

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Kristallstrukturen und Eigenschaften
neuer Thio- und Selenostannate
und
der Hochdruck-Supraleiter
 GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8**

Regina Pocha

aus
Ratingen

2004

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Dirk Johrendt betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 02.12.2004

Dissertation eingereicht am 02.12.2004

- | | |
|---------------|-----------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. D. Johrendt |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. W. Schnick |

Mündliche Prüfung am 21.12.2004

Publikationen

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile des Inhalts der vorliegenden Arbeit bereits veröffentlicht.

R. Pocha, S. Hopf und D. Johrendt

Neue ternäre Zinn- und Titanselenide: $\text{Ba}_7\text{Sn}_3\text{Se}_{13}$ und Ba_3TiSe_5

Z. Kristallogr. Supplement Issue **2000**, 17, 182.

R. Pocha, D. Johrendt, R. Pöttgen

Electronic and structural instabilities in GaV_4S_8 and GaMo_4S_8

Chem. Mater. **2000**, 12, 2882.

R. Pocha and D. Johrendt

Europiumthiosilicate at 100 K

Acta Crystallogr. **2001**, E57, i57.

R. Pocha and D. Johrendt

Die Kristallstrukturen der Europium-Thiostannate Eu_2SnS_4 und Eu_2SnS_5

Z. Kristallogr. Supplement Issue **2002**, 19, 118.

R. Pocha, M. Tampier, R.-D. Hoffmann, B. D. Mosel, R. Pöttgen, D. Johrendt

Crystal Structures and Properties of the Thiostannates Eu_2SnS_4 and Sr_2SnS_4 and the Seleno-germanate $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 1379.

R. Pocha and D. Johrendt

Crystal Structures of $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ and $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ and the Oxidation State of Tin in an Unusual Geometry

Inorg. Chem. **2004**, *43*, 6830.

M. M. Abd-Elmeguid, B. Ni, D. I. Khomskii, R. Pocha, D. Johrendt, X. Wang and K. Syassen

Transition from Mott Insulator to Superconductor in GaNb_4Se_8 and GaTa_4Se_8 under High Pressure

Phys. Rev. Lett. **2004**, *93*, 126403.

R. Pocha and D. Johrendt

The First Palladium Tin Selenide: $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9.85}$

Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, *630*, 2468.

R. Pocha, D. Johrendt, M. M. Abd-Elmeguid, B. Ni

Crystal Structures, Electronic Properties and Pressure Induced Superconductivity of the Tetrahedral Cluster Compounds GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 and GaTa_4Se_8

J. Am. Chem. Soc. **2005**, *127*, 8732.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Arbeitsmethoden	5
2.1	Darstellung der Präparate	5
2.2	Röntgenographische Methoden	6
2.2.1	Röntgenstrukturanalyse	7
2.2.2	Kristallstrukturbestimmung unter Hochdruckbedingungen	9
2.3	Magnetische Messungen	12
2.4	Mößbauer-Spektroskopie	15
2.5	Elektrische Widerstandsmessungen bei Normaldruck	15
2.6	Elektrische Widerstandsmessungen unter Hochdruckbedingungen	17
2.7	Raman-Spektroskopie	18
3	Varianten des Strontiumthioermanat-Typs	19
3.1	Eu_2SiS_4	21
3.2	Sr_2SnS_4 und Eu_2SnS_4	29
3.2.1	Synthese und Strukturbestimmung	29
3.2.2	Magnetische Suszeptibilität	39
3.2.3	^{151}Eu - und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie	41
3.3	Ba_3TiSe_5	44
4	Quaternäre Selenostannate mit Münzmetallen	49
4.1	$\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$	50
4.2	$\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{A}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ mit $A = \text{Sr}, \text{Eu}$	58
4.2.1	Synthese und Strukturbestimmung	58
4.2.2	Magnetische Suszeptibilität	70
4.3	^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie	71

5	$\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9,85}$	74
5.1	Synthese und Strukturbestimmung	74
5.2	Elektrischer Widerstand	81
5.3	Magnetische Suszeptibilität	82
5.4	^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie	83
6	Seleno- und Thiostannate mit Di- oder Trichalkogenid-Einheiten	84
6.1	$\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$	84
6.1.1	Synthese und Strukturbestimmung	84
6.1.2	^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie	96
6.2	$\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$	97
6.2.1	Synthese und Strukturbestimmung	97
6.2.2	Magnetische Suszeptibilität	106
7	Hochdruck-Supraleiter mit GaMo_4S_8 -Struktur	107
7.1	GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8	111
7.1.1	Elektrischer Widerstand bei Normaldruck	111
7.1.2	Magnetische Suszeptibilität	115
7.1.3	Elektrischer Widerstand unter Hochdruckbedingungen	118
7.1.4	Einkristallstrukturbestimmungen bei Normal- und Hochdruckbedingungen	122
7.1.5	Hochdruck-Raman-Spektroskopie	127
7.2	Diskussion	128
8	Zusammenfassung	130
9	Pulverdiffraktogramme	134
10	Literaturverzeichnis	153

1 Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich das Forschungsgebiet der Festkörperchemie erheblich verbreitert. Waren zunächst neben der Festkörpersynthese die Strukturbestimmungsmethoden dominierende Themen, konzentriert sich das Interesse nun auch auf die Untersuchung physikalischer Eigenschaften neuer Verbindungen mit dem Ziel, grundlegende Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur, der chemischen Bindung und den physikalischen Eigenschaften dieser Feststoffe zu ermitteln. Dies ist wichtig, damit unter anderem auch mögliche Anwendungsgebiete dieser Verbindungen schneller erkannt werden können. Interessante elektronische Eigenschaften sind z. B. Supraleitung und weitere durch Korrelationseffekte bestimmte Phänomene wie Magnetismus oder Metall-Isolator-Übergänge. Zudem sind strukturelle Instabilitäten, Phasenumwandlungen und symmetriebedingte Eigenschaften wie der nichtlineare optische Effekt oder Ferroelektrizität von Interesse.

Chalkogenide stellen eine der größten Verbindungsklassen der Festkörperchemie dar, da Schwefel und seine Homologen mit praktisch allen Metallen reagieren und so eine Vielzahl von unterschiedlichsten Kristallstrukturen bilden. Im Gegensatz zu den vorwiegend ionisch aufgebauten Oxiden reicht der Bindungscharakter der Sulfide, Selenide und Telluride von ionischen über kovalente bis zu metallischen Bindungen. Chalkogenide zeichnen sich also nicht nur durch ihre reiche Kristallchemie aus, sondern sie weisen durch ihre variablen Bindungsverhältnisse auch ein außerordentlich breites Eigenschaftsspektrum auf.

Die Strukturchemie der Thiostannate begann etwa 1965 mit den silicatananalogen Verbindungen Mg_2SnS_4 und Ca_2SnS_4 , die in der Olivinstruktur kristallisieren^[1]. Bereits zehn Jahre später fassten *Olivier-Fourcade et al.*^[2] Strukturen von mehr als hundert ternären und quaternären Thioverbindungen der 14. Gruppe zusammen, die Metalle aus praktisch allen Gruppen des Periodensystems enthielten. Dabei variieren die Darstellungsmethoden von der Synthese aus binären Sulfiden über Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen bis zum nukleophilen Abbau in Alkalipolysulfidlösungen^[3] bzw. Synthesen in Alkalipolychalkogenidschmelzen^[4].

Die Strukturen der ternären und quaternären Thio- bzw. Selenostannate sind durch isolierte oder verknüpfte SnX_4 -Tetraeder ($X = \text{S}, \text{Se}$) charakterisiert, die durch elektropositive Übergangsmetall- und / oder Hauptgruppenmetallkationen separiert werden. Trotz dieses einfachen Strukturmotivs ist die Kristallchemie der Thiostannate und ihrer homologen Verbindungen vielfältig und es sind zahlreiche Kristallstrukturen bekannt, die sich durch unterschiedliches Anordnen und Verknüpfen der SnX_4 -Tetraeder aufbauen^[5,6,7].

Neben den einfachen monomeren SnX_4^{4-} -Tetraedern der Orthoverbindungen A_2SnX_4 (A = zweiwertiges Metall)^[8,9] sind auch dimere Anionen wie $\text{Sn}_2\text{S}_7^{6-}$ (eckenverknüpfte Tetraeder) und $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ (kantenverknüpfte Tetraeder) bekannt^[10,11,12,13,14,15]. Eckenverknüpfte Tetraeder treten auch bei den Metaverbindungen mit ${}_{\infty}[\text{SnS}_2\text{S}_{2/2}]^{2-}$ -Ketten, wie z. B. in Na_2SnS_3 ^[16], Na_2SnSe_3 ^[17,18] und BaSnS_3 ^[19] auf. Oligomere Anionen wie das adamantanartige $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ sind ebenfalls bekannt^[20]. Fast alle bekannten Verbindungen mit tetraedrischer Chalkogenkoordination sind elektrovalent aufgebaut und enthalten Sn^{4+} . Zinn bevorzugt zwar die vierwertige Oxidationsstufe, daneben existieren jedoch auch gemischtvalente Verbindungen wie $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{S}_8$ ^[21] und $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{Se}_8$ ^[22].

Verbindungen mit Thioanionen der 14. Gruppe sind intensiv mit Alkalimetallen als unedle Komponenten erforscht worden, vorwiegend mit dem Ziel, die Existenz und Strukturen von neuen komplexen Anionen zu untersuchen. Diese sind mit großen, leicht polarisierbaren Kationen besonders leicht zu stabilisieren. Im Gegensatz dazu ist der ionische Beitrag zur Gitterenergie bei den kleineren und höher geladenen Erdalkalikationen um den Faktor 2-3 größer. Deswegen bestimmt der Koordinationsanspruch der Erdalkalimetalle die Strukturen und besonders auch die physikalischen Eigenschaften in wesentlich stärkerem Maße als das bei den Alkalimetallen der Fall ist. Allerdings ist die Kristallchemie der Erdalkalithiostannate und ihrer Homologen weitaus weniger erforscht, weiterhin ist über die physikalischen Eigenschaften bisher nur wenig bekannt.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Kristallchemie der Thiostannate und homologer Chalkogenide mit Erdalkalimetallen oder Europium zu erweitern, wobei die Strukturen an Einkristallen bestimmt werden sollten. Ein Ausgangspunkt ergab sich aus den interessanten physikalischen Eigenschaften des Thiogermanates Eu_2GeS_4 , das bei Raumtemperatur in einer ferroelektrischen Struktur kristallisiert und sich bei 62 °C in die paraelektrische Phase umwandelt. Entsprechende einfach aufgebaute Thiostannate waren bisher strukturell noch nicht charakterisiert und es schien aussichtsreich, den Austausch des Germaniums durch Zinn und auch durch Silicium oder tetraedrisch koordiniertes Titan in dieser Verbindungsklasse näher zu untersuchen.

Thiostannate mit den noch kleineren Übergangsmetallionen bevorzugen Chalkopyrit-analoge Strukturmuster^[23]. Diese können durch den teilweisen Einbau von Erdalkalikationen mit wesentlich größerem Raumbedarf nicht mehr entstehen. Es war damit zu erwarten, dass quaternäre Thiostannate mit Erdalkali- und Übergangsmetallen neue, bisher unbekannte Struktur motive zeigen. Um die Strukturchemie der Thiostannate auch in diesem Sinne zu erweitern, wurden in dieser Arbeit die Münzmetalle Kupfer und Silber eingesetzt und auch Versuche mit dem Edelmetall Palladium durchgeführt.

Während die Strukturen der Thioverbindungen mit Elementen der 14. und 13. Gruppe stark von den tetraedrischen Anionen geprägt sind, werden die elektronischen und magnetischen Eigenschaften hauptsächlich von den Metallkomponenten bestimmt. Besonders hinsichtlich magnetischer Phänomene bieten sich dann Europium oder auch andere $4f$ -Elemente an, weiterhin zeigen insbesondere Verbindungen mit elektronenärmeren Nebengruppenelementen häufig interessante elektronische Eigenschaften. Ebenfalls tetraedrische Thioanionen liegen in den Verbindungen mit GaMo_4S_8 -Struktur^[24] vor. Die Kationen bestehen aber in dieser Betrachtungsweise formal aus heterokubananalogen $\text{Mo}_4\text{S}_4^{5+}$ -Würfeln mit tetraedrischen Mo_4 -Clustern. Die Vanadium-Verbindungen mit GaMo_4S_8 -Struktur wurden bereits in der Diplomarbeit untersucht. Die tetraedrischen V_4 -Cluster führen zu außergewöhnlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften und zu strukturellen Instabilitäten bei tiefen Temperaturen^[25]. Im Rahmen dieser Dissertation sollten die Strukturen und die elektronischen Eigenschaften der homologen Niob- und Tantalverbindungen eingehend untersucht werden. Dabei stand zunächst die Frage im Vordergrund, inwiefern diese Verbindungen metallischen oder halbleitenden Charakter haben oder ob sie in dem von Korrelationseffekten bestimmten Grenzbereich zwischen diesen Eigenschaften einzuordnen sind. Während der Untersuchungen entwickelte sich eine intensive Zusammenarbeit mit dem II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln, so dass ein Teil der Messungen in Kooperation durchgeführt wurde.

2 Arbeitsmethoden

2.1 Darstellung der Präparate

Zur Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen ternären und quaternären Verbindungen wurden folgende Elemente verwendet. Die Bezugsquellen der verwendeten Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 2-1 angegeben.

Tabelle 2-1: Herkunft und Reinheit der verwendeten kommerziellen Chemikalien.

Element	Gehalt (%)	Beschaffenheit	Hersteller
Barium	> 99.7	Stücke	Ventron
Europium	99.9	Stücke	Alfa Aesar
Gallium	99.999	Stücke	Alfa Aesar
Kupfer	99.95	Pulver	ChemPur
Niob	99.99	Pulver	Alfa Aesar
Palladium	99.95	Pulver	Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG
Schwefel	99.999	Schuppen	ChemPur
Selen	99.999	Stücke	Alfa Aesar
Silber	99.9	Draht	ChemPur
Silicium	99.999	Stücke	ChemPur
Strontium	> 99	Stücke	Ventron
Tantal	99.98	Pulver	Alfa Aesar
Tellur	99.9985	Pulver	Alfa Aesar
Titan	99.5	Pulver	Alfa Aesar
Vanadium	99.5	Pulver	Alfa Aesar
Zinn	99.99	Stücke	Alfa Aesar

Die Erdalkalimetalle wurden vor der Verwendung im Hochvakuum destilliert. Die Lagerung der Elemente erfolgte mit Ausnahme von Gallium, Kupfer, Niob, Schwefel, Silicium und Tantal unter Argonatmosphäre in Schlenkrohren. Alle Arbeiten mit den Erdalkalimetallen und Europium wurden in einem Argon-Handschuhkasten durchgeführt.

Die Synthese der Präparate erfolgte entweder durch Erhitzen der Elementgemenge in entsprechenden Molverhältnissen oder der binären Sulfide bzw. Selenide des A-Elements ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) mit SnS bzw. SnSe unter Argonatmosphäre. Im Falle der Europiumverbindungen erfolgte eine Vorreaktion des Zinns mit den metallischen Komponenten, um eine zu starke exotherme Reaktion zu vermeiden. Die Gesamteinwaagen betragen zwischen 500 mg und 700 mg. Als Reaktionsgefäße wurden Korundfingertiegel verwendet, die auch bei höheren Temperaturen keine sichtbare Reaktion mit den eingesetzten Komponenten zeigten. Die gefüllten Tiegel wurden unter Argonatmosphäre in Quarz-

glasampullen eingeschmolzen und in schrägstehenden, widerstandsbeheizten Röhrenöfen erhitzt. Die Temperatur der Öfen wurde mit Pt/PtRh-Thermoelementen gemessen und mit programmierbaren Reglern der Firmen WEST oder EUROTHERM gesteuert. Um ein Zerspringen der Ampullen bei der exothermen Bildung binärer Sulfide und Selenide zu vermeiden, wurden die Proben mit einer Heizrate von 30 °C/h auf die entsprechende Endtemperatur erwärmt. Die Temperaturen für die Vorreaktion betragen zwischen 600 °C und 1000 °C. Anschließend wurden die Präparate grob zerkleinert und erneut in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Röntgenhomogene Pulverpräparate konnten durch mehrmaliges Tempern bei Temperaturen von 650 °C bis 1150 °C erhalten werden, wobei die Reaktionsprodukte zwischendurch in einem Achatmörser homogenisiert wurden.

Sowohl bei den Vorreaktionen als auch beim Tempern konnten keine Abdampfverluste der Elemente festgestellt werden. BaS und SrS wurden durch Umsetzung von BaCO₃ und SrCO₃ im H₂S-Strom erzeugt. BaSe und SrSe wurden nach dem Verfahren von Berzelius^[26] durch Reduktion von BaSeO₃ und SrSeO₃ im NH₃-Strom dargestellt.

Die so erhaltenen meist röntgenreinen Präparate fielen als Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit weitgehend unempfindlich sind. Zur Strukturbestimmung konnten geeignete Einkristalle direkt aus den Pulverpräparaten ausgelesen werden; dazu wurden Individuen mit möglichst glatten Bruchkanten ausgewählt.

2.2 Röntgenographische Methoden

Zur röntgenographischen Phasenanalyse der Pulverpräparate wurden Pulverdiffraktogramme mit einem rechnergesteuerten Pulverdiffraktometer HUBER G600 (Durchstrahltechnik, CuK_{α1}-Strahlung, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, Quarzmonochromator, Si als externer Standard) mit GUINIER-Geometrie oder mit dem Pulverdiffraktometer STADI P (Durchstrahltechnik, CuK_{α1}-Strahlung, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$, Ge(111)-Monochromator, Si als externer Standard) mit DEBYE-SCHERRER-Geometrie angefertigt. Auf diese Weise wurden die verschiedenen Phasen identifiziert, auf ihre Reinheit überprüft und Gitterparameter bestimmt.

Einkristalle zur Strukturbestimmung wurden mit Hilfe eines Stereomikroskops aus den Pulvern ausgelesen. Diese Kristalle wurden mit Schliff fett oder Zweikomponentenkleber in Markröhrchen eingeklebt. Anschließend wurden die Markröhrchen abgeschmolzen und mit Wachs auf einem Goniometerkopf befestigt.

Für die Einkristalluntersuchungen standen WEISSENBERG-Kammern (HUBER, CuK_α -Strahlung, Ni-Filter, mit und ohne Verstärkerfolie) und BUERGER-Präzessions-Goniometer (MoK_α -Strahlung, Zr-Filter, mit und ohne Verstärkerfolie) zur Verfügung. Die Aufnahmen wurden entweder mit konventioneller Filmtechnik erstellt oder auf einer Image-Folie (Image-Plate BAS-MS) aufgenommen und mit einem Scanner (FUJIFILM BAS-1800) ausgelesen.

Zur Kühlung bei Tieftemperaturmessungen wurde ein aus flüssigem Stickstoff erzeugter Kaltgasstrom verwendet. Die Regelung erfolgte durch eine im Arbeitskreis selbst gebaute Apparatur mit einer Genauigkeit von $\pm 5^\circ \text{C}$.

Die den Strukturrechnungen zugrunde liegenden Intensitätsmessungen wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer AED2 der Fa. STOE (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω/θ -Scan), einem IPDS Flächenzähler STOE IPDS1 sowie einem Kappa-CCD der Firma NONIUS durchgeführt (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Absorptionseffekte wurden teilweise durch ψ -Scans (Intensitätsmessung ausgesuchter Reflexe bei verschiedenen azimutalen Stellungen) korrigiert, oder es erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur (Messung des senkrechten Abstandes der Begrenzungsflächen zu einem gewählten Mittelpunkt im Kristall) mit dem Programm X-RED^[27], wobei die Indizierung der Kristallflächen mit einer CCD-Kamera und dem Programm FACEIT-Video^[28] durchgeführt wurde. Die Optimierung der Kristallflächen erfolgte mit dem Programm X-SHAPE^[29].

2.2.1 Röntgenstrukturanalyse

Die zur Strukturbestimmung mit Einkristalldaten erforderlichen Rechnungen erfolgten auf einer VAX 2300-Workstation bzw. auf einem PC unter Verwendung des Programmsystems SHELXL 97^[30]. Die auf den Diffraktometern gemessenen Reflexintensitäten wurden einer Untergrund-, Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen.

Vor der Datenreduktion wurde eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) oder eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die so korrigierten Datensätze wurden mit dem Programm SHELXS 97^[31] bzw. X-RED^[27] zu einem Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden zusammengefasst.

Bei der Verfeinerung fanden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente Verwendung. Die freien Lageparameter wurden mittels least-squares Verfeinerungszyklen optimiert. Die Verfeinerung

erfolgte zunächst mit isotropen Auslenkungsparametern, die anschließend anisotrop aufgespalten wurden:

$$\begin{aligned} \text{isotrop:} \quad T &= e^{-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \\ \text{anisotrop:} \quad T &= e^{-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots)} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Aus den anisotropen Auslenkungsparametern berechnen sich die äquivalenten Auslenkungsparameter (U_{eq} -Werte) als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors gemäß^[32]:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Die mittleren Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden werden durch den konventionellen R -Wert R_1 (ungewichtet)

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \|F_o(hkl) - F_c(hkl)\|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

bzw. den nach

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP} \\ P &= \frac{\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2}{3} \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

gewichteten R -Wert wR_2

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) [F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)]^2}{\sum_{hkl} w(hkl) [F_o^2(hkl)]^2}} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

w	Wichtungsschema
F_o	beobachteter Strukturfaktor
F_c	berechneter Strukturfaktor
F_o^2	beobachtetes Strukturfaktorquadrat
F_c^2	berechnetes Strukturfaktorquadrat

angegeben.

Der konventionelle R_1 -Wert in den Tabellen der Strukturdaten wurde nur durch Reflexe ermittelt, die der Bedingung $|F_o^2| \geq 4\sigma(F_o^2)$ gehorchen, während der gewichtete wR_2 -Wert mit allen Daten bestimmt wurde.

Die Gitterparameter wurden auf den Einkristalldiffraktometern bestimmt, oder bei phasenreinen Präparaten aus den Pulveraufnahmen ermittelt und mit den Programmen U-FIT^[33] oder POWDERCELL^[34] verfeinert. Um die Pulverdiffraktogramme richtig zu indizieren, wurden anhand der Einkristalldaten die Pulverdiffraktogramme mit den Programmen POWDERCELL^[34] oder WINXPOW^[35] simuliert. Danach wurden die Lagen und die Intensitäten der Reflexe des gemessenen und des berechneten Diffraktogramms miteinander verglichen, wodurch eine korrekte Indizierung der Reflexe möglich wurde. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND^[36] erstellt.

2.2.2 Kristallstrukturbestimmung unter Hochdruckbedingungen

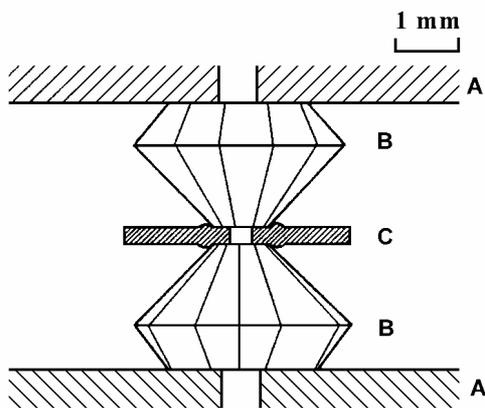
Einkristallstrukturbestimmungen unter Hochdruckbedingungen wurden mit einer Diamantstempel-Zelle (engl. Diamond Anvil Cell, DAC) durchgeführt.

Diamant besitzt außergewöhnliche physikalische Eigenschaften. Seine elastischen Eigenschaften und die daraus resultierende enorm hohe mechanische Belastbarkeit, die hohe Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig extrem niedriger thermischer Ausdehnung und sein chemisch inertes Verhalten sind ideale Voraussetzungen für seine vielseitige Anwendung als extrem belastbare Komponente zur Druckerzeugung^[37,38,39]. Die Diamanten übernehmen jedoch nicht nur die Funktion der Kraftübertragung, sondern sind durch ihre Transparenz bezüglich eines weiteren Bereiches des Spektrums elektromagnetischer Strahlung gleichzeitig auch als „Fenster“ zu verstehen.

Trotz der allgemeinen Kenntnis dieser einzigartigen Eigenschaften wurden erstmals 1950 Diamanten zur Druckerzeugung verwendet^[40]. Die Geschichte und Entwicklung des damit entstandenen Konzepts der Diamantstempel-Zelle ist ausführlich in verschiedenen Übersichtsartikeln dargestellt^[41,42,43].

Die eigentliche Druckerzeugung in der Diamantstempel-Zelle erfolgt durch Kompression einer zylindrischen Druckkammer, die aus einem Bohrloch in einer Metaldichtung („gasket“) und den beiden Diamantoberflächen gebildet wird. Dies geht aus Abbildung 2-1 hervor. Diese Druckkammer, die in der Regel 0.2 bis 0.4 mm im Durchmesser misst, ist mit einem druckübertragenden Medium gefüllt, z. B. Ethanol-Methanol-Wasser-Gemische für Drücke bis 100 kbar, für höhere

Drücke verflüssigte Gase wie Stickstoff oder besser Edelgase^[44,45]. Dieses komprimierte Medium bewirkt die eigentliche Druckübertragung auf die Probe im Inneren der Druckkammer. Die Metaldichtung wird durch den Druck der Diamanten derart verformt, dass die Größe der Druckkammer abnimmt. Diese Volumenverkleinerung bei gleichzeitiger Kompression des Druckmediums bewirkt die Druckerhöhung.



Anordnung der Stempeldiamanten und der Metaldichtung zur Erzeugung der Druckkammer
 (A) Beryllium-Trägerscheiben
 (B) Diamantstempel
 (C) Metaldichtung

Abbildung 2-1: Anordnung der Stempeldiamanten und der Metaldichtung („gasket“) in der Hochdruck-Zelle.

Die Kraftausübung auf die Diamanten erfolgt durch die Rahmenteile der Zelle mit unterschiedlichen Mechaniken zur Druckgenerierung bzw. Justiermöglichkeiten. Die Kraftübertragung auf die Diamanten erfolgt durch für Röntgenstrahlung transparente Beryllium-Trägerscheiben.

Die Messung des Druckes erfolgt durch die Methode der laser-induzierten Fluoreszenz an Rubin^[46,47]. Dabei wird die Verschiebung der roten Fluoreszenz-Linie unter Druck in Richtung höherer Wellenlängen ausgenutzt. Diese Verschiebung ist fast linear bis über 1 Mbar^[48]. Es genügt dafür schon ein Kristall der Größenordnung von 10 μm . Er beansprucht also nur wenig Platz und auch seine Wechselwirkung mit dem Röntgenstrahl kann vernachlässigt werden. Erforderlich für die Anregung der Fluoreszenz ist ein Laser, der im grünen oder blauen Bereich des sichtbaren Lichtes emittiert.

Bei der Messung eines Kristalls auf einem Vierkreisdiffraktometer müssen einige Punkte beachtet werden:

- Durch den nur etwa 90° großen Öffnungswinkel auf beiden Seiten der Druckzelle für den eintretenden Röntgenstrahl bzw. den gebeugten Sekundärstrahl können nur etwa 30 – 40 % des reziproken Raumes bei der Datensammlung gemessen werden.
- Die Reflexe können unter Umständen von Diamantreflexen überlagert werden, sie müssen dann manuell aus dem Datensatz gelöscht werden.
- Die Beryllium-Trägerscheiben erzeugen einen erhöhten Untergrund bei entsprechenden Winkeln (Pulverringe).
- Die gemessenen Reflexintensitäten müssen empirisch um die Absorption der Druckzelle korrigiert werden.

Bei der hier verwendeten Druckzelle vom Typ Mao-Bell^[49] – in etwas modifizierter Form – werden die zur Druckerzeugung notwendigen Kräfte mechanisch durch vier Schrauben erzeugt, welche die beiden Trägerplatten aus Stahl verbinden. Die Trägerplatten sind hier nicht rund wie bei der ursprünglichen Mao-Bell-Zelle, sondern beide quadratisch und um 90° gegeneinander verdreht angeordnet. Anstelle von Führungsstiften, die beide Platten zueinander ausrichten sollen, sitzen hier auf jeder Ecke der unteren Platte kleine Metallblöcke, die die obere Platte in die richtige Position bringen. Diese Zelle ist in Abbildung 2-2 zu sehen.



Abbildung 2-2: Modifizierte Mao-Bell-Druckzelle, konstruiert von H. Ahsbahs, Marburg.

Damit die Diamanten beim Aufbau des Druckes stets parallel zueinander geführt werden, werden die vier Schrauben durch einen Schraubmechanismus immer gleichzeitig und gleichmäßig angezogen.

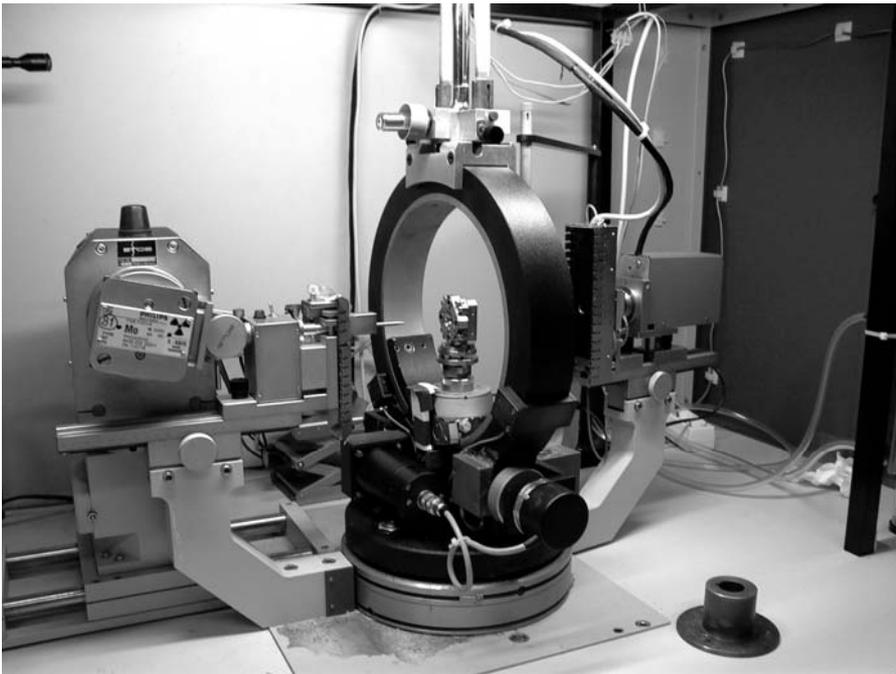


Abbildung 2-3: Mao-Bell-Druckzelle auf dem Vierkreisdiffraktometer AED2 der Fa. STOE.

Der Druck in der Zelle wurde durch die im vorherigen Abschnitt beschriebene Methode der laserinduzierten Fluoreszenz an Rubin gemessen. Dafür stand ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Emission bei 532 nm zur Verfügung.

