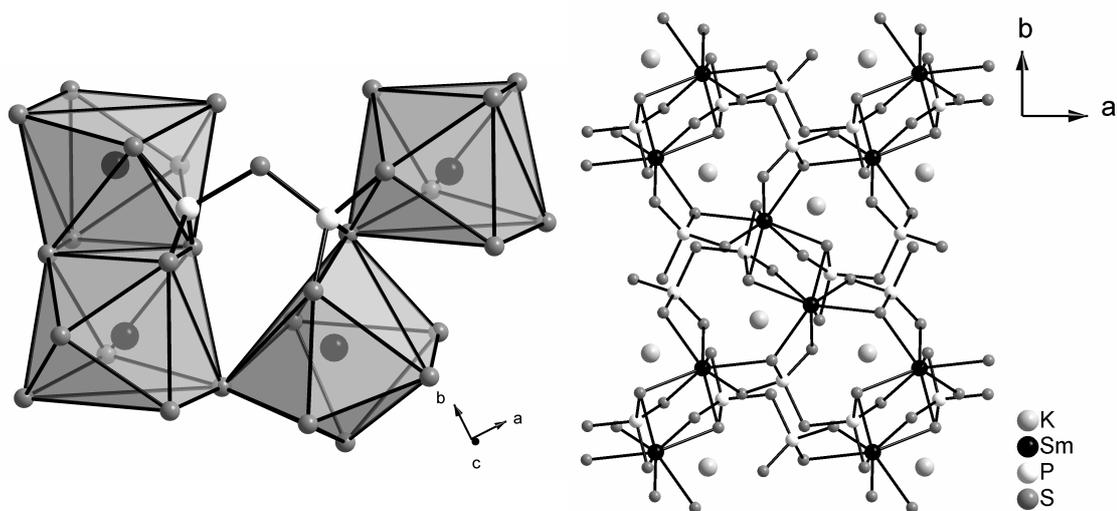


Abb. 4.13: Verknüpfung der $P_2S_7^{4-}$ -Einheit (links) und Darstellung der Kristallstruktur von $KSmP_2S_7$ mit Blick entlang [001] (rechts).

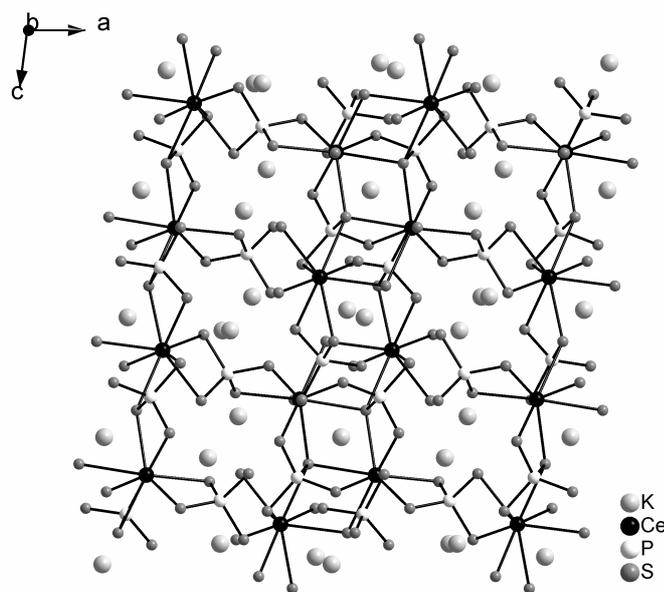


Abb. 4.14: Struktur von $K_3Ce_2P_3S_{12}$ mit Blick entlang [010].

4.2 Darstellung und Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (Ln = Gd - Er)

4.2.1 Darstellung

Die Edukte (BaS 99.99% purity, Alfa; P_2S_5 , 99.99% purity, Alfa; S, 99.99%, Heraeus; BaCl_2 , 99.99%, Fluka; Gd, Dy, Tb, Ho, 99.99%, < 200 mesh, REacton; Er, 99.99%, < 40 mesh, Chempur) wurden in einer mit N_2 -gefüllten Glovebox in mit Graphitschicht überzogenen Quarz-Ampullen (Kapitel 3.1.2) überführt und im Vakuum von 10^{-3} mbar abgeschmolzen.

Präparation von $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$, $\text{Ba}_3\text{Dy}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$, $\text{Ba}_3\text{Er}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$

Für die Einkristalldiffraktometrie hinreichend große Einkristalle wurden als Reaktionsprodukt eines Gemisches aus BaS (0.48 mmol), Ln (0.48 mmol), P_2S_5 (0.48 mmol), S (0.96 mmol) and BaCl_2 (0.46 mmol) isoliert. Die Ampullen wurden in 83 h auf 1273 K geheizt und 3 d bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden sie zunächst mit einer Abkühlrate von 6 K h^{-1} auf 1073 K, dann mit einer Abkühlrate von 9 K h^{-1} auf 773 K und in 24 K h^{-1} h auf 373 K abgekühlt. Dann wurde der Ofen ausgeschaltet und die Ampulle auf RT abgekühlt. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst mit DMF und anschließend vorsichtig mit einem Wasser/Aceton-Gemisch gewaschen (1:4 Vol%), um überschüssiges BaCl_2 zu lösen. Die Produkte enthielten schwach gelbe (Dy), farblose (Gd) und rosa Kristalle (Er). Die Verbindungen erwiesen sich als hydrolyseempfindlich.

Präparation von $\text{Ba}_3\text{Tb}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$

Für die röntgenographische Untersuchung hinreichend große Kristalle wurden in den Produkten der Reaktion einer Mischung von BaS (0.4 mmol), Tb (0.4 mmol), P_2S_5 (0.4 mmol) und S (2.4 mmol) gebildet. Das Gemisch wurde in 83 h auf 1273 K geheizt und drei Tage bei dieser Temperatur gehalten. Mit einer Abkühlrate von 6 K h^{-1} wurde sie dann zunächst auf 773 K und dann mit 24 K h^{-1} auf 373 K abgekühlt. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet und die Ampulle auf RT abgekühlt. Nach dem Waschen mit DMF und Aceton wurden sehr blass gelbe Kristalle erhalten.

Präparation von Ba₃Ho₂P₄S₁₆

Ein Gemisch aus BaS (0.48 mmol), Ho (0.48 mmol), P₂S₅ (0.48 mmol) und S (0.96 mmol) wurde in 150 h auf 1273 K geheizt und drei Tage bei dieser Temperatur gehalten. Mit einer Abkühlrate von 8 K h⁻¹ wurde sie zunächst auf 873 K und mit 33 K h⁻¹ auf RT abgekühlt. Nach dem Waschen mit DMF und Aceton wurden intensiv gelbe Kristalle erhalten.

4.2.2 Strukturbeschreibung

Die fünf isostrukturellen quaternären Verbindungen Ba₃Gd₂P₄S₁₆, Ba₃Tb₂P₄S₁₆, Ba₃Dy₂P₄S₁₆, Ba₃Ho₂P₄S₁₆ und Ba₃Er₂P₄S₁₆ kristallisieren mit 4 Formeleinheiten in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (IT.: Nr. 60). Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tab. 3 aufgeführt. Es werden ein kristallographisch unabhängiges Ln-, zwei unabhängige Ba-, acht S- und zwei P-Atome gefunden. Mit Ausnahme von Ba(2) befinden sich die Atome auf allgemeinen Lagen.

Ln =	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
a [Å]	19.127(3)	19.113(2)	19.112(2)	19.088(3)	19.078(3)
b [Å]	10.2795(5)	10.261(2)	10.2646(8)	10.248(2)	10.241(2)
c [Å]	12.6480(1)	12.616(2)	12.602(2)	12.565(2)	12.567(2)
V [Å ³]	2486.8(5)	2474.3(6)	2472.2(4)	2457.9(7)	2455.7(6)
R _{int}	0.022	0.0541	0.0289	0.0543	0.0557
R ₁ (F _o >4s(F _o))	0.0463	0.0474	0.0275	0.0294	0.0272
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1613	0.1621	0.0985	0.0729	0.0682
Goof	1.103	1.061	1.217	1.023	1.142

Tab. 3: Kristallographische Daten von Ba₃Ln₂P₄S₁₆.

Die Lanthanoid-Ionen werden von acht S-Atomen in Form eines verzerrten tetragonalen Antiprismas koordiniert. Zwei S-Atome gehören zu einer bidentaten PS₄-Einheit, die sechs anderen zu drei tetrudentaten PS₄-Einheiten, von denen jedes zwei weitere Lanthanoid-Ionen verknüpft (Abb. 4.15). Diese Verknüpfung von jeweils drei Ln³⁺-Ionen durch einen vierzähligen [PS₄]³⁻-Tetraeder führt zur Ausbildung von helixförmigen Ketten, die parallel der c-Achse verlaufen (Abb. 4.16). Die eindimensionalen

anionischen $[\text{Ln}_2(\text{PS}_4)_4]_n^{6n-}$ -Ketten werden von zwei kristallographisch unabhängigen Ba^{2+} -Ionen separiert.

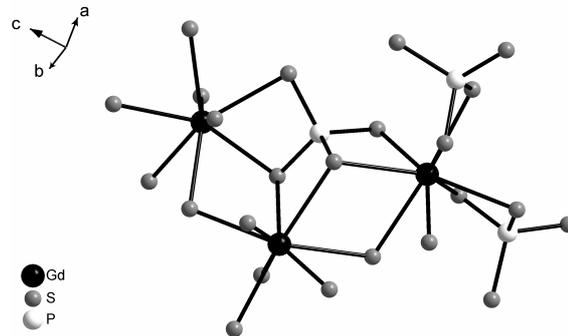


Abb. 4.15: Verknüpfung der LnS_8 -Prismen mit den PS_4 -Tetraedern.

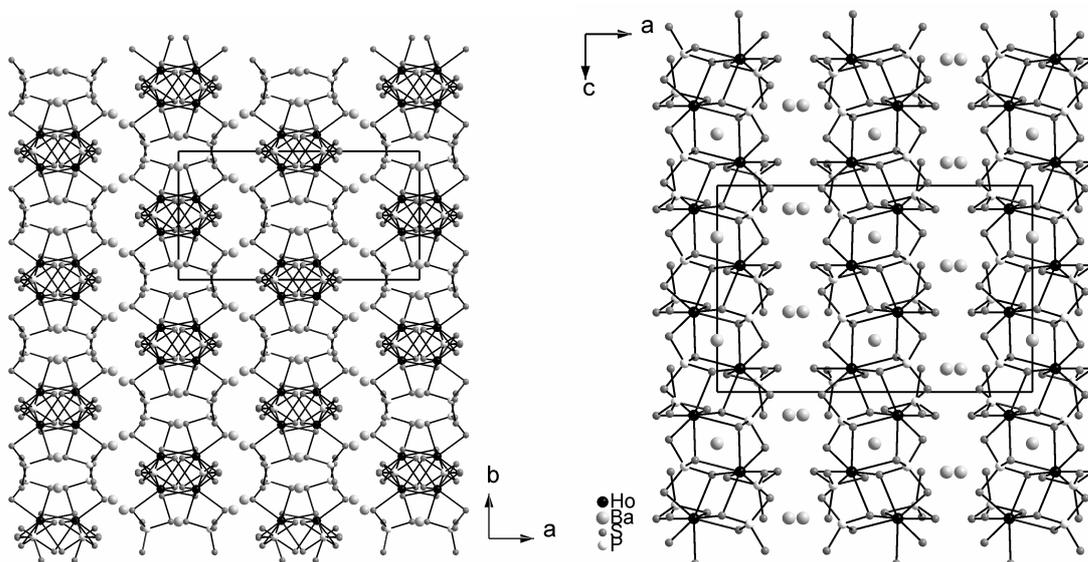


Abb. 4.16: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ mit Blick entlang $[001]$ (links) und $[010]$.

Die beiden unabhängigen Ba^{2+} -Ionen $\text{Ba}(1)$ und $\text{Ba}(2)$ werden von neun S- ($\text{Ba}(1)$) und acht S-Atomen ($\text{Ba}(2)$) koordiniert. Während die $\text{Ba}(1)$ -Ionen zwischen den Ketten entlang der a-Achse angeordnet sind, trennen die $\text{Ba}(2)$ -Ionen die Ketten entlang der b-Achse.

Die Verknüpfung der Ln^{3+} -Antiprismen erfolgt wechselweise über die S-Atome sich gegenüberliegender Ecken zweier rechteckiger Grundflächen und über gemeinsame Kanten der Prismen, wie in Abb. 4.17 dargestellt.

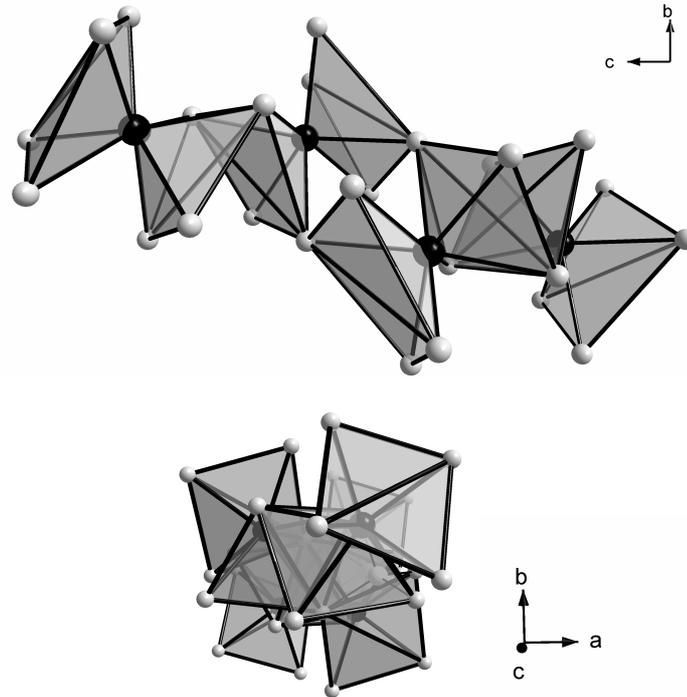


Abb. 4.17: Verknüpfung der LnS_8 -Polyeder mit Blick entlang $[100]$ (oben) (vergl. Abb. 4.16) und $[001]$ (unten).

Diese Verknüpfung über unterschiedliche Kanten der Polyeder führt zu alternierend kurzen und langen Abständen zwischen den Ln-Atomen entlang der Kette (Abb. 4.18).

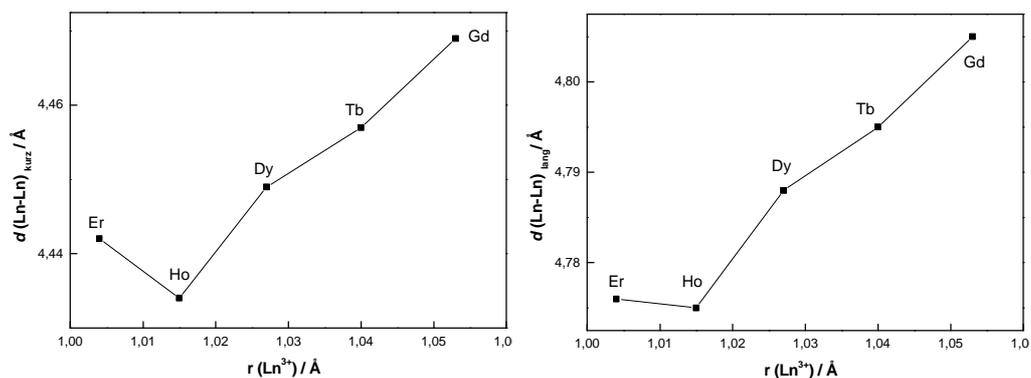


Abb. 4.18: Verlauf der Ln-Ln-Abstände als Funktion von $r(\text{Ln}^{3+})$ entlang $[001]$.

Diese Abstände weisen für Holmium die größte Abweichung von dem der Lanthanoidkontraktion entsprechenden idealen Verhalten auf. Die Ln-Ln-Abstände sind in Tab. 4 aufgeführt.

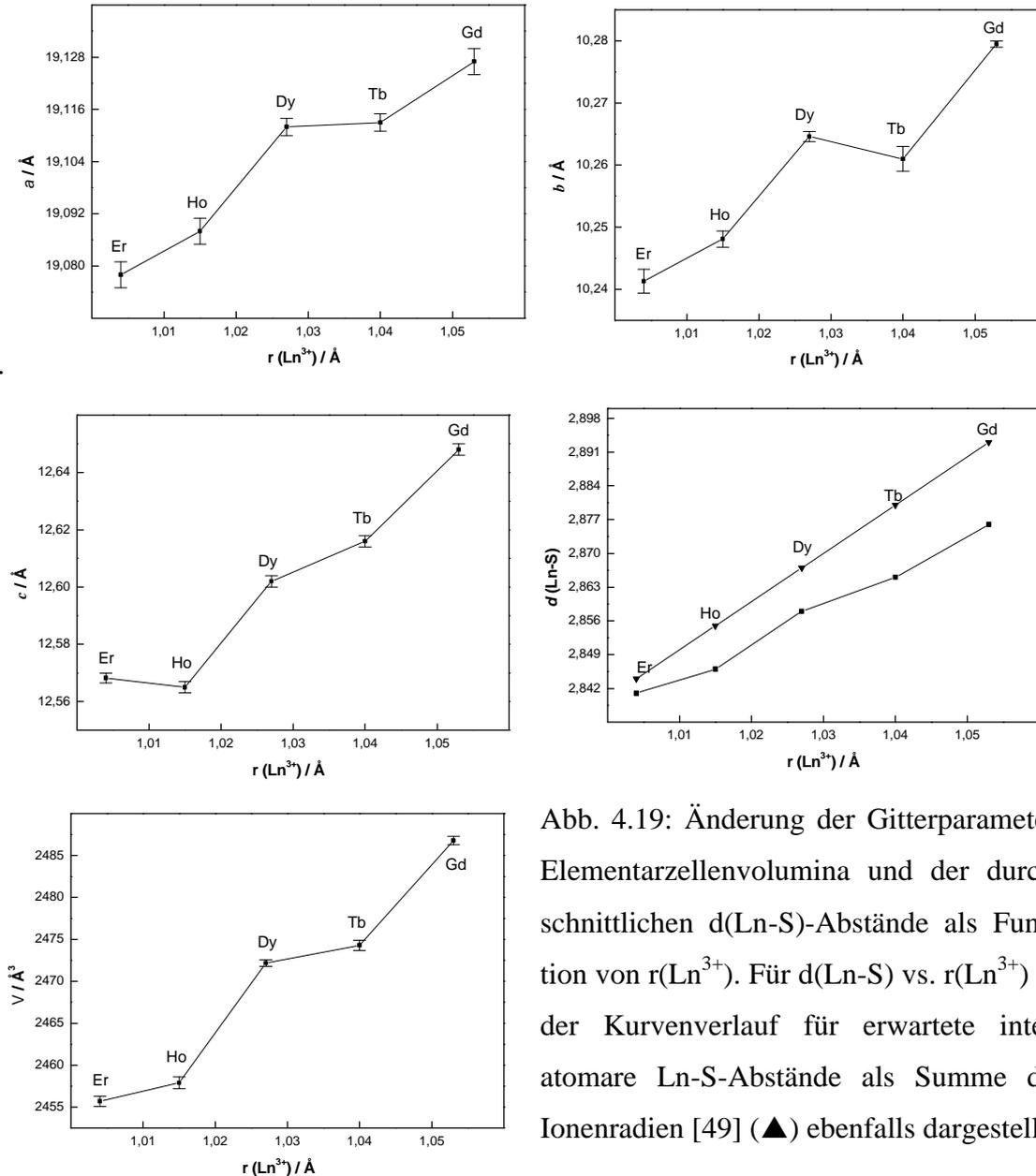


Abb. 4.19: Änderung der Gitterparameter, Elementarzellvolumina und der durchschnittlichen $d(\text{Ln-S})$ -Abstände als Funktion von $r(\text{Ln}^{3+})$. Für $d(\text{Ln-S})$ vs. $r(\text{Ln}^{3+})$ ist der Kurvenverlauf für erwartete interatomare Ln-S-Abstände als Summe der Ionenradien [49] (▲) ebenfalls dargestellt.

Dem Ln-Ln-Abstand entsprechend nimmt die c -Achse nicht linear mit dem Ionenradius der Lanthanoide ab und in der Auftragung der c -Achse versus Ionenradien $r(\text{Ln}^{3+})$ wird für Holmium ein Minimum beobachtet. Die a -Achse durchläuft ein Maximum bei Dy (Abb. 4.19) und die b -Achse weist die größten Abweichungen vom linearen Verlauf für Dy und Tb auf. Das Zellvolumen folgt zwar wie erwartet dem Radius der Lanthanoide, aber auch hier wird kein ideales lineares Verhalten beobachtet

Die Ln-S-Abstände in den fünf Verbindungen liegen zwischen 2.761(3) und 3.029(3) Å (Gd), 2.749(4) und 3.021(4) Å (Tb), 2.743(2) und 3.013(2) Å (Dy), 2.731(2) und 3.005(2) Å (Ho) und 2.724(2) und 3.001(2) Å (Er). In der gleichen Reihenfolge beträgt

der durchschnittliche Ln-S-Abstand 2.876 (2.893) Å, 2.865 (2.880) Å, 2.858 (2.867) Å, 2.846 (2.855) Å und 2.841 (2.844) Å. In den Klammern sind die Erwartungswerte [49] angegeben. Die mittleren Ln-S-Abstände folgen in vergleichsweise linearer Weise der Summe der Ionenradien von Ln³⁺ und S²⁻.

Die weitere Strukturdiskussion wird im Folgenden anhand von Ba₃Gd₂P₄S₁₆ stellvertretend für alle Mitglieder der Reihe durchgeführt und nur gegebenenfalls vergleichend sein. Die geometrischen Daten für die isotypen Verbindungen sind in Tab. 5 gegenübergestellt und können ergänzend den Messprotokollen (s. Anhang) entnommen werden.

Wie in Abb. 4.20 zu erkennen, ist das tetragonale GdS₈-Antiprisma mit den zwei Grundflächen S(5)-S(5)-S(3)-S(8) und S(6)-S(3)-S(7)-S(4) stark verzerrt. Dies belegt beispielsweise der Torsionswinkel S(8)-S(7)-S(4)-S(5) (30.52°) zwischen diesen beiden Flächen, der deutlich von dem idealen Wert von 45° abweicht. Auch die unterschiedlichen Abstände der vier S-Atome in einer Grundfläche, die von 3.271(5) Å bis 3.669(5) Å variieren, sind ein gutes Indiz für diese Verzerrung. Die Gd-S-Abstände streuen von 2.761(3) Å (Gd-S6) bis 3.029(3) Å (Gd-S3) stark (Tab. 4). Betrachtet man die Koordination um Gd als ein zweifach überkappedes Prisma (Abb. 4.20), sind die Gd-S-Abstände zu den überkappenden S-Atomen mit 2.931(3) Å und 2.832(3) Å vergleichbar mit den Gd-S-Abständen zu den S-Atomen des Prismas. Die Bindungslängen sind an die unterschiedliche Koordination der PS₄-Einheiten gekoppelt, was weiter unten diskutiert werden soll. In Tab. 4 sind die Ln-S-Abstände für Ba₃Ln₂P₄S₁₆ (Ln = Gd - Er) gegenübergestellt.

Die GdS₈-Polyeder werden von zwei unabhängigen PS₄-Tetraedern verknüpft, wobei der P(1)S₄-Tetraeder mit drei GdS₈-Prismen drei Kanten gemeinsam hat, der P(2)S₄-Tetraeder dagegen nur eine Kante mit einem GdS₈-Prisma und die beiden S-Atome S(1) und S(2) des P(2)S₄-Tetraeders bleiben ungebunden. Abb. 4.21 zeigt die unterschiedliche Verknüpfung von P(1)S₄ und P(2)S₄. Die P(1)S₄-Tetraeder sind verzerrt (S-P(1)-S = 106.0(2)° - 113.7(2)°). Die Verzerrung ist bei der P(2)S₄-Einheit etwas stärker ausgeprägt (S-P(2)-S = 103.3(2)° - 113.9(2)°).

An dem kleinsten Winkel von 103.3(2)° (S(6)-P(2)-S(4)) sind die beiden S-Atome S(6) und S(4) beteiligt, welche eine Kante des P(2)S₄-Tetraeders und des GdS₈-Prismas bilden.

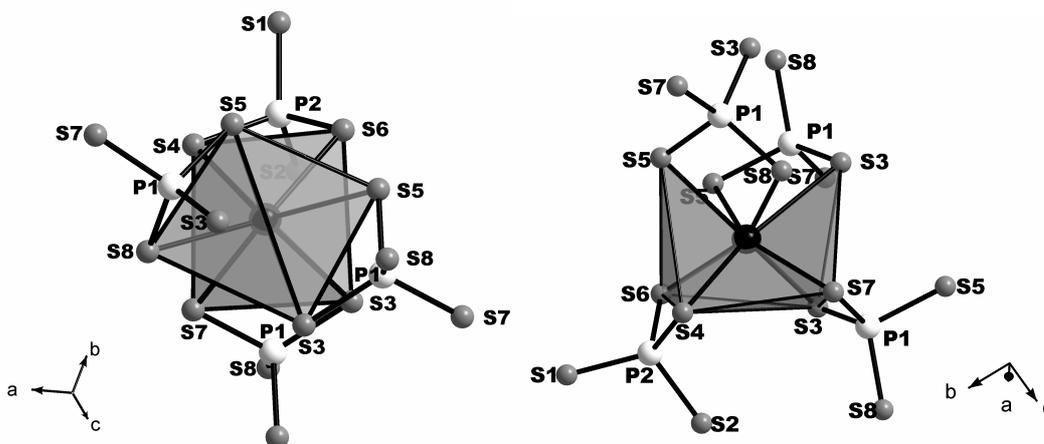


Abb. 4.20: Das tetragonale GdS_8 -Antiprisma (links) und Darstellung als zweifach überkapptes Prisma (rechts).

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Ln-S6	2.761(3)	2.749(4)	2.743(2)	2.731(2)	2.724(2)
Ln-S5	2.832(3)	2.822(4)	2.810(2)	2.790(2)	2.787(2)
Ln-S5	2.882(3)	2.871(3)	2.866(2)	2.860(2)	2.857(2)
Ln-S8	2.931(3)	2.917(4)	2.914(2)	2.904(2)	2.901(2)
Ln-S7	2.803(3)	2.786(4)	2.782(2)	2.770(2)	2.763(2)
Ln-S4	2.852(3)	2.845(4)	2.837(2)	2.824(2)	2.814(2)
Ln-S3	2.916(3)	2.907(4)	2.901(2)	2.885(2)	2.884(2)
Ln-S3	3.029(3)	3.021(4)	3.013(2)	3.005(2)	3.001(2)
Ln-Ln _(min)	4.469(2)	4.457(2)	4.449(7)	4.434(1)	4.442(2)
Ln-Ln _(max)	4.805(2)	4.795(2)	4.788(2)	4.775(1)	4.776(1)
<Ln-Ln>	4.637	4.625	4.618	4.605	4.609
$\Delta(\text{Ln}_{\text{max}}-\text{Ln}_{\text{min}})$	0.336	0.338	0.339	0.341	0.334

Tab. 4: Ln-S- und Ln-Ln-Abstände [\AA] in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.

Wie bereits erwähnt hat der $\text{P}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder mit drei GdS_8 -Prismen gemeinsame Kanten ($\text{S}(8)\text{-S}(5)$, $\text{S}(5)\text{-S}(3)$, $\text{S}(7)\text{-S}(3)$). Die $\text{S-P}(1)\text{-S}$ -Winkel unter Beteiligung dieser S-Atome streuen in einem recht engen Bereich (Tab. 5), während die übrigen $\text{S-P}(1)\text{-S}$ -Winkel den recht großen Bereich von $106.0(2)^\circ$ bis $113.7(2)^\circ$ überstreichen (Tab. 5).

Hervorzuheben ist, dass diese Winkel mit abnehmenden Lanthanoidradius leicht anwachsen (in Tab. 5 fett hervorgehoben).

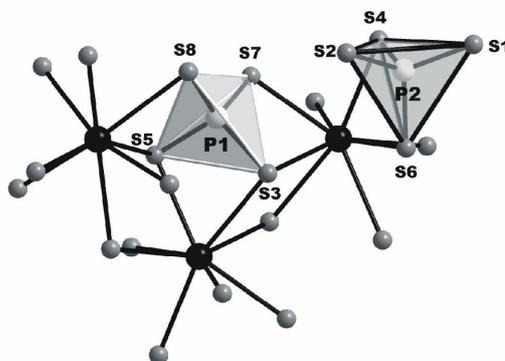
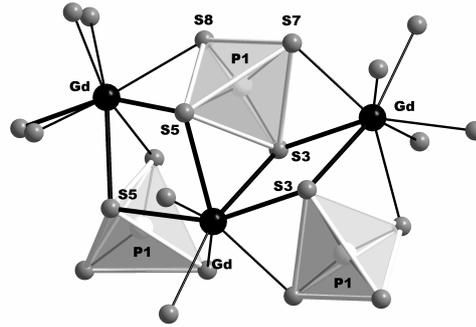


Abb. 4.21: Verknüpfung der GdS_8 -Polyeder mit den $\text{P}(1)\text{S}_4$ - und $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Tetraedern.

Um diesen Sachverhalt zu analysieren, ist der Verknüpfungsmodus der GdS_8 -Polyeder mit den $\text{P}(1)\text{S}_4$ -Tetraedern in Abb. 4.22 dargestellt. Die wichtigen Winkel sind $\text{S}(5)\text{-Gd-S}(5)$ ($72.82(9)^\circ$) und $\text{S}(3)\text{-Gd-S}(3)$ ($72.14(9)^\circ$), die entsprechenden Gd-S-Bindungen sind fett hervorgehoben. Die Veränderung dieser S-Gd-S-Winkel kann zu einer Stauchung oder Streckung des $\text{S}(5)\text{-S}(7)$ -Abstandes ($\text{S}(5)\text{-Gd-S}(5)$ verändert sich) oder des $\text{S}(3)\text{-S}(8)$ -Abstandes ($\text{S}(3)\text{-Gd-S}(3)$ verändert sich) führen. Da der $\text{S}(5)\text{-Gd-S}(5)$ -Winkel größer ist als der $\text{S}(3)\text{-Gd-S}(3)$ -Winkel, ist der $\text{S}(5)\text{-S}(7)$ -Abstand mit $3.244(5)$ Å recht kurz, der Winkel $\text{S}(5)\text{-P}(1)\text{-S}(7)$ ($106.0(2)^\circ$) klein. Umgekehrt führt der kleinere $\text{S}(3)\text{-Gd-S}(3)$ -Winkel zu einem längeren $\text{S}(8)\text{-S}(3)$ -Abstand ($3.369(5)$ Å) und dem weiten $\text{S}(3)\text{-P}(1)\text{-S}(8)$ -Winkel ($113.7(2)^\circ$).

Dieser Einfluss der S-Ln-S-Winkel auf die $\text{S}(5)\text{-P}(1)\text{-S}(7)$ - und $\text{S}(3)\text{-P}(1)\text{-S}(8)$ -Winkel wird bei der Kontraktion der Radien der Ln-Atome deutlich: Beide Winkel im $\text{P}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder werden größer und gleichzeitig werden die $\text{S}(3)\text{-Ln-S}(3)$ - und $\text{S}(5)\text{-Ln-S}(5)$ -Winkel spitzer. Dies wird von einer Verlängerung des Abstandes $\text{S}(3)\text{-S}(8)$ und $\text{S}(5)\text{-S}(7)$ begleitet, wenn der Radius der Ln^{3+} -Ionen kleiner wird.

Abb. 4.22: Verknüpfung der GdS_8 -Polyeder mit den PS_4 -Tetraedern.

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
S3-S8	3.396(5)	3.408(6)	3.413(3)	3.410(3)	3.408(3)
S5-S7	3.244(5)	3.249(6)	3.253(3)	3.249(3)	3.256(3)
S1-P2	2.004(4)	2.006(5)	2.006(2)	2.008(2)	2.008(3)
S4-P2	2.080(4)	2.073(5)	2.072(2)	2.070(2)	2.072(2)
S2-P2	2.058(4)	2.059(6)	2.062(2)	2.054(3)	2.059(3)
S6-P2	2.039(4)	2.045(5)	2.046(3)	2.041(3)	2.042(3)
S3-P1	2.057(4)	2.055(5)	2.059(3)	2.055(2)	2.053(2)
S7-P1	2.020(4)	2.027(5)	2.025(2)	2.019(3)	2.022(2)
S5-P1	2.041(4)	2.039(5)	2.045(2)	2.039(2)	2.039(2)
S8-P1	1.998(4)	2.006(5)	1.999(2)	1.997(3)	1.993(3)
S1-P2-S6	110.5(2)	110.3(2)	110.5(2)	110.6(1)	110.6(1)
S6-P2-S2	110.7(2)	110.6(2)	110.4(2)	110.6(1)	110.4(1)
S6-P2-S4	103.3(2)	103.5(2)	103.3(2)	103.(1)	102.9(1)
S1-P2-S2	111.7(2)	111.3(2)	111.2(2)	111.2(1)	111.3(1)
S1-P2-S4	113.9(2)	114.2(2)	114.5(2)	114.6(1)	114.6(1)
S2-P2-S4	106.4(2)	106.6(2)	106.6(2)	106.6(2)	106.7(1)
S7-P1-S5	106.0(2)	106.1(2)	106.1(2)	106.4(1)	106.6(1)
S7-P1-S3	110.0(2)	109.7(2)	109.7(2)	109.4(1)	109.1(1)
S8-P1-S5	108.2(2)	107.9(2)	107.6(2)	107.3(1)	107.2(1)
S8-P1-S3	113.7(2)	114.1(1)	114.5(2)	114.6(1)	114.8(1)
S5-P1-S3	107.3(2)	107.4(2)	107.3(2)	107.3(1)	107.1(1)
S8-P1-S7	111.3(2)	111.3(2)	111.2(2)	111.4(1)	111.7(1)
S3-Ln-S3	72.14(9)	72.03(12)	71.91(5)	71.68(4)	71.50(4)
S5-Ln-S5	72.82(9)	72.69(12)	72.40(6)	72.28(4)	71.97(4)

Tab. 5: Gegenüberstellung der diskutierten Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.

Abb. 4.23 zeigt die Koordination eines GdS_8 -Polyeders mit den entsprechenden P-S- und Gd-S-Abständen. Die P-S-Bindungslängen stimmen gut mit der Summe der Kovalenzradien überein [49]. Dem P(2)-S(1)-Abstand von 2.004(4) Å, welcher nur 3.3 % länger als eine entsprechende Doppelbindung von 1.94 Å ist, kann durchaus ein partieller Doppelbindungscharakter zugeordnet werden [50]. Solche recht kurzen P-S-Abstände werden oft zu terminalen S-Atomen beobachtet. Eine vergleichbar kurze Bindung von 1.998(4) Å wird für P(1)-S(8) in dem P(1)S_4 -Tetraeder gefunden (Tab. 5, Abb. 4.23). Da das S(8)-Atom im Gegensatz zu S(1) nicht terminal agiert, müssen andere Gründe für diese kurzen Bindung vorliegen. Der durchschnittliche P-S-Abstand ist in dem P(1)S_4 -Tetraeder mit 2.021 Å etwas kürzer als in dem P(2)S_4 -Tetraeder mit 2.045 Å, während die durchschnittlichen Winkel in den beiden PS_4 -Einheiten mit 109.4° identisch sind.

Eine Erklärung für das Streuen der P-S- als auch der Gd-S-Bindungslängen ist unter Berücksichtigung der Koordination der Ba-Atome möglich. Der ausgeprägte Unterschied der P(2)-S(1)- und P(2)-S(2)-Bindungslängen mit 2.004(4) Å und 2.058(4) Å, den zwei terminalen S-Atomen der P(2)S_4 -Einheit, liegt darin begründet, dass das Atom S(1) nur von zwei Ba-Atomen mit dem Abstand von 3.254(3) Å (Ba(1)) und einem deutlich längeren von 3.411(3) Å (Ba(2)) umgeben ist, während das S(2)-Atom drei Ba-Atome mit den Abständen 3.338(3) Å (Ba(2)), 3.267(3) Å (Ba(1)) und 3.305(3) Å (Ba(1)) in seiner Umgebung hat.

Die beiden P(2)-S(4)- und P(2)-S(6)-Bindungen lassen sich analog diskutieren. Die S-Atome S(4) und S(6) agieren nicht terminal, sind aber an nur ein Gd-Atom gebunden. Der P(2)-S(4)-Abstand ist mit 2.080(4) Å länger als der P(2)-S(6)-Abstand mit 2.039(4) Å und analog ist die Gd-S(4)-Bindung länger (2.825(3) Å) als die Gd-S(6)-Bindung (2.761(3) Å). Berücksichtigt man auch hier die Umgebung der S-Atome, so geht der längere P(2)-S(4)-Abstand mit einer höheren Koordination durch die Ba-Atome einher. Das Atom S(4) wird von zwei Ba-Atomen im Abstand von 3.540(3) Å (Ba(1)) und 3.340(3) Å (Ba(2)) koordiniert, während S(6) nur ein Ba-Atom im Abstand von 3.250(3) Å (Ba(2)) als Nachbarn hat.

Winkel ($113.7(2)^\circ$) aufspannen. Dagegen werden Gd-S-Bindungen kleiner 2.9 \AA zu den S-Atomen S(5) und S(7) ausgebildet, die am kleinsten Winkel ($106.0(2)^\circ$) beteiligt sind. Damit scheint die Länge der Gd-S-Bindungen mit der Geometrie des $\text{P}(1)\text{S}_4$ -Tetraeders verbunden zu sein.

Die beiden S-Atome, die um das P(2)-Atom den kleinsten Winkel ($103.3(2)^\circ$) aufspannen, sind S(4) und S(6). Mit obiger Überlegung in Übereinstimmung stehend, sind die dazugehörigen Gd-S-Abstände vergleichsweise kurz und liegen unter 2.9 \AA ($\text{Gd-S}(6) = 2.761(3) \text{ \AA}$; $\text{Gd-S}(4) = 2.852(3) \text{ \AA}$, (Tab. 5, Abb. 4.23).

Der Vergleich mit den bekannten Lanthanoid-Thiophosphaten zeigt, dass $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ eine neue strukturelle Variante ist und in diesen Systemen die einzige Verbindung darstellt, bei der es zur Ausbildung helicaler Ketten kommt. Es soll kurz auf die Art der Verknüpfungen der PQ_4^- mit den LnQ_x -Polyedern eingegangen werden, um den Unterschied zwischen bekannten und der diskutierten Verbindung zu verdeutlichen.

Alle Verbindungen der Lanthanoid-Seleno-/Thiophosphate mit PQ_4 -Einheiten zeichnen sich durch Variationen in der Verknüpfung dieser Einheit mit den Lanthanoidionen aus. Die Unterschiede werden dabei zum einen durch die Zahl der Lanthanoid-Ionen, die an einen PQ_4 -Tetraeder gebunden sind, als auch die Art der Verknüpfung des LnQ_x -Polyeders mit dem Tetraeder und schließlich durch die Verknüpfung der Lanthanoid-Ionen untereinander ausgebildet. In Abb. 4.24 sind die unterschiedlichen Verknüpfungen gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist, können die PQ_4 -Einheiten sechs, vier, drei und zwei Lanthanoid-Polyeder verknüpfen. Der Vergleich der Verknüpfungsmodi in Abb. 4.24 b) und c) demonstriert beispielsweise, wie bei identischer Koordination der Eu-Atome und gleicher Verknüpfung der EuS_6 -Polyeder mit dem PS_4 -Tetraeder über eine Kante und zwei Ecken, eine fehlende Kantenverknüpfung in dem EuS_6 -Polyeder (b) zu einer abweichenden Anordnung führt, deren linear über Ecken verknüpfte EuS_6 -Polyeder in Abb. 4.3 bereits dargestellt wurden.

Im Folgenden wird aufgezeigt, dass die engste Verwandtschaft der Titelverbindungen, zukünftig mit (I) bezeichnet, zu den Verbindungen $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$ (Abb. 4.24 d) und $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (Abb. 4.24 f) besteht.

Der Vergleich der anionischen Teilstruktur der Verbindungen (I) mit der von $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$ (II) zeigt die formale Verwandtschaft auf, wenn (II) mit zwei Formeleinheiten als

$[\text{La}_2\text{P}_4\text{S}_{16}]^{6-}$ beschrieben wird. Der Einbau der kleineren Ba^{2+} -Ionen mit höherer Ladungsdichte führt zu einem anderen Strukturtyp. Beide Verbindungen (I) und (II) bilden anionische Ketten aus, allerdings ist die Gestalt der Ketten durch die unterschiedliche Koordination der LnS_8 -Polyeder an die PS_4 -Tetraeder verschiedenartig (s. Abb. 4.24 d, g). Wie in (I) sind in (II) zwei kristallographisch unabhängige P-Atome vorhanden.

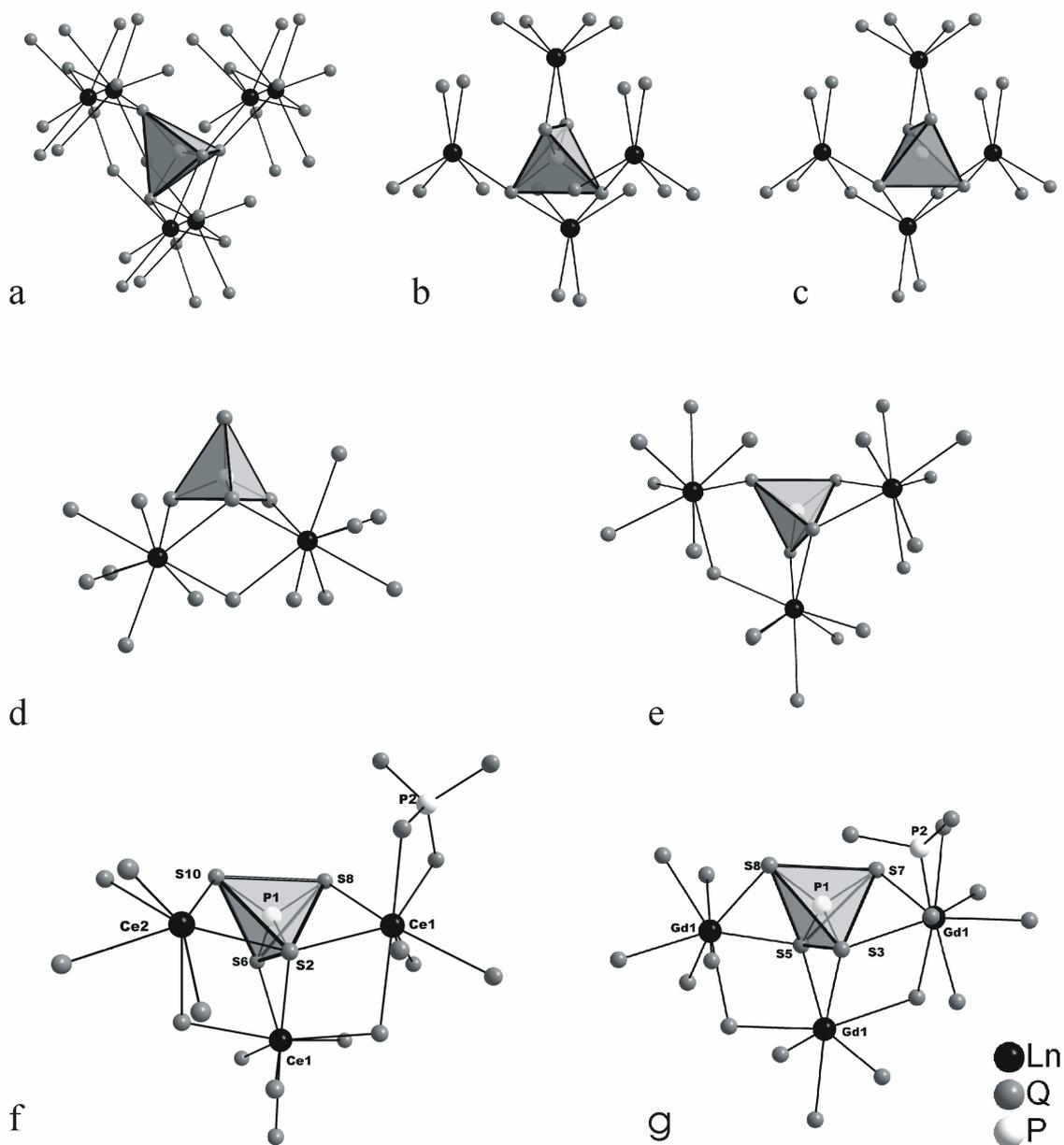


Abb. 4.24: Verknüpfung der PQ_4 -Tetraeder in ausgewählten Lanthanoid-Chalkogenophosphaten (a = LiEuPSe_4 , b = TlEuPS_4 , c = KEuPS_4 , d = $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$, e = $\text{K}_2\text{LaP}_2\text{S}_7$, f = $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$, g = $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$)

Während in (II) die Koordination der La-Atome an die beiden kristallographisch unabhängigen PS_4 -Tetraeder jedoch identisch ist, ist in (I) die Verknüpfung der beiden $\text{P}(1)\text{S}_4$ - und $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Tetraeder mit den LnS_8 -Polyedern unterschiedlich.

In (II) verbrücken die beiden PS_4 -Tetraeder jeweils dreizählig zwei La-Atome, während das vierte S-Atome der Tetraeder terminal agiert. Diese Verknüpfung führt zu Ketten, in denen die La-Atome nahezu linear aufgereiht sind (siehe auch Abb. 4.10). In (I) hingegen sind die PS_4 -Tetraeder, wie oben bereits beschrieben, einerseits zweizählig ($\text{P}(2)$) mit zwei terminalen S-Atomen, andererseits vierzählig ($\text{P}(1)$) an die Ln-Atome gebunden. $\text{P}(1)\text{S}_4$ verbrückt drei Ln-Atome, indem es über drei Kanten des Tetraeders verknüpfend wirkt. $\text{P}(2)\text{S}_4$ ist dagegen nur über eine Kante mit einem Ln-Atom verbunden.

Die Analyse der Koordination der Ba-Atome in (I) und der K-Atome in (II) ergibt deutliche Unterschiede in Bezug auf den Platzbedarf der Kationen. Diese Unterschiede werden bei der Verknüpfung benachbarter KS_8 - und $\text{K}(1,2)\text{S}_9$ - und BaS_8 -Polyeder sichtbar (Abb. 4.25 a-j).

In (II) erfolgen von den sechs möglichen KS_x -Polyeder-Verknüpfungen zwei über Flächen ($\text{K}(3)\text{S}_8$ - $\text{K}(2)\text{S}_9$), Abb. 4.25 h); $\text{K}(1)\text{S}_9$ - $\text{K}(1)\text{S}_9$, Abb. 4.25 d) und drei über Kanten ($\text{K}(3)\text{S}_8$ - $\text{K}(3)\text{S}_8$, Abb. 4.25 i); $\text{K}(2)\text{S}_9$ - $\text{K}(2)\text{S}_9$, Abb. 4.25 g); $\text{K}(1)\text{S}_9$ - $\text{K}(2)\text{S}_9$, Abb. 4.25 e), während nur eine Verknüpfung über Ecken ($\text{K}(1)\text{S}_9$ - $\text{K}(3)\text{S}_8$, Abb. 4.25 f) stattfindet.

In (I) sind von den drei möglichen BaS_8 -Polyeder-Verknüpfungen nur zwei $\text{Ba}(1)\text{S}_8$ -Polyeder über eine Kante verknüpft (Abb. 4.25 a), die $\text{Ba}(2)\text{S}_8$ - und $\text{Ba}(1)\text{S}_8$ -Polyeder sind über eine Ecke (Abb. 4.25 b) und die beiden $\text{Ba}(2)\text{S}_8$ -Polyeder sind nicht miteinander verknüpft (Abb. 4.25 c).

Es gibt nur eine vergleichbare Verknüpfung der Kationen-Polyeder mit den PS_4 -Tetraedern in den beiden Verbindungen: die der $\text{Ba}(1)\text{S}_8$ -Polyeder (Abb. 4.25 a) und die der $\text{K}(3)\text{S}_8$ -Polyeder (Abb. 4.25 i). Diese Verknüpfung führt mit $5.195(1) \text{ \AA}$ zu deutlich kleineren Ba-Ba-Abständen, als diese zwischen $\text{Ba}(1)$ - $\text{Ba}(2)$ mit $5.799(1) \text{ \AA}$ und $\text{Ba}(2)$ - $\text{Ba}(2)$ mit $6.781(1) \text{ \AA}$ gefunden werden. In der Kaliumverbindung gibt es keine Verbrückung der $\text{KS}_{8/9}$ -Polyeder durch PS_4 -Einheiten (für die $\text{B}(2)\text{S}_8$ -Polyeder Abb. 4.25 c), da die $\text{KS}_{8/9}$ -Polyeder alle direkt - entweder über Flächen (Abb. 4.25 d, h), Kanten (Abb. 4.25 e, g, i) oder Ecken (Abb. 4.25 d) - verknüpft sind. In der Ba-

Verbindung hingegen werden die $\text{Ba}(2)\text{S}_8$ -Polyeder von zwei tridentaten PS_4 -Tetraedern verbrückt (Abb. 4.25 c), was mit einem großen $\text{Ba}(2)$ - $\text{Ba}(2)$ -Abstand von $6.781(1)$ Å einhergeht.

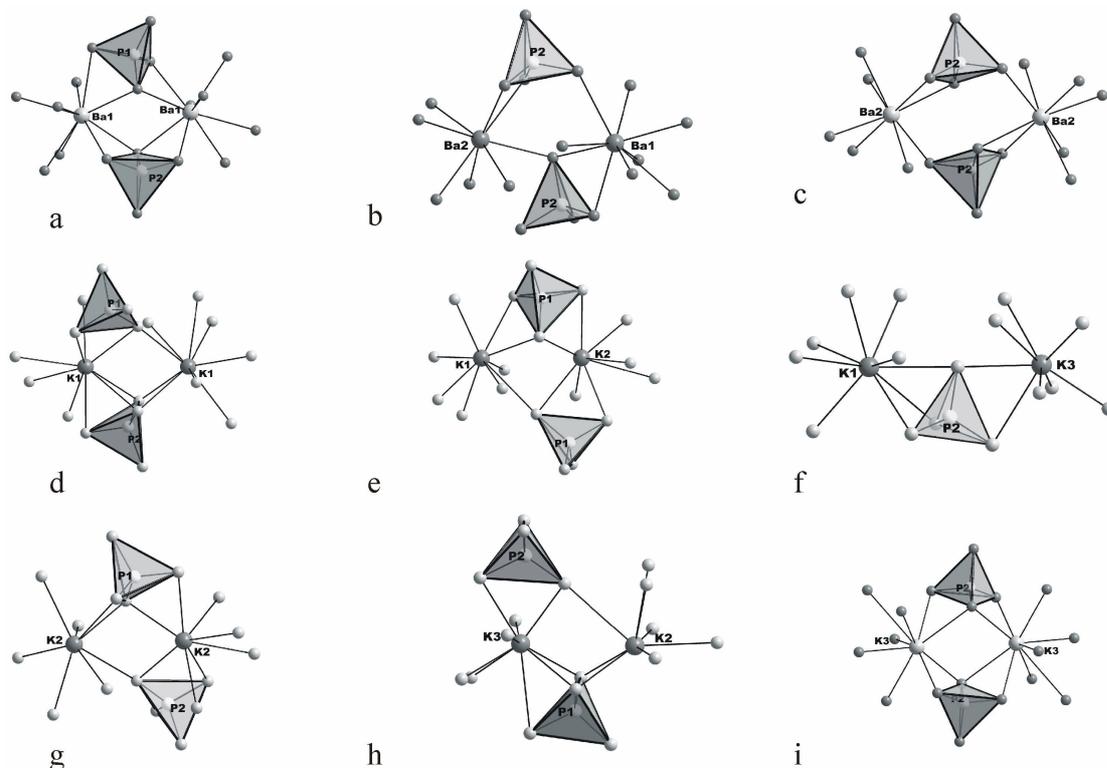


Abb. 4.25: Gegenüberstellung der verschiedenartigen Verknüpfungen der KS_8 - und KS_9 -Polyeder in $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$ und der BaS_8 -Polyeder in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.

Analysiert man die Kristallstrukturen der Verbindungen (I) und (II), so sind die vergleichbaren Ba- und K-Atome $\text{Ba}(2)$ und $\text{K}(3)$, sowie $\text{Ba}(1)$ und $\text{K}(1,2)$. Dies ergibt sich aus den Strukturen, in denen eine Schicht aus $\text{Ba}(1)$ - bzw. $\text{K}(1,2)$ -Atomen die Ketten, welche parallel zu $[001]$ bzw. zu $[100]$ verlaufen, separiert (Abb. 4.26 a).

Im Unterschied zur schichtartigen Anordnung von $\text{Ba}(1)$ - bzw. $\text{K}(1,2)$ -Ionen sind die $\text{Ba}(2)$ - und $\text{K}(3)$ -Atome "einzeln" zwischen den Ketten angeordnet und trennen diese senkrecht zu $[001]$ bzw. $[100]$. Um die Umgebung der $\text{Ba}(2)$ - und $\text{K}(3)$ -Atome auf diesen Plätzen hervorzuheben, wird für beide Verbindungen eine der drei in Abb. 4.26 a) dargestellten Ketten isoliert abgebildet (Abb. 4.26 b). Diese einzelnen Ketten mit den $\text{Ba}(2)$ - bzw. $\text{K}(3)$ -Atomen sind mit Blick entlang $[100]$ bzw. $[010]$ in Abb. 4.26 c) abgebildet.

In Abb. 4.26 c ist zu erkennen, dass zwei PS_4 -Einheiten benachbarter Ketten in (I) (mit Blick entlang $[100]$) übereinander liegen, so dass je vier PS_4 -Tetraeder Löcher für die Ba(2)-Atome in (I) ausbilden, die in (II) für die K(3)-Atome nicht vorhanden sind.

Der Vergleich der mittleren K-S-Abstände in (II) mit den durchschnittlichen in Ba-S-Abständen in (I) zeigt, dass diese mit 3.390 \AA länger sind als die vergleichbaren Ba(2)-S-Abstände mit 3.350 \AA .

Vergleicht man den kürzesten Ln-Ln-Abstand zwischen den Ketten (Abb. 4.26 c) in diesen beiden Verbindungen so ist dieser in der Ba-Verbindung mit 8.626 \AA deutlich kürzer als der kürzeste Abstand in der K-Verbindung (9.470 \AA). In (I), mit dem höher geladenen und kleineren Ba^{2+} -Ionen, liegen die Ketten in der b,c-Ebene (Abb. 4.26 c), also dichter beieinander.

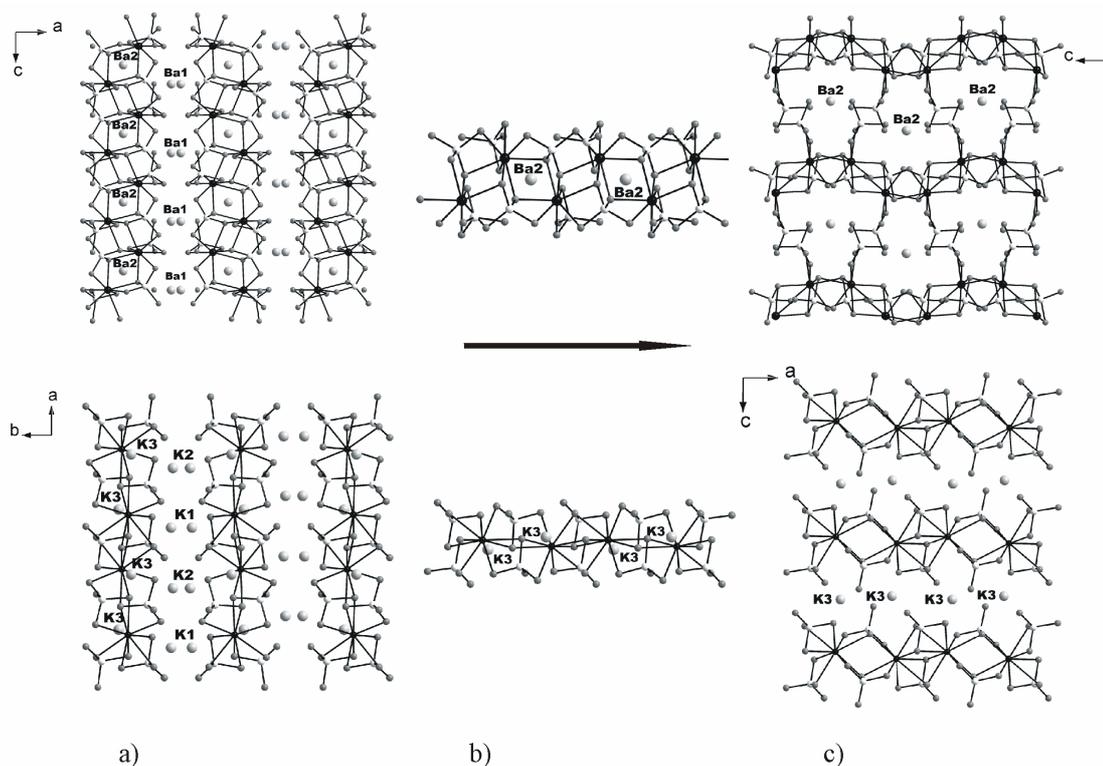


Abb. 4.26: Die unterschiedliche Anordnung der Ba(2)-Atome in (I) (oben) und der K(3)-Atome in (II) (unten) zwischen den in der b,c-Ebene bzw. der a,c-Ebene separierten Ketten.

Ebenso wie die bereits diskutierten Ln-Ln-Abstände entlang $[010]$ (I) bzw. $[001]$ (II), sind die Ln-Ln-Abstände zwischen den Ketten längs $[100]$ (I) bzw. $[010]$ (II)

(Abb. 4.26 a) mit Abständen von 8.480 \AA in (I) kürzer als in (II) mit einem Abstand von 9.394 \AA .

In Abb. 4.24 (f) und (g) wird die ebenfalls große Strukturverwandtschaft bei der Verknüpfung der LnS_8 - und PS_4 -Polyeder in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (I) und in der Schichtverbindung $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (III) (Abb. 4.13) deutlich. Eine genaue Analyse belegt, dass (I) die größte Verwandtschaft zu (III) aufweist und dass (I) von (III) hergeleitet werden kann, indem die Ketten in der a,c-Ebene zu Schichten kondensiert werden. Und zwar in der Weise, dass die bidentaten $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Einheiten zweier benachbarter Ketten mit ihren terminalen S-Atomen (s. Abb. 4.24 f, g, $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Tetraeder) zu je einer tetradentaten PS_4 -Einheit kondensiert werden.

In Bezug auf den anionischen Teil der Struktur kann die Ausbildung von Schichten in (III) aus den diskreten Ketten der Verbindung (I) in der Form $[\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}]^{6-} - \text{PS}_4^{3-} \rightarrow \text{Ln}_2\text{P}_3\text{S}_{12}^{3-}$ beschrieben werden, wie in Abb. 4.27 schematisch dargestellt.

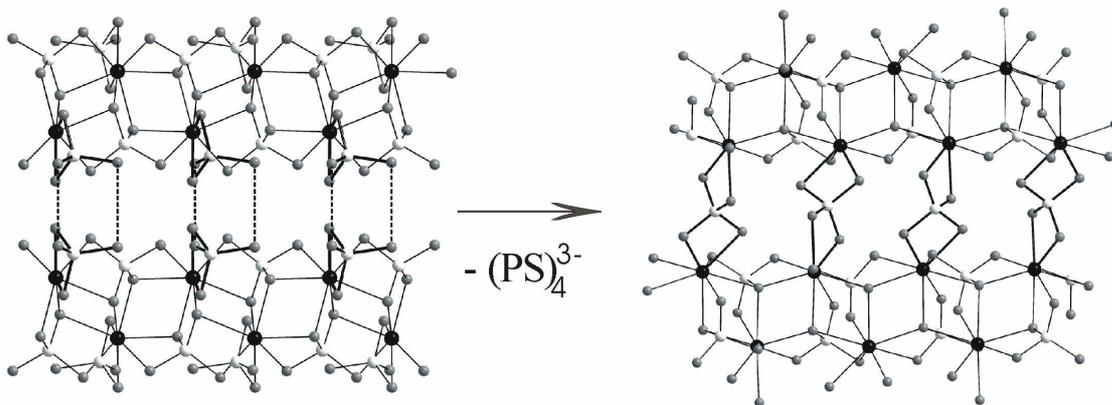


Abb. 4.27: Veranschaulichung der Kondensation isolierter Ketten in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (I) (links) über die bidentaten $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Einheiten zu Schichten mit verbrückenden tetradentaten PS_4 -Einheiten in $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (III) (rechts). Die Kationen sind nicht abgebildet. Gestrichelte Linien links sollen den Kondensationsweg symbolisieren.

Werden die Ketten in (III), die über die tetradentaten PS_4 -Tetraeder verknüpft sind, isoliert betrachtet, so besteht der Unterschied zwischen diesen beiden Ketten in (I) und (III) darin, dass in (I) helicale Ketten, in (III) hingegen gewellte Ketten vorliegen. Ursächlich für diesen Unterschied ist die verschiedenartige Verknüpfung durch die tetradentaten $\text{P}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder (Abb. 4.24 f, g).

Beiden Verbindungen ist gemein, dass der tetradentate PS_4 -Tetraeder mit den Ln-Atomen über drei Kanten verknüpft ist (Abb. 4.24 f, g). In (III) sind die S-Atome S(6), S(8) und S(10) jeweils an ein Ce-Atom gebunden, während das vierte S-Atom des Tetraeders (S(2)) die gemeinsame Ecke von drei CeS_8 -Polyedern darstellt. Da das Ce(1)-Atom über die S(2)-S(10)-Kante und das Ce(2)-Atom über die S(8)-S(2)-Kante der von S(2)-S(10)-S(8) gebildeten Fläche des Tetraeders verknüpft sind (Abb. 4.24 f), können sich zwei CeS_8 -Polyeder in einer Ebene mit PS_4 -Tetraeder anordnen (Abb. 4.28, links; die Kanten, die mit den CeS_8 -Polyedern verbunden sind, sind fett hervorgehoben). Durch die Verknüpfung des dritten CeS_8 -Polyeders über die S(2)-S(8)-Kante, welche die Winkelhalbierende von S(8)-S(2)-S(10) ist, kommt es zu der Ausbildung von Doppelketten.

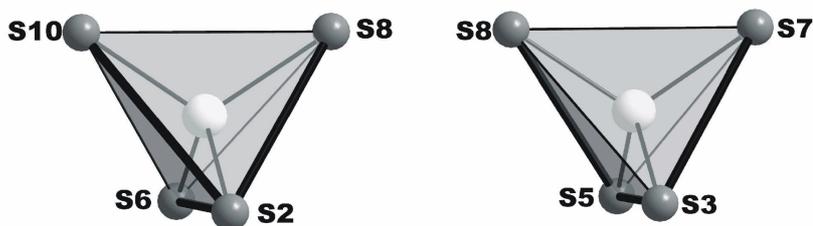


Abb. 4.28: Verdeutlichung der Geometrie der mit LnS_8 verknüpften Kanten der PS_4 -Tetraeder in $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (links) und $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (rechts).

In (I) hingegen sind jeweils nur jeweils zwei Ln-Atome über ein gemeinsames S-Atom des Tetraeders verknüpft (Abb. 4.24 g). S(3) und S(5) bilden je eine gemeinsame Ecke zweier LnS_8 -Polyeder. Damit sind die Ln-Atome über drei zueinander mit einem Winkel von $\sim 60^\circ$ verlaufenden Kanten verknüpft. Der LnS_8 -Polyeder, der über die S(5)-S(8)-Kante verbunden ist, ist gegenüber dem LnS_8 -Polyeder, der mit dem P(1) S_4 -Tetraeder die S(7)-S(3)-Kante gemeinsam hat, räumlich verdreht. Zwei CeS_8 -Polyeder in (III) haben durch die Verknüpfung über die S(2)-S(10)- und S(2)-S(8)-Kanten mit dem PS_4 -Tetraeder eine gleiche Orientierung im Raum (Abb. 4.24 f). Die Tetraedersymmetrie erfordert in (I) bei der gleichzeitigen Kantenverknüpfung der LnS_8 -Polyeder untereinander eine geschraubte Anordnung (Abb. 4.24 g).

In (III) werden vier kristallographisch unabhängige Lagen für die Kaliumatome gefunden. Von diesen befinden sich zwei zwischen den Schichten, die anderen beiden zwischen den Ketten, die entlang [100] zu Schichten verknüpft sind. Die K^+ -Ionen

zwischen den Schichten in (III) entsprechen den Ba(2)-Atomen, die zwischen den parallel zu [010] verlaufenden Ketten liegen (Abb. 4.29). Auch bei der Koordination der K^+ -Ionen zeigt sich die Ähnlichkeit der beiden Strukturen. Die Alkali-Ionen sind von acht S-Atomen umgeben (Bindungen sind in Abb. 4.29 unten gestrichelt hervorgehoben) und weisen eine zu den $\text{Ba}(2)^{2+}$ -Ionen vergleichbare Koordination auf.

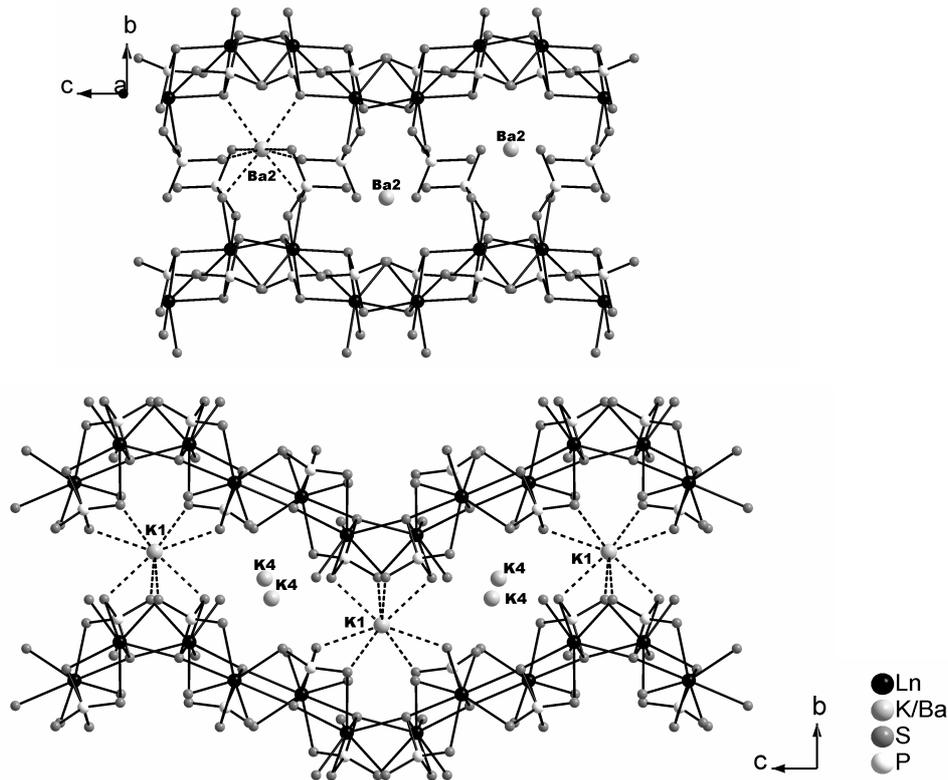


Abb. 4.29: Koordination der zu Ba(2) in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (oben) analogen K-Atome zwischen den Schichten in $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (unten). Koordinationssphären sind gestrichelt gekennzeichnet. Die K^+ -Ionen sind fehlgeordnet und werden nicht betrachtet.

In (III) gehören die acht S-Atome zu vier tetradentaten PS_4 -Tetraedern, wobei je zwei S-Atome die Kante eines PS_4 -Tetraeders bilden. Bei den BaS_8 -Polyedern in (I) bilden zwei S-Atome die Ecken von zwei tetradentaten $\text{P}(1)\text{S}_4$ -Einheiten, zwei weitere S-Atome die Ecken zweier bidentater $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Einheiten und die anderen 4-S-Atome die Kanten von zwei weiteren bidentaten $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Gruppen (Abb. 4.29, oben). Trotz dieses unterschiedlichen Verknüpfungsmodus mit den vier PS_4 -Tetraedern ist die Anordnung der CeS_8 -Polyeder um die Alkali-Atome der Anordnung der LnS_8 -Polyeder in (I) sehr ähnlich.

Der Abstand zwischen den Schichten in (III) ist mit 8.963 \AA größer als der in (I) (s. o), was mit der Größe der Gegenionen in Übereinstimmung steht.

4.2.3 *Abschließende Betrachtung*

Zusammenfassend können die Verbindungen $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ als eine Variante der „ $[\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}]^{6-}$ “-Verbindung angesehen werden, in denen der Einbau der kleineren Ba^{2+} -Ionen zu einer neuen Struktur führt.

Versuche, die Verbindungen $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ mit den größeren Lanthanoiden (La-Eu) zu synthetisieren, führten nicht zum Erfolg. Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurden ausschließlich die dreidimensionalen ternären Verbindungen LnPS_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) und bei Einsatz von Eu dreidimensionales $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und isotypes $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ isoliert.

Der Strukturwechsel durch eine Änderung der Lanthanoide wird auch in anderen Verbindungen gefunden, wie beispielsweise bei den beiden Verbindungen NaSmP_2S_6 und NaYbP_2S_6 (s. S. 23, 24). Ausgehend von der Verbindung NaYbP_2S_6 führt die Zunahme des Lanthanoidradius bei der Sm-Verbindung zu einer Kondensation der Einzelschichten des MPS_3 -Typs hin zu Doppelschichten in NaSmP_2S_6 . Dabei nimmt die Koordinationszahl von sieben in dem YbS_7 -Polyeder auf acht in dem SmS_8 -Polyeder zu.

Auch der Strukturwechsel bei den Verbindungen KLnP_2Se_6 ist mit einer Änderung der Koordinationszahl zu den größeren Ln-Atomen hin verbunden [18].

Für die Verbindungen $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ sollten Überlegungen, die den Stabilitätsbereich durch unterschiedliche Präferenz für die höheren Koordinationszahlen bei den größeren Lanthanoiden (La-Sm) eingrenzen, keine Rolle spielen, da die größeren Ln^{3+} -Ionen in LnPS_4 8-fach koordiniert sind und diese Koordinationszahl typisch für die großen Ln-Atome ist.

Der Einfluss des Gegenions auf die Dimensionalität der anionischen Teilstruktur ist aus der Literatur bekannt [51]. In einem einfachen Modell wird der Einfluss der Kationengröße auf die elektrostatische Abschirmung der Anionen verdeutlicht. Danach gibt es für die Anionen eine optimale Kationengröße, um elektrostatische Abstoßungen der Anionen untereinander zu kompensieren. Wird in einer Verbindung ein größeres Kation durch ein kleineres ersetzt, käme es bei gleich bleibender Größe der anionischen

Teilstruktur zu Instabilitäten, da diese Bereiche nicht mehr hinreichend gegeneinander abgeschirmt sind.

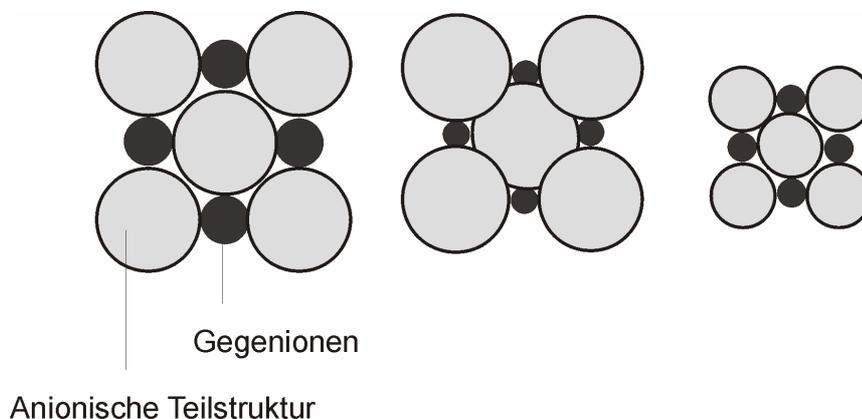


Abb. 4.30: Schematische Darstellung des Einflusses der Größe der Gegenionen auf die Anordnung der Anionen zueinander (in Anlehnung an [51]). Links: Hinsichtlich der Gitterenergie optimales Anion-/Kation-Verhältnis; Mitte: Instabiles Gitter durch elektrostatische Abstoßung der Anionen bei zu großem A-/K-Verhältnis; rechts: Stabilisierung durch Verkleinerung der anionischen Teilstruktur.

Auf diesem Model basierend werden Strukturwechsel zu höherer Dimensionalität bei dem Ersatz größerer Kationen durch kleinere erklärt, womit das anionische Teilvolumen abnimmt. Dies ist schematisch in Abb. 4.30 dargestellt.

Auf dieser Grundlage bietet sich eine mögliche Erklärung für das Fehlschlagen der Darstellung quaternärer Verbindungen der Summenformel $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ mit den größeren Lanthanoiden. Das Anion- zu Kation-Verhältnis ist offensichtlich bei den kleineren Ln-Atomen energetisch günstig, da es zur Bildung der quaternären Verbindungen kommt. Geht man von konstanter Kationengröße aus, kann es in der anionischen Teilstruktur durch den Einsatz der großen Ln^{3+} -Ionen, mit längeren Ln-S-Abständen zu oben erwähnten Abstoßungen und thermodynamisch instabilen Systemen kommen. Dieser Instabilität könnte das System entgegenwirken, indem die Dimensionalität verringert wird, d. h. dass ein Strukturwechsel auftreten muss.

Diese Überlegung bietet einen Erklärungsansatz für den Strukturwechsel NaYbP_2S_6 zu NaSmP_2S_6 bei dem Ersatz von Yb^{3+} durch das größere Sm^{3+} -Ion (s. o.). Das anionische Teilvolumen wird durch Erhöhung der Dimensionalität in der Sm-Verbindung kleiner. Denkbar wären also von den 1-D Ketten in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ ausgehend, Schicht- oder sogar

3D-Verbindungen. Offenbar sind hier aber die ternären dreidimensionalen LnPS_4 -Strukturen bei gegebenen Zusammensetzungen der Edukte energetisch bevorzugt.

In der Reihe der Erdalkalimetalle hat Ba^{2+} (mit Ausnahme von Ra) den größten Ionenradius. Zur Stabilisierung weiterer Verbindungen $\text{A(II)}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ mit den größeren Ln^{3+} -Ionen gleicher Dimensionalität wären nach obiger Überlegung aber nur größere Erdalkalitionen geeignet, so dass die Synthese von Verbindungen gleicher Summenformel mit den kleineren Erdalkalimetallen nicht erfolgsversprechend scheint. Allerdings wäre es interessant, die Stabilität von Verbindungen $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (Ln = \leq Dy) zu untersuchen.

4.3 Charakterisierung von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$

Ergänzend zur Einkristallstrukturanalyse wurden alle Substanzen zur Überprüfung der Homogenität mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (EDX), UV-Reflexionsspektroskopie und MIR-Spektroskopie charakterisiert. Von $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ und $\text{Ba}_3\text{Er}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ wurden Raman- und FIR-Spektren aufgenommen. Zur Reinheitsüberprüfung und Überprüfung der Anteile einer möglichen Verunreinigung ist bei isotypen Verbindungen ein Vergleich der Schwingungsspektren geeignet.

Die Phasenreinheit von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$, an dem Lumineszenz-Messungen durchgeführt wurden, wurde zusätzlich durch Pulverdiffraktometrie überprüft. Um die Homogenität und insbesondere eine Verunreinigung mit HoPS_4 und einer möglicherweise durch diese Verbindung verursachte Lumineszenz zu überprüfen, wurden die Pulverdiffraktogramme verglichen und sind in Abb. 4.31 gegenübergestellt. Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme gibt keinen Hinweis auf eine mögliche Verunreinigung mit HoPS_4 . Alle Reflexlagen im gemessenen Pulverdiffraktogramm stimmen mit denen des berechneten überein.

Mit EDX an ausgewählten farblosen Kristallen konnte Ba:P:S im ungefähren Verhältnis 1:1:3 in dem Großteil der Produkte als Nebenphase gefunden werden. $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [46] konnte im Pulverdiffraktogramm des Produktes einer Synthese zur Darstellung von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ als nur sehr geringe Verunreinigung identifiziert werden, während in einem weiteren Produkt der Synthese von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ eine deutliche Verunreinigung mit $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ermittelt werden konnte.

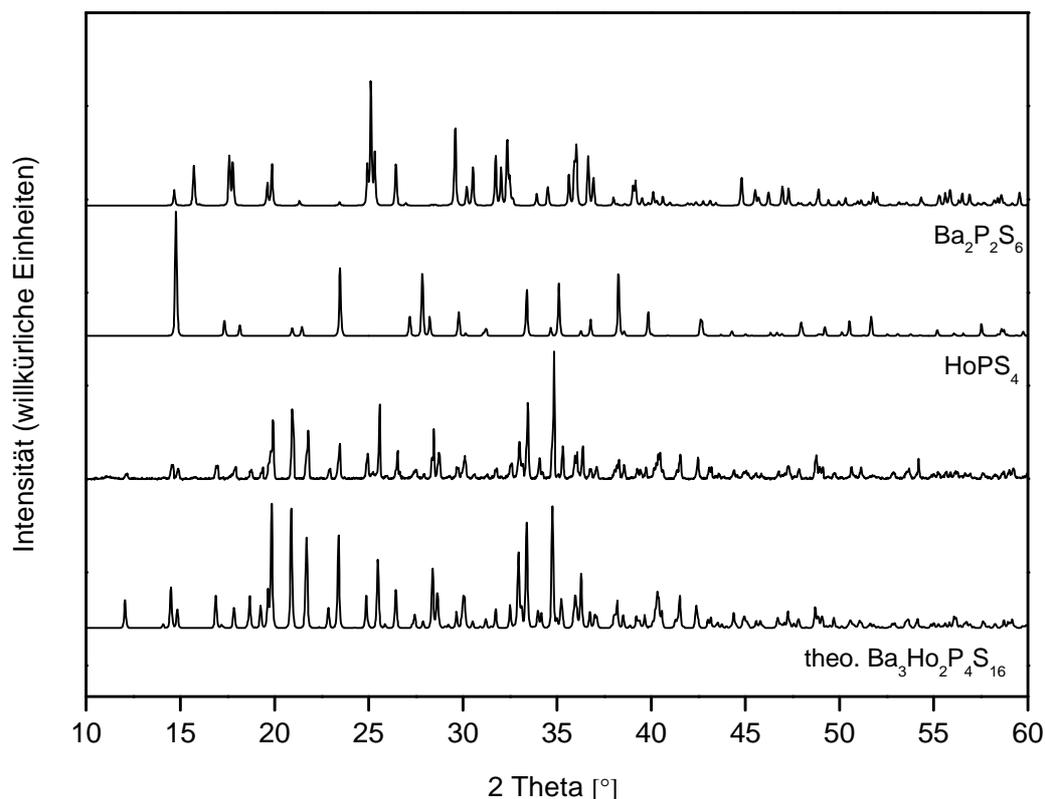


Abb. 4.31: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der zur Lumineszenzmessung verwendeten Probe von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (unbeschriftet) und berechnete Pulverdiffraktogramme von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$, HoPS_4 und $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.

Für die UV-Messungen wurde versucht, die Proben durch manuelle Selektion der Fremdkristalle möglichst phasenrein zu bekommen. Allerdings hafteten die Verunreinigungen teilweise als feines weißes Pulver an den Kristallen.

Für die Pulverdiffraktometrie sind aufgrund der hohen Absorption der Lanthanoide vergleichsweise lange Messzeiten notwendig. Um diese Untersuchungsmethode zur Überprüfung der Phasenreinheit der empfindlichen Verbindungen nur in Ausnahmefällen einsetzen zu müssen, wurde von der zu $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ isotypen Verbindung $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$, die eine ähnliche Masse besitzt, ebenfalls ein MIR-Spektrum aufgenommen. Die Kenntnis der Lage der Absorptionsbanden kann dazu dienen, diese Verunreinigung in den Verbindungen zu detektieren und zu quantifizieren. Die Lage der Raman- und FIR-Banden sind aus der Literatur bekannt [20].

Die Bandlücke der Verbindungen wurde durch diffuse UV-Reflexionsmessungen bestimmt.

4.3.1 Schwingungsspektren

Eine exakte Zuordnung der Banden in den FIR/IR- und Raman-Spektren ist ohne Berechnungen nicht möglich, da in der Literatur keine Daten über PS_4 -Tetraeder mit der in diesen Verbindungen beobachteten Symmetrie und Umgebung zu finden sind.

Die energetischen Lagen der Absorptionen der MIR/-FIR- und Raman-Spektren (Abb. 4.32-Abb. 4.36) sind in Tab. 11 zusammengefasst. Die Energien im Wellenzahlenbereich des MIR sind erforderlich, um P-S-Schwingungen anzuregen, wohingegen für die Anregung der Ba-S- und Ln-S-Grundschnwingungen deutlich kleinere Energien benötigt werden, so dass die im MIR-Bereich auftretenden Banden problemlos den P-S-Schwingungen zugeordnet werden können.

Für ideale Tetraedersymmetrie T_d ergibt sich die Anzahl der Grundschnwingungen zu $\Gamma(T_d) = A_1 + E + 2F_2$, von denen alle im Raman-Spektrum beobachtbar sind, während im IR-Spektrum nur die beiden F_2 -Rassen auftreten.

Durch Symmetrierniedrigung der zwei kristallographisch unabhängigen PS_4 -Tetraeder in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$, welche die Punktlagensymmetrie C_1 aufweisen, reduziert sich die Schwingungsgleichung auf $\Gamma = 9A$. Von zusätzlichen Gitterschnwingungen abgesehen sind alle $3N-6$ Schnwingungen sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum beobachtbar. In $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ liegt für die $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheit eine höhere Symmetrie vor. Banden im Bereich der P-S-Schnwingungen, die nicht sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum auftreten, sollten demnach einer möglichen Verunreinigung durch $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ zuzuordnen sein.

Der Vergleich der Spektren von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ mit den Schwingungsspektren von PS_4^{3-} -Einheiten aus der Literatur [21, 52] zeigt eine gute Übereinstimmung für die P-S-Banden und erlaubt die Zuordnung der ν_3 - und ν_1 -Moden zu den F_2 - und A_1 -Rassen. Die in der Literatur getroffenen Zuordnungen der ν_4 - und ν_2 -Modi der F_2 - und E-Rasse in PrPS_4 [9 b] wird hier nicht getroffen, da in diesem Wellenzahlbereich bereits Ln-S- und Ba-S-Schnwingungen angeregt sein können.

Die Absorptionsbanden der Verbindungen $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (Ln = Gd, Er) im FIR bei 448 cm^{-1} , 285 cm^{-1} und 255 cm^{-1} werden nicht im Raman-Spektrum beobachtet. Der Vergleich mit der Literatur ergibt, dass diese drei Banden nicht ramanaktiven Schnwingungen von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ zuzuordnen sind (Lit.: 448 cm^{-1} , 286 cm^{-1} , 255 cm^{-1}). Die Banden bei 389 cm^{-1} und 260 cm^{-1} sind nur Raman-aktiv. Auch diese werden durch eine

nicht IR-aktive Schwingung von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ hervorgerufen (Lit.: 389 cm^{-1} vs; 261 cm^{-1} w-m).

Die Spektren geben keine Hinweise auf eine Verunreinigung mit LnPS_4 , da keine für diese Verbindung typischen Absorptionsbanden in den Spektren zuzuordnen sind. Allerdings ist es möglich, dass sich die P-S Schwingungen mit denen von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ überlagern. Da aber auch in dem von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ aufgenommenen Pulverdiffraktogramm keine Verunreinigung mit HoPS_4 identifiziert werden kann, liegt diese maximal bei ~5%.

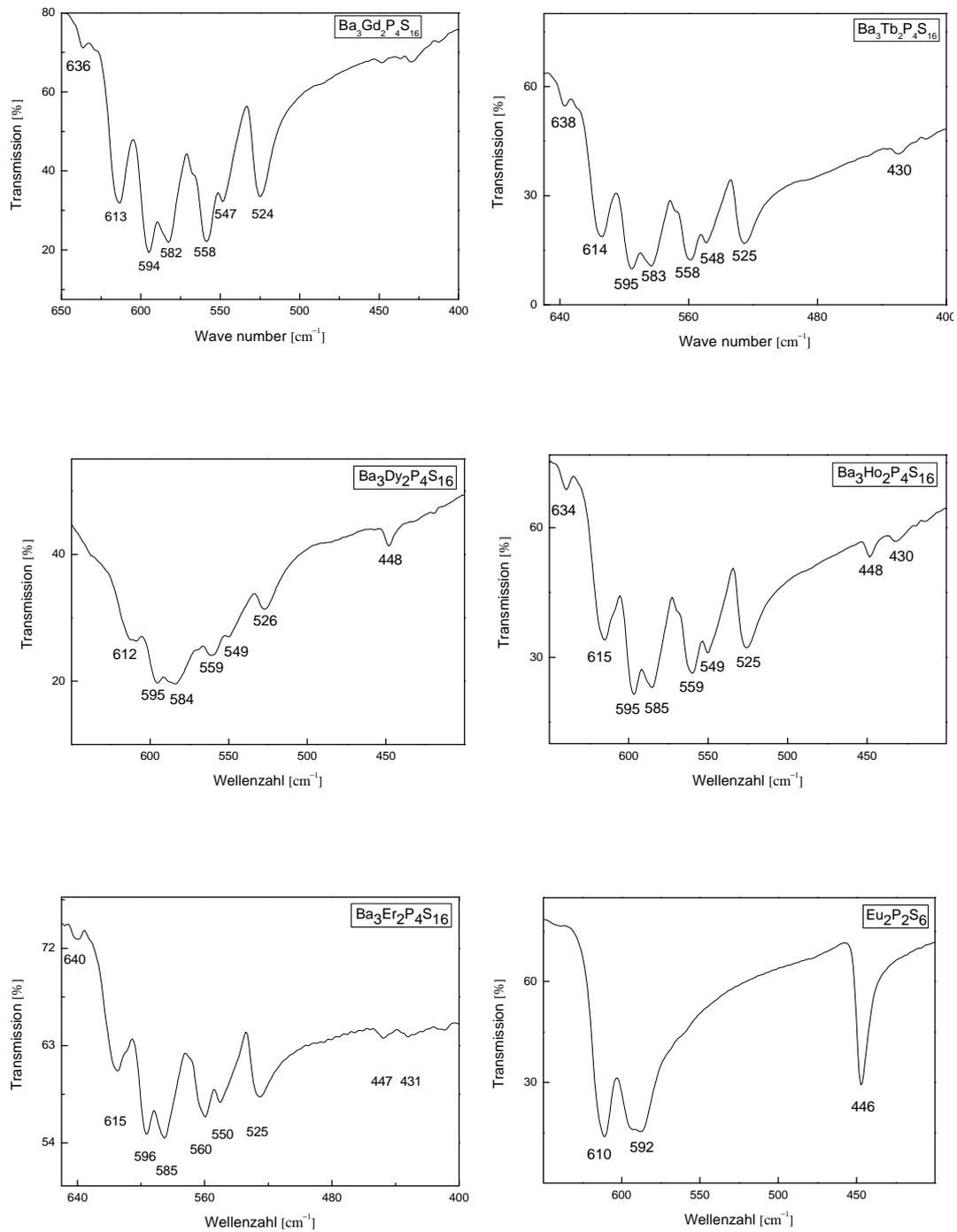
Die Absorptionsbanden bei 311 cm^{-1} (Er) und 311 cm^{-1} (Gd) (Abb. 4.34 u. Abb. 4.36; Tab. 6), die nicht IR aktiv sind, lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Sie könnten aber durch Ln-S-Schwingungen hervorgerufen werden.