2.3 Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der polykristallinen Proben wurden an einem MPMS XL SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device, Fa. QUANTUM DESIGN, Inc.) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster bzw. am Department Chemie und Biochemie der LMU München gemessen.

Die magnetischen Eigenschaften der Europiumverbindungen werden ausschließlich durch die Besetzung der 4f-Schale des Europiums ($Xe 4f^7 6s^2$) bestimmt. Aus magnetischen Messungen sind somit Rückschlüsse auf den elektronischen Zustand des Europiums und damit auf seine Valenz möglich.

Tabelle 2-2 zeigt die Elektronenkonfigurationen und Termsymbole (Grundzustand) sowie die theoretischen magnetischen Momente von Europium-Ionen^[50].

Tabelle 2-2: Elektronenkonfigurationen, Termsymbole (Grundzustand) und theoretische magnetische Momente der Europium-Ionen.

Ion	Elektronenkonfiguration	Termsymbol	Magn. Moment / μ_B
Eu ²⁺	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}	7.94
Eu ³⁺	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀	0

Das Magnetometer besteht im wesentlichen aus Pickup-Spulen, einem Flußtransformator und dem SQUID-Sensor. Die Pickup-Spulen befinden sich zwischen den großen Primär-Spulen, die das äußere Magnetfeld erzeugen. Wird eine Probe, die sich im Inneren der Primär- und der Pickup-Spulen befindet, bewegt, so wird ein Strom in der Pickup-Spule induziert. Dieser Strom wird über den Flußtransformator und die Signalspule induktiv auf den SQUID-Sensor übertragen. Der SQUID-Sensor ist derzeit der empfindlichste Detektor zum Nachweis magnetischer Flußänderungen. Er besteht aus einem supraleitenden Nb₃Sn-Ring, der an ein oder zwei Stellen durch dünne Isolatorschichten, sogenannte Josephson-Kontakte, unterbrochen ist. Im supraleitenden Zustand tunneln die Elektronen nahezu widerstandslos durch diese Schichten (Josephson-Effekt). Dieser Strom ist jedoch durch ein senkrecht zur Stromrichtung angelegtes Magnetfeld stark zu beeinflussen. Der Strom im supraleitenden Ring hängt somit von der Änderung des magnetischen Flusses ab. Die Grenzempfindlichkeit dieser Meßmethode liegt bei 10⁻¹⁵ Tesla für die magnetische Flußdichte.

Das SQUID-Magnetometer ermöglicht die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld. Dabei kann in einem Temperaturbereich von 1.7 bis 400 K und mit magnetischen Flußdichten von -5.5 bis +5.5 T gearbeitet werden.

Da bei den Messungen mit dem SQUID-Magnetometer die Temperaturen und die magnetischen Feldstärken vorgegeben werden, bestimmt das Gerät aus der Response-Funktion das magnetische Moment der Probe M_p pro Volumeneinheit (Magnetisierung). Für diesen Meßwert M_p gilt:

$$M_p = V \cdot \chi_v \cdot B \quad \text{Gleichung 2-6}$$

V	Probenvolumen
χ_v	Volumenssuszeptibilität
B	magnetische Flußdichte

Für die meisten Verbindungen ist es jedoch angebrachter, magnetische Größen nicht in volumenbezogenen Dimensionen anzugeben, sondern auf molare Größen umzurechnen. Man erhält das magnetische Moment pro Mol M_{mol} durch Multiplikation mit dem Molgewicht M_m und der reziproken Einwaage $1/m$:

$$M_{mol} = \frac{M_p \cdot M_m}{m} \quad \text{Gleichung 2-7}$$

M_{mol} lässt sich auch durch folgende Formel berechnen:

$$M_{mol} = \chi_{mol} \cdot B \quad \text{Gleichung 2-8}$$

χ_{mol} Molsuszeptibilität

Die Bestimmung der experimentellen magnetischen Momente μ_{exp} erfolgt mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

χ magnetische Suszeptibilität
 C Curie-Konstante
 Θ Curie-Temperatur (Weiss-Konstante)

Wird der Reziprokwert der gemessenen Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen, so erhält man eine Gerade, wenn die Substanz dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Temperaturachse lässt sich die paramagnetische Curie-Temperatur (auch Weiss-Konstante genannt) ermitteln.

Verbindungen, die geringe Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten zeigen, werden mit Hilfe des modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes in einen temperaturunabhängigen und einen temperaturabhängigen Teil aufgespalten:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{mit} \quad C = \mu_0 \frac{N_A \mu^2}{3k_B} \quad \text{und} \quad \mu = \mu_{exp} \cdot \mu_B \quad \text{Gleichung 2-10}$$

χ_0 temperaturunabhängiger Anteil
 N_A Avogadro-Konstante
 k_B Boltzmann-Konstante
 μ_0 magnetische Feldkonstante
 μ_B Bohr-Magneton

Mittels dieser Gleichung kann auch der χ_0 -Wert von Pauli-paramagnetischen Substanzen berechnet werden, die schwach paramagnetisch verunreinigt sind.

2.4 Mößbauer-Spektroskopie

Zur näheren Bestimmung des Valenzzustandes eines Atoms eignet sich neben der Bestimmung seines magnetischen Momentes die Mößbauer-Spektroskopie, sofern es sich um ein Mößbauer-aktives Element wie ^{151}Eu oder ^{119}Sn handelt. Die Mößbauer-Spektren wurden am Institut für Physikalische Chemie in der Universität Münster aufgenommen. Die beiden Valenzzustände von Europium besitzen aufgrund der unterschiedlichen Abschirmung des Kerns durch die f-Elektronen verschiedene effektive Kernpotentiale und damit unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der s-Elektronen am Kern. Aus diesem Grund erwartet man bei Verbindungen mit zweiwertigem Europium eine Isomerieverschiebung zwischen -8 und -12 mm/s, während diese bei dreiwertigem Europium bei 0 bis $+4.5$ mm/s liegt.

Der 21.53 keV Übergang von ^{151}Eu mit einer Aktivität von 130 MBq (2% der Gesamtaktivität einer $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) wurde für die Eu Mößbauer-Spektroskopie Experimente verwendet, während eine $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle für die ^{119}Sn -Spektren benutzt wurde. Eine 0.05 mm dicke Pd Folie wurde eingesetzt, um die schwachen K Röntgenstrahlen der Quelle abzuschwächen. Die temperaturabhängigen Messungen wurden mit einem He-Kryostaten durchgeführt; die Temperatur des Absorbers konnte zwischen 4.2 und 300 K variiert werden und wurde mit einem metallischen Widerstandsthermometer mit einer Genauigkeit von ± 0.5 K gemessen. Die Quelle wurde dabei auf Raumtemperatur belassen. Die Pulverproben wurden in einem dünnwandigen PVC-Gefäß verteilt, dass etwa eine Dichte von 10 bis 20 mg Eu/cm² erreicht wurde.

2.5 Elektrische Widerstandsmessungen bei Normaldruck

Bei einigen Verbindungen wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an gesinterten Pulverpresslingen nach der Vierpunktmethode in einem Temperaturbereich von $8 - 320$ K durchgeführt.

Die Meßapparatur besteht aus einer hochpräzisen Konstantstromquelle (KEITHLEY, Source Meter Modell 2400), die einen konstanten Stromfluß ($1 \mu\text{A} - 1 \text{mA}$) durch die Probe erzeugt. Der Spannungsabfall entlang der Probe wird mit einem Nanovoltmeter (KEITHLEY, Modell 2182) gemessen. Der Probenwiderstand ergibt sich dann direkt aus dem Ohm'schen Gesetz. Um Kontaktspannungen an Verbindungsstellen und Korngrößen zu kompensieren, wird die so genannte "current reversal"-Technik angewandt.

Dabei werden je zwei Spannungsmessungen mit entgegengesetzter Strompolarität durchgeführt:

$$U_{M+} = U_{EMF} + I_S R_S \quad U_{M-} = U_{EMF} - I_S R_S \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Die resultierende Spannung U_M ergibt sich aus

$$U_M = \frac{U_{M+} - U_{M-}}{2} = \frac{(U_{EMF} + I_S R_S) - (U_{EMF} - I_S R_S)}{2} = I_S R_S \quad \text{Gleichung 2-12}$$

U_M	resultierende Spannung
U_{M+}, U_{M-}	Spannung mit positiver bzw. negativer Polarität
U_{EMF}	Kontaktspannung
I_S	Probenstrom
R_S	Probenwiderstand

Der an Pulverpresslingen gemessene Widerstand kann stark von den Präparationsbedingungen (Teilchengröße, Pressdruck etc.) abhängig sein. Deshalb werden in dieser Arbeit die Widerstände z. T. relativ zum Wert bei 300 K angegeben.

Die Probentemperatur wurde mit einem Kryokältesystem („Kaltkopf“, CTI-CYROGENICS, Modell 22 CP) zwischen 8 und 320 K eingestellt, wobei die Meßtemperatur von einem Temperaturregler (LAKE SHORE, Modell 330-11) mittels einer Siliciumdiode auf 0.1 K genau geregelt wurde. Die Temperatur wurde schrittweise in 1-5 K-Schritten verändert, und die Meßwerte, wenn nötig, nach einer Wartezeit von 30 - 60 s aufgenommen. Die Wartezeit war bei besonders dicken Preßlingen nötig, um zu gewährleisten, dass diese die Meßtemperatur erreicht hatten. Temperatursteuerung und Meßwerterfassung erfolgten rechnergesteuert mit dem Programm LEITMESS^[51]. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurden jeweils mehrere Messungen durchgeführt.

Die Anbringung des Pulverpresslings auf dem Kaltkopf erfolgte mit dem Tieftemperaturklebstoff Stycast (EMERSON & CUMMING, Katalysator: Tetraethylenpentamin), um einen guten thermischen Kontakt zur Unterlage zu erhalten. Für die Anbringung der Kontakte wurde Silberleitlack (RS) verwendet, der bei Bedarf mit Essigsäureethylester verdünnt wurde.

2.6 Elektrische Widerstandsmessungen unter Hochdruckbedingungen

Die elektrischen Widerstandsmessungen unter Druck wurden an Pulverpräparaten in einer Diamantstempel-Zelle am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt^[52]. Dafür wurde eine modifizierte Zelle nach dem Vorbild von Merrill-Bassett^[42] benutzt, die nach dem Bridgman-Prinzip^[53] funktioniert. Die Probe befindet sich zwischen den abgeflachten Spitzen zweier sich gegenüberliegender Diamanten, die mit einer Kraft F gegeneinander gedrückt werden. Der Druck p am Probenort ergibt sich gemäß der Formel $p = F/A$, wobei A die Fläche ist, auf der die Kraft wirkt. Um die radialen Kräfte zu kompensieren, umschließt ein Metallring (engl.: Gasket) die Probe und verhindert somit das Herausfließen (s. Abb. 2-4). Mit einem Druckübertragungsmedium, das mit in den Probenraum eingeschlossen wird, können hydrostatische bzw. (bei sehr hohen Drücken) quasi-hydrostatische Druckverhältnisse erreicht werden. Die DAC ist für die Erzeugung extrem hoher Drücke geeignet, da das Stempelmaterial Diamant eine hohe Festigkeit besitzt. Die Außenabmessung der Zelle von nur 22 mm Durchmesser und ca. 14 mm Höhe (abhängig von der Diamantenhöhe) macht sie sehr handlich und leicht in jede Meßapparatur einsetzbar.



Abbildung 2-4: Prinzip der Diamantstempel-Technik (links). Aufbau der verwendeten DAC (rechts).

Für Widerstandsmessungen mit der DAC sind zusätzliche Präparationsschritte notwendig, da die Probe elektrisch vom metallischen Gasket isoliert werden muss. Dies erreicht man durch eine dünne elektrisch isolierende Schicht, die aus Epoxykleber unter Zugabe von Aluminiumoxidpulver besteht. Als elektrische Zuleitung zur Probe dienen 25 μm dicke Golddrähte, die präzise auf dem unteren Diamanten der Zelle platziert werden müssen, so dass das angespitzte Ende knapp in den Probenraum hineinragt und das andere Ende auf dem Epoxykleber zwischen Diamant und Backplate aufliegt. Sie dürfen auf keinen Fall Kontakt mit dem metallischen Zellenkörper haben. Für die Messung des elektrischen Widerstands mit der Vier-Punkt-Methode, die schon im vorherigen Kapitel erklärt wurde, werden vier Golddrähte benötigt. Sie werden mit 100 μm dicken Kupferdrähten ver-

bunden, die zu den Meßapparaturen führen (s. Abb. 2-5). Auch hier werden mehrere Rubinsplitter im Probenraum platziert, die der Druckbestimmung dienen.

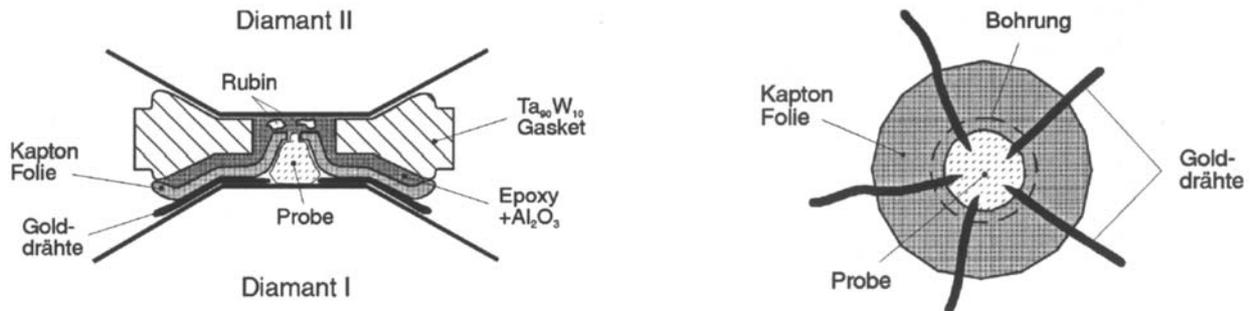


Abbildung 2-5: Aufbau der verwendeten DAC für die Widerstandsmessungen.

Es wurden zusätzlich elektrische Widerstandsmessungen im Magnetfeld durchgeführt. Dazu wurde ein Heliumbad-Magnetkryostat mit Transversalfeld benutzt.

2.7 Raman-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Raman-Spektren wurden auf einem FTIR-Spektrometer IFS 66v/S mit dem zugehörigen Raman-Modul FRA 106/S (Fa. BRUKER, Karlsruhe) aufgenommen, das mit einem Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) betrieben wird. Der Germanium-Detektor des Raman-Moduls erlaubte eine Aufnahme von Spektren von 0 bis 3500 cm^{-1} . Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte rechnergesteuert mit dem Programm OPUS^[54].

Die Hochdruck-Raman-Spektren von GaTa_4Se_8 wurden am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart aufgenommen. Für die Messungen wurde ein DILOR LabRam Spektrometer verwendet, das mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) betrieben wird. Die Spektren wurden in Rückstreuung aufgenommen. Als Druckzelle diente eine Diamantstempel-Zelle des Stuttgarter Typs und als Druckmedium wurde eine Mischung von 4:1 Methanol/Ethanol verwendet. Das Gasket bestand aus Inconel 718.

3 Varianten des Strontiumthio germanat-Typs

Der zentrosymmetrische Sr_2GeS_4 -Typ^[55] und seine nichtzentrosymmetrische Variante, der Eu_2GeS_4 -Typ^[56] werden von einer Vielzahl von Verbindungen der Zusammensetzung A_2MX_4 gebildet. Diese Verbindungen bauen sich aus unedlen Metallen (A), Nebengruppenelementen oder Elementen der vierten Hauptgruppe (M) und einem elektronegativen Halogenid oder Chalkogenid (X) auf. Letztere existieren nur mit Erdalkalielelementen oder Europium als unedle Komponente A und einem vierwertigem Element M ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ oder Ti)^[57,58]. Bei den Halogeniden^[59,60,61,62] ist A ein schweres Alkalimetall ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) oder Thallium und M ein Nebengruppenmetall aus der ersten Reihe ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$). A_2MX_4 -Verbindungen kristallisieren praktisch in nur drei Strukturtypen. Ihr Existenzbereich hängt im wesentlichen vom Atomradius der A -Komponente r_A bzw. dem Radienquotienten $r_A/(r_M + r_X)$ ab. Für die Berechnung des Radienquotienten werden die Ionenradien nach Shannon^[63] benutzt. Die Kationenradien werden für eine mittlere Koordinationszahl von $\text{KZ} = 8.5$ interpoliert und die Anionenradien werden berechnet als Summe der Ionenradien, die das Anion aufbauen. Chalkogenide mit kleinen A -Kationen bilden den Olivin-Typ, bei dem das A -Element oktaedrisch von 6 S-Atomen koordiniert ist. Durch Einbau eines größeren A -Kations wird der Sr_2GeS_4 -Typ gebildet, welcher sich durch eine sieben- bis achtfache Koordination des A -Elements in Form eines einfach bzw. zweifach überkappten trigonalen Prismas auszeichnet. Dieser Strukturtyp ist eng mit dem $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ verwandt, bei dem das Kation sowohl durch überkappte Oktaeder, als auch durch überkappte Prismen ($\text{KZ} 7 - 8$) koordiniert wird. Dieser Strukturtyp wird beim Einbau noch größerer A -Kationen gebildet. Beispiele für Thio germanate, die sich aufgrund ihrer Radienquotienten in die drei Strukturtypen einteilen lassen, sind Mg_2GeS_4 (Radienquotient 0.462, Olivin-Typ), Sr_2GeS_4 (Radienquotient 0.639, Sr_2GeS_4 -Typ) und schließlich Ba_2GeS_4 (Radienquotient 0.711, $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ).

Die strukturelle Stabilität der A_2MX_4 -Verbindungen hängt demnach wesentlich vom Atomradius der A -Komponente r_A bzw. dem Radienquotienten $r_A/(r_M + r_X)$ ab. Der Sr_2GeS_4 -Typ reagiert besonders empfindlich auf eine Änderung dieses Radienverhältnisses. So führt der Austausch der Sr^{2+} -Kationen ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.26 \text{ \AA}$) gegen die nur minimal kleineren Eu^{2+} -Kationen ($r_{\text{Eu}^{2+}} = 1.17 \text{ \AA}$)^[64] zu einer strukturellen Instabilität des Sr_2GeS_4 -Typs. Durch kleine Verschiebungen der Atomkoordinaten geht die Inversionssymmetrie der Raumgruppe $P2_1/m$ verloren. Die resultierende Struktur in der Raumgruppe $P2_1$ wird von Europiumthio germanat bei Raumtemperatur gebildet (Eu_2GeS_4 -Typ). Wesentliche Ursache für die strukturelle Instabilität und die Bildung des Eu_2GeS_4 -Strukturtyps ist der Koordinationsanspruch des Europiums. Das Eu-Atom erreicht eine Koordinationszahl größer

sechs durch zwei weitere S-Atome über den Rechteckflächen des trigonalen Prismas, die allerdings deutlich weiter entfernt sind. Durch die entgegengesetzte Verschiebung der Eu-Atome und dieser S-Atome wird das Europium im Gegensatz zum Strontium nicht von 6 (+ 2), sondern von sieben S-Atomen koordiniert. Verbindungen im Sr_2GeS_4 -Typ bzw. im Eu_2GeS_4 -Typ sind besonders interessant, da es sich bei ihnen um potentielle Ferroelektrika handelt. Ferroelektrika sind Substanzen, die sich spontan polarisieren, wenn sie unter die Curie Temperatur T_C abgekühlt werden. Oberhalb von T_C verschwindet die Polarisation, indem sich die Verbindungen in ihre paraelektrische Phase umwandeln. Ferroelektrizität basiert auf der entgegengesetzten Auslenkung von positiver und negativer Ladung um weniger als 0.2 \AA und ist nur in polaren Kristallklassen möglich. 1985 berichtete *Gesi*^[65,66] erstmals über ferroelektrische Eigenschaften von Tl_2ZnI_4 mit Sr_2GeS_4 -Struktur. Unterhalb der Curie-Temperatur T_C von 209 K zeigt die Verbindung spontane Polarisierung entlang [010] und wandelt sich in ihre ferroelektrische Phase mit Eu_2GeS_4 -Struktur um. Weitere ferroelektrische Phasenumwandlungen der Art $P2_1/m \rightarrow P2_1$ sind auch bei K_2CoBr_4 , K_2ZnBr_4 und K_2ZnI_4 beobachtet worden^[59,67,68]. Im Gegensatz zu diesen Alkalimetallhalogeniden und den gut untersuchten Oxiden mit Perowskit-Strukturen (Varianten von BaTiO_3) sind bei den höheren Chalkogeniden ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) nur wenige Ferroelektrika bekannt^[69]. Im Gegensatz zu den Oxiden, von denen die meisten Isolatoren sind, haben die hier vorgestellten Verbindungen halbleitende Eigenschaften.

3.1 Eu_2SiS_4

Europiumthio germanat Eu_2GeS_4 durchläuft bei 335 K eine Phasenumwandlung nach der zweiten Ordnung von der ferroelektrischen α -Phase ($P2_1$) in die paraelektrische β -Phase ($P2_1/m$)^[70]. Damit stellt sich die Frage, wie sich der Austausch von Ge durch kleinere Si-Atome auf die Struktur auswirkt. Europiumthiosilicat Eu_2SiS_4 wurde bereits in der Literatur erwähnt, aber es wurden keine ausführlichen Strukturdaten angegeben^[2]. Um nun zu überprüfen, ob sich das isostrukturelle Thiosilicat genau so verhält wie Eu_2GeS_4 und eine ferroelektrische Phasenumwandlung durchläuft oder einen anderen Strukturtyp bildet, wurde die Verbindung erneut dargestellt und röntgenographisch charakterisiert.

Eu_2SiS_4 wurde durch eine zweistufige Synthese hergestellt. Zuerst wurde Eu-Metall und Si-Pulver in einer Quarzglasampulle unter Argonatmosphäre für 15 h auf 900 °C erhitzt. Die resultierende Zintl-Phase Eu_2Si wurde gemörsert und nach Zugabe der stöchiometrischen Menge Schwefel für 24 h auf 850 °C geheizt. Danach wurde die Probe erneut homogenisiert und für weitere 50 h bei 800 °C getempert. Man erhält ein dunkelgelbes Pulver mit einem Anteil an nicht identifizierbarer Fremdphase, das mehrere Wochen gegen Luft und Feuchtigkeit stabil ist.

Aus dem Pulverpräparat von Eu_2SiS_4 wurde ein transparenter gelber Kristall ausgelesen und nach vorheriger Überprüfung durch Schwenkaufnahmen auf dem Flächenzähler zunächst bei Raumtemperatur untersucht. Dies ergab ein monokline Elementarzelle mit $a = 6.529(1)$ Å, $b = 6.629(1)$ Å, $c = 8.231(2)$ Å und $\beta = 108.28(3)^\circ$. Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer lieferte 7173 Reflexe, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 867 Reflexe der Bedingung $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Aus der Auslöschungsbedingung $0k0: k = 2n$ resultiert das Beugungssymbol $2/mP-2_1-$. Damit sind die Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/m$ möglich. Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Positionen aller Atome lokalisiert und in $P2_1/m$ beschrieben werden. Die Kristallstrukturbeschreibung bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $P2_1/m$ wurde kurz danach auch durch eine andere Arbeitsgruppe bestätigt^[71]. Um festzustellen, ob Eu_2SiS_4 eine Phasenumwandlung in die ferroelektrische Phase durchläuft, wurde ein Datensatz bei einer Temperatur von 100 K gesammelt und die Struktur erneut bestimmt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen bei 295 bzw. 100 K sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst, die Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3-2 (295 K) bzw. in Tabelle 3-3 (100 K) aufgeführt. Wichtige Atomabstände und Winkel der Verbindung Eu_2SiS_4 bei beiden Temperaturen finden sich in Tabelle 3-4.

Tabelle 3-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Eu₂SiS₄ bei 295 und 100 K.

Eu ₂ SiS ₄	Eu ₂ SiS ₄
T = 295 K	T = 100 K
M = 460.25 g · mol ⁻¹	M = 460.25 g · mol ⁻¹
Monoklin, <i>P2₁/m</i> (Nr. 11)	Monoklin, <i>P2₁/m</i> (Nr. 11)
<i>a</i> = 6.529(1) Å	<i>a</i> = 6.508(1) Å
<i>b</i> = 6.629(1) Å	<i>b</i> = 6.592(1) Å
<i>c</i> = 8.231(2) Å	<i>c</i> = 8.190(2) Å
β = 108.28(3)°	β = 108.42(3)°
V = 338.3(2) Å ³	V = 333.4(2) Å ³
Z = 2	Z = 2
ρ _{rö.} = 4.519 g · cm ⁻³	ρ _{rö.} = 4.585 g · cm ⁻³
2θ = 3 – 60°	2θ = 3 – 60°
μ = 19.65 mm ⁻¹	μ = 19.94 mm ⁻¹
T _{min} = 0.077	T _{min} = 0.075
T _{max} = 0.147	T _{max} = 0.143
Datensammlung	
STOE IPDS	STOE IPDS
Absorptionskorrektur: numerisch	Absorptionskorrektur: numerisch
7173 gemessene Reflexe	5606 gemessene Reflexe
1075 symmetrieunabhängige	1062 symmetrieunabhängige
867 mit <i>F</i> ₀ ² > 4σ(<i>F</i> ₀ ²)	890 mit <i>F</i> ₀ ² > 4σ(<i>F</i> ₀ ²)
<i>R</i> _{int} = 0.044	<i>R</i> _{int} = 0.106
<i>h</i> = -9 → 9	<i>h</i> = -9 → 9
<i>k</i> = -9 → 9	<i>k</i> = -9 → 9
<i>l</i> = -11 → 11	<i>l</i> = -11 → 11
Verfeinerung	
<i>R</i> ₁ = 0.027	<i>R</i> ₁ = 0.045
<i>wR</i> ₂ = 0.076	<i>wR</i> ₂ = 0.072
GooF = 1.065	GooF = 1.131
41 Parameter	41 Parameter
Δρ _{max} = 2.00 e · Å ⁻³	Δρ _{max} = 1.83 e · Å ⁻³
Δρ _{min} = -1.28 e · Å ⁻³	Δρ _{min} = -1.56 e · Å ⁻³
Extinktionskoeffizient = 0.0032(8)	Extinktionskoeffizient = 0.0051(7)

Tabelle 3-2: Verfeinerte Ortsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} /pm² der Atome in Eu₂SiS₄ bei 295 K. Besetzte Punktlagen sind $2e(x, \frac{1}{4}, z)$ und $4f(x, y, z)$.

	W.	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	2e	0.2138(1)	¼	0.0472(1)	157(3)	249(3)	149(2)	0	59(2)	0
Eu2	2e	0.2783(1)	¼	0.5722(1)	180(3)	246(3)	163(2)	0	79(2)	0
Si	2e	0.7808(4)	¼	0.2046(3)	135(10)	143(10)	167(11)	0	76(9)	0
S1	2e	0.6156(4)	¼	0.9376(3)	197(11)	320(12)	161(10)	0	69(9)	0
S2	2e	0.5819(4)	¼	0.3648(3)	162(10)	354(12)	154(10)	0	90(8)	0
S3	4f	0.0059(3)	0.0002(2)	0.2353(2)	179(7)	131(6)	207(7)	13(6)	81(6)	21(5)

Tabelle 3-3: Verfeinerte Ortsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} /pm² der Atome in Eu₂SiS₄ bei 100 K. Besetzte Punktlagen sind $2e(x, \frac{1}{4}, z)$ und $4f(x, y, z)$.

	W.	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Eu1	2e	0.2153(1)	¼	0.0483(1)	80(2)	128(2)	83(2)	0	35(2)	0
Eu2	2e	0.2776(1)	¼	0.5720(1)	86(2)	125(2)	88(2)	0	40(2)	0
Si	2e	0.7807(4)	¼	0.2040(3)	75(9)	85(9)	100(10)	0	42(8)	0
S1	2e	0.6140(3)	¼	0.9363(3)	101(9)	169(9)	105(9)	0	47(7)	0
S2	2e	0.5833(3)	¼	0.3663(3)	92(9)	166(9)	82(9)	0	40(7)	0
S3	4f	0.0052(2)	0.0010(2)	0.2355(2)	105(6)	85(6)	114(6)	12(5)	45(5)	12(5)

Tabelle 3-4: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von Eu₂SiS₄ bei 295 und 100 K.

		295 K	100 K			295 K	100 K
Eu1 –	S2	2.944(3)	2.929(2)	Eu2 –	S2	2.994(3)	2.986(2)
	S3 2×	2.999(2)	2.985(2)		S3 2×	3.034(2)	3.022(2)
	S1	3.030(3)	3.013(2)		S3 2×	3.107(2)	3.088(2)
	S3 2×	3.103(2)	3.089(2)		S1	3.122(3)	3.093(3)
	S1 2×	3.486(1)	3.468(1)		S2 2×	3.434(1)	3.413(1)
Si –	S1	2.121(3)	2.117(3)	∠ S3 – Si – S1 2×	109.9(1)	108.4(1)	
	S3 2×	2.122(2)	2.119(2)	∠ S3 – Si – S3	102.8(1)	103.4(2)	
	S2	2.123(3)	2.120(3)	∠ S2 – Si – S1	115.6(1)	118.2(2)	
				∠ S2 – Si – S3 2×	109.0(1)	108.7(1)	

Die Struktur von Eu_2SiS_4 konnte bei 100 K ebenfalls in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/m$ gelöst werden. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen bei beiden Temperaturen unterscheiden sich nur wenig voneinander. Einziger wesentlicher Unterschied besteht in den anisotropen Auslenkungsparametern U_{22} der S1- und S2-Atome auf der Spiegelebene ($2e$) mit 0.030 \AA^2 . Diese sind deutlich höher als der des S3-Atoms auf allgemeiner Lage ($4f$) mit 0.010 \AA^2 . Größere Auslenkungsparameter deuten auf eine Fehlordnung dieser Positionen hin. Allerdings zeigen diese Werte nur ein allenfalls sehr geringes Maß von Fehlordnung bezüglich derjenigen S-Atome an, die auf der Spiegelebene liegen. Statische Auslenkungen können von thermischen Schwingungen unterschieden werden, wenn man die Abhängigkeit der mittleren quadratischen Auslenkungsparameter von der Temperatur analysiert. Bei tieferen Temperaturen sollte sich eine zum Eu_2GeS_4 analoge strukturelle Umwandlung zum einen in einer Ausordnung der S1- und S2-Lagen und zum anderen in einer kleinen Verschiebung der Eu-Atome weg von der Spiegelebene bei $y = 1/4$ bemerkbar machen. Die Folge wäre, dass die Spiegelebene senkrecht zur b-Achse und das Inversionszentrum verloren gehen und sich damit die Raumgruppe von $P2_1/m$ in die nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1$ ändert.