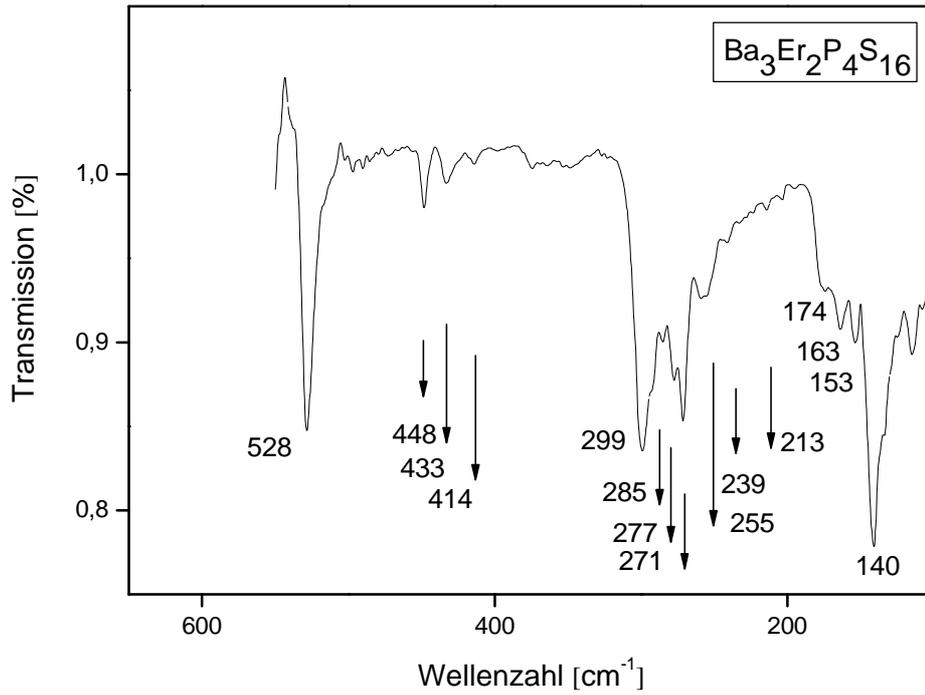
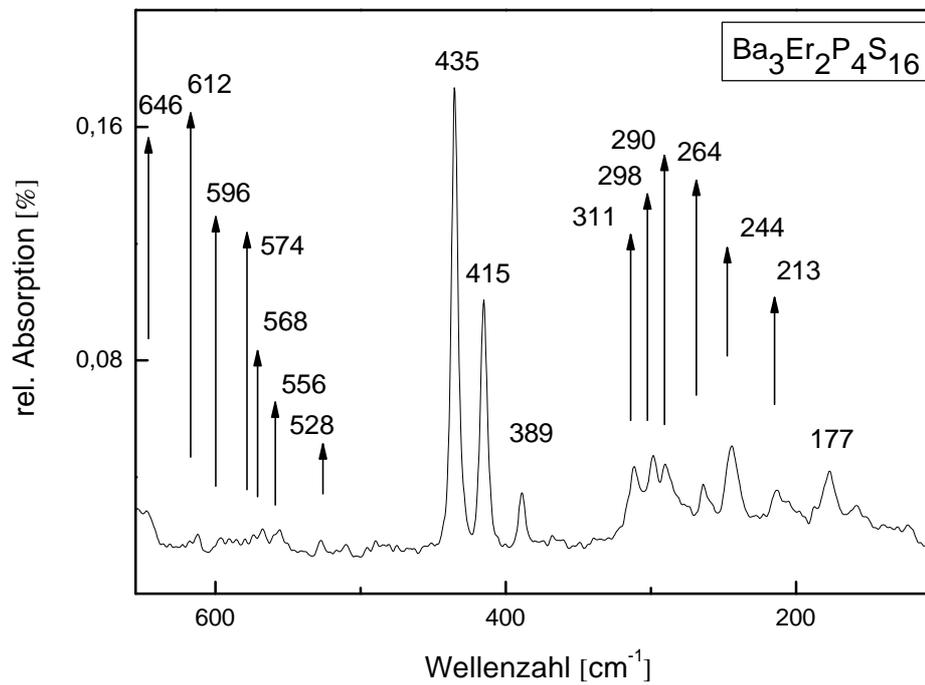
Der Vergleich der Absorptionen in den MIR-/FIR- und Raman-Spektren lässt erkennen, dass alle Absorptionen bis zum Wellenzahlbereich $\geq 211\text{ cm}^{-1}$ in der Er-Verbindung gegenüber der Gd-Verbindung zu größeren Wellenzahlen verschoben sind. Erst bei kleineren Wellenzahlen sind für die Er-Verbindung die Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Aufgrund der größeren Masse von Er ist diese Verschiebung für Er-S-Schwingungen im Vergleich zu den Gd-S-Schwingungen zu erwarten. Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Absorptionen durch die Anregung der Ln-S-Schwingungen hervorgerufen werden.

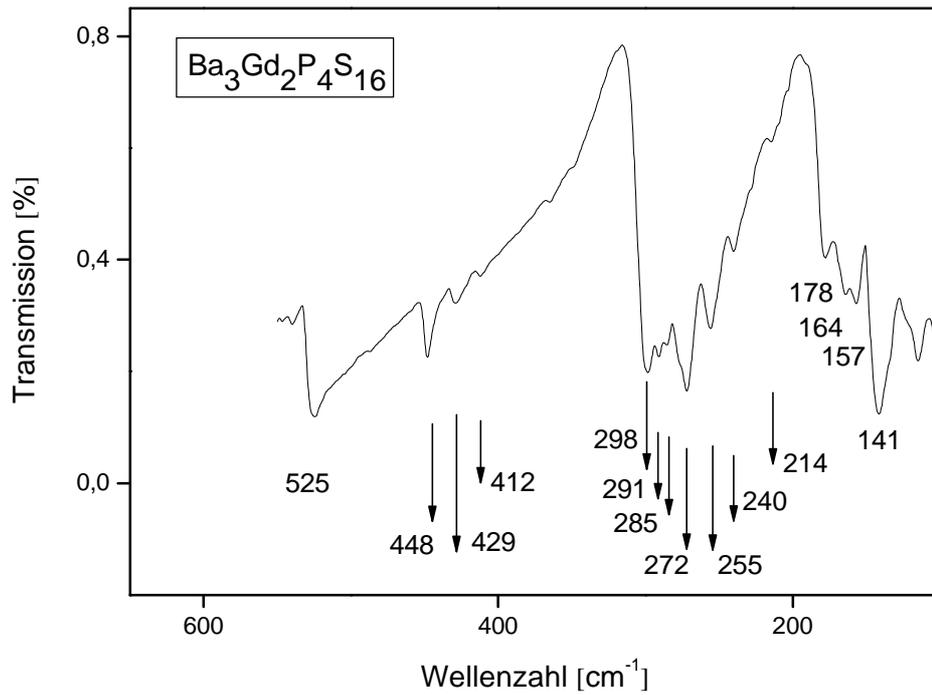
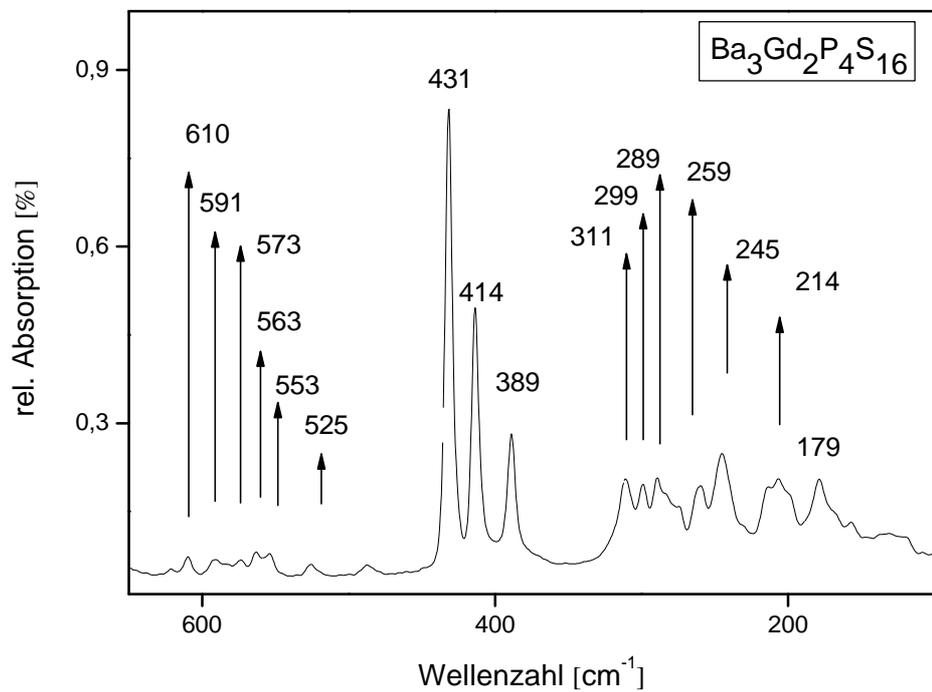
Bis auf das MIR-Spektrum der Terbium-Verbindung lässt sich in allen anderen die Verunreinigung mit $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$ erkennen (Absorptionsbande bei 448 cm^{-1}).

Bereich	T _d [53]	IR/FIR (Er)	IR/FIR(Gd)	Raman (Er)	Raman (Gd)
Valenz					
		639 w	636 w	647	-
		615 s	613 s	612 vw	610 vw
		596 s	594 s	596 vw	592 vvw
	n₃ (F₂): 548	585 s	582 s	574 vvw	573 vvw
		560	558	568 vw	563 vvw
		550	547	555 w	553 vvw
		528 vs	524 vs	528 w	525 vw
		448 m	448		
	n₁ (A₁): 416	433 m	429 m	435 m	431 vs
		414 vw	412 vw	415 m	414 s
				389 s	389 s
Deformation					
				311 w-m	311 w-m
		299 s	298 s	298 m	299 w-m
		292 s sh	290 s	290 w-m	289 w-m
	n₄ (F₂): 270	285 s	285 s		
		277 m	277 m sh	282-272 w sh	282-272 w sh
		271 s	272 s	282-272 w sh	282-272 w sh
				264 w-m	259 w-m
		255 w-m	255 w-m		
		239 vw	240 vw	244	245
	n₂ (E₁): 215	214 vw	214 vvw	213	214

Tab. 6: Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] von Ba₃Ln₂P₄S₁₆ (Ln = Gd, Er) mit Intensitätsangaben. Die durch Verunreinigungen hervorgerufenen Frequenzen sind fettkursiv hervorgehoben. (s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder)

Abb. 4.32: MIR-Spektren von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ und $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Abb. 4.33: FIR-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Er}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.Abb. 4.34: Raman-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Er}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.

Abb. 4.35: FIR-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.Abb. 4.36: Raman-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.

4.3.2 *UV Reflexionsspektren*

Mit der Reflexionsspektroskopie kann einerseits die optische Bandlücke eines Festkörpers bestimmt werden, sie bietet aber auch die Möglichkeit, die Lanthanoidionen in einer Verbindung zu identifizieren. Das kann bei einem Verdacht auf Verunreinigungen der Lanthanoide untereinander von Bedeutung sein, da weder die Röntgenpulverdiffraktometrie noch die Überprüfung mit der IR-/Raman-Spektroskopie geeignet sind, diese zu erfassen.

Mischkristallbildung könnte ursächlich für den vom idealen linearen Verhalten abweichenden Verlauf der kristallographischen Achsen und des Volumens als Funktion der Radien von Ln^{3+} bei der Serie $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ sein. Die Identifizierung der Lanthanoidionen über die UV-Reflexionsspektroskopie ist durch die unterschiedliche Lage der Übergänge zwischen den 4f-Niveaus möglich. Bei Verbindungen mit kleinen Bandlücken überlagern sich die Absorptionen der f-Übergänge mit der Absorption durch die Bandlücke. Bei Verbindungen mit hinreichend großen Bandlücken, größer ungefähr 3 eV, die bei 413 nm absorbieren, werden die Absorptionen im Wellenlängenbereich ab 413 nm allein durch die f-f-Übergänge hervorgerufen.

Die Lage der Energieniveaus ist bei den dreiwertigen Lanthanoid-Ionen durch die Abschirmung der 4f-Orbitale durch die 5s- und 5p-Orbitale vergleichsweise unabhängig von der Kristallfeldaufspaltung und damit der unterschiedlichen Koordination in den Verbindungen. Jede auftretende Bande lässt sich Übergängen zwischen den verschiedenen 4fⁿ-Elektronenkonfigurationen zuordnen. Diese werden als $^{2S+1}L_J$ -Terme gekennzeichnet, die ihrerseits eine durch die Kristallfeldaufspaltung hervorgerufene Feinstruktur aufweisen. Die Intensität der 4f-4f-Übergänge ist schwach, da diese durch das Laporte-Verbot nicht erlaubt sind und dieses wird durch den, in Bezug auf die Übergangsmetalle vergleichsweise geringen Einfluss des Kristallfeldes, auch nicht in gleichem Maße durchbrochen. Die Lage der Energieniveaus der 4fⁿ-Konfiguration können dem Dieke-Diagramm entnommen werden [54, 55]. In Tab. 7 sind alle Absorptionsbanden aufgelistet. Für die einzelnen Lanthanoidionen werden keine Banden gefunden, die nicht aufgrund des Dieke-Diagramms ihren elementspezifischen energetischen Übergängen zuzuordnen sind. Durch den Vergleich der beobachteten Übergänge kann ausgeschlossen werden, dass Gd, Dy, Tb und Ho mit Er verunreinigt sind. Keines der vier Ln-Atome zeigt einen Übergang bei 528 nm, welcher für Erbium typisch ist.

Tb	Dy	Ho	Er
		365 sh ³ H ₆	367 sh, m ⁴ G _{9/2}
		386 vw ³ K ₇	385 s ⁴ G _{11/2}
		391 vw, sh ⁵ G ₄	
	404 w, sh ⁴ M _{21/2}	424 s ⁵ G ₅	410 m ² G _{9/2}
	430 vw ⁴ G _{11/2}		447 vw ⁴ F _{3/2}
	455 vw ⁴ I _{15/2}	460 vs ⁵ G ₆ , ⁵ F ₁	455 w-m ⁴ F _{5/2}
		472 vw ³ K ₈	
	480 vvw ⁴ F _{9/2}	478 vw, sh ⁵ F ₂	
490 vvw ⁵ D ₄		490 w ⁵ F ₃	491 s ⁴ F _{7/2}
			528 vs ² H _{1/2}
		545 vs ⁵ F ₄ ² S ₂	547-550 w ⁴ S _{3/2}
		650-665 vs ⁵ F ₅	656 s ⁴ F _{2/9}
	760 vvw ⁶ F _{3/2}		
	812 m ⁶ F _{5/2}	830 vw	800 s
	917 m	900 w	980 w
1196 vvw	1109 m		1193 s
1397 vvw	1310 s		

Tab. 7: Beobachtete Absorptionen im Wellenlängenbereich von 300-1400 nm. Die intensivsten Übergänge sind fett hervorgehoben. Jede Absorptionsbande der einzelnen Lanthanoidionen konnte einem Übergang im Dieke-Diagramm zugeordnet werden. Für den sichtbaren Bereich sind die Termsymbole des angeregten Zustandes angegeben.

Gleiches gilt auch für die Verunreinigung von Gd, Tb und Dy mit Ho, welches bei 544 nm und 650 nm zwei intensive Übergänge hat. Eine Verunreinigung von Er mit Ho scheint nicht vorhanden zu sein, da der intensive Übergang bei 424 nm nicht im Absorptionsspektrum von Er auftritt. Gleiches gilt für eine Verunreinigung mit Tb, dessen intensiver Übergang bei 1310 nm nicht in den Absorptionsspektren der anderen Lanthanoiden auftritt. Eine Verunreinigung von Er-Tb mit Gd kann nicht ausgeschlossen werden, da bei Gd im gemessenen Wellenlängenbereich keine intensiven Übergänge stattfinden.

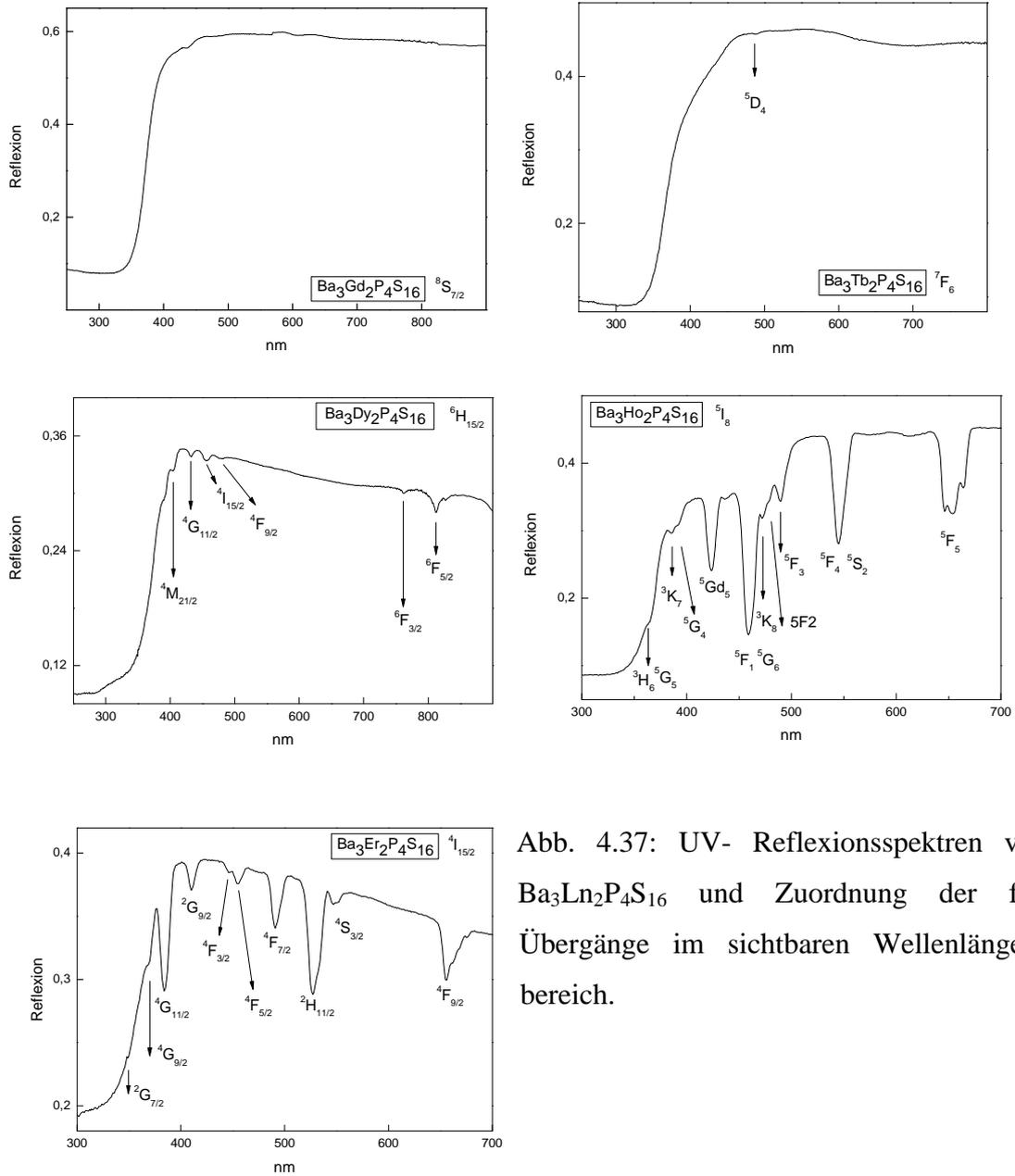


Abb. 4.37: UV- Reflexionsspektren von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ und Zuordnung der f-f-Übergänge im sichtbaren Wellenlängenbereich.

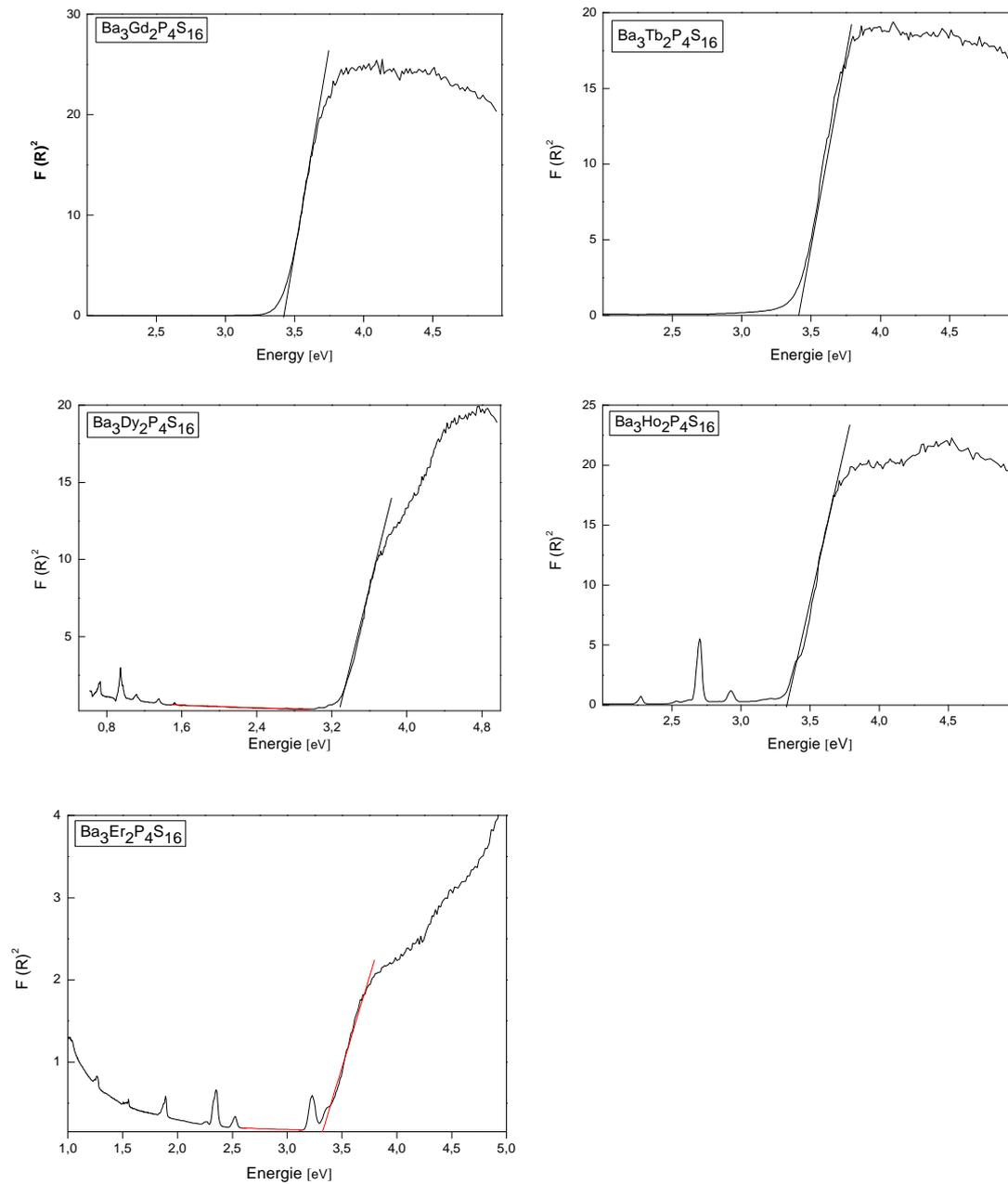


Abb. 4.38: Transformierte Reflexionsspektren von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.

Die optischen Bandlücken wurden über die diffuse Reflexionsspektroskopie zu 3.41 eV (Gd; 365 nm), 3.37 eV (Tb; 376 nm), 3.28 (Dy; 378 nm) und 3.3 eV (Ho, Er; 376 nm) bestimmt.

4.4 Fluoreszenz von Ba₃Ho₂P₄S₁₆

Abbildung Abb. 4.39 zeigt das Anregungsspektrum von Ba₃Ho₂P₄S₁₆ im Wellenlängenbereich von $\lambda = 200 - 600$ nm bei 77 K, bei einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{\text{em}} = 664,5$ nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ -Emission) detektiert. In dem beobachteten Spektrum lassen sich eindeutig einige elektronische Übergängen der Ho³⁺-Ionen zuordnen [56, 57, 58]. Ausgehend vom elektronischen 5I_8 -Grundzustand werden verschiedene Zustände angeregt, deren Termsymbole in Abbildung Abb. 4.39 angegeben sind. Die Energien der Übergänge zusammen mit der Zuordnung ist in Tab. 8 wiedergegeben. Die intensivsten Banden im Bereich $\lambda = 500 - 440$ nm lassen sich durch Anregung der 5F_J -Zustände ($J = 2, 3$) erklären. Diese Absorptionsbanden werden allerdings durch weitere Absorptionen in den 5G_6 - und den 3K_8 -Zustand überlagert. Der Übergang $^5I_8 - ^5G_5$ liegt bei $\lambda = 422$ nm. Die beobachteten Übergänge im Bereich $\lambda = 400 - 340$ nm werden den energetisch höheren 5G_4 , 3K_7 , 3H_5 , 3H_6 Zuständen zugeordnet [54]. Beim Vergleich mit dem Reflektionsspektrum zeigen sich wie erwartet die gleichen Übergänge, allerdings mit anderen Intensitäten. So ist der Übergang $^5I_8 \rightarrow ^5F_4$ und $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$ im Anregungsspektrum deutlich weniger intensiv als im Reflektionsspektrum. Anregung in diese Zustände führt also weniger zu $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ -Emissionen als die Anregung in die $^5F_{2,3}$ -Zustände. Überraschenderweise kann man im Anregungsspektrum keine Übergänge in das Leitungsband von Ba₃Ho₂P₄S₁₆ detektieren. Die entsprechende Anregung in das Leitungsband führt also zu anderen Kanälen der strahlenden oder strahlungslosen Relaxation. Das erklärt auch, warum keine $4f^{10} \rightarrow 4f^{10}$ -Übergänge oberhalb 33000 cm^{-1} detektiert werden konnten.

Nach Anregung in einen der $4f^{10}$ -Zustände zeigt Ba₃Ho₂P₄S₁₆ eine rote Emission. Abbildung Abb. 4.40 zeigt das entsprechende Emissionsspektrum im Wellenlängenbereich von $\lambda = 490 - 850$ nm bei 77 K nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 478$ nm ($^5I_8 \rightarrow ^5F_2$ -Anregung). Die Emission im roten Bereich bei $\lambda \approx 660$ nm lässt sich eindeutig dem $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ -Übergang zuordnen. Eine Abbildung dieses Übergangs in hoher Auflösung ist als Inset in Abb. 4.40 dargestellt. Obwohl hier die Auflösung durch die kleineren Schlitze des Monochromators und die tiefere Temperatur deutlich besser ist als im Reflektionsspektrum lassen sich wegen der zahlreichen Stark-Niveaus nicht

alle Kristallfeldübergänge auflösen. Die Zuordnungen der anderen deutlich schwächeren Emissionsübergänge sind in Tab. 9 aufgeführt. Auch hier ergibt sich das gleiche Resultat wie aus dem Anregungsspektrum, nämlich dass eine $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_2$ -Anregung hauptsächlich zu $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ -Emission führt.

Das Emissionsspektrum aufgenommen mit einer Anregung bei 366 nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{H}_5$ -Anregung) zeigt einen zusätzlichen extrem starken Übergang mit einem Maximum bei 456.5 nm (21906 cm^{-1}) mit guter Kristallfeldauflösung (Abb. 4.41). Obwohl sich dieser Übergang aufgrund der Anregungs- und Reflektionsspektren gut einer $^5\text{G}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ -Emission zuordnen ließe, ist es aufgrund der nahe liegenden tieferen Zustände unwahrscheinlich, dass eine Emission aus dem $^5\text{G}_6$ -Zustand stattfindet. Der starke Übergang lässt sich vielmehr der $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ -Emission zuordnen, da ersterer in der Regel eine starke Lumineszenz zeigt [54].

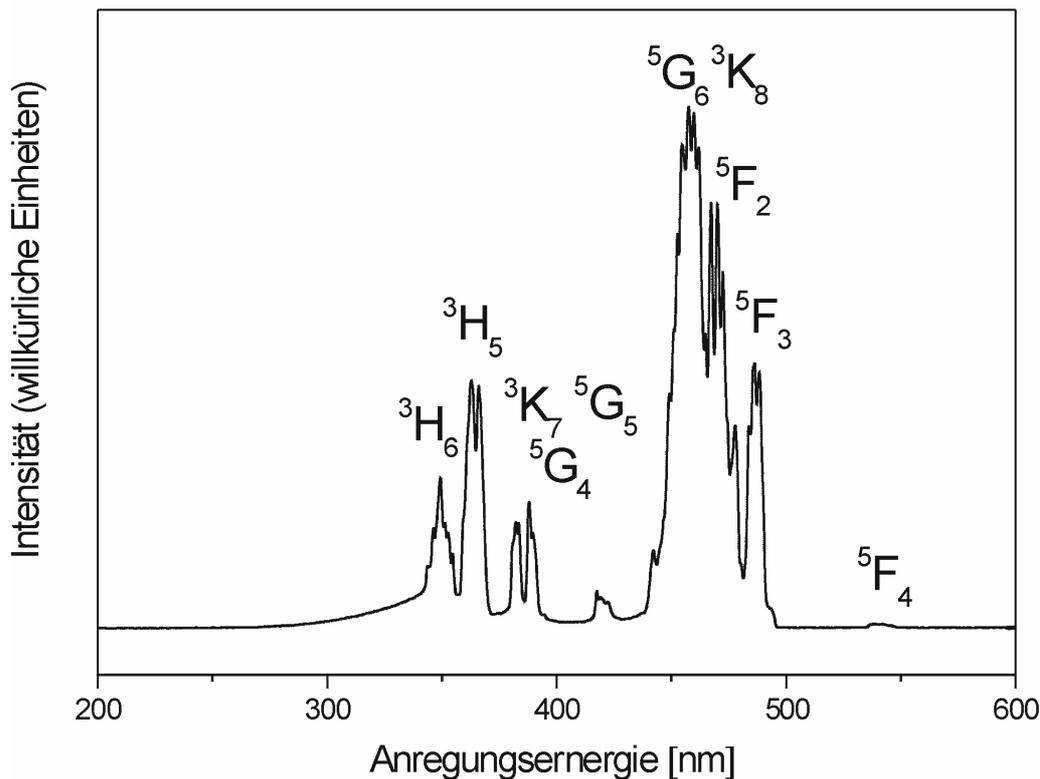


Abb. 4.39: Anregungsspektrum von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ ($\lambda_{\text{em}} = 664.5 \text{ nm}$).

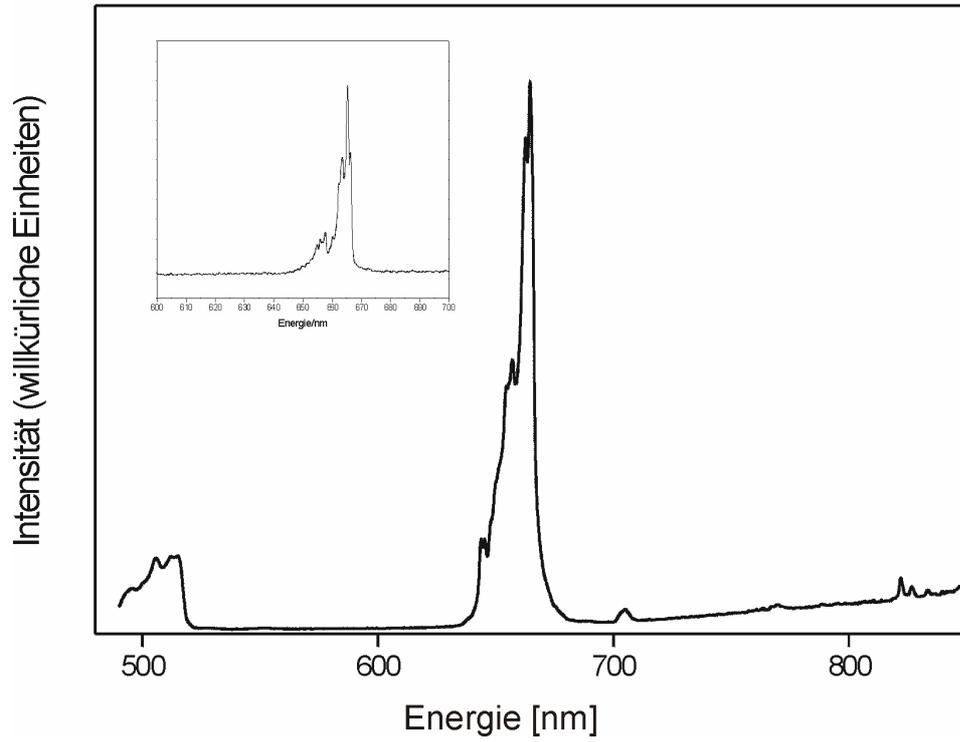


Abb. 4.40: Emissionsspektrum von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ bei 77K ($\lambda_{\text{ex}} = 478$ nm).

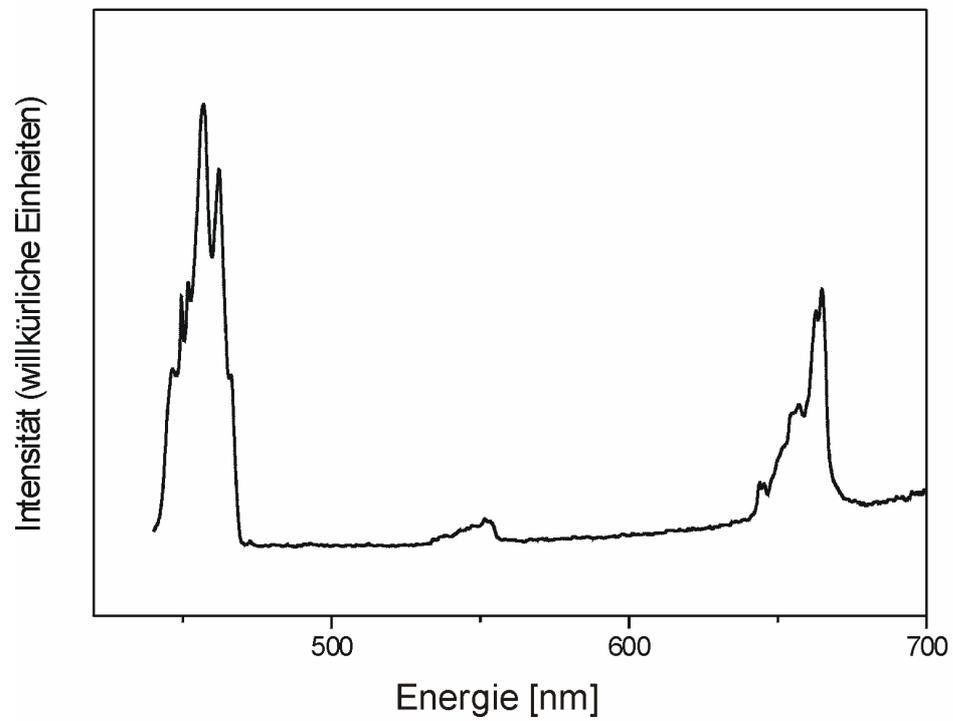


Abb. 4.41: Emissionsspektrum von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ bei 77K ($\lambda_{\text{ex}} = 366$ nm).

nm	cm^{-1}	angeregter Zustand
500	18535	$^5\text{F}_4$
488	20492	$^5\text{F}_3$
478	20920	$^5\text{F}_2$
457	21882	$^3\text{K}_8/^5\text{G}_6$
422	23697	$^5\text{G}_5$
388	25773	$^5\text{G}_4$
382	26178	$^3\text{K}_7$
366	27322	$^3\text{H}_5$
362,5	27586	$^3\text{H}_5$
349	28612	$^3\text{H}_6$

Tab. 8: Übergänge des Anregungsspektrums im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 500 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{em}} = 664.5 \text{ nm}$)

nm	cm^{-1}	Übergang
495,5	20182	$^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$
506	19763	$^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$
514,5	19436	$^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$
664,5	15049	$^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$
705	14184	$^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_7$
770,5	12978	$^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$
822	12165	$^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$
826,5	12099	$^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$
833	12005	$^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$
456,5	21906	$^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$

Tab. 9: Übergänge des Emissionsspektrums im Wellenlängenbereich $\lambda = 450 - 850 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 478 \text{ nm}$).

5. Lanthanoid-Kupfer-Sulfide

5.1 Einleitung und Übersicht über Verbindungen in dem System A/Cu/Ln/S

Neue Verbindungen, die sowohl Übergangsmetalle als auch Lanthanoide enthalten, sind wegen ihrer physikalischen und strukturellen Eigenschaften, die durch das Wechselspiel zwischen dem kovalenten Bindungscharakter der Übergangsmetalle mit dem eher ionischen Charakter der Lanthanoide hervorgerufen werden, von großem Interesse. Jüngst wurde diese Verbindungsklasse und deren physikalische Eigenschaften in einem Übersichtsartikel [59] zusammengefasst.

Eines der bekanntesten Beispiele für die Kombination von 4f- (Element der Seltenen Erden) mit 3d-Metallen ist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, dem ersten Supraleiter mit einer Sprungtemperatur oberhalb von -196°C . Die Entwicklung der Hochtemperatursupraleiter begann mit La_2CuO_4 , das eine K_2NiF_4 -Struktur mit etwas gestreckten CuO_6 -Oktaedern aufweist. Der partielle Ersatz des Lanthans durch Ba-Atome führte zu dem supraleitenden $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$, das als quaternäre Verbindung nun perfekte K_2NiF_4 -Struktur zeigt. Diese strukturelle Veränderung ist wohl eines der spektakulärsten Beispiele für die Auswirkung der Struktur auf die physikalischen Eigenschaften.

Die Eigenschaften und Anwendungen der binären und ternären Chalkogenide wurden in Kapitel 1 bereits beschrieben. Die relativ junge Synthesemethode in reaktiven Polychalkogenidschmelzen (s. o) eignet sich sehr gut, um in binäre und ternäre Chalkogenide Alkalimetalle zu integrieren und damit sowohl zu Strukturvariationen als auch völlig neuen Strukturen bzw. Eigenschaften zu gelangen. Bei Strukturvariationen gilt das Interesse auch hier der Änderungen der Struktur-Eigenschaftsbeziehung, den Einblicken darin, wie sich beispielsweise der strukturelle Aufbau und die physikalischen Eigenschaften binärer und ternärer Verbindungen durch den Einbau von Alkalimetallen ändern.

Ebenso sind diese Eigenschaftsänderungen bei quaternären Verbindungen, durch die variable Kombination verschiedener Alkali-, Übergangs-, Lanthanoidmetalle und Chalkogenide, von Interesse.

Eine Reihe der in dem System A/Cu/M/Q (A = Alkalimetall; M = Ln, Ac; Q = Chalkogen) dargestellten Verbindungen zeigt eine enge Verwandtschaft zu den binären und ternären Lanthanoid-/Übergangsmetall-Verbindungen, während andere völlig neue Strukturen ausbilden. Das M/Q-Strukturmotiv von $ZrSe_3$ [60] findet sich beispielsweise in KTh_2Te_6 [61], $CsTh_2Te_6$ [62], KTh_2Se_6 , $RbTh_2Se_6$ [63], $NaCeS_3$ [64] und $KCuCe_2S_6$ [79] wieder.

Die halbleitenden Verbindungen $CsLnZnSe_3$ (Ln = Sm, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb) [65] weisen das Strukturmotiv von $KZrCuS_3$ [66] auf, das ebenfalls in $CsUCuTe_3$ [67] und $BaLnMQ_3$ (M = Cu, Ag; Q = S, Se) [68] auftritt. In dem System $CsLnZnSe_3$ wird die Abhängigkeit optischer Bandlücken vom Zellvolumen diskutiert. Diese Korrelation wird auch in halbleitenden III-V- und II-VI-Verbindungen gefunden [69]. Aufschlüsse über gezielte Kontrollen der Größe optischer Bandlücken sind von grundlegender Bedeutung bei der Entwicklung optischer Materialien wie Lichtwellenleitern [70] oder optischen Filtern [71], um nur zwei zu nennen. Obgleich also ein bekanntes Strukturmotiv gefunden wird, können die isotypen Verbindungen neue, interessante Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufweisen.

Für Untersuchungen von Zusammenhängen dieser Art sind die Verbindungen der Lanthanoide vor allen anderen Elementen, wegen der Möglichkeit homologe Reihen isotyper Verbindungen auszubilden, besonders geeignet.

Mittlerweile ist über diverse Verbindungen mit Münzmetallen und Lanthanoiden der allgemeinen Zusammensetzung $A_xM_yLn_zQ_u$ (A = Alkalimetall; M = Cu, Ag; Ln = Lanthanoide; Q = S, Se, Te) berichtet worden.

Quaternäre Systeme mit Tellur als Anion, wie $KCuCeTe_4$ [72], KCu_2EuTe_4 , $Na_{0.2}Ag_{2.8}EuTe_4$ [73], $Rb_2Cu_3CeTe_5$ [74], $K_2Ag_3CeTe_4$ [75], und $K_3Dy_4Cu_5Te_{10}$ [76], $K_3Ln_4Cu_5Te_{10}$ (Ln = Sm, Gd, Er), $Rb_3Ln_4Cu_5Te_{10}$ (Ln = Nd, Gd), $Cs_3Gd_4Cu_5Te_{10}$ [77] sind ebenso wie die Selenide und Sulfide erst seit kurzem bekannt.

Aus der Literatur bekannte quaternäre Sulfide und Selenide sind $CsCuCeS_3$, $CsCuCe_2S_6$ [78], $KCuCe_2S_6$, $K_2Cu_2CeS_4$ [79], $KCuCe_2Se_6$ [80], $KCuEu_2S_6$ [81], $KCuSm_2S_6$, $RbCuGd_2S_6$, $RbCuSm_2S_6$, $KCuLn_2S_4$ (Ln = Y, Nd, Sm, Tb, Ho, Gd) [82, 83], $RbLn_2CuSe_4$ (Ln = Sm, Gd, Dy) [84], $RbCuLn_2S_4$ (Ln = Sm, Nd), $CsCuLn_2Se_4$ (Ln = La, Sm) [85], $K_2Ln_4Cu_4S_9$ (Ln = Dy, Ho) [83], $Rb_2Cu_4Gd_4S_9$, $CsAg_3Ln_2Se_5$ (Ln = Tb, Gd), $RbCu_3Er_2S_5$ [85], $RbSm_2Ag_3Se_5$, $Rb_3Ln_4Cu_5Se_{10}$ (Ln = Gd, Dy) [84], $CsCu_3Ln_2Se_5$ (Ln = Gd, Tb) [86] und $CsCu_3Ln_2S_5$ (Ln = Dy, Er) [87]. Die

Dimensionalitäten der anionischen Teilstrukturen reichen von zweidimensionalen Schichtverbindungen bis zu dreidimensionalen Tunnelverbindungen.

Im folgenden werden die Strukturen der A/Cu/Ln/Q-Systeme vorgestellt. Soweit nicht anders angegeben sind Verbindungen gleicher Summenformel isotyp.

Die Verbindung KCuCeTe_4 [72] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pmmn . Das Anion bildet eine zweidimensionale Schichtstruktur, die aus zwei individuellen Schichten von $[\text{CuTe}]^-$ - und $[\text{CeTe}_3]$ -Einheiten gebildet wird. Zur Verdeutlichung dieses Aufbaus kann die Strukturformel auch als $\text{K}^+[\text{CuTe}]^-[\text{CeTe}_3]$ wiedergegeben werden. Dabei kann der $[\text{CuTe}]^-$ -Bestandteil der Struktur als anti-PbO-Struktur angesehen werden, in dem die CuTe_4 -Tetraeder über Ecken verknüpft sind. Die Doppelschichten, die sich aus CeTe_9 -Polyedern zusammensetzen, können als Abkömmling der NdTe_3 -Struktur [88] beschrieben werden. In diesen ist das Ce-Atom in Form eines dreifach überkappten Prismas von neun Te-Atomen koordiniert (Abb. 5.1).

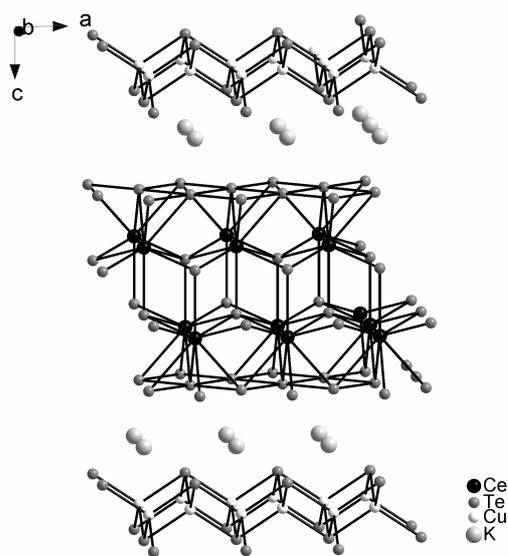


Abb. 5.1: Kristallstruktur von KCuCeTe_4 entlang $[010]$.

Die Schichten werden durch die Verknüpfung der Dreiecksflächen der Prismen in der a,b-Ebene ausgebildet. Die Verknüpfung der CeTe_9 -Polyeder parallel zu $[001]$ durch ein überkappendes Te-Atom, das gleichzeitig ein Te-Atom der Grundfläche des Prismas der darüber liegenden Schicht ist, führt zu Doppelschichten. Zwischen diesen Schichten befinden sich die Alkali-Ionen. Die Verbindung enthält ein voll besetztes quadratisches Te-Netz. Die formale Ladung von Te ist -1, was in der Regel auf eine Verzerrung des

Te-Netzes hindeutet, da nur quadratische Te-Netze mit der formalen Ladung -2 ein stabiles, gänzlich unverzerrtes Netz bilden. Die Verzerrung des Netzes macht sich in einer nachweisbaren Überstruktur bemerkbar.

Die Verbindungen $\text{KCu}_2\text{EuTe}_4$ [73] kristallisiert in der nicht zentrosymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $P4mm$. Sie leitet sich von der Verbindung $\text{Cu}_{0.66}\text{EuTe}_2$ ab, die zentrosymmetrisch kristallisiert [73]. Der Einsatz des Alkalimetalls führt hier also zur Kristallisation in einer Raumgruppe, die für NLO-Effekte von Interesse sein kann. Auch in diesen Verbindungen werden zweidimensionale Te-Netzwerke gefunden, die Verzerrung führt zur Ausbildung von Überstrukturen, die anhand von Elektronbeugungsexperimenten in Form von Ladungsdichtewellen nachgewiesen werden konnten. Die Eu-Atome werden nahezu ideal in Form eines tetragonalen Antiprismas von acht Te-Atomen koordiniert.

Im Gegensatz zu KCuCeTe_4 setzten sich die Schichten aus miteinander verknüpften CuTe_4 -Tetraedern und EuTe_8 -Prismen zusammen. Die Kristallstruktur ist in Abb. 5.2 zu sehen. Entlang $[100]$ und $[010]$ sind die EuTe_8 -Polyeder über gemeinsame trigonale Flächen verknüpft, entlang $[001]$ sind sie mit den CuTe_4 -Tetraedern über Kanten verbunden. Die CuTe_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft.

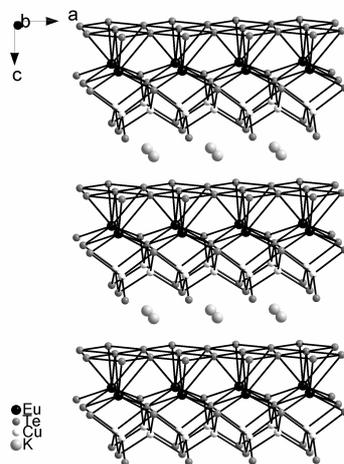


Abb. 5.2: Kristallstruktur von $\text{KCu}_2\text{EuTe}_4$ mit Blick entlang $[010]$.

$\text{Rb}_3\text{Ln}_4\text{Cu}_5\text{Se}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$) [84] besitzt eine dreidimensionale Tunnel-Struktur und ist mit der Struktur von $\text{K}_3\text{Ln}_4\text{Cu}_5\text{Te}_{10}$ eng verwandt. Die Kristallstruktur ist in Abb. 5.3 dargestellt. Unterschiede zeigen sich in der Besetzung von drei Cu-Lagen in der Se-Verbindung und vier Cu-Lagen in der Te-Verbindung. Das anionische Teilgitter wird

aus LnSe_6 -Oktaedern und CuSe_4 -Tetraedern aufgebaut. Entlang [001] sind die LnSe_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten der tetragonalen Fläche zu Ketten verknüpft und die CuSe_4 -Tetraeder der Cu(1)-Atome über gemeinsame Ecken. Durch die Verknüpfung der CuSe_4 -Ketten mit den LnSe_6 -Ketten über gemeinsame Ecken entstehen Tunnel, die mit Blick entlang [001] je acht Ln-Atome enthalten. Neben den CuSe_4 -Ketten existieren Doppelketten aus über Kanten verknüpften CuSe_4 -Tetraedern der Cu(2)- und Cu(3)-Atome. Diese verknüpfen die Tunnel zu einem dreidimensionalen Netzwerk. In den Tunneln liegen die Alkali-Ionen. Die in diesen Doppelketten noch vorhandenen Tetraederplätze werden fehlgeordnet von weiteren Cu-Atomen besetzt, die sich in trigonaler Koordination von drei Se-Atomen befinden. Auch die Cu(2)-Lage ist nicht geordnet besetzt. Ungeachtet der Unterbesetzung beider Lagen käme es bei einer Vollbesetzung der Cu-Lagen in diesen Doppelketten bei Abständen von 2.47 Å zu $\text{Cu}^+(\text{d}^{10})$ - $\text{Cu}^+(\text{d}^{10})$ -Wechselwirkungen.

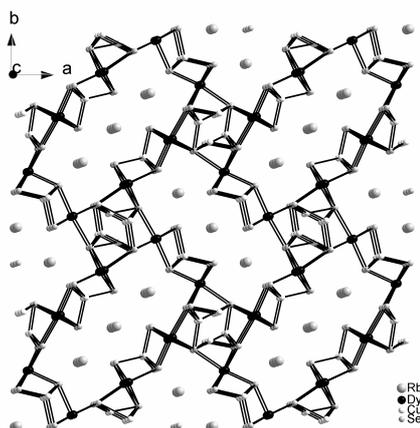


Abb. 5.3: Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Dy}_4\text{Se}_{10}$.

Die Verbindungen $\text{A}_3\text{Ln}_4\text{Cu}_5\text{Te}_{10}$ ($\text{A} = \text{K}$; $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$; $\text{A} = \text{Cs}$; $\text{Ln} = \text{Gd}$) [76] kristallisieren ebenso wie $\text{Rb}_3\text{Ln}_4\text{Cu}_5\text{Se}_{10}$ (s. o.) und $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Ln}_4\text{Te}_{10}$ [77] in der orthorhombischen Raumgruppe Pnmn und sind mit diesen Strukturen eng verwandt. Auch diese Verbindungen bilden dreidimensionale Tunnelstrukturen, bestehend aus LnTe_6 -Oktaedern und CuTe_4 -Tetraedern. Sie unterscheiden sich untereinander und von den genannten Verbindungen in der Anordnung der Cu-Atome. Allen Verbindungen ist die Anordnung der Atome in den CuQ_4 -Einzel- und Doppelketten gemeinsam. Unterschiede finden sich bei dem dritten Cu-Atom, das sich in trigonaler Umgebung

von Q-Atomen befindet. Die Anordnungen dieser Cu-Atome sind in Abb. 5.4 für $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Sm}_4\text{Te}_{10}$ und $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Dy}_4\text{Se}_{10}$ gegenübergestellt.

Die Lage des Cu(3)-Atoms ist in $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Ln}_4\text{Te}_{10}$ (Ln = Sm, Gd, Er) (I) zur Hälfte besetzt. In $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Dy}_4\text{Te}_{10}$ existieren zwei Cu-Lagen, die sich fehlgeordnet auf die beiden unterschiedlichen Cu(3)-Lagen in (I) und (II) verteilen. In (II), $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Ln}_4\text{Te}_{10}$ (Ln = Nd, Gd) und $\text{Cs}_3\text{Cu}_5\text{Gd}_4\text{Te}_{10}$ sind die Cu(3)-Atome, wie in Abb. 5.4 rechts dargestellt, innerhalb der Doppelketten angeordnet, aber hier sind die Cu(2)- und die Cu(3)-Lage nicht voll besetzt.

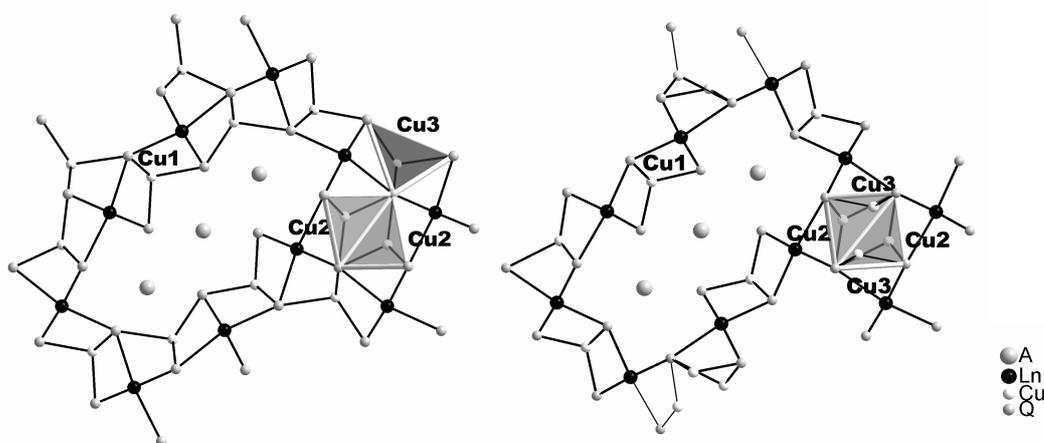
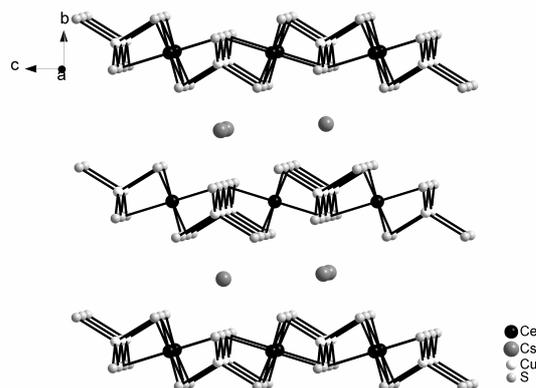


Abb. 5.4: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Sm}_4\text{Te}_{10}$ (I) (links) und $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Ln}_4\text{Se}_{10}$ (Ln = Gd, Dy) (II) (rechts).

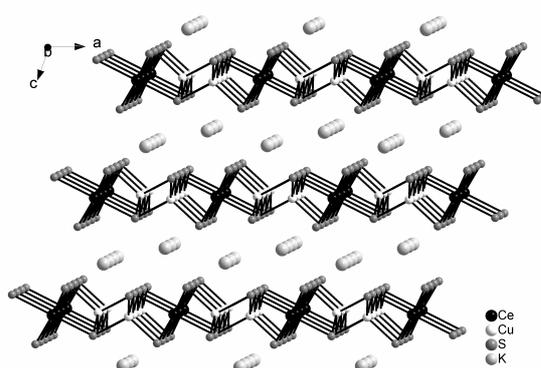
CsCuCeS_3 [78] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Cmcm (Abb. 5.5). Die Ce-Atome befinden sich in oktaedrischer Koordination von sechs S-Atomen. Die CeS_6 -Oktaeder sind entlang [100] über gemeinsame Kanten der tetragonalen Polyederfläche zu Ketten verknüpft. Diese Ketten werden weiter durch CuS_4 -Tetraeder über Ecken zu Schichten verbunden. Zwischen diesen Schichten liegen die Cs-Ionen. Die Verbindung ist isostrukturell zu KCuUSe_3 [78] und weist einige strukturelle Gemeinsamkeiten mit $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{CeS}_4$ [79] auf. Beide Strukturen setzen sich aus anionischen Schichten zusammen, die aus CuS_4 - und CeS_6 -Polyedern gebildet werden. Eine weitere Gemeinsamkeit der beiden Verbindungen ist, dass gemischte Oxidationsstufen des Schwefels in Form von S^{2-} und S^- vorliegen, während in KCuUSe_3 anstelle gemischter Oxidationszustände des Schwefels Uran in der Oxidationsstufe +4 vorliegt.

Abb. 5.5: Kristallstruktur von CsCuCeS_3 .

In dieser Verbindung liegt eine für die Ce-Atome recht seltene Koordinationszahl vor, die sonst eher von den kleinen Lanthanoiden bevorzugt wird.

$\text{K}_2\text{Cu}_2\text{CeS}_4$ [79] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Abb. 5.7). Die strukturellen Gemeinsamkeiten mit CsCuCeS_3 wurden beschrieben. Ein Unterschied besteht in der Verknüpfung der CuS_4 -Tetraeder über gemeinsame Kanten, wodurch sich Doppelketten ausbilden. In der oben genannten Literatur werden die Oxidationsstufen der einzelnen Elemente dieser Verbindung diskutiert. So werden formal die Grenzfälle $\text{K}_2(\text{Cu}^{+1})(\text{Cu}^{2+})(\text{Ce}^{3+})\text{S}_4$, $\text{K}_2(\text{Cu}^{+1})_2(\text{Ce}^{4+})\text{S}_4$ und $\text{K}_2(\text{Cu}^{+1})_2(\text{Ce}^{3+})(\text{S}^{2-})_3(\text{S}^{1-})$ angegeben. Der kürzeste S-S Abstand beträgt 3.7 Å.

Es sei angemerkt, dass die Existenz der Oxidationsstufe +2 bei Cu in sulfidischen Verbindungen stark umstritten ist.

Abb. 5.6: Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{CeS}_4$ entlang [010].

Die Verbindung KCuGd_2S_4 [82] (Abb. 5.7) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcm$ und bildet eine dreidimensionale Anionenteilsstruktur aus. Die Gd-

Ionen befinden sich in oktaedrischer Koordination von sechs S-Atomen, die Cu-Ionen werden tetraedrisch von vier S-Atomen koordiniert. Kantenverknüpfte GdS_6 -Oktaeder bilden Doppelketten parallel zu $[100]$. Durch die Verknüpfung der Oktaeder über gemeinsame Ecken entstehen gewellte Schichten. In den Schichten besetzen die Cu-Ionen die Tetraederplätze. Die CuS_4 -Tetraeder sind untereinander zu Ketten entlang $[100]$ verknüpft. Die GdS_6 -Oktaeder der einen Schicht werden abwechselnd mit den GdS_6 -Oktaedern der darunter- bzw. der darüber liegenden Schicht verbunden, wodurch ein offenes dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen in $[100]$ -Richtung entsteht.

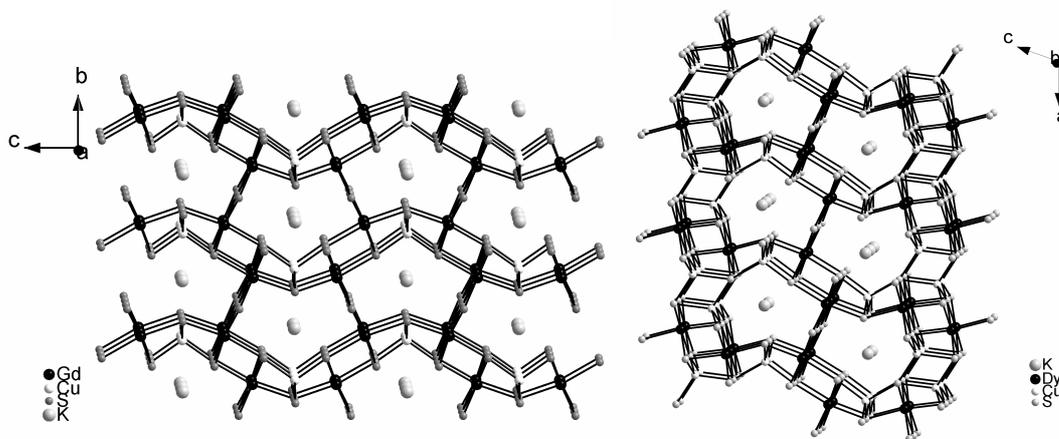


Abb. 5.7: Kristallstruktur von KCuGd_2S_4 (III) (links) und $\text{K}_2\text{Dy}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ (IV) (rechts).

$\text{K}_2\text{Dy}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ [83] kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ und hat eine dreidimensionale Tunnelstruktur. Die Verbindung weist strukturelle Ähnlichkeiten mit KCuGd_2S_4 (III) auf (Abb. 5.7). Beide bestehen aus vergleichbaren ${}^2_{\infty}[\text{Ln}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Schichten. In beiden finden sich ${}^1_{\infty}[\text{LnS}_6]^{6-}$ -Ketten aus über Kanten verknüpften LnS_6 -Oktaedern. Diese Ketten werden in $\text{K}_2\text{Dy}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ (IV) wie in (III) über Ecken zu Schichten und weiter über Kanten mit den anderen Schichten zu dreidimensionalen Strukturen verknüpft. Der Unterschied zeigt sich in der Anzahl kristallographisch unabhängiger Atome. In (IV) existieren zwei kristallographisch unabhängige Ln-Atome, Ln(1) und Ln(2). Es werden zwei Ketten, bestehend aus ${}^1_{\infty}[\text{Ln}(2)_2\text{S}_6]^{6-}$ und ${}^1_{\infty}[\text{Ln}(1)_2\text{S}_6]^{6-}$ ausgebildet. In (III) wird jede ${}^1_{\infty}[\text{Ln}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Kette mit zwei Ketten benachbarter Schichten verknüpft, wohingegen in $\text{K}_2\text{Dy}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ nur ${}^1_{\infty}[\text{Ln}(1)_2\text{S}_6]^{6-}$ mit den anderen Schichten verknüpft ist. Während in (III) nur ein kristallographisch

unabhängiges Cu-Atom vorhanden ist, liegen in (IV) zwei Cu-Atome Cu(1) und Cu(2) vor. In (I) bilden die über gemeinsame Kanten verknüpften CuS_4 -Tetraeder eindimensionale ${}^1_{\infty}[\text{CuS}_3]^{5-}$ -Ketten aus, in (IV) werden jedoch ${}^1_{\infty}[\text{Cu(1)S}_3]^{5-}$ -Ketten und ${}^1_{\infty}[\text{Cu(2)}_2\text{S}_4]^{6-}$ -Doppelketten gefunden.

$\text{CsCu}_3\text{Gd}_2\text{Se}_5$ [86] (Abb. 5.8) kristallisiert in der Raumgruppe Cmcm . Auch die Struktur dieser Verbindung ist eng mit den beiden zuvor beschriebenen Strukturen verwandt. In $\text{CsCu}_3\text{Gd}_2\text{Se}_5$ gibt es wie in (IV) zwei kristallographisch unabhängige Gd-Atome und zwei kristallographisch unabhängige Cu-Atome, allerdings nur wie in (III) drei kristallographisch unabhängige Se-Atome. Die Verknüpfung der Schichten über $[\text{Ln}_2\text{Se}_6]^{6-}$ -Ketten entfällt hier völlig, die "Schichten" werden nur noch durch ${}^1_{\infty}[\text{Cu(2)}_2\text{Se}_4]^{6-}$ -Doppelketten verknüpft.

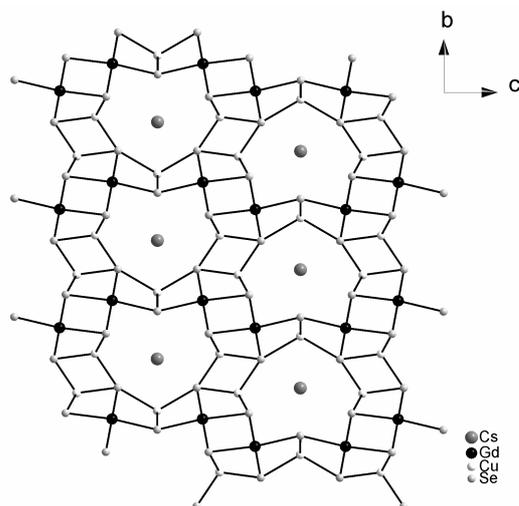


Abb. 5.8: Kristallstruktur von $\text{CsCu}_3\text{Gd}_2\text{Se}_5$ mit Blick entlang $[100]$.

5.2 Darstellung von ACuLn_2S_6

5.2.1 Die "reactive-flux"-Methode

Die Verwendung von Alkalipolychalkogenidschmelzen (A_2S_x) ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) als Kristallisationsmedium für binäre und ternäre Sulfide ist bereits seit längerer Zeit bekannt [89, 90, 91], jedoch wurden diese Verbindungen bei Temperaturen oberhalb

von 700°C dargestellt und da bei Temperaturen bereits oberhalb von 600°C die Stabilität der Polychalkogenidanionen stark abnimmt, enthalten diese Verbindung meist keine Polysulfidionen. R. Hoppe und H. Sommer setzten A_2Q bei einer Temperatur von 420°C als Reaktand ein [92, 93], wobei die Reaktanden in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wurden.

1987 wurde von Ibers und seinen Mitarbeitern eine Alkalipolychalkogenidschmelze als Reaktionsmedium und als Reaktand bei niedrigen Temperaturen verwendet. Bei einer Temperatur von nur 375°C stellten sie die Verbindung $K_4Ti_3S_{14}$, die ein eindimensionales anionisches Kettenanion enthält, aus K_2S , Ti und S in einem Verhältnis von 2:1:6 dar [94].

Da die klassische Hochtemperatursynthese wenig Raum für kinetische Kontrolle lässt und oft zu den thermodynamisch stabilsten Produkten führt, die häufig binäre oder ternäre Verbindungen darstellen, liegt die Darstellung quaternärer Polychalkogenidverbindungen über die "reactive-flux"-Methode nahe und insbesondere mit Kupfer als chalkogenophiles Metall wurde eine Vielzahl von Verbindungen synthetisiert.

Aufgrund der ausgeprägten Oxophilie der Lanthanoide stellt die sauerstofffreie Polychalkogenidschmelze das geeignete Reaktionsmedium für die Darstellung neuer ternärer oder quaternärer Lanthanoid-Chalkogenide dar.

5.2.2 Syntheseparameter zur Darstellung von $ACuLn_2S_6$.

Die Darstellungen der quaternären Verbindungen mit für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristallgröße und Qualität gelang nicht immer mit exakt den gleichen Temperaturprogrammen und Zusammensetzungen der Schmelzen. Ursächlich dafür könnten verschiedene Korngrößen der eingesetzten Lanthanoide und damit die unterschiedliche Reaktivität sein.

Bekannter Maßen können durch die Oxophilie der Lanthanoide mehr oder weniger starke oxydische Verunreinigungen vorliegen. Diese Gefahr besteht insbesondere bei sehr feinen Pulvern von $\leq 400\text{mesh}$ mit großer Oberfläche. Die Kontamination der Edukte kann bei längerem Lagern in der mit N_2 gefüllten Glovebox nicht ausgeschlossen werden und wurde bei Praseodym mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie sogar bei frisch bezogenem Metall nachgewiesen. Diese Kontamination führt zu dem, dass die Reaktionsprodukte teilweise mit Lanthanoidoxydsulfiden verunreinigt

sind, zum anderen erschwert sie aber auch die Reproduzierbarkeit der Synthese. Dennoch konnten die Zielprodukte unter variablen Synthesebedingungen erhalten werden.

Die Synthesen wurde in Glas- und bei Temperaturen größer als 600°C in Quarzampullen durchgeführt.

In Tab. 10 sind die Syntheseparameter der über die Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen aufgelistet. Die Verbindungen konnten sowohl bei niedrigen als auch bei höheren Temperaturen dargestellt werden.

	Edukte	Verhältnis	Temperaturprogramm	Einwaage [mg]
$KCuLa_2S_6$	$K_2S_3+La_2S_3+Cu+S$	3:1:1:4	6d bei 800° , $3^\circ/h$ auf RT	250
$KCuCe_2S_6$	$K_2S_3+Ce+Cu+S$	2:1:2:10	3d bei 450° ; $3^\circ/h$ auf RT	250
$KCuPr_2S_6$	$K_2S_3+Pr_3+Cu+S$	2:1:2:10	3d bei 800° ; $3^\circ/h$ auf RT	250
$KCuNd_2S_6$	$K_2S_3+Nd+Cu+S$	2:1:2:8	2d bei 800°C ; $6^\circ/h$ auf RT	250
$KCuGd_2S_6$	$K_2S_3+Gd+Cu+S$	4:1:2:16	6d bei 500°C ; $3^\circ/h$ auf RT	300
$KCuTb_2S_6$	$K_2S_3+Tb+Cu+S$	4:1:2:20	6d bei 400°C ; $4^\circ/h$ auf RT	300
$RbCuLa_2S_6$	$Rb_2S_3+La_2S_3+Cu+S$	3:1:1:4	3d bei 480°C ; $3^\circ/h$ auf RT	250
$RbCuCe_2S_6$	$Rb_2S_3+Ce+Cu+S$	2:1:2:10	6d bei 500°C ; $3^\circ/h$ auf RT	250
$RbCuPr_2S_6$	$Rb_2S_3+Pr+Cu+S$	2:1:2:8	6d bei 800°C ; $3^\circ/h$ auf RT	250
$RbCuNd_2S_6$	$Rb_2S_3+Nd+Cu+S$	2:1:2:10	2d bei 500°C ; $3^\circ/h$ auf RT	250
$RbCuEu_2S_6$	$Rb_2S_3+Eu+Cu+S$	2:1:2:10	6d auf 700°C ; $3^\circ/h$ auf RT	200
$RbCuTb_2S_6$	$Rb_2S_3+Tb_2S_3+Cu+S$	4:1:2:16	6d bei 500°C ; $3^\circ/h$ auf RT	1g
$RbCuHo_2S_6$	$Rb_2S_3+Ho+Cu+S$	2:1:2:10	6d bei 500°C ; $3^\circ/h$ auf RT	200
$CsCuLa_2S_6$	$Cs_2S_3+La_2S_3+Cu+S$	2:1:1:3	6d bei 500°C ; $3^\circ/h$ auf RT	200
$CsCuSm_2S_6$	$Cs_2S_3+Sm+Cu+S$	2:1:2:10	6d bei 500°C ; $3^\circ/h$ auf RT	200

Tab. 10: Syntheseparameter zur Darstellung der Verbindungen $ACuLn_2S_6$.

5.3 Strukturmotiv und -variation der homöotypen $ACuLn_2S_6$ ($A = K$; $Ln = La - Nd, Gd, Tb$; $A = Rb$; $Ln = La - Eu, Tb, Ho$; $A = Cs$; $Ln = La, Sm$)

Alle Verbindungen der Zusammensetzung $ACuLn_2Q_6$ weisen das Strukturmotiv von $ZrSe_3$ auf, das ebenfalls in $NaLnS_3$ und ATh_2Q_6 ($A = K, Rb, Cs$; $Q = Se, Te$) beobachtet wird (s. o.).

Die Ln-Atome sind in Form eines verzerrten, zweifach überkappten Prismas von zwei Disulfid- (S_2^{2-}) und vier Monosulfid-Einheiten (S^{2-}) koordiniert. Die Disulfideinheiten bilden die rechteckigen Grundflächen der Prismen. Die Cu-Atome befinden sich in tetraedrischer Koordination von S-Atomen. Durch die Verknüpfung der LnS_8 -Polyeder über die trigonalen Flächen der Prismen werden Ketten ausgebildet. Eine weitere Verknüpfung der LnS_8 -Polyeder über eine aus einem überkappenden $S_{\bar{u}}$ - und einem S-Atom der Spitze des trigonalen Prismas gebildeten Kante führt zu Doppelketten. Diese Ketten werden über CuS_4 -Tetraeder zu $[CuLn_2Q_6]_n^{n-}$ -Doppelschichten verknüpft, zwischen denen die Alkalimetall-Kationen angeordnet sind. Die Alkalimetall-Kationen werden in Form eines tetragonalen Prismas von acht S-Atomen koordiniert, die jeweils Teil einer $(S_2)^{2-}$ -Einheit sind.

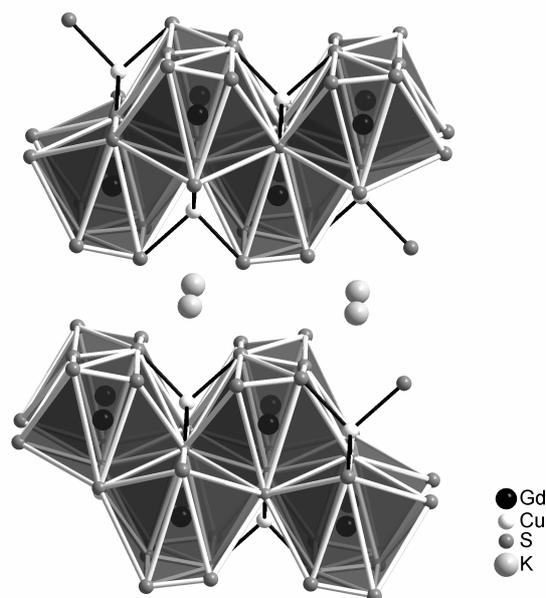


Abb. 5.9: Strukturmotiv der Polytypen $ACuLn_2S_6$ am Beispiel von $KCuGd_2S_6$ mit Blick entlang [100].

Bisher konnten in dem System A/Cu/Ln/S mehrere Strukturtypen identifiziert werden, die sich durch den Ordnungsgrad der Cu-Kationen unterscheiden. In der Struktur von KCuCe₂S₆ [79] sind die Cu-Ionen statistisch über die Tetraederplätze verteilt, während sie in CsCuCe₂Se₆ [78] geordnet vorliegen. In KCuCe₂Se₆ [80, 95], KCuSm₂S₆ [95], RbCuSm₂S₆ [82] KCuEu₂S₆ [81] RbCuGd₂S₆ [96] liegt ebenfalls eine vollständige Ordnung der Cu-Ionen vor, wobei jeder zweite Tetraederplatz von Cu-Ionen besetzt ist. Neben der Tatsache, dass die Verbindungen in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren, wurde von uns bereits diskutiert [80], dass nicht alle in der Raumgruppe Fddd kristallisierenden Verbindungen zueinander isostrukturell sind. Sie werden im folgenden als Fddd Typ I und Fddd Typ II bezeichnet. In diesen beiden Strukturvarianten besetzten die Alkali-Kationen unterschiedliche Wyckoff-Lagen (Typ I: 16f; Typ II: 16e). Der Unterschied zeigt sich in einer verschiedenartigen Koordination der CuS₄-Tetraeder an die Alkali-Atome und in der Anordnung der Doppelschichten zueinander.

Insgesamt wurden in den Systemen KCuLn₂S₆ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), RbCuLn₂S₆ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho) CsCuLn₂S₆ (Ln = La, Sm) vierzehn neue Verbindungen in einkristalliner Form dargestellt. Es wurden zwei neue Strukturvariationen gefunden. Des Weiteren wurde KCuLa₂S₆ [78] in einkristalliner Form präpariert, KCuCe₂S₆ [79] erneut charakterisiert und die neue Verbindung RbCuDy₂S₆ in mikrokristalliner Form erhalten. Trotz intensiver Bemühung konnten die homologen Verbindungen KCuDy₂S₆ und KCuHo₂S₆ nicht dargestellt werden. Anstelle dessen konnte die Verbindung KCuDy₂S₄ charakterisiert werden, die isotyp zu KCuGd₂S₄ [97] und KLn₂CuS₄ (Ln = Y, Nd, Sm, Tb, Ho) [98] ist.

Eine Übersicht über alle in diesem System charakterisierten Verbindungen ist in Tab. 11 gegeben.

Die Variationen dieser Strukturen werden nachfolgend aufgezeigt und anschließend vergleichend diskutiert. Dabei soll der Einfluss des Ionenradius des Ln³⁺-Kations auf die geometrischen Verhältnisse der in allen Verbindungen vorliegenden zweifach überkappten trigonalen LnS₈-Prismen ausführlich diskutiert werden. Zusätzlich sollen die Auswirkungen der Verknüpfungsmodi zwischen den LnS₈-Polyedern und den CuS₄-Tetraedern untersucht werden. Letztlich soll auch der Einfluss auf die würfelförmigen AS₈-Polyeder dargestellt werden.

Die hierbei verwendeten Bezeichnungen für diskutierte Geometrien der Prismen sind in Abb. 5.10 definiert. Tabellen, in denen die diskutierten Werte aller Verbindungen gegenübergestellt sind, befinden sich am Ende der Diskussion in Tab. 19 ff. Ausgewählte kristallographische Daten sind jeweils am Ende der Diskussionen getrennt für die K-, Rb- und Cs- Verbindungen in Tab. 14, Tab. 16 und Tab. 18 aufgelistet.

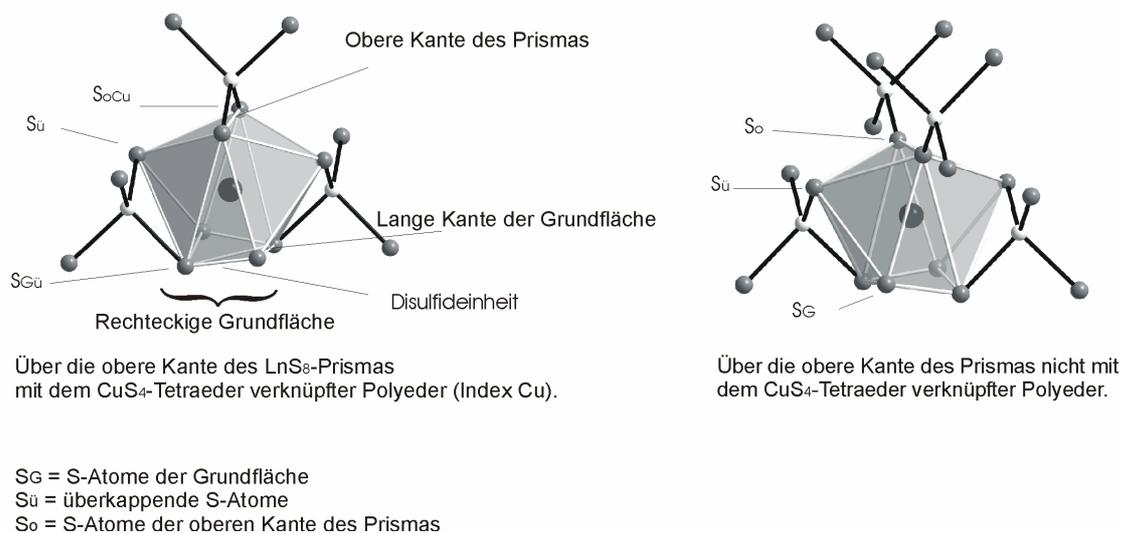


Abb. 5.10: Erläuterung der verwendeten Bezeichnungen in Tabellen und Strukturdiskussion. Der Index `Cu` kennzeichnet die Atome des Polyeders, er über die obere Kante des Prismas mit dem CuS_4 -Tetraeder verbunden ist.

5.3.1 $KCuLa_2S_6$

Bisher wurde diese Verbindung ausschließlich durch die Charakterisierung über ein Pulverdiffraktogramm als isostrukturell zu $KCuCe_2S_6$ angesehen [79]. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte aber, dass die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Verbindung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen höhersymmetrisch als in der vorerst angenommenen monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert.

Die Verbindung kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.4134(9) \text{ \AA}$, $b = 10.992(2) \text{ \AA}$ und $c = 42.687(5) \text{ \AA}$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$. Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tab. 14 zu finden. Abstände und Winkel sind dem Messprotokoll im Anhang zu entnehmen.

	K/Cu/S	Rb/Cu/S	Cs/Cu/S	K/Cu/Se
La	KCuLa ₂ S ₆ Fddd Typ II a = 8.4134(9) b = 10.992(2) c = 42.687(5)	RbCuLa ₂ S ₆ Fddd Typ II a = 8.4519(9) b = 11.041(2) c = 43.520(6)	CsCuLa ₂ S ₆ Fddd (Typ II) a = 8.4914(9) b = 11.077(2) c = 44.940(6)	
Ce	KCuCe ₂ S ₆ C2/c a = 6.859(2) b = 21.154(2) c = 6.8599(8)	RbCuCe ₂ S ₆ Fddd Typ II a = 8.3556(6) b = 10.9593(7) c = 43.369(3)	CsCuCe ₂ S ₆ Immm a = 5.500(1) b = 22.45(1) c = 4.205(4)	KCuCe ₂ Se ₆ Fddd (Typ II) a = 8.5907(5) b = 11.3962(8) c = 44.490(3)
Pr	KCuPr ₂ S ₆ Cmma a = 8.2920(5) b = 10.9020(8) c = 21.207(2)	RbCuPr ₂ S ₆ Fddd Typ II a = 8.3045(8) b = 10.907(2) c = 43.377(5)		
Nd	KCuNd ₂ S ₆ Cmma a = 8.2272(7) b = 10.8708(8) c = 21.195(2)	RbCuNd ₂ S ₆ Fddd Typ II a = 8.2485(7) b = 10.8675(14) c = 43.319(7)		
Sm	KCuSm ₂ S ₆ Fddd Typ I a = 8.1288(4) b = 10.7664(5) c = 42.160(2)	RbCuSm ₂ S ₆ Fddd Typ II a = 8.173(2) b = 10.793 (2) c = 43.274(5)	CsCuSm ₂ S ₆ Fddd (e) a = 8.202(2) b = 10.8278(2) c = 44.706(4)	
Eu	KCuEu ₂ S ₆ Fddd Typ I a = 8.1077(7) b = 10.7600(8) c = 42.191(4)	RbCuEu ₂ S ₆ Fddd Typ II a = 8.1342(15) b = 10.778(2) c = 43.272(9)		
Gd	KCuGd ₂ S ₆ Fddd Typ I a = 8.065(6) b = 10.741(10) c = 42.19(2)	RbCuGd ₂ S ₆ C2/m a = 6.7267(7) b = 21.633(3) c = 6.7362(6)		
Tb	KCuTb ₂ S ₆ Fddd Typ I a = 8.015(2) b = 10.689(2) c = 42.098(5)	RbCuTb ₂ S ₆ Cmmm a = 8.050(2) b = 10.716(2) c = 21.6358(4)		
Dy		RbCuDy ₂ S ₆ ¹⁾		
Ho		RbCuHo ₂ S ₆ C2/m a = 6.6471(7) b = 21.597(2) c = 6.6723(7)		

Tab. 11: Übersicht über alle in dem System ACuLn₂Q₆ (Q= S, Se) charakterisierten Verbindungen. ¹⁾ mikrokristallines Produkt.

Es werden zwei kristallographisch unabhängige La-Atome, jeweils ein kristallographisch unabhängiges Cu- und K-Atom und drei kristallographisch unabhängige S-Atome gefunden. Alle Kupfer- und Kalium-Lagen sind voll besetzt. Die La-, K und Cu-Atome befinden sich auf speziellen, die S-Atome sitzen auf allgemeinen Lagen. $KCuLa_2S_6$ ist als einzige Kalium-Verbindung isotyp zu den Rubidium- und Cäsium-Verbindungen, die ebenfalls in der Raumgruppe $Fddd$ (Typ II) kristallisieren. Jeder zweite Tetraederplatz ist geordnet mit Cu-Atomen besetzt. Der Typ II unterscheidet sich von dem Typ I anschaulich in der Weise, dass die Cu-Tetraeder der einen Schicht gegenüber den Tetraedern der anderen Schicht nicht gegeneinander versetzt sind, was in Abb. 5.11 rechts dargestellt ist

Die geordnete Verteilung der Cu-Atome auf jeden zweiten Tetraederplatz ist in Abb. 5.11 (Mitte) dargestellt, wobei nur eine einzelnen Schicht der Doppelschichten zur Verdeutlichung der Tetraederlücken abgebildet wurde.

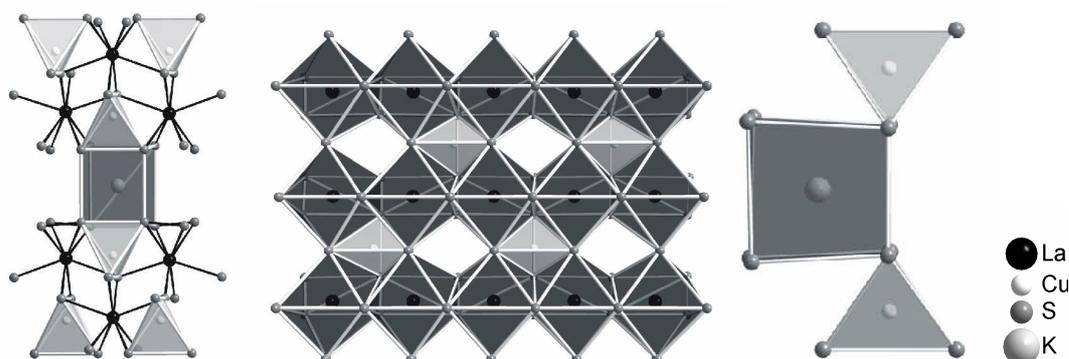


Abb. 5.11: Koordination der aus LnS_8 - und CuS_4 -Polyedern gebildeten Doppelschichten an den KS_8 -Würfel mit Blick entlang $[100]$ (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes mit Blick entlang $[001]$ (Mitte); Anordnung der CuS_4 -Tetraeder um den KS_8 -Polyeder mit Blick entlang $[010]$ (rechts).

Die Verknüpfung der $La(1)S_8$ - und $La(2)S_8$ -Koordinationspolyeder mit den CuS_4 -Tetraedern ist in Abb. 5.12 dargestellt. Die zweifach überkappten LaS_8 -Prismen sind verzerrt. Die tetragonale Grundfläche des Prismas wird von $S(2)$ - $S(3)$ - $S(2)$ - $S(3)$ aufgespannt, wobei die $S(2)$ - und $S(3)$ -Atome zwei lange und zwei kurze Kanten ausbilden, wobei die kürzeren Kanten durch die $(S_2)^{2-}$ -Einheiten gebildet werden. Der S-S-Abstand in der Disulfideinheit beträgt $2.111(2)$ Å. Im $La(2)S_8$ -Polyeder beträgt der

Abstand zwischen den S(2)- und S(3)-Atomen 4.150 Å und im La(1) S_8 -Polyeder 4.273 Å. Der Ln(2) S_8 -Polyeder ist mit zwei CuS_4 -Tetraedern über Kanten und mit zwei CuS_4 -Tetraedern über Ecken verknüpft, das La(1) S_8 -Prisma ist mit drei CuS_4 -Tetraedern über Kanten verbunden.

Die Grundfläche der La S_8 -Prismen weicht mit Winkeln von 87.76° (S(3)-S(2)-S(3)) und 91.72° (S(2)-S(3)-S(2)) (La2) sowie 88.89° (S(2)-S(3)-S(2)) und 90.61° (S(3)-S(2)-S(3)) (La(1)) um weniger als 2.5 % von dem idealen 90° -Wert ab. An dem größten Winkel sind in dem La(2) S_8 -Polyeder die beiden S(2)-Atome beteiligt, welche gleichzeitig zu zwei angrenzenden CuS_4 -Tetraedern gehören. An die S(3)-Atome ist dagegen kein Cu-Atom gebunden und der Winkel unter Beteiligung dieser Atome beträgt 87.75° . Bei dem La(1) S_8 -Polyeder sind die Verhältnisse invers, d.h. an dem kleinsten Winkel sind die S(2)-Atome beteiligt (88.89°) und an dem größten Winkel die beiden S(3)-Atome (89.75°).

Symmetriebedingt weisen die Dreiecksflächen der La(1) S_8 - und La(2) S_8 -Prismen identische S(1)-S(3)- und S(1)-S(2)-Abstände in den beiden Polyedern auf. Anschaulich ist das durch die alternierende Verknüpfung der beiden Ln S_8 -Polyeder über die gemeinsame trigonale Fläche zu verstehen. Die Verzerrung der tetragonalen Grundfläche ist demzufolge in beiden Polyedern identisch. Diese kann durch den Torsionswinkel S(3)-S(2)-S(3)-S(2) ausgedrückt werden, der einen Wert von 10.78° annimmt.

Der Einfluss der unterschiedlichen Koordination des CuS_4 -Tetraeders an die obere Kante des La(1) S_8 -Polyeders bzw. der beiden CuS_4 -Tetraeder an die beiden Ecken der oberen Kante des La(2) S_8 -Polyeders (Abb. 5.10) führt zu merklichen Unterschieden in den beiden Polyedern. Am Ende dieses Kapitels (Tab. 19 ff) sind die Werte für alle $ACuLn_2S_6$ -Verbindungen gegenübergestellt.

Der Abstand der S(1)-Atome, die eine Kante des La S_8 -Polyeders und des CuS_4 -Tetraeders bilden, ist mit 4.056 Å deutlich kürzer als der vergleichbare S(1)-S(1)-Abstand der oberen Kante des Prismas im La(2) S_8 -Polyeder (4.357 Å). Bei den nahezu rechteckigen Grundflächen sind die Verhältnisse umgekehrt: die langen S(2)-S(3)-Abstände sind in dem La(1) S_8 -Polyeder mit 4.273 Å länger als die vergleichbaren im La(2) S_8 -Polyeder mit 4.150 Å. Wird also die obere Kante des Prismas durch die Verknüpfung mit einer Tetraederkante entlang ihrer Verbindungslinie gestaucht, werden die der Grundfläche gestreckt. Bei den gleich bleibenden Abständen der trigonalen

Seiten kann die inverse Verzerrung der Winkel der Grundflächen des Prismas damit durch die unterschiedlich Koordination der CuS_4 -Tetraeder in den $La(1)S_8$ - und $La(2)S_8$ -Polyedern an die Prismenkante erklärt werden (Abb. 5.12).

Die La-S-Bindungslängen streuen mit Werten von 2.883(2) Å bis 3.085(5) Å ($La(2)$) und 2.922(2) Å und 3.021(5) Å ($La(1)$) nur mäßig.

Den obigen Betrachtungen bezgl. der unterschiedlichen Länge der Kanten der tetragonalen Grundfläche entsprechend, sind die Abstände zu den S-Atomen der Grundflächen in beiden Polyedern unterschiedlich lang. Der $La(1)$ -S(3)-Abstand ist mit 3.021(5) Å etwas kürzer als der $La(2)$ -S(3)-Abstand mit 3.085(5) Å und der $La(1)$ -S(2)-Abstand ist länger als der $La(2)$ -S(2)-Abstand mit 2.883(2) Å. Die La-S-Abstände zu den S-Atomen der Prismen-Kanten sind in dem $La(1)S_8$ -Polyeder etwas kürzer als in dem $La(2)S_8$ -Polyeder, bei dem die Kante mit zwei CuS_4 -Tetraedern geteilt wird, was mit dem kürzeren S(1)-S(1)-Abstand in dem $La(1)S_8$ -Polyeder im Einklang steht.

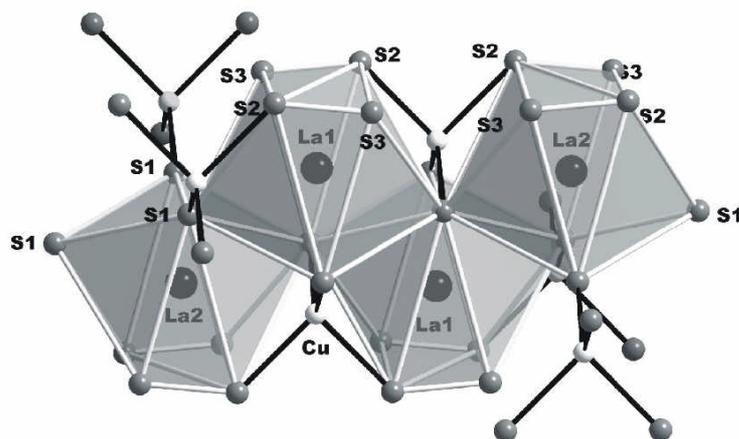


Abb. 5.12: Verknüpfung der $La(1)S_8$ - und $La(2)S_8$ -Koordinationpolyeder mit den CuS_4 -Tetraedern.

Die CuS_4 -Tetraeder sind mit Winkeln von $88.19(9)^\circ$ bis $121.31(9)^\circ$ insgesamt sehr stark verzerrt. An den dabei nahezu idealen Tetraederwinkeln von $110.87(2)^\circ$ und $110.4(2)^\circ$ (S(1)-Cu-S(2)) sind dabei die S-Atome beteiligt, die mit den LaS_8 -Polyedern eine von $S_{\bar{u}}(1)$ und S(2) gebildete gemeinsame Kante haben. Der große Winkel von $121.31(9)^\circ$ wird für S(1)-Cu-S(1) gefunden: Hier sind also die S-Atome beteiligt, welche die obere Kante des LaS_8 -Prismas ausbilden. Der kleinste Winkel wird für S(2)-Cu-S(2) beobachtet, wobei diese beiden S-Atome die einzige nicht verknüpfte Kante des CuS_4 -Tetraeders bilden. Der durchschnittliche Cu-S-Abstand (2.39 Å) steht in guter

Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

Das Koordinationspolyeder des K-Atoms lässt sich als verzerrten Würfel beschreiben, bei dem die größte Abweichung vom idealen Winkel zwischen den begrenzenden Kanten mit 85.79° wiederum unter 5% liegt, während alle übrigen Winkel um weniger als 3% davon abweichen. Die K-S-Bindungslängen streuen von $3.350(6) \text{ \AA}$ bis $3.421(5) \text{ \AA}$ nur moderat.

Der mittlere K-S-Abstand steht mit 3.35 \AA in sehr guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{K}^+) = 1.51 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

5.3.2 *KCuCe₂S₆*

Die Verbindung wurde zur Überprüfung auf evt. vorhandene Überstrukturreflexe nachpräpariert. Allerdings wurden keine Überstrukturreflexe gefunden. Die Struktur der Verbindung wurde in der monoklinen Raumgruppe C2/c gelöst und verfeinert, was mit der Lösung aus der Literatur [79] in Übereinstimmung steht.

Die Struktur soll hier ausführlich diskutiert werden, da sie zum Verständnis des Überganges zwischen den beiden Strukturvariationen Fddd Typ I und Fddd Typ II beiträgt.

Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 6.8386(2) \text{ \AA}$, $b = 21.220(3) \text{ \AA}$, $c = 6.8404(6) \text{ \AA}$ und $\beta = 105.56(2)^\circ$. In der Zelle werden zwei kristallographisch unabhängige Lagen für die Ce-Atome, zwei für die Cu-Atome, drei für die S-Atome und eine unabhängige K-Lage gefunden. Die Ce-, Cu- und K-Atome befinden sich auf speziellen Lagen, die S-Atome liegen auf allgemeinen Lagen. Um die Elektroneutralität zu wahren, sind beide Kupferlagen zur Hälfte besetzt, wodurch die ungewöhnlich hohen Verschiebungsparameter beider Lagen, welche bei voller Besetzung beobachtet werden, vernünftige Werte annehmen. Eine weitere Verfeinerung der Kupferlagen ergab, dass die beiden Lagen statistisch besetzt sind, die Cu(1)-Lage zu 73% und die Cu(2)-Lage zu 27%. Im Gegensatz zu der geordneten Verteilung der Kupfer-Atome in KCuLa_2S_6 sind die Kupferatome in KCuCe_2S_6 also fehlgeordnet und verteilen sich mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit auf die Tetraederplätze. Die zu den Anordnungen der KS_8^- , LnS_8^- und CuS_4^- -Polyedern in KCuLa_2S_6 (Abb. 5.11) analogen Betrachtungen der Struktur sind in Abb. 5.13

gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung der zwei unterschiedlichen Besetzungen der beiden Cu-Positionen ergibt sich, dass im Mittel die Koordination des KS_8 -Polyeders durch die Cu(2)-Atome und damit an den gegenüberliegenden Kanten des KS_8 -Polyeders bevorzugt ist.

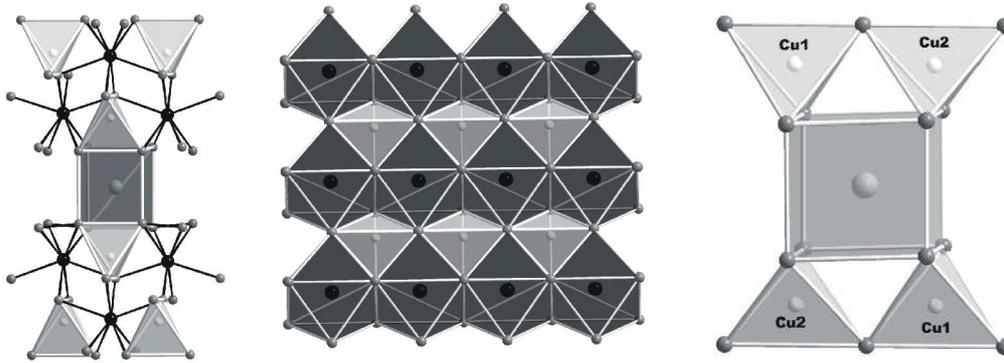


Abb. 5.13: Koordination der aus CeS_8 - und CuS_4 -Polyedern gebildeten Doppelschichten an den KS_8 -Würfeln mit Blick entlang $[010]$ (links); Besetzung jedes Tetraederplatzes mit Blick entlang $[001]$ (Mitte); Koordination der CuS_4 -Tetraeder an den KS_8 -Polyedern (rechts).

Die zweifach überkappten CeS_8 -Prismen sind weniger verzerrt als in $KCuLa_2S_6$ (Tab. 19). Die tetragonale Grundfläche (Abb. 5.14) wird von $S(3)-S(2)-S(3)-S(2)$ gebildet. Die Winkel von 89.97° und 89.76° für $Ce(1)$ und 89.77° und 89.96° für $Ce(2)$ weichen um weniger als 1% von dem idealen Winkel ab. Die durch den Torsionswinkel von $S(2)-S(3)-S(2)-S(3)$ ersichtliche Verzerrung der Grundfläche beträgt hier 7.78° .

Die Werte für die langen Kanten betragen 4.156 \AA ($Ce(1)$) und 4.123 \AA ($Ce(2)$), der S-S-Abstand der S_2^{2-} -Einheit beträgt $2.093(3) \text{ \AA}$.

Bei der Diskussion von $KCuLa_2S_6$ wurden sowohl die unterschiedliche Verzerrung der Grundflächen als auch die unterschiedliche Länge der $S(1)-S(1)$ -Bindungen im $La(1)S_8$ - und $La(2)S_8$ -Polyedern mit der Koordination des über die Prismenkante verknüpften CuS_4 -Tetraeders in $La(1)$ korreliert. In $KCuCe_2S_6$ sind beide CeS_8 -Polyedern von CuS_4 -Tetraedern über die obere Kante des Prismas (s. Def. Abb. 5.10) verknüpft. Der $Ce(1)S_8$ -Polyeder ist in dieser Position mit $Cu(1)S_4$ (Besetzungswahrscheinlichkeit 73%) verbunden, der $Ce(2)S_8$ -Polyeder mit $Cu(2)S_4$ (Besetzungswahrscheinlichkeit 27%). Demzufolge sollte in der Struktur von $KCuCe_2S_6$ die $S(1)-S(1)$ -Bindung im $Ce(1)S_8$ -Polyeder kürzer sein als in $Ce(2)S_8$ -Polyedern, da im Mittel mehr Elektronendichte

vorhanden ist. Diese Position ist damit dem $La(1)S_8$ vergleichbarer als der $Ce(2)S_8$ -Polyeder. Damit korreliert war in der La-Verbindung eine entsprechend längere Bindung der parallel verlaufenden Kante der Grundfläche. Diese sollte dann auch im $Ce(1)S_8$ -Polyeder länger sein als im $Ce(2)S_8$ -Polyeder. Tatsächlich sind die $S(1)$ - $S(1)$ -Abstände (obere Kante des Prismas) im $Ce(1)S_8$ -Polyeder kürzer (4.078 Å) als in dem $Ce(2)S_8$ -Polyeder (4.196 Å) und die dazu parallel verlaufenden Kanten der Grundfläche sind im $Ce(1)S_8$ -Polyeder (4.156 Å) etwas länger als in dem $Ce(2)S_8$ -Polyeder (4.123 Å).

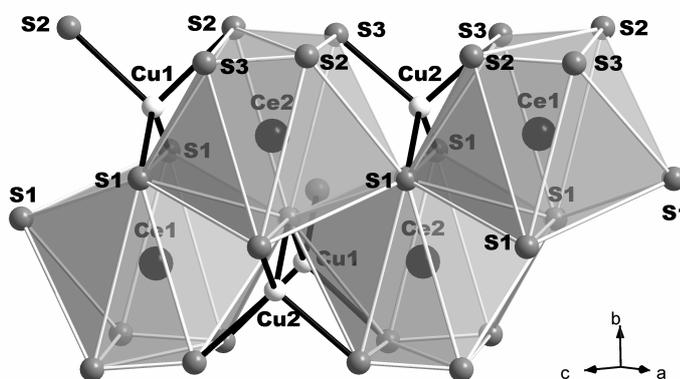


Abb. 5.14: Verknüpfung der $Ce(1)S_8$ - und $Ce(2)S_8$ -Koordinationspolyeder mit den CuS_4 -Tetraedern.

Die CuS_4 -Tetraeder sind beide stark verzerrt und wie bei der homologen La-Verbindung werden die größten Winkel von $120.0(2)^\circ$ (Cu(1)) und $121.5(2)^\circ$ (Cu(2)) von den S-Atomen ausgebildet, die auch zur Kante des Prismas gehören. An dem moderat vom idealen Wert abweichenden S-Cu-S Winkeln von $110.58(5)^\circ$, $110.09(6)^\circ$ (Cu(1)), $108.70(6)^\circ$ und $109.14(6)^\circ$ (Cu(2)) sind die S-Atome beteiligt, welche die aus einem S_{ii} - und einem S-Atom der S_2^{2-} -Einheit bestehende Kanten des CeS_8 -Polyeders ausbilden. An den kleinsten S-Cu-S-Winkel von $91.9(2)^\circ$ (Cu(1)) und $96.9(2)^\circ$ (Cu(2)) sind die S-Atome der nicht verknüpften Kante des Tetraeders beteiligt.

Der Koordinationspolyeder um die K-Atome ist ein im Vergleich mit $KCuLa_2S_6$ weniger verzerrter Würfel. Die größte Abweichung vom idealen Winkel von 90° sind kleiner als 3% (87.8° und 92.2°), alle anderen weichen um weniger als 2% davon ab. Die K-S-Bindungslängen streuen mit $3.296(2)$ Å und $3.389(2)$ Å etwas ausgeprägter als

in $KCuLa_2S_6$. Der durchschnittliche K-S-Abstand (3.44 Å) steht in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien [49].

5.3.3 $KCuPr_2S_6$ und $KCuNd_2S_6$

Beide Verbindungen kristallisieren mit 8 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.290(5)$ Å, $b = 10.9020(8)$ Å, $c = 21.207(2)$ Å ($KCuPr_2S_6$) und $a = 8.2272(7)$ Å, $b = 10.8708(8)$ Å, $c = 21.195(3)$ Å ($KCuNd_2S_6$) in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmma$ (IT. Nr.:67). Die Strukturlösung mit direkten Methoden (Programmpaket SHELXS 97) war nicht ohne weiteres möglich, da bei der automatischen Datenaufbereitung die Raumgruppe $Cmma$ nicht vorgeschlagen wurde. Bei $KCuNd_2S_6$ wurden neben monoklinen C und P Gittern die orthorhombischen Raumgruppen $C222$, $Cmmm$, $Cmm2$ und $Amm2$ vorgeschlagen. Nur in den Raumgruppen $Cmmm$ und $C2/m$ konnten „chemisch sinnvolle Lösungen“ erhalten werden. Einzelne Gütekriterien waren für die Raumgruppe $Cmmm$ jedoch nach der Verfeinerung sehr schlecht ($wR2$ über 60%). Daher wurde versucht, die Strukturen mit Hilfe der Atomlagen von $RbCuTb_2S_6$ (s. Tab. 11) zu verfeinern, um auszuschließen, dass diese Verbindungen isotyp zueinander sind.

Eine Verfeinerung in der Raumgruppe $C2/m$ führte zu einer sinnvollen Lösung mit einem jedoch ebenfalls hohen $wR2$ von ~20%. Mit Hilfe des Programms Platon [99] wurde überprüft, ob eine höhere Symmetrie vorliegt, woraufhin die Strukturen in der Raumgruppe $Cmma$ gelöst wurden. Da die Verfeinerung in $C2/m$ zu fast identischen Gütekriterien führte wie die in der Raumgruppe $Cmma$ und zudem auch in $C2/m$ eine Halbbesetzung einer Cu-Lage notwendig war, wurde für die endgültige Strukturverfeinerung die höhersymmetrische Raumgruppe gewählt.

Die Struktur besteht aus drei kristallographisch unabhängigen Ln-Atomen, zwei K-, zwei Cu-Atomen und fünf S-Atomen. Die Cu(2)-Lage ist halb besetzt. Mit Ausnahme von S(5) liegen alle Atome auf speziellen Lagen. Die Elementarzelle mit Blick entlang [010] und [001] ist in Abb. 5.15 dargestellt.

Die Verfeinerung mit einer statistischen Besetzung der Cu(2)-Lage führte nicht zu besseren Ergebnissen. Die gleichzeitige Freigabe der Cu(1)- und Cu(2)-Lage führte zu einer Besetzung der Cu(1)-Lage von 0.26, welche für die Wyckoff-Lage 4g in der Raumgruppe $Cmma$ unzulässig ist. Die Fixierung der Besetzung der Cu(1)-Lage auf

einen kleineren Wert und entsprechend höhere Besetzung der Cu(2)-Lage führte zu einer Verschlechterung der Gütekriterien und zu weniger guten Auslenkungsparametern. Daraus kann geschlossen werden, dass keine statistische Verteilung der Cu-Ionen über zwei Tetraederplätze wie in $KCuCe_2S_6$ vorliegt.

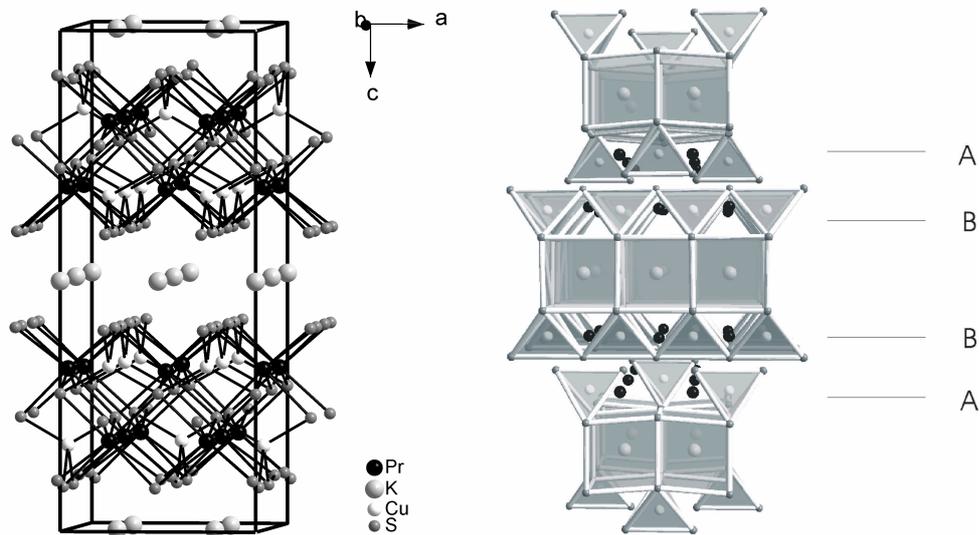


Abb. 5.15: Darstellung der Elementarzelle von $KCuPr_2S_6$ mit Blick entlang [010] (links) sowie der KS_8 - und CuS_4 -Koordinationspolyeder entlang [010] (rechts).

Im Vergleich zu der Verbindung $KCuCe_2S_6$ ist Kupfer in $KCuPr_2S_6$ und $KCuNd_2S_6$ teilweise geordnet und die Cu(1)-Lage voll besetzt. Stellvertretend erfolgt die Diskussion anhand der Pr-Verbindung. Die entsprechenden Werte für $KCuNd_2S_6$ sind Tab. 12 zu entnehmen. Die kristallographisch unabhängigen Atome sind in den Doppelschichten in der Weise angeordnet, dass die Cu(1)- und Pr(2)-Atome die Schicht (A) und die Cu(2)-, Pr(1)- und Nd(3)-Atome die zweite Schicht (B) bilden. Die Schichtabfolge der Doppelschichten ist AB/BA/AB. Die K(1)-Atome sind zwischen den BA/AB-, die K(2)-Atome zwischen den AB/BA-Doppelschichten angeordnet. Die Anordnungen der K-, Ln- und Cu-Koordinationspolyeder in den Doppelschichten sind für die Schichten A (oben) und B (unten) separat in Abb. 5.16 gegenübergestellt.

Während in $KCuLa_2S_6$ bei vollständiger Ordnung der Cu-Atome diese an die gegenüberliegenden Kanten des KS_8 -Polyeders koordiniert sind, sind die Cu(1) S_4 -Tetraeder in $KCuNd_2S_6$ und $KCuPr_2S_6$ diagonal an den K(1) S_8 -Polyeder gebunden (Abb. 5.16, oben und unten rechts).

Der $K(2)S_8$ -Polyeder wird nicht geordnet von $Cu(2)$ umgeben und es gibt bei der halb Besetzung der Lage keine bevorzugte Anordnung.

Die PrS_8 -Prismender beiden Einzelschichten sind unterschiedlich stark verzerrt. Die zweifach überkappten trigonalen PrS_8 -Koordinationspolyeder und deren Verknüpfung mit den $Cu(1,2)S_4$ -Tetraedern sind in Abb. 5.17 dargestellt.

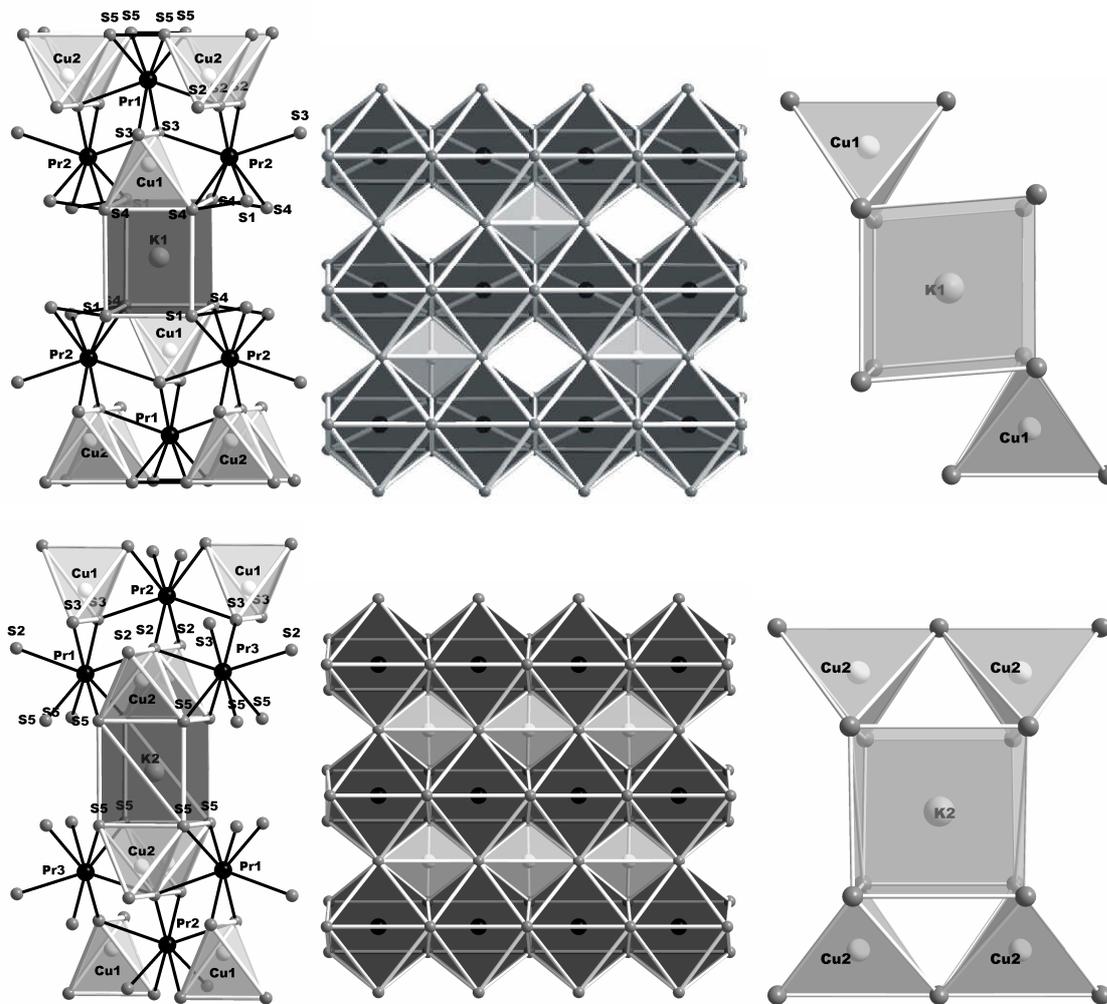


Abb. 5.16: Oben: Koordination der $Pr(2)S_8$ - und CuS_4 -Polyeder an den $K(1)S_8$ -Polyeder mit Blick entlang $[100]$ (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes mit Blick entlang $[001]$ (Mitte); Koordination der $Cu(1)S_4$ -Tetraeder an den KS_8 -Polyeder (rechts); unten: analoge Betrachtung für die $Pr(1)S_8$ - und $Pr(3)S_8$ -Polyeder.

Der $Pr(2)S_8$ -Polyeder ist mit zwei gegenüberliegenden $Cu(1)S_4$ -Tetraedern verbunden. Über die von zwei $S(2)$ -Atomen gebildete Kante des Prismas ist der $Pr(2)S_8$ -Polyeder mit einem $Cu(2)S_4$ -Tetraeder verbunden. Der Abstand der beiden $S(2)$ -Atome beträgt 4.114 \AA . Die nicht überkappte tetragonale Grundfläche des $Pr(2)S_8$ -Polyeders wird von

S(1)-S(4)-S(1)-S(4) gebildet, die langen Kanten der Grundfläche habe eine Länge von 4.158 Å. Die durch die S-Atome der S₂²⁻-Einheiten gebildeten kurzen Kanten sind 2.128(5) Å lang. Die tetragonale Grundfläche des Prismas weicht wie in KCuCe₂S₆ mit den Winkeln von 89.09° und 89.65° nur gering von dem idealen Wert ab.

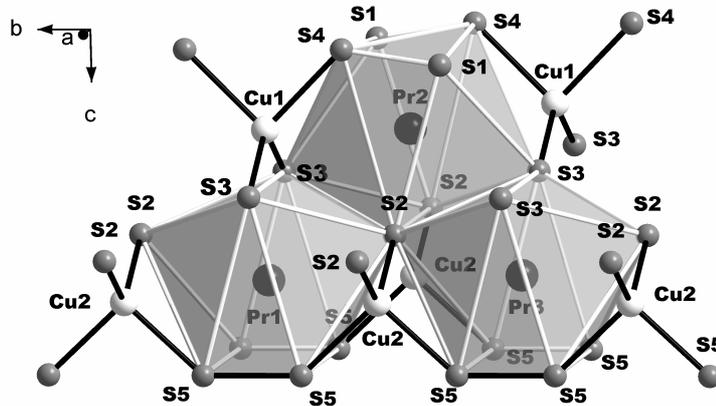


Abb. 5.17: PrS₈-Koordinationspolyeder und Verknüpfung mit den Cu(1)- und Cu(2)S₄-Tetraedern.

Die Abweichung der tetragonalen Grundfläche aus der Ebene wird durch den Torsionswinkel S(1)-S(4)-S(1)-S(4) beschrieben, der 17.63° beträgt. Dieser Wert ist deutlich größer als in KCuCe₂S₆ und KCuLa₂S₆. Die Verzerrung der Grundfläche spiegelt sich auch in den zwei sich jeweils gegenüberliegenden langen Pr(2)-S(4) = 3.046(2) Å und kurzen Pr(2)-S(1) = 2.861(2) Å wieder. Dagegen sind die Abstände zu den S_O(2)-Atomen mit 2.889(2) Å und die Abstände zu den S_{ii}(3)-Atomen (2.889(2) Å) identisch (s. Def. Abb. 5.10). Die längeren Pr(2)-S(4)-Bindungen werden zu S_G(4)-Atomen gebildet, die an Cu(1)-Atome gebunden sind. Bei den kurzen Pr(2)-S(1)-Abständen fällt auf, dass S_G(1) nicht an Cu-Atome gebunden ist.

Der Pr(1)S₈-Polyeder ist mit den Cu(2)S₄-Tetraedern (halb besetzte Cu-Lage) über die S(5)-Atome, welche die nicht überkappte Grundfläche des Prismas bilden, und den überlappenden S_{ii}(2)-Atomen verknüpft. Diese von den S_G(5)-Atomen gebildete Grundfläche ist mit Winkeln von 90° nicht verzerrt. Der Wert für die langen Kanten dieser Grundfläche beträgt 4.210 Å (S(5)-S(5) zweier S₂²⁻-Einheiten) und der Bindungsabstand zwischen den S_G(5)-Atomen der S₂²⁻-Einheit beträgt 2.085(6) Å, die Ebene ist planar.

Der $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder ist über die Kante $\text{S}_o(3)\text{-S}_o(3)$ mit dem $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ -Polyeder verknüpft. Der $\text{Pr}(3)\text{S}_8$ -Polyeder ist mit zwei $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ -Tetraedern über Ecken der $\text{S}(3)\text{-S}(3)$ -Kante verbunden. Damit ist der $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ -Polyeder dem $\text{La}(1)\text{S}_8$ -Polyeder vergleichbar und der $\text{Pr}(3)\text{S}_8$ -Polyeder dem $\text{La}(2)\text{S}_8$ -Polyeder in KCuLa_2S_6 (Abb. 5.12). Die lange Kante der nicht überkappten tetragonalen Grundfläche des $\text{Pr}(3)\text{S}_8$ -Polyeders hat eine Länge von 4.082 Å. Damit ist sie wegen der unterschiedlichen Koordination der CuS_4 -Tetraeder an die obere Kante der Prismen kürzer als die vergleichbare des $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ -Polyeders. Wie in KCuLa_2S_6 sind auch in KCuPr_2S_6 die Prismenkanten in den Polyedern die kürzeren, die über diese Kante mit einem CuS_4 -Tetraeder verknüpft sind. Die Länge des $\text{S}_o\text{-S}_o$ -Abstandes beträgt in dem $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ -Polyeder 3.999 Å ($\text{S}(3)\text{-S}(3)$), in $\text{Pr}(3)$ 4.293 Å ($\text{S}(3)\text{-S}(3)$) und in $\text{Pr}(2)$ 4.146 Å ($\text{S}(2)\text{-S}(2)$). Ebenso ist auch hier eine kürzere Bindung der Prismenkante mit einem längeren Abstand der parallel verlaufenden Kante der Grundfläche verbunden. Dieser Abstand beträgt in $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ mit 4.210 Å ($\text{S}(5)\text{-S}(5)$) und $\text{Pr}(2)\text{S}_8$ 4.158 Å ($\text{S}(4)\text{-S}(1)$, s. o.) und ist deutlich länger als der $\text{S}(5)\text{-S}(5)$ -Abstand in $\text{Pr}(3)\text{S}_8$ mit 4.082 Å.

Wird wie in KCuCe_2S_6 eine unterschiedlich ausgeprägte Besetzung der Kupfer-Lagen berücksichtigt, kann erwartet werden, dass der kürzeste $\text{S}_o\text{-S}_o$ -Abstand (s. Abb. 5.10) im $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ -Polyeder zu finden ist, da dieser mit einem $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder über die $\text{S}(3)\text{-S}(3)$ -Kante verknüpft und die $\text{Cu}(1)$ -Lage vollständig besetzt ist. Tatsächlich ist der $\text{S}_o(3)\text{-S}_o(3)$ -Abstand kürzer als der entsprechende $\text{S}_o(2)\text{-S}_o(2)$ -Abstand in dem $\text{Pr}(2)\text{S}_8$ -Polyeder, welcher in gleicher Position mit dem $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ -Tetraeder (Cu -Lage halb besetzt) eine gemeinsame Kante hat. Gleiche Überlegungen gelten für die Kanten der Grundflächen, welche in dem $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ -Polyeder am längsten sind. Für den $\text{Pr}(2)\text{S}_8$ -Polyeder wird ein mittlerer und für den über die S_o -Atome mit $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ nur eckverknüpften $\text{Pr}(3)\text{S}_8$ -Polyeder der kleinste Wert beobachtet.

Die $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder sind mit S-Cu-S Winkeln von 88.7(2) bis 119.5(2)° und die $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ -Tetraeder mit 93.8(2) bis 121.7(2)° stark verzerrt. Bei den größten Winkeln sind wiederum die S -Atome beteiligt, welche die obere Kante des Prismas ausbilden. Nahezu ideale Winkel werden für die S -Atome gefunden, welche die von den $\text{S}_{\text{ü}}$ - und den S_{G} -Atomen gebildeten Kante der PrS_8 -Polyeders darstellen ($\text{S}(3)\text{-Cu}(1)\text{-S}(3) = 111.12(5)^\circ$; $\text{S}(5)\text{-Cu}(2)\text{-S}(2) = 108.56(8)^\circ$ und $110.34(8)^\circ$; s. Abb. 5.10). An den kleinsten S-Cu-S -Winkeln sind die S -Atome beteiligt, welche nicht verknüpfte Kanten bilden. Der

durchschnittliche Cu-S-Abstand (2.35 Å) steht in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

Der Koordinationspolyeder um das K(2)-Atom stellt einen fast idealen Würfel dar. Die K-S-Abstände streuen mit 3.329(3) Å und 3.369(3) Å in einem engen Bereich.

	Pr(2)	Nd(2)		Pr(1)	Nd(1)	Pr(3)	Nd(3)
$S_G(4) - S_G(1) [\text{Å}]$	4.158	4.127	$S_G(5) - S_G(5) [\text{Å}]$	4.21	4.178	4.082	4.049
$S_G(4) - S_G(1) (S_2^{2-}) [\text{Å}]$	2.128	2.124	$S_G(5) - S_G(5) S_2^{2-} [\text{Å}]$	2.085	2.102	2.085	2.102
$S_G(1) - S_G(4) - S_G(1) [^\circ]$	89.09	89.73	$S_G(5) - S_G(5) - S_G(5) [^\circ]$	90	90	90	90
$S_G(4) - S_G(1) - S_G(4) [^\circ]$	89.09	88.88					
Torsionswinkel $S_G [^\circ]$	16.81	17.63	Torsionswinkel $S_G [^\circ]$	0	0	0	0
Nd- $S_G(4) (S_{Cu})$	3.046	3.035	Nd- $S_G(5) (S_{Cu})$	2.934	2.925	2.962	2.949
Nd- $S_G(1)$	2.861	2.844					
Nd- $S_{\bar{u}}(3) [\text{Å}]$	2.876	2.868	Nd- $S_{\bar{u}}(2) [\text{Å}]$	2.902	2.89	2.849	2.846
Nd- $S_o(2) [\text{Å}]$	2.889	2.866	Nd- $S_o(3) [\text{Å}]$	2.878	2.861	2.930	2.878
$S_o(2) - S_o(2) [\text{Å}]$	4.146	4.114	$S_o(3) - S_o(3) [\text{Å}]$	3.999	3.980	4.293	4.247

Tab. 12: Gegenüberstellung ausgewählter Abstände in KCuPr₂S₆ und in der isotypen Nd-Verbindung.

Der Koordinationspolyeder des K(1)-Atoms ist stärker verzerrt, die maximale Abweichung vom idealen 90° Wert für S-S-S-Winkel beträgt über 4% und die K(1)-S Abstände streuen mit 3.257(2) Å und 3.435(2) Å stärker, wobei die längeren Abstände zu den S-Atomen gebildet werden, an die kein CuS₄-Tetraeder gebunden ist.

5.3.4 KCuLn₂S₆ (Ln = Gd, Tb)

5.3.4.1 KCuGd₂S₆

Die Verbindung kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.065(6) \text{ \AA}$, $b = 10.741(10) \text{ \AA}$, $c = 42.19(2) \text{ \AA}$ in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd (IT. Nr.:70). In Tab. 14 sind ausgewählte kristallographische Daten für KCuLn₂S₆ (Ln = Gd, Tb) gegenübergestellt.

Wie in KCuLa₂S₆ sind die Kupfer-Atome vollständig geordnet, wobei jeder zweite mögliche Tetraederplatz voll besetzt ist. Die Anordnung der Doppelschichten

zueinander und damit die Anordnung der CuS_4 -Polyeder in Bezug auf die KS_8 -Polyeder ist dagegen verschiedenartig, d. h. die beiden Verbindungen sind nicht isotyp. $KCuGd_2S_6$ gehört zu dem $Fddd$ Typ I mit den K-Atomen auf der Wyckoff-Lage 16f. Es werden zwei kristallographisch unabhängige Gd-Atome, jeweils ein unabhängiges K- und Cu-Atom und drei kristallographisch unabhängige S-Atome gefunden. In $KCuLa_2S_6$ sind die Cu-Atome an die benachbarten Kanten des KS_8 -Polyeders koordiniert, in $KCuGd_2S_6$ koordinieren die Cu-Atome (wie die Cu(1)-Atome der vollbesetzten Lage in $KCuNd_2/Pr_2S_6$) an die sich diagonal gegenüberliegenden Kanten des Polyeders (Abb. 5.18, rechts).

Die $Gd(1)S_8$ - und $Gd(2)S_8$ -Prismen sind wiederum unterschiedlich stark verzerrt und unterscheiden sich in dem Verknüpfungsmuster mit den CuS_4 -Tetraedern (Abb. 5.19). Die beiden S-Atome, welche die obere $S(3)$ - $S(3)$ -Kante des $Gd(1)S_8$ -Prismas bilden, sind mit zwei CuS_4 -Tetraedern über Ecken verknüpft, während bei dem $Gd(2)S_8$ -Polyeder die analoge Kante nur an einen CuS_4 -Tetraeder gebunden ist. Bezüglich dieser Koordination entspricht der $Gd(1)S_8$ -Polyeder dem $La(2)S_8$ -Polyeder in $KCuLa_2S_6$.

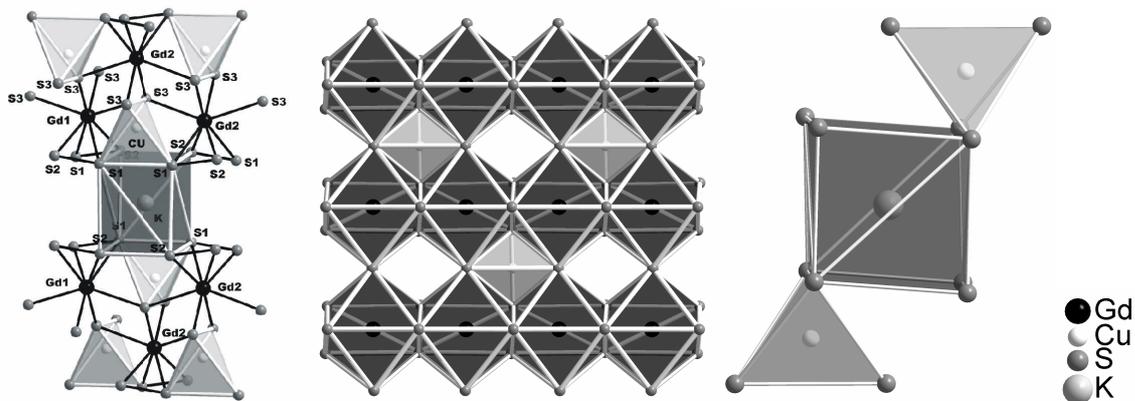


Abb. 5.18: Koordination der aus GdS_8 - und CuS_4 -Polyedern gebildeten Doppelschichten an den KS_8 -Polyeder mit Blick entlang $[100]$ (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes mit Blick entlang $[001]$ (Mitte); Koordination der CuS_4 -Tetraeder an den KS_8 -Polyeder mit Blick entlang $[010]$ (rechts) .

Die nicht überkappte tetragonale Grundfläche des $Gd(1)S_8$ -Prismas wird von $S(1)$ - $S(2)$ - $S(1)$ - $S(2)$ gebildet. Die Längen der Kanten betragen 4.026 \AA und $2.099(2) \text{ \AA}$ (S_2^{2-} -Einheit). Diese Grundfläche weicht mit 87.55° ($S(1)$ - $S(2)$ - $S(1)$) und 91.10° ($S(2)$ - $S(1)$ - $S(2)$) etwas stärker als bei den zuvor vorgestellten Verbindungen von dem idealen Winkel ab. Die Verzerrung wird auch bei den vier $Gd(1)$ -S-Bindungen zu den S-

Atomen der Grundfläche deutlich, wobei zwei gegenüberliegend lang (Gd(1)-S(1) = 3.040(1) Å) und zwei kurz (Gd(1)-S(2) = 2.796(1) Å) sind. Die beiden längeren Bindungen werden wieder zu den S-Atomen gefunden, welche die Ecken von den CuS₄-Tetraedern bilden. Die Verzerrung der Grundfläche wird durch den Torsionswinkel S(2)-S(1)-S(2)-S(1) deutlich, der im Vergleich zu KCuLa₂S₆ mit 17.22° einen vergleichsweise großen Wert besitzt. Die Gd(1)-S(S3)-Bindung zu den S-Atomen der oberen Kante des Prismas beträgt 2.801(1) Å und die Gd(1)-S(3)-Bindung zu den überlappenden S_ü(3)-Atomen ist mit 2.815(2) Å etwas länger.

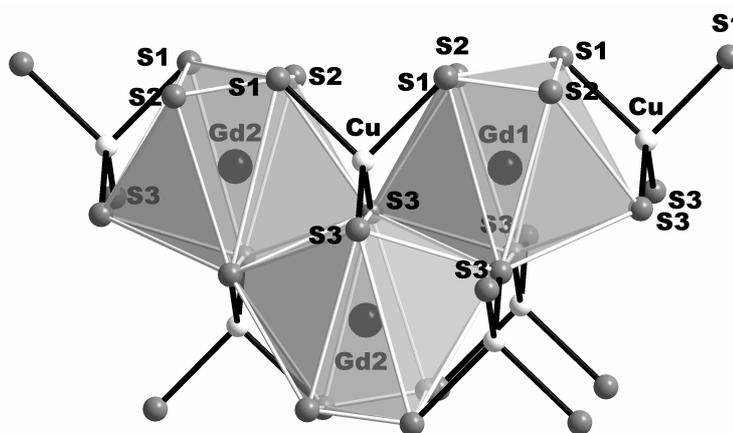


Abb. 5.19: Verknüpfung der GdS₈-Koordinationspolyeder mit den CuS₄-Tetraedern.

Die Kantenlängen der Grundfläche des Gd(2)S₈-Prismas (S(1)-S(2)-S(1)-S(2)) betragen 4.064 Å und 2.099(4) Å (S₂²⁻). Die Winkel in dieser Fläche weichen mit 86.22° (S(1)-S(2)-S(1)) und 92.44° (S(2)-S(1)-S(2)) stärker als bei den bereits vorgestellten Verbindungen von dem idealen Winkel ab. Die langen und kurzen jeweils gegenüberliegenden Gd(2)-S-Bindungen zu den S-Atomen der Grundfläche betragen 2.936(1) Å (Gd(2)-S(1)) und 2.824(1) Å (Gd(2)-S(2)). Die längeren Bindungen werden auch hier zu den S(2)-Atomen beobachtet, die zu den verknüpften CuS₄-Tetraedern gehören. Der Abstand zu den S_o-Atomen beträgt 2.801(1) Å, die zu den S_ü-Atomen 2.845(2) Å (s. Abb. 5.10).

Die Bindungsverhältnisse entsprechen den bereits diskutierten Verbindungen KCuLn₂S₆ (Ln = La, Ce, Pr, Nd). Der kürzere Abstand der S(3)-Atome der oberen Kante des Prismas wird in dem mit einem CuS₄-Tetraeder über diese Kante verknüpften Gd(2)S₈-Polyeder gefunden (S(3)-S(3) = 3.961 Å (Gd(2)); 4.104 Å Gd(1)). Damit einher geht die

im Vergleich zu dem $Gd(1)S_8$ -Polyeder längere Kante der Grundflächen im $Gd(2)S_8$ -Polyeder (s. o. und Tab. 19).

Die CuS_4 -Tetraeder sind mit S-Cu-S-Winkeln von $90.6(2)^\circ$ bis $117.7(2)^\circ$ stark verzerrt. Der durchschnittliche Cu-S-Abstand (2.33 \AA) steht in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(Cu^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(S^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

Der würfelförmige Koordinationspolyeder um das K-Atom ist merklich verzerrt, die maximale Abweichung vom idealen S-S-S-Winkel beträgt über 5%. Die K-S-Bindungslängen streuen von $3.219(3) \text{ \AA}$ bis $3.444(3) \text{ \AA}$ deutlich stärker als in der homologen La-Verbindung.

Die kurzen K-S-Abstände werden zu den S-Atomen gefunden, die zu den angrenzenden CuS_4 -Tetraedern gehören.

Der mittlere K-S-Abstand steht mit 3.31 \AA in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(K^+) = 1.51 \text{ \AA}$; $r(S^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$).

5.3.4.2 $KCuTb_2S_6$

Die Verbindung kristallisiert mit 6 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.015(2) \text{ \AA}$, $b = 10.687(2) \text{ \AA}$, $c = 42.098(5) \text{ \AA}$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ (IT. Nr.: 70). Die Verbindung ist isostrukturell zu $KCuGd_2S_6$ und gehört zu dem Typ I mit zwei kristallographisch unabhängigen Tb-Atomen, jeweils einem unabhängigen K- und Cu-Atom und drei unabhängigen S-Atomen, wobei das K-Atom die Wyckoff-Lage 16f besetzt. Die beiden zweifach überkappten trigonalen TbS_8 -Prismen sind unterschiedlich von den CuS_4 -Tetraedern umgeben und der Bindungsmodus der CuS_4 -Tetraeder an die KS_8 -Polyeder erfolgt über die sich diagonal gegenüberliegenden Kanten des KS_8 -Polyeders.

Wie in der Gd-Verbindung sind die $Tb(1)S_8$ - und $Tb(2)S_8$ -Polyeder durch den verschiedenartigen Verknüpfungsmodus der CuS_4 -Tetraeder an die $S_6(3)$ -Atome des Prismas unterschiedlich verzerrt (vergl. Abb. 5.19). Die Kantenlänge der Grundfläche des Prismas im $Tb(1)S_8$ -Polyeder beträgt 4.011 \AA (S(2)-S(1)) und die andere entspricht der Bindung der S_2^{2-} -Einheit (S(2)-S(1)) von $2.097(3) \text{ \AA}$. Wiederum weicht die Grundfläche mit 87.49° und 90.95° vom idealen 90° -Winkel ab. Beide Winkel sind geringfügig kleiner als in der homologen Gd-Verbindung. Der Abstand zwischen den beiden $S_6(3)$ -Atomen (s. Def. Abb. 5.10) des Prismas ist im $Tb(2)S_8$ - kürzer (3.942 \AA)

als im Tb(1)S₈-Polyeder (4.073 Å). Der Tb(2)S₈-Polyeder ist über die obere Kante des Prismas mit dem CuS₄-Tetraeder verknüpft und dieser Verknüpfungsmodus bedingt (wie in den bereits vorgestellten Verbindungen) eine im Vergleich zu dem nicht über diese Kante verknüpften Pr(1)S₈-Polyeder kürzeren Abstand zwischen den S(3)-Atomen. Dieser kürzere S_o(3)-S_o(3)-Abstand ist im Vergleich zu dem Pr(1)S₈-Polyeder von der parallel verlaufenden längeren Kante der Grundfläche begleitet (4.034 Å (Tb(2)); 4.011 Å Tb(1)). Die Verzerrung der Grundfläche zeigt sich an den vier unterschiedlichen Tb(1)-S-Abständen zu den S-Atomen der Grundfläche und ist in dem Tb(1)S₈-Polyeder mit 2.777(2) Å für Tb(1)-S(2) und 3.034(2) für Tb(1)-S(1) größer als im Gd(1)S₈-Polyeder (0.26 Å Differenz zwischen den Bindungen im Tb(1)-Polyeder; 0.24 Å im Gd(1)S₈-Polyeder). Dies zeigt sich auch bei dem im Vergleich zu dem GdS₈-Polyeder größerem Torsionswinkel von 18.52° der damit ebenfalls deutlich größer ist als der in KCuLa₂S₆ (Typ II) mit 10.79°. Die längeren und damit schwächeren Tb-S-Bindungen werden auch hier wieder zu den S_G-Atomen ausgebildet, welche die Ecken der angrenzenden CuS₄-Tetraeder darstellen. Die Bindungen zu den S_ü-Atomen beträgt 2.802(2) Å, die zu den S_o-Atomen 2.781(2) Å.

In der rechteckigen Grundfläche des Tb(2)S₈-Polyeders weichen die S-S-S-Winkel mit 92.58 und 85.87° etwas mehr als bei der Gd-Verbindung vom idealen Winkel ab. Die zwei langen Tb(2)-S(1)-Bindungen betragen 2.927(2) Å und die kurzen Tb(2)-S(2)-Abstände 2.806(2) Å. Die längeren Bindungen werden wieder zu den S_G(2)-Atomen ausgebildet, welche zu den kantenverknüpften CuS₄-Tetraedern gehören. Die Bindung zu den S_o(3)-Atomen beträgt 2.789(2) Å, die zu den S_ü-Atomen 2.830(2) Å. In Tab. 13 sind die diskutierten S-Abstände und Winkel der Gd- und der Tb-Verbindung gegenübergestellt.

Die beiden S-Cu-S-Winkel 90.86(9)° und 117.0(2)° zeigen noch immer eine starke Verzerrung, die allerdings im Vergleich mit den oben diskutierten Verbindungen mit kleiner werdendem Lanthanoidradius tendenziell kleiner wird, während die Verzerrung der zweifach überkappten Prismen in gleicher Richtung anwächst (s. a. Tab. 19, Torsionswinkel u. S-Cu-S_{max/min}).

Der durchschnittliche Cu-S-Abstand (2.33 Å) steht in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

Die K-S-Bindungslängen streuen von 3.206(2) Å bis 3.443(2) Å deutlich stärker als bei der homologen La-Verbindung ($\Delta\text{K-S}_{\text{La}} = 0.071 \text{ \AA}$; $\Delta\text{K-S}_{\text{Tb}} = 0.237 \text{ \AA}$).

Der mittlere K-S-Abstand entspricht mit 3.31 Å der Summe der Ionenradien ($r(\text{K}^+) = 1.51 \text{ Å}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ Å}$) [49].

	Gd(1)	Tb(1)	Gd(2)	Tb(2)
$S_G(1) - S_G(2) [\text{Å}]$	4.026	4.011	4.064	4.034
$S_G(1) - S_G(2) (S_2^{2-}) [\text{Å}]$	2.099	2.097	2.099	2.102
$S_G(1) - S_G(2) - S_G(1) [^\circ]$	87.55	87.49	86.22	85.87
$S_G(2) - S_G(1) - S_G(2) [^\circ]$	91.10	90.95	92.44	92.58
Torsionswinkel $S_G [^\circ]$	17.23	18.52	17.23	18.52
Ln- $S_G(1)$ (ü)	3.040	3.034	2.936	2.927
Ln- $S_G(2)$	2.796	2.777	2.824	2.806
Ln- $S_{\bar{u}}(3) [\text{Å}]$	2.815	2.802	2.845	2.83
Ln- $S_o(3) [\text{Å}]$	2.801	2.781	2.801	2.798
$S_o(3) - S_o(3) [\text{Å}]$	4.104	4.073	3.961	3.942

Tab. 13: Gegenüberstellung ausgewählter Abstände und Winkel in KCuGd₂S₆ und KCuTb₂S₆. Die Standardabweichungen der Ln-S-Abstände sind den einzelnen Messprotokollen zu entnehmen.

	La	Pr	Nd	Gd	Tb
$V [\text{Å}^3]$	3947.6(8)	1917.1(2)	1895.6(6)	3655 (5)	3.606.4(9)
R_{int}	0.1031	0.0546	0.0812	0.0557	0.0637
$R_1(F_o > 4s(F_o))$	0.0272	0.0610	0.0582	0.0272	0.0366
$wR_2(\text{alle Reflexe})$	0.0698	0.2150	0.1938	0.0682	0.0998
Goof	0.098	1.186	1.076	1.142	1.162

Tab. 14: Ausgewählte kristallographische Daten von KCuLn₂S₆. Die Zellparameter a, b und c sind in Tab. 11 am Anfang des Kapitels gegenübergestellt. Vollständige kristallographische Daten sind den Messprotokollen im Anhang zu entnehmen.

5.3.5 RbCuLn₂S₆ (Ln = La-Eu)

5.3.5.1 RbCuLa₂S₆

Die Verbindung kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.4519(9) \text{ Å}$, $b = 11.041(2) \text{ Å}$, $c = 43.520(6) \text{ Å}$ in der orthorhombischen Raumgruppe

Fddd (IT. Nr.: 70). Die Verbindung ist isostrukturell mit KCuLa₂S₆ (Typ II) mit zwei kristallographisch unabhängigen La-Atomen, jeweils einem unabhängigen Rb- und Cu-Atom und drei unabhängigen S-Atomen. Das Rb-Atom besetzt die Wyckoff-Lage 16e. Die LaS₈-Polyeder unterscheiden sich durch die Art und Weise, wie die CuS₄-Tetraeder an die LaS₈-Polyeder gebunden sind. La(1)S₈ ist im Gegensatz zu La(2)S₈ mit einem CuS₄-Tetraeder über die obere Kante des Prismas verknüpft, La(2) ist in gleicher Position mit zwei CuS₄-Tetraedern über jeweils eine Ecke dieser Kante verbunden. Entsprechend sind die beiden LaS₈-Polyeder unterschiedlich verzerrt.

Die Kantenlängen der Grundflächen des Prismas im La(1)S₈-Polyeder (S(3)-S(2); s. Abb. 5.11) betragen 4.295 Å und 2.112(3) Å, wobei letzter Wert dem Abstand in der S₂²⁻-Einheit entspricht. Die Winkel von S(3)-S(2)-S(3) = 90.2° und S(2)-S(3)-S(2) = 89.06° weichen weniger als der isotypen Verbindung KCuLa₂S₆ vom idealen 90° Winkel ab. Die Verzerrung der Grundfläche belegt der Torsionswinkel S(3)-S(2)-S(3)-S(2) von 12.28°, der größer als der in der K-Verbindung (10.79°) ist. Der Abstand der S_o(1)-S_o(1)-Atome des Prismas beträgt 4.063 Å. Die Verzerrung des La(1)S₈-Polyeders wird durch zwei lange (La(1)-S(2) = 3.034(4) Å) und kurze La-S-Bindungen (La(1)-S(3) = 2.916(4) Å) aufgezeigt. Die längere Bindung wird damit wieder zu den S-Atomen ausgebildet, welche die Ecken zweier CuS₄-Tetraeder darstellen (Abb. 5.11). Die La-S-Bindungslänge zu den S_{ii}(1)-Atomen beträgt 2.932(2) Å, die zu den S_o(1)-Atomen 2.923(2) Å (s. Def. Abb. 5.10).

Die lange Kante des La(2)S₈-Polyeders hat eine Länge von 4.169 Å und ist damit kürzer als die vergleichbare im La(1)S₈-Polyeder, was für alle diskutierten Prismen, die nicht über die oberen Kante mit einem CuS₄-Tetraeder verknüpft sind, Gültigkeit besitzt. Die Winkel von 88.19° (S(3)-S(2)-S(3)) und 91.14° (S(2)-S(3)-S(2)) in der Grundfläche weichen im Vergleich zu dem La(2)S₈-Polyeder der K-Verbindung etwas weniger stark von 90° ab. Die Werte für die beiden langen La(2)-S(2)-Bindungen zur Grundfläche betragen 3.091(4) Å, für die beiden kurzen La(2)-S(3)-Bindungen 2.911(4) Å. Die längere Bindung wird wieder zu den S(2)-Atomen der verknüpften CuS₄-Tetraeder gefunden. Die La(2)-S-Bindungen zu den S_{ii}(1)-Atomen betragen 2.890(2) Å, die zu den S_o(1)-Atomen der oberen Prismenkante 2.958(2) Å. Der Abstand der S_o(1)-S_o(1)-Atome der Prismenkante beträgt 4.389 Å und ist deutlich länger als dieser Abstand im La(1)S₈-Polyeder (4.063 Å).

Die CuS_4 -Tetraeder sind mit S-Cu-S-Winkeln von $89.1(2)^\circ$ (S(2)-Cu-S(2)) bis $121.35(9)^\circ$ (S(1)-Cu-S(1)) sehr stark verzerrt. An nahezu idealen Tetraederwinkeln von $110.8^\circ(2)$ (S(1)-Cu-S(2)) und $110.4^\circ(2)$ (S(2)-Cu-S(1)) sind die S-Atome beteiligt, die mit den LaS_8 -Polyedern über eine von den $S_{ii}(1)$ - und $S_G(2)$ -Atomen ausgebildeten Kante verknüpft sind (vergl. Abb. 5.10).

Der durchschnittliche Cu-S-Abstand (2.37 \AA) entspricht der Summe der Ionenradien ($r(Cu^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(S^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

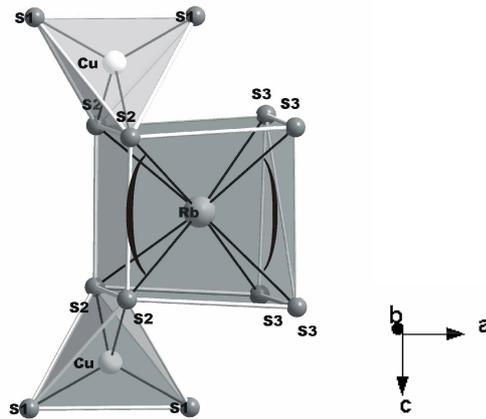


Abb. 5.20: Koordinationspolyeder der Rb-Atome in $RbCuLa_2S_6$.

Bei einer insgesamt moderaten Verzerrung sind die würfelförmigen Prismen um die Rb-Atome im Vergleich zu den Polyedern der K-Atome der Verbindungen des Typs I merklich stärker verzerrt. An die RbS_8 -Polyeder sind an zwei benachbarte Kanten einer Fläche des Prismas CuS_4 -Tetraeder gebunden (Abb. 5.20). An die gegenüberliegende Fläche sind keine CuS_4 -Tetraeder koordiniert. Die unterschiedliche Koordinationssphäre führt zu gestauchten ($S(3)$ - $S(3)$ - $S(2) = 85.69^\circ$ und 88.18°) und aufgeweiteten Winkeln ($S(3)$ - $S(2)$ - $S(2) = 92.67^\circ$ und 93.49°). Die Kantenverknüpfung der RbS_8 -Würfel mit CuS_4 -Tetraedern an eine gemeinsame Fläche des Polyeders führt zu kurzen S(2)-S(2) (4.032 \AA) und langen S(3)-S(3) (4.486 \AA) Abständen in Richtung [001]. Das unterscheidet den Typ II von dem Typ I, bei dem in gleicher Richtung die diagonale Verknüpfung der CuS_4 -Tetraeder an den KS_8 -Würfel zu gleichlangen S-S-Kanten führt. Im Typ II resultiert durch diese Verknüpfung auch ein größerer S(3)-Rb-S(3)- ($80.34(6)^\circ$) und kleinerer S(2)-Rb-S(2)-Winkel ($71.87(5)^\circ$).

Die Rb-S(3)-Abstände liegen zwischen $3.448(4) \text{ \AA}$ und $3.507(4) \text{ \AA}$, die Rb-S(2)-Abstände zwischen $3.443(2) \text{ \AA}$ und $3.428(4) \text{ \AA}$.

Der mittlere Rb-S-Abstand von 3.45 Å entspricht der Summe der Ionenradien ($r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ Å}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ Å}$) [49].

Ausgewählte kristallographische Daten finden sich in Tab. 16.

5.3.5.2 *RbCuCe₂S₆*

Die Verbindung ist isostrukturell zu KCuLa₂S₆ und RbCuLa₂S₆ und kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.4556(6) \text{ Å}$, $b = 10.9593(7) \text{ Å}$ und $c = 42.396(3) \text{ Å}$ in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd (Typ II).

Analog zur Diskussion von RbCuLa₂S₆ lassen sich auch hier zwei unterschiedliche CeS₈-Polyeder identifizieren, die als Folge der unterschiedlichen Verknüpfung mit den CuS₄-Tetraedern unterschiedlich stark verzerrt sind. Der Ce(1)S₈-Polyeder wird über die obere Kante des Prismas mit einem CuS₄-Tetraeder verknüpft, während der Ce(2)S₈-Polyeder mit zwei CuS₄-Tetraedern über jeweils eine Ecken der oberen Kante des Prismas verbunden ist (vergl. Abb. 5.10).

Die S_G(3)-S_G(2)-Kantenlängen der Grundfläche im Ce(1)S₈-Polyeder betragen 4.226 Å und 2.108(3) Å ((S(3)-S(2) der S₂²⁻-Einheit). Die Winkel von 88.57° (S(2)-S(3)-S(2)) und 90.63°(S(3)-S(2)-S(3)) zeigen eine moderate Verzerrung an. Die Verzerrung der Grundfläche (Torsionswinkel S(3)-S(2)-S(3)-S(2) = 13.52°) ist etwas größer als in der homologen La-Verbindung (12.28°). Der Abstand der beiden S_o-Atome des Prismas beträgt 4.045 Å und wieder weisen zwei lange (Ce(1)-S(2) = 3.008(2) Å) und kurze Bindungen (Ce(1)-S(3) = 2.886(2) Å) auf die Verzerrung hin. Wie zuvor wird die längere Ce(1)-S-Bindung zu den S_G(2)-Atomen, welche die Ecken der verknüpften CuS₄-Tetraeder bilden, gefunden. Die Länge der Bindungen zu den S_ü(1)-Atomen beträgt 2.903(2) Å, die zu den S_o(1)-Atomen 2.893(2) Å.

Die lange Kante der Grundfläche des Ce(2)S₈-Polyeders, der nicht mit dem CuS₄-Tetraeder über die obere Prismenkante verknüpft ist, hat eine Länge von 4.145 Å und ist wie bei den zuvor diskutierten Verbindungen kürzer als die vergleichbare im Ce(1)S₈-Polyeder. Die Winkel in der Grundfläche betragen 90.65°(S(2)-S(3)-S(2)) und 88.54° (S(3)-S(2)-S(3)) und sind unwesentlich stärker verzerrt als im Ce(1)S₈-Polyeder. Die zwei langen Ce(2)-S(2)-Bindungen betragen 3.064(2) Å, die beiden kurzen Ce(2)-S(3)-Abstände 2.882(2) Å, mit den längeren Bindungen zu den gleichzeitig an Cu gebundenen S_G(2)-Atomen. Die Bindung zu den S_ü(1)-Atomen beträgt 2.868(2) Å, die

zu den S₀-Atomen 2.925(2) Å. Der Abstand zwischen den S₀(1)-Atomen beträgt 4.311 Å und ist deutlich länger als im Ce(1)S₈-Polyeder. Im Vergleich zu der homologen La-Verbindung sind alle Winkel und Abstände kleiner und nur der Torsionswinkel der Grundfläche ist größer.

Die deutliche Abweichung von der idealen Tetraedersymmetrie der CuS₄-Polyeder wird an den S-Cu-S-Winkeln von 90.17(9)° bis 120.65(9)° klar. Die vier näherungsweise idealen Tetraederwinkel (110.55(6) (2x) und 110.38(6)°(2x)) sind geringfügig kleiner als in RbCuLa₂S₆.

Auch in dieser Verbindung entspricht der durchschnittliche Cu-S-Abstand (2.36 Å) der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

Zwei von den S(2)-Atomen entlang [010] gebildeten Kanten der gleichen RbS₈-Polyederfläche haben diese mit den CuS₄-Tetraedern gemeinsam und wie in der La-Verbindung werden entlang [001] kurze S(2)-S(2) (4.04 Å) und lange S(3)-S(3)-Abstände (4.538 Å) gefunden (Abb. 3.1). Durch diesen Verknüpfungsmodus resultieren wiederum gestauchten (S(3)-S(3)-S(2) = 87.56° und 85.64°) aufgeweitete Winkel (S(3)-S(2)-S(2) = 93.47° und 93.34°) (vergl. Abb. 5.20) und wird begleitet von einem S(3)-Rb-S(3)-Winkel von 81.84(5)° und dem im Vergleich dazu kleineren S(2)-Rb-S(2)-Winkel mit 72.38(5)°. Die Differenz zwischen diesen beiden Winkeln ist größer als in der La-Verbindung. Die Rb-S(3)-Abstände betragen 3.487(2) Å und 3.442(2) Å, die Rb-S(2)-Abstände 3.421(2) Å und 3.422(2) Å. Der mittlere Rb-S-Abstand steht mit 3.44 Å in sehr guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$). Ausgewählte kristallographische Daten finden sich in Tab. 16.

5.3.5.3 RbCuPr₂S₆

RbCuPr₂S₆ ist isostrukturell zu KCuLa₂S₆, RbCuLa₂S₆ und RbCuCe₂S₆ und kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.3045(8) \text{ \AA}$, $b = 10.907(2) \text{ \AA}$ $c = 43.377(5) \text{ \AA}$ in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd (Typ II).

Die Kantenlängen der Grundfläche im Pr(1)S₈-Polyeder betragen 4.027 Å und 2.110(2) Å für die S₂²⁻-Bindung. Die Abweichung von der idealen Geometrie der Grundfläche ist mit den Winkeln 88.65°(S(2)-S(3)-S(2)) und 90.41° (S(3)-S(2)-S(3)) gering. Der Torsionswinkel von 14.68° ist größer als in den isotypen homologen Verbindungen (Typ II; vergl. Tab. 20). Auch in der Pr-Verbindung werden zwei lange (3.008(4) Å =

Pr(1)-S_G(2)) und zwei kurze Bindungen (2.869(4) Å = Pr(1)-S_G(3)) beobachtet. Wieder wird die längere Bindung zu den beiden S-Atomen gefunden, welche die Ecken der mit dem Pr(1)S₈-Polyeder verknüpften CuS₄-Tetraeder bilden. Der Abstand der beiden S_o(1)-Atome beträgt 4.027 Å. Die Pr(1)-S-Bindungslänge zu den S_ü(1)-Atomen beträgt 2.892(2) Å, die zu den S_o(1)-Atomen 2.879(2) Å.

Die lange Kante der Grundfläche des Pr(2)S₈-Polyeders von 4.108 Å ist wie bei den homologen Verbindungen kürzer als die vergleichbare des Pr(1)S₈-Prismas. Die Winkel von 90.2° ((S(2)-S(3)-S(2)) und 88.83° (S(3)-S(2)-S(3)) sind unwesentlich kleiner als im Pr(1)S₈-Polyeder. Die zwei langen Pr(2)-S(2)-Bindungen betragen 3.054(4) Å, die beiden kurzen 2.867(4) Å. Auch hier werden die längeren Bindungen zu den S_G-Atomen ausgebildet, die gleichzeitig zu CuS₄-Tetraedern gehören. Die Pr(2)-S-Bindungen zu den S_ü(1)-Atomen beträgt 2.854(2) Å, die zu den S(1)_o-Atomen 2.901(2) Å. Der Abstand der beiden S(1)_o-Atome der Prismenkante beträgt 4.278 Å und ist deutlich länger als der im Pr(1)S₈-Polyeder.

Die Winkel im CuS₄-Tetraeder reichen von 89.79(6)° (S(2)-Cu-S(2)) bis 120.20(6)° (S(1)-Cu-S(1)). Wie in den anderen Verbindungen treten Winkel nahe 109.5° (110.35(12)° (S(19)-Cu-S(2)) und 111.01(12)° (S(1)-Cu-S(2)) auf. Wie in den bereits diskutierten Verbindungen ist der durchschnittliche Cu-S-Abstand (2.35 Å) nahezu identisch mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) [49].

Die Koordination der CuS₄-Tetraeder an die von den S(2)-Atomen gebildeten gegenüberliegenden Kanten der gleichen RbS₈-Polyederfläche (s. Abb. 5.20) führt entlang [001] wie in den isotypen Verbindungen zu einem kurzen S(2)-S(2)-Abstand (4.042 Å). Die S_G(3)-Atome sind nicht an Cu-Atome gebunden und der S(3)-S(3)-Abstand ist mit 4.582 Å deutlich länger. Die S(3)-S(2)-S(2)-Winkel von 94.11° und 93.33° und die S(2)-S(3)-S(3)-Winkel von 87.26° und 85.30° begleiten diese Verzerrung. Diese Verzerrung geht einher mit dem S(3)-Rb-S(3)-Winkel von 82.99(5)° und den im Vergleich dazu gestauchten S(2)-Rb-S(2)-Winkel von 72.55(5)°. Die Differenz zwischen diesen beiden Winkeln ist größer als in der La- und der Ce-Verbindung ($\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{La}) = 8.5^\circ$; $\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{Ce}) = 9.5^\circ$; $\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{Pr}) = 10.4^\circ$).

Die Rb-S(3)- (3.435(4) Å; 3.481(3) Å) und Rb-S(2)-Abstände (3.408(4) Å; 3.423(4) Å) als auch der mittlere Rb-S-Abstand (3.45 Å) sind normal und stehen in Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$).

5.3.5.4 $RbCuNd_2S_6$

Die Verbindung $RbCuNd_2S_6$ ist isostrukturell zu $KCuLa_2S_6$, $RbCuLa_2S_6$, $RbCuCe_2S_6$ und $RbCuPr_2S_6$. Sie kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.2485(7) \text{ \AA}$, $b = 10.8675(14) \text{ \AA}$, $c = 43.319(7) \text{ \AA}$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ (Typ II).

Die Kantenlängen der Grundflächen im $Nd(1)S_8$ -Polyeder betragen 4.18 \AA und für die Disulfideinheit $2.107(3) \text{ \AA}$. Die Winkel 87.98° ($S(2)$ - $S(3)$ - $S(2)$) und 90.99° ($S(3)$ - $S(2)$ - $S(3)$) deuten auf eine geringe Verzerrung hin. Der Torsionswinkel von 15.29° ist größer als in den homologen Verbindungen (Typ II), was mit den langen ($2.988(4) \text{ \AA} = Nd(1)$ - $S(2)$) und kurzen Bindungen ($2.858(4) \text{ \AA} = Nd(1)$ - $S(3)$) verknüpft ist, wobei die längere Bindung zu S_G -Atomen der Ecken der verknüpften CuS_4 -Tetraeder ausgebildet wird.

Die $Nd(1)$ - S -Bindung zu $S(1)_{\bar{u}}$ -Atomen beträgt $2.860(2) \text{ \AA}$ und zu den $S(1)_o$ -Atomen $2.881(2) \text{ \AA}$. Der Abstand der beiden $S(1)_o$ -Atome im Prisma beträgt 4.011 \AA (s. Def. Abb. 5.10).

Die lange Kante der Grundfläche des nicht von dem CuS_4 -Tetraeder über die obere Prismenkante verknüpften $Nd(2)S_8$ -Polyeders hat eine Länge von 4.088 \AA und ist wie bei den homologen Verbindungen kürzer als die vergleichbare im $Nd(1)S_8$ -Polyeder.

Die Winkel betragen 90.65° ($S(2)$ - $S(3)$ - $S(2)$) und 88.32° ($S(3)$ - $S(2)$ - $S(3)$) und sind damit etwas weniger verzerrt als im $Nd(1)S_8$ -Polyeder.

Die langen $Nd(2)$ - $S(2)$ -Bindungen zu den $S_G(2)$ -Atomen betragen $3.052(4) \text{ \AA}$, die beiden kurzen $2.846(4) \text{ \AA}$ mit den längeren Bindungen zu den an Cu -Atome gebundenen S_G -Atomen. Die Bindung zu den $S(1)_{\bar{u}}$ -Atomen beträgt $2.874(2) \text{ \AA}$, die zu den $S(1)_o$ -Atomen $2.844(2) \text{ \AA}$. Der Abstand der beiden $S(1)_o$ -Atome von 4.238 \AA ist deutlich länger als die im $Nd(1)S_8$ Polyeder (4.001 \AA).

Wie bei allen Verbindungen sind die CuS_4 -Tetraeder erheblich verzerrt ($119.8(2)^\circ$ ($S(1)$ - Cu - $S(1)$), $89.9(2)^\circ$ ($S(2)$ - Cu - $S(2)$), wobei auch hier vier Winkel nahe 109.5° ($110.81(14)^\circ$ ($S(1)$ - Cu - $S(2)$) und $110.75(14)^\circ$ ($S(1)$ - Cu - $S(2)$)) gefunden werden.

Für den durchschnittlichen Cu - S -Abstand ergibt sich 2.38 \AA , was der Summe der Ionenradien ($r(Cu^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(S^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$) entspricht.

Die gegenüberliegenden Kanten der gleichen RbS_8 -Polyederfläche entlang $[010]$ werden von $S(2)$ -Atomen gebildet und haben diese mit CuS_4 -Tetraedern gemeinsam (vergl. Abb. 5.20). Wie in den isotypen Verbindungen ist die $S(2)$ - $S(2)$ -Kante entlang $[001]$ kurz (4.048 \AA), während die $S(3)$ - $S(3)$ -Kante wesentlich länger ist (4.611 \AA). Die

dazugehörigen S(3)-S(2)-S(2)-Winkel betragen 93.9° und 93.89° und die S(2)-S(3)-S(3)-Winkel 87.25° und 84.97°. Die Verzerrung der RbS₈-Polyeder geht einher mit S(3)-Rb-S(3)-Winkeln von 83.72(5)° und den im Vergleich dazu gestauchten S(2)-Rb-S(2)-Winkel von 72.91(5)°. Die Differenz zwischen diesen beiden Winkel ist größer als in der La-, Ce- und der Pr-Verbindung (Δ_{S-Rb-S} (La) = 8.5°; Δ_{S-Rb-S} (Ce) = 9.5°; Δ_{S-Rb-S} (Pr) = 10.4°; Δ_{S-Rb-S} (Nd) = 10.8°).

Die Rb-S(3)- (3.427(3) Å; 3.481(3) Å) und Rb-S(2)-Abstände (3.407(4) Å; 3.405(4) Å), sowie der mittlere Rb-S-Abstand mit 3.43 Å entsprechen in etwa der Summe der Ionenradien ($r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$). Ausgewählte kristallographische Daten finden sich in Tab. 16.

5.3.5.5 *RbCuEu₂S₆*

Die Verbindung RbCuEu₂S₆ ist isostrukturell zu KCuLa₂S₆, RbCuLa₂S₆, RbCuCe₂S₆, RbCuPr₂S₆ und RbCuNd₂S₆. Sie kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.134(2) \text{ \AA}$, $b = 10.778(2) \text{ \AA}$, $c = 43.2728(9) \text{ \AA}$ in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd (Typ II).

Die Kantenlängen der Grundfläche im Eu(1)S₈-Polyeder betragen 4.106 Å, sowie 2.097(4) Å für die Disulfideinheit. Die Winkel in der Grundfläche (87.23°(S(2)-S(3)-S(2)) und 91.47° (S(3)-S(2)-S(3)) weisen auf eine geringe Abweichung von dem idealen 90°-Wert hin. Der Torsionswinkel von 17.08° zeigt eine Verzerrung der Grundfläche an, die größer als in den homologen Verbindungen (Typ II) der größeren Lanthanoide ist. Es werden lange (2.959(2) Å = Eu(1)-S(2)) und kurze Bindungen (2.824(2) Å = Eu(1)-S(3)) zu den S_G-Atomen beobachtet. Die längere Bindung wird zu den an Cu-Atome gebundenen S_G(2)-Atomen gefunden. Der Abstand der beiden S(1)_o-Atome beträgt 3.983 Å. Die Eu-S-Bindung zu den S(1)_ü-Atomen beträgt 2.853(2) Å, die zu den S(1)_o-Atomen 2.820(2) Å (s. Def. Abb. 5.10).

Die Kantenlänge der Grundfläche des Eu(2)S₈-Polyeders ist mit 4.053 Å wie bei den homologen Verbindungen kürzer als die vergleichbare des Eu(1)S₈-Polyeders, der mit einem CuS₄-Tetraeder über die obere Prismenkante verknüpft ist. Davon begleitet wird wieder im Vergleich mit dem Eu(1)S₈-Polyeder ein deutlich längerer Abstand der beiden S(1)_o-Atome mit 4.151 Å.

Die Winkel in der Grundfläche betragen 90.45° (S(2)-S(3)-S(2)) und 88.23° (S(3)-S(2)-S(3)) und sind damit etwas weniger verzerrt als die im Eu(1)S₈-Polyeder.

Die zwei langen Eu(2)-S(2)-Bindungen betragen 3.034(2) Å (S-Atome, die an Cu gebunden sind), die beiden kurzen Eu(2)-S(3)-Bindungen 2.810(2) Å. Für den Eu(2)-S(1)_ü-Abstand wird 2.822(2) Å, für den Eu(2)-S(1)_o-Abstand 2.824(2) Å beobachtet. In Tab. 15 sind ausgewählte Abstände und Winkel gegenübergestellt.

RbCuLn ₂ S ₆	La(1)	Ce(1)	Pr(1)	Nd(1)	Eu(1)
S _G (1)-S _G (2) [Å]	4.296	4.226	4.214	4.18	4.106
S _G (1)-S _G (2) (S ₂ ²⁻) [Å]	2.112	2.108	2.11	2.107	2.097
S _G (2)-S _G (3)-S _G (2) [°]	89.06	88.57	88.65	87.98	87.23
S _G (3)-S _G (2)-S _G (3) [°]	90.02	90.36	90.41	90.99	91.47
Torsionswinkel S _G [°]	12.28	13.52	14.68	15.29	17.08
Ln-S _G (2) (S _{Cu})	3.034	3.008	3.008	2.988	2.959
Ln-S _G (2)	2.961	2.886	2.869	2.858	2.824
Ln-S _ü (3) [Å]	2.932	2.903	2.892	2.881	2.853
Ln-S _o (3) [Å]	2.922	2.892	2.879	2.860	2.82
S _o (3)-S _o (3) [Å]	4.063	4.045	4.027	4.011	3.983
RbCuLn ₂ S ₆	La(2)	Ce(2)	Pr(2)	Nd(2)	Eu(2)
S _G (1)-S _G (2) [Å]	4.169	4.154	4.108	4.088	4.053
S _G (2)-S _G (3)-S _G (2) [°]	91.14	90.65	90.2	90.65	90.45
S _G (3)-S _G (2)-S _G (3) [°]	88.19	88.54	88.83	88.32	88.23
Ln-S _G (2) (S _{Cu})	3.091	3.064	3.054	3.052	3.034
Ln-S _G (2)	2.89	2.882	2.867	2.846	2.81
Ln-S _ü (3) [Å]	2.89	2.868	2.854	2.844	2.822
Ln-S _o (3) [Å]	2.958	2.925	2.901	2.874	2.824
S _o (3)-S _o (3) [Å]	4.389	4.311	4.278	4.238	4.151

Tab. 15: Abstände und Winkel in RbCuLn₂S₆ (Ln = La - Nd, Eu). Die Standardabweichungen der Ln-S-Abstände sind den Messprotokollen zu entnehmen.

In den CuS₄-Tetraedern wird das gleiche Verzerrungsmuster wie bei den isotypen Verbindungen gefunden (118.4(2)° (S(1)-Cu-S(1)), 90.9(3)° (S(2)-Cu-S(2)); nahe 109.5°: 110.74(6)° und 111.38(6)° (S(1)-Cu-S(2)) und der durchschnittliche Cu-S-

Abstand (2.34 Å) steht in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60 \text{ Å}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ Å}$).

Wie in den isotypen Verbindungen werden im RbS₈-Polyeder entlang [001] kurze S(2)-S(2)- (4.074 Å) und lange S(3)-S(3)-Kanten (4.699 Å) beobachtet. Die Divergenz der S(3)-S(2)-S(2)-Winkel von 94.82° und 93.95°, sowie die S(2)-S(3)-S(3)-Winkel von 84.59° und 86.63° (vergl. Abb. 5.20) ist denen der Isotypen vergleichbar. Die Rb-S(3)-Abstände streuen von 3.427(2) Å bis 3.475(2) Å, die Rb-S(2)-Abstände von 3.388(2) Å bis 3.409(2) Å. Der S(3)-Rb-S(3)-Winkel beträgt 85.81(6)° und der im Vergleich dazu gestauchte S(2)-Rb-S(2) Winkel 72.72(5)°. Die Differenz zwischen diesen beiden Winkeln ist größer als in der La-, Ce-, Pr- und der Nd-Verbindung ($\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{La}) = 8.5^\circ$; $\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{Ce}) = 9.5^\circ$; $\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{Pr}) = 10.4^\circ$; $\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{Nd}) = 10.8^\circ$; $\Delta_{\text{S-Rb-S}}(\text{Eu}) = 13.9^\circ$).

Der mittlere Rb-S Abstand (3.54 Å) entspricht der Summe der Ionenradien ($r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ Å}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ Å}$). Ausgewählte kristallographische Daten finden sich in Tab. 16.

5.3.6 RbCuTb₂S₆

Die Verbindung kristallisiert mit 8 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.0502(14) \text{ Å}$, $b = 10.7157(10) \text{ Å}$ und $c = 21.6358(4) \text{ Å}$ in der orthorhombischen Raumgruppe Cmmm (IT. Nr.: 65) mit drei kristallographisch unabhängigen Tb-Atomen, zwei Cu-Atomen, zwei Rb-Atomen und fünf S-Atomen.

Bis auf das S(4)-Atom liegen alle Atome auf speziellen Lagen. Die Cu(2)-Lage ist halb besetzt, während die Cu(1)-Lage voll besetzt ist. Wie in KCuPr₂S₆ und KCuNd₂S₆ ist das Kupfer teilweise geordnet. Die kristallographisch unabhängigen Atome sind in den Doppelschichten in der Weise angeordnet, dass die Cu(1)- und Tb(2)-Atome die Schicht (A) und die Tb(1)-, Tb(3)- und Cu(2)-Atome Schicht (B) ausbilden (Abb. 5.21). Die Schichtabfolge der Doppelschichten ist AB/BA/AB. Die Rb(1)-Atome sind zwischen den BA/AB, die Rb(2)-Atome zwischen den AB/BA angeordnet.

Wie in den Verbindungen, die in der Raumgruppe Fddd Typ II kristallisieren, koordinieren die Cu(1)-Atome an die von S-Atomen gebildeten gegenüberliegenden Kanten der gleichen Rb(1)S₈-Polyederfläche (Abb. 5.22, oben rechts). Von den möglichen Tetraederplätzen ist jeder zweite Cu(1)-Tetraederplatz geordnet mit Cu-Atomen besetzt (Abb. 5.22, oben Mitte).

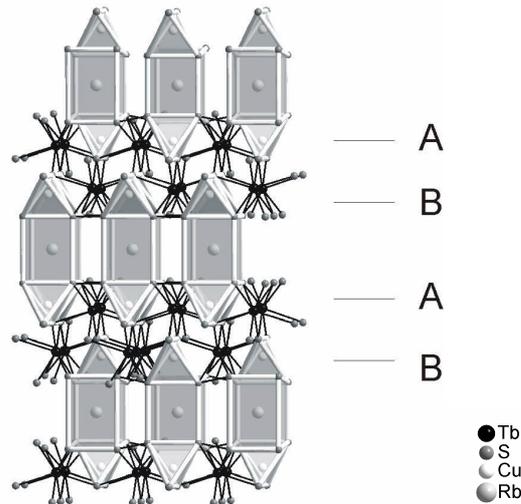


Abb. 5.21: Kristallstruktur von $RbCuTb_2S_6$ mit Blick entlang $[100]$.