Bei der Strukturbestimmung von Eu_2SiS_4 bei 100 K zeigt sich jedoch ein anderes Verhalten. Der thermische Auslenkungsparameter U_{22} der entscheidenden S1- und S2-Atome verringert sich drastisch auf 0.016 \AA^2 . Das bedeutet also, dass die Abweichung dieser beiden S-Atome von ihrer idealen Position ($y = 1/4$) sehr gering ist und mit fallender Temperatur eher abnimmt bzw. wahrscheinlich bei $T \rightarrow 0$ verschwindet. Folglich handelt es sich bei den erhöhten Auslenkungsparametern eher um thermische Schwingungen und nicht um eine statische Verschiebung. Versuche, die Struktur in $P2_1$ zu verfeinern, waren deswegen auch nicht erfolgreich. Damit bestätigt sich die Isotypie von Eu_2SiS_4 mit $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$, aber das Thiosilicat zeigt keine Phasenumwandlung in die nicht-zentrosymmetrische Phase.

In Abbildung 3-1 ist die Elementarzelle von Eu_2SiS_4 dargestellt. Zu erkennen sind isolierte $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder, zwischen denen die Eu-Kationen liegen. Die Si-S-Bindungen innerhalb der Tetraeder haben weitgehend kovalenten Charakter, wohingegen die Eu-S-Bindungen eher elektrostatischer Natur sind.

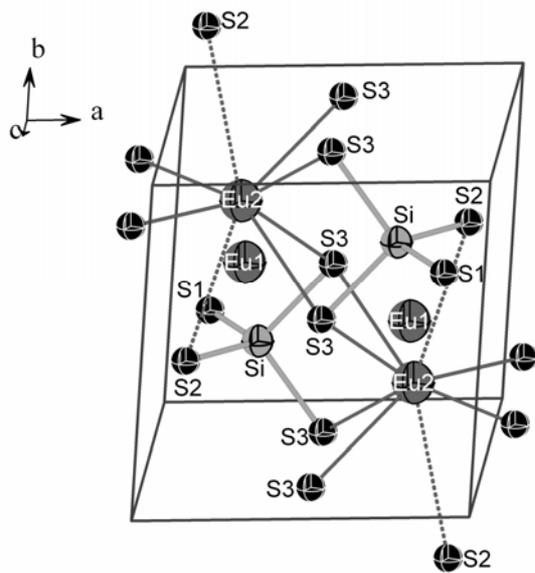


Abbildung 3-1: Elementarzelle von Eu_2SiS_4 . Die Eu-Atome sind trigonal-prismatisch von den S-Atomen umgeben. Über den Vierecksflächen liegen zwei weitere S-Atome (gestrichelte Bindungen). Das Si-Atom befindet sich in einem nahezu idealen Tetraeder aus S-Atomen.

Europium ist in seiner ersten Koordinationssphäre von 6 (+2) S-Nachbarn umgeben. Die sechs S-Atome im Abstand von 2.93 bis 3.09 Å bilden nahezu unverzerrte trigonale Prismen, über deren Vierecksflächen in Richtung $[010]$ und $[0\bar{1}0]$ zwei weitere S-Atome im Abstand von 3.47 bzw. 3.41 Å liegen. Diese beiden S-Atome liegen ebenso wie die Eu-Atome und die Si-Atome auf den Spiegelebenen bei $y = \frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ (Punktlage $2e$). Die Prismen sind entlang der kristallographischen b-Achse über gemeinsame Kanten zu „Zick-Zack-Ketten“ und entlang der c-Achse über ihre Dreiecksflächen verknüpft. Diese Verknüpfung ist in Abbildung 3-2 gezeigt.

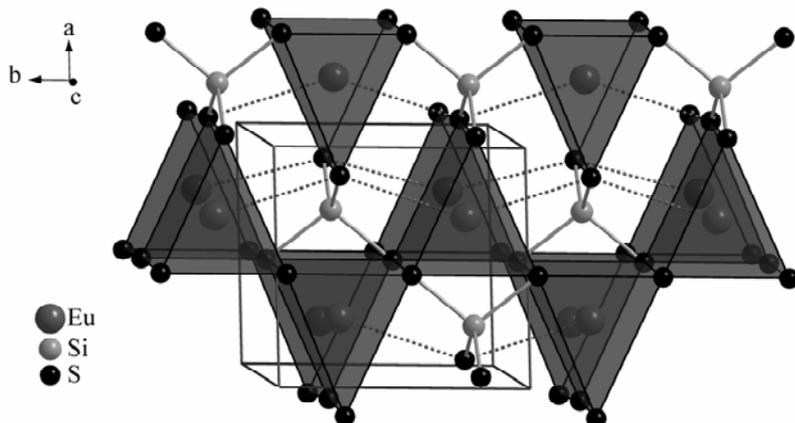


Abbildung 3-2: Kristallstruktur von Eu_2SiS_4 . Die $\text{EuS}_{2/2}\text{S}_{4/4}$ -Prismen sind entlang der b-Achse über gemeinsame Kanten und entlang der c-Achse über gemeinsame Dreiecksflächen miteinander verknüpft.

Sowohl die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder als auch die $\text{EuS}_{2/2}\text{S}_{4/4}$ -Prismen sind exakt zur b-Achse ausgerichtet. Dies geht aus Abbildung 3-3 hervor.

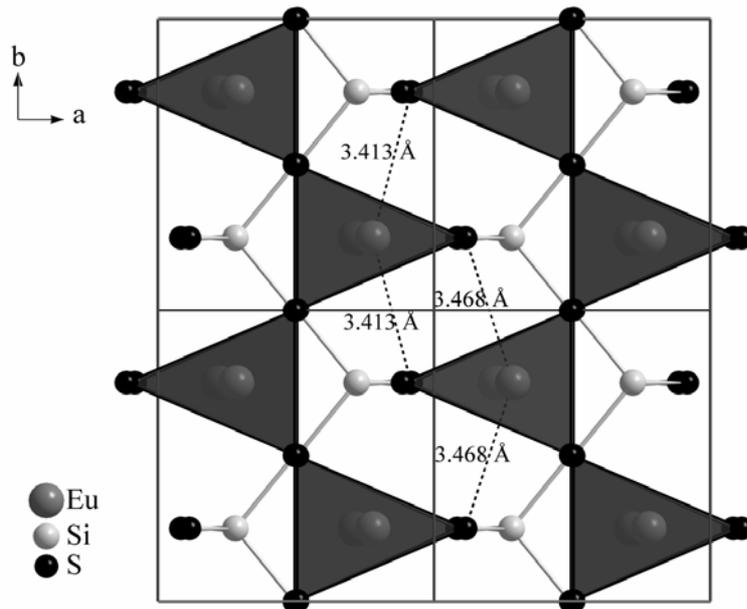


Abbildung 3-3: Struktur von Eu_2SiS_4 . Erkennbar ist die Verknüpfung der $\text{EuS}_{2/2}\text{S}_{4/4}$ -Prismen mit den $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraedern. Die gestrichelten Bindungen deuten die 6 (+2) Koordination der Eu-Atome an.

Die S1- und S2-Atome sind in der Raumgruppe $P2_1/m$ möglicherweise leicht fehlgeordnet und bewegen sich mit sinkender Temperatur auf die Spiegelebene zu. Im Falle einer Phasenumwandlung von $P2_1/m$ nach $P2_1$ würden die gestrichelten Eu-S-Bindungen (Abb. 3-3) unterschiedlich lang werden, was eine Erhöhung der Koordinationszahl der Eu-Atome von 6 (+2) auf 7 zu Folge hat. Die S1- und S2-Atome verschieben sich dabei entgegengesetzt zu den Eu-Atomen von der Spiegelebene zu kleineren bzw. größeren *y*-Parametern. Durch diese Verschiebung geht die parallel zur *b*-Achse verlaufende Ausrichtung der Prismen und Tetraeder verloren. Außerdem entsteht durch die Bewegung von positiv (Eu^{2+}) und negativ (S^{2-}) geladenen Atomsorten in entgegengesetzte Richtungen eine permanente Polarisierung entlang der *b*-Achse. Die Verbindung wäre dann ferroelektrisch. Dieses Verhalten wurde bei Eu_2GeS_4 beobachtet, aber Eu_2SiS_4 zeigt diese Phasenumwandlung nach den Ergebnissen der Strukturbestimmungen eindeutig nicht.

Ein alternatives Konzept zur Strukturbeschreibung von Verbindungen des A_2MX_4 -Typs mit isolierten Tetraederanionen ergibt sich, wenn die $[\text{MX}_4]^{4-}$ -Tetraeder als Pseudoteilchen behandelt werden. Dies ist möglich, wenn die Tetraeder annähernd regulär und die *M*-*X*-Bindungen kovalent sind, womit sich diese Einheiten von den eher ionisch zu formulierenden Metall-Chalkogen-Bindungen abgrenzen. Das Zusammenfassen kovalent gebundener Atome zu abgeschlossenen Strukturbausteinen ist für molekular aufgebaute Verbindungen ebenso selbstverständlich wie deren Abgrenzung nach Art der chemischen Bindung. In dicht gepackten Festkörpern mit kontinuierlichem Anionengerüst wie der hier beschriebenen Verbindung heben sich solche Einheiten meist nicht so deutlich

hervor, sind aber prinzipiell genauso vorhanden. Mit diesem Konzept der aufgefüllten Tetraederpackungen lassen sich nicht nur ternäre Thiosilicate und -stannate beschreiben, sondern auch eine Vielzahl von quaternären Chalkogenostannaten mit isolierten $[\text{SnS}_4]^{4-}$ - bzw. $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Tetraedern, die in späteren Kapiteln dieser Arbeit vorgestellt werden. Das Konzept der aufgefüllten Packungen ermöglicht es, komplexe Strukturen als Varianten einfacher binärer Strukturen zu verstehen. Auf diese Weise können auch Verbindungen mit sehr unterschiedlichem Aufbau miteinander verglichen werden. Dieses Konzept verdeutlicht, dass die Kristallstrukturen der Chalkogenostannate und -silicate als Kompromiss zwischen maximaler Raumerfüllung einerseits und gerichteten kovalenten Bindungen andererseits zu verstehen sind. Bei einfachen sulfidischen Verbindungen bilden die Schwefelanionen oft dichteste Kugelpackungen, in denen die Metallkationen die Lücken besetzen. Aufgrund der starken kovalenten Bindungen in den $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -, $[\text{SnS}_4]^{4-}$ - bzw. $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Tetraedern wird bei den Chalkogenostannaten und -silicaten dieses einfache Packungsprinzip durchbrochen. Zwar entspricht die Anordnung der Tetraederschwerpunkte häufig dem Motiv einer dichtesten Packung, was aber nicht zwingend zur Folge hat, dass auch die Chalkogenanionen eine dichteste Packung bilden.

Europiumthiosilicat lässt sich mit diesem Konzept der aufgefüllten Tetraederpackungen beschreiben. In Eu_2SiS_4 werden dann die strukturbildenden Eigenschaften der $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder deutlich, da die Anordnung der Tetraederschwerpunkte dem Motiv einer dichtesten Kugelpackung (*ccp*) entspricht. In dem vorliegenden Thiosilicat bauen die Sekundärbausteine das Motiv einer kubisch dichtesten Packung auf. Dies ist in Abbildung 3-4 gezeigt.

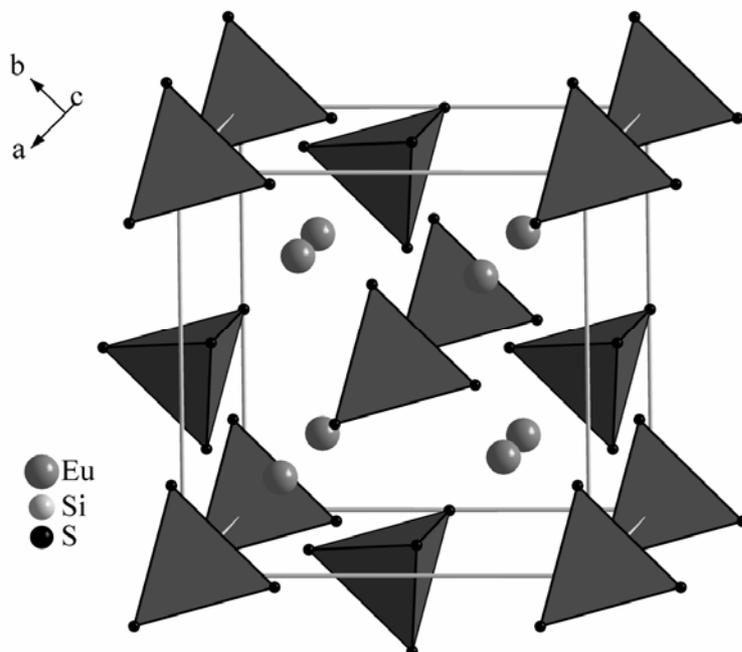


Abbildung 3-4: Struktur von Eu_2SiS_4 ; die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder bilden das Motiv einer kubisch-dichtesten Packung, in der alle Tetraederlücken mit Eu-Atomen besetzt sind. Die eingezeichneten „Zellkanten“ entsprechen nicht der kristallographischen Elementarzelle.

In den Lücken dieser verzerrten „Tetraederpackung“ liegen die Eu-Atome. Die Koordination der Eu-Atome durch Schwefel wird aufgrund verschiedener räumlicher Orientierungen der vier „Koordinationsstellen“ der $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder erreicht. In Eu_2SiS_4 besetzen die Eu-Atome alle Tetraederlücken der verzerrten *ccp* Tetraederpackung. Mit den $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraedern als Sekundärbausteine lässt sich diese Struktur als $\text{Eu}_8^{\text{TL}}(\text{SiS}_4)_4^{\text{ccp}}$ formulieren. Das Thiosilicat kann somit als Variante der anti- CaF_2 -Struktur gedeutet und damit auf einen einfachen Strukturtyp zurückgeführt werden.

3.2 Sr_2SnS_4 und Eu_2SnS_4

3.2.1 Synthese und Strukturbestimmung

Der Austausch von Germanium durch Silicium in der Familie der A_2MS_4 Verbindungen führt zu dem Thiosilicat Eu_2SiS_4 , das isotyp zu der paraelektrischen Phase von Eu_2GeS_4 kristallisiert, jedoch keine ferroelektrische Phasenumwandlung zeigt. Folglich stellt sich die Frage, welche Auswirkung der Austausch durch größere M -Atome wie Zinn auf die Struktur hat.

Die Kristallchemie ternärer Thiostannate mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen ist bereits umfangreich untersucht worden und es sind zahlreiche Verbindungen sowohl mit isolierten als auch mit verknüpften $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraedern^[2,6,7,72] sowie Derivate von SnS_2 ^[73], die durch metallische Interkalation erhalten wurden, beschrieben. Es ist jedoch überraschend, dass manche Kristallstrukturen von vermutlich einfach aufgebauten Thiostannaten bis heute unbekannt sind. Von den ternären Thiostannaten mit der Zusammensetzung $A_2\text{SnS}_4$ mit $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ und Eu sind nur Ca_2SnS_4 ^[1] und Ba_2SnS_4 ^[8] durch Einkristalluntersuchungen charakterisiert worden. Die Kristallstrukturen der Thiostannate Sr_2SnS_4 und Eu_2SnS_4 waren bisher nicht bekannt, obwohl beide Verbindungen in der Literatur erwähnt werden. *Flahaut* et al.^[74] berichteten allerdings lediglich die Gitterparameter und mögliche Raumgruppen, Strukturdaten wurden keine angegeben.

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, sind die Strukturen der A_2MX_4 -Verbindungen von dem Radienquotienten $r_A/(r_M + r_X)$ abhängig. Auch die Thiostannate mit kleinen A -Kationen wie Ca_2SnS_4 bilden den Olivin-Typ. Durch den Einbau eines größeren A -Kations wird der Sr_2GeS_4 -Typ gebildet und Verbindungen mit noch größeren A -Kationen wie Ba_2SnS_4 kristallisieren im $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ. Der Radienquotient von Ca_2SnS_4 beträgt 0.540, der von Ba_2SnS_4 0.663. Die Ionenradien von Strontium und Europium liegen zwischen diesen Werten, so dass man für diese Verbindungen Varianten der monoklinen Sr_2GeS_4 -Struktur^[75] erwartet, die man für die homologen Thio- und Selenogermanate gefunden hat.

Damit sind besonders die Thiostannate $A_2\text{SnS}_4$ mit $A = \text{Sr}, \text{Eu}$ im Hinblick auf die ferroelektrischen Eigenschaften von dem homologen Europiumthiogermanat^[70] und verwandten Verbindungen^[76] von besonderem Interesse. Daher wurden diese phasenrein synthetisiert und röntgenographisch mit Einkristallmethoden charakterisiert.

Eu₂SnS₄ wurde durch Umsetzung von SnS mit Eu-Metall und S-Pulver bei 900 °C hergestellt. Die Verbindung fällt als rotbraunes Pulver an und ist beständig gegenüber Laborluft.

Sr₂SnS₄ wurde durch eine zweistufige Synthese dargestellt. Zuerst wurde die Zintl-Phase Sr₂Sn durch Schmelzen stöchiometrischer Mengen von Strontium und Zinn im Korundtiegel bei 800 °C dargestellt. Anschließend wurde die stöchiometrische Menge Schwefel dazugegeben und die Quarzglasampulle für zwei Stunden im vorgeheizten Ofen (900 °C) erhitzt. Danach wurde die Ampulle aus dem Ofen herausgenommen und in kaltem Wasser abgeschreckt. Man erhält so ein phasenreines gelb-oranges Pulver, das auch nach Wochen keine Veränderung an der Luft zeigt.

Die Pulverdiffraktogramme von Sr₂SnS₄ und Eu₂SnS₄ zeigten sehr verschiedene Reflexmuster, so dass bereits vor einer Strukturbestimmung davon ausgegangen werden konnte, dass zwei unterschiedliche Strukturen entstanden waren. Die Pulveraufnahme von Sr₂SnS₄ wies jedoch eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Diffraktogramm von γ -Sr₂GeSe₄^[77] auf.

Aus dem Pulverpräparat von Eu₂SnS₄ wurde ein roter transparenter Kristall ausgelesen und nach vorheriger Überprüfung durch Schwenkaufnahmen auf dem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Dies ergab ein orthorhombisch-primitives Gitter mit $a = 11.209(5)$ Å, $b = 8.797(7)$ Å und $c = 7.555(4)$ Å. Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer ergab 6726 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur (ψ -Scan) und der Symmetriereduktion 1170 Reflexe der Bedingung $|F_0^2| > 4\sigma(F_0^2)$ gehorchten. Aus den Auslöschungsbedingungen $Ok\bar{l}: k+l=2n$ und $hk0: h=2n$ resultiert das Beugungssymbol $mmmPn-a$. Damit sind die Raumgruppen $Pn2_1a$ und $Pnma$ möglich. Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Positionen aller Atome lokalisiert und in $Pnma$ beschrieben werden. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tabelle 3-7 zusammengefasst. Die Atomkoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3-8, wichtige Atomabstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 3-10 aufgeführt.

Auch von der Strontiumverbindung wurde ein Kristall ausgewählt und auf einem Flächenzähler untersucht. Die Untersuchung auf dem Diffraktometer ergab ein C-zentriertes Gitter und eine orthorhombische Zellmetrik mit $a = 7.310(1)$ Å, $b = 10.411(1)$ Å und $c = 10.048(1)$ Å. Die Messung der Reflexintensitäten lieferte 8140 Reflexe, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 1118 Reflexe der Bedingung $|F_0^2| > 4\sigma(F_0^2)$ gehorchten. Neben der C-Zentrierung ($hkl: h+k=2n$) wurde die Auslöschungsbedingung $h0l: h,l=2n$ beobachtet, was zu dem Beugungssymbol $mmmC-c$ führt. Damit sind die Raumgruppen $C2cm$, $Cmcm$ und $Cmc2_1$ möglich. Aufgrund der vermuteten Isotypie zu γ -Sr₂GeSe₄ gelang die Strukturlösung in der Raumgruppe $C2cm$. Die Standardaufstellung dieser Raumgruppe ist $Ama2$, dementsprechend wurden für

abschließende Rechnungen die a- und die c-Achse vertauscht. Die Verfeinerung konvergierte mit diesen Startwerten nach wenigen Zyklen bei einem konventionellen R -Wert von 3.5 %. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Tabelle 3-5 wiedergegeben, Tabelle 3-6 zeigt die Atomkoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparameter und Tabelle 3-9 die wichtigsten Atomabstände und Winkel von Sr_2SnS_4 . Die aufgelisteten Gitterparameter sind aus den Pulverdaten bestimmt worden.

Tabelle 3-5: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Sr_2SnS_4 .

Strukturdaten Sr_2SnS_4	
$M = 422.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V = 745.1(2) \text{ \AA}^3$
Orthorhombisch, $Ama2$ (Nr. 40)	$Z = 4$
$a = 9.977(1) \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rö.}} = 3.763 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$b = 10.311(1) \text{ \AA}$	$2\theta = 3 - 60^\circ$
$c = 7.243(1) \text{ \AA}$	$\mu = 18.59 \text{ mm}^{-1}$
Datensammlung	
STOE IPDS	1118 mit $ F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur: numerisch	$R_{\text{int}} = 0.066$
$T_{\text{min}} = 0.085$	$h = -14 \rightarrow 14$
$T_{\text{max}} = 0.167$	$k = -14 \rightarrow 14$
8140 gemessene Reflexe	$l = -10 \rightarrow 10$
1193 symmetrieunabhängige	
Verfeinerung	
$R_1 = 0.035$	40 Parameter
$wR_2 = 0.096$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.87 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
GooF = 1.123	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.24 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Flack-Parameter = 0.00(1)	Extinktionskoeffizient = 0.0006(3)

Tabelle 3-6: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm^2 der Atome in Sr_2SnS_4 . Besetzte Punktlagen sind $4a$ (0,0,0), $4b$ ($\frac{1}{4}, y, z$) und $8c$ (x, y, z).

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sr1	$4a$	0	0	0	229(3)
Sr2	$4b$	$\frac{1}{4}$	0.1892(1)	0.0707(2)	283(3)
Sn	$4b$	$\frac{1}{4}$	0.2765(1)	0.0270(1)	168(2)
S1	$4b$	$\frac{1}{4}$	0.0707(2)	0.1846(3)	189(5)
S2	$4b$	$\frac{1}{4}$	0.4378(2)	0.2605(4)	210(5)
S3	$8c$	0.5562(2)	0.2265(2)	0.3354(3)	224(4)

Tabelle 3-7: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Eu₂SnS₄.

Strukturdaten Eu ₂ SnS ₄	
M = 550.85 g · mol ⁻¹	V = 739.4(2) Å ³
Orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr. 62)	Z = 4
a = 11.187(2) Å	ρ _{rö.} = 4.948 g · cm ⁻³
b = 8.768(2) Å	2θ = 3 – 65°
c = 7.538(2) Å	μ = 21.12 mm ⁻¹
Datensammlung	
STOE AED	1170 mit F _o ² > 4σ(F _o ²)
Absorptionskorrektur: ψ-Scans	R _{int} = 0.040
T _{min} = 0.472	h = 0 → 16
T _{max} = 0.997	k = -13 → 13
6726 gemessene Reflexe	l = -11 → 11
1430 symmetrieunabhängige	
Verfeinerung	
R ₁ = 0.022	38 Parameter
wR ₂ = 0.040	Δρ _{max} = 1.08 e · Å ⁻³
GooF = 1.102	Δρ _{min} = -1.20 e · Å ⁻³
	Extinktionskoeffizient = 0.0014(1)

Tabelle 3-8: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in Eu₂SnS₄. Besetzte Punktlagen sind 4c (x,¼,z) und 8d (x,y,z).

	Wyck.	x	y	z	U _{eq}
Eu	8d	0.3107(1)	0.5049(1)	0.3805(1)	109(1)
Sn	4c	0.0307(1)	¼	0.3888(1)	110(1)
S1	4c	0.1926(1)	¼	0.5995(2)	110(2)
S2	4c	0.3170(1)	¼	0.0955(2)	111(2)
S3	8d	0.0635(1)	0.0184(1)	0.2294(1)	148(2)

Tabelle 3-9: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° in Sr₂SnS₄.

Sr1 – S1	2×	2.922(1)	Sr2 – S1		2.842(3)
S2	2×	3.105(2)	S3	2×	3.018(2)
S3	2×	3.113(2)	S2		3.049(3)
S3	2×	3.416(2)	S2		3.261(3)
			S3	2×	3.414(2)
Sn – S2		2.372(3)	∠ S3 – Sn – S2	2×	115.1(1)
S3	2×	2.381(2)	∠ S3 – Sn – S3		108.6(1)
S1		2.409(3)	∠ S1 – Sn – S2		106.3(1)
			∠ S1 – Sn – S3	2×	105.4(1)

Tabelle 3-10: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° in Eu₂SnS₄.

Eu – S3	2.954(1)	Sn – S3	2×	2.388(1)	∠ S3 – Sn – S3	116.5(1)
S3	2.985(1)	S2		2.393(1)	∠ S2 – Sn – S3	2× 100.3(1)
S3	2.998(1)	S1		2.409(1)	∠ S1 – Sn – S3	2× 102.5(1)
S1	3.018(1)				∠ S1 – Sn – S2	135.9(1)
S2	3.048(1)					
S1	3.077(1)					
S2	3.101(1)					

Eu₂SnS₄ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 3-5). Europium ist siebenfach von Schwefel koordiniert. Die S-Atome bilden trigonale Prismen, über deren Vierecksfläche sich ein weiteres S-Atom befindet. Die Eu–S-Atomabstände betragen 2.954 bis 3.101 Å. Diese EuS_{3/3}S_{4/4}-Einheiten sind entlang [001] über gemeinsame Dreiecksflächen und entlang [010] und [20 $\bar{1}$] über gemeinsame Kanten zu einem dreidimensionalen Netzwerk miteinander verknüpft. Die Sn-Atome befinden sich in quadratischen Kanälen, die von den Koordinationspolyedern der Eu²⁺-Kationen gebildet werden. Diese Kanäle verlaufen entlang der kristallographischen b-Achse. Zinn ist verzerrt tetraedrisch von S-Atomen mit Sn–S-Bindungslängen von 2.388 bis 2.409 Å koordiniert, die somit etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 2.44 Å^[64] sind. Die S–Sn–S-Winkel liegen zwischen 100 und 136° und weichen somit relativ stark vom idealen Tetraederwinkel mit 109.5° ab. Diese Verzerrung der [SnS₄]⁴⁻-Tetraeder beobachtet man in Thiostannaten relativ häufig, während die homologen Tetraeder in

Thio- bzw. Selenogermanaten nur sehr geringe Verzerrungen aufweisen. Die Koordination des Europiums in Eu_2SnS_4 ist im Gegensatz zu den verzerrten $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraedern nahezu regulär. Damit unterscheiden sich die Thiostannate von den verwandten Germanium-Verbindungen. Durch die größere Flexibilität der Sn-Atome in ihrer Koordination wird offenbar den Strukturen der Thiostannate eine spezifische Koordination der Erdalkalimetalle bzw. von Europium ermöglicht.

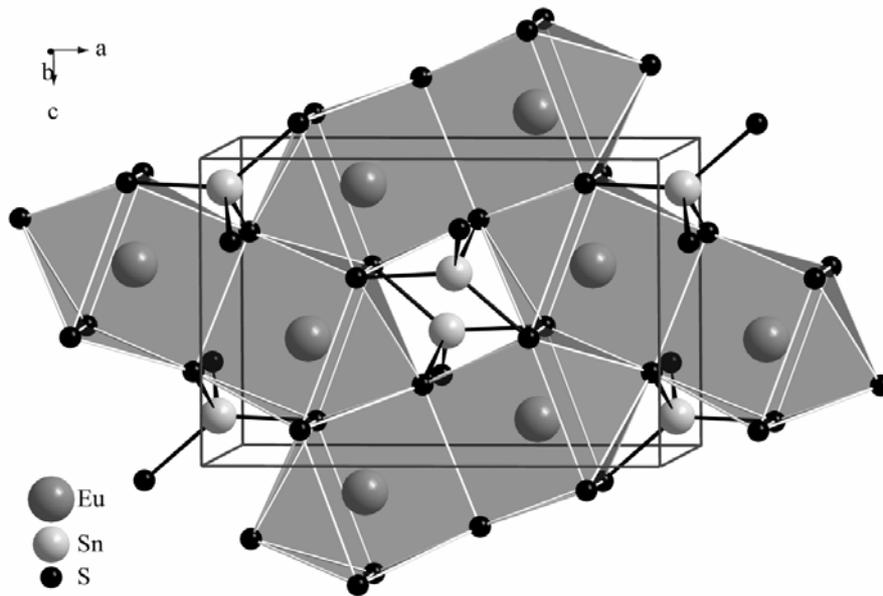


Abbildung 3-5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Eu_2SnS_4 . Eu ist von sieben S-Atomen koordiniert und bildet trigonale einfach überkappte Prismen. Diese Eu-S-Polyeder bilden ein dreidimensionales Netzwerk, in dessen Kanälen sich die Sn-Atome befinden.

Eu_2SnS_4 ist nicht isotyp zu Eu_2GeS_4 , was aufgrund des deutlich kleineren Quotienten $r_{\text{Eu}}/(r_{\text{Sn}} + r_{\text{S}})$ für Eu_2SnS_4 (0.592) im Vergleich zu Eu_2GeS_4 (0.635) auch zu erwarten war. Das Thiogermanat bildet bei Raumtemperatur eine polare Variante der monoklinen Sr_2GeS_4 -Struktur (Raumgruppe $P2_1$). Die treibende Kraft für die ferroelektrische Phasenumwandlung ($P2_1 \leftrightarrow P2_1/m$ bei $T_{\text{C}} = 333 \text{ K}$) von Eu_2GeS_4 ^[70] ist die Erfüllung der siebenfachen Koordination der Eu^{2+} -Kationen, wie man sie in Eu_2SnS_4 bereits findet. Ein wichtiger Faktor, der die Strukturen aller A_2MX_4 -Verbindungen bestimmt, ist das Gleichgewicht zwischen der Packung der Tetraeder, die so dicht wie möglich sein sollte und der optimalen Koordination der großen Kationen in dieser Packung. Es ist offensichtlich, dass das Eu^{2+} -Ion die optimale Koordination durch die Verzerrung der $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Anionen erhält, aber in einer Gruppierung von wesentlich starrereren $[\text{GeS}_4]^{4-}$ -Tetraedern braucht es offenbar dynamische Effekte, um diese siebenfach-Koordination zu erreichen.

Sowohl Eu_2SnS_4 als auch Eu_2GeS_4 liegen an der unteren Grenze des Radienquotienten $r_{\text{Eu}}/(r_{\text{M}} + r_{\text{S}})$, an derer diese Strukturtypen noch stabil sind. Eine weitere Verringerung ist theoretisch natürlich denkbar, wenn man von den Thio- zu den Selenostannaten mit größeren $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen geht. Bisher konnte weder Eu_2SnSe_4 noch Sr_2SnSe_4 dargestellt werden. Die Selenostannate liegen somit wahrscheinlich außerhalb des Stabilitätsbereiches, das heißt die Sr- bzw. Eu-Kationen sind zu klein,

um von der Packung aus $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen angemessen koordiniert zu werden. Ein Ba^{2+} -Ion ist dagegen groß genug, so dass die Verbindung Ba_2SnSe_4 (0.626) existiert und den erwarteten Sr_2GeS_4 -Strukturtyp bildet^[75].

Da der Ionenradius von Sr^{2+} nur ca. 1% größer ist als der von Eu^{2+} lag die Vermutung nahe, dass Sr_2SnS_4 isotyp zur Europiumverbindung kristallisiert. Diese Vermutung wurde von *Flahaut et al.*^[74] bereits angedeutet, jedoch nicht bewiesen. Die hier dargestellte Verbindung Sr_2SnS_4 kristallisiert isotyp zu $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$ -Struktur. Aufgrund der unterschiedlichen Darstellungsmethoden für beide Thio stannate kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Sr_2SnS_4 auch im Eu_2SnS_4 -Strukturtyp existieren könnte. Experimentelle Hinweise darauf gibt es jedoch nicht.

Sr_2SnS_4 kristallisiert in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Ama2* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 3-6). Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung ist mit den Einkristalldaten widerspruchsfrei indizierbar. Zinn ist tetraedrisch von S-Atomen mit Sn–S-Bindungslängen von 2.372 bis 2.409 Å koordiniert. Diese Abstände sind gegenüber der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling^[64] von 2.44 Å etwas verkürzt, aber mit denen in Eu_2SnS_4 identisch. Die S–Sn–S-Winkel variieren zwischen 105 und 115° und weichen somit nur ca. 4-5 % vom idealen Tetraederwinkel mit 109.5° ab. Somit sind die $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeder in Sr_2SnS_4 deutlich regelmäßiger verglichen mit denen in Eu_2SnS_4 , wo die Tetraederwinkel bis zu 136° betragen.

Die Verbindung enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Strontiumatome. Sr1 ist von acht S-Atomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Sr2 ist nur von sieben S-Atomen in Form einer stark verzerrten pentagonalen Bipyramide (Abb. 3-7) umgeben.

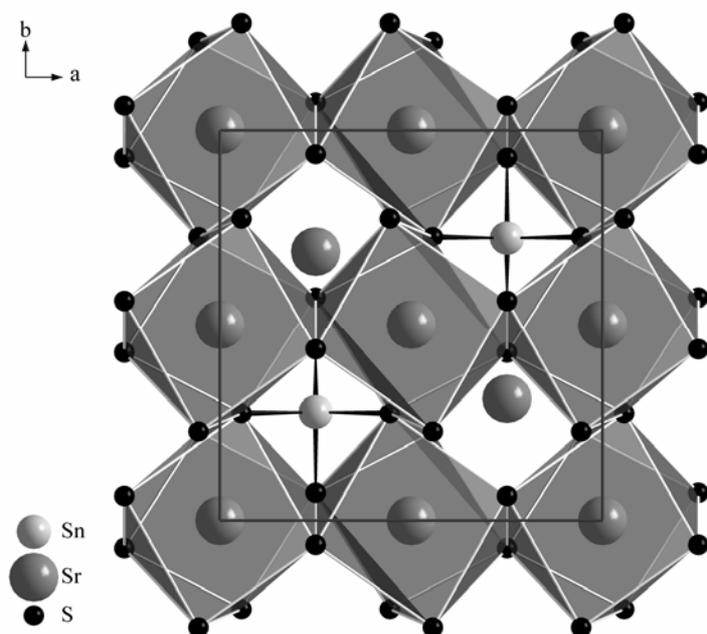


Abbildung 3-6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Sr_2SnS_4 . Die grauen Polyeder zeigen die achtfache Koordination des Sr1-Atoms durch die S-Atome. Die siebenfache Koordination der Sr2-Atome ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Diese Polyeder sind dreidimensional über gemeinsame Kanten und Flächen miteinander verknüpft. Das gleichzeitige Auftreten der Koordinationszahlen 7 und 8 für das Sr^{2+} -Ion ist eine neue Variante in der Familie der A_2MX_4 -Strukturen und ein weiteres Beispiel für das Gleichgewicht zwischen der Kation-Koordination und der Tetraederpackung. Es scheint einleuchtend, dass Sr_2SnS_4 nicht in der Eu_2SnS_4 -Struktur kristallisiert, da der geringfügig größere Ionenradius von Sr^{2+} eine höhere Koordinationszahl benötigt. Auf der anderen Seite kann der neue Strukturtyp auch einfach nur das Resultat des unterschiedlichen Synthesewegs sein. Dies erscheint wahrscheinlicher, wenn man auch den Polymorphismus von Sr_2GeSe_4 betrachtet. Stellt man das Selenogermanat nämlich durch direkte Synthese aus den Elementen dar, so wie es für Eu_2SnS_4 beschrieben wurde, so erhält man die monokline ferroelektrische Variante des Sr_2GeS_4 -Typs, bezeichnet als $\alpha\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$ ^[77].

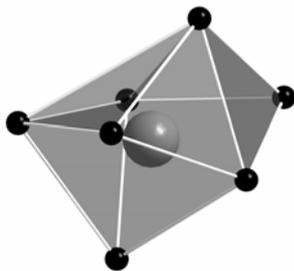


Abbildung 3-7: Polyeder um das Sr^{2+} -Atom in Sr_2SnS_4 , das sich im Zentrum einer stark verzerrten pentagonalen Bipyramide aus S-Atomen befindet.

Die Anordnung der S-Atome in Sr_2SnS_4 entspricht der Anordnung der Al-Atome in CuAl_2 ^[78] und leitet sich vom kubisch-primitiven $\alpha\text{-Po}$ (A19)^[79] ab. Verdreht man die Deck- und Basisfläche der regulären Würfel, so entstehen quadratische Antiprismen und Tetraeder, die denen in Sr_2SnS_4 entsprechen. Dies ist in Abbildung 3-8 gezeigt.

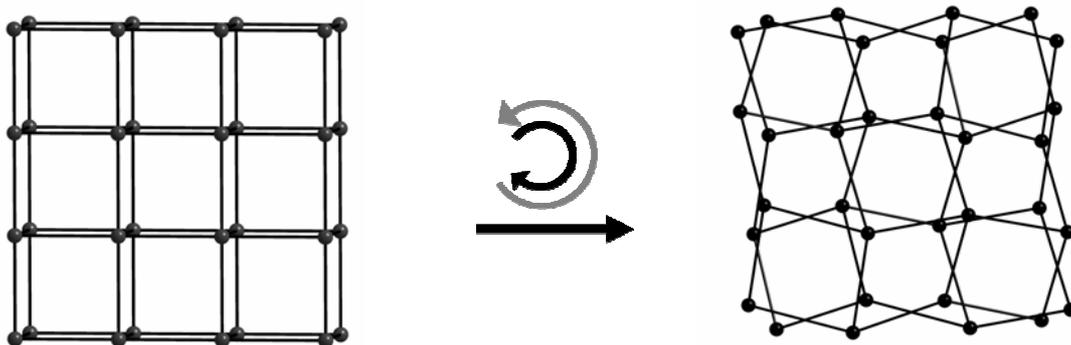


Abbildung 3-8: Anordnung der Atome im $\alpha\text{-Po}$ -Typ (links) und der S-Atome in Sr_2SnS_4 (rechts).

Die gleiche Anordnung findet sich auch in TlSe , dessen Struktur in Abbildung 3-9 dargestellt ist. In diesem Selenid^[80] sind die Se-Atome ebenfalls angeordnet wie die Al-Atome in CuAl_2 und die Tl-Atome sitzen in Abhängigkeit von ihrer Ladung entweder in den tetraedrischen (Tl^{3+}) oder quadratisch-antiprismatischen (Tl^{1+}) Lücken.

In Sr_2SnS_4 besetzen die Sn^{4+} -Ionen die gleichen Lücken wie die Tl^{3+} -Ionen und die Sr^{2+} -Ionen sind in den gleichen Koordinationspolyedern zu finden wie die Tl^{1+} -Ionen. Es werden zwar in dem Strontiumthio stannat die gleichen Koordinationspolyeder wie in TlSe besetzt, aber die Anordnung der Kationen im S-Gerüst ist eine andere. Zudem ist in Sr_2SnS_4 nur die Hälfte der quadratisch-antiprismatisch koordinierten Positionen entlang $[001]$ mit Sr1 besetzt, während in TlSe alle diese Lagen entlang $[001]$ mit Tl^{1+} belegt werden. Auch die tetraedrisch koordinierte Lage in TlSe wird in Sr_2SnS_4 halb mit Sn und halb mit den Sr2-Atomen besetzt. Dies geschieht auf geordnete Weise, womit die tetragonale Symmetrie von TlSe durchbrochen wird.

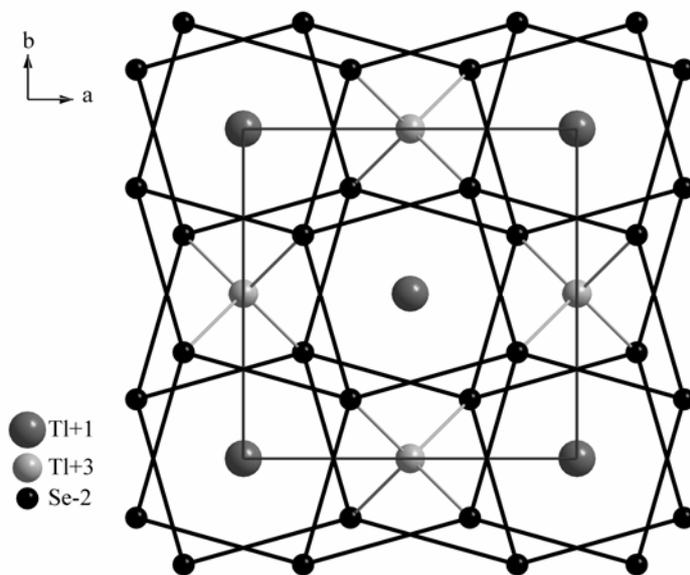


Abbildung 3-9: Struktur von TlSe ; die Tl^{1+} -Ionen besetzen die quadratisch-antiprismatischen Lücken und die Tl^{3+} -Ionen sitzen in den Tetraederlücken.

Aus diesem Grund kristallisiert Sr_2SnS_4 orthorhombisch in der Raumgruppe $Ama2$ und TlSe in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mcm$. Sr_2SnS_4 lässt sich somit als ternäre Variante der TlSe -Struktur verstehen.

Die Verbindung Sr_2SnS_4 lässt sich ebenfalls mit dem Konzept der aufgefüllten Tetraederpackungen beschreiben, dass auch schon für das vorher beschriebene Thiosilicat Eu_2SiS_4 angewendet wurde.

Kovalent gebundene Atomgruppen lassen sich wiederum zu abgeschlossenen Strukturbausteinen zusammenfassen. Dies gilt auch für die nahezu unverzerrten $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeder in Sr_2SnS_4 . In diesem Thio stannat bauen die Tetraederschwerpunkte das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Anordnung, die in Abbildung 3-10 gezeigt ist.

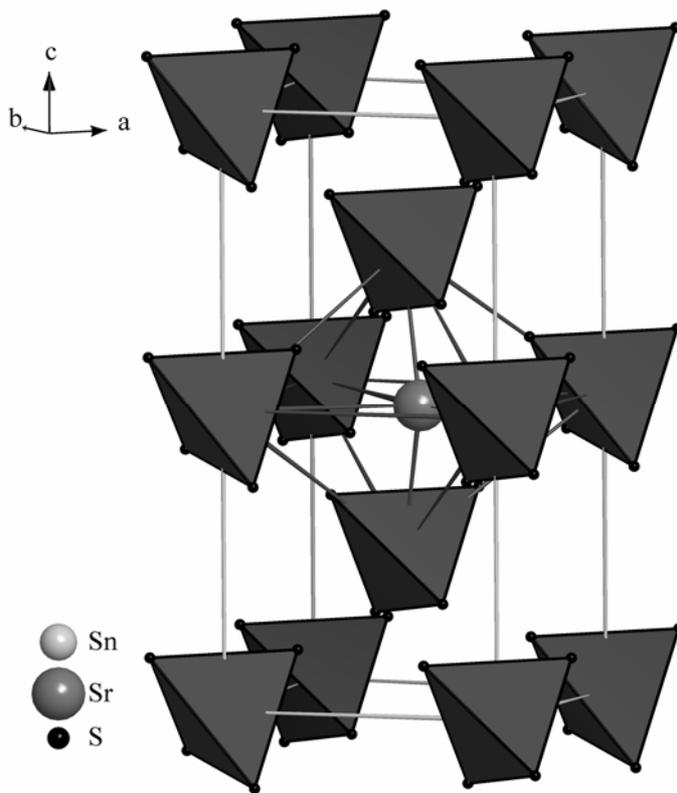


Abbildung 3-10: Struktur von Sr_2SnS_4 ; die $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeder bilden das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Anordnung, in der $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken mit Sr-Atomen besetzt sind. Die eingezeichneten „Zellkanten“ entsprechen nicht denen der kristallographischen Elementarzelle.

In den Lücken dieser verzerrten „Tetraederpackung“ liegen die Sr-Atome. Ihre Koordination durch Schwefel wird aufgrund verschiedener räumlicher Orientierungen der vier „Koordinationsstellen“ der $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeder erreicht. In Sr_2SnS_4 besetzen die Sr-zentrierten Polyeder $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken der kubisch-raumzentrierten Anordnung der Tetraeder (bcc). Mit den $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraedern als Sekundärbaustein lässt sich das Thiostrannat als $\text{Sr}_4^{\frac{2}{3}OL}(\text{SnS}_4)_2^{bcc}$ formulieren.

Das Modell der aufgefüllten Tetraederpackungen lässt sich nicht plausibel auf Eu_2SnS_4 anwenden. Die SnS_4 -Tetraeder in dieser Verbindung sind stark verzerrt im Vergleich zu Sr_2SnS_4 und auch Eu_2SiS_4 . Das spricht dafür, dass die strukturbildenden Eigenschaften jetzt eher von der Eu-Koordination herrühren als von den SnS_4 -Tetraedern. Offensichtlich kann der Koordinationsanspruch der Eu-Atome einer regulären siebenfachen Umgebung von S-Atomen nur durch die starke Verzerrung der SnS_4 -Tetraeder realisiert werden. Damit unterscheidet sich Eu_2SnS_4 von Eu_2GeS_4 und Eu_2SiS_4 , in denen die wesentlich kovalenteren GeS_4^{4-} - bzw. SiS_4^{4-} -Tetraeder nur wenig verzerrt sind, dafür aber die Eu-Koordination wesentlich unsymmetrischer wird.

3.2.2 Magnetische Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von Eu_2SnS_4 bei einer magnetischen Flußdichte von 1 T ist in Abbildung 3-11 gezeigt.

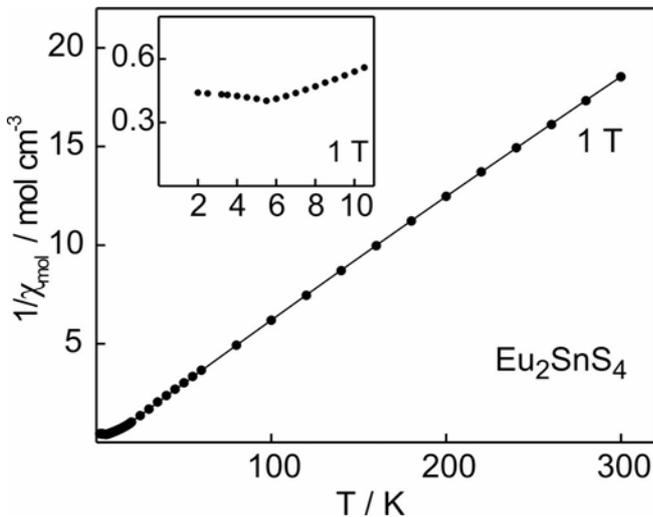


Abbildung 3-11: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 1 T von Eu_2SnS_4 ; das Fenster zeigt den Tieftemperaturbereich.

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität weist eine leichte Krümmung auf, die auf einen kleinen temperaturunabhängigen Anteil schließen lässt. Oberhalb von 18 K wurde Curie-Weiss Verhalten gemäß dem modifizierten Curie-Weiss Gesetz (Gleichung 2-10) gefunden. Das experimentell ermittelte magnetische Moment beträgt $7.80(2) \mu_B/\text{Eu}$ mit einem temperaturunabhängigen Anteil von $\chi_0 = 2.5(1) \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Das experimentell bestimmte magnetische Moment liegt sehr nahe bei dem Wert freier Eu^{2+} -Ionen von $7.94 \mu_B$ ^[50]. Somit lässt sich Eu_2SnS_4 mit den formalen Oxidationszahlen Eu^{2+} , Sn^{4+} bzw. S^{2-} gut beschreiben.

Aus der Extrapolation der Auftragung von χ^{-1} gegen T auf $\chi^{-1} = 0$ ergibt sich die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) zu $\Theta = 4.2(2) \text{ K}$. Bei tiefen Temperaturen ordnet Eu_2SnS_4 antiferromagnetisch, was gut aus dem Fenster in Abbildung 3-11 erkennbar wird. Die Néel-Temperatur wurde bestimmt zu $T_N = 5.5(2) \text{ K}$. Eine Tieftemperaturmessung bei einer extrem kleinen magnetischen Flußdichte von 0.002 T bestätigt den antiferromagnetischen Grundzustand von Eu_2SnS_4 . Jedoch zeigt die Pulverprobe eine zweite Anomalie bei 16.5 K, die auf eine minimale Verunreinigung, die in den aufgenommenen Pulverdiffraktogrammen nicht sichtbar ist, hinweist. Bei dieser Verunreinigung handelt es sich um EuS , das bei dieser Temperatur ferromagnetisch ordnet^[81].

Abbildung 3-12 zeigt die Magnetisierungsisothermen von Eu_2SnS_4 bei 5 und 50 K. Bei einer Temperatur von 50 K, also weit über der magnetischen Ordnungstemperatur, beobachtet man den für einen Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung. Bei 5.5 T beträgt die Magnetisierung nur $1.62(5) \mu_B/\text{Eu}$.

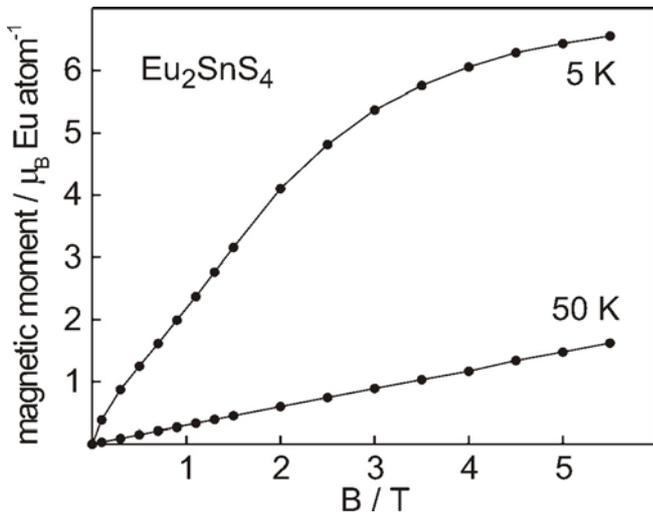


Abbildung 3-12: Magnetisierungsisothermen von Eu_2SnS_4 bei 5 und 50 K; Auftragung des magnetischen Moments pro Eu gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 5.5 T.

Einen sehr viel steileren Anstieg der Magnetisierung beobachtet man bei 5 K. Obwohl diese Temperatur nur wenig unterhalb der Néel-Temperatur liegt, erreicht die Kurve bei 5.5 T ein magnetisches Moment von $6.56(5) \mu_B/\text{Eu}$. Dieser Wert ist schon relativ nahe an der maximal möglichen Sättigungsmagnetisierung von $7 \mu_B/\text{Eu}$ ^[81]. Folglich erreicht Eu_2SnS_4 bei 5 K und 5.5 T eine fast vollständige parallele Ausrichtung der Spins. Ähnliches Magnetisierungsverhalten wurde bereits in Eu_2GeS_4 ^[82], Eu_2GeSe_4 and Eu_2GeSe_5 ^[76] beobachtet. Verbindungen mit antiferromagnetischem Grundzustand, in denen die Spinausrichtung durch Anlegen eines genügend starken äußeren Feldes in die eines Ferromagneten gezwungen wird, werden als Metamagneten bezeichnet.

3.2.3 ^{151}Eu - und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie

Zur Untersuchung des Valenzzustandes der Eu-Atome sowie der Lage der magnetischen Néel-Temperatur wurden ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von Eu_2SnS_4 gemessen. Abbildung 3-13 zeigt die aufgenommenen Spektren bei Temperaturen zwischen 78 und 4.2 K.

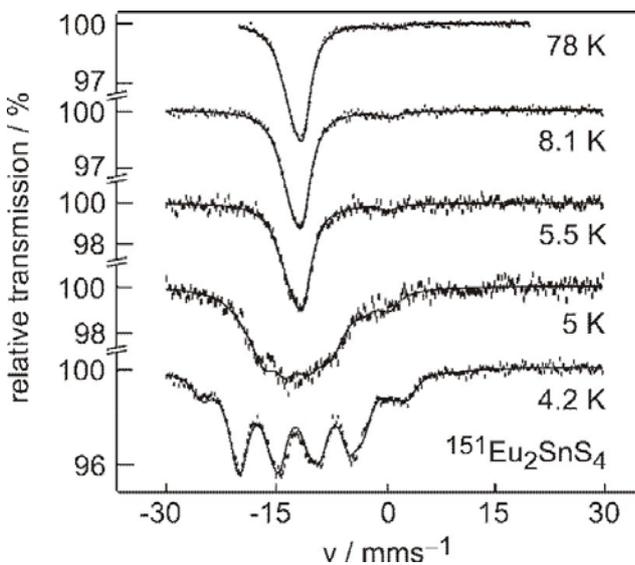


Abbildung 3-13: Experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von Eu_2SnS_4 bei Temperaturen von 78 bis 4.2 K.

Der zweiwertige Charakter von Europium wird aus den ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren klar ersichtlich. Bei den Spektren oberhalb der Ordnungstemperatur, also bei 78, 8.1 und 5.5 K beobachtet man ein einzelnes Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von $-12.2(1)$ mm/s relativ zur Referenzsubstanz EuF_3 . Die experimentelle Linienbreite liegt mit $\Gamma = 2.6(2)$ mm/s nahe an der natürlichen Linienbreite von $\Gamma = 2.3$ mm/s für ^{151}Eu . Das Signal ist einer Quadrupolaufspaltung von $10(1)$ mm/s unterworfen.

Die Spektren zeigen noch ein weiteres kleines, einzelnes Signal bei einer Isomerieverschiebung δ von 0.6 mm/s. Diese Isomerieverschiebung ist typisch für dreiwertiges Europium. Der Anteil an Eu^{3+} ist jedoch kleiner als 3 % und höchstwahrscheinlich auf eine partielle Oxidation der Probe während der Messung zurückzuführen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen tritt die magnetische Ordnung bei einer Temperatur unterhalb von 5.5 K auf. Bereits bei 5 K erkennt man die Aufweitung der Linienbreite auf 4 mm/s und die beginnende Hyperfeinaufspaltung mit $11.4(6)$ T. Vollständige Hyperfeinaufspaltung des Eu-Kerns mit $19.5(2)$ T ist bei 4.2 K zu sehen. Der Prozess der magnetischen Ordnung geht mit einer dramatischen Reduzierung des elektrischen Feldgradienten einher. Ein ähnliches Verhalten wurde in den Verbindungen $\text{EuPdIn}^{[83]}$ und $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8^{[84]}$ gefunden.

Die ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren sind in Abbildung 3-14 wiedergegeben.

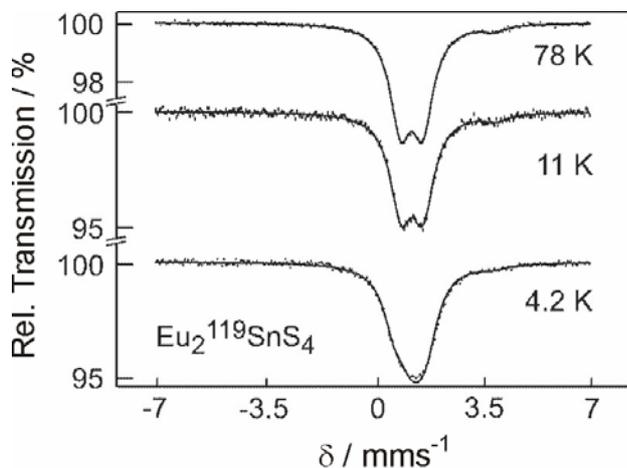


Abbildung 3-14: Experimentell bestimmte und simulierte ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von Eu_2SnS_4 bei Temperaturen von 78 bis 4.2 K.

Bei 78 und 11 K beobachtet man ein einzelnes Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von 1.25(9) mm/s und einer experimentellen Linienbreite mit $\Gamma = 0.83(2)$ mm/s. Diese Beobachtung deckt sich mit nur einer kristallographischen Zinn-Position in der Verbindung Eu_2SnS_4 . Die hier bestimmte Isomerieverschiebung ist vergleichbar mit der in den Verbindungen Na_4SnS_4 und Ba_2SnS_4 , die auch isolierte $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraeder enthalten^[85,86]. Aufgrund der recht niedrigen Lagesymmetrie der Sn-Lage (.m) resultiert eine Kern-Quadrupolaufspaltung von 0.76(2) mm/s. Bei 4.2 K erkennt man eine deutliche Linienverbreiterung und man beobachtet ein vom Europium übertragenes Hyperfeinfeld von 3(1) T an den Zinn Kernen. Auch in diesen Spektren zeigt sich eine kleine Verunreinigung (< 3 %) mit einer Isomerieverschiebung δ von 3.4 mm/s. Diese Isomerieverschiebung passt sehr gut zu $\text{SnS}^{[87]}$, welches bei der Synthese eingesetzt wurde.

Sämtliche Parameter der Anpassung der ^{151}Eu - und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von Eu_2SnS_4 sind in Tabelle 3-11 aufgelistet.

Tabelle 3-11: Parameter der Anpassung der ^{151}Eu - und ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von Eu_2SnS_4 in Abhängigkeit von der Temperatur T; ferner sind die Isomerieverschiebung δ , die Linienbreite Γ , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q sowie das Hyperfeinfeld B angegeben.

T /K	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$	B /T
^{151}Eu-Spektrum				
78	-12.2(1)	2.6(2)	10(1)	–
8.1	-12.3(1)	2.8(3)	10(1)	–
5.5	-12.3(1)	2.9(5)	10(1)	–
5.0	-12.1(2)	4(1)	-5	11.4(6)
4.2	-12.1(1)	3.0(2)	-5	19.5(2)
^{119}Sn-Spektrum				
78	1.25(9)	0.83(2)	0.76(2)	–
11	1.27(3)	0.86(5)	0.76(4)	–
4.2	1.28(3)	0.90(5)	0.76(4)	3(1)

3.3 Ba₃TiSe₅

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, führt in der Familie der A_2MX_4 -Verbindungen der Austausch der Ge-Atome durch die größeren Sn-Atome im Falle von Eu_2SnS_4 zu einem neuen Strukturtyp. Damit stellt sich die Frage, welches Metallkation M sich noch einbauen lässt und gleichzeitig tetraedrische Koordination bevorzugt. Titan scheint dafür geeignet zu sein, da der Ionenradius von Ti^{4+} nur 8 % größer ist als der von Ge^{4+} . Es sind bisher jedoch nur wenige entsprechende Ti(IV)-Verbindungen bekannt und diese beschränken sich meist auf kationenreiche Verbindungen wie die Orthochalkogenotitanate Ti_4TiS_4 , Ti_4TiSe_4 ^[88], Na_4TiS_4 ^[89], Na_4TiSe_4 ^[90] und Cu_4TiS_4 ^[91] mit isolierten tetraedrischen $[\text{TiX}_4]^{4-}$ -Anionen. Außer diesen Titanaten, die als unedles A-Element einwertige Kationen besitzen, sind auch Verbindungen mit Barium bekannt. So existieren in dem ternären System Ba-Ti-S die Verbindungen BaTiS_3 ^[92], Ba_3TiS_5 ^[93,94] und Ba_2TiS_4 ^[94]. Die Verbindung BaTiS_3 enthält oktaedrisch koordiniertes Titan und kristallisiert isotyp zu BaNiO_3 ^[95], BaVS_3 ^[96] und BaTaS_3 ^[97]. Ba_2TiS_4 wurde nur anhand von Pulverdaten charakterisiert und kristallisiert im β - K_2SO_4 -Typ. Ba_3TiS_5 wurde ebenfalls nur anhand von Pulverdaten bestimmt und ist isostrukturell zu Cs_3CoCl_5 ^[98].

Bei Versuchen, eine Verbindung der Zusammensetzung Ba_2TiSe_4 durch direkte Reaktion stöchiometrischer Gemenge von Ti-Metall, Selen und BaSe bei 800 °C darzustellen, entstand ein rotes Pulver, das sich in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit nicht zersetzt. Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm ließ keine Isotypie zu den bisher bekannten Verbindungen BaTiS_3 , Ba_3TiS_5 und Ba_2TiS_4 vermuten.

Aus dem Pulverpräparat wurde ein roter transparenter Kristall ausgelesen und nach vorheriger Überprüfung durch Schwenkaufnahmen auf dem Flächenzähler untersucht. Dies ergab ein orthorhombisch-primitives Gitter mit $a = 8.667(2)$ Å, $b = 10.040(2)$ Å und $c = 12.822(3)$ Å. Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer lieferte 29777 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur (Ψ -Scan) und der Symmetriereduktion 835 Reflexe der Bedingung $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Aus den Auslöschungsbedingungen $0kl: k+l = 2n$ und $hk0: h = 2n$ resultiert das Beugungssymbol $mmmPn-a$. Damit sind die Raumgruppen $Pn2_1a$ und $Pnma$ möglich. Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Positionen aller Atome lokalisiert und in $Pnma$ beschrieben werden. Die Zusammensetzung der Verbindung ergab sich zu Ba_3TiSe_5 . Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tabelle 3-12 zusammengefaßt, die Atomkoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3-13 und wichtige Atomabstände sowie Winkel der Verbindung sind in Tabelle 3-14 aufgeführt.

Tabelle 3-12: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Ba₃TiSe₅.

Strukturdaten Ba ₃ TiSe ₅	
M = 854.72 g · mol ⁻¹	V = 1115.7(2) Å ³
Orthorhombisch, <i>Pnma</i> (Nr. 62)	Z = 4
a = 8.667(2) Å	ρ _{rö.} = 5.088 g · cm ⁻³
b = 10.040(2) Å	2θ = 3 – 70°
c = 12.822(3) Å	μ = 27.38 mm ⁻¹
Datensammlung	
NONIUS Kappa-CCD	835 mit F _o ² > 4σ(F _o ²)
Absorptionskorrektur: numerisch	R _{int} = 0.050
T _{min} = 0.280	h = -10 → 13
T _{max} = 0.445	k = -16 → 16
29777 gemessene Reflexe	l = -5 → 5
934 symmetrieunabhängige	
Verfeinerung	
R ₁ = 0.020	50 Parameter
wR ₂ = 0.034	Δρ _{max} = 0.61 e · Å ⁻³
GooF = 1.118	Δρ _{min} = -0.72 e · Å ⁻³
	Extinktionskoeffizient = 0.0002(1)

Tabelle 3-13: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in Ba₃TiSe₅. Besetzte Punktlagen sind 4c (x,¼,z) und 8d (x,y,z).