Die Anordnung der CuS_4 -Tetraeder und die der TbS_8 -Polyeder in Bezug auf die RbS_8 -Polyeder ist in Abb. 5.22 (oben und unten links) dargestellt, die Verknüpfung der TbS_8 -Koordinationspolyeder in Abb. 5.23.

Da die $Cu(2)$ -Position nur zur Hälfte besetzt ist, sind die $Rb(2)S_8$ -Polyeders statistisch von den $Cu(2)S_4$ -Tetraedern umgeben. Die beiden zweifach überkappten TbS_8 -Prismen der beiden Einzelschichten A und B sind unterschiedlich stark verzerrt.

Der $Tb(2)S_8$ -Polyeder ist mit zwei $Cu(1)S_4$ -Tetraedern über zwei $S(5)$ -Atome der Grundfläche und den beiden $S(3)_i$ -Atomen über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. 5.23). Mit dem $Cu(2)S_4$ -Tetraeder hat der $Tb(2)S_8$ -Polyeder die obere $S_o(2)$ - $S_o(2)$ -Kante des Prismas gemeinsam. Die Grundfläche des $Pr(2)S_8$ -Polyeders wird von $S(1)$ - $S(5)$ - $S(1)$ - $S(5)$ gebildet, die Kantenlängen betragen 4.047 \AA und $2.114(5) \text{ \AA}$ für die S_2^{2-} -Einheit. Die Abweichung von dem idealen 90° -Wert ist mit $88.13^\circ(S(5)-S(1)-S(5))$ und $89.52^\circ(S(1)-S(5)-S(1))$ gering. Allerdings weist der Torsionswinkel von 22.75° auf eine sehr starke Verzerrung der Ebene hin.

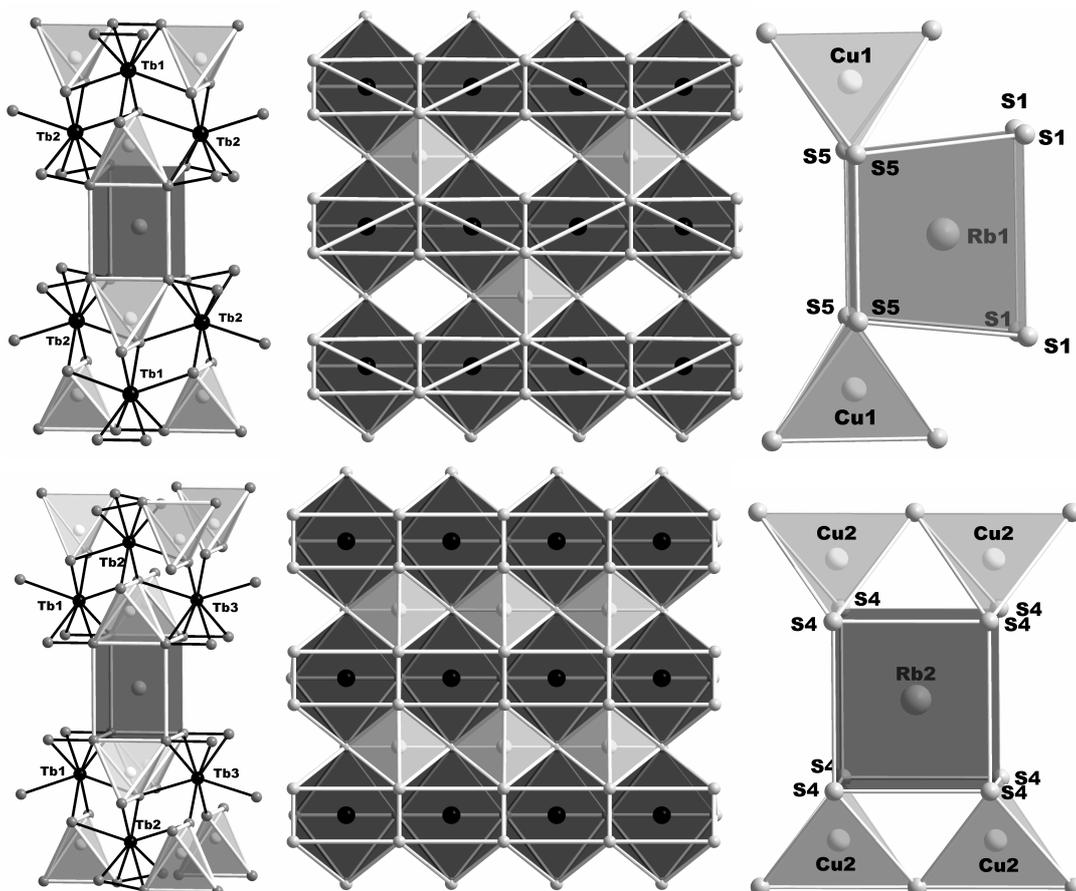


Abb. 5.22: Die Anordnungen der Rb-, Tb- und Cu-Koordinationspolyeder. Oben: Koordination der Tb(2)S₈- und CuS₄-Polyeder an die RbS₈-Polyeder mit Blick entlang [100] (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes entlang [001] (Mitte); Koordination der Cu(1)S₄-Tetraeder an den Rb(1)S₈-Polyeder (rechts); Unten: analoge Darstellung für Tb(1)S₈ und Tb(3)S₈.

Dieser Wert ist größer als in auf diese Art koordinierten Ln(1)S₈-Polyedern in den Rb-Verbindungen der größeren Lanthanoide, die in der Raumgruppe Fddd Typ II kristallisieren.

Die ausgeprägte Verzerrung wird auch an den langen (Tb(2)-S(5) = 3.016(3) Å) und kurzen Bindungen (Tb(2)-S(1) = 2.774(2) Å) deutlich, deren Differenz (0.24 Å) größer ist als bei den bisher diskutierten Verbindungen ($\Delta Ln(1)-S_{G(lang)}-\Delta Ln(1)-S_{G(kurz)} = 0.13$ Å (La); 0.18 Å (Ce); 0.19 Å (Pr); 0.21 Å (Nd); 0.22 Å (Eu)). Wie bei allen Verbindungen wird die längere Bindung zu den S_G-Atomen (hier S(5)) gefunden, welche die Ecken der CuS₄-Tetraeder bilden. Der Abstand der S_o(2)-Atome beträgt 4.025 Å, der Tb(2)-S_ü(3)-Abstand 2.817(2) Å und der Tb(2)-S_o(2)-Abstand 2.789(2) Å.

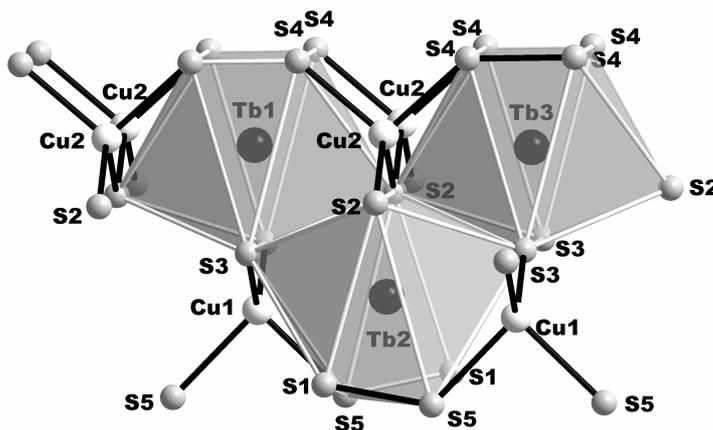


Abb. 5.23: Darstellung der Tb(1)-, Tb(2)- und Tb(3)-Koordinationspolyeder.

Die Tb(1) S_8 -Polyeder sind über die S(3)-Atome mit den Cu(1) S_4 -Tetraedern verknüpft. Die Grundfläche wird von den S(4)-Atomen gebildet und ist nicht verzerrt. Die vier Tb(1)-S(4)-Bindungen sind mit einer Länge von 2.861(4) Å äquivalent.

Die lange Kante der Grundfläche von 4.054 Å ist geringfügig länger als im Tb(2) S_8 -Polyeder, während der Wert für die kurze Kante 2.070(7) Å beträgt (S_2^{2-} Einheit). Die von den $S_o(3)$ -Atomen gebildete Kante des Prismas hat eine Länge von 3.922 Å und ist kürzer als die vergleichbare (S(2)-S(2)) im Tb(2) S_8 -Polyeder. In allen Verbindungen wird beobachtet, dass dieser Abstand kürzer ist, wenn ein CuS_4 -Tetraeder über diese Kante verbunden ist. Ein Grund für den kürzeren $S_o(3)$ - $S_o(3)$ -Abstand im Tb(1) S_8 -Polyeder im Vergleich zu dem $S_o(2)$ - $S_o(2)$ -Abstand im Tb(2) S_8 -Polyeder könnte daher sein, dass die Tb(1) S_8 -Polyeder mit den Cu(1) S_4 -Tetraedern der voll besetzten Cu-Lage, während die Tb(2) S_8 -Polyeder mit den Cu(2) S_4 -Tetraedern der halb besetzten Cu-Lage über diese Kante verknüpft sind. Die Tb(1)-S-Bindung zu den $S_{ii}(2)$ -Atomen beträgt 2.843(3) Å, die zu den $S_o(3)$ -Atomen 2.802(4) Å.

In den Tb(3) S_8 -Polyedern bilden die $S_o(3)$ -Atome die Ecken zweier angrenzender Cu(1) S_4 -Tetraeder. Die aus den S(4)-Atomen gebildete Grundfläche ist wie in den Tb(1) S_8 -Polyedern, mit denen die Tb(3) S_8 -Polyeder alternierend über die gemeinsamen trigonalen Flächen der Prismen entlang [100] verknüpft sind, nicht verzerrt und wie in Tb(1) S_8 werden vier äquivalente Tb(3)-S(4)-Bindungen (2.911(4) Å) beobachtet. Die von S(4)-Atomen gebildeten langen Kanten der Grundfläche (3.995 Å) sind wie bei allen nicht mit CuS_4 -Tetraedern über die obere Prismenkante verknüpften LnS_8 -Polyedern kürzer als die vergleichbaren in den LnS_8 -Polyedern (S(4)-S(4) im Tb(1) S_8 -

Polyeder = 4.054 Å), die in gleicher Position mit CuS₄-Tetraedern verbunden sind. Entsprechend ist der Abstand der S_o(3)-Atome länger (4.128 Å) als im Tb(1)S₈-Polyeder (3.922 Å). Die Tb(3)-S-Abstände zu den S_ü(2)-Atomen betragen 2.800(3) Å, die zu den S_o(3)-Atomen 2.798(4) Å.

Die Cu(1)S₄-Tetraeder sind weniger verzerrt als die CuS₄-Tetraeder in den Verbindungen, welche in der Raumgruppe Fddd Typ II kristallisieren. Im Cu(1)S₄-Tetraeder werden vier S(3)-Cu(1)-S(5)-Winkel nahe 109.5° gefunden (111.69(8)°). Die beiden stark Winkel betragen 117.2(2)° (S(3)-Cu(1)-S(3)) und 89.7(2)° (S(5)-Cu(1)-S(5)) und sind etwas weniger verzerrt als in den Verbindungen der leichteren homologen Lanthanoide. An den kleinsten Winkeln sind die S(5)-Atome beteiligt, welche die nicht mit dem Tb(2)S₈-Polyeder verknüpften Kanten des CuS₄-Tetraeders bilden.

Der Cu(2)S₄-Tetraeder ist deutlich weniger stark verzerrt, was an den Winkeln von 97.1(2)° (S(4)-Cu(2)-S(4)) und 117.5(3)° (S(2)-Cu(2)-S(2)) abgelesen werden kann. Die anderen Winkel betragen 109.67(13)° und 110.51(12)° (S(4)-Cu(2)-S(2)).

Der Rb(1)S₈-Würfel ist erheblich verzerrt, wie die S(5)-S(5)- und S(1)-S(1)-Abstände (Abb. 5.22, oben rechts) belegen. Die Differenz dieser Abstände mit fast 1 Å (3.990 Å für S(5)-S(5) und 4.828 Å für S(1)-S(1)) ist im Vergleich zu den anderen bereits vorgestellten RbS₈-Polyedern sehr groß. Entsprechend stark streuen auch die Winkel S(1)-S(5)-S(5) mit 95.94° und S(5)-S(1)-S(1) mit 84.06° (vergl. Abb. 5.20).

Bezüglich der Rb(1)-S-Abstände liegt eine größere Regelmäßigkeit vor. Vier Rb(1)-S(5)-Abstände betragen 3.385(3) Å und vier Rb(1)-S(1)-Abstände 3.450(3) Å. Die kurzen Bindungen werden zu den an Cu(1) gebundenen S(5)-Atomen ausgebildet.

Alle S(4)-S(4)-Kanten des Rb(2)S₈-Würfels entlang [001], also entlang der Stapelrichtung, haben mit 4.427 Å die gleiche Länge. Auch die vier S(4)-S(4)-Abstände entlang [010] sind mit 4.054 Å gleich lang. Die ideale Geometrie des Rb(2)S₈-Polyeders wird aber durch die über Kanten verknüpften Tb(1)S₈- und Tb(3)S₈-Polyeder gestört, welche unterschiedliche Kantenlängen entlang [100] besitzen (Abb. 5.22, unten links). Ausgewählte kristallographische Daten finden sich in Tab. 16.

5.3.7 $\text{RbCuHo}_2\text{S}_6$

$\text{RbCuHo}_2\text{S}_6$ ist isostrukturell zu $\text{RbCuGd}_2\text{S}_6$ [96]. Die Verbindung kristallisiert mit 4 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 6.6471(7) \text{ \AA}$, $b = 21.597(2) \text{ \AA}$ und $c = 6.672(1) \text{ \AA}$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (IT. Nr.: 12). Die aus den zweifach überkappten HoS_8 -Prismen und CuS_4 -Tetraedern gebildeten Doppelschichten verlaufen in der a, c -Ebene.

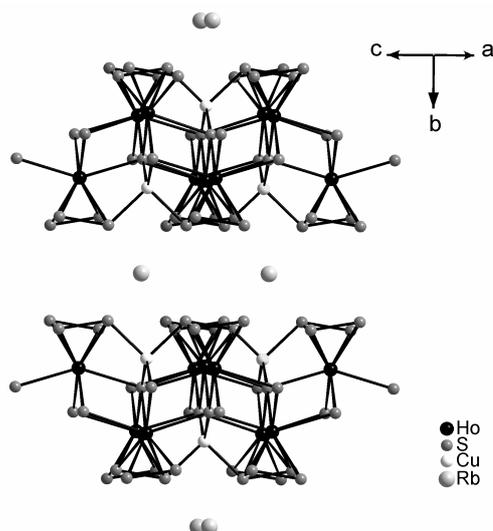
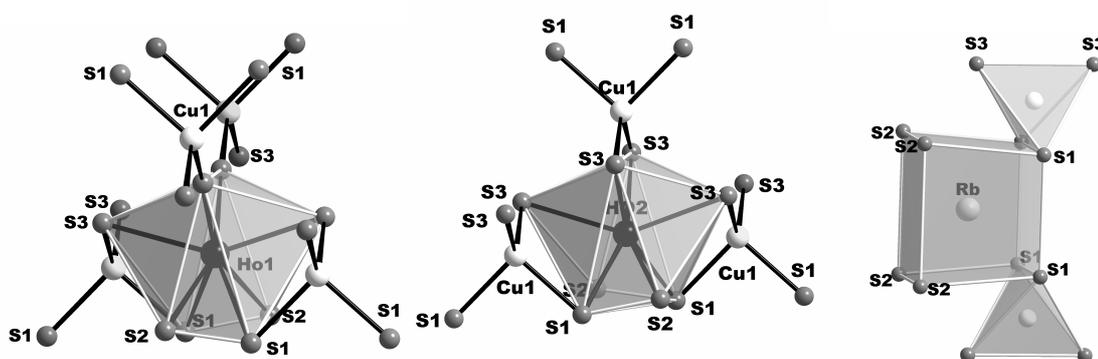
In der Struktur werden zwei kristallographisch unabhängige Ho-Atome, je ein Cu- und ein Rb-Atom und drei S-Atome gefunden. Die Cu-Lage ist voll besetzt. Mit Ausnahme der S-Atome liegen alle Atome auf speziellen Lagen. Die Elementarzelle, die HoS_8 - und RbS_8 -Koordinationspolyeder sind in Abb. 5.25 dargestellt.

Die Rb-Atome werden in der gleichen Weise von den CuS_4 -Tetraedern koordiniert wie in den Verbindungen, die in der Raumgruppe $Fddd$ (Typ II) kristallisieren. Auch die asymmetrische Einheit setzt sich aus der gleichen Anzahl von Atomen zusammen.

Der $\text{Ho}(2)\text{S}_8$ -Polyeder ist über die obere Kante mit einem CuS_4 -Tetraeder verknüpft, während der $\text{Ho}(1)\text{S}_8$ -Polyeder in gleicher Position mit zwei CuS_4 -Tetraedern über Ecken verbunden ist (Abb. 5.25 rechts). Diese unterschiedliche Koordination der HoS_8 -Prismen führt wie in den anderen Verbindungen zu unterschiedlich ausgeprägten Verzerrungen.

Die lange Kante der aus $\text{S}(1)\text{-S}(2)\text{-S}(1)\text{-S}(2)$ gebildeten Grundfläche des Prismas des $\text{Ho}(2)\text{S}_8$ -Polyeders hat eine Länge von 3.993 \AA , die kurze, welche von der S_2^{2-} -Einheit gebildet wird, eine Länge von $2.093(4) \text{ \AA}$ (s. Def. Abb. 5.10). Die beiden $\text{S}_o(3)$ -Atome sind 3.926 \AA voneinander entfernt. Die Differenz zwischen den entlang $[101]$ verlaufenden oberen und unteren Kanten des Prismas ist deutlich kleiner als bei den anderen Verbindungen mit gleicher Koordination der CuS_4 -Tetraeder an den RbS_8 -Polyeder.

Die Winkel weichen mit 93.21° ($\text{S}(2)\text{-S}(1)\text{-S}(2)$) und 85.1° ($\text{S}(1)\text{-S}(2)\text{-S}(1)$) recht deutlich von 90° ab. Die Verzerrung der Ebene ist mit 19.28° für den Torsionswinkel sehr groß und wird von langen $\text{Ho}(2)\text{-S}_G(1)$ - ($2.905(2) \text{ \AA}$) und den kurzen $\text{Ho}(2)\text{-S}_G(1)$ - Bindungen ($2.792(2) \text{ \AA}$) begleitet.

Abb. 5.24: Struktur von $RbCuHo_2S_6$.Abb. 5.25: Anordnung der HoS_8 -, CuS_4 - und KS_8 - Koordinationspolyeder.

Die längeren Bindungen werden wiederum zu den $S_G(1)$ -Atomen ausgebildet, welche die Ecken der verknüpften CuS_4 -Tetraeder darstellen. Die $Ho(2)$ -S-Bindungen zu den $S_{ii}(3)$ -Atomen sind $2.816(2)$ Å lang, die zu den $S_o(3)$ -Atomen betragen $2.773(2)$ Å. Die Kantenlänge der Grundfläche des $Ho(1)S_8$ -Polyeders von 4.015 Å ist größer als die vergleichbare im $Ho(2)S_8$ -Polyeder (3.993 Å).

Die $S_o(3)$ -Atome sind 4.051 Å voneinander entfernt. Dieser Wert ist wie erwartet im $Ho(1)S_8$ -Polyeder größer als im $Ho(2)S_8$ -Polyeder. Die Winkel betragen 86.19° ($S(2)$ - $S(1)$ - $S(2)$) und 92.13° ($S(1)$ - $S(2)$ - $S(1)$) und weichen wie im $Ho(2)S_8$ -Polyeder recht deutlich von der idealen Geometrie ab.

Für die langen $Ho(1)$ - $S_G(1)$ -Bindungen wird ein Wert von $3.060(3)$ Å, für die kurzen $Ho(1)$ - $S_G(2)$ -Abstände $2.763(2)$ Å gefunden. Die längeren Bindungen werden zu den

S_G(2)-Atomen der verknüpften CuS₄-Tetraeder ausgebildet. Die Abstände zu den S_{ii}(3)-Atomen betragen 2.787(2) Å, die zu den S_o(3)-Atomen 2.752(3) Å.

Die S-Cu-S-Winkel im CuS₄-Tetraeder von 115.8(2)° (S(1)-Cu-S(1)), 92.0(2)° (S(2)-Cu-S(2)), 110.33(8)° und 113.00(8)° (S(1)-Cu-S(2)) weisen auf eine signifikant geringere Verzerrung als bei den anderen Verbindungen hin. Der durchschnittliche Cu-S-Abstand von 2.31 Å entspricht der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$).

Die RbS₈-Wüfel haben auf der gleichen Seite einer Würfelfläche eine gemeinsame Kante mit den CuS₄-Tetraedern. Dieser Verknüpfungsmodus führt wiederum zu kurzen S(1)-S(1) (4.083 Å) und langen Kanten S(3)-S(3) (4.785 Å) entlang [010] (Abb. 5.25). Neben diesen unterschiedlichen Kantenlängen belegen die eingeschlossenen Winkel 84.99° und 84.96° (S(1)-S(2)-S(2)) und 95.01° und 95.04° (S(1)-S(1)-S(2)) die Verzerrung des Würfels. Der mittlere Rb-S-Abstand (3.41 Å) ist wie bei den anderen Verbindungen nahezu identisch mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Rb}^+) = 1.61 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$).

In Tab. 16 sind kristallographische Daten der diskutierten Rb-Verbindungen gegenübergestellt. Vollständige kristallographische Daten sind den Messprotokollen im Anhang zu entnehmen.

	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Tb	Ho
V [Å ³]	4061.2(9)	3971.4(4)	3928.8(8)	3883.1(9)	3794(2)	1866.5(5)	918.8(2)
R _{int}	0.0386	0.0344	0.0370	0.0324	0.0900	0.0342	0.0398
R ₁ (F _o >4s(F _o))	0.0344	0.0383	0.0224	0.0285	0.0482	0.0388	0.0428
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0880	0.1331	0.0581	0.0907	0.1517	0.0887	0.1236
Goof	1.043	1.075	0.984	1.043	1.038	1.128	1.085

Tab. 16: Ausgewählte kristallographische Daten für RbCuLn₂S₆.

5.3.8 CsCuLn₂S₆ (La = La, Sm)

5.3.8.1 CsCuLa₂S₆

CsCuLa₂S₆ ist isostrukturell zu KCuLa₂S₆, RbCuLa₂S₆, RbCuCe₂S₆, RbCuPr₂S₆, RbCuNd₂S₆, RbCuSm₂S₆ und RbCuEu₂S₆ (Tab. 11). Die Verbindung kristallisiert mit

16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.4914(9)$ Å, $b = 11.077(2)$ Å und $c = 44.945(6)$ Å in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd (Typ II).

Für die langen Kanten der Grundfläche in dem La(1)S₈-Polyeder wird ein Wert von 4.324 Å beobachtet, die kurze Kante, die durch die Disulfideinheit gebildet wird, ist 2.114(2) Å lang. Die Winkel in der Grundfläche weichen mit 90.77° (S(3)-S(2)-S(3)) und 88.47° (S(2)-S(3)-S(2)) nur wenig von 90° ab. Die Verzerrung der Grundfläche aus der Ebene ist mit 13.38° größer als die in RbCuLa₂S₆ (12.28°) und die in KCuLa₂S₆ (10.78°). Dies ist ein Hinweis darauf, dass mit zunehmendem Radius des Alkalimetallkations die Planarität deutlich geringer wird. Mit der Verzerrung verbunden sind die langen La(1)-S(2)-Bindungen von 3.036(5) Å und die beiden kurzen La(1)-S(3)-Abstände von 2.921(5) Å. Wie bei allen anderen Verbindungen sind an den langen La(1)-S(2)-Abständen die S-Atome beteiligt, die zu den über Ecken verknüpften CuS₄-Tetraedern gehören. Die beiden S_o-Atome sind 4.069 Å voneinander separiert (s. Def. Abb. 5.10). Die La(1)-S_ü-Bindung beträgt 2.944(3) Å, die La(1)-S_o(1)-Bindung 2.922(2) Å. In dem La(2)S₈-Polyeder beträgt der Wert für die lange Kante der Grundfläche 4.182 Å und ist damit um 0.142 Å kürzer als im La(1)S₈-Polyeder. Dagegen ist im Vergleich der Abstand der beiden S(1)-Atome der oberen Kante des Prismas im La(1)S₈-Polyeder mit 4.423 Å deutlich länger.

Die Winkel in der Grundfläche von 88.0° (S(3)-S(2)-S(3)) und 91.21° (S(2)-S(3)-S(2)) weichen etwas stärker als die im La(1)S₈-Polyeder vom idealen Winkel von 90° ab.

Die zwei langen La-S(2)-Abstände betragen 3.101(5) Å, die beiden kürzeren 2.905(4) Å. Die längeren Bindungen werden zu den S(2)-Atomen der verknüpften CuS₄-Tetraedern ausgebildet. Für die La(2)-S_ü-Bindung wird ein Wert von 2.892(2) Å gefunden, der La(2)-S_o-Abstand beträgt 2.963(2) Å.

Die Verzerrung der CuS₄-Tetraeder ist mit den Winkeln 90.23(7)° (S(2)-Cu-S(2)) bis 120.92(7)° (S(1)-Cu-S(1)) und den nahezu idealen Tetraederwinkeln 110.0(2)° und 110.7(2)° (S(1)-Cu-S(2)) vergleichbar mit denjenigen der isotypen Verbindungen. Auch der durchschnittliche Cu-S-Abstand von 2.38 Å ist sehr ähnlich und wiederum in guter Übereinstimmung mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cu}^+) = 0.60$ Å; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84$ Å).

Auch für die CsS₈-Würfel ergibt sich ein ähnliches Bild wie in den isotypen Verbindungen (vergl. Abb. 5.20). Die Koordination der CuS₄-Tetraeder an die von S(2)-Atomen gebildeten gegenüberliegenden Kanten der gleichen CsS₈-Polyederfläche führt entlang [001] zu kurzen S(2)-S(2)- (4.398 Å) und langen S(3)-S(3)-Abständen (4.893

Å). Die Winkel betragen 93.01° und 93.64 Å (S(3)-S(2)-S(2)) und 85.3° und 88.05°. Sie werden begleitet von dem stumpfen S(2)-Cs-S(2) Winkel von 76.18(4)° und dem aufgeweiteten S(3)-Cs-S(3)-Winkel von 85.21(4)°.

Die Cs-S(3)-Abstände streuen von 3.58(4) Å bis 3.648(3) Å und, die Cs-S(2)-Abstände betragen 3.558(4) Å und 3.571(4)Å. Der mittlere Cs-S-Abstand von 3.59 Å entspricht der Summe der Ionenradien ($r(\text{Cs}^+) = 1.74 \text{ Å}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ Å}$).

5.3.8.2 CsCuSm₂S₆

CsCuSm₂S₆ ist isostrukturell zu KCuLa₂S₆, RbCuLa₂S₆, RbCuCe₂S₆, RbCuPr₂S₆, RbCuNd₂S₆, RbCuSm₂S₆, RbCuEu₂S₆ und CsCuSm₂S₆ (Tab. 11). Die Verbindung kristallisiert mit 16 Formeleinheiten und den Zellkonstanten $a = 8.202(2) \text{ Å}$, $b = 10.828(2) \text{ Å}$ und $c = 44.706(4) \text{ Å}$ in der orthorhombischen Raumgruppe Fddd (Typ II).

Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel für die La- und die Sm-Verbindung sind in Tab. 17 aufgelistet. In Tab. 18 sind kristallographische Daten der beiden Verbindungen aufgeführt.

In der Grundfläche des Sm(1)S₈-Polyeders betragen die Werte für die langen und kurzen Kanten 4.148 Å und 2.105(2) Å. Die Winkel weichen mit 91.97° (S(3)-S(2)-S(3)) und 86.46° (S(2)-S(3)-S(2)) deutlicher von 90° ab als in der homologen La-Verbindung. Die Verzerrung der Grundfläche aus der Ebene ist mit 18.92° ebenfalls deutlich größer. Die damit verbundenen langen Sm(1)-S(2)- und kurzen Sm(1)-S(3)-Bindungen betragen 2.970(2) Å und 2.833(2) Å. Die S_o(1)-Atome sind 3.990 Å voneinander entfernt. Der Sm(1)-S_o-Abstand beträgt 2.830(2) Å, der Sm(1)-S_{ii}-Abstand 2.863(2) Å.

Die lange Kante des Sm(2)S₈-Polyeders hat eine Länge von 4.084 Å. Im Vergleich zum Sm(1)S₈-Polyeder ist der Abstand der S_o(1)-Atome mit 4.121 Å länger.

Die Winkel der Grundfläche betragen 90.51° (S(2)-S(3)-S(2)) und 87.88° (S(3)-S(2)-S(3)). Für die langen Sm(2)-S(2)-Bindungen wird ein Wert von 3.062(2) Å, für die beiden kürzeren 2.811(2) Å gefunden. Der Sm(2)-S_{ii}(1)-Abstand beträgt 2.830(2) Å, der zu den S_o(1)-Atomen 2.843(2) Å.

Die Verzerrung der CuS₄-Tetraeder ist mit den S-Cu-S-Winkeln von 91.75(8)° (S(2)-Cu-S(2)) bis 118.07(8)° (S(1)-Cu-S(1)) und Winkeln nahe 109.5° (110.45(6)° und 111.44(6)°, S(1)-Cu-S(2)) mit denen der isotypen Verbindungen vergleichbar (Tab. 19 f). Auch der durchschnittliche Cu-S-Abstand ist vergleichbar (2.34 Å).

	La(1)	Sm(1)	La(2)	Sm(2)
S _G (1)-S _G (2) [Å]	4.324	4.148	4.182	4.085
S _G (1)-S _G (2) (S ₂ ²⁻) [Å]	2.114	2.105	2.114	2.105
S _G (3)-S _G (2)-S _G (3) [°]	90.77	91.97	88.0	87.88
S _G (2)-S _G (3)-S _G (2) [°]	88.47	86.46	91.21	90.51
Torsionswinkel S _G [°]	13.38	18.92	13.38	18.92
Ln-S _G (2) [Å]	3.036	2.970	3.101	3.062
Ln-S _G (3) [Å]	2.921	2.833	2.962	2.810
Ln-S _ü (1) [Å]	2.943	2.802	2.892	2.829
Ln-S _o (1) [Å]	2.922	2.830	2.962	2.843
S _o (1)-S _o (1) [Å]	4.069	3.990	4.423	3.990

Tab. 17: Ausgewählte Abstände und Winkel in CsCuLa₂S₆ und CsCuSm₂S₆. Die Standardabweichungen der Ln-S-Abstände sind den einzelnen Messprotokollen zu entnehmen.

Bei den CsS₈-Würfeln wird analog zu den isotypen Verbindung KCuLa₂S₆, RbCuLa₂S₆ und CsCuLa₂S₆ der Einfluss der Kantenverknüpfung der CuS₄-Tetraeder an die gegenüberliegenden Kanten der gleichen Polyederfläche deutlich. Entlang [001] bilden sich kurze S(2)-S(2)- (4.409 Å) und lange S(3)-S(3)-Abstände (5.104 Å) aus. Diese signifikante Verzerrung zeigt sich auch an den Winkeln von 95.36° und 94.31° (S(3)-S(2)-S(2)), sowie von 84.0° und 86.33° (S(2)-S(2)-S(3)) (vergl. Abb. 5.20). Folglich wird ein stumpfer S(2)-Cs-S(2)-Winkel von 77.44(4)° (2x) und ein aufgeweiteter S(3)-Cs-S(3)-Winkel von 90.27(4)° (2x) beobachtet. Die Differenz zwischen diesen beiden Winkeln ist deutlich größer als in der homologen La-Verbindung ($\Delta_{S-Cs-S}(\text{La}) = 9.0^\circ$; $\Delta_{S-Cs-S}(\text{Sm}) = 12.83^\circ$).

Die Cs-S(3)-Abstände haben eine Länge von 3.571(2) Å bis 3.629(2) Å, die Cs-S(2)-Abstände reichen von 3.511(2) Å bis 3.538(2) Å und der mittlere Cs-S-Abstand von 3.56 Å ist im normalen Bereich.

	La	Sm
V [Å ³]	4226.9(9)	3970.2(8)
R _{int}	0.0393	0.0389
R ₁ (F _o >4σ(F _o))	0.0258	0.0277
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0538	0.0835
Goof	0.917	1.153

Tab. 18: Ausgewählte kristallographische Daten von CsCuLn₂S₆. Vollständige kristallographische Daten sind den Messprotokollen im Anhang zu entnehmen.

5.4 Diskussion

In dem System ACuLn₂S₆ (A = K, Rb, Cs; Ln = La-Ho) werden in Bezug auf die Verteilung der Cu-Atome drei vollständig geordnete Strukturtypen (Fddd Typ I, Fddd Typ II, C2/m) und drei nicht geordnete Strukturtypen (Cmma, Cmmm, C2/c) gefunden (Tab. 11). Der Großteil der Verbindungen kristallisiert in der Raumgruppe Fddd, dabei gehören deutlich mehr Verbindungen dem Typ II als dem Typ I an. Zwischen diesen beiden Strukturvarianten findet eine Umordnung der Strukturen in Abhängigkeit von der Größe des Lanthanoidions und des Alkalimetalls statt.

Die genaue Analyse der Anordnung der Alkaliionen zwischen den Anionenschichten der sechs Strukturvarianten, als auch die Anordnung der Anionenschichten zueinander, zeigt die Übergänge zwischen den geordneten Formen. Um die Unterschiede der Strukturen zu verstehen ist es daher sinnvoll, näher auf die Koordination der CuS₄-Tetraeder und der LnS₈-Prismen an die AS₈-Polyeder und auf die verschiedenartige Anordnung der Schichten einzugehen. Daraus soll dann der Einfluss der Größe des Lanthanoid- und Alkaliions auf die bevorzugte Struktur aufgezeigt werden.

Während KCuLa₂S₆ (Typ II) mit geordneter Verteilung der Cu-Atome auf den Tetraederplätzen kristallisiert, sind die Cu-Atome in KCuCe₂S₆ (RG: C2/c), der

Verbindung des nächst kleineren Homologen, statistisch über zwei Tetraederplätze verteilt.

In der Reihe der Ln^{3+} -Ionen erfolgt der Übergang von dem Typ II über die Ce-, Pr-, und Nd-Verbindungen zum Typ I (KCuLn_2S_6 ; Ln = Sm-Tb) zunächst über eine bezüglich der Anordnung der Cu-Atome in KCuCe_2S_6 vollständig ungeordnete Struktur.

In den vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, dass bei dieser statistischen Besetzung der beiden möglichen Cu-Lagen die bevorzugte Lage diejenige ist, bei der die CuS_4 -Tetraeder an die sich diagonal gegenüberliegenden Kanten des KS_8 -Polyeders gebunden sind (Abb. 5.26 b).

Die beiden Verbindungen der nächsten kleineren Homologen, KCuPr_2S_6 und KCuNd_2S_6 , weisen bezüglich der Cu^+ -Ionen bereits eine höhere Ordnung als die Verbindung KCuCe_2S_6 auf. In diesen Verbindungen ist eine der beiden Cu-Lagen voll, die andere nur zur Hälfte besetzt. Eine statistische Verteilung der Cu-Atome über beide Lagen führte bei der Strukturverfeinerung zu schlechteren Gütekriterien. Daher kann von einer voll besetzten Cu-Lage und damit einer höheren Ordnung als in der Ce-Verbindung ausgegangen werden. Die Verknüpfung der CuS_4 -Tetraeder der vollbesetzten Cu-Lage an die KS_8 -Würfel entspricht der Anordnung der CuS_4 -Tetraeder in der Struktur Typ I, also an die zueinander diagonal liegenden Polyederkanten (Abb. 5.16). Das bedeutet, dass bei diesen Verbindungen bezüglich dieser Anordnung eine strukturelle Verwandtschaft zu dem Typ I gefunden wird und die Struktur bereits eine größere Ähnlichkeit mit diesem Typ I aufweist als KCuCe_2S_6 diese besitzt.

Bei der Verbindung des nächst kleineren Lanthanoidions Sm^{3+} wird dann die geordnete Struktur Fddd (Typ I) beobachtet.

Die Rb-Verbindungen kristallisieren mit den La^{3+} - Eu^{3+} -Ionen im Fddd (Typ II), der bei den K-Verbindungen nur mit dem größten Ln-Ion La^{3+} ausgebildet wird. Bei den kleineren Lanthanoiden Gd und Ho findet ein Übergang zur Struktur in der Raumgruppe C2/m statt, in der die Cu-Atome ebenfalls vollständig geordnet sind. Die Umgebung der RbS_8 -Polyeder im Strukturtyp der Raumgruppe C2/m ist die gleiche wie in Fddd (Typ II): die CuS_4 -Tetraeder sind in Stapelrichtung der Schichten an die obere und untere Kante der gleichen Würfel­fläche gebunden (Abb. 5.25). Allerdings ist die Anordnung der Anionen-Doppelschichten in diesem Strukturtyp anders als in dem Typ II (Abb. 5.27 d, f).

Auch die Verbindungen, die in den Varianten Fddd (Typ I) (KCuGd_2S_6 , KCuTb_2S_6), C2/c (KCuCe_2S_6) und Cmma (KCuPr_2S_6 , KCuNd_2S_6) kristallisieren, weisen bezüglich der Anordnung der Doppelschichten Unterschiede auf. Darauf soll im folgenden eingegangen werden.

Die unterschiedliche Bindungsart der CuS_4 -Polyeder an die AS_8 -Polyeder führt in allen sechs Strukturen zu einer anderen Form der Verknüpfung der AS_8 -Polyeder untereinander, die in Abb. 5.26 ohne die Doppelschichten der LnS_8 - und CuS_4 -Polyeder dargestellt ist. Da auch die monoklinen Strukturen diskutiert werden, wird der Übersicht halber z als die Stapelrichtung, y als die Richtung der Ketten aus flächenverknüpften AS_8 -Polyedern und x als die Blickrichtung definiert. In Abb. 5.27 ist zusätzlich die Anordnung der Doppelschichten der LnS_8 -Polyeder an die AS_8 -Polyeder abgebildet, wobei zu erkennen ist, dass sich senkrecht zu den Schichten (in z-Richtung), oberhalb und unterhalb der AS_8 -Polyeder nicht immer die kristallographisch identischen LnS_8 -Polyeder gegenüberliegen.

In der Raumgruppe Fddd (Typ I) (Abb. 5.26 a) führt die Verknüpfung der CuS_4 -Tetraeder an die Kanten unterschiedlicher Polyederflächen zu einer gleichmäßigen Verzerrung des KS_8 -Polyeders in Stapelrichtung z. Die KS_8 -Polyeder sind zwischen den Schichten über gleichlange Kanten (S(2)-S(1)) verknüpft und bilden gewellte Ketten aus. Der genaue Vergleich der in Stapelrichtung deckungsgleichen Ketten A und C ergibt, dass die Ketten entlang y gegeneinander verschoben sind. Das ist in Abb. 5.26 durch die senkrechten Linien verdeutlicht: Das "Minimum" der einen Kette liegt dem der anderen Kette gegenüber. Die Kette B ist entlang x versetzt (s. a. Abb. 5.27).

In den Strukturen der Verbindungen mit Pr^{3+} und Nd^{3+} , die in der Raumgruppe Cmma kristallisieren, sind die $\text{K}(1)\text{S}_8$ -Polyeder, die auf gleiche Weise wie im Typ I (Raumgruppe Fddd) mit $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ -Tetraedern verbunden sind, über Flächen gleichlanger Kanten (S(4)-S(1)) verknüpft. Gleiches gilt für die $\text{K}(2)\text{S}_8$ -Polyeder, die ebenfalls zwischen den Schichten über gleichlange Kanten (S(5)-S(5)) verknüpft sind (vergl. Abb. 5.16). Die $\text{K}(2)\text{S}_8$ -Würfel sind mit CuS_4 -Tetraedern verbunden, wobei die Cu-Lage nur zur Hälfte besetzt ist. Durch die statistische Verteilung der Cu-Atome sind die vier in Abb. 5.26 b, (Kette B) dargestellten Verknüpfungen zwischen dem $\text{K}(2)\text{S}_8$ -Würfel und den CuS_4 -Tetraedern gleich wahrscheinlich und somit werden in der gemittelten Struktur keine gewellten Ketten ausgebildet.

Die entlang z deckungsgleichen Ketten A und C sind entlang y gegeneinander verschoben: das "Minimum" der Kette A liegt dem "Maximum" der Kette C gegenüber. Die Verbindung KCuCe_2S_6 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ (Abb. 5.26 c) und wie bei den Verbindungen, die in der Raumgruppe $Fddd$ kristallisieren, gibt es nur eine K-Lage. Die $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ - und $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ -Tetraeder sind jeweils an die Kanten sich gegenüberliegender KS_8 -Polyederflächen gebunden. Das Motiv ist also eine diagonale Anordnung von jeweils zwei $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ - und zwei $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ -Tetraedern, mit einer unterschiedlichen Wahrscheinlichkeit für die Besetzung der beiden möglichen Positionen.

Bei identischer Besetzung der beiden Cu-Lagen wäre als Motiv die Anordnung um den $\text{K}(2)\text{S}_8$ -Polyeder in Abb. 5.26 b, Kette B zu erwarten. Die KS_8 -Polyeder sind wie in Typ I (Raumgruppe $Fddd$) über Flächen gleichlanger Kanten zwischen den Schichten zu gewellten Ketten verknüpft, wobei die Wellung aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der Cu-Lagen ($\text{Cu}(1) = 73\%$; $\text{Cu}(2) = 27\%$) nur gering ausgeprägt ist. Die Ketten A und C sind entlang y wie in den Verbindungen, die in der Raumgruppe $Cmma$ kristallisieren, nicht gegeneinander verschoben.

In der Variante Typ II (Raumgruppe $Fddd$) sind die CuS_4 -Tetraeder an die gegenüberliegenden Kanten der gleichen Polyederflächen der AS_8 -Würfel (KS_8 - für La; RbS_8 für La-Eu; CsS_8 - für La, Sm)) gebunden (Abb. 5.26 d). Dadurch sind die Kanten der Würfel in Stapelrichtung z alternierend kurz und lang. Die Verknüpfung der AS_8 -Würfel zwischen den Schichten über die unterschiedlich langen Kanten führt alternierend zu gestauchten und gestreckten Polyedern. Die Ketten in A und C sind entlang y gegeneinander verschoben. Je eine kurze und eine lange Kante der AS_8 -Polyeder liegen sich gegenüber.

In den beiden in $C2/m$ kristallisierenden Verbindungen KCuGd_2S_6 und KCuHo_2S_6 liegt hinsichtlich der CuS_4 -Koordination an den RbS_8 -Polyeder die gleiche Anordnung wie in dem $Fddd$ (Typ II) vor. Auch die Anzahl der kristallographisch unabhängigen Atome ist identisch. Die Ketten sind hier ebenfalls alternierend gestaucht und gestreckt. Allerdings sind die in Stapelrichtung deckungsgleichen Ketten A und C nicht gegeneinander verschoben (Abb. 5.26 e). Die kurzen Kanten der einen Polyederkette liegen den kurzen der anderen Kette gegenüber, die langen Kanten befinden sich gegenüber den langen Kanten der anderen Polyederkette.

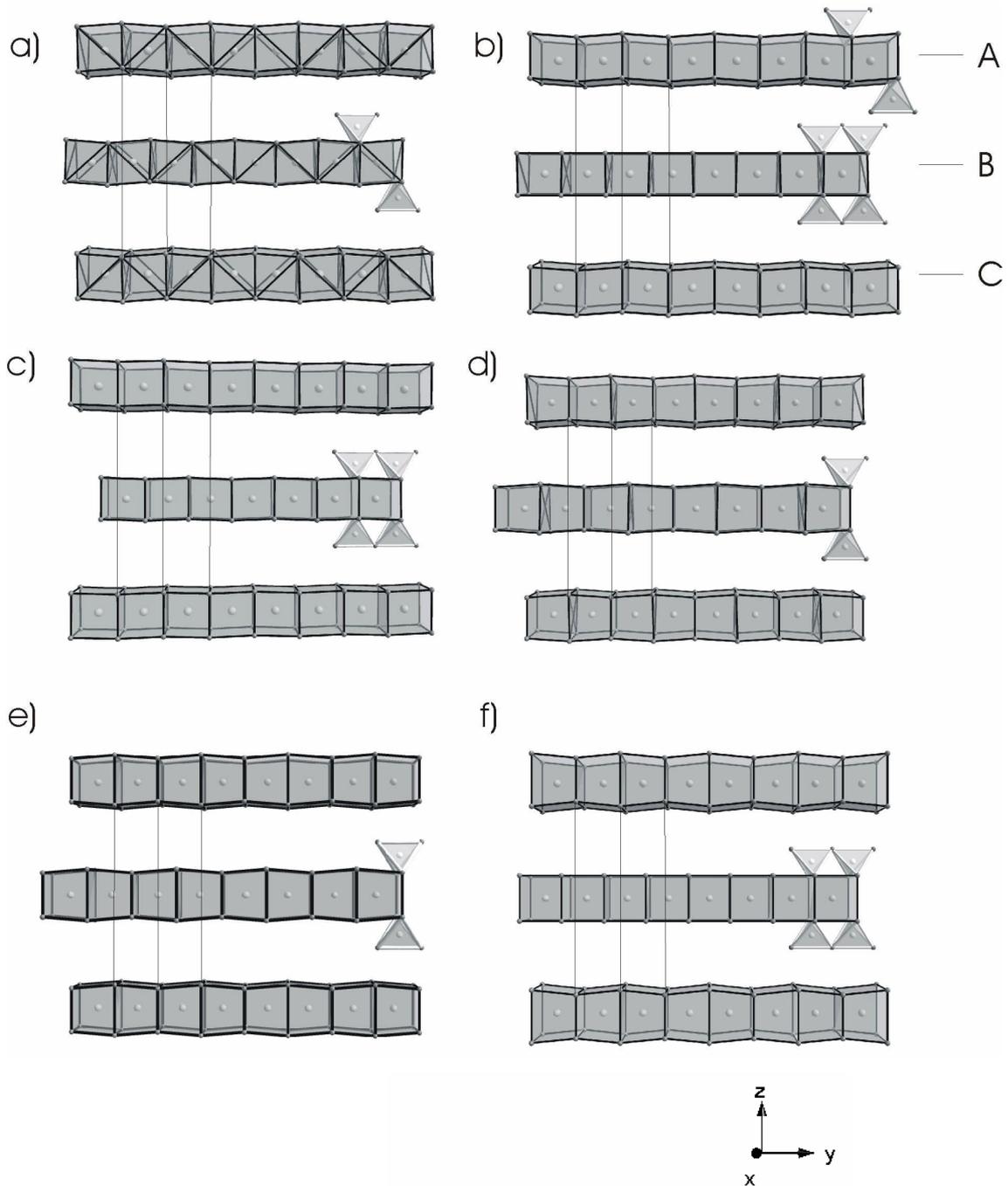


Abb. 5.26: Vergleich der Verknüpfung der AS₈-Ketten in Fddd (Typ I) (a), Cmma (b), C2/c (c), Fddd (Typ II) (d), C2/m (e), Cmmm (f). Die in b) gekennzeichnete Abfolge der Ketten A, B und C ist für alle sechs Darstellungen identisch.

Die Verbindung RbCuTb₂S₆ kristallisiert in der Raumgruppe Cmmm. Die Rb(1)S₈-Polyeder sind wie bei den Varianten Fddd (Typ II) und C2/m mit Cu(1)S₄-Tetraedern (Cu(1) ist voll besetzt) über die gegenüberliegenden Kanten der gleichen Polyederfläche

verbunden. Die RbS_8 -Würfel weisen daher lange und kurze Kanten (S(1)-S(5)) auf, deren Verknüpfung entlang y zu der gestreckten und gestauchten Form der Ketten führt. In Cmmm sind die in Stapelrichtung z deckungsgleichen RbS_8 -Polyederketten A und C wie in C2/m nicht gegeneinander verschoben (Abb. 5.26 f). Es liegen sich jeweils die kurzen Kanten und die langen Kanten gegenüber.

Die Rb(2)S_8 -Polyeder werden vergleichbar zu den in Cmma kristallisierenden Verbindungen KCuNd_2S_6 und KCuPr_2S_6 von Cu(2)S_4 -Tetraedern der Cu-Atome, deren Lage nur zu Hälfte besetzt ist, umgeben. Durch diese statistische Verteilung bilden sich auch hier reguläre RbS_8 -Polyederketten aus.

Die unterschiedliche Anordnung der AS_8 -Polyederketten ist unmittelbar mit der unterschiedlichen Anordnung der Doppelschichten zueinander verbunden. In Abb. 5.27 ist die Orientierung der Doppelschichten zueinander erkennbar. In dem Fddd (Typ I) liegen sich die beiden kristallographisch identischen Ln(1)S_8 - bzw. Ln(2)S_8 -Polyeder gegenüber (Abb. 5.27 a), im Fddd (Typ II) sind jeweils die kristallographisch unterschiedlichen Ln(1)S_8 - und Ln(2)S_8 -Prismen oberhalb und unterhalb eines AS_8 -Polyeders angeordnet (Abb. 5.27 d). Für die anderen Varianten sind die Anordnungen der Abbildung zu entnehmen.

Es stellt sich die Frage nach der Ursache für die unterschiedliche Anordnung der Doppelschichten, dem Übergang von der Variante Fddd Typ II über C2/c und Cmma zu der Variante Fddd Typ I und der Zunahme der Verzerrung der LnS_8 -Polyeder zu den kleineren Lanthanoiden hin.

Im Hinblick auf diese Fragestellung werden dabei zunächst die Verbindungen mit den geordneten Strukturen Fddd (Typ I) und Fddd (Typ II) diskutiert (Tab. 11).

Da der Lanthanoidradius innerhalb einer Gruppe von Verbindungen mit dem gleichen Alkalimetall die einzige variable Größe ist, die für strukturelle Unterschiede verantwortlich sein kann, werden die Auswirkungen dieser Variablen auf die LnS_8 -Prismen diskutiert und dabei angenommen, dass sich der Rest der Struktur der Größenänderung von Ln^{3+} anpasst.

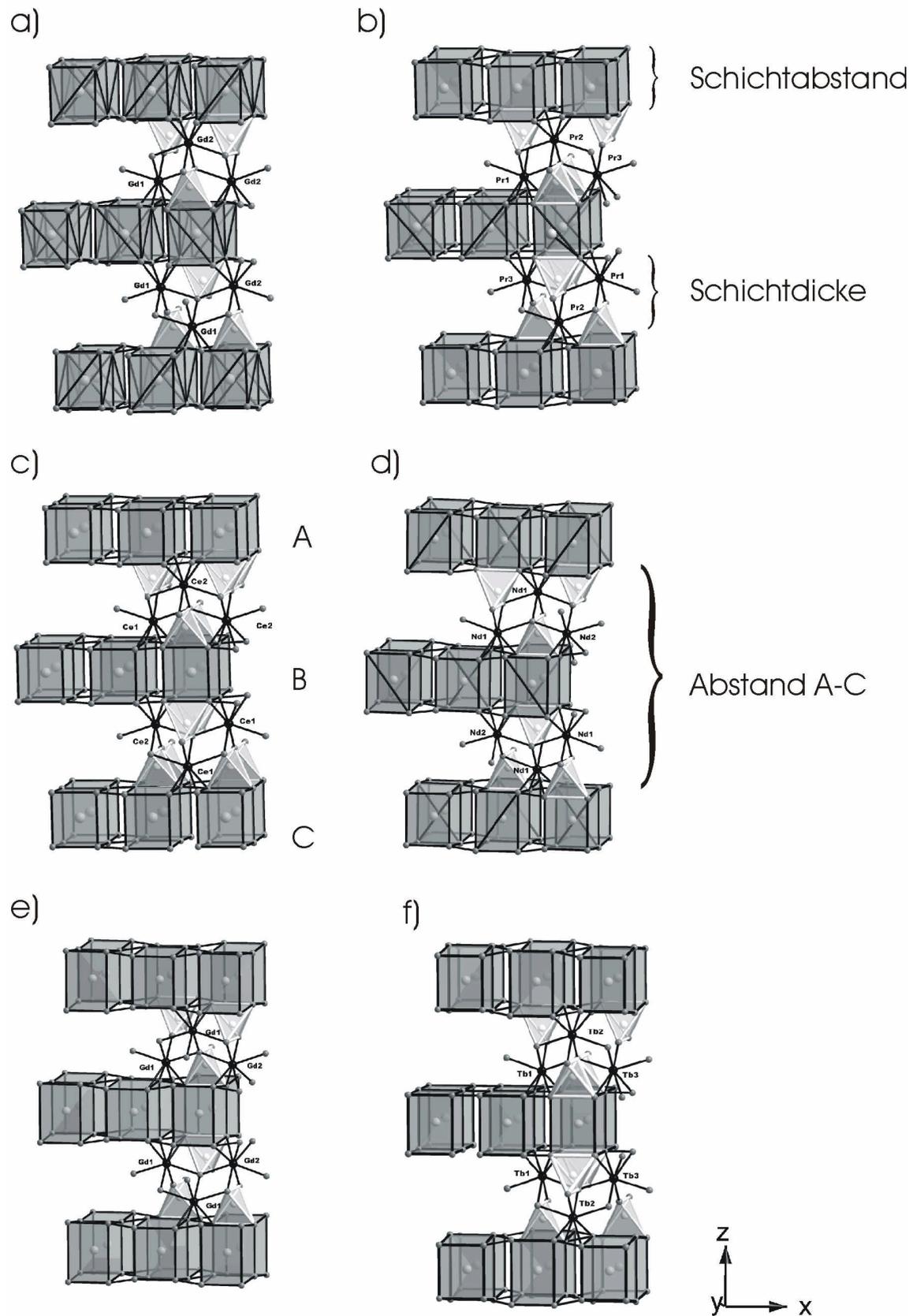


Abb. 5.27: Vergleich der Koordination der LnS₈-Polyeder an die AS₈-Polyeder. Fddd (Typ I) (a), Cmma (b), C2/c (c), Fddd (Typ II) (d), C2/m (e), Cmmm (f).

In den Verbindungen, die in den Raumgruppen $Fddd$ (Typ II) und $Fddd$ (Typ I) kristallisieren, können zwei gegenläufige Effekte beobachtet werden: zum einen wird mit abnehmendem Ln^{3+} -Radius die Dicke der Doppelschichten kleiner, zum anderen wird der Abstand zwischen den Doppelschichten größer. Dies ist schematisch in Abb. 5.28 dargestellt. In Abb. 5.27 sind Schichtabstand und Schichtdicke definiert. Die entsprechenden Werte sind - wie alle im folgenden diskutierten - für die K-, Rb- und Cs- Verbindungen in Tab. 19 ff gegenübergestellt.

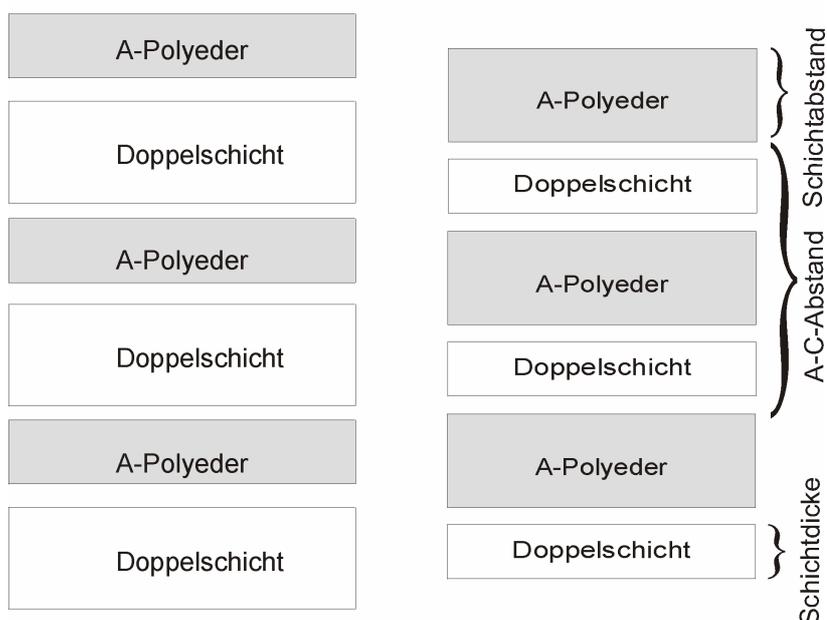


Abb. 5.28: Änderung der Dicke der LnS_8 -Doppelschichten und des Schichtabstandes (AS_8 -Polyederlänge in Stapelrichtung) mit abnehmenden Ln^{3+} -Radius bei insgesamt abnehmenden Achsenlängen a-, b- und c-Richtung.

Es ist zunächst nicht ohne weiteres verständlich, dass bei einer Kontraktion der anionischen Doppelschichten (Schichtdicke) mit abnehmenden Radius von Ln^{3+} der Abstand zwischen den Doppelschichten zunimmt.

Die Dicke der Doppelschichten kann durch den kürzesten Abstand der S-Atome der Disulfideinheiten (tetragonale Grundfläche) der oberen und unteren LnS_8 -Polyeder einer Doppelschicht ausgedrückt werden.

Der Abstand zwischen Doppelschichten (Interschichtabstand) entspricht der kürzesten Kante des AS_8 -Würfels in Stapelrichtung und ist identisch mit dem kürzesten Abstand

der S-Atome zweier tetragonaler Grundflächen des LnS_8 -Polyeders der einen Doppelschicht zu dem der darunter liegenden (Abb. 5.27).

Die Abnahme der Dicke der Doppelschichten ist durch den abnehmenden Ln-S-Abstand mit kleiner werdendem Radius der Lanthanoidionen einsichtig.

Die Zunahme des Abstandes zwischen den Doppelschichten soll im Folgenden diskutiert werden.

Jeweils zwei obere und untere AS_8 -Polyederkanten parallel zu den Schichten sind identisch mit den langen Kanten der tetragonalen Grundflächen der LnS_8 -Prismen (vergl. Abb. 5.27). Die Details der Geometrie der LnS_8 -Prismen wurde bei den Strukturbeschreibungen der einzelnen Verbindungen diskutiert. Zwei weitere obere und untere Kanten der AS_8 -Polyeder parallel zu den Schichten werden von den CuS_4 -Tetraederkanten gebildet (Abb. 5.27). Bei der Kontraktion der Lanthanoide kommt es zur Verkürzung der AS_8 -Polyederkanten in Schichtrichtung y (vergl. Abb. 5.27), da die lange Kante der rechteckigen Grundfläche der LnS_8 -Polyeder mit abnehmendem Ln^{3+} -Radius kürzer wird. Als Folge davon würde bei gleich bleibenden Cu-S-Abständen eine Verkürzung der A-S-Abstände eintreten. Damit die A-S-Abstände nicht zu kurz werden, können einerseits die S-Cu-S-Winkel größer werden. Das würde allerdings zu einer Verzerrung der in den Schichten verknüpften CuS_4 - und LnS_8 -Polyeder führen. Andererseits wird einer Verkürzung der A-S-Abstände entgegengewirkt, wenn die AS_8 -Würfel in Stapelrichtung verzerrt werden. Das bedeutet eine Vergrößerung des Schichtabstandes. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 5.29 schematisch dargestellt.

Die Zunahme der Interschichtabstände (Tab. 19 ff, Schichtabstand 1) kann also damit erklärt werden, dass bei einer Verkürzung der langen S-S-Kanten der rechteckigen Grundfläche der LnS_8 -Polyeder, die Verlängerung des S-S-Abstandes in Stapelrichtung einer Verkürzung der A-S-Abstände entgegengewirkt.

Neben der Zunahme der Schichtabstände fällt die ausgeprägte Zunahme des Torsionswinkels der rechteckigen Grundfläche der LnS_8 -Prismen mit abnehmenden Lanthanoidradius auf. Die Verzerrung dieser Grundfläche nimmt bei allen drei geordnet kristallisierenden Strukturvarianten mit abnehmenden Ln^{3+} -Radius zu (Tab. 19 ff).

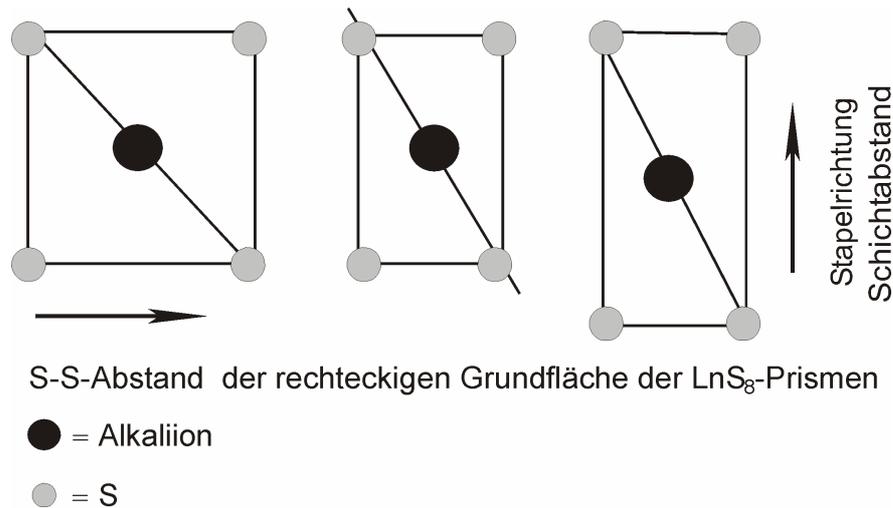


Abb. 5.29: Veränderung des A-S-Abstandes bei kürzer werdender Ln-S-Bindungslänge in Schichtrichtung und Vergrößerung des Schichtabstandes durch einhergehende Anpassung des A-S-Abstandes.

Zusätzlich scheint diese Verzerrung auch von der Größe des Alkali-Ions abhängig zu sein, was an den drei in dem Strukturtyp $Fddd$ (Typ II) kristallisierenden K-, Rb- und Cs-Lanthanverbindungen zu erkennen ist. Die Torsionswinkel nehmen mit steigendem Radius der A^+ -Ionen zu (K: 10.79° ; Rb: 12.28° ; Cs: 13.38° , s. Tab. 19 ff). Um den Zusammenhang zwischen dem Ausmaß dieser Verzerrung und den Radien Ln^{3+} und A^+ zu verstehen, wird zunächst die Ursache für die Verzerrung in den drei Lanthanverbindungen untersucht.

Die Verzerrung scheint unmittelbar an das Verhältnis der kurzen und langen S-S-Abstände zueinander in den AS_8 -Polyedern geknüpft zu sein. Die kurzen S-S-Abstände in Stapelrichtung wurden bereits als Schichtabstand definiert. Die Verzerrung der AS_8 -Würfel durch die Bindung der CuS_4 -Tetraeder an die gegenüberliegenden Kanten (Typ II) der Polyederfläche in Stapelrichtung wurde ebenfalls erläutert. Die Abstände der kurzen und langen Kanten sind in den Tab. 19 ff tabelliert. Die langen Abstände entsprechen dem Schichtabstand 3.

Die Differenz der Werte für die langen und kurzen Kanten in Stapelrichtung ist bei den Cs-Verbindungen größer als bei den Rb-Verbindungen und bei den Rb-Verbindungen größer als bei den K-Verbindungen (0.444 \AA : KCuLa_2S_6 ; 0.454 \AA : $\text{RbCuLa}_2\text{S}_6$; 0.577 \AA : $\text{CsCuLa}_2\text{S}_6$). Diese Differenzzunahme geht einher mit der Zunahme der Werte für die Torsionswinkel. Die Zunahme fällt allerdings etwas geringer aus als es der Wert für die Differenz der Kanten erwarten lässt. Bei diesen drei Lanthanverbindungen wird

gleichfalls der Einfluss des Radius des Alkali-Ions auf die Länge der unteren Kante des Würfels deutlich (die der langen Kante der Grundfläche der LaS_8 -Prismen entspricht): bei gleichem Lanthanoidion wird der S-S-Abstand größer.

Festzuhalten ist jedoch, dass der Torsionswinkel mit zunehmendem A^+ -Radius zunimmt und eine Verlängerung des S-S-Abstandes allenfalls der Verzerrung entgegenwirken würde. Dieser Sachverhalt kann anhand von Abb. 5.30 nachvollzogen werden: bei gleichen Kantenlängen entlang der Stapelrichtung und gleichzeitig längeren unteren Kanten wird der Winkel um die S-Atome kleiner.

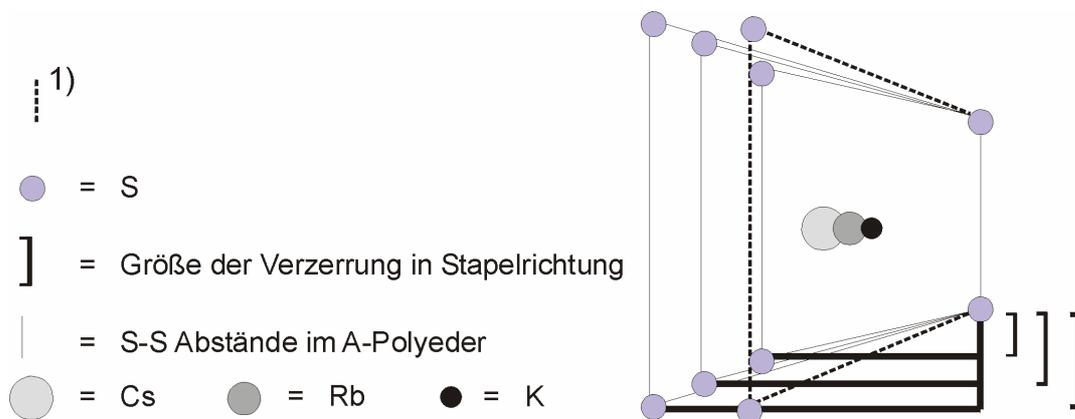


Abb. 5.30: Veränderung der S-S-Abstände in den AS_8 -Würfeln entlang der Stapelrichtung und entlang der langen S-S-Kante der rechteckigen Grundfläche der LaS_8 -Polyeder. ¹⁾ Zunahme der Verzerrung ohne Verlängerung der S-S-Kante bei Vergrößerung des S-S-Abstandes entlang der Stapelrichtung. Die Darstellung entspricht der Geometrie der AS_8 -Polyeder in der Struktur Fddd (Typ II).

In der Reihe der Rb-Verbindungen (Tab. 20) nimmt die Verzerrung der LnS_8 -Polyeder mit abnehmenden Ln^{3+} -Radien stark zu, woran der Einfluss der Lanthanoidgröße auf die Verzerrung deutlich wird. In Abb. 5.30 ist der Einfluss der Längenänderung der unteren Kante des AS_8 -Polyeders auf die Größe des Torsionswinkels durch die gestrichelte Linie verdeutlicht und dieser Sachverhalt wurde schon kurz erläutert. Bei ansonsten gleich langen Kanten wird die Verzerrung umso stärker, je kürzer die untere Kante ist. Diese entspricht aber der langen Kante der rechteckigen Grundfläche der LnS_8 -Polyeder. Gleichzeitig beeinflusst die Länge dieser Kante aber auch den Schichtabstand, der, wie in Abb. 5.29 verdeutlicht, bei der Verkürzung zusätzlich zu einer Verlängerung

der S-S-Abstände in Stapelrichtung führt. Die Zunahme der Torsionswinkel bei abnehmenden Ln^{3+} -Radien wird also durch zwei Effekte hervorgerufen.

Bei den K-Verbindungen (Fddd Typ I) hat der KS_8 -Würfel in Stapelrichtung gleich lange Kanten und wird daher gleichmäßig in dieser Richtung verzerrt. Es gelten die gleichen Überlegungen wie bei den RbS_8 -Polyedern: die Verkürzung der unteren und oberen Kanten der KS_8 -Würfel durch die kleiner werdenden Ln^{3+} -Ionen führt zur Verlängerung der gleichlangen Kanten in Stapelrichtung. Allerdings erfolgt diese Verlängerung hier in der Form, dass die Kanten in dieser Richtung gegeneinander parallel verschoben werden (Abb. 5.31). Das Maß der Verzerrung kann hier durch die Zunahme der spitzen Winkel des Polyeders beschrieben werden.

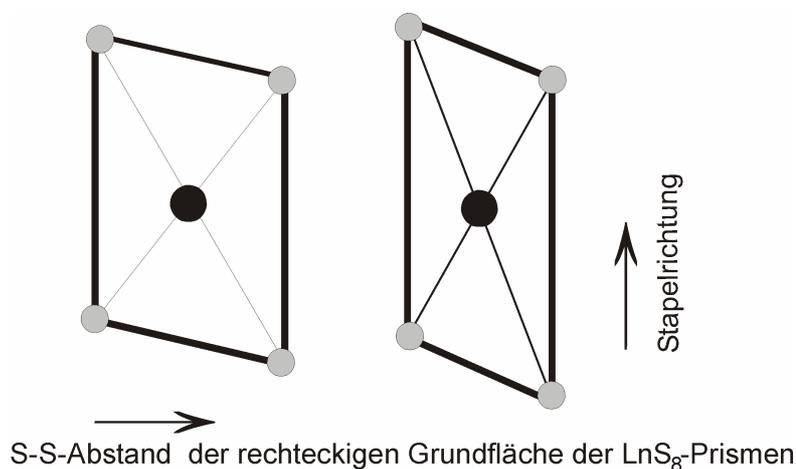


Abb. 5.31: Verzerrung des KS_8 -Polyeders bei Verkürzung des S-S-Abstandes der Grundflächen der LnS_8 -Polyeder

Trotz der Streckung der AS_8 -Polyeder parallel zur Stapelrichtung kommt es in den beiden Strukturtypen Fddd (Typ I) und Fddd (Typ II) zu einer Verringerung des durchschnittlichen A-S-Abstandes (Tab. 19 ff.).

Interessanterweise sind in allen Verbindungen die A-S-Abstände zu den S-Atomen verknüpfter CuS_4 -Tetraeder kürzer als die zu den nicht an Cu gebundenen S-Atome. Die Ln-S-Abstände zu den S-Atomen der Grundfläche der LnS_8 -Prismen sind dagegen länger, wenn die S-Atome gleichzeitig an ein Cu-Atom gebunden sind, was in den einzelnen Strukturbeschreibungen diskutiert wurde.

Mit abnehmendem Radius der Ln^{3+} -Ionen lässt sich bei den Rb-Verbindungen, die mit geordneter Verteilung der Cu-Atome kristallisieren (La-Gd, Ho), erkennen, dass die

Differenz der Werte der langen und kurzen Kanten bei einer Streckung des RbS_8 -Polyeders in Stapelrichtung zunimmt. An die S-Atome der kurzen Kanten sind die CuS_4 -Tetraeder gebunden. Die Zunahme der Abstände der langen S-S-Kanten (Tab. 20, Schichtabstand 3) ist stärker ausgeprägt als die Zunahme der kurzen S-S-Kanten (Schichtabstand 1). Die Streckung des Polyeders bei kleiner werdenden Ln^{3+} -Ionen erfolgt offensichtlich leichter durch die Verlängerung der S-S-Abstände zwischen den S-Atomen der RbS_8 -Polyeder, an die kein Cu gebunden ist. Dies wird auch an den S(3)-Rb-S(3)- und S(2)-Rb-S(2)-Winkeln (für $\text{RbCuLn}_2\text{S}_6$; Ln = La-Eu) deutlich: die S(3)-Rb-S(3)-Winkel (von La-Eu: $80.36(6)^\circ$, $81.84(5)^\circ$; $82.99(4)^\circ$; $83.72(6)^\circ$; $85.81(6)^\circ$) werden signifikant größer als die S(2)-Rb-S(2)-Winkel ($71.87(5)^\circ$; $72.38(5)^\circ$; $72.55(3)^\circ$; $73.64(6)^\circ$) (vergl. Abb. 5.20).

Bei den K-Verbindungen (Fddd Typ I, Tab. 19) führen vergleichbare Überlegungen dazu, dass der KS_8 -Würfel nicht nur einfach in Stapelrichtung isotrop gestreckt werden kann, was ebenfalls einer Verkürzung des A-S-Abstandes entgegenwirken würde, sondern ebenfalls stärker verzerrt wird, wenn der Ln^{3+} -Radius abnimmt (Abb. 5.32). Die Kanten der KS_8 -Polyeder können (analog zu den KS_8 -, RbS_8 - und CsS_8 -Polyedern der in der Raumgruppe Fddd (Typ II) kristallisierenden Verbindungen) in Richtung der S-Atome, an die Cu gebunden ist, nicht in gleichem Ausmaß verlängert werden wie in Richtung der nicht an Cu gebundenen S-Atome. Somit kommt es zu einer Parallelverschiebung der beiden Kanten, anstelle einer gleichmäßigen Verlängerung beider Kanten in Stapelrichtung. Der Befund steht in Übereinstimmung mit der deutlichen Abnahme der K-S-Abstände zu den S-Atomen, welche an die Cu-Atome gebunden sind, während die Abstände zu den S-Atomen, die nicht an Cu gebunden sind, für Sm-Tb tendenziell ansteigen (Tab. 19, K-S_{\min} , K-S_{\max}). Trotz der Streckung des KS_8 -Polyeders in Stapelrichtung (Schichtabstand 1, Tab. 19) nimmt auch in dieser Strukturvariante der durchschnittliche K-S-Abstand mit abnehmenden Ln^{3+} -Radius ab. Warum die K-Verbindungen mit den kleineren Ln^{3+} -Ionen eine andere Struktur bevorzugen als KCuLa_2S_6 und die Rb- und Cs- Homologen (Tab. 11), könnte in der geringeren Polarisierbarkeit der K-Atome liegen. Wie in Abb. 5.32 veranschaulicht, sind die S-A-S-Winkel bei der so genannten diagonalen CuS_4 -Verknüpfung regelmäßiger als bei der Verknüpfung der CuS_4 -Tetraeder auf der gleichen Kantenseite (Abb. 5.32, rechts). Im letzteren Fall resultieren stumpfe und spitze S-A-S-Winkel. Der Unterschied zwischen stumpfen und spitzen Winkeln wird zu kleineren Ln^{3+} -Radien

größer (s. o) und ist durch die Zunahme der Differenz der Werte für die langen und kurzen S-S-Kanten in Stapelrichtung bedingt.

Es ist daher möglich, dass bei den K-Verbindungen das große La^{3+} -Ion, bei dem diese Divergenz noch am geringsten ist, im Typ II kristallisiert, während die Verbindungen mit den kleineren Ln-Atomen, bei denen die Divergenz durch die Vergrößerung des Schichtabstandes und der wachsenden Differenz für die Werte der langen und kurzen Kante zunähme, die Kristallisation im Typ I bevorzugen.

Das K-Atom ist im Zentrum des Polyeders angeordnet, das Rb-Atom ist unter Beibehaltung annähernd gleichlanger Rb-S-Abstände aus dem Zentrum des Polyeders verschoben. Als Folge davon streuen die K-S-Abstände der im Fddd (Typ I) kristallisierenden Verbindungen (Tab. 11) deutlich stärker als die Rb-S-Abstände (Tab. 19 und Tab. 20).

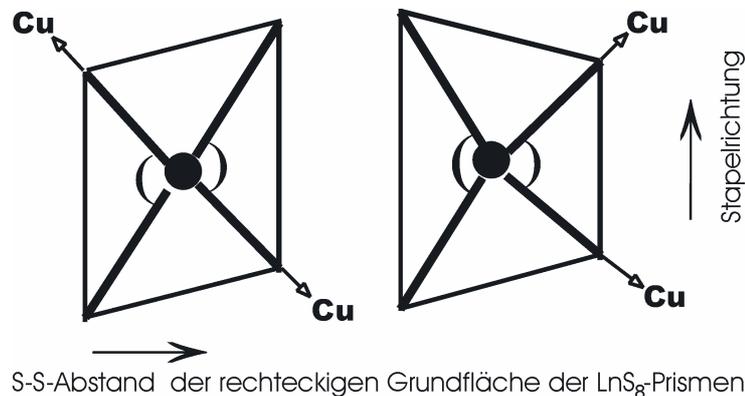


Abb. 5.32: Vergleich der unterschiedlichen Geometrien der AS_8 -Würfel bei diagonaler (links) und gegenüberliegender (rechts) Koordination von CuS_4 -Tetraedern und die dadurch bedingte verschiedenartige Umgebung der A^+ -Ionen.

Die Besetzung der unterschiedlichen Wyckoff-Lagen durch die A^+ -Ionen in den beiden Strukturtypen Fddd (Typ II) und Fddd (Typ I) spiegelt sich in der unterschiedlichen AS_8 -Polyedersymmetrie und der Anordnung der Doppelschichten wider. In dem Typ II besetzen die Kationen die Wyckoff-Lage 16e (der x-Parameter ist frei, die y- und z-Parameter sind fixiert) und die RbS_8 - und CsS_8 -Würfel sind alternierend über die Flächen mit den langen und kurzen Kanten verknüpft, wie in Abb. 5.33 oben links schematisch dargestellt. Die Kationen befinden sich nicht in der Mitte der Polyeder. Das führt zu alternierend kurzen und langen Abständen zwischen den A-Atomen ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) entlang $[100]$. In dem Typ I besetzen die K^+ -Ionen die Wyckoff-Lage 16f (die x- und z-Parameter sind fixiert, der y-Parameter ist frei). Die Abstände zwischen den

K-Atomen der über Flächen gleich langer Kanten verknüpften KS_8 -Polyeder sind konstant.

Durch die unterschiedliche Anordnung der Schichten zueinander kann anschaulich erklärt werden, dass der y -Parameter in dem Typ I frei ist, während dieser in dem Typ II fest ist. In dem Typ I (Abb. 5.33, unten rechts) liegen sich jeweils die kristallographisch gleichen LnS_8 -Polyeder gegenüber. Ergänzend zu dieser Darstellung kann die Koordination der LnS_8 -Prismen an die AS_8 -Wüfel, die für alle Strukturvarianten in Abb. 5.27 dargestellt sind, herangezogen werden. Die Abstände der K-Atome zu den S-Atomen der mit CuS_4 -Tetraedern über die obere Kante verbundenen $Ln(2)S_8$ -Prismen sind im Mittel kürzer als die Abstände zu den nicht über diese Kante mit CuS_4 -Tetraedern verbundenen $Ln(1)S_8$ -Polyedern. Dieser Sachverhalt wurde in den einzelnen Strukturdiskussionen dargelegt: die lange Kante der rechteckigen LnS_8 -Grundfläche ist länger, wenn ein CuS_4 -Tetraeder über die obere Kante des Prismas verbunden ist. Die unterschiedlich langen Kanten der Prismen kristallographisch unabhängiger Ln-Atome sind in Abb. 5.33 unten fett hervorgehoben. In der Strukturvariante Fddd (Typ I) liegen sich in Stapelrichtung jeweils kristallographisch identische LnS_8 -Polyeder gegenüber (Abb. 5.27 a). Da diese entlang [010] alternierend angeordnet sind, kommt es zur Ausbildung langer und kurzer K-Abstände (der y -Parameter ist frei). In dem Typ II liegen sich in Stapelrichtung jeweils die kristallographisch unterschiedlichen $Ln(1)S_8$ - und $Ln(2)S_8$ -Polyeder gegenüber (Abb. 5.27 d). Die Alkaliatome haben entlang [010] also immer den gleichen Abstand (der y -Parameter ist fest). Entlang [001] sind in dem Typ I und II die z -Parameter fest. Der Abstand zwischen den Schichten ist also konstant.

Die Strukturen der Verbindungen $KCuCe_2S_6$, $KCuPr_2S_6$ und $KCuNd_2S_6$ mit statistisch besetzten Cu-Lagen weisen den gleichen Verknüpfungsmodus der CuS_4 -Tetraeder an die KS_8 -Wüfel auf. Es wurde diskutiert, dass in diesen Verbindungen ebenfalls eine Verknüpfung der AS_8 -Polyeder über die Flächen gleich langer Kanten erfolgt (s. a. Abb. 5.26). Daher ist in diesen Verbindungen der Abstand der K-Atome zwischen den flächenverknüpften KS_8 -Polyedern konstant.

In $KCuCe_2S_6$ liegen sich in Stapelrichtung (Abb. 5.27 c) wie in dem Typ II (Abb. 5.27 d) die beiden kristallographisch unterschiedlichen Ce-Atome gegenüber. Damit ist im Gegensatz zu dem Typ I auch hier der Abstand zwischen den K-Atomen äquidistant, was der Anordnung in Abb. 5.33 unten links entspräche. Bezüglich dieser Anordnung

ist KCuCe_2S_6 den Verbindungen des Typs II verwandt. Hinsichtlich der Äquidistanz der K-Atome zwischen den flächenverknüpften KS_8 -Polyedern zeigt sie die Verwandtschaft zum Typ I. Das entspricht der Tatsache, dass die x-, y- und z-Parameter der K-Lage in KCuCe_2S_6 speziell sind.

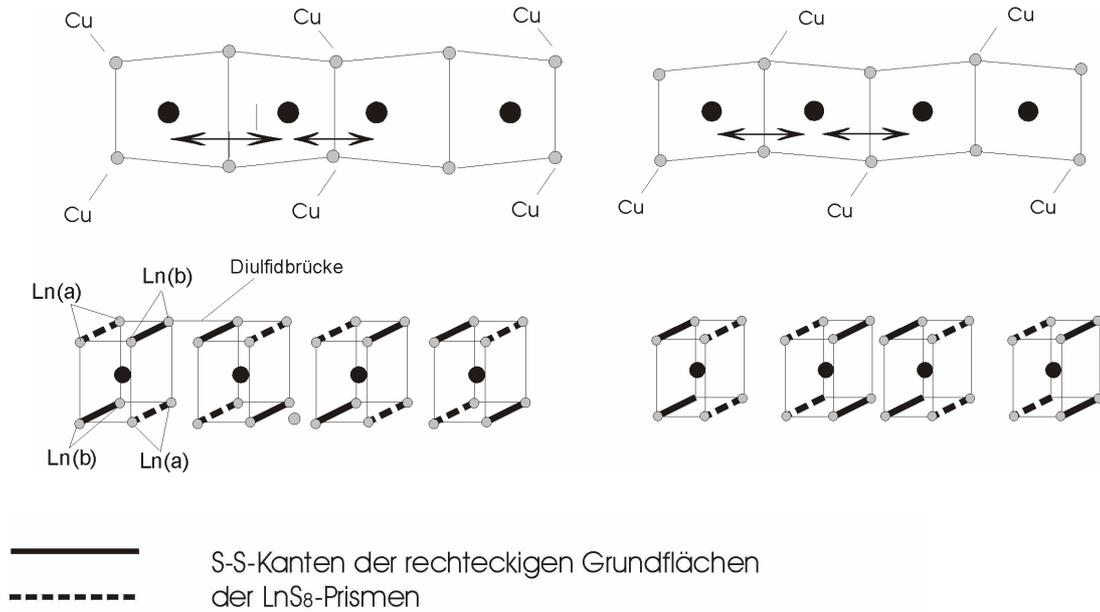


Abb. 5.33: Schematische Darstellung der alternierend langen und kurzen A-A-Abstände in Fddd Typ II (links) und Typ I (rechts) entlang [100] (oben) und [010] (unten).

In KCuPr_2S_6 und KCuNd_2S_6 wird eine voll besetzte K(1)-Lage gefunden. Die K(1)-Ionen sind nur von Pr(2)S_8 -Prismen umgeben, wobei für den K(1) S_8 -Würfel der Verknüpfungsmodus mit den CuS_4 -Tetraedern der diagonalen Anordnung entspricht (Abb. 5.33 oben rechts). Die K-K-Abstände zwischen diesen flächenverknüpften K(1) S_8 -Polyedern sind wie in Fddd (Typ I) äquidistant. In Stapelrichtung werden die K(1) S_8 -Polyeder wie in dem Typ I von den kristallographisch identischen Pr(2)S_8 -Polyedern koordiniert (vergl. Abb. 5.27 b und Abb. 5.16 unten rechts). Da sie aber im Gegensatz zu dem Typ I ausschließlich von Pr(2)S_8 -Polyedern umgeben sind, kommt es hier wie in Fddd (Typ II) zu äquidistanten K-K-Abständen zwischen den durch Disulfidbrücken verknüpften KS_8 -Polyedern (Abb. 5.34).

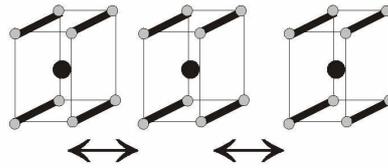


Abb. 5.34: Umgebung des $K(1)S_8$ -Polyeders mit gleichlangen S-S-Kanten der rechteckigen Grundfläche des $Pr(2)S_8$ -Polyeder.

Die $K(2)S_8$ -Polyeder werden nicht geordnet von $Cu(2)S_4$ -Tetraedern der halb besetzten $Cu(2)$ -Lage umgeben. Daher sind die gemittelten K-K-Abstände zwischen den flächenverknüpften KS_8 -Polyedern, wiederum dem Typ I ähnlich, mit K-K-Abständen längs der KS_8 -Polyederketten äquidistant. Die $K(2)S_8$ -Polyeder werden von $Pr(1)S_8$ - und $Pr(3)S_8$ -Prismen umgeben (Abb. 5.27 b). In Stapelrichtung liegen sich ober- und unterhalb der KS_8 -Würfel die $Pr(1)S_8$ - und $Pr(3)S_8$ -Prismen gegenüber. Wie in der Variante des Typs II (Abb. 5.33 u. r.) werden also durch die gleiche Umgebung der KS_8 -Polyeder entlang $[010]$ äquidistante K-Abstände gefunden. Die Strukturtypen weisen also sowohl Ähnlichkeiten mit der Variante $Fddd$ (Typ I) als auch mit der Struktur $Fddd$ (Typ II) auf, was als Übergang zwischen diesen beiden Typen verstanden werden kann.

Die Verbindungen $KCuCe_2S_6$ (RG: $C2/c$), $KCuPr_2S_6$ und $KCuNd_2S_6$ (RG: $Cmma$) zeigen bezüglich der Anordnung der A- und C-Schichten eine Verwandtschaft zu dem Typ II. Wie bereits beschrieben (s. a. Abb. 5.26 e und b) sind die A- und C-Schichten wie in dem Typ II nicht gegeneinander verschoben. Das hängt unmittelbar mit der Anordnung der kristallographisch unterschiedlichen Ln-Atome zusammen. Wie oben diskutiert und in Abb. 5.27 zu sehen, liegen sich in Stapelrichtung in $KCuLa_2S_6$ (Typ II), $KCuCe_2S_6$ und $KCuLn_2S_6$ ($Ln = Pr, Nd$) immer die kristallographisch identischen LnS_8 -Prismen gegenüber. Das führt zu einer Anordnung der A- und C-Schichten, in der sich das "Minimum" der einen KS_8 -Polyederkette und das "Maximum" der übernächsten Polyederkette gegenüberliegen. Bei den großen Lanthanoiden ist diese Anordnung bevorzugt.