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Ba1	8d	0.0969(1)	0.5235(1)	0.3314(1)	143(1)
Ba2	4c	0.4190(1)	¼	0.5437(1)	116(1)
Ti	4c	0.3104(2)	¼	0.1101(1)	105(3)
Se1	8d	0.1871(1)	0.0490(1)	0.0638(1)	155(1)
Se2	4c	0.0423(1)	¼	0.4875(1)	137(2)
Se3	4c	0.1548(1)	¼	0.7633(1)	124(2)
Se4	4c	0.3677(1)	¼	0.2881(1)	193(2)

Tabelle 3-14: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von Ba₃TiSe₅.

Ba1 –	Se3	3.247(1)	Ba2 –	Se1 2×	3.151(1)
	Se3	3.379(1)		Se3	3.212(1)
	Se2	3.431(1)		Se4	3.306(2)
	Se2	3.468(1)		Se2	3.344(1)
	Se1	3.527(1)		Se1 2×	3.371(1)
	Se1	3.594(1)		Se3	3.631(1)
	Se4	3.655(1)			
	Se4	3.720(1)			
Ti –	Se4	2.336(3)	∠	Se1 – Ti – Se4 2×	110.0(1)
	Se1 2×	2.360(1)	∠	Se1 – Ti – Se1	117.6(1)
	Se2	2.365(2)	∠	Se2 – Ti – Se4	109.7(1)
			∠	Se2 – Ti – Se1 2×	104.6(1)

Die Verbindung Ba₃TiSe₅ bildet einen neuen Strukturtyp in der Raumgruppe *Pnma* und kann phasenrein aus der entsprechenden stöchiometrischen Einwaage dargestellt werden. Wesentliches Strukturmerkmal sind isolierte [TiSe₄]⁴⁻-Tetraeder mit Ti–Se-Bindungslängen von 2.34 bis 2.37 Å, die gegenüber der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling^[64] von 2.49 Å etwas verkürzt sind. Die Se–Ti–Se-Winkel variieren zwischen 105° und 118° und weichen somit ca. 5-8 % vom idealen Tetraederwinkel ab. Zwischen diesen Tetraederanionen liegen die Ba-Atome, die achtfach von Se-Atomen koordiniert sind. Die Ba–Se Atomabstände liegen zwischen 3.15 und 3.72 Å und sind damit etwas länger als die Summe der Kovalenzradien mit 3.15 Å.

In der Kristallstruktur von Ba₃TiSe₅ existieren auch solche Se-Atome, die nicht zu den [TiSe₄]⁴⁻-Tetraedern gehören, sondern nur von Ba-Atomen in Form verzerrter Oktaeder umgeben sind. Damit ist Ba₃TiSe₅ kein reines Selenotitanat(IV), sondern als Selenotitanat(IV)-Selenid zu bezeichnen. Ein Ausschnitt aus der Elementarzelle ist in Abbildung 3-15 gezeigt.

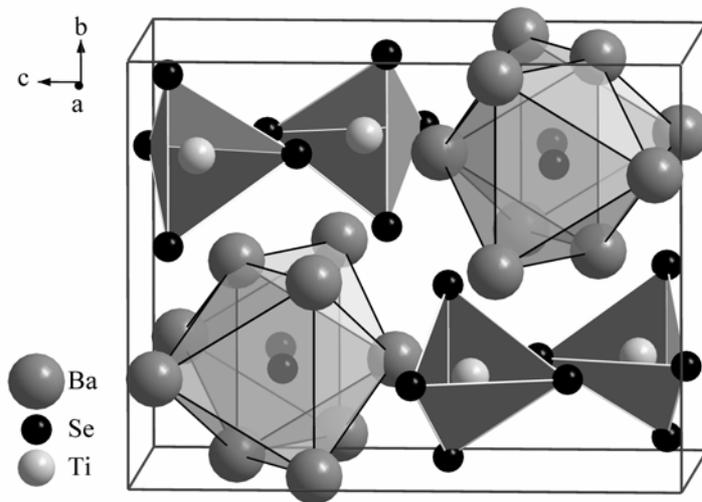


Abbildung 3-15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Ba_3TiSe_5 ; zwischen den $[\text{TiSe}_4]^{4-}$ -Tetraedern liegen die achtfach von Selen koordinierten Ba-Atome. Die Oktaeder um die nicht an Titan gebundenen Se-Atome sind hervorgehoben.

Die Oktaeder um die Se-Atome sind über gemeinsame Dreiecksflächen entlang $[100]$ zu ${}^1_{\infty}[\text{SeBa}_{6/2}]$ -Strängen miteinander verknüpft, was in Abbildung 3-16 dargestellt ist.

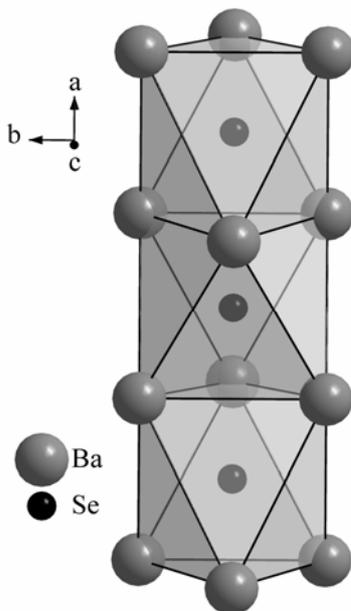


Abbildung 3-16: Verknüpfung der Oktaeder um die Se-Atome über gemeinsame Dreiecksflächen entlang der a -Achse zu ${}^1_{\infty}[\text{SeBa}_{6/2}]$ -Strängen.

Alle Ba-Atome der Ba_3TiSe_5 -Struktur sind Bestandteil der $\text{SeBa}_{6/2}$ -Oktaeder. Die Oktaederketten sind formal als kationische ${}^1_{\infty}[\text{SeBa}_{6/2}]^{4+}$ -Baugruppen zu beschreiben, deren Ladung von den $[\text{TiSe}_4]^{4-}$ -Anionen ausgeglichen wird.

Diese Strukturbausteine ($[\text{TiSe}_4]^{4-}$ -Tetraeder und SeBa_6 -Oktaeder) finden sich auch in dem homologen Sulfid Ba_3TiS_5 ^[93,94] (Raumgruppe $I4/mcm$). Allerdings sind dort die Oktaeder über gemeinsame Ecken verknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk aus $\text{SeBa}_{6/6}$ -Einheiten. Ansonsten gibt es keine weiteren Gemeinsamkeiten zwischen diesen beiden Verbindungen.

Die neue Verbindung Ba₃TiSe₅ stellt gewissermaßen ein Bindeglied dar zwischen den homologen Thiostannaten bzw. -titanaten Ba₂MS₄, die ausschließlich tetraedrische MS₄-Baugruppen enthalten^[2,94] und dem ausschließlich aus [SeBa_{6/6}]-Oktaedern aufgebauten BaSe^[99]. Ba₃TiSe₅ wäre dann zu formulieren als [Ba₂TiSe₄ · BaSe]. Die Darstellung einer Verbindung mit der Zusammensetzung Ba₂TiSe₄ ist bisher nicht gelungen. Die homologe Zinnverbindung Ba₂SnSe₄^[100] ist jedoch bekannt und kristallisiert im Sr₂GeS₄-Typ. Es existiert auch noch ein weiteres ternäres Zinnselenid Ba₇Sn₃Se₁₃^[100], das einige Gemeinsamkeiten mit Ba₃TiSe₅ aufweist. Diese Verbindung enthält ebenfalls isolierte Tetraederanionen, achtfach von Se koordinierte Ba-Atome und Se-Atome mit oktaedrischer Ba-Umgebung. So lässt sich Ba₇Sn₃Se₁₃ auch als [(Ba₂SnSe₄)₃ · BaSe] schreiben.

4 Quaternäre Selenostannate mit Münzmetallen

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Verbindungen der Zusammensetzung A_2MS_4 ($M = \text{Si}, \text{Sn}$) bauen sich aus isolierten $(MS_4)^{4-}$ -Anionen und dazwischen liegenden A^{2+} -Kationen ($A^{2+} = \text{Sr}^{2+}, \text{Eu}^{2+}$) auf. Es lag die Vermutung nahe, dass es gelingen könnte, einen Teil der A -Elemente in diesen Verbindungen durch einwertige oder zweiwertige Nebengruppenelemente zu ersetzen. Durch den Ersatz eines A -Elements gegen ein zweiwertiges Nebengruppenmetallkation würde zwar die Ladungsbilanz der neuen Verbindung $[A^{2+}B^{2+}(MX_4)^{4-}]$ unbeeinträchtigt bleiben, jedoch sollten sich aufgrund des geringeren Koordinationsbedarfs des Nebengruppenmetallkations neue Strukturen bilden. Noch drastischer sollte sich der Einbau von zwei einwertigen Nebengruppenmetallkationen anstelle eines A -Elements auswirken, da nun zwei Teilchen unter Erhalt der Ladungsbilanz in den Kristallverband eingebaut werden müssen. Solche Verbindungen sind von einigen Thiogermanaten und -stannaten^[6,101,102,103] bereits bekannt. Erwähnt seien hier die von *Teske* synthetisierten Thio-stannate BaHgSnS_4 ^[104], BaCdSnS_4 ^[105] und Thiogermanate $\text{SrCu}_2\text{GeS}_4$ ^[106], $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$ ^[107] sowie die von *Tampier* dargestellten Verbindungen $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$ und $\text{ACu}_2\text{GeSe}_4$ mit $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ^[108]. Bei diesen Verbindungen ist das Erdalkaliumatom quadratisch-antiprismatisch und das Nebengruppenelement tetraedrisch bzw. verzerrt tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Germanium bzw. Zinn und Schwefel bilden nahezu ideale, kovalent gebundene MS_4 -Tetraeder.

Die allgemeine Zusammensetzung der Chalkogenostannate lautet $A_xB_y\text{SnX}_4$ ($A = \text{Erdalkali- bzw. Seltenerdmetall}, B = \text{Nebengruppenmetall}, X = \text{Chalkogen}$). Charakteristisch für diese Verbindungsklasse sind SnX_4 -Einheiten, die mit den Koordinationspolyedern der A - und B -Atome in vielfacherweise verknüpft sind, wobei meist dreidimensionale Gerüste aus BX_n und SnX_4 -Baueinheiten entstehen, in denen die A -Elemente koordiniert sind. Durch den Einbau der „großen“ A -Elemente werden die für Chalkopyrite typischen Baumotive „tetraedrischer Strukturen“^[23] durchbrochen. Diese Verbindungen können auch nach dem Zintl-Konzept^[109] gedeutet werden. Zintl-Phasen sind Verbindungen aus einer elektropositiven kationischen Komponente (hier: $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Eu}$) und einer anionischen Komponente aus Hauptgruppenelementen mit mäßig großer Elektronegativität. Die anionische Teilstruktur erfüllt das Konzept der Valenzverbindungen, hier in Form von $(\text{SnX}_4)^{4-}$ -Einheiten. Somit gibt die unedle A -Komponente Elektronen an die kovalent gebundene SnX_4 -Baueinheit ab. Entsprechend ihrem elektrovalenten Aufbau sind die Verbindungen meist farbig, transparent und halbleitend. Das Konzept der Tetraederpackungen fand bereits in den Kapiteln 3.1 und 3.2 Anwendung und wird auch hier zur Strukturbeschreibung der quaternären Verbindungen benutzt.

4.1 SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄

Die Verbindungen SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄ wurden durch Erhitzen der Elemente bzw. SnSe in stöchiometrischen Mengen auf 800 °C erhalten. Nach dem Tempern entstanden dunkelrote Kristallpulver, die gegen Luft und Feuchtigkeit stabil sind. Einzelne Kristalle sind in dünnen Schichten rot durchscheinend. Die Pulverdiffraktogramme beider Präparate unterscheiden sich nur wenig und ähneln dem von SrCu₂GeSe₄^[108], so dass schon vor der Röntgenstrukturanalyse die Isotypie der Verbindungen zueinander vermutet wurde. SrCu₂SnSe₄ ließ sich nicht phasenrein darstellen, sondern enthält als Fremdphase Cu₂SnSe₄. Aus beiden Präparaten wurden unregelmäßige Kristalle ausgelesen und auf dem Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur untersucht. Die Untersuchungen lieferten in beiden Fällen ein orthorhombisch C-zentriertes Kristallgitter mit folgenden Gitterparametern:

$$\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4: \quad a = 10.978(2) \text{ \AA}, b = 10.775(2) \text{ \AA}, c = 6.696(2) \text{ \AA}$$

$$\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4: \quad a = 11.102(2) \text{ \AA}, b = 11.219(2) \text{ \AA}, c = 6.741(2) \text{ \AA}$$

Die Messungen der Reflexintensitäten auf dem Vierkreisdiffraktometer lieferten im Fall von SrCu₂SnSe₄ 1381 Reflexe und im Fall von BaCu₂SnSe₄ 3222 Reflexe, von denen nach dem ψ -Scan und der Symmetriereduktion 975 bzw. 1315 Reflexe der Bedingung $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Neben der C-Zentrierung ($hkl: h+k = 2n$) wurde die Auslöschungsbedingung $h0l: h,l = 2n$ beobachtet, was zum Beugungssymbol $mmmC-c$ führt. Die möglichen Raumgruppen sind damit $Cmcm$, $Cmc2_1$ und $C2cm$. Auch dies bestätigte die Isotypie zu SrCu₂GeSe₄. Die Standardaufstellung dieser Raumgruppe ist $Ama2$, dementsprechend wurden für die abschließenden Rechnungen die a- und c-Achse vertauscht.

Die Verfeinerungen konvergierten im Falle von SrCu₂SnSe₄ bei einem konventionellen R -Wert von 5.6 %, bei BaCu₂SnSe₄ betrug der R -Wert 3.8 %. Die Strukturdaten der Selenostannate sind in den Tabellen 4-1 und 4-2 aufgelistet, Tabelle 4-3 zeigt die wichtigsten Atomabstände und Winkel von SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄.

Tabelle 4-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmungen von $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$.

$\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$	$\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$
$M = 649.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M = 698.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Orthorhombisch, <i>Ama2</i> (Nr. 40)	Orthorhombisch, <i>Ama2</i> (Nr. 40)
$a = 10.978(2) \text{ \AA}$	$a = 11.102(2) \text{ \AA}$
$b = 10.775(2) \text{ \AA}$	$b = 11.219(2) \text{ \AA}$
$c = 6.696(2) \text{ \AA}$	$c = 6.741(2) \text{ \AA}$
$V = 792.1(2) \text{ \AA}^3$	$V = 839.6(2) \text{ \AA}^3$
$Z = 4$	$Z = 4$
$\rho_{\text{rö.}} = 5.444 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{rö.}} = 5.529 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$2\theta = 3 - 70^\circ$	$2\theta = 3 - 65^\circ$
$\mu = 33.39 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 29.80 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min}} = 0.459$	$T_{\text{min}} = 0.433$
$T_{\text{max}} = 0.992$	$T_{\text{max}} = 0.860$
Datensammlung	
STOE AED	STOE AED
Absorptionskorrektur: ψ -Scans	Absorptionskorrektur: ψ -Scans
1381 gemessene Reflexe	3222 gemessene Reflexe
1207 symmetrieunabhängige	1582 symmetrieunabhängige
975 mit $ F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$	1315 mit $ F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$
$R_{\text{int}} = 0.038$	$R_{\text{int}} = 0.058$
$h = 0 \rightarrow 15$	$h = 0 \rightarrow 16$
$k = 0 \rightarrow 17$	$k = -16 \rightarrow 15$
$l = -9 \rightarrow 9$	$l = -10 \rightarrow 10$
Verfeinerung	
$R_1 = 0.056$	$R_1 = 0.038$
$wR_2 = 0.146$	$wR_2 = 0.085$
GooF = 1.132	GooF = 1.084
43 Parameter	43 Parameter
$\Delta\rho_{\text{max}} = 3.91 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.89 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\text{min}} = -2.01 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.83 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Flack-Parameter = -0.06(4)	Flack-Parameter = 0.04(3)
Extinktionskoeffizient = 0.0005(3)	Extinktionskoeffizient = 0.0011(1)

Tabelle 4-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄. Besetzte Punktlagen sind $4a$ (0,0,z), $4b$ ($\frac{1}{4}$,y,z) und $8c$ (x,y,z).

	Wyck.		SrCu ₂ SnSe ₄	BaCu ₂ SnSe ₄
A	4a	z	0	0
		U_{eq}	147(5)	134(2)
Sn	4b	y	0.1502(2)	0.1475(1)
		z	0.5899(3)	0.5876(2)
		U_{eq}	105(4)	106(2)
Cu	8c	x	0.1303(2)	0.1285(1)
		y	0.2824(2)	0.2854(1)
		z	0.0960(4)	0.0873(3)
		U_{eq}	212(5)	216(3)
Se1	8c	x	0.5702(2)	0.5716(1)
		y	0.2410(2)	0.2477(1)
		z	0.2503(3)	0.2424(2)
		U_{eq}	127(4)	122(2)
Se2	4b	y	0.0962(2)	0.1099(1)
		z	0.2252(4)	0.2196(2)
		U_{eq}	113(5)	119(3)
Se3	4b	y	0.4426(2)	0.4413(1)
		z	0.2690(3)	0.2461(2)
		U_{eq}	124(5)	121(3)

Tabelle 4-3: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄.

		SrCu ₂ SnSe ₄	BaCu ₂ SnSe ₄
A –	Se1 2×	3.185(2)	3.321(1)
	Se3 2×	3.211(2)	3.327(1)
	Se2 2×	3.299(2)	3.379(1)
	Se1 2×	3.344(2)	3.414(1)
Sn –	Se2	2.510(3)	2.516(2)
	Se1 2×	2.535(2)	2.529(1)
	Se3	2.538(3)	2.548(2)
Cu –	Se1	2.420(4)	2.438(2)
	Se3	2.460(3)	2.455(2)
	Se1	2.472(3)	2.492(2)
	Se2	2.549(3)	2.548(2)
	Cu	2.628(5)	2.698(3)
∠ Se1 – Sn – Se2 2×	121.3(1)	119.0(1)	
∠ Se1 – Sn – Se1	102.3(1)	103.1(1)	
∠ Se3 – Sn – Se2	104.8(1)	105.1(1)	
∠ Se3 – Sn – Se1	102.0(1)	104.4(1)	
∠ Se3 – Cu – Se1	132.0(1)	131.8(1)	
∠ Se1 – Cu – Se1	98.0(1)	98.3(1)	
∠ Se1 – Cu – Se3	113.9(1)	115.3(1)	
∠ Se2 – Cu – Se1	112.5(1)	110.7(1)	
∠ Se2 – Cu – Se3	96.7(1)	96.2(1)	
∠ Se2 – Cu – Se1	100.1(1)	101.2(1)	

Die Selenostannate SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄ kristallisieren in der SrCu₂GeSe₄-Struktur mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Eine Isotypie zu den homologen Schwefel-Verbindungen SrCu₂SnS₄^[101] und BaCu₂SnS₄^[110] liegt demnach nicht vor. Wesentliche Strukturmerkmale sind schwach verzerrte SnSe₄-Tetraeder und ebenfalls tetraedrisch koordinierte Cu-Atome. Die Elementarzelle der Kristallstruktur beider Verbindungen ist in Abbildung 4-1 gezeigt. Die SnSe₄-Tetraeder sind als geschlossene Polyeder hervorgehoben.

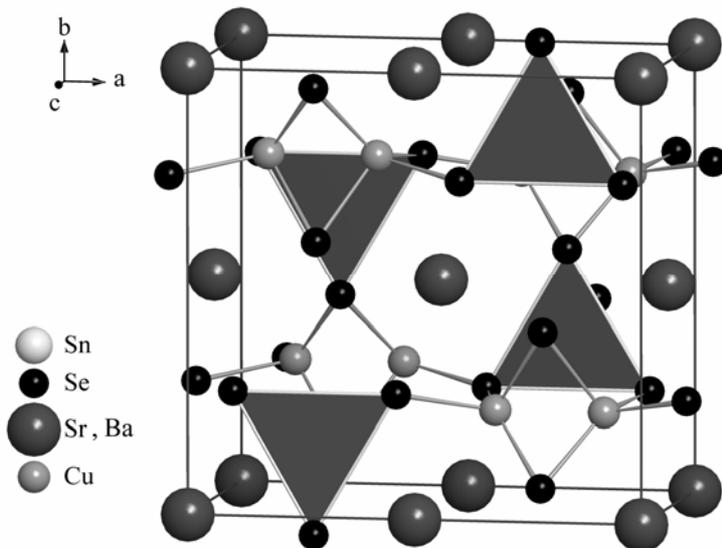


Abbildung 4-1: Kristallstruktur von SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄. Die SnSe₄-Tetraeder sind als graue Polyeder hervorgehoben.

Die Sn–Se-Atomabstände entsprechen mit 2.51-2.55 Å ebenso wie die Cu–Se Bindungslängen mit 2.42-2.55 Å den jeweiligen Summen der Tetraederradien für kovalente Bindungen (Sn–Se 2.54 Å; Cu–Se 2.49 Å)^[64]. Die Tetraederkoordination der Sn-Atome ist wesentlich regelmäßiger als die der Cu-Atome, was sich sowohl in recht unterschiedlichen Cu–Se Distanzen als auch in stärker verzerrten Tetraederwinkeln zeigt. Letztere weichen in den von Cu-Atomen zentrierten Polyedern um ca. 20 %, in den SnSe₄-Tetraedern dagegen nur um 10 % vom Idealwert ab.

Die CuSe₄-Tetraeder sind über Ecken und Kanten miteinander verknüpft. Die Kantenverknüpfung führt zur Bildung von Cu₂Se₆-Einheiten, die dann wiederum über gemeinsame Ecken verbunden sind, allerdings nur in Richtung [100] und [001]. Senkrecht dazu erfolgt die Verbindung der kantenverknüpften Tetraeder ausschließlich über die SnSe₄-Einheiten. Innerhalb der Cu₂Se₆-Einheiten ist der Cu–Cu-Atomabstand mit 2.63 Å (SrCu₂SnSe₄) bzw. 2.70 Å (BaCu₂SnSe₄) nur wenig länger als in metallischem Kupfer mit 2.55 Å. Gemäß einer ionischen Aufspaltung der Formel nach Sr²⁺/Ba²⁺Cu₂¹⁺Sn⁴⁺Se₄²⁻ ergibt sich ein elektrovalenter Aufbau unter Annahme eines Cu¹⁺-Ions, also einer d¹⁰-Konfiguration des Kupfers. Derartige homoatomare d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen wurden von *Jansen*^[111] eingehend diskutiert. Vergleichbare Kontakte zwischen d¹⁰-konfigurierten Cu-Atomen wurden bei metallreichen Chalkogeniden wie BaCu₄S₃ (2.56 Å)^[112], K₃Cu₈S₆ (2.54 Å)^[113], Cu₄SnS₄ (2.45 Å)^[114] oder Cs₂Cu₅Se₄ (2.46 Å)^[115] beobachtet, in denen jedoch ausgedehnte Kupfer-Teilstrukturen vorliegen, was in SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄ nicht der Fall ist. Eine wichtige Bedingung für das Auftreten derartiger d¹⁰-d¹⁰-Kontakte soll eine durch „Kristallkräfte erzwungene gegenseitige Annäherung der d¹⁰-konfigurierten Kationen“ sein. Ungeklärt ist in diesem Zusammenhang die Frage nach Ursache und Wirkung. Führen die Cu-Atome aktiv eine schwache Bindung

herbei oder dulden sie lediglich kurze homoatomare Abstände? Betrachtet man die kantenverknüpften Tetraeder, die in Abbildung 4-2 detailliert dargestellt sind, so erscheint es eher wahrscheinlich, dass die Cu-Atome die Bindung nicht aktiv herbeiführen.

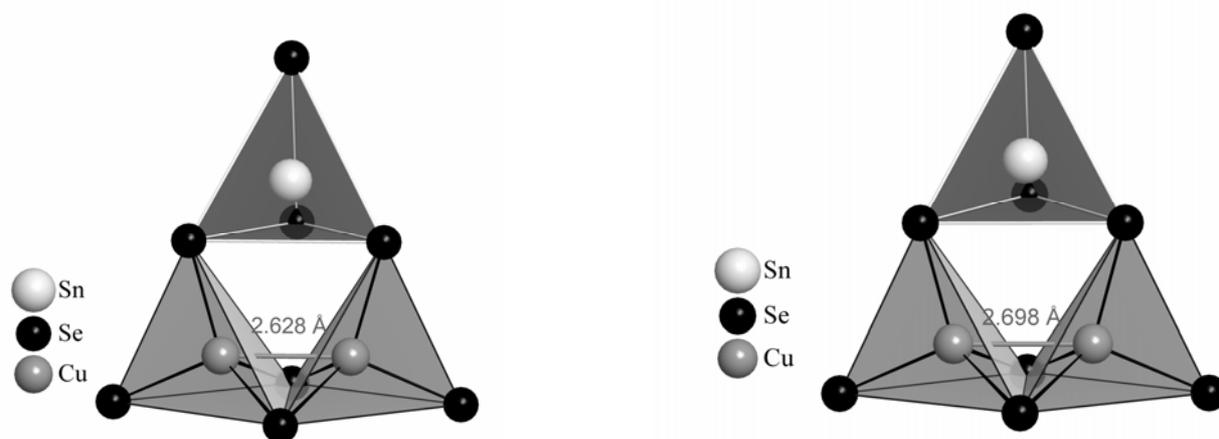


Abbildung 4-2: Darstellung der durch SnSe_4 -Tetraeder überbrückten Cu_2Se_6 -Einheiten in den Verbindungen $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ (links) und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ (rechts).

Die Ansicht entlang der gemeinsamen Kante zeigt, dass die Cu-Atome zwar deutlich aus den Tetraederzentren ausgelenkt sind und zwar gerade in Richtung der Dreiecksflächen, die sich gegenüber liegen. Dennoch sind alle Cu–Se Bindungslängen annähernd gleich und es gibt kein Anzeichen dafür, dass das Kupfer von sich aus in Richtung des benachbarten Cu-Atoms ausgelenkt ist. Vielmehr sieht es so aus, als ob die Verzerrung des CuSe_4 -Tetraeders durch die Auslenkung der Se3-Atome, die gleichzeitig Bestandteil des SnSe_4 -Tetraeders sind, verursacht wird. Die starke kovalente Bindung innerhalb der SnSe_4 -Einheiten macht diese erheblich steifer als die entsprechenden CuSe_4 -Einheiten. Dies ist an der allgemein beobachteten Tendenz zu erkennen, dass die CuSe_4 -Tetraeder immer deutlich verzerrt auftreten, während die SnSe_4 -Einheiten näher an der idealen Symmetrie liegen. Es scheint hier also der Fall zu sein, dass der die Cu_2Se_6 -Einheit überbrückende SnSe_4 -Baustein die Spitzen auseinanderdrückt, während die Cu-Atome trotzdem die Abstände zu allen vier Se-Atomen praktisch gleich lang halten.

Die hier vorliegende Wechselwirkung innerhalb der Cu_2 -„Hantel“ ist als Bindung zu interpretieren, wenn sie einen Beitrag zur Gesamtbindungsenergie des Systems leistet. Konsequenterweise sollte dann der d^{10} - d^{10} -Wechselwirkung auch ein strukturbestimmender Einfluß zugeschrieben werden.

Die Sr- bzw. Ba-Atome sind achtfach von Selen in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert. Die Verknüpfung dieser Polyeder ist in Abbildung 4-3 zu sehen. Die Normalen ihrer quadratischen Flächen verlaufen immer in c-Richtung, während sie entlang [100] über gemeinsame Kanten verknüpft sind.

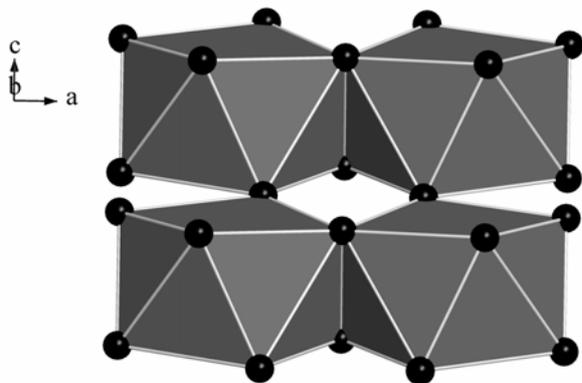


Abbildung 4-3: Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder um die Erdalkalimetallatome in den Verbindungen $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$.

$\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ lassen sich auch als Variante des TlSe -Typs^[80] beschreiben, was für Thiostannate des Typs BaBSnS_4 ($B = \text{Cd, Zn, Hg, Mn}$) vorgeschlagen wurde^[116]. Auch für die ternären Verbindungen Sr_2SnS_4 und Eu_2SiS_4 in den Kapiteln 3.1 und 3.2 konnte diese Beschreibung angewendet werden. In den quaternären Verbindungen entspricht die Anordnung der Se-Atome derjenigen von TlSe , so dass sich die verschiedenen Strukturen durch Variationen der Besetzung von tetraedrisch und quadratisch-antiprismatisch koordinierten Positionen ergeben. So besetzen die Sr^{2+} - bzw. Ba^{2+} -Ionen nur die Hälfte der quadratisch-antiprismatischen koordinierten Positionen entlang [001]. Die tetraedrisch koordinierte Lage in TlSe wird in $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ geordnet je zur Hälfte mit einem Zinn oder zwei Cu-Atomen besetzt.

Bemerkenswert ist, dass die AB_2MX_4 -Verbindungen ($M = \text{Ge, Sn; X} = \text{S, Se}$) offenbar bevorzugt in nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren. Eine Ursache könnte darin liegen, dass die Strukturen ausschließlich aus Bausteinen ohne Inversionszentrum (Tetraeder, quadratische Antiprismen) aufgebaut sind. Dies muss aber nicht zwangsläufig zu einer azentrischen Kristallstruktur führen. Azentrische Kristalle, darunter besonders die Vertreter mit polaren Achsen (Ama2, P3_1) sind von großem Interesse als Kandidaten für physikalische Eigenschaften, die nur bei Abwesenheit eines Inversionszentrums möglich sind. Als Beispiele seien hier nur der nichtlineare optische Effekt, der Piezoeffekt und Ferroelektrizität genannt^[117,118].