Hier zeigt sich auch der Unterschied zwischen den in $C2/m$ ($RbCuHo_2S_6$ und $RbCuGd_2S_6$) und $Fddd$ (Typ II) kristallisierenden Verbindungen (Tab. 11). Bei gleicher Anzahl kristallographisch unabhängiger Atome besteht der Unterschied zwischen

diesen beiden Varianten in der Anordnung der Doppelschichten zueinander. In der Ho- und Gd-Verbindung (C2/m) liegen sich in Stapelrichtung wie in der Struktur des Typ I die kristallographisch identischen Atome gegenüber. Damit ist im Gegensatz zu dem Typ II auch der Abstand der Rb-Atome nicht äquidistant. Wie in dem Typ I liegen alternierend kurze und lange Rb-Rb-Abstände vor (Abb. 5.33, unten rechts). Bei gleicher Koordination der Cu-Atome an die RbS_8 -Polyeder kommt es dagegen wie in dem Typ II zu alternierend kurzen und langen Abständen in Richtung der flächenverknüpften RbS_8 -Polyeder (Abb. 5.33, oben links). Dieser Sachverhalt lässt sich an den freien x- und z-Parametern der Rb-Lage erkennen, während y-Parameter (Stapelrichtung) wie in allen Strukturen fixiert ist.

Während die Fehlordnung der Cu-Atome in den drei K-Verbindungen von Ce, Nd und Pr als eine Umordnung zu einem anderen Strukturtyp durch die Verkleinerung der Lanthanoide nachvollzogen werden könnte, ist es nicht verständlich, warum $\text{RbCuTb}_2\text{S}_6$ ebenfalls fehlgeordnet ist. Der Ionenradius von Tb^{3+} liegt zwischen dem von Gd^{3+} und Ho^{3+} , deren Verbindungen mit geordneter Verteilung der Cu^+ -Ionen in der monoklinen Raumgruppe C2/m kristallisieren.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen in dem System $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (Ln = Gd-Er) ergaben einen nicht linearen Verlauf der kristallographischen Achsen als Funktion des Lanthanoidradius. Das bedeutet, dass nicht allein additive Argumente gültig sind, sondern Änderungen der interatomaren Bindungsverhältnisse zu diesem nicht linearen Verhalten führen. Auf das ACuLn_2S_6 -System übertragen ist es also denkbar, dass in $\text{RbCuTb}_2\text{S}_6$ Bindungsverhältnisse vorliegen, welche die Kristallisation in der Raumgruppe Cmmm favorisieren.

Das Radienquotientenverhältnis kann auch nicht die Ausbildung eines bestimmten Strukturtyps erklären, da bei gleicher Größenordnung für den Wert $r(\text{Ln}^{3+})/r(\text{K}^+)$ unterschiedliche Strukturen ausgebildet werden.

Bei den kleineren Lanthanoiden ist eine dichtere Packung bevorzugt, was sich in den nicht gegeneinander verschobenen AS_8 -Polyederketten (Abb. 5.26) und damit auch nicht gegeneinander verschobenen Anionen-Doppelschichten (s. Abb. 5.27 und Abstand A-C, Tab. 19 f) zeigt. In Abb. 5.35 sind diese Abstände für die K- und Rb-Verbindungen gegen $r(\text{Ln}^{3+})$ aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Abstand der A- und C-Schichten in den Strukturen der kleineren Lanthanoide sprunghaft abnimmt. Bei den K-Verbindungen findet dieser Abfall von der Nd- zu der Sm-

Verbindung, bei den Rb-Verbindungen von der Eu- zu der Gd-Verbindung statt. Dieser sprunghafte Abfall findet bei den Verbindungen statt, die bezüglich der A- und C-Schichten eine Anordnung aufweisen, in der die AS_8 -Polyederketten nicht gegeneinander verschoben sind, wie bereits erläutert.

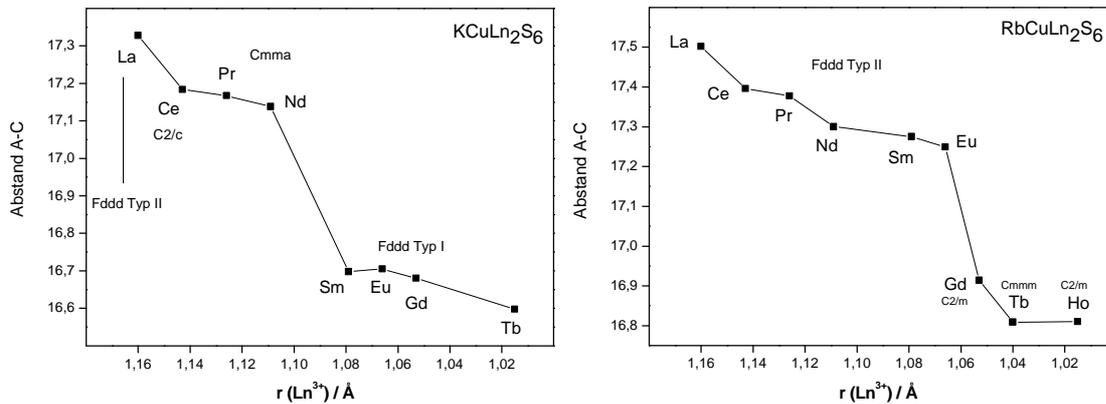


Abb. 5.35: Verlauf des Abstandes der AS_8 -Polyederketten A und C versus $r(Ln^{3+})$ aller $KCuLn_2S_6$ - und $RbCuLn_2S_6$ -Verbindungen.

Strukturdirigierend ist in diesen Verbindungen also sowohl die Größe des A^+ -Ions als auch die des Ln^{3+} -Ion, welche durch die Bevorzugung einer dichteren Packung für die kleineren Lanthanoide Einfluss auf die Anordnung der Schichten zueinander nimmt.

Die Zunahme der Verzerrung der rechteckigen Grundfläche der LnS_8 -Polyeder, für die der in Richtung der kleineren Lanthanoide ansteigende Torsionswinkel ein Maß ist, könnte der Grund dafür sein, dass die K-Verbindungen der kleinen Lanthanoide Dy, Ho, Er und Tm bisher nicht dargestellt werden konnten. Bei der Verwendung von Dy konnte bisher ausschließlich $KCuDy_2S_4$ isoliert werden. Mit Ausnahme von $RbCuTb_2S_6$ konnten die anderen Variationen mit einfachen elektrostatischen Argumenten befriedigend erklärt werden. Einige experimentelle Befunde könnten durch die theoretische Chemie ergänzend untermauert werden. So würden beispielsweise Gesamtenergieberechnungen für $KCuDy_2S_4$ und für hypothetisches $KCuDy_2S_6$ zeigen, welche der beiden Strukturen energetisch bevorzugt ist.

Gleiche Temperaturprogramme führten nicht bei allen Synthesen zu für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristallen. Eine mögliche Ursache für die Ordnung/Unordnung der Cu^+ -Ionen könnten daher die Syntheseparameter sein. Die Verbindungen $KCuPr_2S_6$ und $KCuNd_2S_6$ wurden bei einer Temperatur von $800^\circ C$

dargestellt. In beiden Verbindungen sind die Cu^+ -Ionen fehlgeordnet. KCuPr_2S_6 wurde zusätzlich bei 500°C dargestellt und eine Kristallstrukturbestimmung durchgeführt. Diese ergibt, dass die bei 500°C synthetisierte Verbindung isostrukturell zu der bei 800°C dargestellten Verbindung ist. $\text{RbCuPr}_2\text{S}_6$ wurde ebenfalls bei 800°C dargestellt und kristallisiert mit geordneter Verteilung der Cu-Ionen. Unabhängig von der in dieser Arbeit erneut dargestellten Verbindung KCuCe_2S_6 wurde diese von Kanatzidis et al. [79] bei einer Temperatur von 270°C und einer Abkühlrate von $3^\circ/\text{h}$ dargestellt. In dieser Arbeit wurde diese Verbindung bei einer Temperatur von 500°C und einer Abkühlrate von $3^\circ/\text{h}$ dargestellt. Beide Verbindungen weisen die gleiche Unordnung bezüglich der Cu-Atome auf.

Daher sind die Syntheseparameter für die Fehlordnungen der diskutierten Verbindungen wohl nicht verantwortlich.

Erläuterung der Bezeichnungen in den Tabellen:

Schichtabstand 1: kürzester Schichtabstand

Schichtabstand 2: Durch zwei kristallographisch unabhängige K-Atome werden zwei unterschiedliche Schichtabstände gefunden.

Schichtabstand 3: Der AS_8 -Polyeder besitzt eine lange und eine kurze Kante entlang der Stapelrichtung. Daher gibt es einen kurzen und einen langen Schichtabstand.

Abstand A-C lang: Durch zwei kristallographisch unabhängige A-Atome gibt es zwei unterschiedlichen Abstände zwischen zwei entsprechend unterschiedliche $\text{A}(1)\text{S}_8$ - und $\text{A}(2)\text{S}_8$ -Polyederketten.

KCuLn₂S₆	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
Schichtabst. 1	3.817	4.036	4.040	4.057	4.076	4.086	4.105	4.115
Schichtabst. 2	-	-	4.043	4.061	-	-	-	-
Schichtabst. 3	4.261	-	-	-	-	-	-	-
Schichtabst. \emptyset	4.039	-	-	-	-	-	-	-
Schichtdicke	6.792	6.780	6.752	6.553	6.485	6.475	6.446	6.386
Abst. A-C	17.328	17.184	17.167	17.138	16.698	16.705	16.680	16.598
Abst. A-C lang	-	-	-	-	17.311	17.334	17.310	17.275
Torsionswinkel	10.79	7.87	16.81	17.62	16.8	16.74	17.22	18.52
K-S _{min}	3.350	3.296	3.257	3.247	3.232	3.231	3.219	3.206
K-S _{max}	3.421	3.390	3.435	3.430	3.428	3.436	3.444	3.443
\emptyset K-S	3.37	3.3427	3.347	3.337	3.319	3.319	3.316	3.309
Ln-S _{min}	2.883	2.860	2.849	2.844	2.822	2.818	2.80	2.776
Ln-S _{max}	3.021	3.003	3.046	3.035	3.026	3.035	3.04	3.03
S _{GCu} -S _{GCu}	4.273	4.156	4.21	4.178	4.113	4.093	4.064	4.034
S _G -S _G	4.150	4.123	4.158	4.127	4.040	4.035	4.026	4.011
S _{oCu} -S _{oCu}	4.056	4.078	3.999	3.980	3.974	3.964	3.961	3.942
S _o -S _o	4.357	4.196	4.293	4.247	4.154	4.139	4.101	4.073
S _{GCu} -S _{GCu} (Ln2)			4.158	4.127				
S _{oCu} -S _{oCu} (Ln2)			4.146	4.114				
S ₂ ²⁻	2.111	2.093	2.085	2.102	2.102	2.101	2.099	2.097
S ₂ ²⁻ (Ln2)			2.128	2.124				
S-Cu(1)-S _(min)	88.19	91.9	88.67	88.88	90.16	90.44	90.6	90.86
S-Cu(1)-S _(max)	121.31	120.0	119.5	118.9	118.5	118	117.7	117.0
S-Cu(2)-S _(min)		96.92	93.8	93.6				
S-Cu(2)-S _(max)		121.5	121.7	121.0				
Cu(1)-S _{min}	2.326	2.238	2.315	2.310	2.310	2.312	2.315	2.312
Cu(1)-S _{max}	2.410	2.405	2.408	2.405	2.361	2.365	2.353	2.341
Cu(2)-S _{min}		2.341	2.306	2.288				
Cu(2)-S _{max}		2.356	2.374	2.363				

Tab. 19: Vergleichende geometrische Daten der in Fddd Typ II (La), C2/c (Ce), Cmca (Pr, Nd) und Typ I (Sm-Tb) kristallisierenden Verbindungen KCuLn₂S₆ in [Å] / [°].

RbCuLn₂S₆	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho
Schichtabst.1	4.032	4.04	4.042	4.048	4.048	4.079	4.065	3.990	4.083
Schichtabst.2	-	-	-	-	-	-	-	4.425	-
Schichtabst.3	4.486	4.538	4.582	4.611	4.677	4.696	4.714	4.828	4.785
Schichtabst. \emptyset	4.259	4.289	4.312	4.330		4.388	3.390	4.409	4.434
Schichtdicke	6.740	6.649	6.602	6.553	6.469	6.449	6.427	6.532	6.329
Abstand A-C	17.502	17.396	17.377	17.300	17.275	17.249	16.914	16.809	16.81
Abstand A-C	-	-	-	-		-	17.568	17.646	17.514
\emptyset Abstand A-C							17.241	17.2275	17.162
Torsionswinkel	12.28	13.52	14.68	15.29	17.14	17.08	17.69	22.75	19.28
Rb-S _{min}	3.428	3.421	3.408	3.405	3.385	3.388	3.376	3.385	3.346
Rb-S _{max}	3.507	3.487	3.481	3.481	3.470	3.475	3.473	3.450	3.482
\emptyset Rb-S	3.456	3.443	3.436	3.43	3.423	3.425	3.41	4.416	3.408
Ln-S _{min}	2.890	2.868	2.854	2.844	2.815	2.815	2.799	2.774	2.752
Ln-S _{max}					3.047	3.034	3.043	3.016	3.060
S ₂ ²⁻	2.112	2.108	2.11	2.107	2.103	2.097	2.103	2.070	2.093
S ₂ ²⁻								2.114	
S _{G_{Cu}} -S _{G_{Cu}}	4.296	4.226	4.214	4.18	4.131	4.106	4.083	4.054	3.993
S _G -S _G	4.196	4.154	4.108	4.088	4.064	4.053	4.039	3.995	4.015
S _{o_{Cu}} -S _{o_{Cu}}	4.063	4.045	4.027	4.011	3.994	3.983	3.970	3.922	3.926
S _o -S _o	4.389	4.311	4.278	4.238	4.177	4.238	4.126	4.128	4.051
S _{G_{Cu}} -S _{G_{Cu}} (Ln2)								4.047	
S _{o_{Cu}} -S _{o_{Cu}} (Ln2)								4.025	
S-Cu(1)-S _{min}	89.11	90.17	89.79	89.75	90.1	90.92	90.62	89.7	91.98
S-Cu(1)-S _{max}	121.35	120.65	120.2	119.84	119	118.35	117.8	117.2	113.0
S-Cu(2)-S _{min}								97.1	
S-Cu(2)-S _{max}								117.2	
Cu(1)-S _{min}	2.330	2.328	2.323	2.318	2.317	2.319	2.319	2.298	2.317
Cu(1)-S _{max}	2.415	2.390	2.386	2.374	2.356	2.352	2.347	2.366	2.303
Cu(2)-S _{min}								2.193	
Cu(2)-S _{max}								2.354	

Tab. 20: Vergleichende geometrische Daten der in Fddd Typ II (La-Eu), C2/m (Gd, Ho), Cmmm (Tb) kristallisierenden Verbindungen RbCuLn₂S₆ in [Å]/[°].

CsCuLn₂S₆	La	Sm		La	Sm
Schichtabst.1	4.318	4.409	S ₂ ²⁻	2.114	2.105
Schichtabst.3	4.893	5.104	S _{GCu} -S _{GCu}	4.324	4.148
Schichtabst. Ø	4.105		S _G -S _G	4.182	4.084
Schichtdicke	6.687	6.406	S _{oCu} -S _{oCu}	4.069	3.990
Abstand A-C	17.827	17.597	S _o -S _o	4.423	4.121
Torsionswinkel	13.38	18.92	S-Cu(1)-S _{min}	90.23	91.75
Ln-S _{max}	3.101	3.062	Ln-S _{min}	2.892	2.829
Cs-S _{min}	3.558	3.538	S-Cu(1)-S _{max}	120.92	118.07
Cs-S _{max}	3.658	3.629	Cu(1)-S _{min}	2.338	2.327
Ø Cs-S	3.59	3.56	Cu(1)-S _{max}	2.415	2.363

Tab. 21: Vergleichende geometrische Daten der in Fddd Typ II (La, Sm) kristallisierenden Cs-Verbindungen in [Å]/ [°].

5.5 Struktur von $\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$

Die Verbindung kristallisiert mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Zellkonstanten $a = 23.119(2) \text{ \AA}$, $b = 8.0191(5) \text{ \AA}$ und $c = 15.254(2) \text{ \AA}$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (IT. Nr.: 12). Ausgewählte kristallographische Daten sind Tab. 22 zu entnehmen. Vollständige Daten sind dem Messprotokoll im Anhang zu entnehmen. Es werden fünf kristallographisch unabhängige Dy-, zwei Cu-, drei Rb- und zwölf S- Atome gefunden. Die Cu(2)-Lage ist nur zur Hälfte besetzt.

Die Struktur besteht aus gewellten Anionen-Doppelschichten, die in der a,b-Ebene verlaufen, und ladungskompensierenden Kationen.

$\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a [\AA]	23.119(2)
b [\AA]	8.0191(5)
c [\AA]	15.254(2)
β [$^\circ$]	106.900(9)
Z	8
V [\AA^3]	2795.7(3)
R_{int}	0.0652
$R_1(F_o > 4s(F_o))$	0.0590
w R_2 (alle Reflexe)	0.2210
Goof	1.053

Tab. 22: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$.

Die Dy(2)-, Dy(4)- und Dy(5)-Atome werden in Form eines zweifach überkappten Prismas von zwei Disulfid- (S_2^{2-}) und vier Monosulfid-Einheiten (S) koordiniert, wobei die Disulfideinheiten die Grundflächen der Prismen bilden (Abb. 5.36).

Die Dy(1)- und Dy(3)-Atome sind von sechs Monosulfid-Einheiten oktaedrisch umgeben.

Die Cu-Atome befinden sich in tetraedrischer Koordination von 4 S-Atomen.

Entlang $[010]$ sind die zweifach überkappten Prismen über die trigonalen Prismenflächen verknüpft und die DyS_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten der

rechteckigen Ebene, so dass individuelle Ketten gebildet werden. Die CuS_4 -Tetraeder sind entlang [010] über gemeinsame Ecken verknüpft, so dass ebenfalls individuelle Ketten gebildet werden. Entlang [101] verknüpfen die CuS_4 -Tetraeder alternierend die DyS_6 - und DyS_8 -Polyeder über gemeinsame Kanten zu einer Schicht in der a,b-Ebene.

Die Verknüpfung der CuS_4 -Tetraeder und der DyS_8 - und DyS_6 -Polyeder mit einem weiteren DyS_8 -Polyeder über gemeinsame Kanten führt zu gewellten $[\text{CuDy}_3\text{S}_8]_n^{n-}$ -Doppelschichten.

Es besteht eine enge Verwandtschaft zu dem allgemeinen Strukturmotiv von ACuLn_2S_6 . So ist die Verknüpfung der DyS_8 -Polyeder über die trigonalen Prismenflächen und die Bildung von Ketten identisch. Auch die Verknüpfung zweier DyS_8 -Polyeder über die gemeinsamen Polyederkanten, die aus den überkappenden S-Atomen und den S-Atomen der oberen Kante des Prismas gebildet werden, ist gleich. In ACuLn_2S_6 sind drei zweifach überkappede Prismen über diese gemeinsamen Kanten zu Doppelschichten verknüpft, welche nicht gewellt sind. Wird ein LnS_8 -Polyeder in ACuLn_2S_6 durch einen DyS_6 -Oktaeder ersetzt, erhält man das Strukturmotiv von $\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$. Alternativ lässt sich das grundlegende Motiv in $\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$ aber auch als Doppelketten von zwei über Kanten verknüpften Dy_2S_{14} -Prismen beschreiben, die dann über DyS_6 -Oktaeder zu Schichten verknüpft werden. Durch die Anwesenheit des DyS_6 -Oktaeders kommt es im Gegensatz zu KCuLn_2S_6 zu gewellten Anionenschichten.

Zwischen diesen gewellten Doppelschichten sind die Rb-Atome angeordnet und werden von neun S-Atomen in Form eines stark verzerrten einfach überkappeden tetragonalen Prismas koordiniert. Die Koordinationssphären der drei kristallographisch unabhängigen Rb-Atome sind in Abb. 5.37 dargestellt.

Die $\text{Rb}(3)\text{S}_9$ - und $\text{Rb}(2)\text{S}_9$ -Polyeder sind entlang [010] alternierend angeordnet. Die $\text{Rb}(1)\text{S}_9$ -Polyeder sind in der a,b-Ebene über eine gemeinsame Kante verbunden und bilden so Doppelketten entlang [010] aus.

Die durchschnittlichen Dy-S-Abstände stimmen gut mit der Summe der Ionenradien ($r(\text{Dy}^{3+}) = 1.027 \text{ \AA}$ (KZ = 8); $r(\text{Dy}^{3+}) = 0.912 \text{ \AA}$ (KZ = 6); $r(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$, [49]) überein. Die Dy-S-Abstände streuen stark, wobei dies für die Dy(1)-S- und Dy(3)-S-Abstände nicht gilt. Bei den oktaedrisch koordinierten Dy(1)- und Dy(3)-Atomen betragen die kürzesten Dy-S-Abstände $2.698(5) \text{ \AA}$ (Dy(1)) und $2.687(5) \text{ \AA}$ (Dy(3)) und die längsten $2.758(4) \text{ \AA}$ (Dy(1)) und $2.738(4) \text{ \AA}$ (Dy(3)). Bei den 8-fach koordinierten Dy-Atomen werden für die kürzesten Dy-S-Abstände Werte von $2.759(4) \text{ \AA}$ (Dy(2)), $2.781(5)$

(Dy(4)) und 2.759(4) (Dy(5)) und für die längsten Dy-S-Abstände 2.966(5) Å (Dy(2)), 3.030(8) Å (Dy(4)) und 3.105(6) Å (Dy(5)) gefunden.

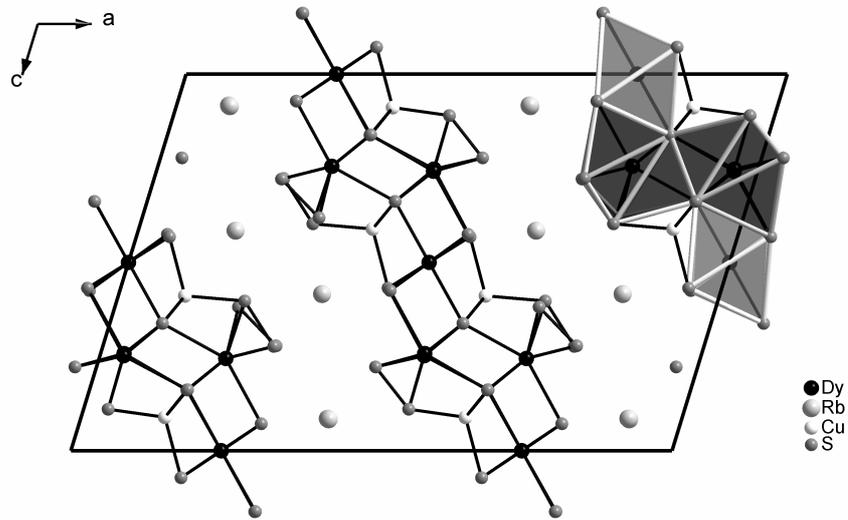


Abb. 5.36: Struktur von $\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$ und Verknüpfung der DyS_6^- , CuS_4^- und DyS_8^- Polyeder.

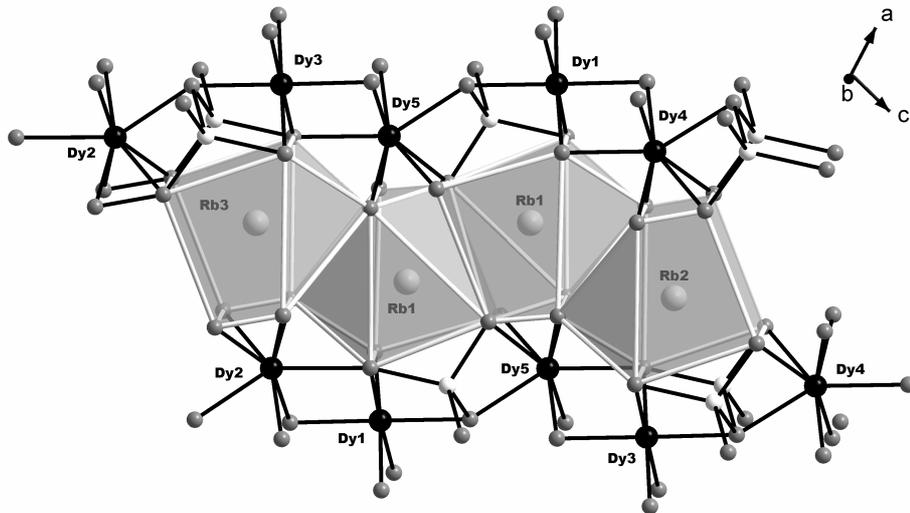


Abb. 5.37: Verknüpfung der RbS_9 -Polyeder in $\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$.

Der durchschnittliche Dy-S-Abstand beträgt für Dy(1) und Dy(3) 2.72 Å und ist damit kleiner als der durchschnittliche Abstand für Dy(2) (2.81 Å), Dy(4) (2.85 Å) und Dy(5) (2.85 Å). Die längsten Abstände werden dabei in den DyS_8 -Polyedern zu den S-Atomen der rechteckigen Grundfläche ausgebildet, und zwar zu den S-Atomen, die Ecken der an

die Prismen gebundenen CuS_4 -Tetraeder darstellen. Dieses Muster entspricht den Bindungsverhältnissen in den LnS_8 -Prismen von ACuLn_2S_6 .

Die $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder zeigen nahezu ideale Tetraedersymmetrie ($\text{S}(9)\text{-Cu}(1)\text{-S}(4) = 109.6(3)^\circ$, $\text{S}(9)\text{-Cu}(1)\text{-S}(2) = 108.9(2)^\circ$, $\text{S}(4)\text{-Cu}(1)\text{-S}(2) = 109.9(2)^\circ$).

Die Winkel im $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ -Tetraeder streuen etwas stärker, weichen aber ebenfalls im Unterschied zu den CuS_4 -Tetraederwinkeln in ACuLn_2S_6 vergleichsweise schwach von der Tetraedersymmetrie ab (kleinster Winkel: $\text{S}(12)\text{-Cu}(2)\text{-S}(6) = 106.5(2)$; größter Winkel: $\text{S}(12)\text{-Cu}(2)\text{-S}(7) = 112.9(3)^\circ$).

Die Rb-S-Abstände streuen mit den Werten $3.274(5)\text{-}3.845(6)$ Å (Rb(1)), $3.279(5)\text{-}3.706(8)$ Å (Rb(2)) und $3.260(5)\text{-}3.700(9)$ Å (Rb(3)) über einen recht weiten Bereich. Die durchschnittlichen Rb-S-Abstände von 3.46 Å (Rb(1)), 3.47 Å (Rb(2)) und 3.45 Å (Rb(3)) stimmen allerdings gut mit der Summe der Ionenradien überein ($r(\text{Rb}^+) = 1.63$ Å; $r(\text{S}^{2-}) = 1.84$ Å).

6. Das Ln-M-Chalkogenid-System ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$)

6.1 Kurze Einführung und Synthesergebnisse

Verbindungen, die sowohl Lanthanoide als auch Elemente der 4. Nebengruppe enthalten, beschränken sich zum Großteil auf die oxidischen Verbindungen. Drei Systeme seien hier als Beispiele für quaternäre Verbindungen genannt: $\text{Na}_2\text{LnTi}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) [100], NaLnTiO_4 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) [101], $\text{Li}_{0.6}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ [102]. In jüngster Zeit wurden neue Oxydsulfide und -selenide synthetisiert, welche Lanthanoide und ein Metall der 4. Nebengruppe enthalten. Diese weisen eine große Variation der stöchiometrischen Zusammensetzung auf. Hier seien $\text{Gd}_4\text{TiSe}_4\text{O}_4$ [103], $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{S}_{24}\text{O}_4$ [104], $\text{La}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}$ [105], $\text{Nd}_{16}\text{Ti}_5\text{S}_{17}\text{O}_{17}$ [106] oder $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$ und $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8$ [107] erwähnt. Diese Verbindungen enthalten ausschließlich Titan, Verbindungen mit Zirkonium und Hafnium sind nicht bekannt. Das Interesse galt daher einerseits der Darstellung von neuen Verbindungen mit den höheren Homologen, andererseits stand insbesondere die Darstellung pentanärer oxydsulfidischer Verbindungen (oder quaternärer rein sulfidischer) durch den zusätzlichen Einbau von Alkalimetallen im Vordergrund, da diese Systeme bisher gänzlich unbekannt sind. Selbst ternäre Chalkogenide, die neben den Lanthanoiden Zirkonium oder Hafnium enthalten, beschränken sich auf sehr wenige Verbindungen. Diese sind Ln_2MS_5 ($\text{Ln} = \text{Lanthanoid}, M = \text{Zr}, \text{Hf}; Q = \text{S}, \text{Se}$) [108], EuZrSe_3 [109], EuZrS_3 und EuHfS_3 [110].

Die Synthesen zur Darstellung von Oxydsulfiden wurden zum einen durch die Kombination von Ln_2S_3 und ZrO_2 und zum anderen von Ln_2O_3 und ZrS_2 oder HfS_2 in Polychalkogenidschmelzen unter Zugabe von Schwefel durchgeführt.

Die isolierten Produkte fielen teilweise kristallin an, erwiesen sich aber für die Charakterisierung mit der Einkristallstrukturanalyse als ungeeignet. Die kristallinen Produkte wurden zunächst mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenz (EDX) untersucht.

Der variable Einsatz von Ln_2S_3 und Ln_2O_3 führte interessanterweise bei der Kombination von Ln_2O_3 mit ZrS_2 zu Produkten, in denen durch die EDX-Analyse kein

oder nur in sehr geringer Konzentration Sauerstoff, der nicht dem stöchiometrischen Verhältnis in Ln_2O_3 entspricht, detektiert werden konnte.

Aufgrund der Belegung der Kristalloberflächen mit Sauerstoff wird dieser bei der EDX-Analyse immer detektiert. Daher ist die vollständige Abwesenheit von Sauerstoff innerhalb der Nachweisgrenzen in Verbindungen auf diese Weise nicht festzustellen. Die Isolation der rein sulfidischen Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (s. u.), die als Nebenprodukt bei Syntheseversuchen zur Darstellung quaternärer Verbindungen anfiel, ist jedoch ein Beweis für reduktive Bedingungen bei der Synthese aus Eu_2O_3 , K_2S_3 , ZrS_2 und S. Die Ampullenwände waren am Ende der Reaktion frei von Graphit und auch in den Produkten wurde kein Kohlenstoff gefunden.

Die Produktzusammensetzungen kristallin anfallender Ansätze sind in Tab. 23 aufgeführt. Dabei sind die durch die Analyse (EDX) ermittelten Verhältnisse als "hypothetische" Summenformeln angeführt. In den Produkten mit den Edukten ZrS_2 und Ln_2O_3 (s. Tab. 24) wird kein Sauerstoff gefunden. Der analysierte S-Anteil ist hier auch entsprechend hoch, so dass weitere anionische Komponenten einer nicht ladungsneutralen Zusammensetzung entsprächen.

Im Produkt von Ansatz Nr. 793 (Tab. 23), in dem anstelle von K_2S_3 Cs_2S_3 eingesetzt wurde, wird dagegen ein nicht zu vernachlässigender Sauerstoffanteil detektiert. Die ermittelte Zusammensetzung entspricht der Zusammensetzung anderer kristalliner Produkte, die beim Einsatz von HfS_2 anstelle von ZrS_2 erhalten wurden. Hier finden sich sowohl in den Ansätzen mit Kalium, wie auch in denen mit Cäsium hohe Sauerstoffanteile. Bei den Versuchen, bei denen HfS_2 , Ln_2O_3 , S und Cs_2S_3 eingesetzt wurde, konnten für $\text{Ln} \geq \text{Eu}$ in den Produkten ternäre Zusammensetzungen ermittelt werden (Tab. 23, Nr.: 774, 776, 778), welche den bekannten Verbindungen Ln_2HfS_5 [108] entsprechen. Unter den gleichen Bedingungen (Endtemperatur, Temperaturzeit, Abkühlrate, Eduktzusammensetzung) wurde nur bei dem Ansatz mit Er (Tab. 23, Nr.: 771) eine pentanäre Zusammensetzung ermittelt. Möglicherweise gibt es diese Phase wie bei anderen Lanthanoid-Systemen nur innerhalb eines bestimmten Bereichs, der von dem $\text{A}^+/\text{Ln}^{3+}$ -Verhältnis bestimmt wird. Um die speziellen Bedingungen in den graphitisierten Ampullen unabhängig von $\text{ZrS}_2/\text{HfS}_2$ zu überprüfen, wurde ein Ansatz mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{K}_2\text{S}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{S} = 2:0.5:4$ mmol bei 850°C zehn Tage getempert. Die EDX-Analyse des kristallinen Reaktionsproduktes ergab eine Zusammensetzung, die der Summenformel KEuS_4 entspricht. Es wurde keine Sauerstoff

detektiert und die Ampullenwand war frei von Graphit. Von diesen Kristallen und von dem Edukt Eu_2O_3 wurden FIR-Spektren aufgenommen (Abb. 6.1). Absorptionen, die in Eu_2O_3 zu finden sind, werden in dem Reaktionsprodukt nicht gefunden. Stattdessen finden sich Absorptionsbanden, die im Vergleich mit den Eu-O-Banden im Eu_2O_3 -Spektrum zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind, wie für Eu-S-Banden zu erwarten. Das Spektrum von "KEuS₄" gibt keinen Hinweis auf Sauerstoffbanden.

Edukte	Nr.	ZrS ₂	HfS ₂	ZrO ₂
$\text{La}_2\text{S}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(659-660)			$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(672)		$\text{KErHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$	
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(671)		$\text{KErHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$	
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Cs}_2\text{S}_3/\text{S}$	(708)		$\text{CsErHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$	
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(740)	$\text{KErZr}_2\text{S}_4(\text{S}_2)_2$		
$\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{Cs}_2\text{S}_3/\text{S}$	(771)		$\text{CsHoHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$	
$\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Cs}_2\text{S}_3/\text{S}$	(774)		Eu_2HfS_5	
$\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Cs}_2\text{S}_3/\text{S}$	(776)		Sm_2HfS_5	
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Cs}_2\text{S}_3/\text{S}$	(778)		La_2HfS_5	
$\text{Ho}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(783)	$\text{KHoZr}_2\text{S}_4(\text{S}_2)_2$		
$\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(785)	$\text{KSmZr}_2\text{S}_4(\text{S}_2)_2$		
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(784)	$\text{KErZr}_2\text{S}_4(\text{S}_2)_2$		
$\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{S}_3/\text{S}$	(788)	$\text{KEuZr}_2\text{S}_4(\text{S}_2)_2$		
$\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Cs}_2\text{S}_3/\text{S}$	(793)	$\text{CsErZr}(\text{S}_2)\text{SO}_2$		

Tab. 23: Hypothetische Verbindungen deren Zusammensetzung auf EDX-Analysen basiert. Das Vorliegen von zwei Disulfideinheiten ($(\text{S}_2)^{2-}$)-Einheiten ist bei angegebener Stöchiometrie zur Wahrung der Elektroneutralität notwendig.

Auch von den Produkten mit Kristallen der ungefähren Zusammensetzung KLnZr_2S_8 , wurden FIR-Spektren aufgenommen (Abb. 6.2).

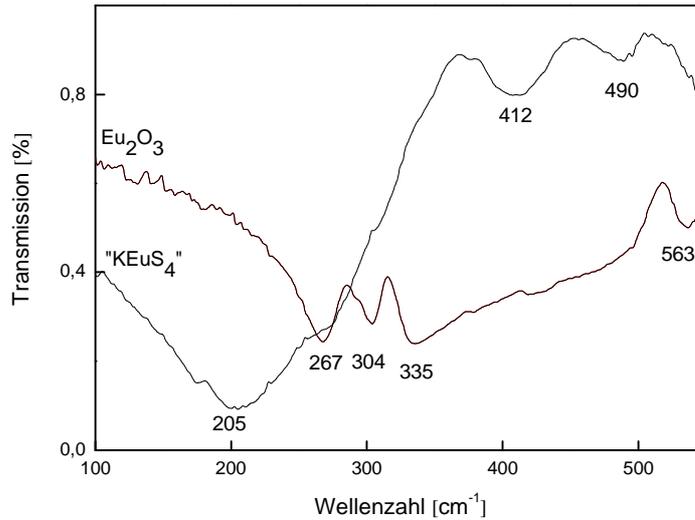


Abb. 6.1: FIR-Spektrum von Eu_2O_3 und dem kristallinen Produkt des Ansatzes mit K_2S_3 , Eu_2O_3 und S.

Ansatznummer	Edukte	Stöchiometrie	T_{\max}	Temperaturzeit
659	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{S}_3:\text{ZrO}_2$	2:1:2	800	3 Tage
600	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{S}_3:\text{ZrO}_2:\text{S}$	2:1:2:8	800	3 Tage
671	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{Er}_2\text{O}_3:\text{HfS}_2:\text{S}$	2:0.5:2:4	1000	3 Tage
672	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{Er}_2\text{O}_3:\text{HfS}_2:\text{S}$	2:0.5:3:4	1000	3 Tage
708	$\text{Cs}_2\text{S}_3:\text{Er}_2\text{O}_3:\text{HfS}_2:\text{S}$	2:0.5:3:4	800	3 Tage
771	$\text{Cs}_2\text{S}_3:\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{HfS}_2:\text{S}$	2.2:0.5:3:4	900	4 Tage
774	$\text{Cs}_2\text{S}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{HfS}_2:\text{S}$	2.2:0.5:3:4	900	5 Tage
776	$\text{Cs}_2\text{S}_3:\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{HfS}_2:\text{S}$	2.2:0.5:3:4	900	5 Tage
778	$\text{Cs}_2\text{S}_3:\text{La}_2\text{O}_3:\text{HfS}_2:\text{S}$	2.2:0.5:3:4	900	5 Tage
783	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{Ho}_2\text{O}_3:\text{ZrS}_2:\text{S}$	2:0.5:3:4	850	5 Tage
785	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{ZrS}_2:\text{S}$	2:0.5:3:4	850	5 Tage
784	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{Er}_2\text{O}_3:\text{ZrS}_2:\text{S}$	2:0.5:3:4	850	5 Tage
788	$\text{K}_2\text{S}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{ZrS}_2:\text{S}$	2:0.5:3:4	850	10 Tage
793	$\text{Cs}_2\text{S}_3:\text{Er}_2\text{O}_3:\text{ZrS}_2:\text{S}$	2:0.5:3:4	850	10 Tage

Tab. 24: Syntheseparameter von ausgewählten Ansätzen kristalliner Reaktionsprodukte.

Die Spektren zeigen eine große Ähnlichkeit, allerdings unterscheidet sich das Spektrum des Europiums von den anderen durch die Aufspaltung der Bande bei 353 cm^{-1} (Er),

351 cm^{-1} (Ho) bzw. 350 cm^{-1} (Sm) in 351 cm^{-1} und 363 cm^{-1} , so dass hier möglicherweise eine andere Symmetrie vorliegt. Außerdem findet sich in der Eu-Verbindung eine Absorptionsbande bei $\sim 455\text{ cm}^{-1}$, die in den anderen Spektren nicht beobachtet wird. Charakteristische Absorptionsbanden treten in allen Spektren zwischen 363 cm^{-1} und 180 cm^{-1} auf.

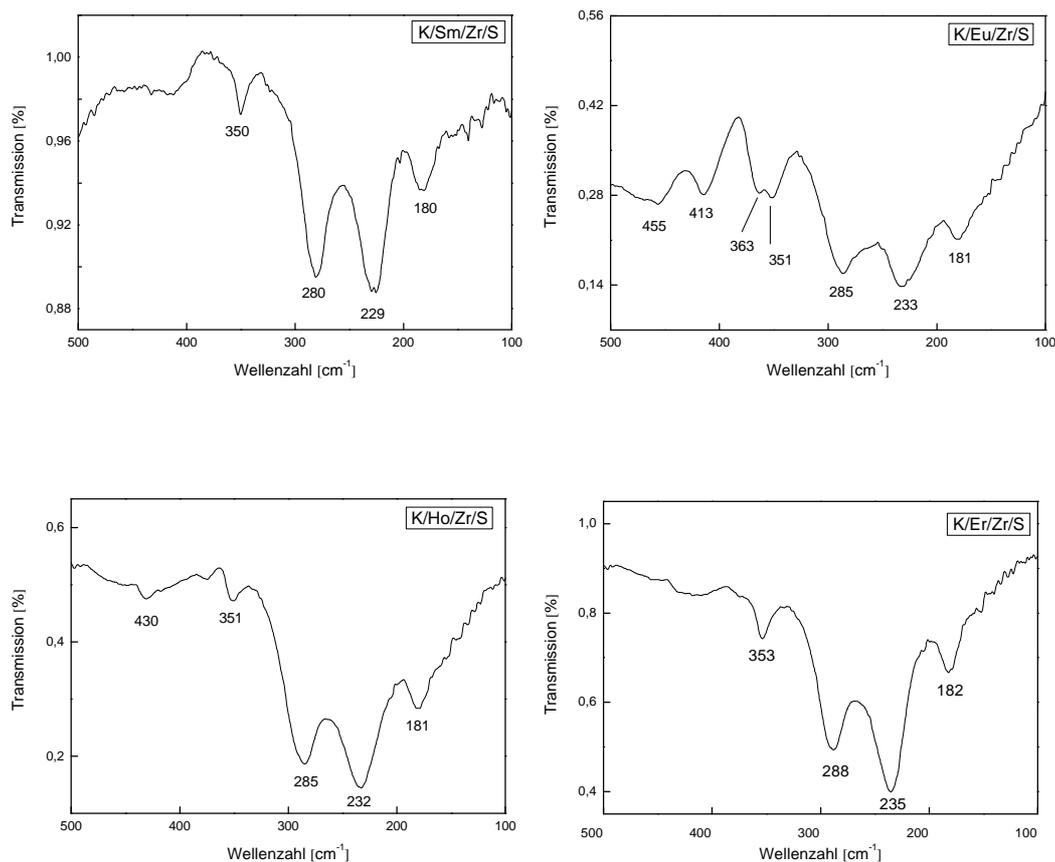


Abb. 6.2: FIR-Spektren der Produkte der Ansätze Nr. 784, 785, 786 (Tab. 23 u. Tab. 24).

Die intensivsten Absorptionsbanden sind in Tab. 25 aufgelistet. Diese Banden sind trotz steigender Masse für die schwereren Lanthanoide zu etwas größeren Wellenzahlen verschoben.

Auch die Pulverdiffraktogramme der Produkte (Abb. 6.3) geben Hinweise auf die strukturelle Verwandtschaft der Verbindungen, obwohl Reflexe auftreten, die nicht in allen Pulverdiffraktogrammen zu finden sind. Diese können auf Verunreinigungen

zurückzuführen sein und müssen daher nicht unbedingt ein Indiz für eine unterschiedliche Struktur sein. Das Pulverdiffraktogramm des Ansatzes mit Europium wurde mit einer Blende von 0.02 mm aufgenommen und weist entsprechend schärfere Reflexe auf.

Sm	Eu	Ho	Er
	363		
350	351	351	353
280	285	285	288
229	233	232	235
180	181	181	182

Tab. 25: Gegenüberstellung der Absorptionsbanden [cm^{-1}] der vier Verbindungen mit den hypothetischen Zusammensetzungen KLnZr_2S_8 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}$) im Wellenzahlbereich von $363 - 180 \text{ cm}^{-1}$.

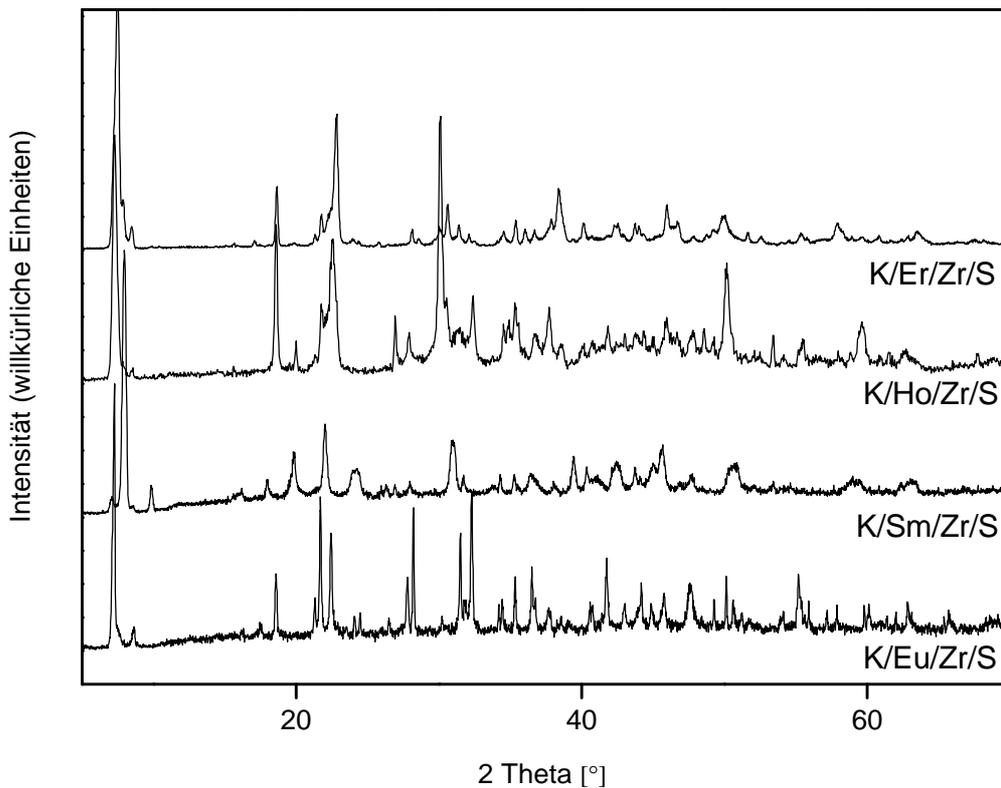


Abb. 6.3: Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme der Produkte der Synthesen mit K_2S_3 , Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}$), ZrS_2 und S .

Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewählter Kristalle der verschiedenen Verbindungen sind in Abb. 6.4 - Abb. 6.6 zu finden. Während die Produkte der Versuche mit Sm, Ho und Er in Form gelb-oranger Kristalle anfielen, unterschieden sich die Kristalle mit Eu deutlich in Farbe und Größe. Diese fielen in Form von kupferfarbenen bis dunkel-bordeaux farbigen dünnen Plättchen mit einer Kantenlänge bis zu 400 μm an. Die Morphologie der Kristalle von Sm, Ho und Er ist ebenfalls als dünne Plättchen zu beschreiben, allerdings fielen sie bei untereinander identischen Reaktionsbedingungen stets deutlich kleiner (max. Kantenlänge = 100 μm) an.

Die optischen Bandlücken wurden für die Samariumverbindung zu 2.2 eV, für die Verbindung mit Erbium zu 2.05 eV und für die Verbindung mit Europiums zu 1.8 eV bestimmt.

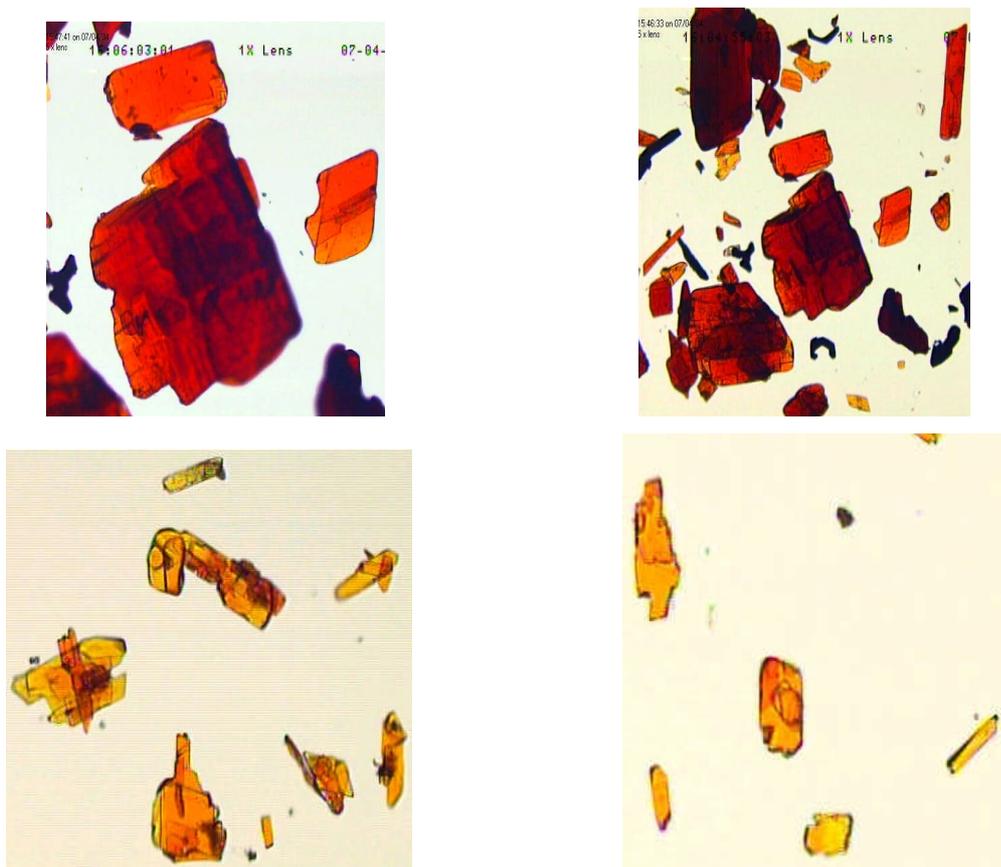


Abb. 6.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen (im Durchlicht) von Kristallen der "hypothetischen" Verbindungen KEuZr_2S_8 (oben) und KSmZr_2S_8 (unten).

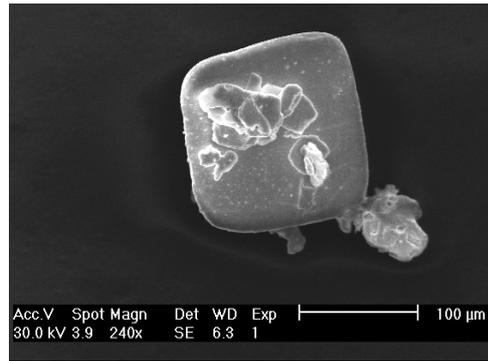


Abb. 6.5: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls mit der "hypothetischen" Zusammensetzung $\text{CsErHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$

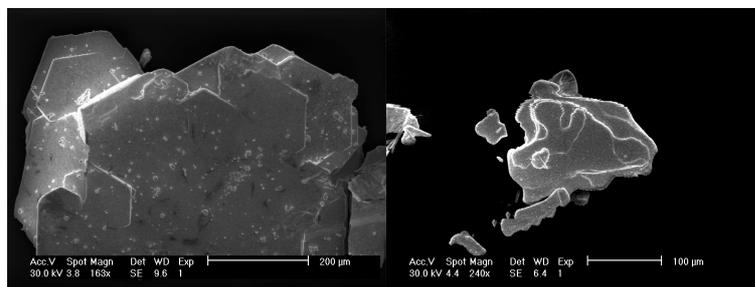


Abb. 6.6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen mit der "hypothetischen" Zusammensetzung $\text{CsHoHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$ (links) und $\text{CsErZr}(\text{S}_2)\text{SO}_2$ (rechts).

Die Produkte der Ansätze 659 und 660 (Tab. 23, Tab. 24) fielen nahezu phasenrein in Form leuchtend gelber quaderförmiger Kristalle an. Die Kristalle sind luft- und feuchtigkeitsstabil.

Verunreinigungen konnten als ZrO_2 (659) (weißes Pulver) und La_2S_3 (660) (kristallin) identifiziert werden. Mit der EDX-Analyse konnte Sauerstoff als deutlicher Bestandteil detektiert werden. Die ermittelte Zusammensetzung ergibt für die Elemente La, Zr und S ein ungefähres Verhältnis von 1:1:1.

Die Zelle und das Kristallsystem wurden am IPDS ermittelt ($a = 4.0436 \text{ \AA}$; $c = 24.1281 \text{ \AA}$; Kristallsystem = tetragonal I). Aufgrund der Vermutung, dass die Verbindung zu $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y}$) [111] isostrukturell ist, wurde die Struktur in der Raumgruppe $I4/mmm$ mit den Atomlagen der homologen Verbindung $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ verfeinert. Trotz vergleichsweise guter Gütekriterien ($wR_2 = 0.1005$; $R_{\text{int}} = 0.0447$; $R_1 = 0.0465$) und chemisch sinnvoller interatomarer Abstände, waren die anisotropen Verschiebungsparameter unrealistisch niedrig (La, Zr, S = 0.0001). Die

Struktur konnte nicht in einer anderen Raumgruppe verfeinert werden. Mit den Daten der Verfeinerung in der Raumgruppe $I4/mmm$ wurde ein Pulverdiffraktogramm berechnet und mit dem experimentellen Pulverdiffraktogramm verglichen (Abb. 6.7).

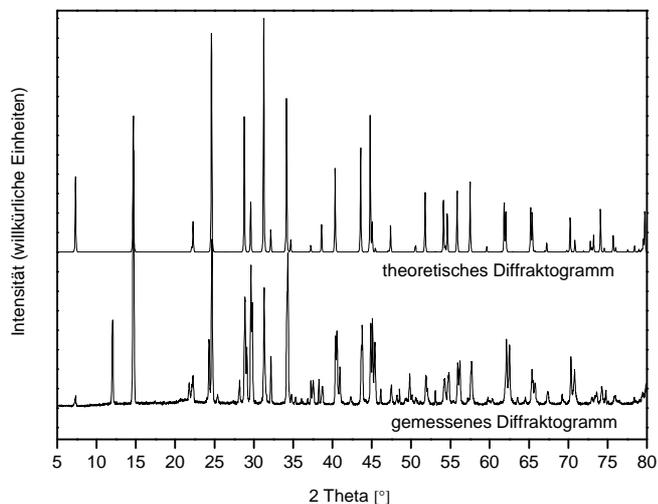


Abb. 6.7: Gemessenes (Ansatz-Nr.: 659; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und berechnetes Pulverdiffraktogramm mit den Daten der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $I4/mmm$.

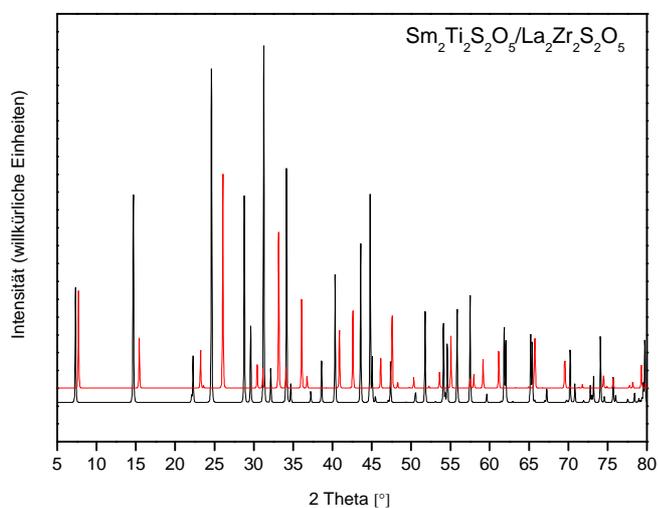
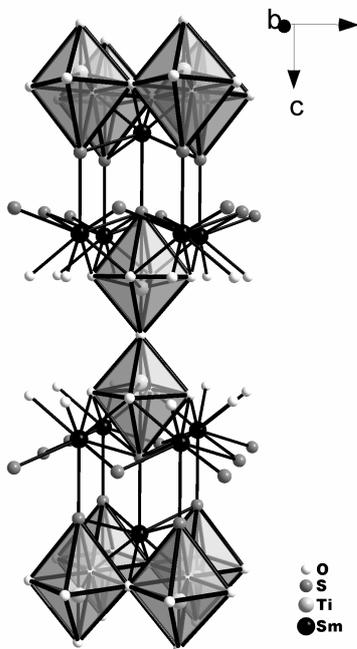


Abb. 6.8: Gegenüberstellung der berechneten Diffraktogramme von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (oberes Diffraktogramm) und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Die Reflexe der Sm-Verbindung sind zu kleineren 2θ -Werten verschoben.

Neben den Verunreinigungen mit ZrO_2 kann ein intensiver Reflex bei 12° 2θ im gemessenen Diffraktogramm nicht zugeordnet werden. Auch einige Reflexe geringerer Intensität sind nicht zu identifizieren. Alle Reflexe, die im theoretischen

Diffraktogramm auftreten, werden auch in dem gemessenen gefunden. Daher deutet vieles darauf hin, dass die Verbindung isostrukturell zu den $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Verbindungen ist. Die ungewöhnlich kleinen Werte für die Temperaturfaktoren sind möglicherweise auf die ungenügende Kristallqualität zurückzuführen. Der am IPDS vermessene Kristall wurde mit EDX auf die chemische Zusammensetzung hin untersucht und es wurde die erwartete Zusammensetzung festgestellt. Der Vergleich der berechneten Diffraktogramme von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Abb. 6.8) zeigt die zu erwartende Verschiebung der Reflexe der Sm-Verbindung zu größeren Beugungswinkeln. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Kristalle sind in Abb. 6.11 abgebildet.

Die Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) [111] kristallisieren in einer dreidimensionalen Struktur (Abb. 6.9), in der die Ti-Atome



oktaedrisch von fünf O-Atomen und einem S-Atom und die Ln-Atome in Form eines dreifach überkappten Prismas von vier O- und fünf S-Atomen umgeben sind. Die TiQ_6 -Oktaeder sind über Ecken zu Doppelschichten verknüpft. Die LnQ_9 -Polyeder sind über Dreiecksflächen entlang [100] und [010] verbunden. Je ein überkappendes Q-Atom und zwei Q-Atome der tetragonalen Grundfläche von vier LnQ_9 -Polyedern bilden so die trigonalen Flächen einer TiQ_6 -Oktaederhälfte. Die TiQ_6 -Teilstruktur lässt sich als ReO_3 -Typ beschreiben, bei dem ein O- durch ein S-Atom ersetzt wurde. Die Struktur lässt sich auch auf der Basis getrennter O- und S-Schichten beschreiben.

Abb. 6.9: Kristallstruktur von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

Die optische Bandlücke von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$ wurde zu 2.8 eV bestimmt (Abb. 6.10), welches einer Absorption bei ~ 440 nm und damit der gelben Farbe der Kristalle entspricht. Die Bandlücke ist deutlich größer als die der homologen Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_2\text{S}_5$, welche Bandlücken in einem Bereich von 2.00 eV- 2.14 eV haben.

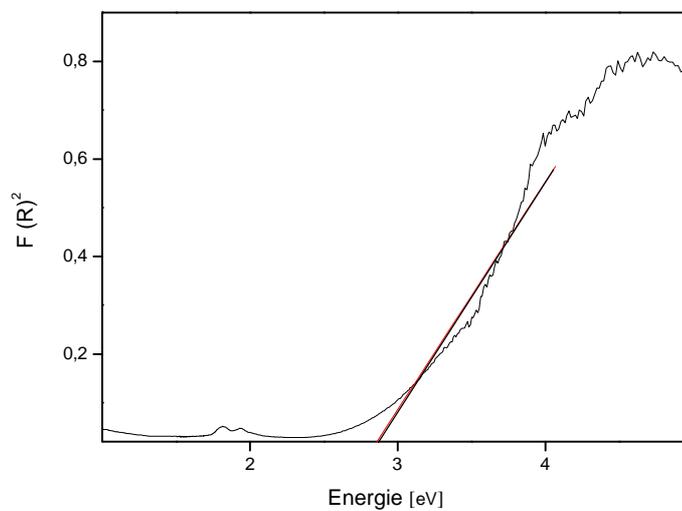


Abb. 6.10: Transformiertes Reflexionsspektrum von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

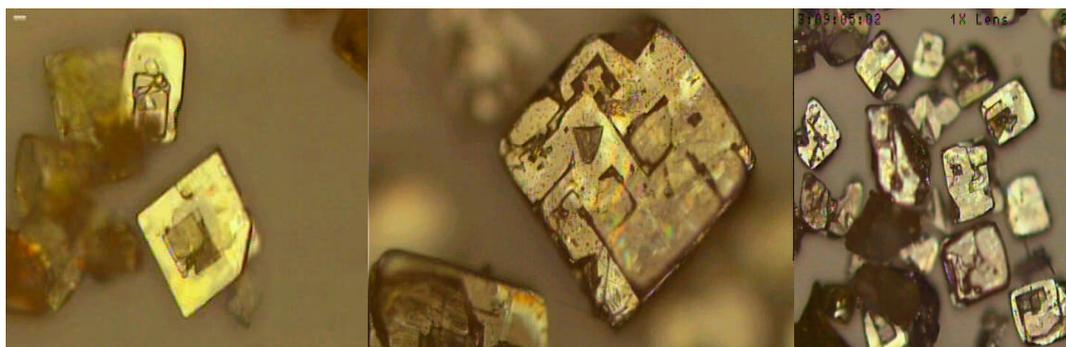


Abb. 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

6.2 Darstellung und Struktur der gemischtvalenten Verbindung $\text{Eu(II)}_3\text{Eu(III)}_2\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Die neue Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ fiel als Nebenprodukt bei Darstellungsversuchen pentanärer Verbindungen in dem System K/Eu/Zr/S/O in Form schwarzer Nadeln an. Als Hauptphase wurde die hypothetische Verbindung " KEuZr_2S_8 " identifiziert. K_2S_3 , Eu_2O_3 , ZrS_2 und S wurden in dem stöchiometrischen Verhältnis 2:0.5:3:4 mmol in der

Glovebox eingewogen, in eine graphitisierte Ampulle überführt und bei einer Temperatur von 850°C 10 Tage getempert.

Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$ mit den Zellkonstanten $a = 11.665(2) \text{ \AA}$, $c = 3.953(2) \text{ \AA}$ und $Z = 1$. Es werden zwei kristallographisch unabhängige Eu-Atome, ein Zr-Atom und drei S-Atome gefunden, die sich alle auf speziellen Lagen befinden. Ausgewählte kristallographische Daten sind in Tab. 26 am Ende des Kapitels aufgeführt.

Unter der Annahme, dass die größeren Ionen höher koordiniert sind, werden die $\text{Eu}(2)^{2+}$ -Ionen (Eu(II)) in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas von 7 S-Atomen, die $\text{Eu}(1)^{3+}$ -Ionen (Eu(III)) von 6 S-Atomen in Form eines trigonalen Prismas und die Zr^{4+} -Ionen in Form eines Oktaeders von 6 S-Atomen koordiniert.

Durch die Verknüpfung dieser Polyeder über gemeinsame Kanten bildet die Struktur ein dreidimensionales Raumnetz aus (Abb. 6.12).

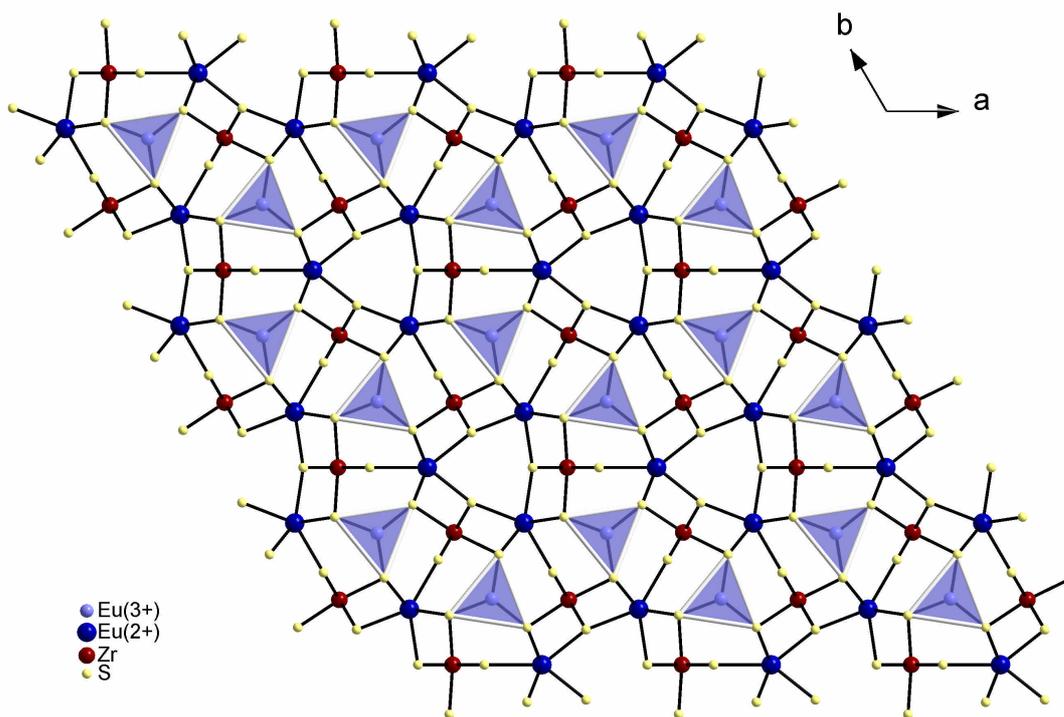


Abb. 6.12: Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ mit Blick entlang $[001]$.

Die $\text{Eu}(1)\text{S}_6$ -Prismen sind entlang $[001]$ über die trigonalen Flächen der Prismen zu ${}^1_\infty[\text{Eu}(1)\text{S}_3]^{3-}$ -Ketten verknüpft (Abb. 6.13 u. Abb. 6.14). In gleicher Richtung sind die

$\text{Eu}(2)\text{S}_7$ -Prismen über Kanten zu $^1_\infty[\text{EuS}_5]^{8-}$ -Ketten und die ZrS_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten der quadratischen Oktaederflächen zu $^1_\infty[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten verknüpft. Jeweils drei $^1_\infty[\text{EuS}_5]^{8-}$ -Ketten sind miteinander zu ringförmigen $^\infty[\text{Eu}_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheiten verbunden (Abb. 6.13 und Abb. 6.14, grau dargestellte Polyeder), wobei die Verknüpfung über gemeinsame Ecken der einfach überkappten $\text{Eu}(2)\text{S}_7$ -Prismen der einzelnen Ketten erfolgt. Durch diese ringförmige Anordnung dreier Ketten bilden sich kleine Kanäle aus, die entlang $[001]$ verlaufen (Abb. 6.13). Die Kanalbegrenzungen haben trigonale Geometrie. Die $[\text{Eu}_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheiten sind untereinander nicht direkt verbunden, sondern werden über $^1_\infty[\text{Eu}(1)\text{S}_3]^{3-}$ - und $^1_\infty[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten miteinander verbunden. Die EuS_6 -Polyeder der Ketten haben dabei Kanten mit benachbarten $[\text{Eu}_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheiten gemeinsam, die ZrS_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft. Die $^1_\infty[\text{Eu}(1)\text{S}_3]^{3-}$ -Ketten sind ebenso wie die einzelnen $^1_\infty[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten nicht untereinander verbunden. Die Besonderheit der Kanalbegrenzung liegt in der hochsymmetrischen Gestalt, welche einem gleichseitigen Dreieck entspricht.

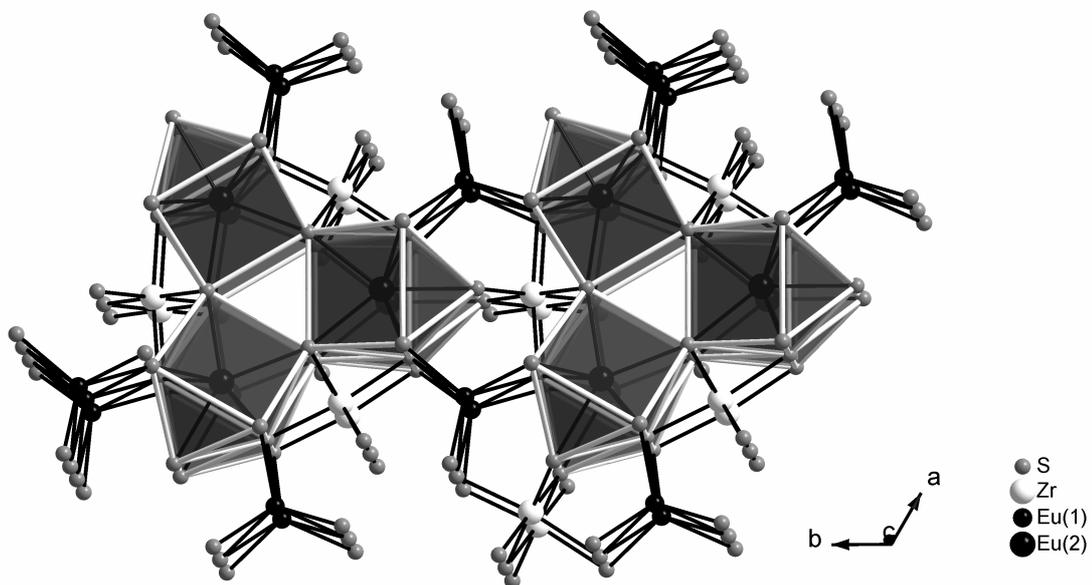


Abb. 6.13: Darstellung der ringförmig angeordneten $^\infty[\text{Eu}_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheiten (als Polyeder dargestellt) und Verknüpfung benachbarter Ringe durch $^1_\infty[\text{Eu}(1)\text{S}_3]^{3-}$ - $^1_\infty[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten.

Die ZrS_6 -Oktaeder sind auf einer Seite des Polyeders über Kanten mit vier $\text{Eu}(2)\text{S}_8$ -Polyedern verknüpft (Abb. 6.14). Auf der anderen Seite des Polyeders erfolgt die Verknüpfung über Ecken mit zwei $\text{Eu}(2)\text{S}_7$ -Polyedern (überkappende S-Atome), wobei die S-Atome des ZrS_6 -Oktaeders die überkappenden S-Atome des $\text{Eu}(2)\text{S}_7$ -Polyeders bilden. Zusätzlich ist der ZrS_6 -Oktaeder auf dieser Seite mit vier $\text{Eu}(1)\text{S}_6$ -Prismen über Ecken verbunden.

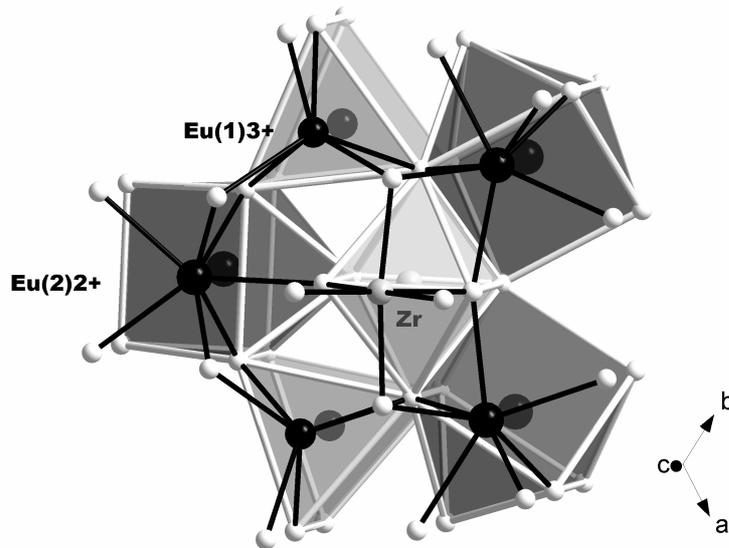


Abb. 6.14: Verknüpfung der $\text{Eu}(1)\text{S}_6$ -, $\text{Eu}(2)\text{S}_7$ - und ZrS_6 -Polyeder.

Die trigonalen $\text{Eu}(1)\text{S}_6$ -Prismen sind nicht verzerrt und die sechs $\text{Eu}(1)$ - $\text{S}(1)$ -Abstände betragen $3.041(2)$ Å. Auch die $\text{Eu}(2)\text{S}_7$ -Prismen sind nahezu ideal und weisen eine nur sehr geringe Verzerrung auf. Die beiden $\text{S}(2)$ -Atome bilden die obere Kante des Prismas, die $\text{S}(1)$ -Atome die parallelen Kanten der tetragonalen Grundfläche unterschiedliche Längen auf. Der $\text{S}(1)$ - $\text{S}(1)$ -Abstand beträgt $3.833(5)$ Å, der $\text{S}(2)$ - $\text{S}(2)$ -Abstand $5.594(6)$ Å. Damit sind die trigonalen Flächen des Prismas nicht exakt parallel zueinander. Die Bindung des $\text{Eu}(2)$ -Atoms zu dem überkappenden $\text{S}(3)$ -Atom hat eine Länge von $2.929(4)$ Å, die Abstände zu den $\text{S}(1)$ -Atomen der tetragonalen Grundfläche betragen $2.853(2)$ Å und die Länge der Bindung zu den $\text{S}(2)$ -Atomen der oberen Kante des Prismas beträgt $2.8762(9)$ Å. Die S - S -Abstände sind alle größer als 3 Å und damit zu lang für die Ausbildung von S_2^{2-} -Einheiten.

Der ZrS_6 -Oktaeder ist moderat verzerrt wie an den Abständen $\text{Zr-S}(1)$ ($2.541(3)$ Å), $\text{Zr-S}(2)$ ($2.650(3)$ Å) und $\text{Zr-S}(3)$ ($2.551(3)$ Å) und dem Winkel $\text{S}(2)$ - $\text{Zr-S}(1)$ von $87.54(5)^\circ$ und dem $\text{S}(3)$ - $\text{Zr-S}(1)$ -Winkel von $92.34(4)^\circ$ leicht zu erkennen ist. Diese geringfügige

Verzerrung wird durch die unterschiedliche Verknüpfung der $\text{Eu}(2)\text{S}_7$ - und $\text{Eu}(1)\text{S}_6$ -Prismen mit dem ZrS_6 -Oktaeder hervorgerufen. Die $\text{S}(1)$ - $\text{S}(2)$ -Kante des Polyeders ist mit dem $\text{Eu}(\text{II})\text{S}_7$ -Polyeder über eine gemeinsame Kante verknüpft, während die $\text{S}(3)$ - $\text{S}(1)$ -Kante nicht verknüpft wird (Abb. 6.14). Der durchschnittliche Zr-S -Abstand (2.58 Å) entspricht der Summe der Ionenradien ($r(\text{Zr}^{4+}) = 0.72 \text{ \AA}$; $(\text{S}^{2-}) = 1.84 \text{ \AA}$).

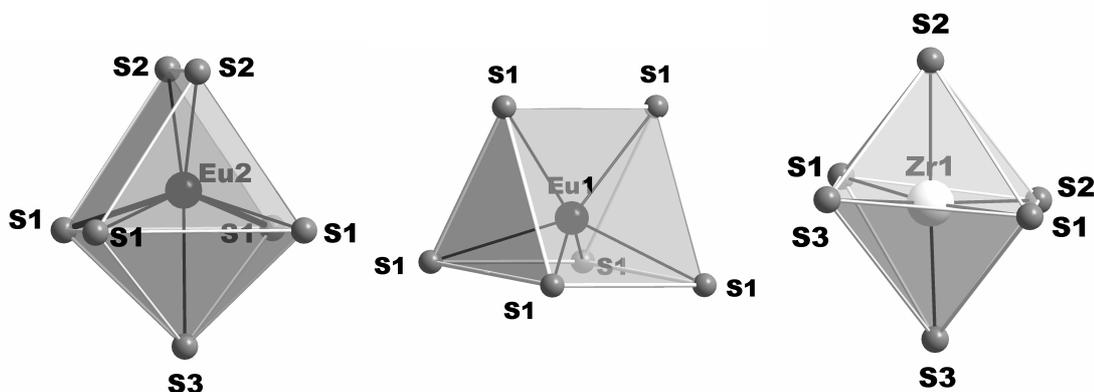


Abb. 6.15: Koordinationspolyeder um $\text{Eu}(2)$, $\text{Eu}(1)$ und Zr .

Die Struktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ist mit denen von EuZrSe_3 [109] und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ [112] eng verwandt. Die Kristallstrukturen dieser beiden Verbindungen sind in Abb. 6.17 dargestellt. Im Gegensatz zu $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ befinden sich die Eu^{3+} -Atome ($\text{Eu}(\text{III})$) in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ nicht ausschließlich in trigonal prismatischer Koordination, sondern werden zusätzlich in Form eines einfach überkappten Prismas von 7 S-Atomen koordiniert. Es liegen also $\text{Eu}(\text{III})\text{S}_6$ - und $\text{Eu}(\text{III})\text{S}_7$ -Prismen vor. Die Eu^{2+} -Ionen ($\text{Eu}(\text{II})$) in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ sind dagegen anstelle von 7 S-Atomen ($\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$) von 8 S-Atomen in Form eines zweifach überkappten Prismas umgeben. Die den in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ beschriebenen ringförmigen $[\text{Eu}(\text{II})_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheiten vergleichbare Einheiten werden durch die Verknüpfung von zwei $^1_\infty[\text{Eu}(\text{II})\text{S}_5]^{8-}$ - und einer $^1_\infty[\text{Eu}(\text{III})\text{S}_5]^{7-}$ -Kette gebildet. Die $\text{Eu}(\text{III})\text{S}_7$ -Polyeder sind in Abb. 6.17 hellgrau von den $\text{Eu}(\text{II})\text{S}_8$ -Polyedern abgesetzt und in Abb. 6.16 sind diese Baueinheiten der beiden Verbindungen zum Vergleich gegenübergestellt.

Die in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ hochsymmetrischen Kanalbegrenzungen in der Form eines gleichseitigen Dreiecks sind in der Sn -Verbindung durch die Verknüpfung verschiedener Polyederketten unsymmetrisch: sie sind in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ von drei ungleichen Polyederkanten begrenzt.

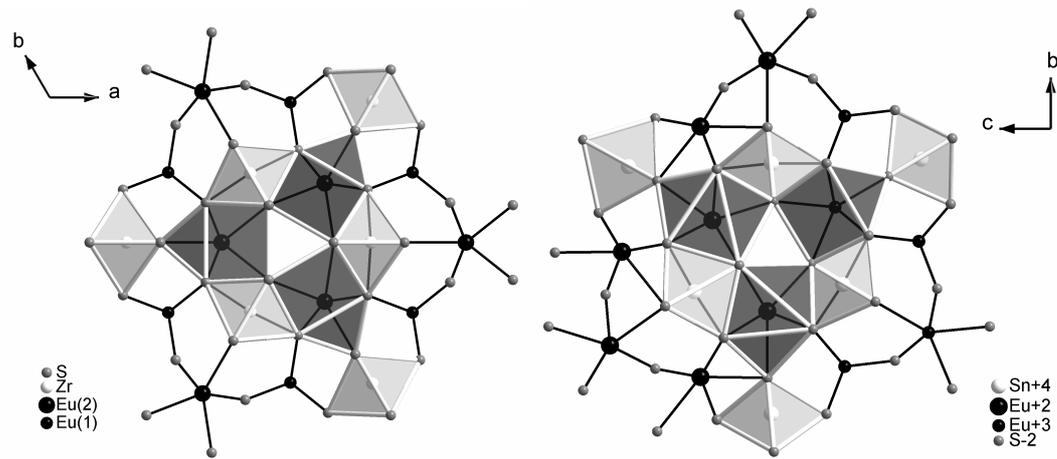


Abb. 6.16: Koordinationssphäre und Verknüpfung der Eu(II)S_7^- ($\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, links) und $\text{Eu(III)S}_7^-/\text{Eu(II)S}_8$ -Polyeder ($\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$) zu Ringen.

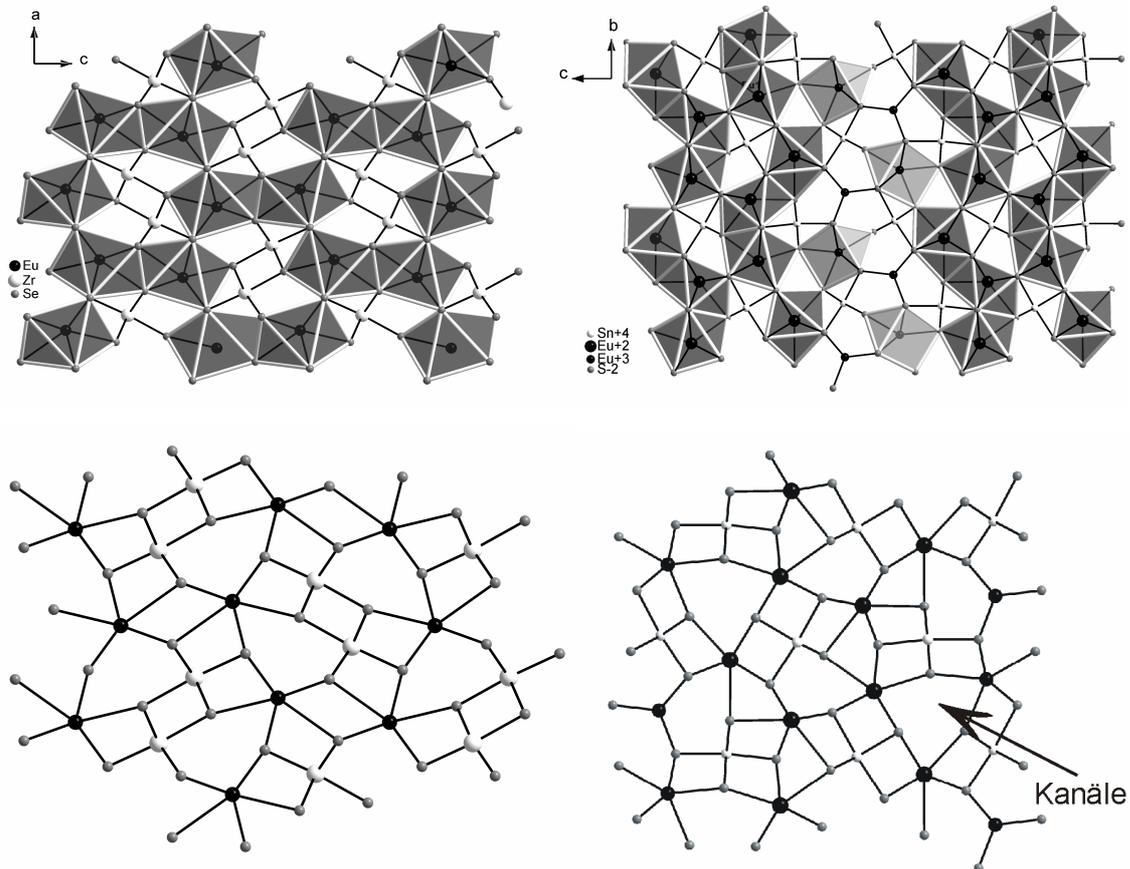


Abb. 6.17: Kristallstrukturen von EuZrSe_3 (links) und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Unten sind die Strukturen ohne Koordinationpolyeder dargestellt.

In $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ erzeugen die drei in der a,b-Ebene verbundenen Eu(II)S_7 -Prismen in der nächsten Sphäre symmetrieäquivalente Plätze für die Zr^{4+} -Ionen. Die ZrS_6 -Oktaeder sind über Kanten mit den Eu(II)S_7 -Prismen verbunden und umschließen den in der a,b-Ebene isoliert betrachteten $[\text{Eu(II)}_3\text{S}_{18}]^{30-}$ -Ring (Zusammensetzung nur für den Dreiring) der $\infty[\text{Eu(II)}_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheit gleichmäßig (Abb. 6.16). In der Sn-Verbindung werden keine symmetrieäquivalenten Plätze für die Sn-Atome gefunden und es sind drei kristallographisch unabhängige Sn-Atome vorhanden.

Diese niedrigere Symmetrie der Sn-Verbindung im Vergleich zu der Zr-Verbindung zeigt sich auch in der weiteren Verknüpfung der Baueinheiten. In $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ existieren symmetrieäquivalente Positionen für die mit dem $[\text{Eu(II)}_3\text{S}_{18}]^{30-}$ -Ring verbundenen 6 Eu(III)S_6 -Prismen (Abb. 6.16), welche sich hexagonal um den Ring anordnen. Diese Eu(III)S_6 -Prismen werden alternierend von drei Eu(II)S_7 -Prismen durch Verknüpfung der Ecken überkappt, welche wieder Teil der benachbarten $[\text{Eu(II)}_3\text{S}_{18}]^{30-}$ -Ringe sind.

In der Sn-Verbindung sind die Eu(III)S_6 -Polyeder nicht hexagonal um den aus Eu(II)S_8 - und Eu(III)S_7 -Prismen gebildeten Ring angeordnet und es liegt keine alternierende Anordnung von Eu(II)S_7 - und Eu(III)S_6 -Polyedern vor. Stattdessen befinden sich in dieser Koordinationssphäre drei Eu(III)S_6 -, ein Eu(III)S_7 - und fünf Eu(II)S_8 -Polyeder. Diese unterschiedliche Anordnung führt schließlich zu einem Strukturmotiv, das sich im Vergleich mit $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ deutlich in der Anordnung der $[\text{Eu(II)S}_5]^{8-}$ -, $[\text{Eu(III)S}_5]^{7-}$ -, $[\text{Eu(III)S}_3]^{3-}$ und $[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten (Abb. 6.17) unterscheidet. Die Sn-Verbindung wird daher besser als aus Doppelketten von Eu(II)S_8 -Polyedern aufgebaute Struktur beschrieben, welche durch Eu(III)S_7 , ZrS_6 - und Eu(III)S_6 -Polyeder in der a,b-Ebene verknüpft sind.

In EuZrSe_3 werden die Eu(II) -Atome von 8 Se-Atomen in Form eines zweifach überkappten Prismas koordiniert und weisen damit die gleiche Koordination wie in der Sn-Verbindung auf (Abb. 6.17). Die Eu(II)Se_8 -Polyeder werden entlang [010] über die trigonalen Flächen, die ZrS_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten verbunden. Zu den anderen beiden Verbindungen vergleichbare Kanäle durch drei verknüpfte $\text{EuS}_{7/8}$ -Polyederketten werden hier nicht gefunden. Gemeinsames Strukturmotiv ist die Art der Verknüpfung der ZrS_6 -Polyeder und Eu(II)S_7 -Prismen zu Ketten, die aber untereinander anders angeordnet sind.

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$
a [Å]	11.6654(11)
b [Å]	11.6654(11)
c [Å]	3.9529(17)
Z	1
V [Å ³]	465.85(10)
R _{int}	0.0442
R ₁ (F _o >4s(F _o))	0.0246
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0731
Goof	1.288

Tab. 26: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Reaktion von BaS, Ln (Ln = Gd-Er), P_2S_5 und S wurden fünf neue Verbindungen der Summenformel $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ dargestellt. Sie wurden spektroskopisch und röntgenographisch umfassend charakterisiert und stellen die ersten quaternären Erdalkali-Lanthanoid-Chalkogeno-Phosphate dar. Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn (IT.: Nr.60). Das gemeinsame Strukturmotiv sind eindimensionale, helicale Doppel-Ketten. Die $[\text{Ln}_2(\text{PS}_4)_4]_n^{6n-}$ -Ketten werden von Ba-Atomen separiert. Die Lanthanoid-Ionen werden von acht S-Atomen in Form eines verzerrten tetragonalen Antiprismas koordiniert, welche untereinander über gemeinsame Kanten verknüpft sind. P(1) S_4 -Tetraeder sind tetradentat mit drei Ln-Prismen und die P(2) S_4 -Tetraeder bidentat mit einem LnS_8 -Prisma über Kanten verknüpft. Die Ba-Ionen befinden sich in 8-facher Koordination von S-Atomen.

Die Struktur von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ ist mit denen von $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$ [36] und $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ [40] eng verwandt (Kap. 4.2.2). Sie unterscheidet sich aber in dem Verknüpfungsmodus der PS_4 -

Tetraeder und ist die einzige Struktur in dem Lanthanoid-Chalkogenophosphat-System, in der es zur Ausbildung helicaler Ketten kommt. $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ kann formal von $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ hergeleitet werden, indem die anionischen Ketten in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ gemäß $[\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}]^{6-} - \text{PS}_4^{3-} \rightarrow [\text{Ln}_2\text{P}_3\text{S}_{12}]^{3-}$ zu einer Schicht kondensiert werden. Bei Versuchen, die Verbindungen mit den größeren Lanthanoidionen (La - Eu) darzustellen, konnten ausschließlich die Verbindungen LnPS_4 [9] und $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [20] isoliert werden (Kap. 4.2.3).

Die Analyse des Verlaufs der Gitterparameter und der Zellvolumina als Funktion des Lanthanoidradius $r(\text{Ln}^{3+})$ zeigt ein von dem idealerweise linearen Verlauf abweichendes Verhalten, während sich der durchschnittliche Ln-S-Abstand in vergleichsweise idealer Weise verhält. In den Reflexionsspektren konnte durch die hinreichend großen Bandlücken der Substanzen, wodurch sich die Absorptionen im sichtbaren Wellenzahlenbereich nicht mit denen durch die Bandlücke überlagern, die Lage der f-f-Übergänge der Ln^{3+} -Ionen in diesen Systemen bestimmt werden (Kap. 4.3.2). Die elementspezifischen f-f-Übergänge wurden eindeutig zugeordnet. Als Ursache für das oben genannte Abweichen der kristallographischen Größen als Funktion des Ln^{3+} -Radius vom idealen Verlauf wäre Mischkristallbildung denkbar. Diese konnte durch die Reflexionsspektren ausgeschlossen werden. Die Bandlücken dieser Verbindungen wurden zu 3.41 eV (Gd), 3.37 eV (Tb), 3.28 (Dy) und 3.3 eV (Ho, Er) bestimmt.

An der Verbindung $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ wurde Fluoreszenzspektroskopie durchgeführt und es wurde eine starke Lumineszenz bei 664.6 nm detektiert (Kap. 4.4).

Die Untersuchungen in dem System $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ weisen sowohl Wege für intensive Untersuchungen in diesem System als auch für die Synthese neuer Erdalkali-Lanthanoid-Chalkogeno-Phosphaten auf. Von großem Interesse sind in dem Ba-System Dotierungen der Lanthanoide untereinander, deren Einfluss auf die lumineszierenden Eigenschaften und das Studium von Energie-Transfer-Prozessen. Dabei eignen sich die Lanthanoide besonders, z.B. für die Untersuchung des Konzentrationsquenching, da mit diesen chemisch sehr ähnlichen Elementen insbesondere bei isotypen Ln-Reihen problemlos Mischkristallbildungen möglich sind. Ein Ziel sollte hierbei das Studium fester Lösungen $\text{Ba}_3(\text{Ln}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ sein. Weiterhin wäre für Lumineszenz-Untersuchungen die Synthese der schwereren homologen Selenide von Interesse, da Lumineszenz und Schwingungsanregung miteinander konkurrieren und dieses von dem

Verhältnis der benötigten Anregungsenergie der Schwingung im Vergleich zu der Energiedifferenz der f-f-Übergänge bestimmt wird.

Die strukturelle Vielfalt, die bei den Alkali-Lanthanoid-Chalkogeno-Phosphaten gefunden wird, verspricht die Erschließung weiterer Verbindungen mit den Erdalkalitionen. Zum einen ist die Untersuchung der Stabilität weiterer Verbindungen mit der Summenformel $A(II)Ln_2P_4S_{16}$ ($A = Ca, Sr$) (Kap. 4.2.3) reizvoll, besonders bietet sich aber die Erschließung neuer Strukturen durch systematische Veränderung der Syntheseparameter an.

Im Vergleich mit den extrem sauerstoffempfindlichen Verbindungen $LnPS_4$ wurde mit $Ba_3Ho_2P_4S_{16}$ eine ebenfalls lumineszierende Verbindung synthetisiert, die zwar sehr feuchtigkeits-, aber vergleichsweise unempfindlich gegenüber Sauerstoff ist. Weitere Strukturen in dem System $A(II)/Ln/P/Q$ ($A =$ Erdalkalimetall; $Q = S, Se, Te$) führen möglicher Weise zu noch stabileren Wirtsgittern. Unter diesem Aspekt wäre auch die Dotierung von $Ba_2P_2S_6$ mit Eu reizvoll, da $Ba_2P_2S_6$ und $Eu_2P_2S_6$ isostrukturell sind und die Dotierung somit vielversprechend ist. Es wäre interessant, ob auch bei dieser Kombination eines Hauptgruppen- mit einem Ln-Element lumineszierende Eigenschaften gefunden werden. Tatsächlich fanden sich bei Versuchen zur Darstellung quaternärer Eu-Verbindungen Kristalle, die Eu und Ba enthielten (EDX). Im Pulverdiffraktogramm konnte dagegen nur die ternäre Phase $M_2P_2S_6$ ($M = Eu, Ba$) identifiziert werden, wobei sowohl Reflexlagen von der Ba- als auch von der Eu-Verbindung gefunden wurden. Die über die Einkristallstrukturanalyse ermittelten kristallographischen Achsen lagen ebenfalls zwischen denen der Ba- und der Eu-Verbindung.

In dem $ACuLn_2S_6$ -System ($A = K, Rb, Cs$; $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho$) wurden vierzehn neue Verbindungen in einkristalliner Form dargestellt. Zielsetzung war die Beantwortung der Frage, ob es zwischen den in diesem System existierenden Strukturvariationen einen systematischen Zusammenhang zwischen den einzelnen Strukturtypen und der Größe der beteiligten A^+ - und Ln^{3+} -Ionen gibt.

Das Strukturmotiv dieser Verbindungen ist identisch mit dem in $ZrSe_3$ [61]. Die Ln-Atome werden in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas von acht S-Atomen umgeben, die Cu-Atome befinden sich in tetraedrischer Koordination. Durch

die Verknüpfung der CuS_4 - und LnS_8 -Polyeder bilden sich anionische Doppelschichten aus, zwischen denen die Alkalimetalle angeordnet sind (Kap. 4.2.2).

Die Verbindungen KCuLa_2S_6 , KCuSm_2S_6 , KCuEu_2S_6 , KCuGd_2S_6 , KCuTb_2S_6 , $\text{RbCuLa}_2\text{S}_6$, $\text{RbCuCe}_2\text{S}_6$, $\text{RbCuPr}_2\text{S}_6$, $\text{RbCuNd}_2\text{S}_6$, $\text{RbCuSm}_2\text{S}_6$, $\text{RbCuEu}_2\text{S}_6$, $\text{CsCuLa}_2\text{S}_6$, $\text{CsCuSm}_2\text{S}_6$ kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Fddd$ (Tab. 11). Dabei sind nicht alle in dieser Raumgruppe kristallisierenden Verbindungen isotyp zueinander. Mit Ausnahme von KCuLa_2S_6 sind die vier K-Verbindungen isotyp ($Fddd$ Typ I) und KCuLa_2S_6 zu den anderen in der Raumgruppe $Fddd$ kristallisierenden Rb- und Cs-Verbindungen ($Fddd$ Typ II). In diesem System wurden mit KCuPr_2S_6 (RG: $Cmma$), KCuNd_2S_6 (RG: $Cmma$) und $\text{RbCuTb}_2\text{S}_6$ (RG: $Cmmm$) drei neue Strukturvarianten gefunden. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Größe der A^+ -Ionen, als auch die Größe der Ln^{3+} -Ionen strukturdirigierend sind (Kap. 5.4). Insgesamt werden in diesem System in Bezug auf die Cu-Atome drei geordnete Strukturtypen ($Fddd$ Typ I, $Fddd$ Typ II, $C2/m$) und drei ungeordnete Strukturen ($Cmma$, $Cmmm$, $C2/c$) gefunden.

Die Unterschiede zwischen den beiden Strukturvarianten $Fddd$ (Typ I) und $Fddd$ (Typ II) wurden exakt dargelegt. Hierfür wurde die verschiedenartige Verknüpfung der CuS_4 -Tetraeder in den K-Verbindungen (Ausnahme KCuLa_2S_6) im Vergleich mit den Rb- und Cs-Verbindungen an die AS_8 -Polyeder aufgezeigt und mit der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Alkalimetalle korreliert. Es konnte begründet werden, warum KCuLa_2S_6 eine Ausnahme bezüglich dieser Verknüpfung darstellt.

Der Übergang zwischen den beiden Strukturtypen $Fddd$ (Typ I) und $Fddd$ (Typ II) konnte aufgezeigt werden. Die in den drei Verbindungen KCuCe_2S_6 (RG: $C2/c$), KCuPr_2S_6 (RG: $Cmma$) und KCuNd_2S_6 (RG: $Cmma$) auftretende Unordnung bezüglich der Cu-Atome konnte als Zwischenstufe der beiden Formen $Fddd$ (Typ I) und $Fddd$ (Typ II) beschrieben werden, indem die strukturelle Verwandtschaft zu beiden Formen nachgewiesen wurde. Hierbei wurde herausgearbeitet, dass der Ordnungsgrad der Cu^+ -Ionen in KCuLn_2S_6 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) eine größere Verwandtschaft mit dem Typ I aufweist als die Verbindung KCuCe_2S_6 . Die Analyse der Anordnungen der anionischen Doppelschichten bei diesen Verbindungen zeigte die Verwandtschaft zu dem Typ II auf. Die genaue Analyse der Anordnung dieser Doppelschichten in den unterschiedlichen Strukturvarianten ergab, dass bei den kleineren Lanthanoiden (bei den K-Verbindungen: Sm - Tb; bei den Rb-Verbindungen: Gd - Ho) eine dichtere Packung der anionischen

Der Großteil der Produkte zeigte Verunreinigungen mit Oxydsulfiden (Kap. 5.2.2). Die Untersuchungen in dem Ln-M-Chalkogenid-System (Ln = Lanthanoid; M = Zr, Hf) (s. u.) ergab, dass bei Reaktionen mit Polychalkogenidschmelzen bei Verwendung graphitisierter Quarzampullen vermutlich reduktive Bedingungen herrschen (Kap. 6.1). Die Synthese von Verbindungen in dem $ACuLn_2S_6$ -System könnte daher bei Temperaturen um 800°C durchgeführt werden, um oxydsulfidische Verunreinigungen zu vermeiden. Phasenreine Produkte erlauben dann das Studium der optischen Eigenschaften als Funktion der Schichtabstände. Besonders bei der sprunghaften Änderung dieser Abstände bei dem Übergang von den großen Ln^{3+} -Ionen im Vergleich zu den kleineren Ln^{3+} -Ionen könnten interessante Ergebnisse erwartet werden. Voraussetzung ist die Reproduzierbarkeit einzelner Strukturvarianten bei höheren Temperaturen, d. h. dass es nicht zur einer anderen Ordnung der Cu-Atome in diesen Systemen kommen darf, wenn die Syntheseparameter verändert werden. Diesbezüglich wäre die Untersuchung eventueller Phasenumwandlungen in den einzelnen Strukturen zu klären. Bisherige Synthesergebnisse deuten aber auf die Stabilität der einzelnen Strukturvarianten bei unterschiedlichen Syntheseparametern hin (s. Ende d. Kap. 5.4). Die Synthese homologer Selenide und die Untersuchung des Auftretens vergleichbarer Strukturvarianten und das Studium ihrer optischen Eigenschaften sollte problemlos möglich sein.

In dem System A/Cu/Ln/S fiel die Verbindung $Rb_2CuDy_3S_8$ bei Versuchen zur Darstellung von $RbCuDy_2S_6$ als Nebenphase an (Kap. 5.5). Die Verbindung kristallisiert mit 8 Formeleinheiten in der Raumgruppe $C2/m$ und weist eine enge strukturelle Verwandtschaft mit $ACuLn_2S_6$ auf. Sie kann als eine Variation von $ACuLn_2S_6$ verstanden werden, bei der ein DyS_8 -Prisma durch ein DyS_6 -Oktaeder ersetzt wurde. Auch bei dieser Verbindung werden in der Struktur anionische Doppelschichten beobachtet, die allerdings eine gewellte Form aufweisen.

In dem Ln-M-Chalkogenid-System (M = Zr, Hf; Chalkogen = O, S) (Kap. 6) wurde eine Reihe von Synthesen durchgeführt. Syntheseziel war zunächst die Darstellung neuer oxydsulfidischer Verbindungen. Bei den Versuchen wurden Edukt-Zusammensetzungen von $Ln_2S_3/ZrO_2/A_2S_3/S$ oder $Ln_2O_3/MS_2/A_2S_3/S$ eingesetzt. Alle Versuche wurden in graphitisierten Quarzampullen durchgeführt (Kap. 3.1.2). Die Produkte waren teilweise

rein sulfidischer Natur. Die Ampullen waren anschließend frei von Graphit und auch in den Produkten wurde kein Kohlenstoff gefunden. Die Isolation von $\text{Eu(II)}_3\text{Eu(III)}_2\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (s. u.) lässt reduktive Bedingungen in diesen Ampullen vermuten. Bei Verwendung von $\text{K}_2\text{S}_3/\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{ZrS}_2/\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Er}$) wurden ausschließlich sulfidische Produkte isoliert. Bei 800°C wurden die hypothetischen Verbindungen " KLnZr_2S_8 " isoliert, jedoch erwies sich die Kristallqualität als ungenügend für die Einkristallstrukturanalyse. Die Verbindungen wurden mit verschiedenen Methoden weitestgehend charakterisiert. Die Ergebnisse weisen auf die strukturelle Verwandtschaft der Sm-, Ho- und Er-Verbindung hin, wohingegen die Eu-Verbindung eine möglicherweise andere Struktur aufweist. Neben den Pulverdiffraktogrammen und den MIR-Spektren gibt auch die Farbigkeit der Eu-Verbindung einen Hinweis auf einen strukturellen Unterschied. Die Eu-Verbindung ist tiefbordeauxrot, während die Kristalle in den Sm-, Ho und Er-Verbindungen gelb-hellorange sind. Entsprechend unterscheidet sich die optische Bandlücke der Eu-Verbindung im Vergleich mit der des größeren Sm und des kleineren Er ($\text{Sm} = 2.2 \text{ eV}$; $\text{Eu} = 1.8 \text{ eV}$; $\text{Er} = 2.05 \text{ eV}$) deutlich. Die Morphologie aller quaternärer, rein sulfidischer oder pentanärer, oxydsulfidischer Kristalle lässt auf eine niederdimensionale Struktur schließen (Abb. 6.4 - Abb. 6.6).

Die Synthese dieser Verbindungen, mit für die Einkristallstrukturanalyse hinreichender Kristallgüte, sollte verfolgt werden. Quaternäre sulfidische Systeme, die neben Lanthanoiden Zirkonium oder Hafnium enthalten, sind bisher gänzlich unbekannt. Besonders die Synthese von " KEuZr_2S_8 " ist nicht nur aufgrund der vergleichsweise kleinen Bandlücke, sondern auch wegen des möglichen Vorhandenseins von Eu^{2+} neben Eu^{3+} interessant. Diese Verbindung wäre dann entsprechend ärmer an Schwefel (" $\text{KEuZr}_2\text{S}_{8-x}$ ") und besäße eventuell. magnetisch interessante Eigenschaften.

Der Reiz dieser Verbindungen besteht auch darin, dass, neben dem Einfluss der unterschiedlichen Lanthanoide auf die physikalischen Eigenschaften, zusätzlich die Veränderung dieser Eigenschaften durch die Verwendung von Ti, Zr oder Hf verfolgt werden kann. Daher sollte untersucht werden, ob Verbindungen des Typs " ALnMQ " ($\text{A} = \text{Alkalimetall}, \text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) stabilisiert werden können.

Bei der Synthese pentanärer Lanthanoid-Chalkogenide unter Verwendung von La_2S_3 , K_2S_3 , ZrO_2 und S wurde $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$ isoliert, welches mit den Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_2\text{S}_5$ [111] isotyp zu sein scheint (Kap. 6.1). Dies wurde durch den Vergleich des

berechneten Pulverdiffraktogramms mit dem gemessenen belegt. Hier eignet sich die im Vergleich zu den Ti-Verbindungen deutlich größere Bandlücke in der Zr-Verbindung (2.0 - 2.14 eV für $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 2.8 eV für $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$) für theoretische Studien, weshalb auch die Synthese der Zr-Homologen mit den anderen Lanthanoiden als Modellsysteme von Interesse sein könnten.

Bei der Synthese mit einer Eduktzusammensetzung von Eu_2O_3 , K_2S_3 , ZrS_2 und S wurde die gemischtvalente Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ als Nebenphase erhalten und röntgenographisch charakterisiert (Kap. 6.2). Die Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, oder besser $\text{Eu(II)}_3\text{Eu(III)}_2\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, kristallisiert mit 1 Formeleinheit in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$. Die Struktur besteht aus trigonalen Eu(III)S_6^- , einfach überkappten trigonalen Eu(II)S_7 -Prismen und ZrS_6 -Oktaedern. Diese drei Polyeder sind jeweils untereinander zu ${}^1_\infty[\text{Eu(III)S}_3]^{3-}$, ${}^1_\infty[\text{Eu(II)S}_5]^{8-}$ und ${}^1_\infty[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten verknüpft. Die Verknüpfung dieser Ketten untereinander führt zu einem dreidimensionalen Raumnetz. Drei ${}^1_\infty[\text{EuS}_5]^{8-}$ -Ketten bilden durch direkte Verknüpfung ringförmige ${}^\infty[\text{Eu}_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheiten, welche über die alternierend um sie angeordneten ${}^1_\infty[\text{Eu(III)S}_3]^{3-}$ - und ${}^1_\infty[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten verbunden werden. Die Verbindung weist einige strukturelle Gemeinsamkeiten mit $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ [112] auf, verspricht aber durch die wesentlich symmetrischere Anordnung der Eu(II) - und Eu(III) -Zentren als auch durch die Kombination mit einem 3d-Element andere Eigenschaften aufzuweisen. Die Anordnung von drei über Eu(III) -Zentren benachbarte Eu(II) -Zentren macht diese Verbindung für das Studium möglicher magnetischer Wechselwirkungen interessant. Aber auch mögliche NLO-Effekte dieser nicht zentrosymmetrisch kristallisierenden Verbindung sollten untersucht werden. Daher sollte die Darstellung der Verbindung in größerer Ausbeute vorangetrieben werden. Gezielt bietet sich hier die Synthese über die Eu(II) - und Eu(III) -Sulfide an.

Auch die wahrscheinlich vorhandenen reduktiven Bedingungen in den graphitisierten Ampullen sollten weiter untersucht werden. So stellt sich die Frage nach dem Einfluss der Alkalipolychalkogenidschmelzen auf die Bildung sulfidischer Lanthanoid-Verbindungen aus den Lanthanoidoxiden. Wäre diese Reaktion in den graphitisierten Ampullen auch allein in Gegenwart von Schwefel möglich, könnte die Synthese von

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ auch ohne K_2S_3 gelingen und damit möglicherweise phasenrein dargestellt werden.

8. Danksagung

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. W. Bensch für die Themenstellung, neue Anregungen, die Freiräume und seine verlässliche Unterstützung während dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt I. Jeß, die unermüdlich auch kleinste Kristalle zu vermessen verstand. Bei Dr. C. Teske und Dr. Y. D. Wu möchte ich mich für die Diskussionen hinsichtlich kristallographischer Fragestellungen bedanken. Auch Dr. C. Näther sei an dieser Stelle gedankt. Dr. C. Wickleder danke ich für die Lumineszenzmessungen und die freundliche Unterstützung bei der Auswertung. U. Cornelissen und S. Pehlke waren durch die prompte Durchführung benötigter spektroskopischer Messungen eine besonders schnelle Hilfe. Bei den Mitarbeitern der Werkstatt, S. Götsche und R. Wesing, möchte ich mich für die raschen Anfertigungen und Reparaturen bedanken.

Der gesamten Arbeitsgruppe verdanke ich die angenehme Arbeitsatmosphäre und nette Abende bei Feiern aller Art. Besonders möchte ich mich bei O. Riemenschneider und A. Gutzmann bedanken, mit denen ich seit dem ersten Semester so viel geteilt habe, dass das Ende der Promotionszeit auch von etwas Wehmut begleitet wird. Die Frustrationstoleranz wurde durch Euch eindeutig erhöht.

K. Schwarzer, A. Gruhl und G. Tröllsch danke ich für die Freundschaft und aufbauende Worte, wenn es mal nötig war.

In unveränderter Zuneigung möchte ich einen mir sehr speziell gewordenen Menschen hervorheben, dessen Gegenwart die Zeit der Promotion auf besondere Weise bald zu sehr wie im Flug vergehen ließ.

Meinem Vater bin ich für seine Liebe und die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen zu großem Dank verpflichtet. Auch meinem Bruder Tim möchte ich für seine Hilfe durch die Entlastung bei außeruniversitären Problemen danken.

9. Anhang

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1: Apparativer Aufbau zur Darstellung der Alkalichalkogenide. _____	6
Abb. 4.1: Kristallstruktur von PrPS_4 und Verknüpfung des PS_4 -Tetraeders mit den PrS_8 -Polyedern. ____	14
Abb. 4.2: Die Kristallstruktur von $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit Blick entlang [100] und Verknüpfung der EuS_8 -Polyeder mit den $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheiten. _____	15
Abb. 4.3: Blick auf eine Schicht von $\text{TlEu}[\text{PS}_4]$ entlang [100] (links). Die EuS_6 -Prismen sind über Ecken verbunden und haben mit den PS_4 -Tetraedern gemeinsame Kanten (rechts). _____	17
Abb. 4.4: Die Doppelschichten aus LaSe_9 -Polyedern in KLaP_2Se_6 in der a,c-Ebene (links) und Verknüpfung der LaSe_9 -Polyeder mit einer $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Gruppe über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen (rechts). _____	17
Abb. 4.5: Parallele Anordnung der Ketten mit Blick auf die a,c-Ebene (links) und auf die Ketten entlang [001] (rechts) in $\text{K}_4\text{Eu}[\text{PSe}_4]_2$. _____	18
Abb. 4.6: Die Struktur von KYP_2Se_6 mit Blick entlang [100] (links) und die Verknüpfung der YS_8 -Polyeder mit einer $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheit über Ecken, Kanten und Flächen (rechts). _____	19
Abb. 4.7: Verknüpfung der aus über Ecken verbundenen GdSe_7 -Polyeder gebildeten Doppelketten in $\text{Rb}_2\text{GdP}_2\text{Se}_7$ zu Schichten über $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten (links). Verknüpfungsmodi von PSe_4^{3-} und $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ mit den GdSe_7 -Polyedern (rechts). _____	20
Abb. 4.8: Verknüpfung der EuQ_6 -Prismen in KEuPQ_4 ($\text{Q} = \text{Se}, \text{S}$) zu Schichten in der b,c-Ebene (links). Darstellung der zweidimensionalen Struktur mit Blick entlang [100] (rechts). _____	21
Abb. 4.9: Verknüpfung der EuSe_8 -Antiprismen in LiEuPSe_4 mit Blick entlang [001] ohne Li-Ionen (links) und die Lagen der Li Ionen mit Blick entlang [100] (rechts). _____	22
Abb. 4.10: Gegenüberstellung der Verknüpfung der LaQ_8 - und PQ_4 -Polyeder in $\text{K}_6\text{La}(\text{PQ}_4)_3$ (links) und $\text{K}_3\text{La}(\text{PQ}_4)_2$. _____	22
Abb. 4.11: Struktur von NaYbP_2S_6 mit Blick entlang [100] (links). Gestrichelte Linien: lange Yb-S-Abstände. Rechts ist die Koordination der $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheit dargestellt. _____	23
Abb. 4.12: Vergleich der Strukturen von NaSmP_2S_6 (links) (I) und KLaP_2S_6 (II) mit Blick entlang [010]. In (I) bleibt bei ansonsten gleichem Strukturmotiv ein S-Atom der $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheit terminal (unten rechts in der linken Abbildung: die gestrichelte Linie entspricht der fehlenden Bindung von Sm). 24	
Abb. 4.13: Verknüpfung der $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheit (links) und Darstellung der Kristallstruktur _____	25
Abb. 4.14: Struktur von $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ mit Blick entlang [010]. _____	25
Abb. 4.15: Verknüpfung der LnS_8 -Prismen mit den PS_4 -Tetraedern. _____	28
Abb. 4.16: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ mit Blick entlang [001] (links) und [010]. 28	
Abb. 4.17: Verknüpfung der LnS_8 -Polyeder mit Blick entlang [100] (oben) (vergl. Abb. 4.16) und [001] (unten). _____	29
Abb. 4.18: Verlauf der Ln-Ln-Abstände als Funktion von $r(\text{Ln}^{3+})$ entlang [001]. _____	29

- Abb. 4.19: Änderung der Gitterparameter, Elementarzellenvolumina und der durchschnittlichen d(Ln-S)-Abstände als Funktion von $r(\text{Ln}^{3+})$. Für d(Ln-S) vs. $r(\text{Ln}^{3+})$ ist der Kurvenverlauf für erwartete inter-atomare Ln-S-Abstände als Summe der Ionenradien [49] (\blacktriangle) ebenfalls dargestellt. _____ 30
- Abb. 4.20: Das tetragonale GdS_8 -Antiprisma (links) und Darstellung als zweifach überkapptes Prisma (rechts). _____ 32
- Abb. 4.21: Verknüpfung der GdS_8 -Polyeder mit den $\text{P}(1)\text{S}_4$ - und $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Tetraedern. _____ 33
- Abb. 4.22: Verknüpfung der GdS_8 -Polyeder mit den PS_4 -Tetraedern. _____ 34
- Abb. 4.23: Abstände [Å] in den PS_4 - und GdS_8 -Koordinationspolyedern. _____ 36
- Abb. 4.24: Verknüpfung der PQ_4 -Tetraeder in ausgewählten Lanthanoid-Chalkogenophosphaten (a = LiEuPS_4 , b = TlEuPS_4 , c = KEuPS_4 , d = $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$, e = $\text{K}_2\text{LaP}_2\text{S}_7$, f = $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$, g = $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$) _____ 38
- Abb. 4.25: Gegenüberstellung der verschiedenartigen Verknüpfungen der KS_8 - und KS_9 -Polyeder in $\text{K}_3\text{LaP}_2\text{S}_8$ und der BaS_8 -Polyeder in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$. _____ 40
- Abb. 4.26: Die unterschiedliche Anordnung der Ba(2)-Atome in (I) (oben) und der K(3)-Atome in (II) (unten) zwischen den in der b,c-Ebene bzw. der a,c-Ebene separierten Ketten. _____ 41
- Abb. 4.27: Veranschaulichung der Kondensation isolierter Ketten in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (I) (links) über die bidentaten $\text{P}(2)\text{S}_4$ -Einheiten zu Schichten mit verbrückenden tetradentaten PS_4 -Einheiten in $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (III) (rechts). Die Kationen sind nicht abgebildet. Gestrichelte Linien links sollen den Kondensationsweg symbolisieren. _____ 42
- Abb. 4.28: Verdeutlichung der Geometrie der mit LnS_8 verknüpften Kanten der PS_4 -Tetraeder in $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (links) und $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (rechts). _____ 43
- Abb. 4.29: Koordination der zu Ba(2) in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (oben) analogen K-Atome zwischen den Schichten in $\text{K}_3\text{Ce}_2\text{P}_3\text{S}_{12}$ (unten). Koordinationssphären sind gestrichelt gekennzeichnet. Die K^+ -Ionen sind fehlgeordnet und werden nicht betrachtet. _____ 44
- Abb. 4.30: Schematische Darstellung des Einflusses der Größe der Gegenionen auf die Anordnung der Anionen zueinander (in Anlehnung an [51]). Links: Hinsichtlich der Gitterenergie optimales Anion-/Kation-Verhältnis; Mitte: Instabiles Gitter durch elektrostatische Abstoßung der Anionen bei zu großem A-/K-Verhältnis; rechts: Stabilisierung durch Verkleinerung der anionischen Teilstruktur. _____ 46
- Abb. 4.31: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der zur Lumineszenzmessung verwendeten Probe von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (unbeschriftet) und berechnete Pulverdiffraktogramme von $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$, HoPS_4 und $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$. _____ 48
- Abb. 4.32: MIR-Spektren von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ und $\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$. _____ 52
- Abb. 4.33: FIR-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Er}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$. _____ 53
- Abb. 4.34: Raman-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Er}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$. _____ 53
- Abb. 4.35: FIR-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$. _____ 54
- Abb. 4.36: Raman-Spektrum von $\text{Ba}_3\text{Gd}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$. _____ 54
- Abb. 4.37: UV- Reflexionsspektren von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ und Zuordnung der f-f-Übergänge im sichtbaren Wellenlängen-bereich. _____ 57
- Abb. 4.38: Transformierte Reflexionsspektren von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$. _____ 58

Abb. 4.39: Anregungsspektrum von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ ($\lambda_{\text{em}} = 664.5 \text{ nm}$). _____	60
Abb. 4.40: Emissionsspektrum von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ bei 77K ($\lambda_{\text{ex}} = 478 \text{ nm}$). _____	61
Abb. 4.41: Emissionsspektrum von $\text{Ba}_3\text{Ho}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ bei 77K ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$). _____	61
Abb. 5.1: Kristallstruktur von KCuCeTe_4 entlang [010]. _____	65
Abb. 5.2: Kristallstruktur von $\text{KCu}_2\text{EuTe}_4$ mit Blick entlang [010]. _____	66
Abb. 5.3: Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Dy}_4\text{Se}_{10}$. _____	67
Abb. 5.4: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{K}_3\text{Cu}_5\text{Sm}_4\text{Te}_{10}$ (I) (links) und $\text{Rb}_3\text{Cu}_5\text{Ln}_4\text{Se}_{10}$ (Ln = Gd, Dy) (II) (rechts). _____	68
Abb. 5.5: Kristallstruktur von CsCuCeS_3 . _____	69
Abb. 5.6: Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{CeS}_4$ entlang [010]. _____	69
Abb. 5.7: Kristallstruktur von KCuGd_2S_4 (III) (links) und $\text{K}_2\text{Dy}_4\text{Cu}_4\text{S}_9$ (IV) (rechts). _____	70
Abb. 5.8: Kristallstruktur von $\text{CsCu}_3\text{Gd}_2\text{Se}_5$ mit Blick entlang [100]. _____	71
Abb. 5.9: Strukturmotiv der Polytypen ACuLn_2S_6 am Beispiel von KCuGd_2S_6 mit Blick entlang [100]. _____	74
Abb. 5.10: Erläuterung der verwendeten Bezeichnungen in Tabellen und Strukturdiskussion. Der Index `Cu` kennzeichnet die Atome des Polyeders, er über die obere Kante des Prismas mit dem CuS_4 -Tetraeder verbunden ist. _____	76
Abb. 5.11: Koordination der aus LnS_8 - und CuS_4 -Polyedern gebildeten Doppelschichten an den KS_8 -Würfel mit Blick entlang [100] (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes mit Blick entlang [001] (Mitte); Anordnung der CuS_4 -Tetraeder um den KS_8 -Polyeder mit Blick entlang [010] (rechts). _____	78
Abb. 5.12: Verknüpfung der $\text{La}(1)\text{S}_8$ - und $\text{La}(2)\text{S}_8$ -Koordinationpolyeder mit den CuS_4 -Tetraedern. _	80
Abb. 5.13: Koordination der aus CeS_8 - und CuS_4 -Polyedern gebildeten Doppelschichten an den KS_8 -Würfel mit Blick entlang [010] (links); Besetzung jedes Tetraederplatzes mit Blick entlang [001] (Mitte); Koordination der CuS_4 -Tetraeder an den KS_8 -Polyeder (rechts) . _____	82
Abb. 5.14: Verknüpfung der $\text{Ce}(1)\text{S}_8$ - und $\text{Ce}(2)\text{S}_8$ -Koordinationpolyeder mit den CuS_4 -Tetraedern. _	83
Abb. 5.15: Darstellung der Elementarzelle von KCuPr_2S_6 mit Blick entlang [010] (links) sowie der KS_8 - und CuS_4 -Koordinationpolyeder entlang [010] (rechts). _____	85
Abb. 5.16: Oben: Koordination der $\text{Pr}(2)\text{S}_8$ - und CuS_4 -Polyeder an den $\text{K}(1)\text{S}_8$ -Polyeder mit Blick entlang [100] (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes mit Blick entlang [001] (Mitte); Koordination der $\text{Cu}(1)\text{S}_4$ -Tetraeder an den KS_8 -Polyeder (rechts); unten: analoge Betrachtung für die $\text{Pr}(1)\text{S}_8$ - und $\text{Pr}(3)\text{S}_8$ -Polyeder. _____	86
Abb. 5.17: PrS_8 -Koordinationpolyeder und Verknüpfung mit den $\text{Cu}(1)$ - und $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ -Tetraedern. ____	87
Abb. 5.18: Koordination der aus GdS_8 - und CuS_4 -Polyedern gebildeten Doppelschichten an den KS_8 -Polyeder mit Blick entlang [100] (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes mit Blick entlang [001] (Mitte); Koordination der CuS_4 -Tetraeder an den KS_8 -Polyeder mit Blick entlang [010] (rechts) . _____	90
Abb. 5.19: Verknüpfung der GdS_8 -Koordinationpolyeder mit den CuS_4 -Tetraedern. _____	91
Abb. 5.20: Koordinationpolyeder der Rb-Atome in $\text{RbCuLa}_2\text{S}_6$. _____	96
Abb. 5.21: Kristallstruktur von $\text{RbCuTb}_2\text{S}_6$ mit Blick entlang [100]. _____	104

- Abb. 5.22: Die Anordnungen der Rb-, Tb- und Cu-Koordinationspolyeder. Oben: Koordination der Tb(2)S₈- und CuS₄-Polyeder an die RbS₈-Polyeder mit Blick entlang [100] (links); Besetzung jedes zweiten Tetraederplatzes entlang [001] (Mitte); Koordination der Cu(1)S₄-Tetraeder an den Rb(1)S₈-Polyeder (rechts); Unten: analoge Darstellung für Tb(1)S₈ und Tb(3)S₈. _____ 105
- Abb. 5.23: Darstellung der Tb(1)-, Tb(2)- und Tb(3)-Koordinationspolyeder. _____ 106
- Abb. 5.24: Struktur von RbCuHo₂S₆. _____ 109
- Abb. 5.25: Anordnung der HoS₈-, CuS₄- und KS₈- Koordinationspolyeder. _____ 109
- Abb. 5.26: Vergleich der Verknüpfung der AS₈-Ketten in Fddd (Typ I) (a), Cmma (b), C2/c (c), Fddd (Typ II) (d), C2/m (e), Cmmm (f). Die in b) gekennzeichnete Abfolge der Ketten A, B und C ist für alle sechs Darstellungen identisch. _____ 118
- Abb. 5.27: Vergleich der Koordination der LnS₈-Polyeder an die AS₈-Polyeder. Fddd (Typ I) (a), Cmma (b), C2/c (c), Fddd (Typ II) (d), C2/m (e), Cmmm (f). _____ 120
- Abb. 5.28: Änderung der Dicke der LnS₈-Doppelschichten und des Schichtabstandes (AS₈-Polyederlänge in Stapelrichtung) mit abnehmenden Ln³⁺-Radius bei insgesamt abnehmenden Achsenlängen a-, b- und c-Richtung. _____ 121
- Abb. 5.29: Veränderung des A-S-Abstandes bei kürzer werdender Ln-S-Bindungslänge in Schichtrichtung und Vergrößerung des Schichtabstandes durch einhergehende Anpassung des A-S-Abstandes. _____ 123
- Abb. 5.30: Veränderung der S-S-Abstände in den AS₈-Würfeln entlang der Stapelrichtung und entlang der langen S-S-Kante der rechteckigen Grundfläche der LaS₈-Polyeder. ¹⁾ Zunahme der Verzerrung ohne Verlängerung der S-S-Kante bei Vergrößerung des S-S-Abstandes entlang der Stapelrichtung. Die Darstellung entspricht der Geometrie der AS₈-Polyeder in der Struktur Fddd (Typ II). _____ 124
- Abb. 5.31: Verzerrung des KS₈-Polyeders bei Verkürzung des S-S-Abstandes der Grundflächen der LnS₈-Polyeder _____ 125
- Abb. 5.32: Vergleich der unterschiedlichen Geometrien der AS₈-Würfel bei diagonaler (links) und gegenüberliegender (rechts) Koordination von CuS₄-Tetraeder und die dadurch bedingte verschiedenartige Umgebung der A⁺-Ionen. _____ 127
- Abb. 5.33: Schematische Darstellung der alternierend langen und kurzen A-A-Abstände in Fddd Typ II (links) und Typ I (rechts) entlang [100] (oben) und [010] (unten). _____ 129
- Abb. 5.34: Umgebung des K(1)S₈-Polyeders mit gleichlangen S-S-Kanten der rechteckigen Grundfläche des Pr(2)S₈-Polyeder. _____ 130
- Abb. 5.35: Verlauf des Abstandes der AS₈-Polyederketten A und C versus r(Ln³⁺) aller KCuLn₂S₆- und RbCuLn₂S₆-Verbindungen. _____ 132
- Abb. 5.36: Struktur von Rb₂CuDy₃S₈ und Verknüpfung der DyS₆-, CuS₄- und DyS₈-Polyeder. _____ 139
- Abb. 5.37: Verknüpfung der RbS₉-Polyeder in Rb₂CuDy₃S₈. _____ 139
- Abb. 6.1: FIR-Spektrum von Eu₂O₃ und dem kristallinen Produkt des Ansatzes mit K₂S₃, Eu₂O₃ und S. _____ 144
- Abb. 6.2: FIR-Spektren der Produkte der Ansätze Nr. 784, 785, 786 (Tab. 23 u. Tab. 24). _____ 145
- Abb. 6.3: Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme der Produkte der Synthesen mit K₂S₃, Ln₂O₃ (Ln = Sm, Eu, Ho, Er), ZrS₂ und S. _____ 146

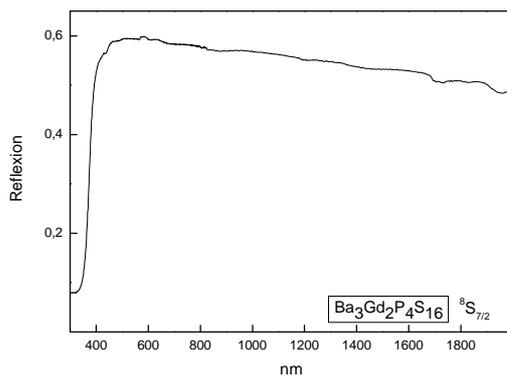
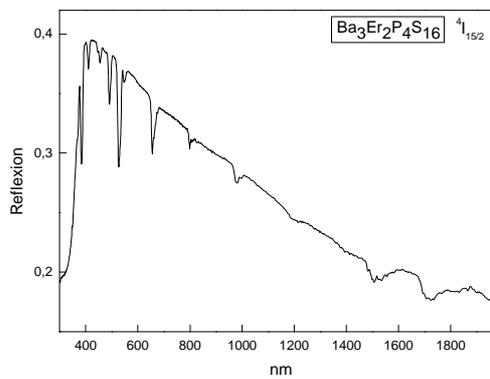
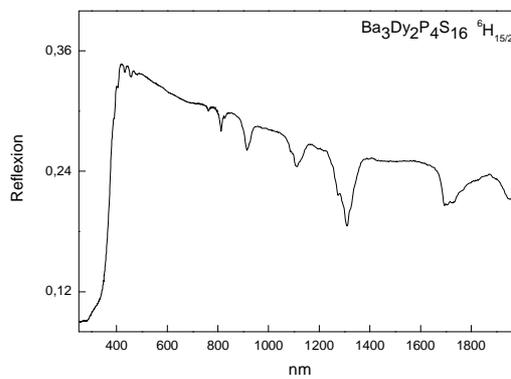
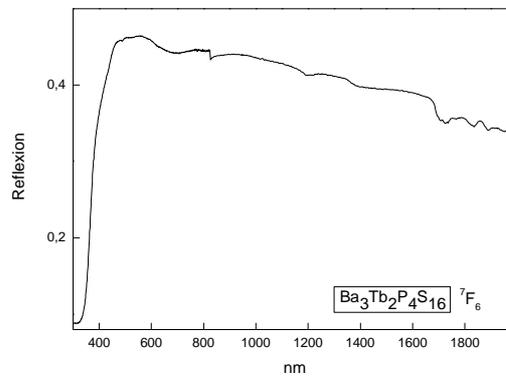
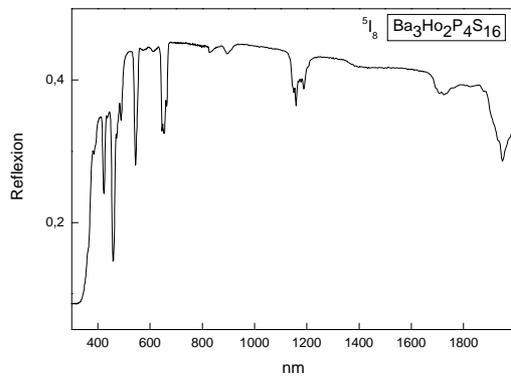
Abb. 6.4: Lichtmikroskopische Aufnahmen (im Durchlicht) von Kristallen der "hypothetischen" Verbindungen KEuZr_2S_8 (oben) und KSmZr_2S_8 (unten).	147
Abb. 6.5: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls mit der "hypothetischen" Zusammensetzung $\text{CsErHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$.	148
Abb. 6.6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen mit der "hypothetischen" Zusammensetzung $\text{CsHoHf}(\text{S}_2)\text{SO}_2$ (links) und $\text{CsErZr}(\text{S}_2)\text{SO}_2$ (rechts).	148
Abb. 6.7: Gemessenes (Ansatz-Nr.: 659; $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und berechnetes Pulverdiffraktogramm mit den Daten der Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $I4/mmm$.	149
Abb. 6.8: Gegenüberstellung der berechneten Diffraktogramme von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (oberes Diffraktogramm) und $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Die Reflexe der Sm-Verbindung sind zu kleineren 2-Theta-Werten verschoben.	149
Abb. 6.9: Kristallstruktur von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$.	150
Abb. 6.10: Transformiertes Reflexionsspektrum von $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$.	151
Abb. 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{S}_2\text{O}_5$.	151
Abb. 6.12: Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ mit Blick entlang [001].	152
Abb. 6.13: Darstellung der ringförmig angeordneten $[\text{Eu}_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Baueinheiten (als Polyeder dargestellt) und Verknüpfung benachbarter Ringe durch $[\text{Eu}(1)\text{S}_3]^{3-}$ - $[\text{ZrS}_4]^{4-}$ -Ketten.	153
Abb. 6.14: Verknüpfung der $\text{Eu}(1)\text{S}_6$ -, $\text{Eu}(2)\text{S}_7$ - und ZrS_6 -Polyeder.	154
Abb. 6.15: Koordinationspolyeder um $\text{Eu}(2)$, $\text{Eu}(1)$ und Zr .	155
Abb. 6.16: Koordinationssphäre und Verknüpfung der $\text{Eu}(\text{II})\text{S}_7$ - ($\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, links) und $\text{Eu}(\text{III})\text{S}_7$ -/ $\text{Eu}(\text{II})\text{S}_8$ -Polyeder ($\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$) zu Ringen.	156
Abb. 6.17: Kristallstrukturen von EuZrSe_3 (links) und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Unten sind die Strukturen ohne Koordinationspolyeder dargestellt.	156
Abb. 7.1: Umgebung der AS_8 -Polyeder innerhalb der anionischen Schichten.	162

9.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Verwendete Chemikalien.	8
Tab. 2: Übersicht über die bekannten quaternären Lanthanoid-Chalkogeno-Phosphate; Verbindungen gleicher Summenformel sind durch Feldschattierungen hervorgehoben.	16
Tab. 3: Kristallographische Daten von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.	27
Tab. 4: Ln-S- und Ln-Ln-Abstände [\AA] in $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.	32
Tab. 5: Gegenüberstellung der diskutierten Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$.	34
Tab. 6: Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von $\text{Ba}_3\text{Ln}_2\text{P}_4\text{S}_{16}$ (Ln = Gd, Er) mit Intensitätsangaben. Die durch Verunreinigungen hervorgerufenen Frequenzen sind fett-kursiv hervorgehoben. (s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder)	51
Tab. 7: Beobachtete Absorptionen im Wellenlängenbereich von 300-1400 nm. Die intensivsten Übergänge sind fett hervorgehoben. Jede Absorptionsbande der einzelnen Lanthanoidionen konnte einem Übergang im Dieke-Diagramm zugeordnet werden. Für den sichtbaren Bereich sind die Termsymbole des angeregten Zustandes angegeben.	56

Tab. 8: Übergänge des Anregungsspektrums im Wellenlängenbereich $\lambda = 300 - 500 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{em}} = 664.5 \text{ nm}$)	62
Tab. 9: Übergänge des Emissionsspektrums im Wellenlängenbereich $\lambda = 450 - 850 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 478 \text{ nm}$)	62
Tab. 10: Syntheseparameter zur Darstellung der Verbindungen ACuLn_2S_6 .	73
Tab. 11: Übersicht über alle in dem System ACuLn_2Q_6 (Q= S, Se) charakterisierten Verbindungen. ¹⁾ mikrokristallines Produkt.	77
Tab. 12: Gegenüberstellung ausgewählter Abstände in KCuPr_2S_6 und in der isotypen Nd-Verbindung.	89
Tab. 13: Gegenüberstellung ausgewählter Abstände und Winkel in KCuGd_2S_6 und KCuTb_2S_6 . Die Standardabweichungen der Ln-S-Abstände sind den einzelnen Messprotokollen zu entnehmen.	94
Tab. 14: Ausgewählte kristallographische Daten von KCuLn_2S_6 . Die Zellparameter a, b und c sind in Tab. 11 am Anfang des Kapitels gegenübergestellt. Vollständige kristallographische Daten sind den Messprotokollen im Anhang zu entnehmen.	94
Tab. 15: Abstände und Winkel in $\text{RbCuLn}_2\text{S}_6$ (Ln = La - Nd, Eu). Die Standardabweichungen der Ln-S- Abstände sind den Messprotokollen zu entnehmen.	102
Tab. 16: Ausgewählte kristallographische Daten für $\text{RbCuLn}_2\text{S}_6$.	110
Tab. 17: Ausgewählte Abstände und Winkel in $\text{CsCuLa}_2\text{S}_6$ und $\text{CsCuSm}_2\text{S}_6$. Die Standardabweichungen der Ln-S-Abstände sind den einzelnen Messprotokollen zu entnehmen.	113
Tab. 18: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{CsCuLn}_2\text{S}_6$. Vollständige kristallographische Daten sind den Messprotokollen im Anhang zu entnehmen.	114
Tab. 19: Vergleichende geometrische Daten der in Fddd Typ II (La), C2/c (Ce), Cmma (Pr, Nd) und Typ I (Sm-Tb) kristallisierenden Verbindungen KCuLn_2S_6 in [\AA] / [$^\circ$].	134
Tab. 20: Vergleichende geometrische Daten der in Fddd Typ II (La-Eu), C2/m (Gd, Ho), Cmmm (Tb) kristallisierenden Verbindungen $\text{RbCuLn}_2\text{S}_6$ in [\AA] / [$^\circ$].	135
Tab. 21: Vergleichende geometrische Daten der in Fddd Typ II (La, Sm) kristallisierenden Cs- Verbindungen in [\AA] / [$^\circ$].	136
Tab. 22: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_2\text{CuDy}_3\text{S}_8$.	137
Tab. 23: Hypothetische Verbindungen deren Zusammensetzung auf EDX-Analysen basiert. Das Vorliegen von zwei Disulfideinheiten ($(\text{S}_2)^{2-}$)-Einheiten ist bei angegebener Stöchiometrie zur Wahrung der Elektroneutralität notwendig.	143
Tab. 24: Syntheseparameter von ausgewählten Ansätzen kristalliner Reaktionsprodukte.	144
Tab. 25: Gegenüberstellung der Absorptionsbanden [cm^{-1}] der vier Verbindungen mit den hypothetischen Zusammensetzungen KLnZr_2S_8 (Ln = Sm, Eu, Ho, Er) im Wellenzahlbereich von $363 - 180 \text{ cm}^{-1}$.	146
Tab. 26: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.	158

9.3 Reflexionsspektren von $Ba_3Ln_2P_4S_{16}$ im Wellenlängenbereich von 300 bis 2000 nm



9.4 Messprotokolle

9.4.1 $Ba_3Gd_3P_4S_{16}$

Einkristallstrukturbestimmung von Tri-Barium-di-Gadolinium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK703)

Kristall Daten

Verbindung:	Tri-Barium-di-Gadolinium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid		
Formel:	$Ba_3Gd_3P_4S_{16}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Quader		
Kristallformat:	0.07 mm · 0.1 mm · 0.09 mm		
Molekulargewicht:	1363.36 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch Pbcn, IT.-Nr.:60		
Berechnete Dichte:	3.641 g/cm ³		
F(000):	2448		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 155 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $24^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$		
	a = 19.127 (3) Å	α = 90.0°	
	b = 10.2795 (5) Å	β = 90.0°	
	c = 12.6480 (16) Å	γ = 90.0°	
	V = 2486.8 (5) Å ³		
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von $21^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
	$-24 \leq h \leq 1$
	$-13 \leq k \leq 1$
	$-16 \leq l \leq 1$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1 s / max.: 6 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Reflexe:	3839 gemessene Reflexe
	447 systematische ausgelöschte Reflexe
	2692 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	2692 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	2272 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	26.14
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{\text{mean}} / [\Sigma F_o^2] = 0.0220$
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.1914 / 0.2454; $\mu = 11.53 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2Ba-, 1 Gd-, 2P-, 8 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 115 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	23.4
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{0.25})$ $x = 0.00151$ (18)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1025 \cdot P)^2 + 45.64 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 3.41 / Min.: -3.20 $e/\text{\AA}^3$
R1 für 2272 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0463
R1 für alle 2692 Reflexe	= 0.0573
wR2 für 2272 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1547
wR2 für alle 2692 Reflexe	= 0.1613
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.103
Restrained GooF (Alle R.)	= 1.103
Restraints	= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB
Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 15 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Gd(1)	5737 (1)	1286 (1)	1129 (1)	16 (1)
Ba(1)	7279 (1)	-2892 (1)	-1111 (1)	22 (1)
Ba(2)	5000	-3804 (1)	2500	24 (1)
S(1)	6505 (2)	-3815 (3)	1054 (2)	26 (1)
S(2)	6464 (2)	-5685 (3)	-1126 (2)	20 (1)
S(3)	4833 (2)	-1129 (3)	1005 (2)	20 (1)
S(4)	6930 (2)	2950 (3)	1141 (2)	20 (1)
S(5)	4302 (1)	1812 (3)	1674 (2)	20 (1)
S(6)	5320 (2)	3835 (3)	861 (3)	23 (1)
S(7)	6688 (1)	-69 (3)	-148 (2)	22 (1)
S(8)	6529 (2)	-675 (3)	2312 (2)	25 (1)
P(1)	3968 (2)	-43 (3)	1396 (2)	17 (1)
P(2)	6310 (2)	-5597 (3)	483 (2)	18 (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}
Ho(1)	5 (1)	13 (1)	10 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)
Gd(1)	13 (1)	20 (1)	15 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)
Ba(1)	16 (1)	25 (1)	25 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
Ba(2)	22 (1)	23 (1)	27 (1)	0	-1 (1)	0
S(1)	31 (2)	22 (1)	25 (2)	-3 (1)	5 (1)	-7 (1)
S(2)	17 (1)	23 (1)	19 (1)	-3 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(3)	18 (1)	24 (1)	19 (1)	2 (1)	0 (1)	0 (1)
S(4)	14 (1)	25 (1)	22 (1)	2 (1)	-2 (1)	-1 (1)
S(5)	19 (1)	23 (1)	18 (1)	-1 (1)	2 (1)	-1 (1)
S(6)	14 (1)	21 (1)	32 (2)	3 (1)	4 (1)	0 (1)
S(7)	19 (1)	30 (1)	17 (1)	-3 (1)	1 (1)	4 (1)
S(8)	25 (1)	34 (2)	15 (1)	2 (1)	4 (1)	15 (1)
P(1)	16 (1)	21 (1)	13 (1)	-1 (1)	1 (1)	-2 (1)
P(2)	16 (1)	18 (1)	20 (1)	-1 (1)	1 (1)	-1 (1)

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

Tab. 4 Geometrieparameter der Gd- Ba und P-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Gd(1)-S(6)	2.761 (3)	Gd(1)-S(7)	2.803 (3)
Gd(1)-S(5)	2.832 (3)	Gd(1)-S(4)	2.852 (3)
Gd(1)-S(5)	2.882 (3)	Gd(1)-S(3)	2.916 (3)
Gd(1)-S(8)	2.931 (3)	Gd(1)-S(3)	3.029 (3)
Ba(1)-S(7)	3.223 (3)	Ba(1)-S(1)	3.254 (3)
Ba(1)-S(2)	3.267 (3)	Ba(1)-S(5)	3.299 (3)
Ba(1)-S(2)	3.305 (3)	Ba(1)-S(4)	3.340 (3)
Ba(1)-S(7)	3.345 (3)	Ba(1)-S(8)	3.369 (3)
Ba(1)-S(4)	3.540 (3)		
Ba(2)-S(6)	3.250 (3) (2x)	Ba(2)-S(2)	3.338 (3) (2x)
Ba(2)-S(3)	3.352 (3) (2x)	Ba(2)-S(1)	3.411 (3) (2x)
S(1)-P(2)	2.004 (4)	S(2)-P(2)	2.058 (4)
S(4)-P(2)	2.080 (4)	S(6)-P(2)	2.039 (4)
S(3)-P(1)	2.057 (4)	S(5)-P(1)	2.041 (4)
S(7)-P(1)	2.020 (4)	S(8)-P(1)	1.998 (4)

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(6)-Gd(1)-S(7)	126.06 (9)	S(6)-Gd(1)-S(5)	86.07 (9)
S(7)-Gd(1)-S(5)	132.62 (8)	S(6)-Gd(1)-S(4)	70.27 (8)
S(7)-Gd(1)-S(4)	77.41 (9)	S(5)-Gd(1)-S(4)	84.31 (8)
S(6)-Gd(1)-S(5)	64.89 (8)	S(7)-Gd(1)-S(5)	148.15 (8)
S(5)-Gd(1)-S(5)	72.82 (9)	S(4)-Gd(1)-S(5)	130.41 (8)
S(6)-Gd(1)-S(3)	80.26 (9)	S(7)-Gd(1)-S(3)	71.45 (8)
S(5)-Gd(1)-S(3)	155.40 (8)	S(4)-Gd(1)-S(3)	109.72 (8)
S(5)-Gd(1)-S(3)	82.85 (8)	S(6)-Gd(1)-S(8)	149.85 (9)
S(7)-Gd(1)-S(8)	67.49 (8)	S(5)-Gd(1)-S(8)	69.14 (8)
S(4)-Gd(1)-S(8)	89.80 (9)	S(5)-Gd(1)-S(8)	119.93 (8)
S(3)-Gd(1)-S(8)	128.87 (8)	S(6)-Gd(1)-S(3)	127.35 (9)

S(7)-Gd(1)-S(3)	86.19 (8)	S(5)-Gd(1)-S(3)	101.10 (8)
S(4)-Gd(1)-S(3)	161.54 (8)	S(5)-Gd(1)-S(3)	67.82 (8)
S(3)-Gd(1)-S(3)	72.14 (9)	S(8)-Gd(1)-S(3)	75.98 (9)
S(7)-Ba(1)-S(1)	76.03 (8)	S(7)-Ba(1)-S(2)	71.62 (7)
S(1)-Ba(1)-S(2)	62.07 (7)	S(7)-Ba(1)-S(5)	151.27 (7)
S(1)-Ba(1)-S(5)	82.11 (8)	S(2)-Ba(1)-S(5)	81.80 (7)
S(7)-Ba(1)-S(2)	91.90 (7)	S(1)-Ba(1)-S(2)	122.40 (7)
S(2)-Ba(1)-S(2)	161.85 (7)	S(5)-Ba(1)-S(2)	115.72 (7)
S(7)-Ba(1)-S(4)	65.17 (7)	S(1)-Ba(1)-S(4)	64.16 (8)
S(2)-Ba(1)-S(4)	116.69 (7)	S(5)-Ba(1)-S(4)	120.80 (7)
S(2)-Ba(1)-S(4)	59.83 (7)	S(7)-Ba(1)-S(7)	132.21 (9)
S(1)-Ba(1)-S(7)	78.03 (7)	S(2)-Ba(1)-S(7)	127.11 (7)
S(5)-Ba(1)-S(7)	58.44 (7)	S(2)-Ba(1)-S(7)	69.64 (7)
S(4)-Ba(1)-S(7)	67.51 (7)	S(7)-Ba(1)-S(8)	60.37 (7)
S(1)-Ba(1)-S(8)	132.76 (8)	S(2)-Ba(1)-S(8)	86.29 (8)
S(5)-Ba(1)-S(8)	129.76 (7)	S(2)-Ba(1)-S(8)	78.73 (8)
S(4)-Ba(1)-S(8)	108.18 (7)	S(7)-Ba(1)-S(8)	145.48 (8)
S(7)-Ba(1)-S(4)	118.37 (7)	S(1)-Ba(1)-S(4)	137.33 (8)
S(2)-Ba(1)-S(4)	83.64 (7)	S(5)-Ba(1)-S(4)	67.69 (7)
S(2)-Ba(1)-S(4)	98.24 (7)	S(4)-Ba(1)-S(4)	158.03 (4)
S(7)-Ba(1)-S(4)	107.95 (7)	S(8)-Ba(1)-S(4)	62.55 (7)
S(6)-Ba(2)-S(6)	83.36 (11)	S(6)-Ba(2)-S(2)	73.03 (7)(2x)
S(6)-Ba(2)-S(2)	93.25 (7)(2x)	S(2)-Ba(2)-S(2)	161.88 (11)
S(6)-Ba(2)-S(3)	162.65 (7)(2x)	S(6)-Ba(2)-S(3)	105.71 (7)(2x)
S(2)-Ba(2)-S(3)	120.18 (7)(2x)	S(2)-Ba(2)-S(3)	75.86 (7)(2x)
S(3)-Ba(2)-S(3)	69.79 (10)	S(6)-Ba(2)-S(1)	59.78 (7)(2x)
S(6)-Ba(2)-S(1)	119.88 (8)(2x)	S(2)-Ba(2)-S(1)	115.37 (7)(2x)
S(2)-Ba(2)-S(1)	64.56 (7)(2x)	S(3)-Ba(2)-S(1)	103.00 (7)(2x)
S(3)-Ba(2)-S(1)	77.32 (7)(2x)	S(1)-Ba(2)-S(1)	179.61 (10)
S(8)-P(1)-S(7)	111.26 (18)	S(8)-P(1)-S(5)	108.15(17)
S(7)-P(1)-S(5)	106.01 (17)	S(8)-P(1)-S(3)	113.74(18)
S(7)-P(1)-S(3)	110.01 (16)	S(5)-P(1)-S(3)	107.26(17)
S(1)-P(2)-S(6)	110.49 (18)	S(1)-P(2)-S(2)	111.68(18)
S(6)-P(2)-S(2)	110.66 (18)	S(1)-P(2)-S(4)	113.94(18)
S(6)-P(2)-S(4)	103.30 (17)	S(2)-P(2)-S(4)	106.40(17)

9.4.2 Ba₃Dy₂P₄S₁₆

Einkristallstrukturbestimmung von Tri-Barium-di-Dysprosium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK705)

Kristall Daten

Verbindung:	Tri-Barium-di-Dysprosium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid
Formel:	Ba ₃ Dy ₂ P ₄ S ₁₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Quader
Kristallformat:	0.12 mm · 0.06 mm · 0.12 mm
Molekulargewicht:	1373.86 g/mol

R1 für 2328 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0275
R1 für alle 2699 Reflexe		= 0.0374
wR2 für 2328 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0771
wR2 für alle 2699 Reflexe		= 0.0985
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.217
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.217
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
 Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB
 Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 25 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 21^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Dy(1)	5734 (1)	1282(1)	1130 (1)	11 (1)
Ba(1)	7277 (1)	-2893(1)	-1114 (1)	16 (1)
Ba(2)	5000	-3806(1)	2500	18 (1)
S(1)	6502 (1)	-3825(2)	1056 (1)	20 (1)
S(2)	6469 (1)	-5691(2)	-1131 (1)	16 (1)
S(3)	4843 (1)	-1133(2)	996 (1)	15 (1)
S(4)	6925 (1)	2930(2)	1146 (1)	15 (1)
S(5)	4308 (1)	1811(2)	1683 (1)	16 (1)
S(6)	5315 (1)	3815(2)	854 (2)	17 (1)
S(7)	6681 (1)	-61(2)	-140 (1)	17 (1)
S(8)	6525 (1)	-670(2)	2305 (1)	21 (1)
P(1)	3975 (1)	-50(2)	1398 (1)	12 (1)
P(2)	6312 (1)	-5615(2)	487 (1)	12 (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}
Dy(1)	12 (1)	10 (1)	11 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)
Ba(1)	15 (1)	14 (1)	20 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
Ba(2)	20 (1)	14 (1)	21 (1)	0	-1 (1)	0
S(1)	26 (1)	14 (1)	22 (1)	-5 (1)	7 (1)	-6 (1)
S(2)	16 (1)	18 (1)	14 (1)	-1 (1)	-1 (1)	0 (1)
S(3)	17 (1)	14 (1)	13 (1)	2 (1)	0 (1)	1 (1)
S(4)	15 (1)	14 (1)	16 (1)	1 (1)	-1 (1)	0 (1)
S(5)	16 (1)	15 (1)	17 (1)	-1 (1)	2 (1)	-3 (1)
S(6)	14 (1)	11 (1)	26 (1)	2 (1)	4 (1)	1 (1)
S(7)	17 (1)	22 (1)	13 (1)	-1 (1)	1 (1)	3 (1)
S(8)	25 (1)	25 (1)	12 (1)	0 (1)	4 (1)	14 (1)
P(1)	15 (1)	12 (1)	10 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
P(2)	13 (1)	11 (1)	13 (1)	-1 (1)	2 (1)	-1 (1)

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 der Dy- Ba und P-Koordination

Bindungsabstände [Å]

Dy(1)-S(6)	2.7432 (17)	Dy(1)-S(7)	2.7821 (17)
Dy(1)-S(5)	2.8098 (18)	Dy(1)-S(4)	2.8365 (18)
Dy(1)-S(5)	2.8656 (17)	Dy(1)-S(3)	2.9013 (17)
Dy(1)-S(8)	2.9136 (18)	Dy(1)-S(3)	3.0125 (18)
Ba(1)-S(7)	3.2284 (19)	Ba(1)-S(1)	3.2533 (18)
Ba(1)-S(2)	3.2612 (19)	Ba(1)-S(2)	3.2933 (19)
Ba(1)-S(5)	3.3054 (18)	Ba(1)-S(4)	3.3378 (17)
Ba(1)-S(7)	3.3539 (18)	Ba(1)-S(8)	3.3746 (18)
Ba(1)-S(4)	3.5191 (17)		
Ba(2)-S(6)	3.2603 (18) (2x)	Ba(2)-S(2)	3.3361(18) (2x)
Ba(2)-S(3)	3.3485 (17) (2x)	Ba(2)-S(1)	3.400(2) (2x)
S(7)-P(1)	2.025 (2)	S(8)-P(1)	1.999 (2)
S(3)-P(1)	2.059 (3)	S(5)-P(1)	2.045 (2)
S(4)-P(2)	2.072 (2)	S(6)-P(2)	2.046 (3)
S(1)-P(2)	2.006 (2)	S(2)-P(2)	2.062 (2)

Bindungswinkel [°]

S(6)-Dy(1)-S(7)	125.93 (6)	S(6)-Dy(1)-S(5)	86.14 (5)
S(7)-Dy(1)-S(5)	132.76 (5)	S(6)-Dy(1)-S(4)	70.72 (5)
S(7)-Dy(1)-S(4)	77.14 (5)	S(5)-Dy(1)-S(4)	84.32 (5)
S(6)-Dy(1)-S(5)	64.73 (5)	S(7)-Dy(1)-S(5)	148.51 (5)
S(5)-Dy(1)-S(5)	72.40 (6)	S(4)-Dy(1)-S(5)	130.44 (5)
S(6)-Dy(1)-S(3)	79.74 (5)	S(7)-Dy(1)-S(3)	71.92 (5)
S(5)-Dy(1)-S(3)	154.81 (5)	S(4)-Dy(1)-S(3)	110.04 (5)
S(5)-Dy(1)-S(3)	82.70 (5)	S(6)-Dy(1)-S(8)	150.21 (6)
S(7)-Dy(1)-S(8)	67.29 (5)	S(5)-Dy(1)-S(8)	69.50 (5)
S(4)-Dy(1)-S(8)	89.45 (5)	S(5)-Dy(1)-S(8)	120.04 (5)
S(3)-Dy(1)-S(8)	129.04 (5)	S(6)-Dy(1)-S(3)	127.40 (5)
S(7)-Dy(1)-S(3)	85.86 (5)	S(5)-Dy(1)-S(3)	101.43 (5)
S(4)-Dy(1)-S(3)	160.94 (5)	S(5)-Dy(1)-S(3)	68.38 (5)
S(3)-Dy(1)-S(3)	71.91 (5)	S(8)-Dy(1)-S(3)	75.90 (5)
S(7)-Ba(1)-S(1)	76.02 (5)	S(7)-Ba(1)-S(2)	71.77 (4)
S(1)-Ba(1)-S(2)	62.03 (4)	S(7)-Ba(1)-S(2)	91.56 (5)
S(1)-Ba(1)-S(2)	122.59 (4)	S(2)-Ba(1)-S(2)	161.57 (4)
S(7)-Ba(1)-S(5)	151.55 (5)	S(1)-Ba(1)-S(5)	82.19 (5)
S(2)-Ba(1)-S(5)	81.98 (5)	S(2)-Ba(1)-S(5)	115.77 (5)
S(7)-Ba(1)-S(4)	64.46 (4)	S(1)-Ba(1)-S(4)	64.24 (5)
S(2)-Ba(1)-S(4)	116.41 (4)	S(2)-Ba(1)-S(4)	59.99 (4)
S(5)-Ba(1)-S(4)	121.24 (4)	S(7)-Ba(1)-S(7)	131.91 (5)
S(1)-Ba(1)-S(7)	78.05 (5)	S(2)-Ba(1)-S(7)	127.23 (5)
S(2)-Ba(1)-S(7)	69.81 (4)	S(5)-Ba(1)-S(7)	58.47 (4)
S(4)-Ba(1)-S(7)	67.90 (4)	S(7)-Ba(1)-S(8)	60.32 (4)
S(1)-Ba(1)-S(8)	132.57 (5)	S(2)-Ba(1)-S(8)	86.11 (5)
S(2)-Ba(1)-S(8)	78.62 (5)	S(5)-Ba(1)-S(8)	129.81 (4)
S(4)-Ba(1)-S(8)	107.75 (4)	S(7)-Ba(1)-S(8)	145.60 (5)
S(7)-Ba(1)-S(4)	118.90 (4)	S(1)-Ba(1)-S(4)	137.28 (5)
S(2)-Ba(1)-S(4)	83.88 (4)	S(2)-Ba(1)-S(4)	98.04 (4)
S(5)-Ba(1)-S(4)	67.39 (4)	S(4)-Ba(1)-S(4)	157.99 (2)

S(7)-Ba(1)-S(4)	107.67 (4)	S(8)-Ba(1)-S(4)	62.94 (4)
S(6)-Ba(2)-S(6)	82.98 (6)	S(6)-Ba(2)-S(2)	73.17 (4) (2x)
S(6)-Ba(2)-S(2)	93.30 (5) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(2)	162.19 (7)
S(6)-Ba(2)-S(3)	163.21 (4) (2x)	S(6)-Ba(2)-S(3)	105.68 (4) (2x)
S(2)-Ba(2)-S(3)	119.69 (4) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(3)	76.02 (4) (2x)
S(3)-Ba(2)-S(3)	69.95 (6)	S(6)-Ba(2)-S(1)	59.93 (4) (2x)
S(6)-Ba(2)-S(1)	119.48 (5) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(1)	115.68 (4) (2x)
S(2)-Ba(2)-S(1)	64.21 (4) (2x)	S(3)-Ba(2)-S(1)	103.42 (4) (2x)
S(3)-Ba(2)-S(1)	77.16 (4) (2x)	S(1)-Ba(2)-S(1)	179.31 (6)
S(8)-P(1)-S(7)	111.19 (11)	S(8)-P(1)-S(5)	107.63 (10)
S(7)-P(1)-S(5)	106.11 (10)	S(8)-P(1)-S(3)	114.50 (11)
S(7)-P(1)-S(3)	109.66 (10)	S(5)-P(1)-S(3)	107.31 (10)
S(1)-P(2)-S(6)	110.48 (11)	S(1)-P(2)-S(2)	111.22 (11)
S(6)-P(2)-S(2)	110.41 (11)	S(1)-P(2)-S(4)	114.45 (11)
S(6)-P(2)-S(4)	103.31 (10)	S(2)-P(2)-S(4)	106.63 (10)

9.4.3 $Ba_3Tb_2P_4S_{16}$

Einkristallstrukturbestimmung von Tri-Barium-di-Terbium-tetra-Phosphor-hexadeka-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK653)

Kristall Daten

Verbindung:	Tri-Barium-di-Terbium-tetra-Phosphor-hexadeka-Sulfid		
Formel:	$Ba_3Tb_2P_4S_{16}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Quader		
Kristallformat:	0.18 mm · 0.18 mm · 0.19 mm		
Molekulargewicht:	1366.7 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch Pbcn, IT.-Nr.:60		
Berechnete Dichte:	3.669 g/cm ³		
F(000):	2456		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 152 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $20^\circ \leq 2\theta \leq 36^\circ$		
	a = 19.113 (2) Å	α = 90.0°	
	b = 10.2610 (11) Å	β = 90.0°	
	c = 12.616 (2) Å	γ = 90.0°	
	V = 2474.3 (6) Å ³		
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	35 Reflexe im Bereich von $18^\circ \leq 2\theta \leq 29^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$
	-24 $\leq h \leq$ 1
	-13 $\leq k \leq$ 1
	-16 $\leq l \leq$ 1
Messmodus:	ω - θ -Scan

Messzeit:	min.: 1 s / max.: 6 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)	
Scanbreite:	$(1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)	
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h	
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe	
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°	
Reflexe:	3630 gemessene Reflexe 430 systematische ausgelöschte Reflexe 2703 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 2703 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1920 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	13.71	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0541$	
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.1716 / 0.2311; $\mu = 11.95 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2Ba-, 1 Tb-, 2P-, 8 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter 115 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	23.5	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00007$ (9)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0915 \cdot P)^2 + 63.8855 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 3.51 / Min.: -2.31 $\text{e}/\text{\AA}^3$	
R1 für 1920 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0474
R1 für alle 2703 Reflexe		= 0.0884
wR2 für 1920 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1470
wR2 für alle 2703 Reflexe		= 0.1621
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.061
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.061
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB
Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 7 gefundenen Reflexen im Bereich von $9^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Tb(1)	5736 (1)	1285 (1)	1130 (1)	14 (1)
Ba(1)	7278 (1)	-2889 (1)	-1112 (1)	20 (1)
Ba(2)	5000	-3805 (1)	2500	22 (1)
S(1)	6503 (2)	-3819 (4)	1055 (3)	24 (1)
S(2)	6469 (2)	-5689 (4)	-1127 (3)	20 (1)
S(3)	4837 (2)	-1132 (3)	1001 (3)	19 (1)
S(4)	6929 (2)	2942 (3)	1146 (3)	18 (1)
S(5)	4305 (2)	1811 (4)	1675 (3)	20 (1)
S(6)	5316 (2)	3825 (4)	858 (4)	22 (1)
S(7)	6684 (2)	-62 (4)	-139 (3)	20 (1)
S(8)	6528 (2)	-673 (4)	2302 (3)	25 (1)
P(1)	3973 (2)	-46 (4)	1397 (3)	15 (1)
P(2)	6312 (2)	-5609(3)	486 (3)	16 (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}
Tb(1)	10 (1)	12 (1)	21 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)
Ba(1)	13 (1)	16 (1)	31 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
Ba(2)	19 (1)	16 (1)	33 (1)	0	0 (1)	0
S(1)	25 (2)	16 (2)	31 (2)	-6 (2)	5 (2)	-7 (2)
S(2)	15 (2)	19 (2)	25 (2)	-1 (2)	-1 (2)	0 (1)
S(3)	17 (2)	13 (2)	28 (2)	3 (2)	0 (1)	1 (1)
S(4)	15 (2)	16 (2)	23 (2)	3 (2)	-1 (2)	0 (1)
S(5)	12 (2)	17 (2)	30 (2)	2 (2)	1 (2)	-2 (1)
S(6)	13 (2)	12 (2)	42 (2)	1 (2)	1 (2)	0 (1)
S(7)	16 (2)	22 (2)	23 (2)	-1 (2)	1 (1)	4 (1)
S(8)	24 (2)	29 (2)	20 (2)	0 (2)	4 (2)	14 (2)
P(1)	13 (2)	14 (2)	20 (2)	1 (1)	3 (1)	-3 (1)
P(2)	12 (2)	13 (2)	23 (2)	-1 (2)	0 (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 der Tb- Ba und P-Koordination

Bindungsabstände [\AA]

Tb(1)-S(6)	2.749 (4)	Tb(1)-S(7)	2.786 (4)
Tb(1)-S(5)	2.822 (4)	Tb(1)-S(4)	2.845 (4)
Tb(1)-S(5)	2.871 (3)	Tb(1)-S(3)	2.907 (4)
Tb(1)-S(8)	2.917 (4)	Tb(1)-S(3)	3.021 (4)
Ba(1)-S(7)	3.226 (4)	Ba(1)-S(1)	3.252 (4)
Ba(1)-S(2)	3.263 (4)	Ba(1)-S(2)	3.291 (4)
Ba(1)-S(5)	3.299 (4)	Ba(1)-S(4)	3.338 (4)
Ba(1)-S(7)	3.348 (4)	Ba(1)-S(8)	3.375 (4)
Ba(1)-S(4)	3.523 (4)		

Ba(2)-S(6)	3.252	(4)	(2x)	Ba(2)-S(2)	3.340	(4)	(2x)
Ba(2)-S(3)	3.346	(4)	(2x)	Ba(2)-S(1)	3.403	(4)	(2x)

S(3)-P(1)	2.055	(5)		S(7)-P(1)	2.027	(5)	
S(8)-P(1)	2.006	(5)		S(5)-P(1)	2.039	(5)	
S(6)-P(2)	2.045	(5)		S(1)-P(2)	2.006	(5)	
S(2)-P(2)	2.059	(6)		S(4)-P(2)	2.073	(5)	

Bindungswinkel [°]

S(6)-Tb(1)-S(7)	126.07	(12)		S(6)-Tb(1)-S(5)	86.14	(12)	
S(7)-Tb(1)-S(5)	132.61	(11)		S(6)-Tb(1)-S(4)	70.63	(11)	
S(7)-Tb(1)-S(4)	77.22	(11)		S(5)-Tb(1)-S(4)	84.30	(11)	
S(6)-Tb(1)-S(5)	64.74	(11)		S(7)-Tb(1)-S(5)	148.32	(11)	
S(5)-Tb(1)-S(5)	72.69	(12)		S(4)-Tb(1)-S(5)	130.50	(11)	
S(6)-Tb(1)-S(3)	79.97	(11)		S(7)-Tb(1)-S(3)	71.75	(11)	
S(5)-Tb(1)-S(3)	155.12	(10)		S(4)-Tb(1)-S(3)	109.94	(11)	
S(5)-Tb(1)-S(3)	82.70	(11)		S(6)-Tb(1)-S(8)	150.19	(12)	
S(7)-Tb(1)-S(8)	67.17	(11)		S(5)-Tb(1)-S(8)	69.46	(10)	
S(4)-Tb(1)-S(8)	89.54	(12)		S(5)-Tb(1)-S(8)	120.15	(11)	
S(3)-Tb(1)-S(8)	128.81	(11)		S(6)-Tb(1)-S(3)	127.27	(11)	
S(7)-Tb(1)-S(3)	86.10	(11)		S(5)-Tb(1)-S(3)	101.21	(11)	
S(4)-Tb(1)-S(3)	161.23	(10)		S(5)-Tb(1)-S(3)	68.03	(10)	
S(3)-Tb(1)-S(3)	72.03	(12)		S(8)-Tb(1)-S(3)	75.94	(12)	

S(7)-Ba(1)-S(1)	75.95	(10)		S(7)-Ba(1)-S(2)	71.65	(9)	
S(1)-Ba(1)-S(2)	62.01	(10)		S(7)-Ba(1)-S(2)	91.67	(9)	
S(1)-Ba(1)-S(2)	122.51	(10)		S(2)-Ba(1)-S(2)	161.60	(8)	
S(7)-Ba(1)-S(5)	151.31	(9)		S(1)-Ba(1)-S(5)	82.05	(10)	
S(2)-Ba(1)-S(5)	81.90	(9)		S(2)-Ba(1)-S(5)	115.86	(9)	
S(7)-Ba(1)-S(4)	64.71	(9)		S(1)-Ba(1)-S(4)	64.15	(10)	
S(2)-Ba(1)-S(4)	116.42	(10)		S(2)-Ba(1)-S(4)	59.97	(10)	
S(5)-Ba(1)-S(4)	120.96	(10)		S(7)-Ba(1)-S(7)	131.88	(12)	
S(1)-Ba(1)-S(7)	77.97	(10)		S(2)-Ba(1)-S(7)	127.17	(9)	
S(2)-Ba(1)-S(7)	69.78	(9)		S(5)-Ba(1)-S(7)	58.51	(9)	
S(4)-Ba(1)-S(7)	67.64	(9)		S(7)-Ba(1)-S(8)	60.53	(10)	
S(1)-Ba(1)-S(8)	132.71	(10)		S(2)-Ba(1)-S(8)	86.12	(10)	
S(2)-Ba(1)-S(8)	78.72	(10)		S(5)-Ba(1)-S(8)	129.72	(10)	
S(4)-Ba(1)-S(8)	108.12	(9)		S(7)-Ba(1)-S(8)	145.62	(10)	
S(7)-Ba(1)-S(4)	118.65	(9)		S(1)-Ba(1)-S(4)	137.27	(10)	
S(2)-Ba(1)-S(4)	83.75	(9)		S(2)-Ba(1)-S(4)	98.20	(9)	
S(5)-Ba(1)-S(4)	67.66	(9)		S(4)-Ba(1)-S(4)	158.13	(5)	
S(7)-Ba(1)-S(4)	107.99	(9)		S(8)-Ba(1)-S(4)	62.56	(9)	

S(6)-Ba(2)-S(6)	83.13	(15)		S(6)-Ba(2)-S(2)	73.10	(9)	(2x)
S(6)-Ba(2)-S(2)	93.32	(10)	(2x)	S(2)-Ba(2)-S(2)	162.10	(13)	(2x)
S(6)-Ba(2)-S(3)	105.69	(10)	(2x)	S(2)-Ba(2)-S(3)	119.93	(9)	(2x)
S(2)-Ba(2)-S(3)	75.89	(9)	(2x)	S(6)-Ba(2)-S(3)	162.95	(9)	
S(3)-Ba(2)-S(3)	69.90	(13)		S(6)-Ba(2)-S(1)	59.91	(9)	(2x)
S(6)-Ba(2)-S(1)	119.66	(10)	(2x)	S(2)-Ba(2)-S(1)	115.55	(10)	(2x)
S(2)-Ba(2)-S(1)	64.37	(10)	(2x)	S(3)-Ba(2)-S(1)	103.18	(9)	(2x)
S(3)-Ba(2)-S(1)	77.25	(9)	(2x)	S(1)-Ba(2)-S(1)	179.50	(13)	

S(8)-P(1)-S(7)	111.3	(2)		S(8)-P(1)-S(5)	107.9	(2)	
S(7)-P(1)-S(5)	106.1	(2)		S(8)-P(1)-S(3)	114.1	(2)	
S(7)-P(1)-S(3)	109.7	(2)		S(5)-P(1)-S(3)	107.4	(2)	
S(1)-P(2)-S(6)	110.3	(2)		S(1)-P(2)-S(2)	111.3	(2)	
S(6)-P(2)-S(2)	110.6	(2)		S(1)-P(2)-S(4)	114.2	(2)	
S(6)-P(2)-S(4)	103.5	(2)		S(2)-P(2)-S(4)	106.6	(2)	

9.4.4 $Ba_3Ho_2P_4S_{16}$

Einkristallstrukturbestimmung von Tri-Barium-di-Holmium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK638)

Kristall Daten

Verbindung:	Tri-Barium-di-Holmium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid		
Formel:	$Ba_3Ho_2P_4S_{16}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	gelbe Quader		
Kristallformat:	0.07 mm · 0.133 mm · 0.08 mm		
Molekulargewicht:	1378.72 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch Pbcn, IT.-Nr.:60		
Berechnete Dichte:	3.726 g/cm ³		
F(000):	2472		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 122 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $22^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$		
	a = 19.088 (3) Å	α = 90.0°	
	b = 10.2481 (13) Å	β = 90.0°	
	c = 12.565 (2) Å	γ = 90.0°	
	V = 2457.9 (7) Å ³		
	Z = 4		

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	42 Reflexe im Bereich von $18^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-26 \leq h \leq 1$ $-14 \leq k \leq 14$ $-17 \leq l \leq 1$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 1.5 s / max.: 1.5 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Reflexe:	8755 gemessene Reflexe 763 systematische ausgelöschte Reflexe 3591 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 3591 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2815 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	17.75
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0543$
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.2631 / 0.3695; $\mu = 12.71 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2Ba-, 1 Ho-, 2P-, 8 S-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	115 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	31	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00061$ (5)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0333 \cdot P)^2 + 5.52 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.67 / Min.: -1.75 e/Å ³	
R1 für 2815 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0294
R1 für alle 3591 Reflexe		= 0.0476
wR2 für 2815 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0648
wR2 für alle 3591 Reflexe		= 0.0729
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.023
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.023
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 9 gefundenen Reflexen im Bereich von $13^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Ho(1)	5733 (1)	1280 (1)	1131 (1)	10 (1)
Ba(1)	7275 (1)	-2895 (1)	-1114 (1)	15 (1)
Ba(2)	5000	-3806 (1)	2500	17 (1)
S(1)	6502 (1)	-3827 (1)	1058 (1)	20 (1)
S(2)	6469 (1)	-5697 (1)	-1131 (1)	15 (1)
S(3)	4843 (1)	-1131 (1)	988 (1)	14 (1)
S(4)	6921 (1)	2922 (1)	1147 (1)	14 (1)
S(5)	4309 (1)	1806 (1)	1691 (1)	14 (1)
S(6)	5315 (1)	3806 (1)	855 (1)	15 (1)
S(7)	6677 (1)	-60 (1)	-137 (1)	15 (1)
S(8)	6522 (1)	-672 (2)	2302 (1)	19 (1)
P(1)	3977 (1)	-51 (1)	1396 (1)	11 (1)
P(2)	6310 (1)	-5621 (1)	485 (1)	11 (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}
Ho(1)	5 (1)	13 (1)	10 (1)	-1 (1)	0 (1)	1 (1)
Ba(1)	7 (1)	18 (1)	20 (1)	-1 (1)	-1 (1)	1 (1)
Ba(2)	13 (1)	17 (1)	21 (1)	0	0 (1)	0
S(1)	21 (1)	17 (1)	20 (1)	-5 (1)	6 (1)	-8 (1)
S(2)	10 (1)	22 (1)	13 (1)	-2 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(3)	10 (1)	17 (1)	13 (1)	2 (1)	0 (1)	2 (1)
S(4)	7 (1)	18 (1)	17 (1)	1 (1)	-1 (1)	0 (1)
S(5)	8 (1)	19 (1)	16 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
S(6)	8 (1)	12 (1)	26 (1)	1 (1)	2 (1)	1 (1)
S(7)	10 (1)	24 (1)	12 (1)	-1 (1)	0 (1)	4 (1)
S(8)	18 (1)	29 (1)	10 (1)	0 (1)	3 (1)	14 (1)
P(1)	8 (1)	15 (1)	9 (1)	0 (1)	2 (1)	-3 (1)
P(2)	7 (1)	14 (1)	13 (1)	-1 (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 Geometrieparameter der Ho- Ba und P-Koordination

Bindungsabstände [\AA]

Ho(1)-S(6)	2.7310 (14)	Ho(1)-S(7)	2.7697 (13)
Ho(1)-S(5)	2.7902 (14)	Ho(1)-S(4)	2.8242 (13)
Ho(1)-S(5)	2.8595 (13)	Ho(1)-S(3)	2.8852 (13)
Ho(1)-S(8)	2.9042 (14)	Ho(1)-S(3)	3.0046 (15)
Ba(1)-S(7)	3.2298 (14)	Ba(1)-S(1)	3.2467 (15)
Ba(1)-S(2)	3.2579 (14)	Ba(1)-S(2)	3.2886 (14)
Ba(1)-S(5)	3.3031 (14)	Ba(1)-S(4)	3.3351 (14)
Ba(1)-S(7)	3.3544 (14)	Ba(1)-S(8)	3.3749 (14)
Ba(1)-S(4)	3.5072 (14)		
Ba(2)-S(6)	3.2593 (15) (2x)	Ba(2)-S(2)	3.3298 (13) (2x)
Ba(2)-S(3)	3.3482 (14) (2x)	Ba(2)-S(1)	3.3912 (15) (2x)
S(7)-P(1)	2.0185 (18)	S(8)-P(1)	1.9965 (18)
S(3)-P(1)	2.0552 (18)	S(5)-P(1)	2.0391 (18)
S(4)-P(2)	2.0703 (19)	S(6)-P(2)	2.0407 (18)
S(1)-P(2)	2.0081 (19)	S(2)-P(2)	2.0537 (19)

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(6)-Ho(1)-S(7)	125.93 (4)	S(6)-Ho(1)-S(5)	86.19 (4)
S(7)-Ho(1)-S(5)	132.72 (4)	S(6)-Ho(1)-S(4)	70.78 (5)
S(7)-Ho(1)-S(4)	77.11 (5)	S(5)-Ho(1)-S(4)	84.32 (4)
S(6)-Ho(1)-S(5)	64.85 (4)	S(7)-Ho(1)-S(5)	148.57 (4)
S(5)-Ho(1)-S(5)	72.28 (4)	S(4)-Ho(1)-S(5)	130.53 (4)
S(6)-Ho(1)-S(3)	79.71 (4)	S(7)-Ho(1)-S(3)	71.98 (5)
S(5)-Ho(1)-S(3)	154.78 (4)	S(4)-Ho(1)-S(3)	110.12 (4)
S(5)-Ho(1)-S(3)	82.78 (5)	S(6)-Ho(1)-S(8)	150.33 (4)
S(7)-Ho(1)-S(8)	67.20 (5)	S(5)-Ho(1)-S(8)	69.57 (4)
S(4)-Ho(1)-S(8)	89.44 (5)	S(5)-Ho(1)-S(8)	119.89 (4)
S(3)-Ho(1)-S(8)	128.95 (4)	S(6)-Ho(1)-S(3)	127.37 (4)

S(7)-Ho(1)-S(3)	85.72 (4)	S(5)-Ho(1)-S(3)	101.62 (4)
S(4)-Ho(1)-S(3)	160.84 (4)	S(5)-Ho(1)-S(3)	68.41 (4)
S(3)-Ho(1)-S(3)	71.68 (4)	S(8)-Ho(1)-S(3)	75.93 (5)
S(7)-Ba(1)-S(1)	76.11 (4)	S(7)-Ba(1)-S(2)	71.90 (4)
S(1)-Ba(1)-S(2)	62.04 (4)	S(7)-Ba(1)-S(2)	91.25 (4)
S(1)-Ba(1)-S(2)	122.57 (4)	S(2)-Ba(1)-S(2)	161.39 (3)
S(7)-Ba(1)-S(5)	151.91 (3)	S(1)-Ba(1)-S(5)	82.38 (4)
S(2)-Ba(1)-S(5)	82.19 (4)	S(2)-Ba(1)-S(5)	115.73 (4)
S(7)-Ba(1)-S(4)	64.14 (4)	S(1)-Ba(1)-S(4)	64.34 (5)
S(2)-Ba(1)-S(4)	116.34 (4)	S(2)-Ba(1)-S(4)	59.90 (4)
S(5)-Ba(1)-S(4)	121.53 (4)	S(7)-Ba(1)-S(7)	131.81 (5)
S(1)-Ba(1)-S(7)	78.01 (4)	S(2)-Ba(1)-S(7)	127.22 (4)
S(2)-Ba(1)-S(7)	69.96 (4)	S(5)-Ba(1)-S(7)	58.40 (3)
S(4)-Ba(1)-S(7)	68.13 (4)	S(7)-Ba(1)-S(8)	60.26 (4)
S(1)-Ba(1)-S(8)	132.60 (4)	S(2)-Ba(1)-S(8)	86.20 (4)
S(2)-Ba(1)-S(8)	78.39 (4)	S(5)-Ba(1)-S(8)	129.82 (4)
S(4)-Ba(1)-S(8)	107.39 (5)	S(7)-Ba(1)-S(8)	145.54 (4)
S(7)-Ba(1)-S(4)	119.13 (3)	S(1)-Ba(1)-S(4)	137.29 (4)
S(2)-Ba(1)-S(4)	84.01 (3)	S(2)-Ba(1)-S(4)	98.03 (3)
S(5)-Ba(1)-S(4)	67.12 (3)	S(4)-Ba(1)-S(4)	157.89 (2)
S(7)-Ba(1)-S(4)	107.49 (4)	S(8)-Ba(1)-S(4)	63.19 (4)
S(6)-Ba(2)-S(6)	82.68 (6)	S(6)-Ba(2)-S(2)	93.29 (4) (2x)
S(6)-Ba(2)-S(2)	73.31 (4) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(2)	162.39 (5)
S(6)-Ba(2)-S(3)	163.32 (3) (2x)	S(6)-Ba(2)-S(3)	105.74 (5) (2x)
S(2)-Ba(2)-S(3)	75.92 (4) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(3)	119.60 (4) (2x)
S(3)-Ba(2)-S(3)	70.11 (6)	S(6)-Ba(2)-S(1)	60.02 (3) (2x)
S(6)-Ba(2)-S(1)	119.35 (4) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(1)	64.10 (5) (2x)
S(2)-Ba(2)-S(1)	115.78 (5) (2x)	S(3)-Ba(2)-S(1)	103.46 (4) (2x)
S(3)-Ba(2)-S(1)	77.16 (4) (2x)	S(1)-Ba(2)-S(1)	179.26 (5)
S(8)-P(1)-S(7)	111.43 (9)	S(8)-P(1)-S(5)	107.28 (8)
S(7)-P(1)-S(5)	106.37 (8)	S(8)-P(1)-S(3)	114.60 (9)
S(7)-P(1)-S(3)	109.38 (8)	S(5)-P(1)-S(3)	107.34 (8)
S(1)-P(2)-S(6)	110.57 (8)	S(1)-P(2)-S(2)	111.23 (8)
S(6)-P(2)-S(2)	110.64 (8)	S(1)-P(2)-S(4)	114.40 (9)
S(6)-P(2)-S(4)	103.03 (8)	S(2)-P(2)-S(4)	106.63 (8)

9.4.5 $Ba_3Er_2P_4S_{16}$

Einkristallstrukturbestimmung von Tri-Barium-di-Erbium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK706a)

Kristall Daten

Verbindung:	Tri-Barium-di-Erbium-tetra-Phosphor-hexadeca-Sulfid
Formel:	$Ba_3Er_2P_4S_{16}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	rosa Quader
Kristallformat:	0.09 mm · 0.23 mm · 0.5 mm
Molekulargewicht:	1386.38 g/mol

Raumgruppe: Orthorhombisch Pbcn, IT.-Nr.:60
 Berechnete Dichte: 3.742 g/cm³
 F(000): 2480
 Gitterparameter Least-Squares-Verfeinerung von 119 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 22° ≤ 2θ ≤ 38°

a = 19.078 (3) Å α = 90.0°
 b = 10.2413 (19) Å β = 90.0°
 c = 12.5682 (17) Å γ = 90.0°
 V = 2455.7 (6) Å³
 Z = 4

Datensammlung

Gerät: Philips PW 1100, Imaging Plate Diffraction System (IPDS)

Strahlung: Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
 Messtemperatur: RT
 Orientierungsmatrix: 32 Reflexe im Bereich von 20° ≤ 2θ ≤ 29°
 Messbereich: 5° ≤ 2θ ≤ 56°
 -23 ≤ h ≤ 23
 -13 ≤ k ≤ 13
 -16 ≤ l ≤ 16

Messbereich in Phi: 0-200° (200 Bilder à 1°)
 Belichtungszeit: 3 min
 Phi-Messmodus: Oszillierend
 Detektorabstand: 60mm
 Mosaikbreite: 0.011
 Integration: Dynamische Profile, keine Überlappung
 Reflexe: 23898 gemessene Reflexe
 1390 systematische ausgelöschte Reflexe
 2845 unabhängige Reflexe
 0 unterdrückte Reflexe
 2845 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
 2687 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)

Durchschnittliches I/σ(I) 30.2
 R_{int}: Σ [F_o² - (F_o²)_{mean}] / [Σ F_o²] = 0.0557
 Absorptionskorrektur: numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0625 / 0.3239; μ = 13.11 mm⁻¹

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)
 Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F² (SHELXL-97)
 Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 2Ba-, 1 Er-, 2P-, 8 S-Atome anisotrope Auslenkungsparameter
 115 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 24.7
 Atomformfaktoren: Für Neutralatome
 LP-Korrektur: Ja
 Extinktionskorrektur: F* = F_c (k[1 + 0.001 · x · F_c² · λ³ / sin(2θ)]^{0.25}) x = 0.00083 (7)
 Gewichtung: w = 1/[σ²(F_o²) + (0.0345 · P)² + 12.7108 · P]; P = (Max(F_o², 0) + 2 · F_c²) / 3
 Shift/Error: ≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
 Restelektronendichte: Max.: 1.01 / Min.: -1.70 e/Å³

R1 für 2687 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0272
R1 für alle 2845 Reflexe		= 0.0298
wR2 für 2687 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0671
wR2 für alle 2845 Reflexe		= 0.0682
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.142
Restrainted GooF (Alle R.)		= 1.142
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Orientierungsmatrix, Bestimmung der Elementarzelle und psi-scan: Philips PW 1100;
weitere Messung: Imaging Plate Diffraction System (IPDS)

Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB.