Auch für $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ ist das Konzept der Tetraederpackungen anwendbar. In den hier beschriebenen Selenostannaten wird die strukturbildende Eigenschaft der kovalenten SnSe_4 -Tetraeder erneut deutlich. Die Anordnung der Tetraederschwerpunkte entspricht erneut den Motiven der dichtesten Kugelpackungen. In den Lücken dieser verzerrten Tetraederpackungen liegen die Metallatome. Ihre Koordination durch Selen wird aufgrund verschiedener räumlicher Orientierungen der vier „Koordinationsstellen“ der Tetraeder erreicht.

In $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ sind die SnSe_4 -Tetraeder nach dem Motiv der hexagonal-dichtesten (*hcp*) Packung angeordnet. Den entsprechenden Strukturausschnitt zeigt Abbildung 4-4.

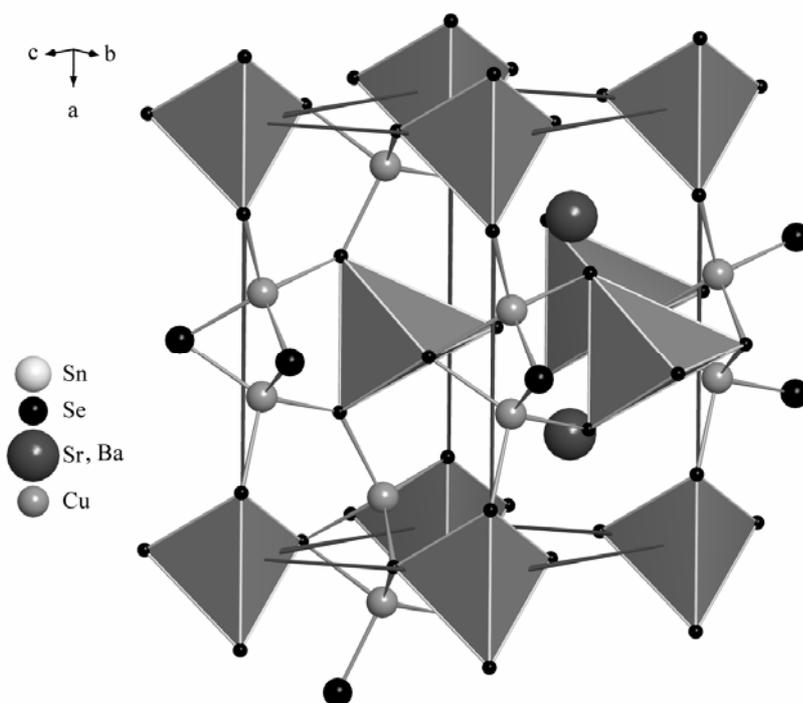


Abbildung 4-4: Strukturausschnitt von $\text{ACu}_2\text{SnSe}_4$. Das Motiv der hexagonal-dichtesten Packung der SnSe_4 -Tetraeder ist hervorgehoben. Die Cu-Atome liegen in den Tetraederlücken, die Ba- bzw. Sr-Atome in den Oktaederlücken dieser Packung. Die eingezeichneten „Zellkanten“ entsprechen nicht der Elementarzelle.

Die großen Sr- bzw. Ba-Atome besetzen alle Oktaederlücken. Die Cu-Atome befinden sich in den Tetraederlücken, deren Zentren in einer *hcp*-Packung aufgrund ihrer Flächenverknüpfung nahe aneinander liegen. In Packungen aus einzelnen Atomen können deshalb nicht beide benachbarte Tetraederlücken besetzt sein, so dass kein einfacher Strukturtyp mit hexagonal-dichtester Anionenpackung und vollständig besetzten Tetraederlücken existieren kann. In einer Packung aus SnSe_4 -Tetraedern sind die Lücken sehr viel größer. In $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ sind diese benachbarten Tetraederlücken mit Cu-Atomen besetzt, was aber immer noch zu dem oben diskutierten recht kurzen Cu–Cu-Abstand führt. Die Verbindungen sind also gemäß $\text{Sr}^{OL}\text{Cu}_2^{TL}(\text{SnSe}_4)^{hcp}$ und $\text{Ba}^{OL}\text{Cu}_2^{TL}(\text{SnSe}_4)^{hcp}$ als „aufgefüllte“ Ni_2In -Struktur ($\text{Ni}^{OL}\text{Ni}^{1/2TL}\text{In}^{hcp}$) formal als Variante eines einfachen binären Strukturtyps zu verstehen.

4.2 BaAg₂SnSe₄ und A₃Ag₂Sn₂Se₈ mit A = Sr, Eu

4.2.1 Synthese und Strukturbestimmung

Bei den Versuchen, die zum vorhergehenden Kapitel analogen Silberverbindungen BaAg₂SnSe₄, SrAg₂SnSe₄ und auch EuAg₂SnSe₄ aus den Elementen bei 850 °C zu synthetisieren, entstanden nach mehrmaligem Tempern einheitliche tiefrote Pulver. Das Pulverdiffraktogramm der Ba-Verbindung unterschied sich jedoch wesentlich von den sich ähnelnden Diffraktogrammen der anderen beiden Verbindungen, so dass bereits vor einer Strukturbestimmung davon ausgegangen wurde, dass zwei unterschiedliche Strukturen entstanden waren. Die Pulveraufnahmen der Sr- bzw. Eu-Verbindung zeigten identische Reflexmuster zu der bereits bekannten Verbindung Sr₃Ag₂Ge₂Se₈^[77]. Die Verbindung BaAg₂SnSe₄ konnte nicht phasenrein dargestellt werden und enthält Anteile einer nicht identifizierbaren Fremdphase.

Aus den Pulverpräparaten konnten rote transparente Kristalle ausgelesen werden. Die Farbtiefe der Kristalle variierte extrem stark mit der Schichtdicke der einzelnen Individuen, so erscheinen dünne Plättchen hellrot und beinahe durchsichtig, wohingegen kleine Quader schwarz-metallisch wirken. Die Qualität der ausgelesenen Kristalle wurde mittels Schwenkaufnahmen auf einer Weissenberg-Kamera überprüft. Drei geeignete Kristalle wurden auf dem Diffraktometer untersucht. Im Falle von BaAg₂SnSe₄ ergab sich ein orthorhombisch-raumzentriertes Gitter mit $a = 7.111(1)$ Å, $b = 7.495(1)$ Å und $c = 8.329(2)$ Å. Die Messung der Intensitäten lieferte 3273 Reflexe, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 610 Strukturamplituden mit $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Aus den Auslöschungsbedingungen $hkl: h+k+l = 2n$, $OkI: k + l = 2n$, $hOl: h + l = 2n$ und $hk0: h + k = 2n$ resultiert das Beugungssymbol $mmmI---$. Damit stehen für eine Strukturlösung die Raumgruppen $I222$, $I2_12_12_1$, $Imm2$ und $Immm$ zur Verfügung. Die gefundene Metrik ließ eine Isotypie zu BaAg₂SnS₄^[102] vermuten. Mit den Punktlagen und der azentrischen Raumgruppe $I222$ des Thiostannates als Startparameter für die Strukturverfeinerung konvergierte die Rechnung nach wenigen Zyklen bei einem konventionellen R -Wert von 2,5 %. Die Ergebnisse der Strukturrechnung sind in Tabelle 4-4 und 4-5 zusammengefasst, Atomabstände und Winkel von BaAg₂SnSe₄ sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

Die Untersuchung der Strontium- bzw. Europiumverbindung ergab in beiden Fällen ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit folgenden Gitterparametern:

$$\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8: \quad a = 14.921(2) \text{ \AA}$$

$$\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8: \quad a = 14.849(2) \text{ \AA}$$

Die Messungen der Reflexintensitäten auf den Flächenzählern lieferten 19200 Reflexe ($\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$) bzw. 20748 Reflexe ($\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$), von denen nach der numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 538 bzw. 1153 Reflexe der Bedingung $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Es wurden nur solche Reflexe beobachtet, die den Auslöschungsbedingungen hkl : $h+k+l = 2n$, $0kl$: $k+l = 2n$, hhl : $2h+l = 4n, l$ und $h00$: $h = 4n$ genügen. Daraus ergibt sich das Beugungssymbol $m\bar{3}mI-d$, mit dem nur die Raumgruppe $I\bar{4}3d$ verträglich ist. Mit den Direkten Methoden wurde ein erstes Modell für die Verteilung der Atome in der Elementarzelle gefunden, welches bis zu einem konventionellen R -Wert von 2.9 % verfeinert werden konnte. Die Strukturanalyse zeigt, dass nicht die erwarteten Verbindungen $\text{SrAg}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{EuAg}_2\text{SnSe}_4$ entstanden sind, sondern $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$. Beide Selenostannate ließen sich aus entsprechenden stöchiometrischen Gemengen der Elemente darstellen, wohingegen es nicht gelang, $\text{SrAg}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{EuAg}_2\text{SnSe}_4$ zu synthetisieren. Die Ergebnisse der Strukturrechnungen sind in den Tabellen 4-7 bis 4-9 aufgelistet, Atomabstände und Winkel von $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ sind in Tabelle 4-10 zusammengefasst. Die Pulverdiffraktogramme der Silberverbindungen lassen sich mit den Einkristalldaten vollständig indizieren.

Tabelle 4-4: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$.

Strukturdaten $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$	
$M = 787.61 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$V = 443.9(2) \text{ \AA}^3$
Orthorhombisch, $I222$ (Nr. 23)	$Z = 2$
$a = 7.111(1) \text{ \AA}$	$\rho_{\text{rö.}} = 5.892 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$b = 7.495(1) \text{ \AA}$	$2\theta = 3 - 60^\circ$
$c = 8.329(2) \text{ \AA}$	$\mu = 27.81 \text{ mm}^{-1}$
Datensammlung	
STOE IPDS	610 mit $ F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$
Absorptionskorrektur: numerisch	$R_{\text{int}} = 0.040$
$T_{\text{min}} = 0.094$	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{\text{max}} = 0.361$	$k = -10 \rightarrow 10$
3273 gemessene Reflexe	$l = -11 \rightarrow 11$
669 symmetrieunabhängige	
Verfeinerung	
$R_1 = 0.025$	22 Parameter
$wR_2 = 0.056$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.23 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
GooF = 1.035	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.48 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Flack-Parameter = -0.03(3)	Extinktionskoeffizient = 0.0045(4)

Tabelle 4-5: Verfeinerte Ortsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} /pm² der Atome in BaAg₂SnSe₄. Besetzte Punktlagen sind $2a$ (0,0,0), $2c$ (0,0,½), $4j$ (0,½,z) und $8k$ (x,y,z).

	Ba	Sn	Ag	Se
<i>Wyck.</i>	$2a$	$2c$	$4j$	$8k$
x	0	0	0	0.2054(1)
y	0	0	½	0.1960(1)
z	0	½	0.1924(1)	0.6719(1)
U_{11}	225(4)	143(4)	296(4)	175(3)
U_{22}	206(3)	179(4)	428(4)	194(3)
U_{33}	169(3)	162(3)	612(5)	217(3)
U_{23}	0	0	0	22(3)
U_{13}	0	0	0	-2(3)
U_{12}	0	0	127(4)	29(3)

Tabelle 4-6: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von BaAg₂SnSe₄.

Ba –	Se 4×	3.410(1)	Ag –	Se 2×	2.565(1)
	Se 4×	3.430(1)		Se 2×	2.933(1)
Sn –	Se 4×	2.518(1)			
			∠	Se – Ag – Se	172.3(1)
∠	Se – Sn – Se 2×	110.7(1)	∠	Se – Ag – Se 2×	93.7(1)
∠	Se – Sn – Se 2×	108.6(1)	∠	Se – Ag – Se 2×	89.3(1)
∠	Se – Sn – Se 2×	109.1(1)	∠	Se – Ag – Se	134.7(1)

Tabelle 4-7: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$.

$\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$	$\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$
$M = 1347.66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M = 1540.68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Kubisch, $I\bar{4}3d$ (Nr. 220)	Kubisch, $I\bar{4}3d$ (Nr. 220)
$a = 14.921(2) \text{ \AA}$	$a = 14.849(2) \text{ \AA}$
$V = 3322.0(2) \text{ \AA}^3$	$V = 3274.1(2) \text{ \AA}^3$
$Z = 8$	$Z = 8$
$\rho_{\text{rö.}} = 5.389 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{rö.}} = 6.251 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$2\theta = 3 - 62^\circ$	$2\theta = 3 - 70^\circ$
$\mu = 32.32 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 34.41 \text{ mm}^{-1}$
$T_{\text{min}} = 0.144$	$T_{\text{min}} = 0.073$
$T_{\text{max}} = 0.395$	$T_{\text{max}} = 0.278$
Datensammlung	
STOE IPDS	NONIUS Kappa-CCD
Absorptionskorrektur: numerisch	Absorptionskorrektur: numerisch
19200 gemessene Reflexe	20748 gemessene Reflexe
579 symmetrieunabhängige	1202 symmetrieunabhängige
538 mit $ F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$	1153 mit $ F_o^2 > 4\sigma(F_o^2)$
$R_{\text{int}} = 0.062$	$R_{\text{int}} = 0.069$
$h = -15 \rightarrow 15$	$h = -23 \rightarrow 18$
$k = -15 \rightarrow 15$	$k = -23 \rightarrow 23$
$l = -15 \rightarrow 15$	$l = -23 \rightarrow 23$
Verfeinerung	
$R_1 = 0.029$	$R_1 = 0.029$
$wR_2 = 0.077$	$wR_2 = 0.069$
GooF = 1.132	GooF = 1.071
30 Parameter	30 Parameter
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.94 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2.21 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.02 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -4.74 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$
Flack-Parameter = -0.01(3)	Flack-Parameter = 0.01(2)
Extinktionskoeffizient = 0.0001(1)	Extinktionskoeffizient = 0.0004(1)

Tabelle 4-8: Verfeinerte Ortsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} /pm² der Atome in Sr₃Ag₂Sn₂Se₈. Besetzte Punktlagen sind $12a$ ($\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}$), $16c$ (x, x, x), $24d$ ($x, 0, \frac{1}{4}$) und $48e$ (x, y, z).

Die Punktlage von Ag1 ist zu 30.4 % (7.30 Ag1) und die Punktlage von Ag2 zu 72.4 % (8.69 Ag2) besetzt.

	Sr	Ag1	Ag2	Sn	Se1	Se2
Wyck.	$24d$	$24d$	$12a$	$16c$	$48e$	$16c$
x	0.0185(1)	0.271(2)	$\frac{3}{8}$	0.2341(1)	0.0947(1)	0.1377(1)
y	0	0	0	x	0.1060(1)	x
z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	x	0.4245(1)	x
sof	0.5000	0.152(4)	0.181(4)	0.3333	1.0000	0.3333
U_{11}	389(9)	528(57)	316(12)	225(3)	253(6)	328(5)
U_{22}	231(8)	3096(289)	1253(50)	225(3)	250(6)	329(5)
U_{33}	430(10)	1327(89)	316(12)	225(3)	251(6)	329(5)
U_{23}	16(5)	0	0	8(2)	-4(4)	55(4)
U_{13}	0	432(55)	0	8(2)	-14(4)	55(4)
U_{12}	0	0	0	-8(2)	22(3)	-55(4)

Tabelle 4-9: Verfeinerte Ortsparameter und anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} /pm² der Atome in Eu₃Ag₂Sn₂Se₈. Besetzte Punktlagen sind $12a$ ($\frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4}$), $16c$ (x, x, x), $24d$ ($x, 0, \frac{1}{4}$) und $48e$ (x, y, z).

Die Punktlage von Ag1 ist zu 33.6 % (8.06 Ag1) und die Punktlage von Ag2 zu 66 % (7.92 Ag2) besetzt.

	Eu	Ag1	Ag2	Sn	Se1	Se2
Wyck.	$24d$	$24d$	$12a$	$16c$	$48e$	$16c$
x	0.0182(1)	0.2698(9)	$\frac{3}{8}$	0.2347(1)	0.0958(1)	0.1377(1)
y	0	0	0	x	0.1059(1)	x
z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	x	0.4231(1)	x
sof	0.5000	0.168(2)	0.165(2)	0.3333	1.0000	0.3333
U_{11}	245(3)	2653(147)	725(20)	124(1)	144(3)	219(3)
U_{22}	238(3)	259(19)	176(6)	124(1)	142(3)	219(3)
U_{33}	118(2)	784(40)	176(6)	124(1)	138(3)	219(3)
U_{23}	3(2)	-270(23)	0	-5(1)	13(2)	-52(3)
U_{13}	0	0	0	-5(1)	2(2)	-52(3)
U_{12}	0	0	0	-5(1)	-17(2)	-52(3)

Tabelle 4-10: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$.

		$\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$	$\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$
A –	Se1 2×	3.177(2)	3.153(1)
	Se2 2×	3.192(1)	3.179(1)
	Se1 2×	3.251(1)	3.226(1)
	Se1 2×	3.539(2)	3.515(1)
Sn –	Se2	2.491(2)	2.496(1)
	Se1 3×	2.527(1)	2.532(1)
Ag1 –	Se1 2×	2.695(7)	2.706(4)
	Se2 2×	3.32(1)	3.288(8)
Ag2 –	Se1 4×	2.676(1)	2.667(1)
∠	Se1 – Ag1 – Se1	145(1)	143.5(5)
∠	Se2 – Ag1 – Se1 2×	114.2(3)	114.3(1)
∠	Se2 – Ag1 – Se1 2×	87.2(2)	87.8(1)
∠	Se2 – Ag1 – Se2	106.1(7)	106.7(4)
∠	Se1 – Ag2 – Se1 2×	148.0(1)	148.9(1)
∠	Se1 – Ag2 – Se1 4×	94.4(1)	94.1(1)
∠	Se1 – Sn – Se2 3×	112.4(1)	112.5(1)
∠	Se1 – Sn – Se1 3×	106.4(1)	106.3(1)

Die Struktur von $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$ ist aus SnSe_4 - und AgSe_4 -Koordinationspolyedern aufgebaut. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 4-5 gezeigt. Die SnSe_4 -Tetraeder sind nahezu unverzerrt, alle vier Sn–Se-Abstände sind mit 2.518 Å gleichlang. Die Sn–Se-Winkel variieren zwischen 108.6° und 110.7° und weichen somit nur ca. 1° von dem idealen Tetraederwinkel 109.5° ab. Die Silberatome liegen in stark abgeflachten Tetraedern, aus deren Zentren sie zudem noch deutlich ausgelenkt sind. Dadurch entstehen zwei längere (2.933 Å) und zwei kürzere (2.565 Å) Ag–Se-Abstände. Letztere weisen einen Se–Ag–Se-Winkel von 172.3° auf, was eher einer linearen Zweifach- als einer Tetraederkoordination des Silbers nahe kommt. Diese unsymmetrische Ag-Koordination wurde auch in $\text{BaAg}_2\text{SnS}_4$ ^[102] beobachtet, während die Ag-Atome in dem tetragonalen Thiogermanat $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$ ^[107] im Zentrum eines abgeflachten Tetraeders liegen und vier gleiche Ag–S-Abstände aufweisen.

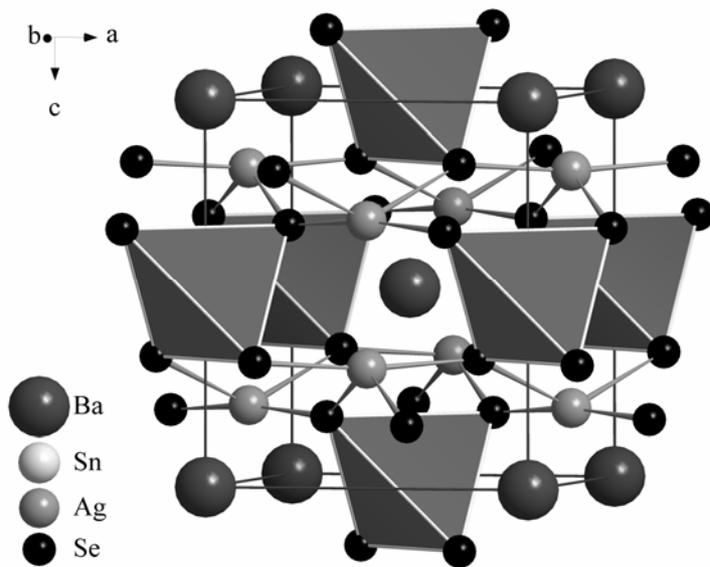


Abbildung 4-5: Kristallstruktur von BaAg₂SnSe₄. Die SnSe₄-Tetraeder sind als graue Polyeder hervorgehoben.

Die Koordinationspolyeder um das Zinn und um das Silber sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, in dem die Ba-Atome liegen. Auf diese Weise werden die Bariumatome von acht Se-Atomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert, die ihrerseits Bestandteil der AgSe₄- bzw. SnSe₄-Koordinationspolyeder sind. Diese Polyeder sind wie in den Verbindungen SrCu₂SnSe₄ und BaCu₂SnSe₄ einheitlich orientiert, jedoch nicht über Kanten, sondern ausschließlich über gemeinsame Ecken verbunden. Diese Verknüpfung geht aus Abbildung 4-6 hervor.

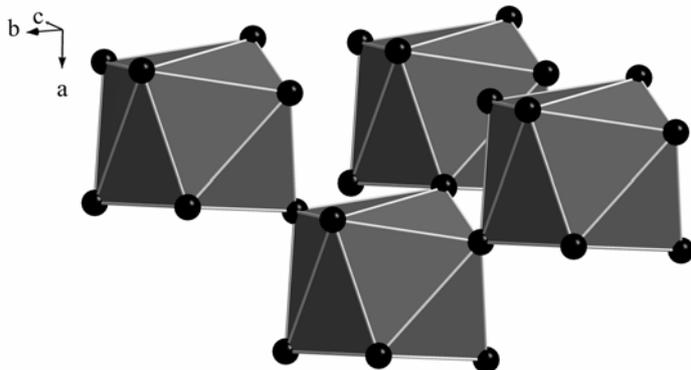


Abbildung 4-6: Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder um das Ba-Atom in der Verbindung BaAg₂SnSe₄.

Gemeinsam ist den drei homologen Silberverbindungen eine anomale hohe Anisotropie der thermischen Auslenkungsparameter der Ag-Atome. Im Fall von BaAg₂SnSe₄ weist die längste Hauptachse mit $U_{33} = 612 \text{ pm}^2$ in Richtung der Verbindungsstrecke zwischen Ober- und Unterkante des abgeflachten Selentetraeders. Auch lang belichtete Precession-Aufnahmen ergaben keinen Hinweis auf eine geordnete Überstruktur; Verfeinerungen einer Splitlage der Ag-Atome mit verschiedenen z -Parametern waren divergent. Denkbar wäre auch eine Verfälschung der Intensitäten durch eine Zwillingsbildung, die aus einer möglichen Phasenumwandlung einer höhersymmetrischen Modifikation in der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ hervorgeht, in der BaAg₂GeS₄ kristallisiert ($I\bar{4}2m \xrightarrow{12} I222$).

Eine Zwillingsverfeinerung mit der Vertauschung von a- und b-Achse als Zwillingsoperation führte jedoch nicht zu einem verbesserten Ergebnis, was aufgrund der nicht erfolgreichen Splitlagenverfeinerung auch nicht zu erwarten war. Ob es sich hier um einen dynamischen Effekt oder statische Fehlordnung handelt, konnte nicht festgestellt werden. Dazu wären sehr aufwändige temperaturabhängige Strukturbestimmungen erforderlich gewesen. Große thermische Auslenkungsparameter sind von zahlreichen sulfidischen Ag-Verbindungen^[119,120] bekannt, was die Beispiele der Verbindungen vom Agyrodit-Typ wie Ag_8GeS_6 ^[121] belegen.

Auch die Struktur von $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$, deren Elementarzelle in Abbildung 4-7 gezeigt ist, wird aus den zuvor beschriebenen Koordinationspolyedern aufgebaut.

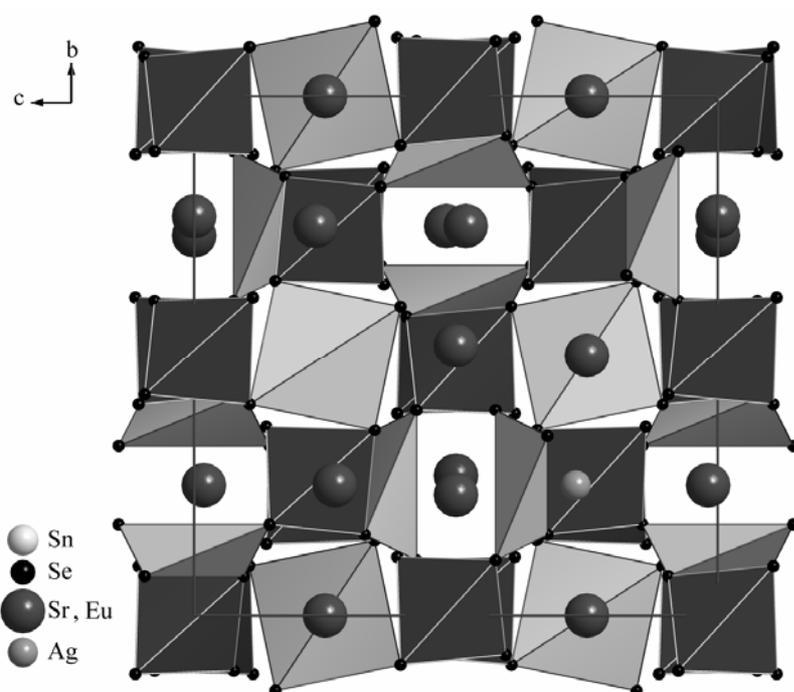


Abbildung 4-7: Kristallstruktur von $A_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ mit $A = \text{Sr}, \text{Eu}$. Die SnSe_4 -Tetraeder sind als dunkelgraue Polyeder hervorgehoben und die AgSe_4 -Tetraeder sind hellgrau eingezeichnet.

Die Silberatome verteilen sich allerdings statistisch auf zwei Punktlagen, von denen eine (Ag1) zudem als Splitlage verfeinert werden musste. Ag2 befindet sich im Zentrum eines stark abgeflachten Tetraeders mit vier gleichlangen Ag2–Se-Abständen von ca. 2.68 Å ($\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$) bzw. 2.67 Å ($\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$). Die Se–Ag2–Se-Winkel variieren zwischen 94.1° und 148.9°. Diese Koordination wurde auch bei dem schon erwähnten $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$ ^[107] gefunden. Ag1 hingegen hat nur zwei Selen-Nachbarn in einem kurzen Abstand von 2.70 Å (Sr) bzw. 2.71 Å (Eu), und zwei weitere im Abstand von 3.32 Å (Sr) bzw. 3.29 Å (Eu). Ag1 befindet sich somit ebenfalls in einem Tetraeder aus Selenatomen, der aber wohl „zu groß“ für das Silberatom ist. Aus diesem Grund ist Ag1 nicht im Zentrum des Tetraeders lokalisiert, sondern zu jeweils einer Kante verschoben. Die unterschied-

lichen Lagen der Ag1-Atome sind statistisch verteilt und röntgenographisch nicht aufgelöst, was sich in den extrem hohen Auslenkungsparametern widerspiegelt (Tab. 4-8 und 4-9). Der Winkel zwischen Se–Ag1–Se beträgt in Sr₃Ag₂Sn₂Se₈ 145° und in Eu₃Ag₂Sn₂Se₈ 143.4°, was auf einen Übergang zu einer linearen Koordination hindeutet. Die Koordinationspolyeder der Ag-Atome beider Verbindungen sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

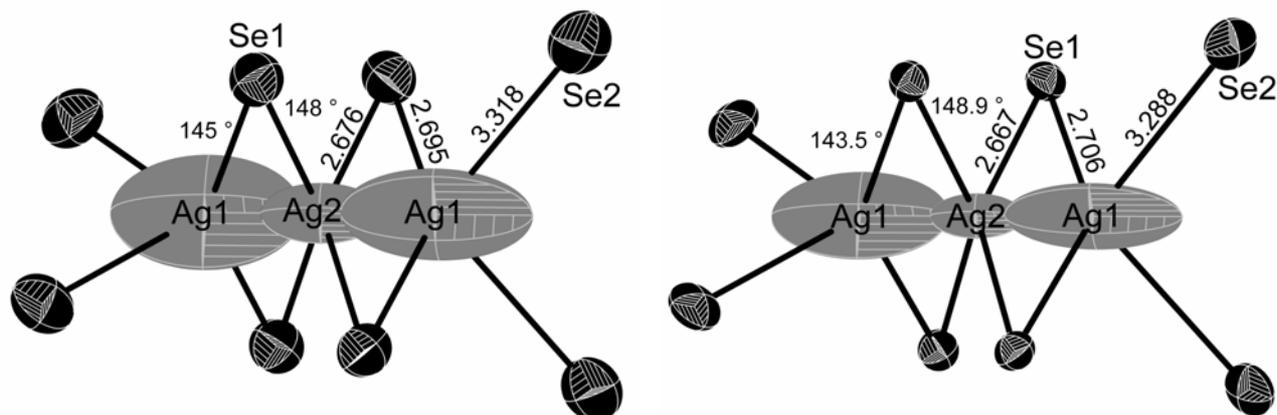


Abbildung 4-8: Koordinationspolyeder der Ag-Atome von Sr₃Ag₂Sn₂Se₈ (links) und Eu₃Ag₂Sn₂Se₈ (rechts). Alle Atomabstände sind in Å angegeben. Die Schwingungsellipsoide mit einer Wahrscheinlichkeit von 85 % sind dargestellt.

Ein ähnliches Phänomen wurde auch bei KAg₃Se₂^[122] beobachtet. Dieses Kaliumdiselenotriargentat enthält drei kristallographisch unterschiedliche Ag-Atome, von denen zwei trigonal planar von Selen koordiniert sind und eins von zwei Se-Atomen umgeben ist. Der Se–Ag–Se-Winkel des zweifach koordinierten Silbers beträgt in dieser Verbindung 112°. Sr₃Ag₂Sn₂Se₈ und Eu₃Ag₂Sn₂Se₈ sind somit weitere Vertreter in der Reihe der Silberverbindungen mit unsymmetrischer Silberkoordination. Während sich in BaAg₂GeS₄ das Silber im Zentrum eines abgeflachten Tetraeders befindet, deutet sich bei BaAg₂SnSe₄ bereits eine Zweifachkoordination des Silbers an. Bei KAg₃Se₂ ist bereits keine Tetraederkoordination um die Ag-Atome mehr zu erkennen. Die Koordination der Ag-Atome erinnert an AgSe₄-Tetraeder, bei dem eins bzw. zwei der Ligandenatome entfernt wurden. Bei Sr₃Ag₂Sn₂Se₈ und Eu₃Ag₂Sn₂Se₈ ist nun mit einem Se–Ag1–Se-Winkel von 145° bzw. 143.4° eine Zwischenstufe aus linearer Koordination (180°) und Tetraeder (Tetraederwinkel 109.5°) des Silbers realisiert. Wie bei den bereits bekannten Silberverbindungen weisen auch Sr₃Ag₂Sn₂Se₈ und Eu₃Ag₂Sn₂Se₈ anomal hohe Anisotropien der thermischen Auslenkungsparameter auf. Die längsten Hauptachsen der Schwingungsellipsoide um Ag1 ergeben sich aus einem Mittel von vier möglichen Positionen in dem „zu großen“ Se-Tetraeder. Ag1 ist nicht in der Mitte des Tetraeders lokalisiert,

sondern zu einer der vier Kanten verschoben. Die Koordinationspolyeder der Silberatome (Abb. 4-8) sind mit den SnSe_4 -Tetraedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk über gemeinsame Ecken verknüpft. Strontium und Europium werden auf diese Weise von acht Selen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Beide Verbindungen lassen sich genauso wie $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$ als Varianten des TlSe-Typs beschreiben. Die Anordnung der Se-Atome entspricht derjenigen von TlSe, so dass sich die neuen Strukturen durch die Besetzung der tetraedrisch und quadratisch-antiprismatisch koordinierten Positionen ergeben. Allerdings ist das TlSe-Gerüst in diesem Fall erheblich verzerrt. In diesem Strukturtyp stehen den Silberatomen drei unmittelbare Positionen innerhalb des Selengerüsts zur Verfügung. Die Verteilung ist statistisch, so dass in $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ ca. 30 % der Ag-Atome auf der Position Ag1 und ca. 72 % der Silberatome auf der Position Ag2 zu finden sind, wobei immer nur eine der drei möglichen Positionen der Silberatome im Se-Gerüst besetzt sein kann. In $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ befinden sich etwa 34 % aller Ag-Atome auf der Position Ag1 und ca. 66 % auf der Lage Ag2.

Auch die drei Silberselenostannate $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$, $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ sind mit dem Modell der „Tetraederpackungen“ beschreibbar. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben, lassen sich die kovalent gebundenen SnSe_4 -Tetraeder als quasi molekulare Bausteine oder Pseudoteilchen auffassen. Bei den hier beschriebenen Selenostannaten bilden die Tetraederschwerpunkte das Motiv einer kubisch-dichtesten bzw. einer kubisch-raumzentrierten Packung. In den Lücken dieser verzerrten Tetraederpackungen liegen die Metallatome. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der vier Koordinationsstellen der SnSe_4 -Tetraeder erhalten die Metallatome ihre Koordination mit Se-Atomen.

Abbildung 4-9 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$, in dem das Motiv der kubisch-dichtesten (*ccp*) Packung der SnSe_4 -Tetraeder zu erkennen ist. Die Ba-Atome besetzen alle Oktaederlücken (*OL*), die Tetraederlücken (*TL*) werden vollständig von den Silberatomen besetzt. $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$ ist auf diese Weise auch als quasiternäre Variante der Li_3Bi -Struktur ($\text{Li}^{\text{OL}}\text{Li}_2^{\text{TL}}\text{Bi}$) gemäß $\text{Ba}^{\text{OL}}\text{Ag}_2^{\text{TL}}(\text{SnSe}_4)^{\text{ccp}}$ zu verstehen.

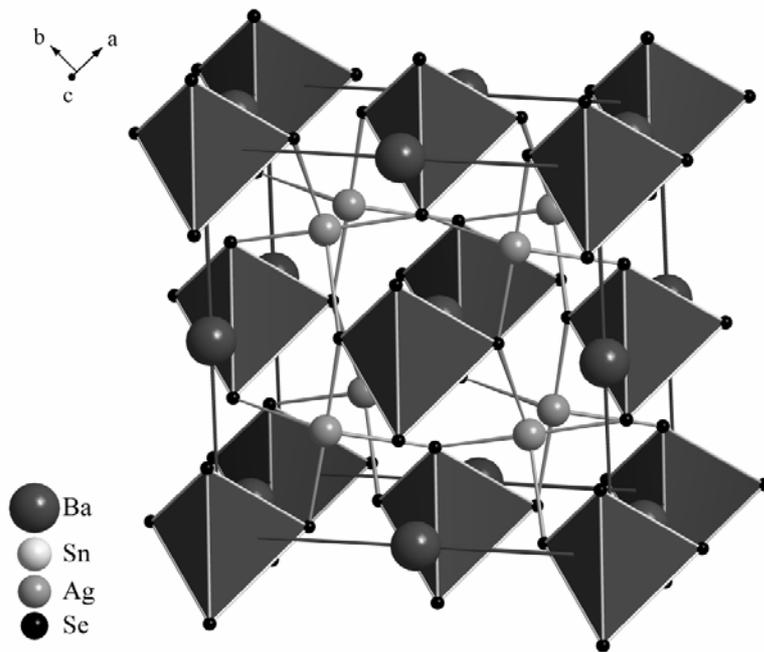


Abbildung 4-9: Struktur von BaAg₂SnSe₄. Die grauen SnSe₄-Tetraeder bilden das Motiv der kubisch-dichtesten Packung. Die Tetraederlücken sind mit den Ag-Atomen aufgefüllt, Barium besetzt alle Oktaederlücken. Die eingezeichneten „Zellkanten“ entsprechen nicht denen der kristallographischen Elementarzelle.

Ein Ausschnitt aus der Struktur von A₃Ag₂Sn₂Se₈ mit A = Sr, Eu zeigt die Abbildung 4-10. Hier bauen die Schwerpunkte der SnSe₄-Tetraeder das Motiv einer kubisch-raumzentrierten (*bcc*) Anordnung auf. Die Sr- bzw. Eu-Atome besetzen die Hälfte aller Oktaederlücken (*OL*) und die Silberatome werden von den Selenatomen der SnSe₄-Tetraeder zwei- bzw. vierfach koordiniert. Mit den SnSe₄-Tetraedern als Sekundärbaustein lässt sich Sr₃Ag₂Sn₂Se₈ als $\text{Sr}_6^{\frac{1}{2}OL} \text{Ag}_4 (\text{SnSe}_4)_4^{bcc}$ und Eu₃Ag₂Sn₂Se₈ als $\text{Eu}_6^{\frac{1}{2}OL} \text{Ag}_4 (\text{SnSe}_4)_4^{bcc}$ verstehen. Die strukturellen Unterschiede der beiden Strukturtypen ergeben sich sowohl aus der anderen Ausrichtung der SnSe₄-Tetraeder als auch aus den verschiedenen Zusammensetzungen der Verbindungen und sind als Folge des geänderten Platzbedarfs von Barium im Vergleich zu Strontium oder Europium zu verstehen.

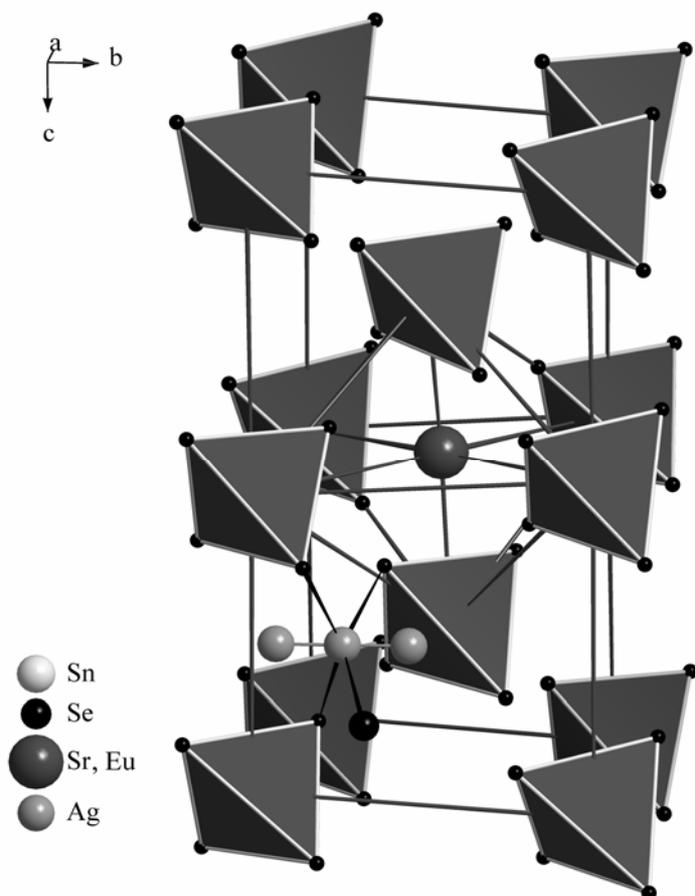


Abbildung 4-10: Struktur von $A_3Ag_2Sn_2Se_8$ mit $A = Sr, Eu$. Die grauen $SnSe_4$ -Tetraeder bilden das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Anordnung, in der die Hälfte aller Oktaederlücken mit Sr- bzw. Eu-Atomen besetzt sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Sr/Eu-Atome und Ag-Atome eingezeichnet. Die eingezeichneten „Zellkanten“ entsprechen nicht denen der kristallographischen Elementarzelle.

Die Strukturbestimmungen zeigen, dass alle fünf neuen Selenostannate trotz ihrer unterschiedlichen Gittermetrik und Raumgruppensymmetrien aus verschiedenen Kombinationen aus immer gleichen Strukturelementen aufgebaut sind. Die kleinen Metall- und die Sn-Atome sind tetraedrisch, die großen Erdalkaliatome bzw. das Europium antiprismatisch koordiniert. Diese Einzelbausteine werden zu dreidimensionalen Gerüsten verschiedener Topologien zusammengefügt, wobei vorwiegend ecken-, aber auch kantenverknüpfte Polyeder auftreten.

4.2.2 Magnetische Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ bei einer magnetischen Flußdichte von 0.5 T ist in Abbildung 4-11 gezeigt.

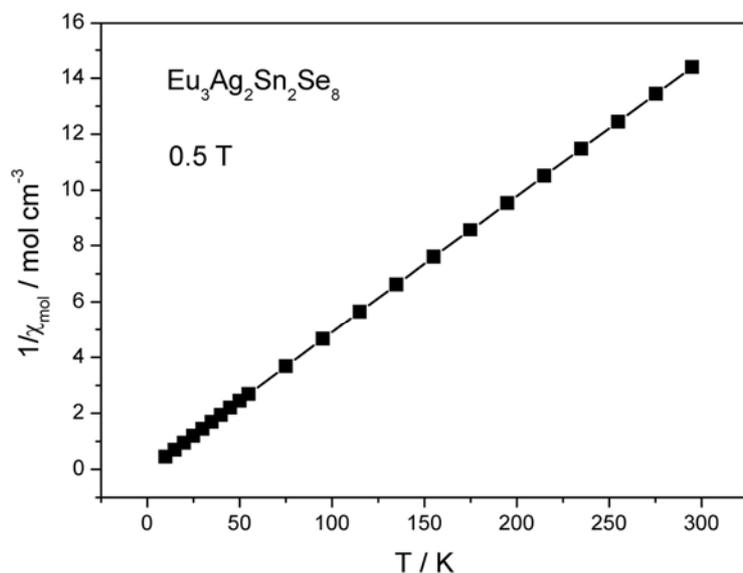


Abbildung 4-11: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ bei 0.5 T.

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität zeigt einen linearen Verlauf bis zu einer Temperatur von 5 K. Im gesamten Temperaturbereich wurde Curie-Weiss Verhalten (Gleichung 2-9) gefunden. Das experimentell ermittelte magnetische Moment lässt sich zu $7.35(2) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ bestimmen und liegt damit recht nahe bei dem Wert freier Eu^{2+} -Ionen von $7.94 \mu_{\text{B}}$ ^[50]. Somit lässt sich $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ mit formalen Oxidationszahlen beschreiben als $\text{Eu}_3^{2+}\text{Ag}_2^{2+}\text{Sn}_2^{4+}\text{Se}_8^{2-}$.

Die Messung liefert keine Hinweise auf magnetische Ordnung. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) wurde durch lineare Extrapolation aus der Auftragung von χ^{-1} gegen T auf $\chi^{-1} = 0$ ermittelt und liegt bei $\Theta = 0.37(8)$ K. Dieser Wert deutet auf annähernd freie Eu^{2+} -Ionen ohne nennenswerte Kopplung zu den benachbarten Momenten.

4.3 ^{119}Sn -Möbbauser-Spektroskopie

Von den Verbindungen $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$, $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$, $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ wurden ^{119}Sn -Möbbauser-Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Möbbauser-Spektroskopie ist eine sehr gute Technik zur Identifizierung und Charakterisierung der lokalen Umgebung des Sn-Atoms und dessen Oxidationsstufe. Die ^{119}Sn -Möbbauser-Spektren sind in den Abbildungen 4-12 bis 4-15 gezeigt.

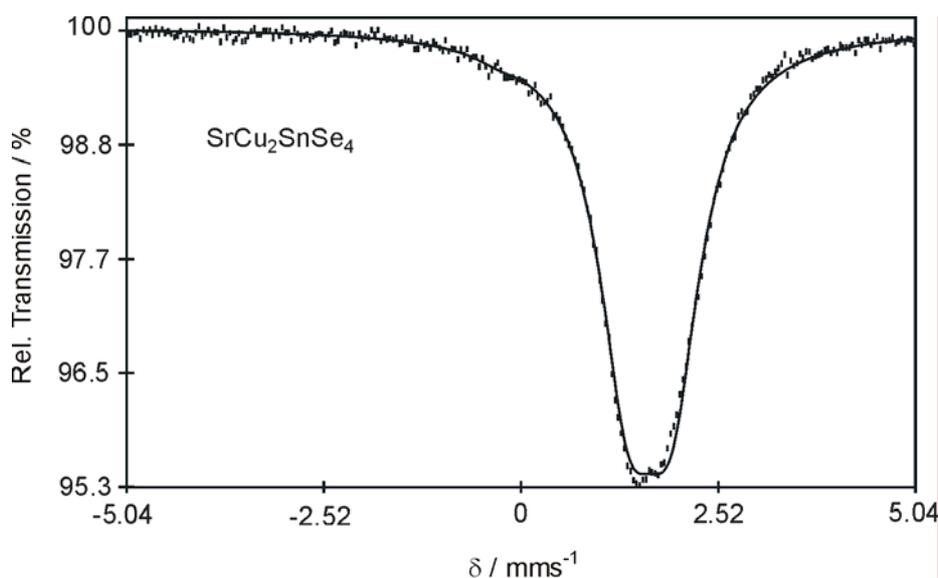


Abbildung 4-12: Experimentell bestimmtes und simuliertes ^{119}Sn -Möbbauser-Spektrum von $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ bei Raumtemperatur.

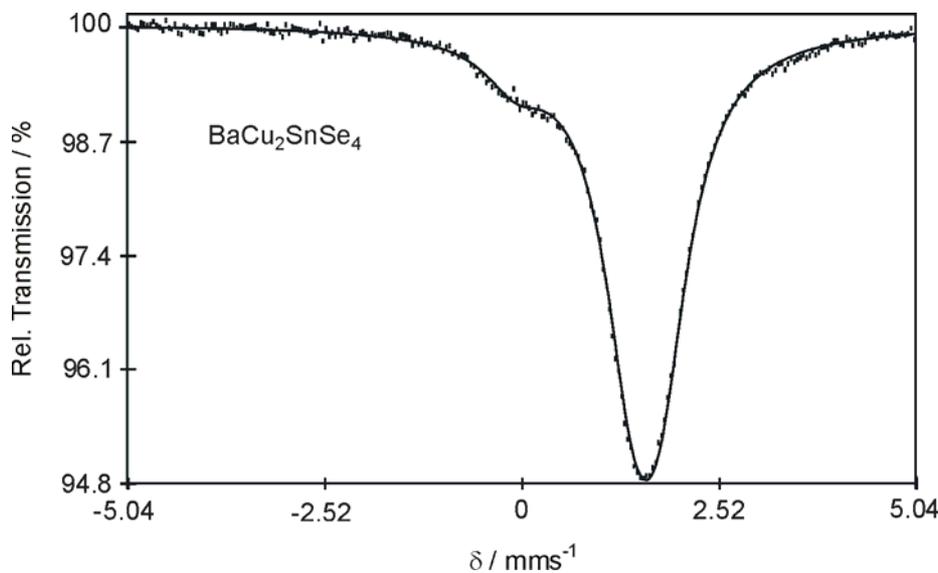


Abbildung 4-13: Experimentell bestimmtes und simuliertes ^{119}Sn -Möbbauser-Spektrum von $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ bei Raumtemperatur.

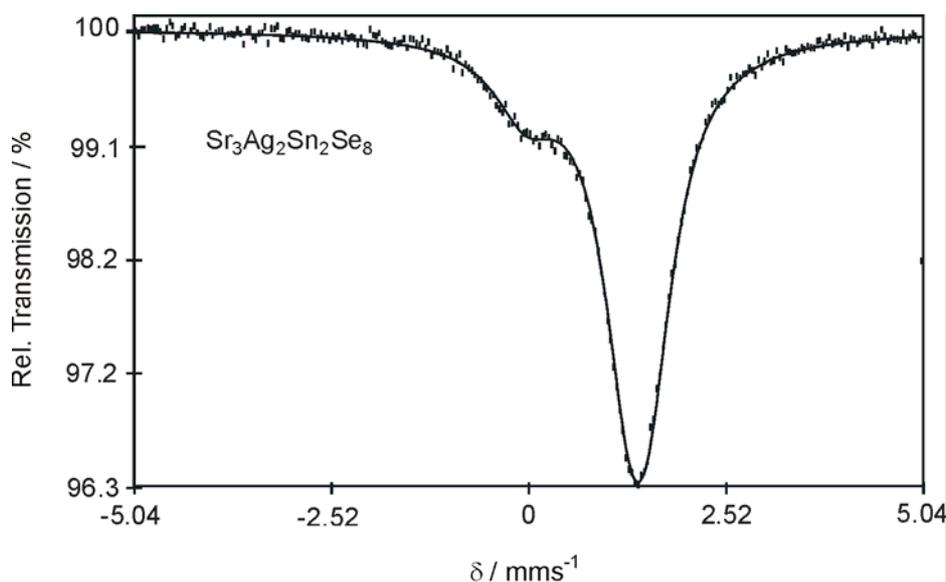


Abbildung 4-14: Experimentell bestimmtes und simuliertes ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ bei Raumtemperatur.

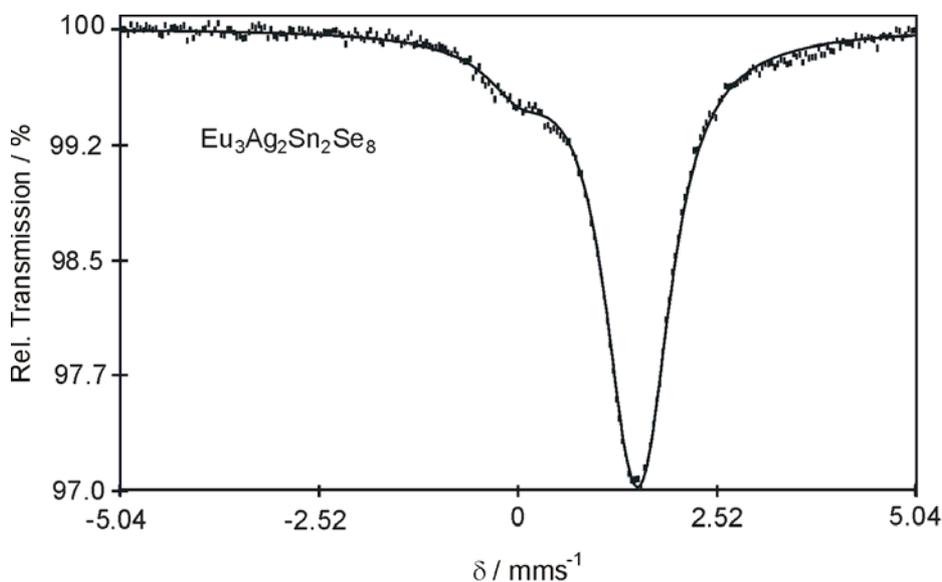


Abbildung 4-15: Experimentell bestimmtes und simuliertes ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ bei Raumtemperatur.

Bei allen vier Spektren beobachtet man jeweils ein einzelnes Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von 1.39(2) mm/s bis 1.63(2) mm/s, das sich mit nur einer kristallographischen Sn-Lage in jeder Verbindung in Einklang bringen lässt. In den Cu-Verbindungen liegt das Signal bei ~ 1.6 mm/s mit einer experimentellen Linienbreite von $\Gamma = 0.92$ mm/s. Die Isomerieverschiebung der beiden Silberverbindungen ist mit 1.45 mm/s und einer schmalen Linienbreite von $\Gamma = 0.84$ mm/s zu kleineren Werten verschoben. Die hier bestimmten Isomerieverschiebungen sind vergleichbar mit denen in den Verbindungen Na_4SnSe_4 ^[85] und Tl_4SnSe_4 ^[87], die bei 1.42 mm/s bzw. 1.67 mm/s liegen und auch isolierte $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Tetraeder enthalten. Aufgrund der recht niedrigen Lagesymmetrie der Sn-Lage in allen vier Verbindungen resultieren Kern-Quadrupolaufspaltungen von 0.27 mm/s bis 0.59 mm/s.

Alle aufgenommenen Spektren zeigen jedoch noch ein weiteres, relativ schwaches Signal bei einer Isomerieverschiebung δ von ~ 0 mm/s. In $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ ist dieses Signal kaum zu erkennen, während in den anderen Spektren eine deutlich Schulter zu sehen ist. Diese Isomerieverschiebung ist typisch für vierwertiges, ionisch gebundenes Zinn und stimmt sehr gut mit der Isomerieverschiebung von SnO_2 bei 0.0 mm/s überein^[87]. Die Anwesenheit von Zinnstein ist höchstwahrscheinlich auf eine partielle Oxidation der Probe während der Messung zurückzuführen.

Die Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren aller vier Verbindungen sind in Tabelle 4-11 aufgelistet. Die grau geschriebenen Werte beziehen sich auf die „Verunreinigung“ SnO_2 .

Tabelle 4-11: Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$, $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$, $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$; ferner sind die Isomerieverschiebung δ , die Linienbreite Γ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q angegeben.

	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$
SrCu₂SnSe₄	-0.28(2)	0.82 fixed	–
	1.63(2)	0.92(2)	0.59(2)
BaCu₂SnSe₄	-0.08(2)	0.97(2)	–
	1.58(2)	0.93(2)	0.37(2)
Sr₃Ag₂Sn₂Se₈	-0.04(2)	0.99(2)	–
	1.39(2)	0.84(2)	0.27(2)
Eu₃Ag₂Sn₂Se₈	0.01(2)	1.02(2)	–
	1.50(2)	0.85(2)	0.28(2)

5 Pd₇Sn₂Se_{9,85}

5.1 Synthese und Strukturbestimmung

Im vorherigen Kapitel wurden als *B*-Komponenten der Verbindungen AB_2SnSe_4 die Münzmetalle Kupfer und Silber eingesetzt. Versuche mit Edelmetallen der Platingruppe ergaben keine quaternären Verbindungen, sondern meist nur Gemenge aus verschiedenen binären Seleniden.

Bei der Einwaage $SrPdSnSe_4$ ergaben sich jedoch zunächst unbekannte Pulverdiffraktogramme. Aus dem Präparat wurden metallisch glänzende Kristalle ausgelesen, deren Strukturbestimmung zu der Zusammensetzung $Pd_7Sn_2Se_{9,85}$ führten. Weitere präparative Arbeiten ergaben, dass dieses ternäre Selenid eine Phasenbreite zwischen $Pd_7Sn_2Se_{9,85}$ und $Pd_7Sn_2Se_{9,5}$ aufweist.

Die Verbindungen $Pd_7Sn_2Se_{9+x}$ mit $x = 0.5 - 0.85$ wurden anschließend aus den Elementen bei 700 °C dargestellt. Sie fallen als einphasige metallisch glänzende Pulver an, die auch nach Wochen keine Veränderung an der Luft zeigen. Aus den jeweiligen Pulverpräparaten wurden Kristalle ausgelesen und nach vorheriger Überprüfung durch Schwenkaufnahmen auf dem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Exemplarisch soll hier nur die Strukturanalyse der Zusammensetzung $Pd_7Sn_2Se_{9,85}$ beschrieben werden.

Die Bestimmung der Zellmetrik ergab ein hexagonal-primitives Gitter mit $a = 7.297(2)$ Å und $c = 16.314(3)$ Å. Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer lieferte 6263 Reflexe, von denen nach der Symmetriereduktion 652 der Bedingung $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Aus den Auslöschungsbedingungen $hh\bar{2}hl: l = 2n$ und $000l: l = 2n$ resultiert das Beugungssymbol $6/mmmP\bar{c}$. Damit kommen die Raumgruppen $P6_3/mc$, $P\bar{6}2c$ oder $P6_3/mmc$ in Frage. Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Positionen aller Atome lokalisiert und in $P6_3/mmc$ beschrieben werden. Die Zusammensetzung der Verbindung ergab sich zu $Pd_7Sn_2Se_{9,85}$ aufgrund der Unterbesetzung einer Se-Punktlage. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in den Tabellen 5-1 und 5-2 zusammengefasst, wichtige Atomabstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 5-3 aufgeführt. In Tabelle 5-4 sind die weiteren Zusammensetzungen, Gitterparameter, Se-Besetzung und R-Werte der anderen Kristallstrukturbestimmungen zu finden.

Tabelle 5-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Pd₇Sn₂Se_{9.85}.

Strukturdaten Pd ₇ Sn ₂ Se _{9.85}	
M = 1759.90 g · mol ⁻¹	V = 752.3(3) Å ³
Hexagonal, <i>P6₃/mmc</i> (Nr. 194)	Z = 2
a = 7.297(2) Å	ρ _{rö.} = 7.780 g · cm ⁻³
c = 16.314(3) Å	2θ = 3 – 80°
	μ = 35.58 mm ⁻¹
Datensammlung	
STOE AED	652 mit F _o ² > 4σ(F _o ²)
Absorptionskorrektur: ψ-Scans	R _{int} = 0.091
T _{min} = 0.147	h = -13 → 13
T _{max} = 0.256	k = -13 → 13
6263 gemessene Reflexe	l = -29 → 29
1026 symmetrieunabhängige	
Verfeinerung	
R ₁ = 0.021	26 Parameter
wR ₂ = 0.048	Δρ _{max} = 1.62 e · Å ⁻³
GooF = 0.803	Δρ _{min} = -1.21 e · Å ⁻³
	Extinktionskoeffizient = 0.0040(1)

Tabelle 5-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in Pd₇Sn₂Se_{9.85}. Besetzte Punktlagen sind 2a (0,0,0), 2c (1/3,2/3,1/4), 4f (1/3,2/3,z), 6h (x,y,1/4) und 12k (x,y,z).

	Wyck.	x	y	z	sof	U_{eq}
Pd1	2a	0	0	0	0.08333	97(2)
Pd2	12k	0.5205(1)	0.0410(1)	0.1572(1)	0.50000	118(1)
Sn	4f	1/3	2/3	0.5275(1)	0.16667	130(1)
Se1	12k	0.1711(1)	0.3422(1)	0.0829(1)	0.50000	112(1)
Se2	6h	0.8350(1)	0.6700(1)	1/4	0.25000	126(1)
Se3	2c	1/3	2/3	1/4	0.0709(5)	115(4)

Tabelle 5-3: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° in Pd₇Sn₂Se_{9,85}.

Pd1 – Se1	6×	2.551(1)	∠Se1–Pd1–Se1	94.47(2)
			∠Se1–Pd1–Se1	85.53(2)
Pd2 – Se2	2×	2.511(1)	∠Se2–Pd2–Se2	94.44(3)
Se1	2×	2.533(1)	∠Se1–Pd2–Se1	89.02(4)
Se3		2.809(1)	∠Se1–Pd2–Se2	165.49(2)
Sn		2.809(1)	∠Sn–Pd2–Se3	163.76(2)
Sn – Se1	3×	2.730(1)		
Pd2	3×	2.809(1)		
Se3 – Pd2	6×	2.809(1)		

Tabelle 5-4: Zusammensetzung und Gitterparameter von Pd₇Sn₂Se_{9+x}.

Wert x	12·sof(Se3)	a /Å	c /Å	R ₁	wR ₂
0.5	0.513(5)	7.294(2)	16.167(3)	0.037	0.091
0.6	0.543(7)	7.293(3)	16.183(5)	0.021	0.059
0.75	0.755(8)	7.290(2)	16.272(6)	0.026	0.064
0.85	0.851(5)	7.297(2)	16.314(3)	0.021	0.048

Pd₇Sn₂Se_{9,85} kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit den Einkristalldaten lässt sich das Pulverdiffraktogramm der Verbindung vollständig indizieren. Jedes Pulverpräparat zeigte jedoch geringe Mengen an binären Zinn- und / oder Palladiumseleniden als Verunreinigungen.

Die Kristallstruktur ist in Abbildung 5-1 gezeigt. Die Verbindung Pd₇Sn₂Se_{9,85} enthält zwei kristallographisch verschiedene Pd-Atome. Pd1 ist leicht verzerrt oktaedrisch von sechs Se-Atomen in einem Abstand von 2.551 Å umgeben. Diese ungewöhnliche oktaedrische Koordination wurde bisher nur in dem binären Selenid Pd₁₇Se₁₅ gefunden, in dem die Pd–Se-Abstände 2.58 Å betragen^[123]. Ganz gesichert ist dies jedoch nicht, denn bei der damaligen Strukturbestimmung gab es Unstimmigkeiten bezüglich der Raumgruppenbestimmung. In den Verbindungen PdTe₂^[124] und PtSe₂^[125] ist diese sechsfach-Koordination des Edelmetalls jedoch bekannt. In dem Platinselenid wurden die Pt–Se-Abstände zu 2.51 Å bestimmt und sind somit mit den hier gefundenen Pd–Se-Abständen vergleichbar.

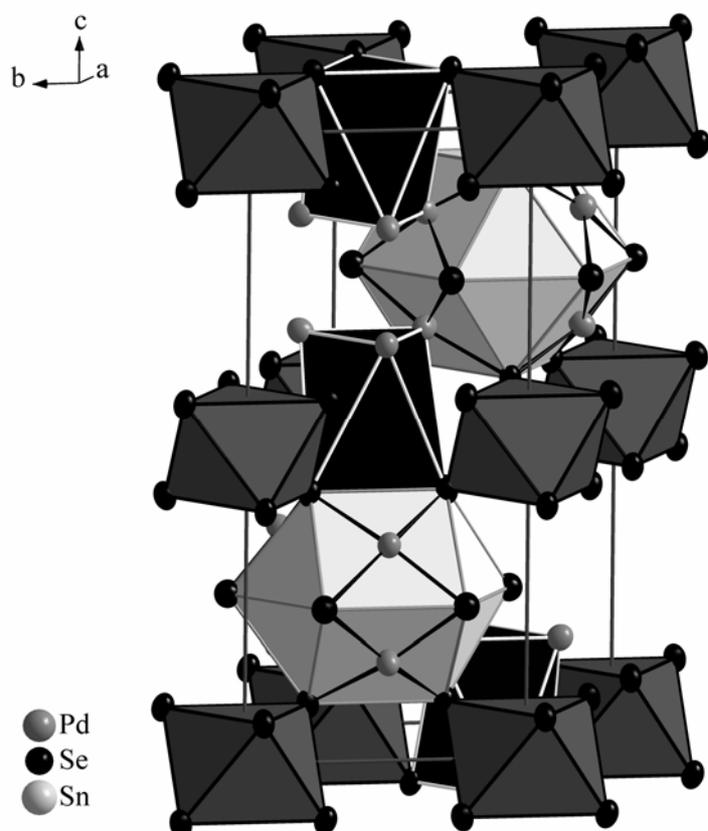


Abbildung 5-1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Pd₇Sn₂Se_{9.85}. Dunkelgraue Oktaeder sind zentriert mit Pd1, schwarze trigonale Prismen enthalten die Sn-Atome. Die fast planar koordinierten Pd2-Atome liegen etwas oberhalb der Rechteckflächen der Antikuboktaeder, die teilweise mit Se3-Atomen gefüllt sind. Thermische Ellipsoide mit 99 % Wahrscheinlichkeit sind abgebildet.