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 8 gefundenen Reflexen im Bereich von $14^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Er (1)	5734 (1)	1285 (1)	1128 (1)	7 (1)
Ba (1)	7274 (1)	-2889 (1)	-1118 (1)	12 (1)
Ba (2)	5000	-3807 (1)	2500	15 (1)
S (1)	6500 (1)	-3824 (1)	1057 (1)	17 (1)
S (2)	6469 (1)	-5697 (1)	-1135 (1)	12 (1)
S (3)	4845 (1)	-1126 (1)	987 (1)	11 (1)
S (4)	6920 (1)	2917 (1)	1147 (1)	12 (1)
S (5)	4311 (1)	1804 (1)	1696 (1)	11 (1)
S (6)	5315 (1)	3804 (1)	849 (1)	13 (1)
S (7)	6676 (1)	-52 (1)	-137 (1)	12 (1)
S (8)	6518 (1)	-674 (1)	2298 (1)	16 (1)
P (1)	3978 (1)	-53 (1)	1401 (1)	9 (1)
P (2)	6311 (1)	-5620 (1)	484 (1)	9 (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
Er(1)	9 (1)	6 (1)	7 (1)	0 (1)	0 (1)	1 (1)
Ba(1)	11 (1)	10 (1)	16 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
Ba(2)	17 (1)	10 (1)	18 (1)	0	-1 (1)	0
S(1)	25 (1)	10 (1)	17 (1)	-5 (1)	6 (1)	-6 (1)
S(2)	14 (1)	14 (1)	10 (1)	-1 (1)	0 (1)	-1 (1)
S(3)	15 (1)	9 (1)	10 (1)	2 (1)	0 (1)	1 (1)
S(4)	10 (1)	11 (1)	13 (1)	0 (1)	-2 (1)	0 (1)
S(5)	11 (1)	10 (1)	12 (1)	0 (1)	1 (1)	-2 (1)
S(6)	11 (1)	6 (1)	23 (1)	2 (1)	4 (1)	0 (1)
S(7)	12 (1)	15 (1)	9 (1)	-2 (1)	0 (1)	3 (1)
S(8)	21 (1)	21 (1)	8 (1)	0 (1)	4 (1)	14 (1)
P(1)	12 (1)	7 (1)	7 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
P(2)	10 (1)	6 (1)	10 (1)	-1 (1)	1 (1)	-1 (1)

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 der Er- Ba und P-Koordination*Bindungsabstände [Å]*

Er(1)-S(6)	2.7242 (13)	Er(1)-S(7)	2.7634 (12)
Er(1)-S(5)	2.7870 (13)	Er(1)-S(4)	2.8136 (14)
Er(1)-S(5)	2.8568 (13)	Er(1)-S(3)	2.8836 (12)
Er(1)-S(8)	2.9012 (13)	Er(1)-S(3)	3.0007 (14)
Ba(1)-S(7)	3.2314 (14)	Ba(1)-S(1)	3.2509 (14)
Ba(1)-S(2)	3.2593 (14)	Ba(1)-S(2)	3.2854 (15)
Ba(1)-S(5)	3.3021 (14)	Ba(1)-S(4)	3.3392 (13)
Ba(1)-S(7)	3.3555 (14)	Ba(1)-S(8)	3.3836 (13)
Ba(1)-S(4)	3.5034 (13)		
Ba(2)-S(6)	3.2645 (14) (2x)	Ba(2)-S(2)	3.3255 (14) (2x)
Ba(2)-S(3)	3.3523 (13) (2x)	Ba(2)-S(1)	3.3883 (15) (2x)
S(7)-P(1)	2.0223 (17)	S(8)-P(1)	1.9927 (17)
S(5)-P(1)	2.0388 (17)	S(3)-P(1)	2.0533 (19)
S(4)-P(2)	2.0720 (18)	S(1)-P(2)	2.0079 (18)
S(2)-P(2)	2.0585 (16)	S(6)-P(2)	2.0417 (19)

Bindungswinkel [°]

S(6)-Er(1)-S(7)	125.87 (4)	S(6)-Er(1)-S(5)	86.39 (4)
S(7)-Er(1)-S(5)	132.79 (4)	S(6)-Er(1)-S(4)	71.00 (4)
S(7)-Er(1)-S(4)	77.06 (4)	S(5)-Er(1)-S(4)	84.45 (4)
S(6)-Er(1)-S(5)	64.97 (4)	S(7)-Er(1)-S(5)	148.66 (4)
S(5)-Er(1)-S(5)	71.97 (4)	S(4)-Er(1)-S(5)	130.67 (4)
S(6)-Er(1)-S(3)	79.74 (4)	S(7)-Er(1)-S(3)	71.96 (4)
S(5)-Er(1)-S(3)	154.65 (4)	S(4)-Er(1)-S(3)	110.42 (4)
S(5)-Er(1)-S(3)	82.93 (4)	S(6)-Er(1)-S(8)	150.63 (4)
S(7)-Er(1)-S(8)	67.28 (4)	S(5)-Er(1)-S(8)	69.56 (3)
S(4)-Er(1)-S(8)	89.54 (4)	S(5)-Er(1)-S(8)	119.47 (4)
S(3)-Er(1)-S(8)	128.72 (4)	S(6)-Er(1)-S(3)	127.28 (4)
S(7)-Er(1)-S(3)	85.76 (4)	S(5)-Er(1)-S(3)	101.40 (3)
S(4)-Er(1)-S(3)	160.74 (4)	S(5)-Er(1)-S(3)	68.33 (4)

S(3)-Er(1)-S(3)	71.50 (4)	S(8)-Er(1)-S(3)	75.68 (4)
S(7)-Ba(1)-S(1)	76.04 (4)	S(7)-Ba(1)-S(2)	71.92 (3)
S(1)-Ba(1)-S(2)	62.10 (3)	S(7)-Ba(1)-S(2)	91.06 (3)
S(1)-Ba(1)-S(2)	122.56 (3)	S(2)-Ba(1)-S(2)	161.19 (3)
S(7)-Ba(1)-S(5)	151.93 (3)	S(1)-Ba(1)-S(5)	82.45 (4)
S(2)-Ba(1)-S(5)	82.21 (3)	S(2)-Ba(1)-S(5)	115.90 (3)
S(7)-Ba(1)-S(4)	63.82 (3)	S(1)-Ba(1)-S(4)	64.22 (4)
S(2)-Ba(1)-S(4)	116.15 (3)	S(2)-Ba(1)-S(4)	60.02 (3)
S(5)-Ba(1)-S(4)	121.74 (3)	S(7)-Ba(1)-S(7)	131.62 (4)
S(1)-Ba(1)-S(7)	77.99 (3)	S(2)-Ba(1)-S(7)	127.32 (3)
S(2)-Ba(1)-S(7)	70.04 (3)	S(5)-Ba(1)-S(7)	58.55 (3)
S(4)-Ba(1)-S(7)	68.24 (3)	S(7)-Ba(1)-S(8)	60.24 (3)
S(1)-Ba(1)-S(8)	132.54 (4)	S(2)-Ba(1)-S(8)	86.17 (4)
S(2)-Ba(1)-S(8)	78.23 (4)	S(5)-Ba(1)-S(8)	129.86 (3)
S(4)-Ba(1)-S(8)	107.17 (3)	S(7)-Ba(1)-S(8)	145.53 (4)
S(7)-Ba(1)-S(4)	119.22 (3)	S(1)-Ba(1)-S(4)	137.34 (4)
S(2)-Ba(1)-S(4)	84.01 (3)	S(2)-Ba(1)-S(4)	98.03 (3)
S(5)-Ba(1)-S(4)	67.08 (3)	S(4)-Ba(1)-S(4)	158.001(17)
S(7)-Ba(1)-S(4)	107.58 (3)	S(8)-Ba(1)-S(4)	63.27 (3)
S(6)-Ba(2)-S(6)	82.88 (5)	S(6)-Ba(2)-S(2)	93.34 (3) (2x)
S(6)-Ba(2)-S(2)	73.28 (3) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(2)	162.40 (5)
S(6)-Ba(2)-S(3)	163.37 (3) (2x)	S(6)-Ba(2)-S(3)	105.63 (3) (2x)
S(2)-Ba(2)-S(3)	76.01 (3) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(3)	119.50 (3) (2x)
S(3)-Ba(2)-S(3)	70.06 (4)	S(6)-Ba(2)-S(1)	60.03 (3) (2x)
S(2)-Ba(2)-S(1)	64.10 (3) (2x)	S(2)-Ba(2)-S(1)	115.80 (3) (2x)
S(3)-Ba(2)-S(1)	103.49 (3) (2x)	S(6)-Ba(2)-S(1)	119.44 (3) (2x)
S(3)-Ba(2)-S(1)	77.03 (3) (2x)	S(1)-Ba(2)-S(1)	179.39 (5)
S(8)-P(1)-S(7)	111.67 (8)	S(8)-P(1)-S(5)	107.24 (7)
S(7)-P(1)-S(5)	106.58 (7)	S(8)-P(1)-S(3)	114.78 (8)
S(7)-P(1)-S(3)	109.05 (7)	S(5)-P(1)-S(3)	107.09 (8)
S(1)-P(2)-S(6)	110.61 (8)	S(1)-P(2)-S(2)	111.32 (8)
S(6)-P(2)-S(2)	110.35 (8)	S(1)-P(2)-S(4)	114.63 (8)
S(6)-P(2)-S(4)	102.87 (7)	S(2)-P(2)-S(4)	106.69 (7)

9.4.6 $KCuLa_2S_6$

Einkristallstrukturbestimmung von Kalium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (Yk204)

Kristall Daten

Verbindung:	Kalium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid
Formel:	$KCuLa_2S_6$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Quader
Kristallformat:	0.15 mm · 0.02 mm · 0.01 mm
Molekulargewicht:	572.82 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd IT.-Nr.: 70
Berechnete Dichte:	3.855 g/cm ³
F(000):	4128

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 17 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}	
La (1)	8750	3750	362 (1)	11	(1)
La (2)	8750	8750	336 (1)	11	(1)
Cu	6250	1250	397 (1)	22	(1)
S (1)	8839 (2)	6253 (2)	130 (1)	12	(1)
S (2)	6244 (9)	2776 (2)	803 (1)	19	(1)
S (3)	6182 (8)	4687 (2)	756 (1)	18	(1)
K	3649 (3)	1250	1250	28	(1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen 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}
La (1)	9 (1)	10 (1)	13 (1)	0	0	0 (1)
La (2)	9 (1)	10 (1)	15 (1)	0	0	1 (1)
Cu	16 (1)	31 (1)	20 (1)	0	0	0 (1)
S (1)	11 (1)	11 (1)	15 (1)	0 (1)	-2 (1)	4 (3)
S (2)	26 (1)	17 (1)	15 (1)	0 (1)	2 (2)	7 (2)
S (3)	13 (1)	17 (1)	23 (1)	-6 (1)	-2 (1)	4 (2)
K	23 (1)	35 (1)	26 (1)	1 (1)	0	0

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

Tab. 4 Geometrieparameter der La- K und Cu-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

La (1) - S (1)	2.9215	(17)	(2x)	La (1) - S (1)	2.925	(2)	(2x)
La (1) - S (3)	2.925	(5)	(2x)	La (1) - S (2)	3.021	(5)	(2x)
La (2) - S (1)	2.883	(2)	(2x)	La (2) - S (3)	2.909	(5)	(2x)
La (2) - S (1)	2.9518	(16)	(2x)	La (2) - S (2)	3.085	(5)	(2x)
Cu - S (1)	2.3268	(18)	(2x)	Cu - S (2)	2.410	(2)	(2x)
S (2) - S (3)	2.111	(2)					
K - S (2)	3.350	(6)	(2x)	K - S (3)	3.353	(5)	(2x)
K - S (2)	3.356	(5)	(2x)	K - S (3)	3.421	(5)	(2x)

Bindungswinkel [°]

S(1)-La(1)-S(1)	87.94	(6)		S(1)-La(1)-S(1)	74.90	(7)	(2x)
S(1)-La(1)-S(1)	76.88	(4)	(2x)	S(1)-La(1)-S(1)	140.42	(6)	
S(1)-La(1)-S(3)	157.97	(6)	(2x)	S(1)-La(1)-S(3)	84.31	(9)	(2x)
S(1)-La(1)-S(3)	83.26	(5)	(2x)	S(1)-La(1)-S(3)	120.45	(8)	(2x)
S(3)-La(1)-S(3)	109.8	(2)		S(1)-La(1)-S(2)	158.76	(6)	(2x)
S(1)-La(1)-S(2)	87.9	(1)	(2x)	S(1)-La(1)-S(2)	124.20	(8)	(2x)
S(1)-La(1)-S(2)	81.92	(5)	(2x)	S(3)-La(1)-S(2)	41.54	(5)	(2x)
S(3)-La(1)-S(2)	91.87	(6)	(2x)	S(2)-La(1)-S(2)	103.0	(2)	
S(1)-La(2)-S(1)	144.47	(6)		S(1)-La(2)-S(3)	120.44	(8)	(2x)
S(1)-La(2)-S(3)	82.50	(5)	(2x)	S(3)-La(2)-S(3)	104.0	(2)	
S(1)-La(2)-S(1)	79.18	(6)	(2x)	S(1)-La(2)-S(1)	77.05	(4)	(2x)
S(3)-La(2)-S(1)	159.30	(7)	(2x)	S(3)-La(2)-S(1)	84.05	(11)	(2x)
S(1)-La(2)-S(1)	95.12	(6)		S(1)-La(2)-S(2)	81.30	(5)	(2x)
S(1)-La(2)-S(2)	123.04	(8)	(2x)	S(3)-La(2)-S(2)	41.10	(5)	(2x)
S(3)-La(2)-S(2)	87.58	(6)	(2x)	S(1)-La(2)-S(2)	159.60	(7)	(2x)
S(1)-La(2)-S(2)	86.2	(1)	(2x)	S(2)-La(2)-S(2)	99.6	(2)	
S(1)-Cu-S(1)	121.31	(9)		S(1)-Cu-S(2)	110.87	(2)	(2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.4	(2)	(2x)	S(2)-Cu-S(2)	88.19	(9)	
S(2)-K-S(2)	98.6	(2)		S(2)-K-S(3)	76.51	(6)	(2x)
S(2)-K-S(3)	174.9	(2)	(2x)	S(3)-K-S(3)	108.4	(2)	
S(2)-K-S(2)	60.01	(7)	(2x)	S(2)-K-S(2)	69.39	(7)	(2x)
S(3)-K-S(2)	106.3	(2)	(2x)	S(3)-K-S(2)	118.9	(2)	(2x)
S(2)-K-S(2)	98.4	(2)		S(2)-K-S(3)	107.2	(2)	(2x)
S(2)-K-S(3)	119.67	(9)	(2x)	S(3)-K-S(3)	61.01	(7)	(2x)
S(3)-K-S(3)	76.98	(7)	(2x)	S(2)-K-S(3)	78.18	(5)	(2x)
S(2)-K-S(3)	176.2	(2)	(2x)	S(3)-K-S(3)	105.3	(2)	

9.4.7 KCuPr₂S₆**Einkristallstrukturbestimmung von Kalium-Kupfer-di-Prasaeodym-hexa-Sulfid****Tab. 1 Messprotokoll (YK290ip)****Kristall Daten**

Verbindung:	Kalium-Kupfer-di-Prasaeodym-hexa-Sulfid
Formel:	KCuPr ₂ S ₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Planken
Kristallformat:	0.05 mm · 0.03 mm · 0.02 mm
Molekulargewicht:	576.82 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Cmma, IT.-Nr.:67
Berechnete Dichte:	3.997 g/cm ³
F(000):	2096

Bemerkungen

Datensammlung: Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB.

Die Struktur wurde in den Raumgruppen C2/m, Cmmm und Cmma gerechnet. Alle drei ergaben „chemisch“ sinnvolle Lösungen. Der wR2 lag bei den Lösungen in den Raumgruppen Cmmm (isotyp zu YK209) und Cmmm (nicht isotyp zu YK209) nach Verfeinerung, anisotroper Rechnung, Absorptionskorrektur und Gewichtung über 60%. Die Lösung in C2/m führte zu fast identischen Gütekriterien wie die Lösung über Cmma, daher wurde für die endgültige Strukturlösung die höhersymmetrischen RG gewählt. Eine statistische Verteilung der Cu2 Besetzung führte zu keinen verbesserten Ergebnissen. Die statische Verteilung der Cu1 und Cu2 Lage führte zu einer Zähligkeit der Cu1-Lage, die in dieser Raumgruppe nicht zulässig ist. Auch die statistische Verteilung der einzelnen Cu1 Besetzung führte zu einer Zähligkeit von 0,25, die für die Wyckoff-Lage 4g in dieser Raumgruppe unzulässig ist.

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

	x	y	z	U_{eq}
Pr(1)	0	2500	3217 (1)	13 (1)
Pr(2)	2500	5000	1810 (1)	14 (1)
Pr(3)	-5000	2500	3162 (1)	13 (1)
K(1)	2500	2500	0	32 (1)
K(2)	0	5000	5000	29 (1)
Cu(1)	0	2500	1691 (1)	15 (1)
Cu(2)	2500	5000	3304 (2)	21 (1)
S(1)	0	5975 (3)	1026 (1)	17 (1)
S(2)	0	5008 (2)	2758 (2)	15 (1)
S(3)	2411 (3)	2500	2241 (2)	13 (1)
S(4)	0	4044 (3)	879 (1)	17 (1)
S(5)	2538 (2)	3456 (3)	4047 (2)	27 (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}
Pr(1)	10 (1)	13 (1)	15 (1)	0	0	0
Pr(2)	11 (1)	12 (1)	20 (1)	0	0	0 (1)
Pr(3)	11 (1)	13 (1)	17 (1)	0	0	0
K(1)	21 (2)	46 (3)	29 (2)	0	5 (1)	0
K(2)	22 (2)	34 (3)	31 (2)	1 (1)	0	0
Cu(1)	7 (1)	20 (1)	18 (1)	0	0	0
Cu(2)	13 (2)	27 (2)	22 (2)	0	0	4 (1)
S(1)	20 (1)	16 (1)	15 (1)	2 (1)	0	0
S(2)	14 (2)	14 (2)	17 (2)	0 (1)	0	0
S(3)	9 (1)	10 (1)	18 (1)	0	0 (1)	0
S(4)	24 (1)	16 (1)	12 (1)	-1 (1)	0	0
S(5)	21 (1)	20 (1)	40 (1)	-3 (1)	-4 (1)	0 (1)

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

Tab. 4 Geometrieparameter der K- Cu und Pr-Koordination

Bindungsabstände [Å]

Pr(1)-S(3)	2.878 (3) (2x)	Pr(1)-S(2)	2.902 (2) (2x)
Pr(1)-S(5)	2.934 (3) (4x)	Pr(2)-S(1)	2.8614 (19) (2x)
Pr(2)-S(3)	2.8759 (10) (2x)	Pr(2)-S(2)	2.889 (2) (2x)
Pr(2)-S(4)	3.046 (2) (2x)	Pr(3)-S(2)	2.849 (2) (2x)
Pr(3)-S(3)	2.903 (3) (2x)	Pr(3)-S(5)	2.962 (3) (4x)
K(1)-S(4)	3.257 (2) (4x)	K(1)-S(1)	3.435 (2) (4x)
K(2)-S(5)	3.329 (3) (4x)	K(2)-S(5)	3.369 (3) (4x)
Cu(1)-S(3)	2.315 (3) (2x)	Cu(1)-S(4)	2.408 (3) (2x)
Cu(2)-S(5)	2.306 (4) (2x)	Cu(2)-S(2)	2.374 (2) (2x)
S(1)-S(4)	2.128 (5)	S(5)-S(5)	2.085(6)

Bindungswinkel [°]

S(3)-Pr(1)-S(3)	88.00 (11)	S(3)-Pr(1)-S(2)	76.03 (4) (4x)
S(2)-Pr(1)-S(2)	140.78 (13)	S(3)-Pr(1)-S(5)	158.35 (6) (4x)
S(3)-Pr(1)-S(5)	86.15 (7) (4x)	S(2)-Pr(1)-S(5)	122.40 (6) (4x)
S(2)-Pr(1)-S(5)	82.33 (7) (4x)	S(5)-Pr(1)-S(5)	41.61 (11) (2x)
S(5)-Pr(1)-S(5)	106.34 (11) (2x)	S(5)-Pr(1)-S(5)	91.67 (10) (2x)
S(1)-Pr(2)-S(1)	109.01 (10)	S(1)-Pr(2)-S(3)	81.44 (7) (2x)
S(1)-Pr(2)-S(3)	121.22 (7) (2x)	S(3)-Pr(2)-S(3)	142.90 (12)
S(1)-Pr(2)-S(2)	157.72 (7) (2x)	S(1)-Pr(2)-S(2)	83.30 (6) (2x)
S(3)-Pr(2)-S(2)	76.28 (6) (2x)	S(3)-Pr(2)-S(2)	78.11 (6) (2x)
S(2)-Pr(2)-S(2)	91.72 (9)	S(1)-Pr(2)-S(4)	42.09 (9) (2x)
S(1)-Pr(2)-S(4)	89.41 (6) (2x)	S(3)-Pr(2)-S(4)	123.22 (7) (2x)
S(3)-Pr(2)-S(4)	82.21 (7) (2x)	S(2)-Pr(2)-S(4)	159.82 (7) (2x)
S(2)-Pr(2)-S(4)	87.92 (6) (2x)	S(4)-Pr(2)-S(4)	99.24 (8)
S(2)-Pr(3)-S(2)	144.99 (13)	S(2)-Pr(3)-S(3)	78.32 (4) (4x)
S(3)-Pr(3)-S(3)	95.39 (11)	S(2)-Pr(3)-S(5)	121.75 (7) (4x)
S(2)-Pr(3)-S(5)	81.65 (7) (4x)	S(3)-Pr(3)-S(5)	159.39 (6) (4x)
S(3)-Pr(3)-S(5)	85.22 (7) (4x)	S(5)-Pr(3)-S(5)	41.21 (11) (2x)
S(5)-Pr(3)-S(5)	101.40 (11) (2x)	S(5)-Pr(3)-S(5)	87.13 (10) (2x)
S(4)-K(1)-S(4)	62.24 (9) (2x)	S(4)-K(1)-S(4)	117.76 (9) (2x)
S(4)-K(1)-S(4)	180.00 (8) (4x)	S(4)-K(1)-S(1)	74.24 (6) (4x)
S(4)-K(1)-S(1)	103.22 (5) (4x)	S(4)-K(1)-S(1)	105.76 (6) (4x)
S(4)-K(1)-S(1)	76.78 (5) (4x)	S(1)-K(1)-S(1)	57.90 (9) (2x)
S(1)-K(1)-S(1)	122.10 (9) (2x)		
S(5)-K(2)-S(5)	180.00 (9) (4x)	S(5)-K(2)-S(5)	104.38 (8) (2x)
S(5)-K(2)-S(5)	75.62 (8) (2x)	S(5)-K(2)-S(5)	60.35 (10) (4x)
S(5)-K(2)-S(5)	119.65 (10) (4x)	S(5)-K(2)-S(5)	74.26 (9) (4x)
S(5)-K(2)-S(5)	105.74 (9) (4x)	S(5)-K(2)-S(5)	77.34 (8) (2x)
S(5)-K(2)-S(5)	102.66 (8) (2x)		
S(3)-Cu(1)-S(3)	119.51 (16)	S(3)-Cu(1)-S(4)	111.12 (5) (4x)
S(4)-Cu(1)-S(4)	88.67 (15)		
S(5)-Cu(2)-S(5)	93.8 (2)	S(5)-Cu(2)-S(2)	110.34 (8) (2x)
S(5)-Cu(2)-S(2)	108.56 (8) (2x)	S(2)-Cu(2)-S(2)	121.7 (2)

9.4.8 $KCuNd_2S_6$

Einkristallstrukturbestimmung von Kalium-Kupfer-di-Neodym-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK409)

Kristall Daten

Verbindung:	Kalium-Kupfer-di-Neodym-hexa-Sulfid		
Formel:	$KCuNd_2S_6$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Planken		
Kristallformat:	0.067 mm · 0.027 mm · 0.04 mm		
Molekulargewicht:	583.48 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch $Cmca$, IT.-Nr.:67		
Berechnete Dichte:	4.089 g/cm ³		
F(000):	2112		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7224 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$		
	a = 8.2272 (7) Å	α = 90.0°	
	b = 10.8708 (8) Å	β = 90.0°	
	c = 21.1946 (17) Å	γ = 90.0°	
	V = 1895.6 (6) Å ³		
	Z = 8		

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)	
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator	
Messtemperatur:	RT	
Messbereich:	$6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$	
	-10 $\leq h \leq 10$	
	-14 $\leq k \leq 13$	
	-27 $\leq l \leq 27$	
Messbereich in Phi:	0-180° (225 Bilder à 0.8°)	
Belichtungszeit:	15 min	
Phi-Messmodus:	Oszillierend	
Detektorabstand:	60mm	
Indizierung:	910 Reflexe	
Mosaikbreite:	0.016	
Integration:	Dynamische Profile, keine Überlappung	
Reflexe:	8125 gemessene Reflexe	
	113 systematische ausgelöschte Reflexe	
	1271 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	1271 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	824 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	45.97	
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0821$	
Absorptionskorrektur:	numerisch mit; min./max. trans.: 0.1022 / 0.2143; $\mu = 14.7 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	2 K-, 2 Cu-, 3 Nd-, 5 S-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	65 Parameter full matrix verfeinert	

Reflexe pro Parameter:	19.5	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.0042$ (3)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1109 \cdot P)^2 + 17.1169 \cdot P]$	$P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 3.964 / Min.: -3.189 e/Å ³	
R1 für 824 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0582
R1 für alle 1271 Reflexe		= 0.0720
wR2 für 824 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1699
wR2 für alle 1271 Reflexe		= 0.1938
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.076
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.076
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB.

Die Struktur wurde in den Raumgruppen C2/m, Cmmm und Cmma gerechnet. Alle drei ergaben chemisch sinnvolle Lösungen. Der wR2 lag bei den Lösungen in den Raumgruppen Cmmm (isotyp zu YK209) und Cmmm (nicht isotyp zu YK209) nach Verfeinerung, anisotroper Rechnung, Absorptionskorrektur und Gewichtung über 60%. Die Lösung in C2/m führte zu fast identischen Gütekriterien wie die Lösung über Cmma, daher wurde für die endgültige Strukturlösung die höhersymmetrischen RG gewählt. Eine statistische Verteilung der Cu2 Besetzung führte zu keinen verbesserten Ergebnissen. Die statistische Verteilung der Cu1 und Cu2 Lage führte zu einer Zähligkeit der Cu1-Lage, die in dieser Raumgruppe nicht zulässig ist. Auch die statistische Verteilung der einzelnen Cu1 Besetzung führte zu einer unzulässigen Zähligkeit von > 0.25 , die für die Wyckoff-Lage 4g unzulässig ist.

Tab. 2 Atomkoordinaten [$\cdot 104$] und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$]

	x	y	z	U_{eq}
Nd(1)	0	2500	3213 (1)	17 (1)
Nd(2)	2500	5000	1813 (1)	18 (1)
Nd(3)	-5000	2500	3160 (1)	17 (1)
K(1)	2500	2500	0	33 (1)
K(2)	0	5000	5000	34 (1)
Cu(1)	0	2500	1690 (1)	18 (1)
Cu(2)	2500	5000	3303 (2)	27 (1)
S(1)	0	5980 (2)	1034 (1)	21 (1)
S(2)	0	5004 (2)	2754 (2)	18 (1)
S(3)	2419 (2)	2500	2244 (2)	17 (1)
S(4)	0	4049 (2)	880 (1)	22 (1)
S(5)	2539 (2)	3467 (2)	4042 (2)	31 (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
Nd(1)	17 (1)	11 (1)	22 (1)	0	0	0
Nd(2)	17 (1)	11 (1)	27 (1)	0	0	0(1)
Nd(3)	17 (1)	10 (1)	24 (1)	0	0	0
K(1)	29 (3)	35 (2)	34 (3)	0	6 (1)	0
K(2)	27 (3)	39 (3)	35 (3)	2 (1)	0	0
Cu(1)	13 (1)	18 (1)	23 (1)	0	0	0
Cu(2)	19 (2)	29 (2)	32 (2)	0	0	-2(1)
S(1)	25 (1)	14 (1)	22 (1)	2 (1)	0	0
S(2)	20 (2)	10 (1)	25 (2)	0 (1)	0	0
S(3)	15 (1)	10 (1)	25 (2)	0	-1 (1)	0
S(4)	32 (1)	15 (1)	19 (1)	0 (1)	0	0
S(5)	27 (1)	16 (1)	50 (2)	-5 (1)	-4 (1)	-1(1)

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

Tab. 4 Geometrieparameter der K- Cu und Nd-Koordination*Bindungsabstände [Å]*

Nd(1)-S(3)	2.861 (3) (2x)	Nd(1)-S(2)	2.8904 (19) (2x)
Nd(1)-S(5)	2.925 (3) (4x)		
Nd(2)-S(1)	2.8444 (19) (2x)	Nd(2)-S(2)	2.866 (3) (2x)
Nd(2)-S(3)	2.8678 (11) (2x)	Nd(2)-S(4)	3.035 (2) (2x)
Nd(3)-S(2)	2.8465 (19) (2x)	Nd(3)-S(3)	2.878 (3) (2x)
Nd(3)-S(5)	2.949 (3) (4x)		
K(1)-S(4)	3.247 (2) (4x)	K(1)-S(1)	3.430 (2) (4x)
K(2)-S(5)	3.316 (3) (4x)	K(2)-S(5)	3.356 (3) (4x)
Cu(1)-S(3)	2.310 (3) (2x)	Cu(1)-S(4)	2.405 (3) (2x)
Cu(2)-S(5)	2.288 (4) (2x)	Cu(2)-S(2)	2.363 (3) (2x)
S(1)-S(4)	2.124 (4)	S(5)-S(5)	2.102 (5)

Bindungswinkel [°]

S(3)-Nd(1)-S(3)	88.16 (11)	S(3)-Nd(1)-S(2)	76.01 (5) (4x)
S(2)-Nd(1)-S(2)	140.67 (14)	S(3)-Nd(1)-S(5)	158.18 (6) (4x)
S(3)-Nd(1)-S(5)	86.25 (8) (4x)	S(2)-Nd(1)-S(5)	122.71 (6) (4x)
S(2)-Nd(1)-S(5)	82.17 (7) (4x)	S(5)-Nd(1)-S(5)	42.11 (10) (2x)
S(5)-Nd(1)-S(5)	106.17 (12) (2x)	S(5)-Nd(1)-S(5)	91.17 (10) (2x)
S(1)-Nd(2)-S(1)	109.04 (10)	S(1)-Nd(2)-S(2)	157.47 (6) (2x)
S(1)-Nd(2)-S(2)	83.37 (7) (2x)	S(2)-Nd(2)-S(2)	91.74 (10)
S(1)-Nd(2)-S(3)	81.19 (7) (2x)	S(1)-Nd(2)-S(3)	121.52 (7) (2x)
S(2)-Nd(2)-S(3)	76.29 (6) (2x)	S(2)-Nd(2)-S(3)	78.09 (6) (2x)
S(3)-Nd(2)-S(3)	142.87 (13)	S(1)-Nd(2)-S(4)	42.21 (8) (2x)
S(1)-Nd(2)-S(4)	89.10 (6) (2x)	S(2)-Nd(2)-S(4)	160.00 (6) (2x)
S(2)-Nd(2)-S(4)	88.15 (6) (2x)	S(3)-Nd(2)-S(4)	123.10 (7) (2x)
S(3)-Nd(2)-S(4)	82.46 (7) (2x)	S(4)-Nd(2)-S(4)	98.68 (8)
S(2)-Nd(3)-S(2)	144.85 (14)	S(2)-Nd(3)-S(3)	78.24 (5) (4x)

S(3)-Nd(3)-S(3)	95.12 (12)	S(2)-Nd(3)-S(5)	122.08 (6) (4x)
S(2)-Nd(3)-S(5)	81.48 (7) (4x)	S(3)-Nd(3)-S(5)	159.13 (5) (4x)
S(3)-Nd(3)-S(5)	85.48 (8) (4x)	S(5)-Nd(3)-S(5)	41.74 (10) (2x)
S(5)-Nd(3)-S(5)	101.31 (11) (2x)	S(5)-Nd(3)-S(5)	86.69 (10) (2x)
S(4)-K(1)-S(4)	62.47 (9) (2x)	S(4)-K(1)-S(4)	117.53 (9) (2x)
S(4)-K(1)-S(4)	180.00 (8) (2x)	S(4)-K(1)-S(1)	74.77 (6) (4x)
S(4)-K(1)-S(1)	103.71 (4) (4x)	S(4)-K(1)-S(1)	76.29 (4) (4x)
S(4)-K(1)-S(1)	105.23 (6) (4x)	S(1)-K(1)-S(1)	180.00 (7) (2x)
S(1)-K(1)-S(1)	122.39 (8) (2x)	S(1)-K(1)-S(1)	57.61 (8) (2x)
S(5)-K(2)-S(5)	75.24 (8) (2x)	S(5)-K(2)-S(5)	180.00 (9) (4x)
S(5)-K(2)-S(5)	104.76 (8) (2x)	S(5)-K(2)-S(5)	59.96 (9) (4x)
S(5)-K(2)-S(5)	120.04 (9) (4x)	S(5)-K(2)-S(5)	74.97 (10) (4x)
S(5)-K(2)-S(5)	105.03 (10) (4x)	S(5)-K(2)-S(5)	76.99 (8) (2x)
S(5)-K(2)-S(5)	103.01 (8) (2x)		
S(3)-Cu(1)-S(3)	118.94 (17)	S(3)-Cu(1)-S(4)	111.26 (6) (4x)
S(4)-Cu(1)-S(4)	88.88 (14)		
S(5)-Cu(2)-S(5)	93.6 (2)	S(5)-Cu(2)-S(2)	108.87 (8) (2x)
S(5)-Cu(2)-S(2)	110.52 (8) (2x)	S(2)-Cu(2)-S(2)	121.0 (3)

9.4.9 $KCuGd_2S_6$

Einkristallstrukturbestimmung von Kalium-Kupfer-di-Gadolinium-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK301)

Kristall Daten

Verbindung:	Kalium-Kupfer-di-Gadolinium-hexa-Sulfid		
Formel:	$KCuGd_2S_6$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	bordeaux Rhomben		
Kristallformat:	0.2 mm · 0.22 mm · 0.1 mm		
Molekulargewicht:	609.5 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd, IT.-Nr.:70		
Berechnete Dichte:	4.431 g/cm ³		
F(000):	4352		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 124 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $23^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$		

$$\begin{array}{llll}
 a & = & 8.065 & (6) \text{ \AA} & \alpha & = & 90.0^\circ \\
 b & = & 10.741 & (10) \text{ \AA} & \beta & = & 90.0^\circ \\
 c & = & 42.19 & (2) \text{ \AA} & \gamma & = & 90.0^\circ \\
 V & = & 3655 & (5) \text{ \AA}^3 & & & \\
 Z & = & 16 & & & &
 \end{array}$$

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	29 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$

Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-11 \leq h \leq 11$ $-15 \leq k \leq 0$ $-0 \leq l \leq 59$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 0.7 / max.: 4 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	$(1.14 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (38 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.17°
Reflexe:	2846 gemessene Reflexe 247 systematische ausgelöschte Reflexe 1348 unabhängige Reflexe 3 unterdrückte Reflexe 1345 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 951 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	30.89
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.1351$
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0135 / 0.0822; $\mu = 18.40 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 K-, 1 Cu-, 2 Gd-, 3 S Atome anisotrope Auslenkungsparameter 49 Parameter full matrix verfeinert
Reflexe pro Parameter:	27.5
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome
LP-Korrektur:	Ja
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.0013$ (2)
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0652 \cdot P)^2 + 19.9087 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
Restelektronendichte:	Max.: 7.16 / Min.: -6.31 $e/\text{\AA}^3$
R1 für 951 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ = 0.0600
R1 für alle 1348 Reflexe	= 0.0764
wR2 für 951 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$ = 0.1408
wR2 für alle 1348 Reflexe	= 0.1511
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$ = 1.103
Restrained GooF (Alle R.)	= 1.103
Restraints	= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB
Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 25 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Gd1	1250	1250	327 (1)	10 (1)
Gd2	6250	1250	347 (1)	9 (1)
Cu	8750	3750	409 (1)	20 (1)
S(1)	- 1294 (2)	2193 (2)	801 (1)	19 (1)
S(2)	- 1183 (2)	263 (2)	727 (1)	16 (1)
S(3)	1206 (2)	3748 (1)	125 (1)	10 (1)
K	6250	3767 (2)	1250	25 (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}
Gd1	11 (1)	5 (1)	13 (1)	0	0	0 (1)
Gd2	11 (1)	5 (1)	10 (1)	0	0	-1 (1)
Cu	19 (1)	24 (1)	17 (1)	0	0	-1 (1)
S(1)	33 (1)	9 (1)	13 (1)	- 1 (1)	- 1 (1)	-1 (1)
S(2)	23 (1)	9 (1)	14 (1)	3 (1)	1 (1)	3 (1)
S(3)	12 (1)	7 (1)	11 (1)	0 (1)	0 (1)	-2 (1)
K	27 (2)	25 (2)	24 (1)	0	4(1) 0	

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

Tab. 4 Geometrieparameter der K- Gd und S-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Gd1-S(2)	2.796 (2) (2x)	Gd1-S(3)	2.801 (2) (2x)
Gd1-S(3)	2.815 (3) (2x)	Gd1-S(1)	3.040 (2) (2x)
Gd2-S(3)	2.809 (2) (2x)	Gd2-S(2)	2.824 (2) (2x)
Gd2-S(3)	2.846 (3) (2x)	Gd2-S(1)	2.936 (2) (2x)
Cu-S(3)	2.315 (2) (2x)	Cu-S(1)	2.353 (2) (2x)
S(1)-S(2)	2.099 (4)		
K-S(1)	3.219 (3)	K-S(1)	3.220 (3)
K-S(1)	3.245 (3) (2x)	K-S(2)	3.362 (3) (2x)
K-S(2)	3.444 (3) (2x)		

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(2)-Gd1-S(2)	105.81 (8)	S(2)-Gd1-S(3)	84.04 (7) (2x)
S(2)-Gd1-S(3)	157.65 (6) (2x)	S(3)-Gd1-S(3)	94.21 (9)
S(2)-Gd1-S(3)	80.22 (7) (2x)	S(2)-Gd1-S(3)	122.35 (5) (2x)
S(3)-Gd1-S(3)	78.61 (5) (2x)	S(3)-Gd1-S(3)	77.61 (4) (2x)
S(3)-Gd1-S(3)	144.75 (10)	S(2)-Gd1-S(1)	41.90 (7) (2x)
S(2)-Gd1-S(1)	87.14 (8) (2x)	S(3)-Gd1-S(1)	87.36 (7) (2x)
S(3)-Gd1-S(1)	160.44 (6) (2x)	S(3)-Gd1-S(1)	121.70 (6) (2x)
S(3)-Gd1-S(1)	82.72 (6) (2x)	S(1)-Gd1-S(1)	97.65 (8)
S(3)-Gd2-S(2)	156.83 (5) (2x)	S(3)-Gd2-S(2)	83.38 (7) (2x)

S(2)-Gd2-S(2)	110.91	(8)	S(3)-Gd2-S(3)	76.03	(6) (2x)
S(3)-Gd2-S(3)	76.98	(4) (2x)	S(2)-Gd2-S(3)	122.15	(6) (2x)
S(2)-Gd2-S(3)	80.87	(6) (2x)	S(3)-Gd2-S(3)	141.56	(10)
S(3)-Gd2-S(1)	89.28	(8) (2x)	S(3)-Gd2-S(1)	159.75	(6) (2x)
S(2)-Gd2-S(1)	42.68	(8) (2x)	S(2)-Gd2-S(1)	89.71	(7) (2x)
S(3)-Gd2-S(1)	83.15	(6) (2x)	S(3)-Gd2-S(1)	123.30	(5) (2x)
S(1)-Gd2-S(1)	98.51	(8)			
S(3)-Cu-S(3)	117.65	(12)	S(3)-Cu-S(1)	112.11	(6) (2x)
S(3)-Cu-S(1)	110.60	(6) (2x)	S(1)-Cu-S(1)	90.60	(12)
S(1)-K-S(1)	116.65	(10)	S(1)-K-S(1)	62.33	(9) (2x)
S(1)-K-S(1)	178.65	(7) (2x)	S(1)-K-S(1)	118.71	(10)
S(1)-K-S(2)	102.94	(12)	S(1)-K-S(2)	106.15	(8) (2x)
S(1)-K-S(2)	75.07	(9) (4x)	S(1)-K-S(2)	76.75	(8) (2x)
S(2)-K-S(2)	122.92	(10)	S(1)-K-S(2)	75.92	(8) (2x)
S(1)-K-S(2)	104.44	(6)	S(2)-K-S(2)	57.06	(10)
S(2)-K-S(2)	178.64	(6) (2x)	S(1)-K-S(2)	103.71	(8) (2x)
S(1)-K-S(2)	104.42	(6)	S(2)-K-S(2)	123.01	(9)

9.4.10 $KCuTb_2S_6$

Einkristallstrukturbestimmung von Kalium-Kupfer-di-Terbium-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK252)

Kristall Daten

Verbindung:	Kalium-Kupfer-di-Terbium-hexa-Sulfid
Formel:	$KCuTb_2S_6$
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Nadeln
Kristallformat:	0.08 mm · 0.1 mm · 0.51 mm
Molekulargewicht:	612.84 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd, IT.-Nr.: 70
Berechnete Dichte:	4,515 g/cm ³
F(000):	4384
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 139 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $30^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$

$$\begin{array}{ll}
 a = 8.0148 & (12) \text{ \AA} & \alpha = 90.0^\circ \\
 b = 10.6886 & (14) \text{ \AA} & \beta = 90.0^\circ \\
 c = 42.098 & (5) \text{ \AA} & \gamma = 90.0^\circ \\
 V = 3606.4 & (9) \text{ \AA}^3 & \\
 Z = 16 & &
 \end{array}$$

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	38 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
	$0 \leq h \leq 11$
	$-14 \leq k \leq 2$
	$-58 \leq l \leq 58$

Messmodus:	ω - θ -Scan	
Messzeit:	min.: 0.7 s / max.: 4.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)	
Scanbreite:	($1.4 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (40 Schritte a 0.035 Grad)	
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h	
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe	
Orientierungskontrolle:	Alle 6 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.21°	
Reflexe:	3449 gemessene Reflexe	
	320 systematische ausgelöschte Reflexe	
	1331 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	1331 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	952 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	24.74	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0637$	
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0376 / 0.1983; $\mu = 19.62 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 K-, 1 Cu-, 2 Tb-, 3 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter 49 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	27.16	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00005 (1)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0459 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 3.45 / Min.: -2.40 e/Å ³	
R1 für 952 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0366
R1 für alle 1331 Reflexe		= 0.0505
wR2 für 952 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0930
wR2 für alle 1331 Reflexe		= 0.0998
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.162
Restrained Go0F (Alle R.)		= 1.162
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 13 gefundenen Reflexen im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Tb(1)	1250	1250	326 (1)	10 (1)
Tb(2)	6250	1250	344 (1)	9 (1)
Cu	8750	3750	412 (1)	20 (1)
S(1)	- 1301 (1)	2190 (2)	802 (1)	20 (1)
S(2)	- 1185 (1)	256 (1)	721 (1)	15 (1)
S(3)	1209 (1)	3749 (1)	124 (1)	10 (1)
K	6250	3774 (1)	1250	25 (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}
Tb(1)	8 (1)	8 (1)	15 (1)	0	0	0 (1)
Tb(2)	7 (1)	8 (1)	13 (1)	0	0	0 (1)
Cu	15 (1)	25 (1)	20 (1)	0	0-	1 (1)
S(1)	31 (1)	13 (1)	16 (1)	-1 (1)	-2 (1)	-1 (1)
S(2)	17 (1)	13 (1)	17 (1)	2 (1)	0 (1)	1 (1)
S(3)	8 (1)	9 (1)	13 (1)	0 (1)	0 (1)	0 (1)
K	21 (1)	30 (1)	25 (1)	0	3 (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 der Tb- K- und Cu-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Tb(1)-S(2)	2.7766 (13)	(2x)	Tb(1)-S(3)	2.7813 (15)	(2x)
Tb(1)-S(3)	2.8023 (11)	(2x)	Tb(1)-S(1)	3.0340 (15)	(2x)
Tb(2)-S(3)	2.7886 (15)	(2x)	Tb(2)-S(2)	2.8064 (12)	(2x)
Tb(2)-S(3)	2.8296 (12)	(2x)	Tb(2)-S(1)	2.9273 (14)	(2x)
Cu-S(3)	2.3123 (14)	(2x)	Cu-S(1)	2.3410	(17) (2x)
S(1)-S(2)	2.097 (3)				
S(1)-K	3.2064 (17)		S(1)-K	3.2307	(16)
S(2)-K	3.3571 (16)		S(2)-K	3.4433	(15)
K-S(1)	3.2061 (17)		K-S(1)	3.2064	(17)
K-S(1)	3.2305 (16)		K-S(1)	3.2307	(16)
K-S(2)	3.3567 (16)		K-S(2)	3.3571	(16)
K-S(2)	3.4429 (15)		K-S(2)	3.4433	(15)
K - K	4.0076 (6)		K - K	4.0078 (6)	

Bindungswinkel [°]

S(2)-Tb(1)-S(2)	106.30	(6)	S(2)-Tb(1)-S(3)	83.90	(4)	(2x)	
S(2)-Tb(1)-S(3)	157.40	(4)	(2x)	S(3)-Tb(1)-S(3)	94.14	(6)	
S(2)-Tb(1)-S(3)	79.92	(4)	(2x)	S(2)-Tb(1)-S(3)	122.55	(4)	(2x)
S(3)-Tb(1)-S(3)	78.58	(3)	(2x)	S(3)-Tb(1)-S(3)	77.63	(3)	(2x)
S(3)-Tb(1)-S(3)	144.77	(8)	S(2)-Tb(1)-S(1)	42.02	(5)	(2x)	
S(2)-Tb(1)-S(1)	87.17	(4)	(2x)	S(3)-Tb(1)-S(1)	87.51	(4)	(2x)
S(3)-Tb(1)-S(1)	160.57	(4)	(2x)	S(3)-Tb(1)-S(1)	121.56	(4)	(2x)
S(3)-Tb(1)-S(1)	82.90	(4)	(2x)	S(1)-Tb(1)-S(1)	97.34	(5)	
S(3)-Tb(2)-S(3)	89.95	(6)	S(3)-Tb(2)-S(2)	83.22	(4)	(2x)	
S(3)-Tb(2)-S(2)	156.65	(4)	(2x)	S(2)-Tb(2)-S(2)	111.13	(6)	
S(3)-Tb(2)-S(3)	76.16	(3)	(2x)	S(3)-Tb(2)-S(3)	77.06	(3)	(2x)
S(2)-Tb(2)-S(3)	122.31	(4)	(2x)	S(2)-Tb(2)-S(3)	80.55(4)	(2x)	
S(3)-Tb(2)-S(3)	141.78	(8)	S(3)-Tb(2)-S(1)	89.52	(4)	(2x)	
S(3)-Tb(2)-S(1)	159.89	(4)	(2x)	S(2)-Tb(2)-S(1)	42.85	(5)	(2x)
S(2)-Tb(2)-S(1)	89.39	(4)	(2x)	S(3)-Tb(2)-S(1)	83.30	(4)	(2x)
S(3)-Tb(2)-S(1)	123.19	(4)	(2x)	S(1)-Tb(2)-S(1)	97.74	(6)	
S(3)-Cu-S(3)	116.95	(10)	S(3)-Cu-S(1)	112.42	(4)	(2x)	
S(3)-Cu-S(1)	110.64	(4)	(2x)	S(1)-Cu-S(1)	90.86	(9)	
S(1)-K-S(1)	116.26	(7)	S(1)-K-S(1)	62.42	(5)	(2x)	
S(1)-K-S(1)	178.33	(5)	(2x)	S(1)-K-S(1)	118.92	(7)	
S(1)-K-S(2)	102.40	(4)	(2x)	S(1)-K-S(2)	106.47	(3)	(2x)
S(1)-K-S(2)	74.99	(4)	(2x)	S(1)-K-S(2)	77.28	(4)	(2x)
S(1)-K-S(2)	74.60	(4)	(2x)	S(1)-K-S(2)	76.36	(4)	(2x)
S(1)-K-S(2)	103.99	(4)	(2x)	S(1)-K-S(2)	103.94	(3)	(2x)
S(2)-K-S(2)	123.70	(7)	S(2)-K-S(2)	56.52	(5)	(2x)	
S(2)-K-S(2)	178.67	(2)	(2x)	S(2)-K-S(2)	123.29	(6)	

9.4.11 RbCuLa₂S₆**Einkristallstrukturbestimmung von Rubidium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid****Tab. 1 Messprotokoll (Yk150)****Kristall Daten:**

Verbindung:	Rubidium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid
Formel:	RbCuLa ₂ S ₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange gefärbte Quader
Kristallformat:	0.02 mm · 0.03 mm · 0.07 mm
Molekulargewicht:	619.19 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd IT.-Nr.: 70
Berechnete Dichte:	4.051 g/cm ³
F(000):	4416

Gitterparameter Least-Squares-Verfeinerung von 94 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $30^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$

$$\begin{aligned} a &= 8.4519(9) \text{ \AA} & \alpha &= 90.0^\circ \\ b &= 11.041(2) \text{ \AA} & \beta &= 90.0^\circ \\ c &= 43.520(6) \text{ \AA} & \gamma &= 90.0^\circ \\ V &= 4061.2(9) \text{ \AA}^3 \\ Z &= 16 \end{aligned}$$

Datensammlung

Gerät: Philips PW 1100
 Strahlung: Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
 Messtemperatur: RT
 Orientierungsmatrix: 26 Reflexe im Bereich von $22^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$
 Messbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$
 $0 \leq h \leq 11$
 $-2 \leq k \leq 14$
 $-57 \leq l \leq 4$

Messmodus: ω - θ -Scan
 Messzeit: min.: 4.0 s / max.: 20.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
 Scanbreite: ($1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta$) $^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)
 Intensitätskontrolle: 3 Kontrollreflexe alle 2 h
 Intensitätskorrektur: Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
 Orientierungskontrolle: Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
 Reflexe: 1707 gemessene Reflexe
 196 systematische ausgelöschte Reflexe
 1244 unabhängige Reflexe
 1 unterdrückte Reflexe
 1243 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
 741 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$: 17.89
 $R_{int.}$: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{mean}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0386$
 Absorptionskorrektur: numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0617/ 0.2043; $\mu = 16.26 \text{ mm}^{-1}$
 Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)
 Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
 Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 1 Rb-, 1 Cu-, 2 La-, 3 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter
 49 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 25.39
 Atomformfaktoren: Für Neutralatome
 LP-Korrektur: Ja
 Extinktionskorrektur: $F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.000079(9)$
 Gewichtung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0456 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
 Shift/Error: ≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
 Restelektronendichte: Max.: 1.46 / Min.: -1.80 e/ \AA^3

$$\begin{aligned} R1 \text{ für } 741 F_o > 4\sigma(F_o) & R1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o| & = 0.0344 \\ R1 \text{ für alle } 1243 \text{ Reflexe} & & = 0.0803 \\ wR2 \text{ für } 741 F_o > 4\sigma(F_o) & wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2} & = 0.0764 \\ wR2 \text{ für alle } 1243 \text{ Reflexe} & & = 0.0880 \\ \text{Goodness of fit (Alle R.)} & S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} & = 1.043 \\ \text{Restrained GooF (Alle R.)} & & = 1.043 \\ \text{Restrains} & & = 0 \end{aligned}$$

Bemerkungen:

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Der 2 2 2 Reflex wurde nicht zur Verfeinerung verwendet, da dessen d/Sigma zwischen Fo und Fc unrealistisch hoch ist.

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 4 gefundenen Reflexen im Bereich von $11^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
La (1)	8750	3750	354 (1)	12 (1)
La (2)	8750	8750	327 (1)	12 (1)
Cu	6250	1250	391 (1)	23 (1)
S (1)	8846 (2)	6253 (2)	129 (1)	13 (1)
S (2)	6235 (7)	2785 (2)	787 (1)	20 (1)
S (3)	6190 (6)	4687 (2)	735 (1)	19 (1)
Rb	3640 (1)	1250	1250	26 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen 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}
La (1)	9 (1)	12 (1)	14 (1)	0	0	-4 (1)
La (2)	9 (1)	12 (1)	15 (1)	0	0	-4 (1)
Cu	15 (1)	32 (1)	22 (1)	0	0	-2 (1)
S (1)	9 (1)	12 (1)	17 (1)	0 (1)	-1 (1)	-2 (2)
S (2)	24 (1)	19 (1)	17 (1)	1 (1)	3 (1)	-3 (2)
S (3)	15 (1)	18 (1)	23 (1)	-6 (1)	-2 (1)	-3 (2)
Rb	20 (1)	35 (1)	24 (1)	1 (1)	0	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 der La- Rb und Cu-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

La (1) - S (3)	2.916 (4) (2x)	La (1) - S (1)	2.9225 (15) (2x)
La (1) - S (1)	2.932 (2) (2x)	La (1) - S (2)	3.034 (4) (2x)
La (2) - S (1)	2.890 (2) (2x)	La (2) - S (3)	2.911 (4) (2x)
La (2) - S (1)	2.9583 (15) (2x)	La (2) - S (2)	3.091 (4) (2x)
S (2) - S (3)	2.112 (3)		
Cu - S (1)	2.3301 (17) (2x)	Cu - S (2)	2.415 (2) (2x)
Rb - S (2)	3.428 (4) (2x)	Rb - S (2)	3.443 (4) (2x)
Rb - S (3)	3.448 (4) (2x)	Rb - S (3)	3.507 (3) (2x)

Bindungswinkel [°]

S(3)-La(1)-S(3)	110.67	(12)	S(3)-La(1)-S(1)	157.69	(6) (2x)
S(3)-La(1)-S(1)	83.83	(8) (2x)	S(1)-La(1)-S(1)	88.08	(6)
S(3)-La(1)-S(1)	82.88	(5) (2x)	S(3)-La(1)-S(1)	120.22	(7) (2x)
S(1)-La(1)-S(1)	75.05	(6) (2x)	S(1)-La(1)-S(1)	77.21	(4) (2x)
S(1)-La(1)-S(1)	141.04	(6)	S(3)-La(1)-S(2)	41.53	(5) (2x)
S(3)-La(1)-S(2)	92.41	(6) (2x)	S(1)-La(1)-S(2)	158.93	(6) (2x)
S(1)-La(1)-S(2)	87.70	(9) (2x)	S(1)-La(1)-S(2)	123.89	(7) (2x)
S(1)-La(1)-S(2)	81.76	(5) (2x)	S(2)-La(1)-S(2)	103.2	(2)
S(1)-La(2)-S(1)	145.33	(6)	S(1)-La(2)-S(3)	120.05	(7) (2x)
S(1)-La(2)-S(3)	82.11	(5) (2x)	S(3)-La(2)-S(3)	104.9	(2)
S(1)-La(2)-S(1)	79.63	(6) (2x)	S(1)-La(2)-S(1)	77.31	(4) (2x)
S(3)-La(2)-S(1)	159.21	(6) (2x)	S(3)-La(2)-S(1)	83.29	(9) (2x)
S(1)-La(2)-S(1)	95.76	(6)	S(1)-La(2)-S(2)	81.07	(5) (2x)
S(1)-La(2)-S(2)	122.75	(6) (2x)	S(3)-La(2)-S(2)	41.07	(5) (2x)
S(3)-La(2)-S(2)	87.95	(5) (2x)	S(1)-La(2)-S(2)	159.72	(6) (2x)
S(1)-La(2)-S(2)	86.01	(9) (2x)	S(2)-La(2)-S(2)	99.3	(2)
S(1)-Cu-S(1)	121.35	(9)	S(1)-Cu-S(2)	110.8	(2) (2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.1	(2) (2x)	S(2)-Cu-S(2)	89.1	(10)
S(2)-Rb-S(2)	100.4	(2)	S(2)-Rb-S(2)	59.11	(6) (2x)
S(2)-Rb-S(2)	71.87	(5) (2x)	S(2)-Rb-S(2)	99.8	(2)
S(2)-Rb-S(3)	174.7	(2) (2x)	S(2)-Rb-S(3)	74.66	(5) (2x)
S(2)-Rb-S(3)	120.16	(8) (2x)	S(2)-Rb-S(3)	103.50	(9) (2x)
S(3)-Rb-S(3)	110.3	(2)	S(2)-Rb-S(3)	120.71	(8) (2x)
S(2)-Rb-S(3)	104.19	(10) (2x)	S(2)-Rb-S(3)	175.6	(2) (2x)
S(2)-Rb-S(3)	76.33	(5) (2x)	S(3)-Rb-S(3)	59.55	(6) (2x)
S(3)-Rb-S(3)	80.34	(6) (2x)	S(3)-Rb-S(3)	107.6	(2)

9.4.12 RbCuCe₂S₆**Einkristallstrukturbestimmung von Rubidium-Kupfer-di-Cer-hexa-Sulfid****Tab. 1 Messprotokoll (YK210)****Kristall Daten**

Verbindung:	Rubidium-Kupfer-di-Cer-hexa-Sulfid
Formel:	RbCuCe ₂ S ₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarze Quader
Kristallformat:	0.02 mm · 0.05 mm · 0.15 mm
Molekulargewicht:	621.61 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd IT.-Nr.: 70
Berechnete Dichte:	4.159 g/cm ³
F(000):	4448

Gitterparameter Least-Squares-Verfeinerung von 160 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $30^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$

$$\begin{aligned} a &= 8.3556 \quad (6) \text{ \AA} & \alpha &= 90.0^\circ \\ b &= 10.9593 \quad (7) \text{ \AA} & \beta &= 90.0^\circ \\ c &= 43.369 \quad (3) \text{ \AA} & \gamma &= 90.0^\circ \\ V &= 3971,4 \quad (4) \text{ \AA}^3 \\ Z &= 16 \end{aligned}$$

Datensammlung

Gerät: Philips PW 1100
 Strahlung: Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
 Messtemperatur: RT
 Orientierungsmatrix: 30 Reflexe im Bereich von $18^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$
 Messbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
 $0 \leq h \leq 11$
 $-15 \leq k \leq 2$
 $-60 \leq l \leq 3$

Messmodus: ω - θ -Scan
 Messzeit: min.: 1.0 s / max.: 1.0 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
 Scanbreite: $(1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (35 Schritte a 0.03 Grad)
 Intensitätskontrolle: 4 Kontrollreflexe alle 2 h
 Intensitätskorrektur: Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
 Orientierungskontrolle: Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
 Reflexe: 1954 gemessene Reflexe
 184 systematische ausgelöschte Reflexe
 1459 unabhängige Reflexe
 0 unterdrückte Reflexe
 1459 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
 998 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$ 26.94
 $R_{int.} = \Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{mean}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0334$
 Absorptionskorrektur: numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0450 / 0.1599; $\mu = 17.19 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)
 Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
 Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 1 Rb-, 1 Cu-, 2 Ce-, 3 S-Atom(e) anisotrope Auslenkungsparameter
 49 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 29.8
 Atomformfaktoren: Für Neutralatome
 LP-Korrektur: Ja
 Extinktionskorrektur: $F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00005 (1)$
 Gewichtung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0843 \cdot P)^2 + 28.34 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
 Shift/Error: ≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
 Restelektronendichte: Max.: 2.70 / Min.: -2.25 e/ \AA^3

R1 für 998 $F_o > 4\sigma(F_o)$ $R1 = \Sigma | |F_o| - |F_c| | / \Sigma |F_o| = 0.0383$
 R1 für alle 1459 Reflexe $= 0.0560$
 wR2 für 998 $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.1223$
 wR2 für alle 1459 Reflexe $= 0.1331$
 Goodness of fit (Alle R.) $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.075$
 Restrained GooF (Alle R.) $= 1.075$
 Restraints $= 0$

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 11 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Ce(1)	8750	3750	348 (1)	13 (1)
Ce(2)	8750	8750	327 (1)	13 (1)
Cu	6250	1250	395 (1)	28 (1)
S(1)	8829 (1)	6253 (1)	129 (1)	14 (1)
S(2)	6249 (2)	2795 (2)	784 (1)	23 (1)
S(3)	6203 (2)	4705 (1)	727 (1)	20 (1)
Rb	3639 (1)	1250	1250	27
	(1)			

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen 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}
Ce(1)	13 (1)	11 (1)	16 (1)	0	0	0 (1)
Ce(2)	14 (1)	10 (1)	15 (1)	0	0	0 (1)
Cu	24 (1)	36 (1)	23 (1)	0	0	0 (1)
S(1)	15 (1)	11 (1)	16 (1)	0 (1)	-1 (1)	1 (1)
S(2)	30 (1)	18 (1)	19 (1)	1 (1)	1 (1)	-1 (1)
S(3)	21 (1)	18 (1)	22 (1)	-5 (1)	-4 (1)	0 (1)
Rb	25 (1)	33 (1)	24 (1)	1 (1)	0	0

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

Tab. 4 Geometrieparameter der Ce- Rb und Cu-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Ce(1) - S(3)	2.886 (2) (2x)	Ce(1) - S(1)	2.893 (2) (2x)
Ce(1) - S(1)	2.903 (2) (2x)	Ce(1) - S(2)	3.008 (2) (2x)
Ce(2) - S(1)	2.868 (2) (2x)	Ce(2) - S(3)	2.882 (2) (2x)
Ce(2) - S(1)	2.925 (2) (2x)	Ce(2) - S(2)	3.064 (2) (2x)
Cu - S(1)	2.328 (2) (2x)	Cu - S(2)	2.390 (2) (2x)
S(2) - S(3)	2.108 (3)		
Rb - S(2)	3.421 (2) (2x)	Rb - S(2)	3.422 (2) (2x)
Rb - S(3)	3.442 (2) (2x)	Rb - S(3)	3.487 (2) (2x)

Bindungswinkel [°]

S(3)-Ce(1)-S(3)	110.52	(7)	S(3)-Ce(1)-S(1)	157.44	(4)	(2x)	
S(3)-Ce(1)-S(1)	83.77	(4)	(2x)	S(1)-Ce(1)-S(1)	88.72	(6)	
S(3)-Ce(1)-S(1)	81.97	(4)	(2x)	S(3)-Ce(1)-S(1)	120.77	(4)	(2x)
S(1)-Ce(1)-S(1)	75.63	(4)	(2x)	S(1)-Ce(1)-S(1)	77.39	(3)	(2x)
S(1)-Ce(1)-S(1)	141.92	(6)	S(3)-Ce(1)-S(2)	41.85	(5)	(2x)	
S(3)-Ce(1)-S(2)	91.58	(5)	(2x)	S(1)-Ce(1)-S(2)	159.28	(4)	(2x)
S(1)-Ce(1)-S(2)	87.97	(4)	(2x)	S(1)-Ce(1)-S(2)	123.38	(4)	(2x)
S(1)-Ce(1)-S(2)	81.98	(4)	(2x)	S(2)-Ce(1)-S(2)	101.99	(7)	
S(1)-Ce(2)-S(1)	145.24	(7)	S(1)-Ce(2)-S(3)	120.64	(4)	(2x)	
S(1)-Ce(2)-S(3)	81.37	(4)	(2x)	S(3)-Ce(2)-S(3)	105.97	(7)	
S(1)-Ce(2)-S(1)	79.28	(4)	(2x)	S(1)-Ce(2)-S(1)	77.41	(3)	(2x)
S(3)-Ce(2)-S(1)	158.66	(4)	(2x)	S(3)-Ce(2)-S(1)	83.26	(5)	(2x)
S(1)-Ce(2)-S(1)	94.91	(6)	S(1)-Ce(2)-S(2)	81.46	(4)	(2x)	
S(1)-Ce(2)-S(2)	122.35	(4)	(2x)	S(3)-Ce(2)-S(2)	41.39	(5)	(2x)
S(3)-Ce(2)-S(2)	88.33	(4)	(2x)	S(1)-Ce(2)-S(2)	159.93	(4)	(2x)
S(1)-Ce(2)-S(2)	86.34	(4)	(2x)	S(2)-Ce(2)-S(2)	99.32	(7)	
S(1)-Cu-S(1)	120.65	(9)	S(1)-Cu-S(2)	110.38	(6)	(2x)	
S(1)-Cu-S(2)	110.55	(6)	(2x)	S(2)-Cu-S(2)	90.17	(9)	
S(2)-Rb-S(2)	100.78	(7)	S(2)-Rb-S(2)	59.30	(5)	(2x)	
S(2)-Rb-S(2)	72.38	(5)	(2x)	S(2)-Rb-S(2)	100.73	(7)	
S(2)-Rb-S(3)	174.41	(5)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	74.31	(4)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	120.56	(5)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	102.52	(4)	(2x)
S(3)-Rb-S(3)	110.71	(6)	S(2)-Rb-S(3)	121.07	(4)	(2x)	
S(2)-Rb-S(3)	103.19	(5)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	175.32	(5)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	75.40	(4)	(2x)	S(3)-Rb-S(3)	58.55	(5)	(2x)
S(3)-Rb-S(3)	81.84	(5)	(2x)	S(3)-Rb-S(3)	108.58	(6)	

9.4.13 RbCuPr₂S₆**Einkristallstrukturbestimmung von Rubidium-Kupfer-di-Prasaeodym-hexa-Sulfid****Tab. 1 Messprotokoll (363)****Kristall Daten**

Verbindung:	Rubidium-Kupfer-di-Prasaeodym-hexa-Sulfid
Formel:	RbCuPr ₂ S ₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange Nadeln
Molekulargewicht:	623.19 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd, IT.-Nr.: 70
Berechnete Dichte:	4,214 g/cm ³
F(000):	4480

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Der 0 0 4 Reflex wurde nicht zur Verfeinerung verwendet, da dessen d/Sigma zwischen Fo und Fc unrealistisch hoch ist.

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte

durch Indizierung von 10 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Pr (1)	8750	3750	347(1)	12(1)
Pr (2)	8750	8750	324(1)	12(1)
Cu	6250	1250	395(1)	23(1)
S (1)	8825(1)	6253(1)	128(1)	13(1)
S (2)	6236(7)	2794(1)	784(1)	20(1)
S (3)	6201(6)	4713(1)	722(1)	18(1)
Rb	3627(1)	1250	1250	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}
Pr (1)	9(1)	11(1)	15(1)	0	0	-2(1)
Pr (2)	9(1)	10(1)	17(1)	0	0	-1(1)
Cu	15(1)	30(1)	22(1)	0	0	0(1)
S (1)	10(1)	10(1)	17(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
S (2)	25(1)	17(1)	19(1)	1(1)	1(1)	1(1)
S (3)	16(1)	16(1)	22(1)	-5(1)	1(1)	2(1)
Rb	20(1)	33(1)	25(1)	1(1)	0	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 der Pr- Rb und Cu-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Pr(1)-S(3)	2.869 (4) (2x)	Pr(1)-S(1)	2.8786 (10) (2x)
Pr(1)-S(1)	2.8916 (11) (2x)	Pr(1)-S(2)	3.008 (4) (2x)
Pr(2)-S(1)	2.8543 (12) (2x)	Pr(2)-S(3)	2.867 (4) (2x)
Pr(2)-S(1)	2.9011 (10) (2x)	Pr(2)-S(2)	3.054 (4) (2x)
Cu-S(1)	2.3227 (11) (2x)	Cu-S(2)	2.3858 (12) (2x)
S(4)-S(4)	2.070(7)	S(2)-S(3)	2.1100 (15)
Rb-S(2)	3.408 (4)	Rb-S(2)	3.423 (4) (2x)
Rb-S(3)	3.435 (3) (2x)	Rb-S(3)	3.481 (3) (2x)
Rb-Rb	3.9477 (14)	Rb-Rb	4.3568 (14)

Bindungswinkel [°]

S(3)-Pr(1)-S(3)	110.89	(10)	S(3)-Pr(1)-S(1)	157.21	(3)	(2x)	
S(3)-Pr(1)-S(1)	83.62	(6)	(2x)	S(1)-Pr(1)-S(1)	88.77	(4)	
S(3)-Pr(1)-S(1)	81.78	(3)	(2x)	S(3)-Pr(1)-S(1)	121.06	(5)	(2x)
S(1)-Pr(1)-S(1)	75.59	(3)	(2x)	S(1)-Pr(1)-S(1)	77.24	(2)	(2x)
S(1)-Pr(1)-S(1)	141.62	(4)		S(3)-Pr(1)-S(2)	42.00	(3)	(2x)
S(3)-Pr(1)-S(2)	91.58	(4)	(2x)	S(1)-Pr(1)-S(2)	159.38	(3)	(2x)
S(1)-Pr(1)-S(2)	88.03	(8)	(2x)	S(1)-Pr(1)-S(2)	123.35	(5)	(2x)
S(1)-Pr(1)-S(2)	82.24	(3)	(2x)	S(2)-Pr(1)-S(2)	101.78	(13)	
S(1)-Pr(2)-S(1)	145.21	(4)		S(1)-Pr(2)-S(3)	81.15	(3)	(2x)
S(1)-Pr(2)-S(3)	120.91	(5)	(2x)	S(3)-Pr(2)-S(3)	106.03	(12)	
S(1)-Pr(2)-S(1)	77.47	(2)	(2x)	S(1)-Pr(2)-S(1)	79.22	(3)	(2x)
S(3)-Pr(2)-S(1)	158.48	(4)	(2x)	S(3)-Pr(2)-S(1)	83.26	(7)	(2x)
S(1)-Pr(2)-S(1)	94.99	(4)		S(1)-Pr(2)-S(2)	122.40	(5)	(2x)
S(1)-Pr(2)-S(2)	81.65	(3)	(2x)	S(3)-Pr(2)-S(2)	41.61	(3)	(2x)
S(3)-Pr(2)-S(2)	87.82	(3)	(2x)	S(1)-Pr(2)-S(2)	159.91	(4)	(2x)
S(1)-Pr(2)-S(2)	86.76	(7)	(2x)	S(2)-Pr(2)-S(2)	98.44	(12)	
S(1)-Cu-S(1)	120.20	(6)		S(1)-Cu-S(2)	111.01	(12)	(2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.35	(12)	(2x)	S(2)-Cu-S(2)	89.79	(6)	
S(2)-Rb-S(2)	101.05	(15)		S(2)-Rb-S(2)	59.08	(4)	(2x)
S(2)-Rb-S(2)	72.55	(3)	(2x)	S(2)-Rb-S(2)	100.43	(14)	
S(2)-Rb-S(3)	73.80	(3)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	174.03	(12)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	101.92	(8)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	120.91	(7)	(2x)
S(3)-Rb-S(3)	111.50	(14)		S(2)-Rb-S(3)	102.46	(9)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	121.34	(6)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	75.22	(3)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	174.74	(12)	(2x)	S(3)-Rb-S(3)	58.03	(4)	(2x)
S(3)-Rb-S(3)	82.99	(4)	(2x)	S(3)-Rb-S(3)	109.27	(14)	

9.4.14 RbCuNd₂S₆**Einkristallstrukturbestimmung von Rubidium-Kupfer-di-Neodym-hexa-Sulfid****Tab. 1 Messprotokoll (YK429)****Kristall Daten**

Verbindung: Rubidium-Kupfer-di-Neodym-hexa-Sulfid
 Formel: RbCuNd₂S₆
 Kristall-Farbe, -Habitus: gelbe Quader
 Molekulargewicht: 629.85 g/mol
 Raumgruppe: Orthorhombisch Fddd, IT.-Nr.: 70
 Berechnete Dichte: 4.309 g/cm³
 F(000): 4512
 Gitterparameter Least-Squares-Verfeinerung von 94 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 25° ≤ 2θ ≤ 36°

$$\begin{array}{ll}
 a = 8.2485 & (7) \text{ \AA} & \alpha = 90.0^\circ \\
 b = 10.8675 & (14) \text{ \AA} & \beta = 90.0^\circ \\
 c = 43.319 & (7) \text{ \AA} & \gamma = 90.0^\circ \\
 V = 3883.1 & (9) \text{ \AA}^3 &
 \end{array}$$

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die 0 2 10 und 2 2 20 Reflexe wurde nicht zur Verfeinerung verwendet, da deren d/Sigma zwischen Fo und Fc unrealistisch hoch sind.

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte

durch Indizierung von 11 gefundenen Reflexen im Bereich von $11^\circ \leq 2\theta \leq 18^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
Nd(1)	8750	3750	344(1)	10(1)
Nd(2)	8750	8750	322(1)	11(1)
Cu	6250	1250	394(1)	21(1)
S(1)	8819(2)	6253(2)	126(1)	11(1)
S(2)	6252(7)	2795(2)	783(1)	19(1)
S(3)	6192(6)	4716(2)	718(1)	17(1)
Rb	3626(1)	1250	1250	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}
Nd(1)	9(1)	8(1)	14(1)	0	0	-1(1)
Nd(2)	9(1)	8(1)	15(1)	0	0	0(1)
Cu	15(1)	27(1)	20(1)	0	0	1(1)
S(1)	10(1)	7(1)	15(1)	0(1)	0(1)	1(2)
S(2)	26(1)	13(1)	17(1)	1(1)	0(1)	1(2)
S(3)	16(1)	12(1)	22(1)	-4(1)	0(1)	1(2)
Rb	19(1)	31(1)	23(1)	1(1)	0	0

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

Tab. 4 Geometrieparameter der Nd- Rb und Cu-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Nd(1)-S(3)	2.858 (4) (2x)	Nd(1)-S(1)	2.8596 (19) (2x)
Nd(1)-S(1)	2.881 (2) (2x)	Nd(1)-S(2)	2.988 (4) (2x)
Nd(2)-S(1)	2.844 (2) (2x)	Nd(2)-S(3)	2.846 (4) (2x)
Nd(2)-S(1)	2.8741 (19) (2x)	Nd(2)-S(2)	3.052 (4) (2x)
Cu-S(1)	2.318 (2) (2x)	Cu-S(2)	2.378 (2) (2x)
S(2)-S(3)	2.107 (3)		
Rb-S(2)	3.405 (4) (2x)	Rb-S(2)	3.407 (4) (2x)
Rb-S(3)	3.427 (3) (2x)	Rb-S(3)	3.481 (3) (2x)

Rb-Rb 3.919 (2) Rb-Rb 4.329 (2)

Bindungswinkel [°]

S(3)-Nd(1)-S(3)	111.06(12)		S(3)-Nd(1)-S(1)	157.15(6)	(2x)
S(3)-Nd(1)-S(1)	83.42(8)	(2x)	S(1)-Nd(1)-S(1)	89.06(8)	
S(3)-Nd(1)-S(1)	81.58(6)	(2x)	S(3)-Nd(1)-S(1)	121.21(7)	(2x)
S(1)-Nd(1)-S(1)	75.71(6)	(2x)	S(1)-Nd(1)-S(1)	77.20(4)	(2x)
S(1)-Nd(1)-S(1)	141.65(8)		S(3)-Nd(1)-S(2)	42.17(7)	(2x)
S(3)-Nd(1)-S(2)	91.26(6)	(2x)	S(1)-Nd(1)-S(2)	159.43(6)	(2x)
S(1)-Nd(1)-S(2)	88.27(9)	(2x)	S(1)-Nd(1)-S(2)	123.38(7)	(2x)
S(1)-Nd(1)-S(2)	82.37(5)	(2x)	S(2)-Nd(1)-S(2)	101.10(14)	
S(1)-Nd(2)-S(1)	145.24(8)		S(1)-Nd(2)-S(3)	121.19(7)	(2x)
S(1)-Nd(2)-S(3)	80.91(6)	(2x)	S(3)-Nd(2)-S(3)	105.92(14)	
S(1)-Nd(2)-S(1)	79.15(6)	(2x)	S(1)-Nd(2)-S(1)	77.56(4)	(2x)
S(3)-Nd(2)-S(1)	158.32(6)	(2x)	S(3)-Nd(2)-S(1)	83.38(8)	(2x)
S(1)-Nd(2)-S(1)	94.99(7)		S(1)-Nd(2)-S(2)	81.81(5)	(2x)
S(1)-Nd(2)-S(2)	122.21(7)	(2x)	S(3)-Nd(2)-S(2)	41.67(7)	(2x)
S(3)-Nd(2)-S(2)	87.68(6)	(2x)	S(1)-Nd(2)-S(2)	160.01(7)	(2x)
S(1)-Nd(2)-S(2)	86.77(9)	(2x)	S(2)-Nd(2)-S(2)	98.36(14)	
S(1)-Cu-S(1)	119.84(12)		S(1)-Cu-S(2)	110.75(14)	(2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.81(14)	(2x)	S(2)-Cu-S(2)	89.89(11)	
S(2)-Rb-S(2)	101.14(16)		S(2)-Rb-S(2)	59.09(7)	(2x)
S(2)-Rb-S(2)	72.91(6)	(2x)	S(2)-Rb-S(2)	101.05(16)	
S(2)-Rb-S(3)	120.94(8)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	101.22(9)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	173.65(12)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	73.47(5)	(2x)
S(3)-Rb-S(3)	112.18(14)		S(2)-Rb-S(3)	174.80(12)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	74.72(5)	(2x)	S(2)-Rb-S(3)	121.59(7)	(2x)
S(2)-Rb-S(3)	102.08(9)	(2x)	S(3)-Rb-S(3)	57.72(7)	(2x)
S(3)-Rb-S(3)	83.72(6)	(2x)	S(3)-Rb-S(3)	109.58(14)	

9.4.15 RbCuEu₂S₆

Einkristallstrukturbestimmung von Rubidium-Kupfer-di-Europium-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK502)

Kristall Daten

Verbindung:	Rubidium-Kupfer-di-Europium-hexa-Sulfid
Formel:	RbCuEu ₂ S ₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	bordeaux Rhomben
Kristallformat:	0.18 mm · 0.11 mm · 0.31 mm
Molekulargewicht:	645.29 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd, IT.-Nr.:70
Berechnete Dichte:	4.519 g/cm ³
F(000):	4608

Gitterparameter Least-Squares-Verfeinerung von 108 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $23^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$

$$\begin{aligned} a &= 8.1342 \quad (15) \text{ \AA} & \alpha &= 90.0^\circ \\ b &= 10.778 \quad (2) \text{ \AA} & \beta &= 90.0^\circ \\ c &= 43.272 \quad (9) \text{ \AA} & \gamma &= 90.0^\circ \\ V &= 3793.7 \quad (13) \text{ \AA}^3 \\ Z &= 16 \end{aligned}$$

Datensammlung

Gerät: Philips PW 1100
 Strahlung: Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
 Messtemperatur: RT
 Orientierungsmatrix: 32 Reflexe im Bereich von $25^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$
 Messbereich: $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
 - $8 \leq h \leq 11$
 - $15 \leq k \leq 0$
 - $0 \leq l \leq 60$

Messmodus: ω - θ -Scan
 Messzeit: min.: 2 / max.: 10 s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
 Scanbreite: $(1.14 + 0.35 \cdot \tan \theta)^\circ$, (38 Schritte a 0.03 Grad)
 Intensitätskontrolle: 3 Kontrollreflexe alle 2 h
 Intensitätskorrektur: Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
 Orientierungskontrolle: Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.18°
 Reflexe: 2760 gemessene Reflexe
 228 systematische ausgelöschte Reflexe
 1392 unabhängige Reflexe
 1 unterdrückte Reflexe
 1391 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
 937 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$

Durchschnittliches $I/\sigma(I)$: 25.21
 $R_{int.}$: $\Sigma |F_o^2 - (F_o^2)_{mean}| / [\Sigma F_o^2] = 0.0900$
 Absorptionskorrektur: numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0214 / 0.103; $\mu = 21.62 \text{ mm}^{-1}$

Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXS-97)
 Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)
 Parameter: In der asymmetrischen Einheit:
 1 Rb-, 1 Cu-, 2 Eu-, 3 S Atome anisotrope Auslenkungsparameter
 49 Parameter full matrix verfeinert

Reflexe pro Parameter: 28.4
 Atomformfaktoren: Für Neutralatome
 LP-Korrektur: Ja
 Extinktionskorrektur: $F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$ $x = 0.000000$ (11)
 Gewichtung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0913 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$
 Shift/Error: ≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus
 Restelektronendichte: Max.: 4.94 / Min.: -3.88 e/ \AA^3

R1 für 937 $F_o > 4\sigma(F_o)$ $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.0482$
 R1 für alle 1391 Reflexe $= 0.0648$
 $wR2$ für 937 $F_o > 4\sigma(F_o)$ $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2} = 0.1379$
 $wR2$ für alle 1391 Reflexe $= 0.1517$
 Goodness of fit (Alle R.) $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2} = 1.038$
 Restrained GooF (Alle R.) $= 1.038$
 Restraints $= 0$

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;

Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 6 gefundenen Reflexen im Bereich von $11^\circ \leq 2\theta \leq 21^\circ$.

Der 0 0 4 Reflex wurde nicht zur Verfeinerung verwendet, da dessen d/Sigma zwischen F_0 und F_c unrealistisch hoch sind

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

	x	y	z	U_{eq}
Eu (1)	8750	3750	338 (1)	10 (1)
Eu (2)	8750	8750	319 (1)	10 (1)
Cu	6250	1250	398 (1)	23 (1)
S (1)	8802 (1)	6252 (1)	124 (1)	10 (1)
S (2)	6270 (3)	2805 (2)	779 (1)	21 (1)
S (3)	6197 (2)	4729 (2)	707 (1)	17 (1)
Rb	3615 (1)	1250	1250	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}
Eu (1)	4 (1)	7 (1)	17 (1)	0	0	-1 (1)
Eu (2)	4 (1)	6 (1)	20 (1)	0	0	-1 (1)
Cu	13 (1)	28 (1)	27 (1)	0	0	-1 (1)
S (1)	4 (1)	7 (1)	19 (1)	0 (1)	-1 (1)	0 (1)
S (2)	24 (1)	12 (1)	26 (1)	2 (1)	1 (1)	-1 (1)
S (3)	13 (1)	12 (1)	26 (1)	-5 (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 der Rb- Eu und S-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Eu (1)-S (1)	2.8201 (18) (2x)	Eu (1)-S (3)	2.8244 (19) (2x)
Eu (1)-S (1)	2.8526 (14) (2x)	Eu (1)-S (2)	2.959 (2) (2x)
Eu (2)-S (3)	2.8100 (19) (2x)	Eu (2)-S (1)	2.8220 (14) (2x)
Eu (2)-S (1)	2.8240 (17) (2x)	Eu (2)-S (2)	3.034 (2) (2x)
Cu-S (1)	2.3190 (17) (2x)	Cu-S (2)	2.352 (2) (2x)
Rb-S (2)	3.388 (2) (2x)	Rb-S (2)	3.409 (2) (2x)
Rb-S (3)	3.427 (2) (2x)	Rb-S (3)	3.475 (2) (2x)
S (2)-S (3)	2.097 (4)		

Bindungswinkel [°]

S(1)-Eu(1)-S(1)	89.85	(7)	S(1)-Eu(1)-S(3)	83.17	(5) (2x)
S(1)-Eu(1)-S(3)	156.93	(5) (2x)	S(3)-Eu(1)-S(3)	111.10	(8)
S(1)-Eu(1)-S(1)	76.12	(4) (2x)	S(3)-Eu(1)-S(1)	121.75	(5) (2x)
S(3)-Eu(1)-S(1)	80.89	(5) (2x)	S(1)-Eu(1)-S(1)	77.25	(3) (2x)
S(1)-Eu(1)-S(1)	142.04	(9)	S(1)-Eu(1)-S(2)	159.75	(5) (2x)
S(1)-Eu(1)-S(2)	88.62	(5) (2x)	S(3)-Eu(1)-S(2)	90.43	(6) (2x)
S(3)-Eu(1)-S(2)	42.45	(7) (2x)	S(1)-Eu(1)-S(2)	123.06	(5) (2x)
S(1)-Eu(1)-S(2)	82.79	(5) (2x)	S(2)-Eu(1)-S(2)	99.59	(8)
S(3)-Eu(2)-S(3)	106.59	(8)	S(3)-Eu(2)-S(1)	121.78	(5) (2x)
S(3)-Eu(2)-S(1)	80.31	(5) (2x)	S(1)-Eu(2)-S(1)	145.11	(9)
S(3)-Eu(2)-S(1)	157.87	(5) (2x)	S(3)-Eu(2)-S(1)	83.35	(5) (2x)
S(1)-Eu(2)-S(1)	78.86	(4) (2x)	S(1)-Eu(2)-S(1)	77.68	(3) (2x)
S(1)-Eu(2)-S(1)	94.62	(7)	S(3)-Eu(2)-S(2)	41.84	(7) (2x)
S(3)-Eu(2)-S(2)	87.72	(6) (2x)	S(1)-Eu(2)-S(2)	82.33	(5) (2x)
S(1)-Eu(2)-S(2)	121.80	(5) (2x)	S(1)-Eu(2)-S(2)	160.28	(5) (2x)
S(1)-Eu(2)-S(2)	87.07	(5) (2x)	S(2)-Eu(2)-S(2)	97.95	(8)
S(1)-Cu-S(1)	118.35	(12)	S(1)-Cu-S(2)	111.38	(6) (2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.74	(6) (2x)	S(2)-Cu-S(2)	90.92	(11)
S(2)-Rb-S(2)	102.24	(8)	S(2)-Rb-S(2)	73.64	(6) (2x)
S(2)-Rb-S(2)	59.10	(7) (2x)	S(2)-Rb-S(2)	101.38	(8)
S(2)-Rb-S(3)	121.32	(6) (2x)	S(2)-Rb-S(3)	99.74	(5) (2x)
S(2)-Rb-S(3)	72.72	(5) (2x)	S(2)-Rb-S(3)	172.96	(5) (2x)
S(3)-Rb-S(3)	113.43	(7)	S(2)-Rb-S(3)	174.29	(5) (2x)
S(2)-Rb-S(3)	73.47	(5) (2x)	S(2)-Rb-S(3)	100.76	(5) (2x)
S(2)-Rb-S(3)	122.04	(6) (2x)	S(3)-Rb-S(3)	56.76	(6) (2x)
S(3)-Rb-S(3)	85.81	(6) (2x)	S(3)-Rb-S(3)	111.06	(7)

9.4.16 RbCuTb₂S₆**Einkristallstrukturbestimmung von Rubidium-Kupfer-di-Terbium-hexa-Sulfid****Tab. 1 Messprotokoll (Yk209)****Kristall Daten**

Verbindung:	Rubidium-Kupfer-di-Terbium-hexa-Sulfid
Formel:	RbCuTb ₂ S ₆
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Nadeln
Kristallformat:	0.4 mm · 0.02 mm · 0.01 mm
Molekulargewicht:	659.21 g/mol
Raumgruppe:	Orthorhombisch Cmmm IT.-Nr.: 65
Berechnete Dichte:	4.692 g/cm ³
F(000):	2336
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 92 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 22° ≤ 2θ ≤ 39°
a =	8.0502 (14) Å
b =	10.7157 (10) Å
c =	21.637 (4) Å
V =	1866.5 (5) Å ³
Z =	8
α =	90.0°
β =	90.0°
γ =	90.0°

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

	x	y	z	U_{eq}
Tb(1)	5000	0	3176 (1)	10 (1)
Tb(2)	7500	2500	1849 (1)	12 (1)
Tb(3)	5000	5000	3124 (1)	12 (1)
S(1)	5000	3490 (3)	1116 (2)	12 (1)
S(2)	5000	2504 (3)	2742 (2)	12 (1)
S(3)	2564 (4)	0	2251 (2)	11 (1)
S(4)	7518 (4)	966 (3)	3977 (2)	33 (1)
S(5)	5000	1557 (4)	922 (2)	19 (1)
Cu(1)	5000	0	1698 (1)	11 (1)
Cu(2)	7500	2500	3306 (3)	34 (1)
Rb(1)	7691 (3)	0	0	23 (1)
Rb(2)	5000	2518 (3)	5000	32 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen 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}
Tb(1)	9 (1)	10 (1)	12 (1)	0	0	0
Tb(2)	9 (1)	10 (1)	19 (1)	0	0	0 (1)
Tb(3)	10 (1)	9 (1)	16 (1)	0	0	0
S(1)	18 (2)	11 (1)	7 (1)	1 (1)	0	0
S(2)	11 (2)	9 (2)	16 (2)	-1 (1)	0	0
S(3)	8 (2)	9 (2)	15 (2)	0	0 (1)	0
S(4)	29 (2)	17 (2)	52 (2)	-6 (2)	-14 (1)	-1 (1)
S(5)	40 (2)	12 (2)	3 (2)	1 (1)	0	0
Cu(1)	7 (1)	13 (1)	11 (1)	0	0	0
Cu(2)	28 (2)	43 (3)	32 (3)	0	0	8 (2)
Rb(1)	14 (1)	34 (1)	22 (1)	0	0	0
Rb(2)	36 (2)	35 (2)	26 (2)	0	0	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 der Tb- Rb und Cu-Koordination**Bindungsabstände [\AA]**

Tb(1)-S(3)	2.802 (4) (2x)	Tb(1)-S(2)	2.843 (3) (2x)
Tb(1)-S(4)	2.861 (4) (4x)	Tb(2)-S(1)	2.774 (2) (2x)
Tb(2)-S(2)	2.789 (3) (2x)	Tb(2)-S(3)	2.8171 (14) (2x)
Tb(2)-S(5)	3.016 (3) (2x)	Tb(3)-S(3)	2.798 (4) (2x)
Tb(3)-S(2)	2.800 (3) (2x)	Tb(3)-S(4)	2.911 (4) (2x)
Tb(3)-S(4)	2.911 (4) (2x)		
S(1)-S(5)	2.114 (5)	S(4)-S(4)	2.070 (7)
Cu(1)-S(3)	2.298 (4) (2x)	Cu(1)-S(5)	2.366 (4) (2x)
Cu(2)-S(4)	2.193 (6) (2x)	Cu(2)-S(2)	2.354 (4) (2x)

Rb(1)-S(5)	3.385 (3) (4x)	Rb(1)-S(1)	3.450 (3) (4x)
Rb(2)-S(4)	3.395 (4) (4x)	Rb(2)-S(4)	3.431 (4) (4x)

Bindungswinkel [°]

S(3)-Tb(1)-S(3)	88.83 (16)	S(3)-Tb(1)-S(2)	76.34 (7) (4x)
S(2)-Tb(1)-S(2)	141.38 (18)	S(3)-Tb(1)-S(4)	158.22 (8) (4x)
S(2)-Tb(1)-S(4)	81.89 (10) (4x)	S(3)-Tb(1)-S(4)	86.38 (11) (4x)
S(2)-Tb(1)-S(4)	122.81 (9) (4x)	S(4)-Tb(1)-S(4)	42.42 (15) (2x)
S(4)-Tb(1)-S(4)	105.41 (18) (2x)	S(4)-Tb(1)-S(4)	90.23 (16) (2x)
S(1)-Tb(2)-S(1)	110.21 (13)	S(1)-Tb(2)-S(2)	156.94 (10) (2x)
S(1)-Tb(2)-S(2)	82.65 (9) (2x)	S(2)-Tb(2)-S(2)	92.36 (14)
S(1)-Tb(2)-S(3)	79.98 (10) (2x)	S(1)-Tb(2)-S(3)	121.82 (9) (2x)
S(2)-Tb(2)-S(3)	76.96 (10) (2x)	S(2)-Tb(2)-S(3)	78.35 (10) (2x)
S(3)-Tb(2)-S(3)	144.03 (17)	S(1)-Tb(2)-S(5)	42.57 (10) (2x)
S(1)-Tb(2)-S(5)	88.60 (7) (2x)	S(2)-Tb(2)-S(5)	160.31 (9) (2x)
S(2)-Tb(2)-S(5)	88.82 (8) (2x)	S(3)-Tb(2)-S(5)	122.43 (10) (2x)
S(3)-Tb(2)-S(5)	82.79 (10) (2x)	S(5)-Tb(2)-S(5)	96.62 (11)
S(3)-Tb(3)-S(3)	95.08 (16)	S(3)-Tb(3)-S(2)	78.50 (7) (4x)
S(2)-Tb(3)-S(2)	145.64 (18)	S(3)-Tb(3)-S(4)	159.17 (7) (2x)
S(3)-Tb(3)-S(4)	85.52 (10) (4x)	S(2)-Tb(3)-S(4)	121.81 (9) (2x)
S(2)-Tb(3)-S(4)	81.24 (10) (2x)	S(4)-Tb(3)-S(4)	41.66 (15) (2x)
S(3)-Tb(3)-S(4)	159.17 (7) (2x)	S(2)-Tb(3)-S(4)	81.24 (10) (2x)
S(2)-Tb(3)-S(4)	121.81 (9) (2x)	S(4)-Tb(3)-S(4)	101.25 (16) (2x)
S(4)-Tb(3)-S(4)	86.69 (14) (2x)		
S(3)-Cu(1)-S(3)	117.2 (2)	S(3)-Cu(1)-S(5)	111.69 (8) (4x)
S(5)-Cu(1)-S(5)	89.7 (2)		
S(4)-Cu(2)-S(4)	97.1 (3)	S(4)-Cu(2)-S(2)	110.51 (12) (2x)
S(4)-Cu(2)-S(2)	109.67 (13) (2x)	S(2)-Cu(2)-S(2)	117.5 (3)
S(5)-Rb(1)-S(5)	59.06 (12) (2x)	S(5)-Rb(1)-S(5)	100.42 (10) (2x)
S(5)-Rb(1)-S(5)	72.24 (11) (2x)	S(5)-Rb(1)-S(1)	171.31 (8) (4x)
S(5)-Rb(1)-S(1)	121.75 (8) (4x)	S(5)-Rb(1)-S(1)	72.62 (5) (2x)
S(5)-Rb(1)-S(1)	99.41 (7) (4x)	S(5)-Rb(1)-S(1)	72.62 (5) (2x)
S(1)-Rb(1)-S(1)	114.79 (9) (2x)	S(1)-Rb(1)-S(1)	88.82 (11) (2x)
S(1)-Rb(1)-S(1)	55.93 (12) (2x)		
S(4)-Rb(2)-S(4)	122.83 (15) (2x)	S(4)-Rb(2)-S(4)	72.10 (13) (2x)
S(4)-Rb(2)-S(4)	81.34 (15) (2x)	S(4)-Rb(2)-S(4)	179.45 (7) (4x)
S(4)-Rb(2)-S(4)	99.17 (13) (4x)	S(4)-Rb(2)-S(4)	107.73 (8) (4x)
S(4)-Rb(2)-S(4)	122.01 (15) (2x)	S(4)-Rb(2)-S(4)	57.59 (12) (4x)
S(4)-Rb(2)-S(4)	72.44 (12) (2x)	S(4)-Rb(2)-S(4)	80.31 (14) (2x)

9.4.17 $RbCuHo_2S_6$

Einkristallstrukturbestimmung von Rubidium-Kupfer-di-Holmium-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK177ip)

Kristall Daten

Verbindung:	Rubidium-Kupfer-di-Holmium-hexa-Sulfid
Formel:	$RbCuHo_2S_6$
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Quader
Kristallformat:	0.2 mm · 0.2 mm · 0.15 mm
Molekulargewicht:	671.23 g/mol
Raumgruppe:	Monoklin C2/m IT.-Nr.: 12
Berechnete Dichte:	4.852 g/cm ³
F(000):	1184
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 5633 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$

$$\begin{array}{llll}
 a & = & 6.6471 & (7) \text{ \AA} & \alpha & = & 90.0^\circ \\
 b & = & 21.5973 & (14) \text{ \AA} & \beta & = & 106.412 (11)^\circ \\
 c & = & 6.6723 & (7) \text{ \AA} & \gamma & = & 90.0^\circ \\
 V & = & 918.84 & (15) \text{ \AA}^3 & & & \\
 Z & = & 4 & & & &
 \end{array}$$

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	$6^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-8 \leq h \leq 8$ $-27 \leq k \leq 28$ $-8 \leq l \leq 8$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder a 1°)
Belichtungszeit:	16 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1346 Reflexe
Mosaikbreite:	0.011
Integration:	Dynamische Profile; Keine Überlappung;
Orientierungskontrolle:	200 Reflexe mit $F_o > 6\sigma(F_o)$
Reflexe:	5610 gemessene Reflexe 1187 systematische ausgelöschte Reflexe 1138 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1138 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 1020 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	46.97
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0398$
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0571 / 0.1311; $\mu = 25.89 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Rb-, 1 Cu-, 2 Ho-, 3 S-Atom(e)	anisotrope Auslenkungsparameter
	50 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	22.76	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0007$ (2)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0866 \cdot P)^2 + 8.10 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 4.01 / Min.: -2.40 e/Å ³	
R1 für 1020 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0428
R1 für alle 1138 Reflexe		= 0.0463
wR2 für 1020 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1200
wR2 für alle 1138 Reflexe		= 0.1236
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.085
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.085
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: Diamond Version 2.1;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 XCIF

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

	x	y	z	U_{eq}
Ho(1)	0	3119 (1)	0	15 (1)
Ho(2)	5000	3163 (1)	5000	13 (1)
S(1)	1635 (4)	4055 (1)	3530 (4)	33 (1)
S(2)	3415 (3)	3892 (1)	1448 (3)	24 (1)
S(3)	2539 (2)	2256 (1)	2539 (2)	13 (1)
Cu	0	3314 (1)	5000	28 (1)
Rb	7376 (2)	5000	2332 (2)	33 (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}
Ho(1)	12 (1)	21 (1)	11 (1)	0	2 (1)	0
Ho(2)	12 (1)	16 (1)	11 (1)	0	2 (1)	0
S(1)	41 (1)	25 (1)	42 (1)	5 (1)	28 (1)	8 (1)
S(2)	28 (1)	23 (1)	22 (1)	3 (1)	10 (1)	0 (1)
S(3)	11 (1)	17 (1)	10 (1)	0 (1)	2 (1)	-1 (1)
Cu	27 (1)	26 (1)	29 (1)	0	2 (1)	0
Rb	40 (1)	26 (1)	33 (1)	0	7 (1)	0

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

Tab. 4 Geometrieparameter der Ho- Rb und Cu-Koordination

Bindungsabstände [Å]

Ho(1)-S(3)	2.7524 (17) (2x)	Ho(1)-S(2)	2.763 (2) (2x)
Ho(1)-S(3)	2.7870 (14) (2x)	Ho(1)-S(1)	3.060 (3) (2x)
Ho(2)-S(3)	2.7725 (18) (2x)	Ho(2)-S(2)	2.792 (2) (2x)
Ho(2)-S(3)	2.8160 (14) (2x)	Ho(2)-S(1)	2.905 (2) (2x)
S(1)-S(2)	2.093 (4)		
S(3)-Cu(1)	2.3171 (18) (2x)	S(1)-Cu(1)	2.303 (3) (2x)
Rb-S(1)	3.346 (3) (2x)	Rb-S(1)	3.397 (3) (2x)
Rb-S(2)	3.408 (2) (2x)	Rb-S(2)	3.482 (2) (2x)
Rb-Rb	3.755 (3)		

Bindungswinkel [°]

S(3)-Ho(1)-S(3)	94.77 (8)	S(3)-Ho(1)-S(2)	157.63 (5) (2x)
S(3)-Ho(1)-S(2)	83.89 (6) (2x)	S(2)-Ho(1)-S(2)	105.65 (9)
S(3)-Ho(1)-S(3)	79.28 (5) (2x)	S(3)-Ho(1)-S(3)	78.01 (4) (2x)
S(2)-Ho(1)-S(3)	121.89 (6)	S(2)-Ho(1)-S(3)	79.81 (6) (2x)
S(2)-Ho(1)-S(3)	121.89 (6)	S(3)-Ho(1)-S(3)	146.19 (10)
S(3)-Ho(1)-S(1)	160.63 (5) (2x)	S(3)-Ho(1)-S(1)	87.18 (6) (2x)
S(2)-Ho(1)-S(1)	41.74 (7) (2x)	S(2)-Ho(1)-S(1)	87.02 (6) (2x)
S(3)-Ho(1)-S(1)	82.29 (6) (2x)	S(3)-Ho(1)-S(1)	121.20 (6) (2x)
S(2)-Ho(1)-S(1)	41.74 (7)	S(1)-Ho(1)-S(1)	97.35 (9)
S(3)-Ho(2)-S(3)	90.16 (7)	S(3)-Ho(2)-S(2)	156.79 (5) (2x)
S(3)-Ho(2)-S(2)	82.98 (6) (2x)	S(2)-Ho(2)-S(2)	111.29 (9)
S(3)-Ho(2)-S(3)	76.59 (5) (2x)	S(3)-Ho(2)-S(3)	77.19 (4) (2x)
S(2)-Ho(2)-S(3)	80.26 (6) (2x)	S(2)-Ho(2)-S(3)	122.11 (6) (2x)
S(3)-Ho(2)-S(3)	142.53 (9)	S(3)-Ho(2)-S(1)	159.63 (5) (2x)
S(3)-Ho(2)-S(1)	89.95 (7) (2x)	S(2)-Ho(2)-S(1)	43.06 (7) (2x)
S(2)-Ho(2)-S(1)	88.97 (6) (2x)	S(3)-Ho(2)-S(1)	123.19 (6) (2x)
S(3)-Ho(2)-S(1)	83.03 (6) (2x)	S(1)-Ho(2)-S(1)	96.90 (10)
S(1)-Cu(1)-S(1)	91.98 (13)	S(1)-Cu(1)-S(3)	110.33 (8) (2x)
S(1)-Cu(1)-S(3)	113.00 (8) (2x)	S(3)-Cu(1)-S(3)	115.83 (12)
S(1)-Rb-S(1)	75.19 (8)	S(1)-Rb-S(1)	58.85 (8) (2x)
S(1)-Rb-S(1)	102.47 (6) (2x)	S(1)-Rb-S(1)	73.87 (9)
S(1)-Rb-S(2)	172.88 (6) (2x)	S(1)-Rb-S(2)	97.80 (6) (2x)
S(1)-Rb-S(2)	122.69 (7) (2x)	S(1)-Rb-S(2)	72.32 (5) (2x)
S(2)-Rb-S(2)	89.18 (8)	S(1)-Rb-S(2)	121.46 (7) (2x)
S(1)-Rb-S(2)	71.55 (5) (2x)	S(1)-Rb-S(2)	173.01 (6) (2x)
S(1)-Rb-S(2)	99.60 (6) (2x)	S(2)-Rb-S(2)	56.02 (7) (2x)
S(2)-Rb-S(2)	113.95 (5) (2x)	S(2)-Rb-S(2)	86.80 (8)
S(2)-Rb-S(3)	103.19 (5) (2x)	S(2)-Rb-S(3)	175.32 (5) (2x)
S(2)-Rb-S(3)	75.40 (4) (2x)	S(3)-Rb-S(3)	58.55 (5) (2x)
S(3)-Rb-S(3)	81.84 (5) (2x)	S(3)-Rb-S(3)	108.58 (6)

9.4.18 CsCuLa₂S₆

Einkristallstrukturbestimmung von Cäsium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK188)

Kristall Daten:

Verbindung:	Cäsium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid		
Formel:	CsCuLa ₂ S ₆		
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Quader		
Kristallformat:	0.01 mm · 0.02 mm · 0.08 mm		
Molekulargewicht:	666.63 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd IT.-Nr.: 70		
Berechnete Dichte:	4.190 g/cm ³		
F(000):	4704		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 88 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 21° ≤ 2θ ≤ 26°		
	a = 8.4914	(9) Å	α = 90.0°
	b = 11.077	(2) Å	β = 90.0°
	c = 44.940	(6) Å	γ = 90.0°
	V = 4226.9	(8) Å ³	
	Z = 16		

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von 18° ≤ 2θ ≤ 26°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60°
	0 ≤ h ≤ 11
	-15 ≤ k ≤ 8
	-62 ≤ l ≤ 3
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 2.0 s / max.: 10.0 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 6 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Reflexe:	2942 gemessene Reflexe
	246 systematische ausgelöschte Reflexe
	1554 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	1554 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	863 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	10.99
R _{int.} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [ΣF _o ²] = 0.0393
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.1276 / 0.1955; μ = 14.44 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Cs-, 1 Cu-, 2 La-, 3 S-Atom(e) 49 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	31.7	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{0.25})$ $x = 0.000283(7)$	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0160 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.0 / Min.: -0.92 e/Å ³	
R1 für 863 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0258
R1 für alle 1554 Reflexe		= 0.0805
wR2 für 863 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0468
wR2 für alle 1554 Reflexe		= 0.0538
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.971
Restrained GooF (Alle R.)		= 0.971
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB
Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte

durch Indizierung von 13 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
La(1)	8750	3750	342 (1)	11 (1)
La(2)	8750	8750	314 (1)	11 (1)
Cu	6250	1250	381 (1)	23 (1)
S(1)	8854 (2)	6256 (2)	125 (1)	12 (1)
S(2)	6238 (8)	2795 (1)	761 (1)	20 (1)
S(3)	6178 (7)	4690 (1)	706 (1)	18 (1)
Cs	3631 (1)	1250	1250	25 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La(1)	10 (1)	12 (1)	11 (1)	0	0	2 (1)
La(2)	10 (1)	10 (1)	13 (1)	0	0	3 (1)
Cu	17 (1)	33 (1)	19 (1)	0	0	0 (1)
S(1)	11 (1)	11 (1)	14 (1)	0 (1)	-1 (1)	- 1 (2)
S(2)	26 (1)	19 (1)	16 (1)	0 (1)	1 (1)	- 2 (2)
S(3)	17 (1)	18 (1)	19 (1)	-7 (1)	0 (1)	2 (1)
Cs	20 (1)	35 (1)	19 (1)	2 (1)	0	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 der La- Cs und Cu-Koordination

Bindungsabstände [Å]

La(1)-S(3)	2.921	(5)	(2x)	La(1)-S(1)	2.922	(2)	(2x)
La(1)-S(1)	2.9436	(2)	(2x)	La(1)-S(2)	3.036	(5)	(2x)
La(2)-S(1)	2.892	(2)	(2x)	La(2)-S(3)	2.905	(4)	(2x)
La(2)-S(1)	2.963	(2)	(2x)	La(2)-S(2)	3.101	(5)	(2x)
Cu-S(1)	2.338	(2)	(2x)	Cu-S(2)	2.415	(2)	(2x)
S(2)-S(3)	2.114	(2)					
Cs-S(2)	3.558	(4)	(2x)	Cs-S(2)	3.571	(4)	(2x)
Cs-S(3)	3.580	(4)	(2x)	Cs-S(3)	3.648	(3)	(2x)

Bindungswinkel [°]

S(3)-La(1)-S(3)	111.9	(2)		S(3)-La(1)-S(1)	157.44	(4)	(2x)
S(3)-La(1)-S(1)	83.15	(7)	(2x)	S(1)-La(1)-S(1)	88.26	(5)	
S(3)-La(1)-S(1)	82.63	(4)	(2x)	S(3)-La(1)-S(1)	119.94	(6)	(2x)
S(1)-La(1)-S(1)	75.14	(5)	(2x)	S(1)-La(1)-S(1)	77.37	(3)	(2x)
S(1)-La(1)-S(1)	141.34	(5)		S(3)-La(1)-S(2)	41.53	(4)	(2x)
S(3)-La(1)-S(2)	93.07	(5)	(2x)	S(1)-La(1)-S(2)	159.02	(4)	(2x)
S(1)-La(1)-S(2)	87.52	(9)	(2x)	S(1)-La(1)-S(2)	123.73	(6)	(2x)
S(1)-La(1)-S(2)	81.68	(4)	(2x)	S(2)-La(1)-S(2)	103.3	(2)	
S(1)-La(2)-S(1)	145.88	(5)		S(1)-La(2)-S(3)	119.91	(6)	(2x)
S(1)-La(2)-S(3)	81.79	(4)	(2x)	S(3)-La(2)-S(3)	105.3	(2)	
S(1)-La(2)-S(1)	79.96	(5)	(2x)	S(1)-La(2)-S(1)	77.52	(3)	(2x)
S(3)-La(2)-S(1)	159.09	(5)	(2x)	S(3)-La(2)-S(1)	82.70	(9)	(2x)
S(1)-La(2)-S(1)	96.57	(5)		S(1)-La(2)-S(2)	80.97	(4)	(2x)
S(1)-La(2)-S(2)	122.48	(6)	(2x)	S(3)-La(2)-S(2)	41.06	(4)	(2x)
S(3)-La(2)-S(2)	88.19	(4)	(2x)	S(1)-La(2)-S(2)	159.85	(5)	(2x)
S(1)-La(2)-S(2)	85.59	(9)	(2x)	S(2)-La(2)-S(2)	99.3	(2)	
S(1)-Cu-S(1)	120.92	(7)		S(1)-Cu-S(2)	110.0	(2)	(2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.7	(2)	(2x)	S(2)-Cu-S(2)	90.23	(7)	
S(2)-Cs-S(2)	103.1	(2)		S(2)-Cs-S(2)	57.36	(4)	(2x)
S(2)-Cs-S(2)	76.18	(4)	(2x)	S(2)-Cs-S(2)	102.6	(2)	
S(2)-Cs-S(3)	71.73	(4)	(2x)	S(2)-Cs-S(3)	174.3	(2)	(2x)
S(2)-Cs-S(3)	98.8	(2)	(2x)	S(2)-Cs-S(3)	122.15	(7)	(2x)
S(3)-Cs-S(3)	113.6	(2)		S(2)-Cs-S(3)	99.7	(2)	(2x)
S(2)-Cs-S(3)	122.81	(7)	(2x)	S(2)-Cs-S(3)	73.58	(3)	(2x)
S(2)-Cs-S(3)	175.6	(2)	(2x)	S(3)-Cs-S(3)	57.16	(5)	(2x)
S(3)-Cs-S(3)	85.21	(4)	(2x)	S(3)-Cs-S(3)	110.4	(2)	

9.4.19 CsCuLa₂S₆

Einkristallstrukturbestimmung von Cäsium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK188)

Kristall Daten:

Verbindung:	Cäsium-Kupfer-di-Lanthan-hexa-Sulfid		
Formel:	CsCuLa ₂ S ₆		
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Quader		
Kristallformat:	0.01 mm · 0.02 mm · 0.08 mm		
Molekulargewicht:	666.63 g/mol		
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd IT.-Nr.: 70		
Berechnete Dichte:	4.190 g/cm ³		
F(000):	4704		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 88 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 21° ≤ 2θ ≤ 26°		
	a = 8.4914	(9) Å	α = 90.0°
	b = 11.077	(2) Å	β = 90.0°
	c = 44.945	(6) Å	γ = 90.0°
	V = 4226.9	(8) Å ³	
	Z = 16		

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von 18° ≤ 2θ ≤ 26°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60° 0 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 8 -62 ≤ l ≤ 3
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 4.0 s / max.: 10.0 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Reflexe:	2942 gemessene Reflexe 246 systematische ausgelöschte Reflexe 1554 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 1554 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 863 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	10.99
R _{int} :	Σ F _o ² - (F _o ²) _{mean} / [Σ F _o ²] = 0.0393
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.1276 / 0.1955; μ = 14.44 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)

Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Cs-, 1 Cu-, 2 La-, 3 S-Atom(e) 49 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	31.7	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00028$ (1)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0160 \cdot P)^2 + 0.00 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.0 / Min.: -0.92 e/Å ³	
R1 für 863 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0258
R1 für alle 1554 Reflexe		= 0.0805
wR2 für 863 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0468
wR2 für alle 1554 Reflexe	= 0.0538	
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 0.971
Restrained GooF (Alle R.)		= 0.971
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB
Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte

durch Indizierung von 13 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$.

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

	x	y	z	U_{eq}
La (1)	8750	3750	342 (1)	11 (1)
La (2)	8750	8750	314 (1)	11 (1)
Cu	6250	1250	381 (1)	23 (1)
S (1)	8854 (2)	6256 (2)	125 (1)	12 (1)
S (2)	6238 (8)	2795 (1)	761 (1)	20 (1)
S (3)	6178 (7)	4690 (1)	706 (1)	18 (1)
Cs	3631 (1)	1250	1250	25 (1)

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

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La (1)	10 (1)	12 (1)	11 (1)	0	0	2 (1)
La (2)	10 (1)	10 (1)	13 (1)	0	0	3 (1)
Cu	17 (1)	33 (1)	19 (1)	0	0	0 (1)
S (1)	11 (1)	11 (1)	14 (1)	0 (1)	-1 (1)	-1 (2)
S (2)	26 (1)	19 (1)	16 (1)	0 (1)	1 (1)	-2 (2)
S (3)	17 (1)	18 (1)	19 (1)	-7 (1)	0 (1)	2 (1)
Cs	20 (1)	35 (1)	19 (1)	2 (1)	0	0

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

Tab. 4 Geometrieparameter der La- Cs und Cu-Koordination

Bindungsabstände [Å]

La(1) - S(3)	2.921 (5)	(2x)	La(1) - S(1)	2.922 (2)	(2x)
La(1) - S(1)	2.9436 (2)	(2x)	La(1) - S(2)	3.036 (5)	(2x)
La(2) - S(1)	2.892 (2)	(2x)	La(2) - S(3)	2.905 (4)	(2x)
La(2) - S(1)	2.963 (2)	(2x)	La(2) - S(2)	3.101 (5)	(2x)
Cu - S(1)	2.338 (2)	(2x)	Cu - S(2)	2.415 (2)	(2x)
S(2) - S(3)	2.114 (2)				
Cs - S(2)	3.558 (4)	(2x)	Cs - S(2)	3.571 (4)	(2x)
Cs - S(3)	3.580 (4)	(2x)	Cs - S(3)	3.648 (3)	(2x)

Bindungswinkel [°]

S(3)-La(1)-S(3)	111.9 (2)		S(3)-La(1)-S(1)	157.44 (4)	(2x)
S(3)-La(1)-S(1)	83.15 (7)	(2x)	S(1)-La(1)-S(1)	88.26 (5)	
S(3)-La(1)-S(1)	82.63 (4)	(2x)	S(3)-La(1)-S(1)	119.94 (6)	(2x)
S(1)-La(1)-S(1)	75.14 (5)	(2x)	S(1)-La(1)-S(1)	77.37 (3)	(2x)
S(1)-La(1)-S(1)	141.34 (5)		S(3)-La(1)-S(2)	41.53 (4)	(2x)
S(3)-La(1)-S(2)	93.07 (5)	(2x)	S(1)-La(1)-S(2)	159.02 (4)	(2x)
S(1)-La(1)-S(2)	87.52 (9)	(2x)	S(1)-La(1)-S(2)	123.73 (6)	(2x)
S(1)-La(1)-S(2)	81.68 (4)	(2x)	S(2)-La(1)-S(2)	103.3 (2)	
S(1)-La(2)-S(1)	145.88 (5)		S(1)-La(2)-S(3)	119.91 (6)	(2x)
S(1)-La(2)-S(3)	81.79 (4)	(2x)	S(3)-La(2)-S(3)	105.3 (2)	
S(1)-La(2)-S(1)	79.96 (5)	(2x)	S(1)-La(2)-S(1)	77.52 (3)	(2x)
S(3)-La(2)-S(1)	159.09 (5)	(2x)	S(3)-La(2)-S(1)	82.70 (9)	(2x)
S(1)-La(2)-S(1)	96.57 (5)		S(1)-La(2)-S(2)	80.97 (4)	(2x)
S(1)-La(2)-S(2)	122.48 (6)	(2x)	S(3)-La(2)-S(2)	41.06 (4)	(2x)
S(3)-La(2)-S(2)	88.19 (4)	(2x)	S(1)-La(2)-S(2)	159.85 (5)	(2x)
S(1)-La(2)-S(2)	85.59 (9)	(2x)	S(2)-La(2)-S(2)	99.3 (2)	
S(1)-Cu-S(1)	120.92 (7)		S(1)-Cu-S(2)	110.0 (2)	(2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.7 (2)	(2x)	S(2)-Cu-S(2)	90.23 (7)	
S(2)-Cs-S(2)	103.1 (2)		S(2)-Cs-S(2)	57.36 (4)	(2x)
S(2)-Cs-S(2)	76.18 (4)	(2x)	S(2)-Cs-S(2)	102.6 (2)	
S(2)-Cs-S(3)	71.73 (4)	(2x)	S(2)-Cs-S(3)	174.3 (2)	(2x)
S(2)-Cs-S(3)	98.8 (2)	(2x)	S(2)-Cs-S(3)	122.15 (7)	(2x)
S(3)-Cs-S(3)	113.6 (2)		S(2)-Cs-S(3)	99.7 (2)	(2x)
S(2)-Cs-S(3)	122.81 (7)	(2x)	S(2)-Cs-S(3)	73.58 (3)	(2x)
S(2)-Cs-S(3)	175.6 (2)	(2x)	S(3)-Cs-S(3)	57.16 (5)	(2x)
S(3)-Cs-S(3)	85.21 (4)	(2x)	S(3)-Cs-S(3)	110.4 (2)	

9.4.20 CsCuSm₂S₆**Einkristallstrukturbestimmung von Cäsium-Kupfer-di-Samarium-hexa-Sulfid****Tab. 1 Messprotokoll (Yk190)*****Kristall Daten:***

Verbindung:	Cäsium-Kupfer-di-Samarium-hexa-Sulfid	
Formel:	CsCuSm ₂ S ₆	
Kristall-Farbe, -Habitus:	orange gefärbte Quader	
Kristallformat:	0.01mm · 0.5 mm · 0.002 mm	
Molekulargewicht:	689.51 g/mol	
Raumgruppe:	Orthorhombisch Fddd IT.-Nr.: 70	
Berechnete Dichte:	4.614 g/cm ³	
F(000):	4864	
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 132 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 30° ≤ 2θ ≤ 36°	
	a = 8.202 (2) Å	α = 90.0°
	b = 10.828 (2) Å	β = 90.0°
	c = 44.706 (4) Å	γ = 90.0°
	V = 3970,2 (8) Å ³	
	Z = 16	

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	30 Reflexe im Bereich von 18° ≤ 2θ ≤ 27°
Messbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60° 0 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 1 -62 ≤ l ≤ 3
Messmodus:	ω-θ-Scan
Messzeit:	min.: 1.0 s / max.: 6.0 s (1 ≤ I / σ (I) ≤ 30)
Scanbreite:	(1.05 + 0.35 · tan θ)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	4 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Reflexe:	1876 gemessene Reflexe 188 systematische ausgelöschte Reflexe 1464 unabhängige Reflexe 1 unterdrückte Reflexe 1463 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 961 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)
Durchschnittliches I/σ(I)	19.17
R _{int} :	Σ [F _o ² - (F _o ²) _{mean}] / [Σ F _o ²] = 0.0389
Absorptionskorrektur:	numerisch mit Psi-scan-Reflexen; min./max. trans.: 0.0291 / 0.1456; μ = 18.6 mm ⁻¹
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F ² (SHELXL-97)

Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 1 Cs-, 1 Cu-, 2 Sm-, 3 S-Atom(e) 49 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	29.9	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{0.25})$ $x = 0.000065$ (6)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0442 \cdot P)^2 + 28.79 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 1.64 / Min.: -1.70 e/Å ³	
R1 für 961 Fo>4σ(Fo)	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0277
R1 für alle 1463 Reflexe		= 0.0536
wR2 für 961 Fo>4σ(Fo)	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0750
wR2 für alle 1463 Reflexe		= 0.0835
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.053
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.053
Restraints		= 0

Bemerkungen:

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Der Reflex 2 6 2 wurde nicht zur Verfeinerung verwendet, da dessen d/Sigma zwischen Fo und Fc unrealistisch hoch ist.

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 13 gefundenen Reflexen im Bereich von $11^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$.

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

	x	y	z	U _{eq}
Sm(1)	8750	3750	328 (1)	12 (1)
Sm(2)	8750	8750	306 (1)	13 (1)
Cu	6250	1250	389 (1)	23 (1)
S(1)	8818 (1)	6252 (1)	121 (1)	12 (1)
S(2)	6276 (3)	2816 (1)	757 (1)	23 (1)
S(3)	6185 (2)	4732 (1)	679 (1)	18 (1)
Cs	3611 (1) (1)	1250	1250	27

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen 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}
Sm(1)	10 (1)	11 (1)	14 (1)	0	0	1 (1)
Sm(2)	10 (1)	11 (1)	17 (1)	0	0	-1 (1)
Cu	18 (1)	29 (1)	21 (1)	0	0	-1 (1)
S(1)	10 (1)	12 (1)	16 (1)	-1 (1)	0 (1)	-2 (1)
S(2)	34 (1)	15 (1)	18 (1)	2 (1)	0 (1)	-2 (1)
S(3)	18 (1)	16 (1)	21 (1)	-4 (1)	-1 (1)	1 (1)
Cs	21 (1)	39 (1)	22 (1)	1 (1)	0	0

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

Tab. 4 Geometrieparameter der Sm- Cs und Cu-Koordination*Bindungsabstände [\AA]*

Sm(1) - S(1)	2.8298 (12) (2x)	Sm(1) - S(1)	2.8625 (12) (2x)
Sm(1) - S(2)	2.9696 (18) (2x)	Sm(1) - S(3)	2.8334 (16) (2x)
Sm(2) - S(3)	2.8108 (16) (2x)	Sm(2) - S(1)	2.8293 (12) (2x)
Sm(2) - S(1)	2.8434 (12) (2x)	Sm(2) - S(2)	3.0620 (18) (2x)
Cu - S(1)	2.3267 (12) (2x)	Cu - S(2)	2.3629 (15) (2x)
Cs - S(2)	3.5111 (18) (2x)	Cs - S(2)	3.5377 (18) (2x)
Cs - S(3)	3.5714 (15) (2x)	Cs - S(3)	3.6291 (15) (2x)

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(1)-Sm(1)-S(1)	89.66 (5)	S(1)-Sm(1)-S(3)	82.50 (4) (2x)
S(1)-Sm(1)-S(3)	156.51 (4) (2x)	S(3)-Sm(1)-S(3)	112.63 (6)
S(1)-Sm(1)-S(1)	76.00 (4) (2x)	S(1)-Sm(1)-S(1)	77.54 (3) (2x)
S(3)-Sm(1)-S(1)	121.32 (4) (2x)	S(3)-Sm(1)-S(1)	80.69 (4) (2x)
S(1)-Sm(1)-S(1)	142.35 (6)	S(1)-Sm(1)-S(2)	88.67 (4) (2x)
S(1)-Sm(1)-S(2)	159.98 (4) (2x)	S(3)-Sm(1)-S(2)	42.45 (4) (2x)
S(3)-Sm(1)-S(2)	91.22 (4) (2x)	S(1)-Sm(1)-S(2)	82.71 (4) (2x)
S(1)-Sm(1)-S(2)	122.94 (4) (2x)	S(2)-Sm(1)-S(2)	99.51 (7)
S(3)-Sm(2)-S(3)	107.20 (7)	S(3)-Sm(2)-S(1)	121.43 (4) (2x)
S(3)-Sm(2)-S(1)	79.96 (4) (2x)	S(1)-Sm(2)-S(1)	145.99 (6)
S(3)-Sm(2)-S(1)	157.69 (4) (2x)	S(3)-Sm(2)-S(1)	82.66 (4) (2x)
S(1)-Sm(2)-S(1)	79.48 (4) (2x)	S(1)-Sm(2)-S(1)	77.86 (3) (2x)
S(1)-Sm(2)-S(1)	95.57 (5)	S(3)-Sm(2)-S(2)	41.73 (4) (2x)
S(3)-Sm(2)-S(2)	88.02 (4) (2x)	S(1)-Sm(2)-S(2)	82.16 (4) (2x)
S(1)-Sm(2)-S(2)	121.42 (4) (2x)	S(1)-Sm(2)-S(2)	160.59 (4) (2x)
S(1)-Sm(2)-S(2)	86.63 (4) (2x)	S(2)-Sm(2)-S(2)	97.70 (6)
S(1)-Cu-S(1)	118.07 (8)	S(1)-Cu-S(2)	111.44 (6) (2x)
S(1)-Cu-S(2)	110.54 (6) (2x)	S(2)-Cu-S(2)	91.75 (8)
S(2)-Cs-S(2)	104.78 (6)	S(2)-Cs-S(2)	77.44 (4) (2x)
S(2)-Cs-S(2)	57.53 (4) (2x)	S(2)-Cs-S(2)	103.66 (6)
S(2)-Cs-S(3)	95.48 (4) (2x)	S(2)-Cs-S(3)	123.23 (4) (2x)
S(2)-Cs-S(3)	172.54 (4) (2x)	S(2)-Cs-S(3)	70.13 (3) (2x)
S(3)-Cs-S(3)	116.37 (6)	S(2)-Cs-S(3)	71.01 (3) (2x)
S(2)-Cs-S(3)	174.15 (4) (2x)	S(2)-Cs-S(3)	124.04 (4) (2x)
S(2)-Cs-S(3)	96.77 (4) (2x)	S(3)-Cs-S(3)	54.34 (4) (2x)
S(3)-Cs-S(3)	90.27 (4) (2x)	S(3)-Cs-S(3)	113.49 (5)

9.4.21 $Rb_2CuDy_3S_8$ **Einkristallstrukturbestimmung von Di-Rubidium-Kupfer-tri-Dysprosium-octa-Sulfid****Tab. 1** Messprotokoll (YK182ip)***Kristall Daten***

Verbindung:	Di-Rubidium-Kupfer-tri-Dysprosium-octa-Sulfid		
Formel:	$Rb_2CuDy_3S_8$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	rote Planken		
Kristallformat:	0.121 mm · 0.03 mm · 0.005 mm		
Molekulargewicht:	978.46 g/mol		
Raumgruppe:	Monoklin C2/m, IT.-Nr.:12		
Berechnete Dichte:	4.804 g/cm ³		
F(000):	3432		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 7995 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $5^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$		
	a = 23.119	(2) Å	$\alpha = 90.0^\circ$
	b = 8.0891	(5) Å	$\beta = 106.900(9)^\circ$
	c = 15.254	(2) Å	$\gamma = 90.0^\circ$
	V = 2705.7	(3) Å ³	
	Z = 8		

Datensammlung

Gerät:	Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Messbereich:	$5^\circ \leq 2\theta \leq 61^\circ$ -32 $\leq h \leq 32$ -11 $\leq k \leq 11$ -21 $\leq l \leq 21$
Messbereich in Phi:	0-200° (200 Bilder à 1°)
Belichtungszeit:	16 min
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektorabstand:	50mm
Indizierung:	921 Reflexe
Mosaikbreite:	0.01
Integration:	Dynamische Profile, keine Überlappung
Reflexe:	16251 gemessene Reflexe 4340 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 4340 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet 2094 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	22.77
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0652$
Absorptionskorrektur:	numerisch über Äquivalente mit; min./max. trans.: 0.0269 / 0.0916; $\mu = 26.27 \text{ mm}^{-1}$
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 3 Rb-, 1 Cu-, 3 Dy-, 8 S-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	154 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	28.2	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.00028$ (4)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0994 \cdot P)^2 + 66.9347 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 3.77 / Min.: -3.39 e/Å ³	
R1 für 2094 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0590
R1 für alle 4340 Reflexe		= 0.0966
wR2 für 2094 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1866
wR2 für alle 4340 Reflexe		= 0.2210
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.053
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.053
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB. Die Besetzung der vollzähligen Cu(2) Lage wurde halbiert. Eine statistische Verteilung der Cu Atome über beide Cu Lagen führte bei einer Besetzung der Cu(1) Lage (halbzählige Lage) zu 10.4700 und der Cu(2) Lage (vollzählige Lage) zu 10.5300 und dabei zu einer Verbesserung der R1 Wertes von weniger als 1 %. Die Verteilung auf die beiden Lagen mit 53% und 47% ist also zu diskutieren, stellt aber nur eine Unterbesetzung der C(1) Lage von 6% dar.

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

	x	y	z	U_{eq}
Dy(1)	0	2537 (1)	5000	17 (1)
Dy(2)	-394 (1)	0	2522 (1)	18 (1)
Dy(3)	-2502 (1)	5000	-3(1)	17 (1)
Dy(4)	-391 (1)	5000	2580 (1)	20 (1)
Dy(5)	2107 (1)	2541 (1)	7550 (1)	19 (1)
Cu(1)	-1110 (2)	0	4112 (2)	35 (1)
Cu(2)	-1392 (2)	7495 (3)	891 (3)	21 (1)
Rb(1)	1619 (1)	2557 (1)	4158 (2)	30 (1)
Rb(2)	-872 (1)	5000	-832 (2)	30 (1)
Rb(3)	-890 (1)	10000	-853 (2)	33 (1)
S(1)	2057 (3)	5000	6186 (4)	32 (1)
S(2)	874 (2)	2437 (3)	6618 (3)	16 (1)
S(3)	504 (3)	5000	4254 (4)	18 (1)
S(4)	551 (2)	0	4318 (4)	17 (1)
S(5)	-1622 (3)	5000	1613 (4)	18 (1)
S(6)	-1631 (3)	0	1620 (4)	18 (1)
S(7)	-3029 (2)	7504(2)	716 (4)	18 (1)
S(8)	2844 (3)	0	7230 (4)	26 (1)

S(9)	2131 (3)	0	6025 (5)	51 (2)
S(10)	2880 (3)	5000	7213 (4)	26 (1)
S(11)	358 (3)	2510 (3)	2226 (4)	27 (1)
S(12)	-406 (4)	-2465 (6)	1100 (5)	55 (2)

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

9.4.22 $Eu_2Eu_3Zr_3S_{12}$

Einkristallstrukturbestimmung von Penta-Europium-tri-Zirkonium-dodeka-Sulfid

Tab. 1 Messprotokoll (YK788)

Kristall Daten

Verbindung:	Penta-Europium-tri-Zirkonium-dodeka-Sulfid		
Formel:	$Eu_2Eu_3Zr_3S_{12}$		
Kristall-Farbe, -Habitus:	schwarze Nadeln		
Kristallformat:	0.2 mm · 0.1 mm · 0.06 mm		
Molekulargewicht:	1418.8 g/mol		
Raumgruppe:	Hexagonal $P\bar{6}2m$, IT.-Nr.:189		
Berechnete Dichte:	5.055 g/cm ³		
F(000):	627		
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 90 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $29^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$		
	$a = 11.6654$ (11) Å	$\alpha = 90.0^\circ$	
	$b = 11.6654$ (11) Å	$\beta = 90.0^\circ$	
	$c = 3.9529$ (7) Å	$\gamma = 120.0^\circ$	
	$V = 465.85$ (10) Å ³		
	$Z = 1$		

Datensammlung

Gerät:	Philips PW 1100
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	RT
Orientierungsmatrix:	26 Reflexe im Bereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ $-16 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 16$ $-5 \leq l \leq 5$
Messmodus:	ω - θ -Scan
Messzeit:	min.: 2 / max.: 10s ($1 \leq I / \sigma(I) \leq 30$)
Scanbreite:	($1.05 + 0.35 \cdot \tan \theta$)°, (35 Schritte a 0.03 Grad)
Intensitätskontrolle:	3 Kontrollreflexe alle 2 h
Intensitätskorrektur:	Lineare Skalierung auf die Kontrollreflexe
Orientierungskontrolle:	Alle 4 Standards oder bei Peak-Shift eines Kontrollrefl. um mehr als 0.15°
Reflexe:	2860 gemessene Reflexe 0 systematische ausgelöschte Reflexe 564 unabhängige Reflexe 0 unterdrückte Reflexe 564 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet

	550 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	29.3	
$R_{int.}$:	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0442$	
Absorptionskoeffizient:	$\mu = 19.49 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit: 2 Eu-, 1 Zr-, 3 S Atome 27 Parameter full matrix verfeinert	anisotrope Auslenkungsparameter
Reflexe pro Parameter:	20.3	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$ $x = 0.0036$ (6)	
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.032 \cdot P)^2 + 4.8670 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 3.81 / Min.: $-1.21 \text{ e}/\text{\AA}^3$	
R1 für 550 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0246
R1 für alle 564 Reflexe		= 0.0261
wR2 für 550 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.0651
wR2 für alle 564 Reflexe		= 0.0731
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.288
Restrained GooF (Alle R.)		= 1.288
Restraints		= 0

Bemerkungen

Datensammlung: Philips PW 1100; Datenreduktion: STOE X-Red 1.11; Graphik: DIAMOND 2.1c;
Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Die Bestimmung des Kristallsystems, des Bravais-Typs sowie der ersten groben Gitterparameter erfolgte durch Indizierung von 11 gefundenen Reflexen im Bereich von $12^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$.

Es wurde eine Zwillingsvereinbarung der Struktur unter Verwendung von TWIN (0 1 0 1 0 0 0 1 -2) und BASF durchgeführt: aus dem BASF Wert ergibt sich der Anteil der beiden Domänen zu 0.09 und 0.91(3)

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

	x	y	z	U_{eq}
Eu(1)	6667	3333	0	13 (1)
Eu(2)	7186 (1)	0	0	11 (1)
Zr(1)	10000	3292 (2)	-5000	16 (1)
S(1)	4407 (2)	2510 (3)	-5000	12 (1)
S(2)	10000	1779 (4)	0	21 (1)
S(3)	4674 (3)	0	0	17 (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}
Eu(1)	14 (1)	14 (1)	11 (1)	0	0	7 (1)
Eu(2)	12 (1)	11 (1)	10 (1)	0	0	5 (1)
Zr(1)	8 (1)	13 (1)	26 (1)	0	0	4 (1)
S(1)	12 (1)	9 (1)	14 (1)	0	0	4 (1)
S(2)	21 (2)	18 (1)	24 (2)	0	0	10 (1)
S(3)	16 (1)	19 (2)	18 (2)	0	0	10 (1)

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

Tab. 4 Geometrieparameter der Eu- Zr und S-Koordination*Bindungsabstände [\AA]*

Eu(1)-S(1)	3.0409 (19) (6x)	Eu(1)-S(3)	3.3889 (5) (3x)
Eu(1)-Eu(1)	3.9529 (7)	Eu(1)-Eu(1)	3.9529 (7)
Eu(1)-Eu(2)	4.2237 (6)		
Eu(2)-S(1)	2.8533 (19) (4x)	Eu(2)-S(2)	2.8762 (9) (2x)
Eu(2)-S(3)	2.929 (4)		
Eu(2)-Eu(2)	3.9529 (7)	Eu(2)-Eu(2)	3.9529 (7)
Eu(2)-Eu(1)	4.2237 (6)		
Zr(1)-S(1)	2.541 (3) (4x)	Zr(1)-S(2)	2.650 (3) (2x)

Bindungswinkel [$^\circ$]

S(1)-Eu(1)-S(1)	81.08 (6)	S(1)-Eu(1)-S(1)	135.33 (2) (6x)
S(1)-Eu(1)-S(1)	82.32 (5) (6x)	S(1)-Eu(1)-S(1)	81.08 (6) (2x)
S(1)-Eu(1)-S(3)	69.44 (7) (6x)	S(1)-Eu(1)-S(3)	65.92 (7) (6x)
S(1)-Eu(1)-S(3)	139.40 (3) (6x)	S(3)-Eu(1)-S(3)	120.0 (3x)
S(1)-Eu(2)-S(1)	149.46 (11) (2x)	S(1)-Eu(2)-S(1)	87.69 (7) (2x)
S(1)-Eu(2)-S(1)	84.36 (8) (2x)	S(1)-Eu(2)-S(2)	77.65 (8) (4x)
S(1)-Eu(2)-S(2)	128.69 (6) (4x)	S(2)-Eu(2)-S(2)	77.33 (18)
S(1)-Eu(2)-S(3)	74.73 (5) (4x)	S(2)-Eu(2)-S(3)	141.34 (9) (2x)
S(1)-Zr(1)-S(1)	172.60 (14)	S(1)-Zr(1)-S(3)	92.34 (4) (4x)
S(3)-Zr(1)-S(3)	101.59 (15)	S(1)-Zr(1)-S(2)	87.54 (5) (4x)
S(3)-Zr(1)-S(2)	177.43 (12) (2x)	S(3)-Zr(1)-S(2)	80.98 (9) (2x)
S(2)-Zr(1)-S(2)	96.45 (15)		

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

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Dy(1)	18 (1)	14 (1)	15 (1)	0	1 (1)	0
Dy(2)	18 (1)	16 (1)	19 (1)	0	3 (1)	0
Dy(3)	17 (1)	16 (1)	14 (1)	0	1 (1)	0
Dy(4)	17 (1)	20 (1)	19 (1)	0	2 (1)	0
Dy(5)	18 (1)	17 (1)	20 (1)	2 (1)	3 (1)	0 (1)
Cu(1)	37 (1)	36 (1)	30 (1)	0	8 (1)	0
Cu(2)	20 (2)	21 (2)	18 (2)	0 (1)	-1 (1)	- 3 (1)
Rb(1)	29 (1)	28 (1)	34 (1)	0 (1)	13 (1)	- 2 (1)
Rb(2)	31 (1)	27 (1)	35 (1)	0	12 (1)	0
Rb(3)	28 (1)	36 (1)	36 (1)	0	11 (1)	0
S(1)	32 (3)	42 (3)	20 (2)	0	3 (2)	0
S(2)	16 (2)	15 (2)	15 (2)	1 (1)	1 (1)	0 (1)
S(3)	18 (2)	17 (2)	18 (2)	0	5 (2)	0
S(4)	19 (2)	16 (2)	16 (2)	0	6 (2)	0
S(5)	17 (2)	19 (2)	16 (2)	0	0 (2)	0
S(6)	17 (2)	18 (2)	16 (2)	0	1 (2)	0
S(7)	21 (2)	12 (2)	22 (2)	-1 (1)	6 (2)	0 (1)
S(8)	23 (3)	33 (3)	23 (3)	0	8 (2)	0
S(9)	22 (3)	98 (6)	29 (3)	0	0 (2)	0
S(10)	21 (2)	30 (3)	26 (3)	0	7 (2)	0
S(11)	23 (2)	28 (2)	28 (3)	-1 (1)	6 (2)	- 4 (1)
S(12)	36 (3)	69 (4)	41 (3)	-23 (2)	-17 (3)	14 (2)

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

Tab. 4 Geometrieparameter der Rb- Cu und Dy-Koordination*Bindungsabstände [\AA]*

Dy(1)-S(2)	2.698 (5) (2x)	Dy(1)-S(3)	2.707 (4) (2x)
Dy(1)-S(4)	2.758 (4) (2x)		
Dy(2)-S(2)	2.759 (4) (2x)	Dy(2)-S(11)	2.782 (6) (2x)
Dy(2)-S(4)	2.966 (5)		
Dy(3)-S(6)	2.687 (5)	Dy(3)-S(5)	2.702 (5)
Dy(3)-S(7)	2.733 (4) (2x)	Dy(3)-S(7)	2.738 (4) (2x)
Dy(4)-S(3)	2.781 (5)	Dy(4)-S(2)	2.787 (4) (2x)
Dy(4)-S(11)	2.796 (5) (2x)	Dy(4)-S(5)	2.799 (6)
Dy(4)-S(12)	3.030 (8) (2x)		
Dy(5)-S(5)	2.759 (4)	Dy(5)-S(6)	2.788 (4)
Dy(5)-S(8)	2.789 (5)	Dy(5)-S(2)	2.792 (5)
Dy(5)-S(10)	2.808 (5)	Dy(5)-S(1)	2.845 (4)
Dy(5)-S(7)	2.874 (5)	Dy(5)-S(9)	3.105 (6)
Cu(1)-S(9)	2.308 (8)	Cu(1)-S(4)	2.367 (6)
Cu(1)-S(2)	2.389 (4) (2x)		
Cu(2)-S(12)	2.208 (10)	Cu(2)-S(5)	2.416 (5)
Cu(2)-S(7)	2.427 (7)	Cu(2)-S(6)	2.436 (5)
Rb(1)-S(3)	3.274 (5)	Rb(1)-S(4)	3.274 (5)

Rb(1)-S(10)	3.366 (6)	Rb(1)-S(8)	3.374 (6)
Rb(1)-S(9)	3.428 (6)	Rb(1)-S(11)	3.492 (6)
Rb(1)-S(1)	3.551 (5)	Rb(1)-S(9)	3.569 (6)
Rb(1)-S(1)	3.845 (6)		
Rb(2)-S(7)	3.279 (5) (2x)	Rb(2)-S(11)	3.375 (6) (2x)
Rb(2)-S(12)	3.483 (6) (2x)	Rb(2)-S(8)	3.528 (7)
Rb(2)-S(12)	3.706 (8) (2x)		
Rb(3)-S(7)	3.260 (5) (2x)	Rb(3)-S(11)	3.383 (6) (2x)
Rb(3)-S(10)	3.452 (7)	Rb(3)-S(12)	3.478 (8) (2x)
Rb(3)-S(12)	3.700 (9) (2x)		
S(8)-S(9)	2.083(9) (2x)	S(11)-S(12)	2.075 (8) (2x)

Bindungswinkel [°]

S(2)-Dy(1)-S(2)	176.60 (10)	S(2)-Dy(1)-S(3)	96.11 (14) (2x)
S(2)-Dy(1)-S(3)	86.38 (14) (2x)	S(3)-Dy(1)-S(3)	86.27 (18)
S(2)-Dy(1)-S(4)	91.02 (14) (2x)	S(2)-Dy(1)-S(4)	86.47 (14) (2x)
S(3)-Dy(1)-S(4)	94.44 (16)	S(3)-Dy(1)-S(4)	177.37(10) (2x)
S(3)-Dy(1)-S(4)	94.43 (16)	S(4)-Dy(1)-S(4)	84.97 (17)
S(2)-Dy(2)-S(2)	90.16 (17)	S(2)-Dy(2)-S(11)	85.51(14)
S(2)-Dy(2)-S(11)	161.16 (16) (2x)	S(2)-Dy(2)-S(11)	85.51(14)
S(11)-Dy(2)-S(11)	92.7 (2)	S(2)-Dy(2)-S(6)	74.84(13) (2x)
S(11)-Dy(2)-S(6)	121.28 (13) (2x)	S(2)-Dy(2)-S(12)	155.68 (17)
S(11)-Dy(2)-S(12)	103.9 (2)	S(11)-Dy(2)-S(12)	42.52(17)
S(6)-Dy(2)-S(12)	81.19 (17)	S(2)-Dy(2)-S(12)	87.5 (2) (2x)
S(2)-Dy(2)-S(12)	155.68 (17)	S(11)-Dy(2)-S(12)	42.52(17)
S(11)-Dy(2)-S(12)	103.9 (2)	S(6)-Dy(2)-S(12)	81.19(17)
S(12)-Dy(2)-S(12)	84.9 (3)	S(2)-Dy(2)-S(4)	81.43(13) (2x)
S(11)-Dy(2)-S(4)	79.80 (14) (2x)	S(6)-Dy(2)-S(4)	146.08 (17)
S(12)-Dy(2)-S(4)	122.01 (14) (2x)		
S(6)-Dy(3)-S(5)	179.40 (10)	S(6)-Dy(3)-S(7)	86.34(14) (2x)
S(5)-Dy(3)-S(7)	93.25 (14) (2x)	S(7)-Dy(3)-S(7)	94.15(18)
S(6)-Dy(3)-S(7)	93.88 (14) (2x)	S(5)-Dy(3)-S(7)	86.52(14) (2x)
S(7)-Dy(3)-S(7)	85.75 (17) (2x)	S(7)-Dy(3)-S(7)	179.74 (4) (2x)
S(7)-Dy(3)-S(7)	94.35 (18)		
S(3)-Dy(4)-S(2)	83.27 (13) (2x)	S(2)-Dy(4)-S(2)	95.05(17)
S(3)-Dy(4)-S(11)	80.79 (15) (2x)	S(2)-Dy(4)-S(11)	84.71(14) (2x)
S(2)-Dy(4)-S(11)	163.98 (16) (2x)	S(11)-Dy(4)-S(11)	91.1 (2)
S(3)-Dy(4)-S(5)	148.79 (18)	S(2)-Dy(4)-S(5)	75.85(13) (2x)
S(11)-Dy(4)-S(5)	119.34 (13) (2x)	S(3)-Dy(4)-S(12)	121.90 (14) (2x)
S(2)-Dy(4)-S(12)	154.52 (17) (2x)	S(2)-Dy(4)-S(12)	85.01(15) (2x)
S(11)-Dy(4)-S(12)	102.07 (19) (2x)	S(11)-Dy(4)-S(12)	41.49(17) (2x)
S(5)-Dy(4)-S(12)	79.49 (17) (2x)	S(12)-Dy(4)-S(12)	84.3 (2)
S(5)-Dy(5)-S(6)	92.59 (17)	S(5)-Dy(5)-S(8)	162.70 (17)
S(6)-Dy(5)-S(8)	83.54 (14)	S(5)-Dy(5)-S(2)	76.40 (14)
S(6)-Dy(5)-S(2)	74.37 (13)	S(8)-Dy(5)-S(2)	118.30 (14)
S(5)-Dy(5)-S(10)	87.07 (14)	S(6)-Dy(5)-S(10)	162.31 (17)
S(8)-Dy(5)-S(10)	91.55 (18)	S(2)-Dy(5)-S(10)	122.51 (14)
S(5)-Dy(5)-S(1)	84.68 (14)	S(6)-Dy(5)-S(1)	154.32 (17)
S(8)-Dy(5)-S(1)	105.98 (17)	S(2)-Dy(5)-S(1)	80.19 (16)
S(10)-Dy(5)-S(1)	43.25 (18)	S(5)-Dy(5)-S(7)	82.86 (14)
S(6)-Dy(5)-S(7)	81.83 (14)	S(8)-Dy(5)-S(7)	79.90 (15)
S(2)-Dy(5)-S(7)	147.40 (16)	S(10)-Dy(5)-S(7)	80.58 (15)

S(1) -Dy(5)-S(7)	122.91	(14)	S(5) -Dy(5)-S(9)	156.05	(17)
S(6) -Dy(5)-S(9)	87.47	(14)	S(8) -Dy(5)-S(9)	40.94	(17)
S(2) -Dy(5)-S(9)	80.58	(15)	S(10)-Dy(5)-S(9)	99.94	(16)
S(1) -Dy(5)-S(9)	84.99	(13)	S(7) -Dy(5)-S(9)	120.76	(14)
S(9)-Cu(1)-S(4)	109.6	(3)	S(9)-Cu(1)-S(2)	108.87	(17) (2x)
S(4)-Cu(1)-S(2)	109.88	(15) (2x)	S(2)-Cu(1)-S(2)	109.8(2)	
S(12)-Cu(2)-S(5)	107.5	(3)	S(12)-Cu(2)-S(7)	112.9(3)	
S(5) -Cu(2)-S(7)	109.33	(19)	S(12)-Cu(2)-S(6)	106.5(2)	
S(5) -Cu(2)-S(6)	111.5	(3)	S(7) -Cu(2)-S(6)	109.20(19)	
S(3) -Rb(1)-S(4)	75.56	(12)	S(3) -Rb(1)-S(10)	144.08	(17)
S(4) -Rb(1)-S(10)	93.90	(12)	S(3) -Rb(1)-S(8)	96.81	(12)
S(4) -Rb(1)-S(8)	146.47	(16)	S(10)-Rb(1)-S(8)	73.03	(14)
S(3) -Rb(1)-S(9)	114.00	(17)	S(4) -Rb(1)-S(9)	69.44	(14)
S(10)-Rb(1)-S(9)	93.07	(13)	S(8) -Rb(1)-S(9)	140.12	(18)
S(3) -Rb(1)-S(11)	64.49	(13)	S(4) -Rb(1)-S(11)	66.00	(13)
S(10)-Rb(1)-S(11)	79.78	(14)	S(8) -Rb(1)-S(11)	81.13	(14)
S(9) -Rb(1)-S(11)	134.13	(13)	S(3) -Rb(1)-S(1)	70.11	(14)
S(4) -Rb(1)-S(1)	108.10	(15)	S(10)-Rb(1)-S(1)	144.58	(17)
S(8) -Rb(1)-S(1)	99.37	(12)	S(9) -Rb(1)-S(1)	70.38	(11)
S(11)-Rb(1)-S(1)	134.26	(14)	S(3) -Rb(1)-S(9)	109.94	(9)
S(4) -Rb(1)-S(9)	174.50	(11)	S(10)-Rb(1)-S(9)	81.55	(13)
S(8) -Rb(1)-S(9)	34.76	(15)	S(9) -Rb(1)-S(9)	107.55	(12)
S(11)-Rb(1)-S(9)	115.88	(15)	S(1) -Rb(1)-S(9)	74.52	(15)
S(3) -Rb(1)-S(1)	173.41	(13)	S(4) -Rb(1)-S(1)	108.90	(9)
S(10)-Rb(1)-S(1)	32.73	(13)	S(8) -Rb(1)-S(1)	76.78	(12)
S(9) -Rb(1)-S(1)	72.44	(15)	S(11)-Rb(1)-S(1)	112.41	(14)
S(1) -Rb(1)-S(1)	112.12	(11)	S(9) -Rb(1)-S(1)	65.61	(10)
S(7) -Rb(2)-S(7)	75.22	(15)	S(7) -Rb(2)-S(11)	95.34	(12) (2x)
S(7) -Rb(2)-S(11)	144.62	(16) (2x)	S(11)-Rb(2)-S(11)	72.56	(17)
S(7) -Rb(2)-S(12)	111.4	(2)	S(7) -Rb(2)-S(12)	69.63	(15) (2x)
S(11)-Rb(2)-S(12)	143.09	(19) (2x)	S(11)-Rb(2)-S(12)	96.25	(18) (2x)
S(7) -Rb(2)-S(12)	111.4	(2)	S(12)-Rb(2)-S(12)	71.4	(2)
S(7) -Rb(2)-S(8)	64.47	(13) (2x)	S(11)-Rb(2)-S(8)	80.59	(14) (2x)
S(12)-Rb(2)-S(8)	133.38	(13) (2x)	S(7) -Rb(2)-S(12)	174.79	(17) (2x)
S(7) -Rb(2)-S(12)	109.05	(13) (2x)	S(11)-Rb(2)-S(12)	79.45	(17) (2x)
S(11)-Rb(2)-S(12)	33.67	(14) (2x)	S(12)-Rb(2)-S(12)	73.3	(3) (2x)
S(12)-Rb(2)-S(12)	110.69	(14) (2x)	S(8)-Rb(2)-S(12)	114.27	(15) (2x)
S(12)-Rb(2)-S(12)	66.5	(2)			
S(7) -Rb(3)-S(7)	76.06	(15)	S(7) -Rb(3)-S(11)	146.06	(17) (2x)
S(7) -Rb(3)-S(11)	95.54	(12) (2x)	S(11)-Rb(3)-S(11)	73.02	(16)
S(7) -Rb(3)-S(10)	66.32	(13) (2x)	S(11)-Rb(3)-S(10)	80.12	(14) (2x)
S(7) -Rb(3)-S(12)	110.90	(19) (2x)	S(7) -Rb(3)-S(12)	69.91	(16) (2x)
S(11)-Rb(3)-S(12)	96.19	(15) (2x)	S(11)-Rb(3)-S(12)	141.64	(19) (2x)
S(10)-Rb(3)-S(12)	135.40	(15) (2x)	S(12)-Rb(3)-S(12)	69.27	(17)
S(7) -Rb(3)-S(12)	174.01	(13) (2x)	S(7) -Rb(3)-S(12)	109.64	(10) (2x)
S(11)-Rb(3)-S(12)	33.70	(14) (2x)	S(11)-Rb(3)-S(12)	78.69	(14) (2x)
S(10)-Rb(3)-S(12)	113.79	(16) (2x)	S(12)-Rb(3)-S(12)	73.5	(2) (2x)
S(12)-Rb(3)-S(12)	108.83	(18) (2x)	S(12)-Rb(3)-S(12)	64.60	(17)

10. Literaturverzeichnis

- [1] J. A. Beswick, D. J. Pedder, J. C. Lewis, F. W. Ainger, *New Optical Materials*, Proc. Spie. Int. Soc. Opt. Eng. **400** (1983) 12.
- [2] H. W. Schock, H. Kerber, *Z. Kristallogr. Suppl.* **16** (1999) 23.
- [3] B. A. Kolesov, I. G. Vasilyeva, *Mat. Res. Bull.* **27** (1992) 775.
- [4] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, T. R. Halbert, W.-H. Pan, E. I. Stiefel, *J. Catal.* **86** (1984) 226.
- [5] W. L. Bowen, L. H. Burnette, D. L. DeMuth, *J. Elektrochem. Soc.* **136** (1989) 1614.
- [6] D. W. Murphy, F. A. Trumbore, *J. Elektrochem. Soc.* **123** (1976) 960.
- [7] K. Borkowsky, J. Pyzyluski, *J. Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 381.
- [8] a) P. Monceau (Ed.), *Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Compounds*, Reidel, Dordrecht (Niederlande), Band 1 und 2, 1985; b) J. Rouxel (Ed.), *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, Reidel, Dordrecht (Niederlande), 1986; c) H. Kamimura (Ed.), *Theoretical Aspects of Band Structures and Electronic Properties of Pseudo-One-Dimensional Solids*, Reidel, Dordrecht (Niederlande), 1985.
- [9] a) V. V. Yampolàkaya, V. V. Serebrennikov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **17** (1972) 1771; b) C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **39A** (1984) 190; c) K. K. Palkina, S. I. Maksimova, N. T. Chibiskova, T. B. Kuvshinova, A. N. Volodina, *Inorg. Mater. Engl. Tr.* **20** (1984) 1557; d) A. N. Volodina, T. B. Koubchinova, S. I. Maximova, E. N.

- Mouraviev, C. A. Niazov, N. I. Tchibiskova, *Zh. Neorg. Khim* **32** (1987) 2899;
- e) B. Le Rolland, P. Molinié; C. R. Colombet, *Acad. Sci. Paris Série II* **310** (1990) 1201; f) B Le Rolland, P. McMillan, P. Molinié, C. R. Colombet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 715; g) K. K. Palkina, T. B. Kuvshinova, S. I. Maksimova, N. T. Chibiskova; T. A. Tirpolskaya, *Inorg. Mater Enl. Tr.* **25** (1989) 1555; h) Z. L. Huang, C. Victoria, M. J. Pilippe. *J. Rare Earth* **17** (1999) 6; i) Z. L. Huang, *Rare Earth* **16** (1998) 167; j) Z. L. Huang, V. B. Cajipe, B. Le Rolland, P. Colombet, W. J. Schnipper, G. Blasse, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **29** (1992) 1133.
- [10] a) W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **241** (1939) 281; b) F. Feher, H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273** (1953) 144; c) P. Böttcher in J. J. Zuckermann, H. P. Hagen, *Inorganic Reactions and Methods*, Vol. 5, VCH, New York (1991) 324.
- [11] W. L. Jolly, *Progr. Inorg. Chem.* **1** (1959) 235; P. P. Edwards, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **25** (1982) 135.
- [12] Stoe & Cie, REDU4, *Data Reduction Programm*, Version 7.03, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany, 1992.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXL97 and SHELXS97, *Programm for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland, 1997.
- [14] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Phys.* **12** (1931) 593.
- [15] G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy*, Springer Verlag, New York, 1969.
- [16] a) R. R. Clément, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6998; b) R. R. Clément, J. J. Girerd, I. Morgenstern-Badarau, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2852.
- [17] I. Langadic, P. G. Lacroix, R. Clément, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2004.
- [18] A. Le Mehaute, G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 1191.
- [19] R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrad, A. Louisly, J. Rouxel, *J. Inorg. Chem.* **18** (1979) 1814.
- [20] W. Brockner, R. Becker, *Z. Naturforsch.* **42A** (1987) 511.
- [21] a) R. Becker, W. Brockner, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **42A** (1987) 1309; b) R. Becker, Ph. D. thesis, Technische Universität Clausthal, Clausthal- Zellerfeld, Deutschland, 1988.

-
- [22] P. Toffoli, J. C. Rouland, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst.* **C41** (1985) 645.
- [23] H. J. Chen, P. Dorhout, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5705.
- [24] C. Gieck, W. Tremel, *Chem.-Eur. J.* **8** (2002) 2980.
- [25] R. F. Hess, K. D. Abney, J. L. Burris, H. D. Hochheimer, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2851.
- [26] W. Carillo-Cabrera, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 557.
- [27] J. H. Chen, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 5705.
- [28] K. Chondroudis, T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 840.
- [29] J. H. Chen, P. K. Dorhout, J. E. Ostenson, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 5627.
- [30] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem. Com.* **1** (1998) 55.
- [31] K. Chondroudis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 3792.
- [32] G. Gauthier, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 2332.
- [33] G. Gauthier, S. Jobic, V. Danaire, R. Brec, M. Evain, *Acta Cryst.* **C56** (2000) e117.
- [34] J. Aitken, K. Chondroudis, V. G. Young, Jr., M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 1525.
- [35] C. R. Evenson IV, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2875.
- [36] C. R. Evenson IV, P. K. Dorhout, *Inorg. Chem.* **40** (2001) 2884.
- [37] E.-Y. Goh, E.-J. Kim, S.-J. Kim, *J. Solid State Chem.* **160** (2001) 195.
- [38] J. Aitken, M. Evain, L. Iordanidis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 180.
- [39] T. Schleid, I. Hartenbach, T. Komm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 7.
- [40] G. Gauthier, M. Evain, S. Jobic, R. Brec, *Solid State Sciences* **4** (2002) 1361.
- [41] W. Brockner, U. Pätzmann, *Z. Naturforsch.* **A24** (1987) 513.
- [42] M. G. Kanatzidis, *Curr. Op. Solid. State & Mat. Sci* **2** (1997) 139.
- [43] G. Dittmar, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **B29** (1974) 312 und zitierte Literatur.
- [44] M. S. Whittingham, A. J. Jacobsen, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, Inc. London (1982) 267.
- [45] R. Diehl, C.-D. Carpentier, *Acta Cryst.* **B34** (1978) 1097.
- [46] S. Sörens, A. Mewis, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, B. D. Mosel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 429.

-
- [47] W. Klee, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **B33** (1978) 829.
- [48] T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **5** (1993) 1061.
- [49] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [50] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [51] M. G. Kanatzidis, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **93-94** (1994) 159.
- [52] V. Derstroff, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gütlich, W. Tremel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1346.
- [53] A. Müller, N. Moham, P. Cristophliemk, I. Tossidis, M. Dräger, *Spectrochim. Acta, Part A* **29** (1973) 1345.
- [54] G. H. Dieke, *Spectra and Energie Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, 1968.
- [55] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 343.
- [56] J. B. Gruber, M. E. Hills, M. D. Seitzer, S. B. Stevens, C. A. Morrison, G. A. Turner, M. R. Kokta, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 8183.
- [57] J. B. Gruber, B. Zandi, M. Seltzer, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 7506.
- [58] K. Lim, P. Babu, S. Lee, V. Pham, D. S. Hamilton, *J. Lumin.* **102-103** (2003) 737.
- [59] K. Mitchell, J. A. Ibers, *Chem. Rev.* **102** (2002) 1929.
- [60] W. Krönert, K. Plieth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336** (1965) 207.
- [61] E. J. Wu, M. A. Pell, J. A. Ibers, *J. Alloys Comp* **255** (1997) 106.
- [62] J. A. Cody, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 3836.
- [63] K. S. Choi, R. Patschke, S. J. L. Billinge, M. J. Waner, M. Dantus, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 10706.
- [64] A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **9** (1997) 387.
- [65] K. Mitchell, C. L. Haynes, A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 1199.
- [66] M. F. Mansuetto, P. M. Keane, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **101** (1992) 257.
- [67] J. A. Cody, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 3165.
- [68] P. Wu, A. E. Christuk, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **110** (1994) 337.
- [69] L. Solymar, D. Walsh, *Electrical Properties of Materials*, 6th ed.; Oxford

-
- University Press: New York, 1998.
- [70] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature (London)* **386** (1997) 143.
- [71] Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *Adv. Mater.* **11** (1999) 223.
- [72] R. Patschke, J. Heising, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **10** (1998) 695.
- [73] R. Patschke, P. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 2293.
- [74] R. Patschke, P. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **8** (1998) 2587.
- [75] R. Patschke, P. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 6562.
- [76] F. Q. Huang, W. Choe, S. Lee, J. S. Chu, *Chem. Mater.* **10** (1998) 1320.
- [77] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **160** (2001) 409.
- [78] A. C. Sutorik, J. Albritton-Thomas, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **8** (1996) 751.
- [79] A. C. Sutorik, J. Albritton-Thomas, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 7706.
- [80] Y. Klawitter, W. Bensch, C. Näther, I. Jeß, *Solid State Sciences* **1** (1999) 421.
- [81] W. Bensch, P. Dürichen, *Chem. Ber.* **129** (1996) 1489.
- [82] P. Stoll, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 1999.
- [83] J. Yao, B. Deng, D. E. Ellis, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **176** (2003) 5.
- [84] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **151** (2000) 317.
- [85] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **158** (2001) 299.
- [86] I. Ijjaali, J. A. Ibers, *J. Alloys Comp.* **353** (2003) 124.
- [87] P. Lauxmann, T. Schleid, *Z. Naturforsch.* **B56** (2001) 1149.
- [88] B. K. Norling, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1488.
- [89] H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth* **24** (1974) 669.
- [90] W. Bronger, O. Günther, *J. Less-Common Met.* **27** (1972) 73.
- [91] J. Huster, W. Bronger, *Z. Naturforsch.* **B29** (1974) 594.
- [92] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430** (1977) 199.
- [93] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443** (1978) 201.
- [94] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6202.

-
- [95] Y. Klawitter, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, 2000.
- [96] P. Stoll, persönliche Mitteilung.
- [97] P. Stoll, P. Dürichen, C. Näther, W. Bensch, *Z. anorg. Allg. Chem.* **624** (1998) 1807.
- [98] J. Yao, B. Deng, D. E. Ellis, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **176** (2003) 5.
- [99] A. L. Spek, *PLATON for Windows*, Niederlande, Utrecht-Universität, 2003.
- [100] S.-H. Byeon, K. Park, M. Itoh, *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 430.
- [101] K. Tezuka, Y. Hinatsu, N. M. Masaki, M. Saeki, *J. Solid State Chem.* **138** (1998) 342.
- [102] T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, K. Kawamura, *Chem Mater.* **14** (2002) 3930.
- [103] A. Meerschaut, A. Lafond, V. Meigen, C. Deudon, *J. Solid State Chem.* **162** (2001) 182.
- [104] L. Cario, C. Deudon, A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **136** (1998) 46.
- [105] C. Deudon, A. Meerschaut, L. Cario, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **120** (1995) 164.
- [106] C. Boyer-Candalen, C. Deudon, A. Meerschaut, *J. Solid State Chem.* **152** (2000) 554.
- [107] J. A. Cody, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 406.
- [108] a) P. C. Donohoe, W. Jeitschko; *Mat. Res. Bull.* **9** (1974) 1333; b) W. Jeitschko, P. C. Donohoe, *Acta. Cryst.* **31** (1975) 1890; c) T. G. Cherkasova, V. V. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Khim.* **22** (1977) 2711; d) T. G. Cherkasova, V. V. Serebrennikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **14** (1978) 779; e) T. G. Cherkasova, V. V. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Khim.* **23** (1978) 2949.
- [109] A. Mar, J. A. Ibers, *Acta Cryst.* **C48** (1992) 771.
- [110] T. V. Kazarbina, Y. u. M. Maksimov, V. V. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Kim.* **26** (1981) 1987.
- [111] C. Boyer-Candalen, J. Derouet, P. Porcher, Y. Moelo, A. Meerschaut, *J. Solid State Chem.* **165** (2002) 228.
- [112] S. Jaulmes, M. Joulien-Pouzol, *Acta. Cryst.* **B33** (1977) 1191.