Die PdSe₆-Oktaeder sind isoliert voneinander und bilden Schichten, die parallel zur (001)-Ebene bei $z = 0$ und $\frac{1}{2}$ verlaufen. In diesen Schichten befinden sich auf $z \sim 0.03$ und 0.53 auch die Sn-Atome, die von drei Pd- und drei Se-Atomen in Form eines verzerrten trigonalen Antiprismas umgeben sind. Dies ist in Abbildung 5-2 zu erkennen. Der Sn–Se-Abstand beträgt 2.730 \AA und ist damit deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien mit 2.57 \AA . Dieser Abstand ist viel zu lang für eine typische Sn⁴⁺–Se-Bindung. In Selenostannaten erwartet man Sn–Se-Bindungslängen von ungefähr 2.55 \AA ^[64]. Somit passt der hier bestimmte Abstand besser zu zweiwertigem Zinn, und ist vergleichbar mit dem in SnSe^[126], in dem das Sn-Atom die Koordinationszahl fünf besitzt und die kürzesten Sn–Se-Abstände 2.72 \AA betragen. Die Abstände zu den drei Pd-Atomen betragen 2.809 \AA und entsprechen damit der Summe der Metallradien von Palladium und Zinn mit 2.78 \AA .

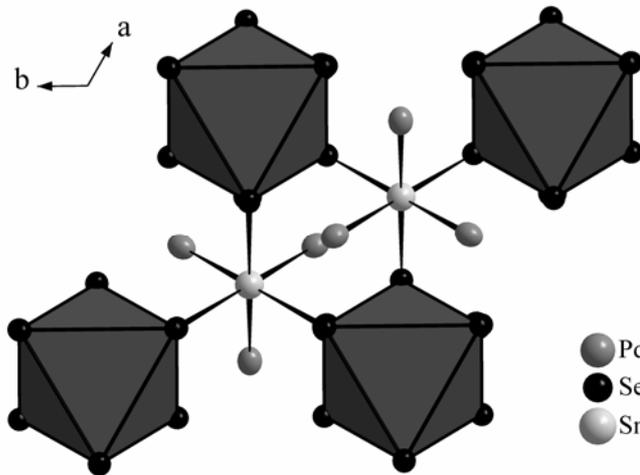


Abbildung 5-2: Schicht aus isolierten PdSe₆-Oktaedern in Pd₇Sn₂Se_{9.85}. Die Zinnatome dazwischen sind koordiniert von drei Se- und drei Pd-Atomen.

Die Se1-Atome der PdSe₆-Oktaeder und die Se2-Atome, die auf $z = \frac{1}{4}$ liegen, bilden ein Antikuboktaeder, das in Abbildung 5-3 dargestellt ist. Die Pd2-Atome befinden sich etwas oberhalb der Rechteckflächen in leicht verzerrter Vierfachkoordination mit Pd–Se-Abständen von 2.511 Å und 2.533 Å. Diese Bindungslängen sind etwas kürzer als die Summe der Kovalenzradien mit 2.45 Å^[64] und entsprechen denen, die man für quadratisch planare PdSe₄-Einheiten erwartet. Die Koordinationssphäre der Pd2-Atome wird durch ein Sn-Atom und dem Se3-Atom, das sich in der Mitte des Antikuboktaeders befindet, vervollständigt. Beide Atome befinden sich etwa senkrecht oberhalb und unterhalb der PdSe₄-Ebenen. Der Pd–Se3-Abstand mit 2.809 Å ist vergleichbar mit dem entsprechenden langen Abstand in PdSe^[127] und auch der Pd–Sn Kontakt mit 2.809 Å spricht für deutliche Bindungswechselwirkungen.

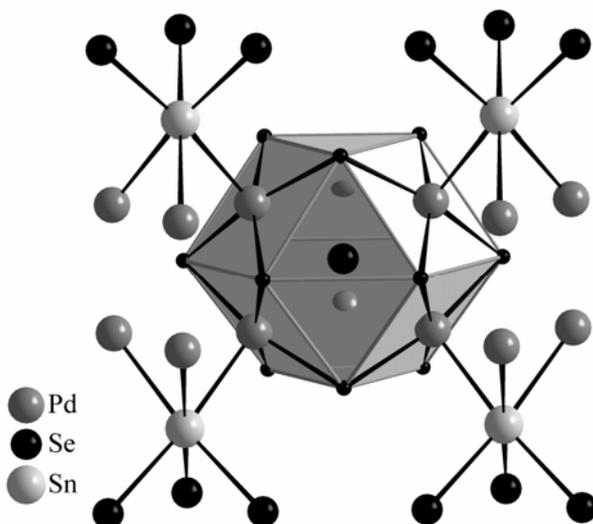


Abbildung 5-3: Koordination um die Se₁₂-Antikuboktaeder, die teilweise mit Se₃-Atomen zentriert sind. Die Pd₂-Atome liegen etwas oberhalb der Rechteckflächen und koordinieren die Sn-Atome.

Die Se₃-Position im Zentrum der Se₁₂-Antikuboktaeder ist nicht vollständig, sondern statistisch zu 50 – 85 % besetzt, so dass eine Phasenbreite von Pd₇Sn₂Se_{9+x} mit $0.5 \leq x \leq 0.85$ resultiert. Trotz zahlreicher Versuche, den Selen-Gehalt zu variieren und die Se₃-Lage vollständig zu besetzen, konnten keine Zusammensetzungen außerhalb dieses Bereiches gefunden werden. Es ist offensichtlich, dass eine gewisse Besetzung der Se₃-Position günstig ist, die Vollbesetzung allerdings nicht. Vergleichbare Struktur motive wurden vor kurzem in den gemischt-valenten Halogeniden PtBr₃ und PtCl₃^[128] gefunden. Dort bilden die quadratisch-planar koordinierten Pt-Atome einen Pt₆X₁₂-Kuboktaeder (X = Cl, Br), dessen Zentrum jedoch im Gegensatz zu den Seleniden Pd₇Sn₂Se_{9+x} nicht besetzt ist. Eine weitere Ähnlichkeit ergibt sich aus den PtX₆-Oktaedern in PtX₃, die den PdSe₆-Oktaedern in Pd₇Sn₂Se_{9,85} entsprechen. Diese Koordination ist typisch für Pt⁴⁺, aber die Analogie von Pd⁴⁺ in den PdSe₆-Oktaedern ist nicht zwangsläufig, da es sich bei Pd₇Sn₂Se_{9,85} um eine metallische Verbindung handelt, in der solche hohen Oxidationsstufen unwahrscheinlich sind. Obwohl die Aufstellung von Oxidationszahlen in metallischen Verbindungen nicht immer sinnvoll ist, könnte man dennoch folgende Formulierung vorschlagen. Unter den Annahmen, dass alle Se-Atome Se²⁻-Ionen sind, das Sn-Atom ein Sn²⁺ aufgrund der dreifachen Koordination ist und es sich bei dem quadratisch planar koordinierten Palladium um Pd²⁺ handelt, gelangt man zur ionischen Formelaufspaltung: (Pd²⁺)₆Pd^{3.7+}(Sn²⁺)₂(Se²⁻)_{9,85}. Somit ist man zwar formal nahe an einem Pd⁴⁺ für das Pd1-Atom in den PdSe₆-Oktaedern, aber eine physikalische Bedeutung hat diese Abzählung wohl eher nicht.

Die Ladungsverteilung in Pd₇Sn₂Se_{9+x} hängt von dem Ausmaß der Besetzung der Se₃-Position ab. Diese Besetzung korreliert linear mit dem c-Gitterparameter, der sich von 16.167 Å auf 16.314 Å vergrößert, wenn sich die Besetzung von 0.5 auf 0.85 erhöht. Die Werte sind Tabelle 5-4 zu entnehmen und die grafische Auftragung ist in Abbildung 5-4 dargestellt.

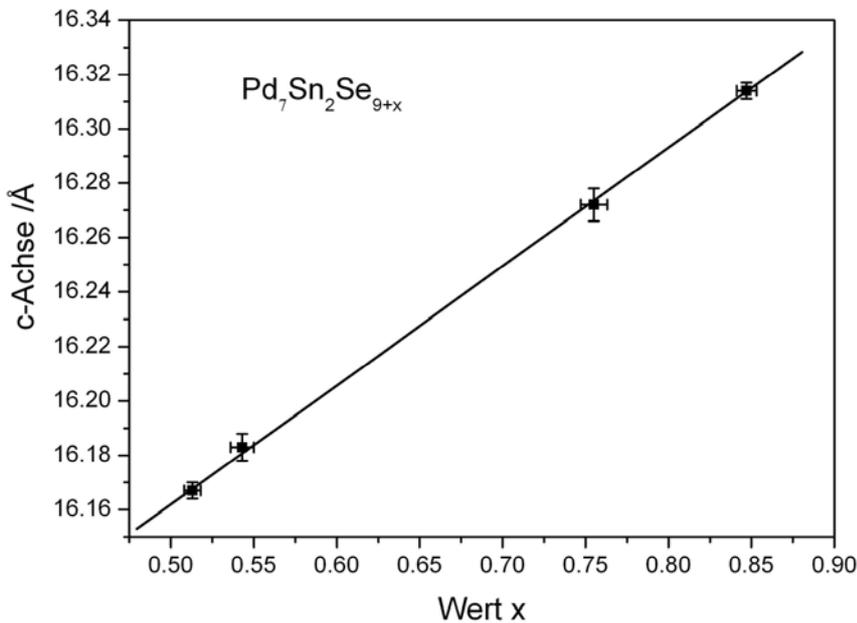


Abbildung 5-4: Lineare Korrelation zwischen der c-Achse und der Besetzung der Se3-Position.

Der Vergleich der beiden Randphasen $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9.51}$ und $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9.85}$ zeigt, dass sich alle Bindungslängen vergrößern. Jedoch ist der Sn–Pd-Abstand am stärksten betroffen, der sich von 2.728 Å auf 2.809 Å verlängert. Es erscheint plausibel, dass sich mit der statistischen Besetzung der Se3-Lage ein Gleichgewicht einstellt zwischen dem Gewinn an Bindungsenergie durch die zusätzlichen Pd–Se3-Bindungen einerseits und dem Verlust durch die Aufweitung aller anderen Bindungslängen andererseits. Dies ist offensichtlich im Bereich zwischen $x = 0.5$ und 0.85 am günstigsten.

Die bisher bekannten binären und ternären Palladiumsulfide und –selenide enthalten $d^8\text{-Pd}^{2+}$ -Ionen in regelmäßiger oder verzerrter quadratischer Koordination durch die Chalkogenatome. Unter den Seleniden gibt es zahlreiche Beispiele, die von den einfachen binären Verbindungen wie $\text{PdSe}^{[127]}$ und $\text{PdSe}_2^{[129]}$ bis zu zahlreichen ternären Palladiumchalkogeniden mit elektropositiven Metallen wie $A_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[130,131] oder $\text{Tl}_2\text{Pd}_4\text{Se}_6^{[132]}$, den Polyseleniden $\text{K}_4(\text{Pd}(\text{Se}_4)_2(\text{Pd}(\text{Se}_6)_2)^{[133]}$ oder $\text{K}_6(\text{PdSe}_5)_4^{[134]}$ reichen. Beispiele für kürzlich publizierte quaternäre Verbindungen sind $\text{APdCu}(\text{Se}_2)(\text{Se}_3)$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$)^[135] und $\text{Ba}_8\text{Pd}(\text{SnSe}_4)_{3.75}(\text{SnSe}_5)_{0.25}(\text{Se}_2)^{[5]}$. Das gemeinsame Merkmal von allen bisher bekannten Strukturen sind die $\text{PdSe}_{4/n}$ -Quadrate, die entweder über gemeinsame Kanten und/oder Ecken eine Vielzahl von zwei- oder dreidimensionalen Polyanionen bilden. Dieses Strukturmotiv ist auch in den seltenen ternären Übergangsmetallpalladiumseleniden $T_2\text{PdQ}_6$ ($T = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)^[136] zu finden, während das Palladium-Atom in $\text{Nb}_2\text{Pd}_3\text{Se}_8^{[137]}$ eine fünffach-Koordination durch die Selenatome aufweist. Dennoch handelt es sich bei allen diesen Verbindungen um elektronenpräzise Halbleiter mit Pd^{2+} -Ionen. Im Gegensatz dazu zeigen die metallischen palladiumreicheren binären Verbindungen eine größere Bandbreite an Koordinationen, die durch zahlreiche Pd–Pd-Bindungen möglich werden. Schon die Struktur von

Pd₁₇Se₁₅^[123] enthält neben PdSe_{4/n}-Quadraten auch eine Palladium-Position in oktaedrischer Koordination, was ungewöhnlich ist. Gleichzeitig existieren kurze Abstände zwischen den quadratisch-planar koordinierten Pd-Atomen, so dass die Oxidationszahl vermutlich kleiner ist als 2+. Folglich erhöht sich das Verhältnis von Pd–Pd- zu Pd–Se-Atomabständen in palladiumreicheren binären Verbindungen wie Pd₇Se₄^[138], Pd₇Se₂, Pd₉Se₂ und Pd₃₄Se₁₁^[139,140]. Die drei letzten Selenide zeigen Supraleitung unterhalb einer Temperatur von 2.66 K. Dieser kurze Überblick zeigt die Vielfalt in der Kristallchemie der palladiumreicheren Verbindungen, innerhalb derer Pd₇Sn₂Se_{9,85} das erste strukturell charakterisierte ternäre Palladium-Zinn-Selenid darstellt.

5.2 Elektrischer Widerstand

Abbildung 5-5 zeigt die Messung des elektrischen Widerstandes eines getemperten Pulverpresslings von Pd₇Sn₂Se_{9,85} in einem Bereich von 8 K bis 320 K. Aufgrund der dicht gepackten Struktur mit direkten Kontakten zwischen Zinn und Palladium konnte man schon metallisches Verhalten vermuten, was durch die Messung bestätigt wurde. Der Widerstand steigt mit zunehmender Temperatur von 0.17 mΩ bei 8 K auf 0.23 mΩ bei 320 K. Aufgrund der nicht zuverlässig zu bestimmenden Geometrie der Probe kann kein spezifischer Widerstand angegeben werden, dennoch handelt es sich bei der Verbindung um einen guten metallischen Leiter.

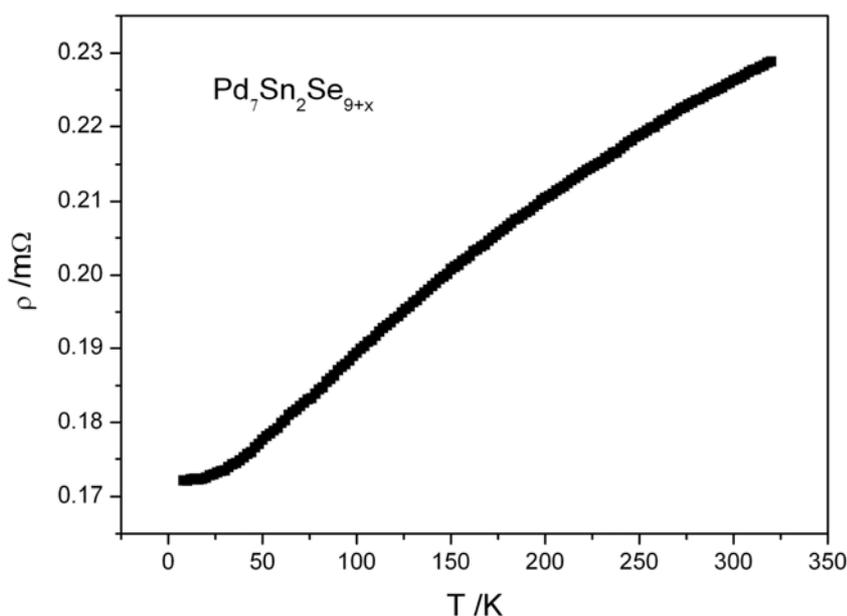


Abbildung 5-5: Elektrischer Widerstand von Pd₇Sn₂Se_{9+x} im Temperaturbereich von 8 K bis 320 K.

5.3 Magnetische Suszeptibilität

Messungen der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9.85}$ bei 0.2 T zeigen einen schwach temperaturabhängigen Pauli-Paramagnetismus mit $\chi_p = 8.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 295 K und $9.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei 40 K. Diese Suszeptibilitäten liegen damit im Bereich derer von Palladiummetall, welches einen Wert von $\chi_p = 6\text{--}8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ aufweist^[141]. Die Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur ist in Abbildung 5-6 zu sehen.

Eine Shielding-Messung bei 1 mT und 1.7 K ergab keine Anzeichen von Supraleitung. Die Verbindung $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9.85}$ zeigt somit alle typischen Eigenschaften eines Metalls. Messungen an Proben mit anderem Selen-Gehalt zeigten ähnliche Ergebnisse.

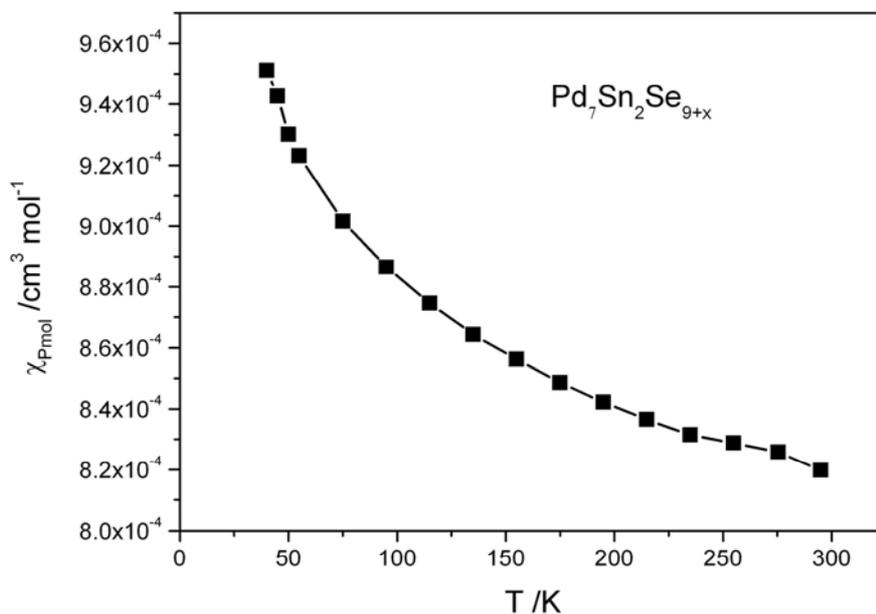


Abbildung 5-6: Magnetische Suszeptibilität von $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9.85}$ bei einer magnetischen Flußdichte von 0.2 T.

5.4 ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektroskopie

Das ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum der Verbindung Pd₇Sn₂Se_{9.85} wurde bei Raumtemperatur aufgenommen und ist in Abbildung 5-7 gezeigt.

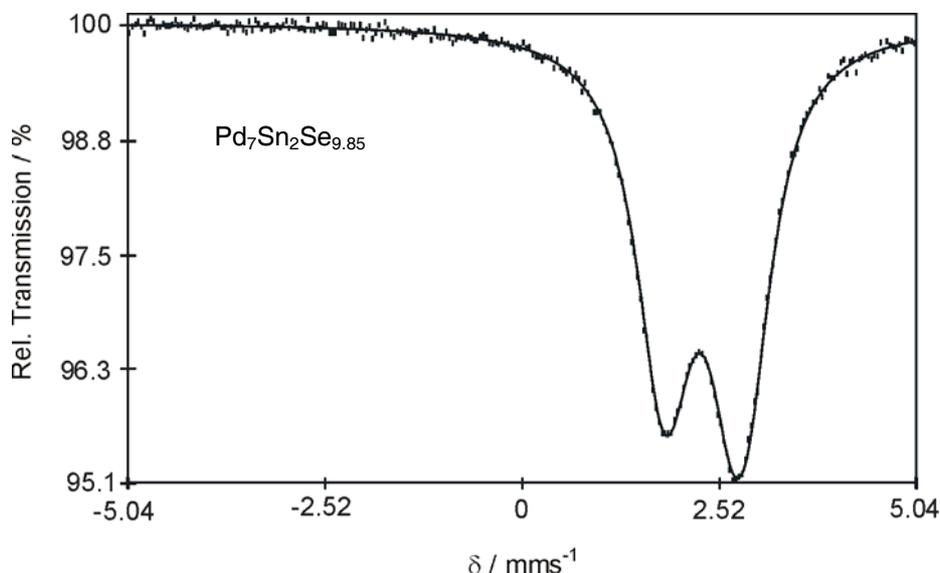


Abbildung 5-7: Experimentell bestimmtes und simuliertes ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum von Pd₇Sn₂Se_{9.85} bei Raumtemperatur.

Man beobachtet zwei Signale etwa gleicher Intensität mit einer Isomerieverschiebung δ von 1.81(2) mm/s bzw. 2.78(2) mm/s. Die Verbindung Pd₇Sn₂Se_{9.85} enthält jedoch nur eine kristallographische Sn-Position. Eine Isomerieverschiebung von 1.8 mm/s liegt im Bereich, den man für metallisches Zinn erwartet. So liegt die Isomerieverschiebung von SnMg₂ bei genau 1.8 mm/s, die von α -Sn findet sich bei 2.1 mm/s^[87]. Die Isomerieverschiebung mit 2.8 mm/s passt zu zweiwertigem Sn. Obwohl es nur eine kristallographische Sn-Position in Pd₇Sn₂Se_{9.85} gibt, existieren dennoch Sn-Atome mit unterschiedlicher Umgebung. Aufgrund der statistischen Besetzung der Se3-Position, ist als Antikuboktaeder (Abb. 5-3) nur z. T. mit Selen gefüllt. Über den Kontakt mit den Pd-Atomen wird sich die s-Elektronendichte am Sn-Kern sicher verändern, je nachdem ob das Se3-Atom vorhanden ist oder nicht. Dies könnte die Ursache für das Auftreten von zwei Signalen im Mößbauer Spektrum sein

Die Parameter der Anpassung des ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrums von Pd₇Sn₂Se_{9.85} sind in Tabelle 5-5 aufgelistet.

Tabelle 5-5: Parameter der Anpassung des ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrums von Pd₇Sn₂Se_{9.85}; es sind die Isomerieverschiebung δ , die Linienbreite Γ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q angegeben.

$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$
1.81(2)	0.81(2)	0.17(1)
2.78(2)	0.78(2)	0.25(1)

6 Seleno- und Thiostannate mit Di- oder Trichalkogenid-Einheiten

6.1 Sr₄Sn₂Se₉ und Sr₄Sn₂Se₁₀

6.1.1 Synthese und Strukturbestimmung

Die in Kapitel 3.3 vorgestellte Verbindung Ba₃TiSe₅ enthält neben TiSe₄-Tetraedern auch Se-Atome, die nicht an das Metall-Atom gebunden sind. Auf dem Gebiet der Zinnchalkogenide sind bisher nur wenige Verbindungen erwähnt, die ebenfalls nicht direkt an das Zinn gebundene S-Atome enthalten. Dazu gehören auch Eu₂SnS₅ und Sr₂SnS₅^[74,142], deren Strukturen jedoch nicht zweifelsfrei gesichert sind. Aus diesem Grund wurden Experimente unternommen, diese und homologe Verbindungen darzustellen und ihre Strukturen eindeutig zu bestimmen.

Aus Präparaten der nominellen Zusammensetzungen Sr₂SnSe₅ wurden wegen zunächst nicht indizierbarer Pulverdiffraktogramme Kristalle ausgelesen, deren Strukturbestimmungen die Stöchiometrien Sr₄Sn₂Se₉ und Sr₄Sn₂Se₁₀ ergaben.

Diese neuen Verbindungen wurden anschließend gezielt durch Erhitzen stöchiometrischer Gemenge aus Strontiumselenid bzw. den Elementen auf 800 °C dargestellt. Sie fallen als dunkelrote, fast schwarze Pulver an und zeigen auch nach Wochen an der Luft keine Veränderungen. Unregelmäßig geformte Kristalle wurden auf dem Kappa-CCD bei einer Temperatur von 200 K untersucht. Die Untersuchungen lieferten in beiden Fällen ein orthorhombisch-primitives Kristallgitter mit folgenden Gitterparametern:

$$\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9: \quad a = 11.973(2) \text{ \AA}, b = 16.120(3) \text{ \AA}, c = 8.594(2) \text{ \AA}$$

$$\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}: \quad a = 12.028(2) \text{ \AA}, b = 16.541(2) \text{ \AA}, c = 8.611(2) \text{ \AA}$$

Die Gittermetrik beider Kristalle ist recht ähnlich, lediglich die b-Achse von Sr₄Sn₂Se₁₀ ist deutlich länger. Die Messungen der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer lieferten im Fall von Sr₄Sn₂Se₉ 24511 Reflexe und im Fall von Sr₄Sn₂Se₁₀ 23323 Reflexe, von denen nach der numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 1351 bzw. 4294 Reflexe der Bedingung $|F_0^2| > 4\sigma(F_0^2)$ gehorchten. Bei Sr₄Sn₂Se₉ wurden die Auslöschungsbedingungen $0kl: k = 2n$ und $h0l: h = 2n$ gefunden. Daraus resultiert das Beugungssymbol *mmmPba*-. Mit diesem Beugungssymbol sind die Raumgruppen *Pba2* und *Pbam* möglich. Die Punktlagen für die Strukturverfeinerung konnten mit den Direkten Methoden in der Raumgruppe *Pbam* ermittelt werden. Bei Sr₄Sn₂Se₁₀ wurden die Auslöschungsbedingungen $h00: h = 2n$ und $0k0: k = 2n$ gefunden, woraus das Beugungssymbol *mmmP2₁2₁*- resultiert. Damit kommt nur die Raumgruppe *P2₁2₁2* in Frage, die eine

Untergruppe der Raumgruppe *Pbam* darstellt im Sinne eines translationengleichen Übergangs vom Index 2.

Die Rechnungen konvergierten im Falle von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ bei einem konventionellen *R*-Wert von 6.5 %, bei $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ betrug der konventionelle *R*-Wert 4.7 %. Die Strukturdaten beider Verbindungen sind in den Tabellen 6-1 bis 6-4 aufgelistet, die Tabellen 6-5 und 6-6 zeigen die wichtigsten Atomabstände und Winkel von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$.

Tabelle 6-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$.

Strukturdaten $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$	
T = 200 K	
M = 1298.50 g · mol ⁻¹	V = 1658.7(2) Å ³
Orthorhombisch, <i>Pbam</i> (Nr. 55)	Z = 4
a = 11.973(2) Å	ρ _{rö.} = 5.200 g · cm ⁻³
b = 16.120(3) Å	2θ = 3 – 60°
c = 8.594(2) Å	μ = 35.45 mm ⁻¹
Datensammlung	
NONIUS Kappa-CCD	1351 mit F _o ² > 4σ(F _o ²)
Absorptionskorrektur: numerisch	R _{int} = 0.094
T _{min} = 0.099	h = -16 → 16
T _{max} = 0.217	k = -11 → 11
24511 gemessene Reflexe	l = -12 → 12
1675 symmetrieunabhängige	
Verfeinerung	
R ₁ = 0.065	82 Parameter
w R ₂ = 0.155	Δρ _{max} = 5.20 e · Å ⁻³
Goof = 1.270	Δρ _{min} = -2.58 e · Å ⁻³
	Extinktionskoeffizient = 0.0002(1)

Tabelle 6-2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von Sr₄Sn₂Se₁₀.

Strukturdaten Sr ₄ Sn ₂ Se ₁₀	
T = 200 K	
M = 1377.46 g · mol ⁻¹	V = 1713.2(2) Å ³
Orthorhombisch, P2 ₁ 2 ₁ 2 (Nr. 18)	Z = 4
a = 12.028(2) Å	ρ _{rö.} = 5.340 g · cm ⁻³
b = 16.541(3) Å	2θ = 3 – 60°
c = 8.611(2) Å	μ = 36.45 mm ⁻¹
Datensammlung	
NONIUS Kappa-CCD	4294 mit F _o ² > 4σ(F _o ²)
Absorptionskorrektur: numerisch	R _{int} = 0.096
T _{min} = 0.049	h = -16 → 16
T _{max} = 0.345	k = -19 → 23
23323 gemessene Reflexe	l = -12 → 12
4984 symmetrieunabhängige	
Verfeinerung	
R ₁ = 0.047	149 Parameter
wR ₂ = 0.114	Δρ _{max} = 9.32 e · Å ⁻³
Goof = 1.050	Δρ _{min} = -2.67 e · Å ⁻³
BASF = 0.60(2)	Extinktionskoeffizient = 0.0004(1)

Tabelle 6-3: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in Sr₄Sn₂Se₉. Besetzte Punktlagen sind 4e (0,0,z), 4g (x,y,0), 4h (x,y,½) und 8i (x,y,z).

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sr1	8i	0.3868(1)	0.1737(2)	0.2528(2)	148(6)
Sr2	8i	0.2462(2)	0.4280(2)	0.2493(2)	147(6)
Sn1	4g	0.0490(2)	0.1039(2)	0	226(7)
Sn2	4h	0.0899(2)	0.1783(2)	½	145(7)
Se1	4g	0.3687(2)	0.3145(2)	0	141(8)
Se2	4e	0	0	0.2269(3)	179(9)
Se3	4g	0.2543(2)	0.0748(2)	0	145(9)
Se4	4h	0.3780(2)	0.3212(2)	½	147(9)
Se5	4h	0.2404(2)	0.0697(2)	½	146(9)
Se6	8i	0.1308(2)	0.2491(2)	0.2440(2)	182(7)
Se7	4h	0.0414(2)	0.4303(3)	½	209(10)
Se8	4g	0.0379(2)	0.4290(3)	0	217(10)

Tabelle 6-4: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in Sr₄Sn₂Se₁₀. Besetzte Punktlagen sind $2a$ (0,0,z), $2b$ (0,½,z) und $4c$ (x,y,z).

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sr1	4c	0.1173(1)	0.6792(1)	0.2417(2)	93(2)
Sr2	4c	0.2541(2)	0.4295(1)	0.2422(2)	101(3)
Sr3	4c	0.3851(1)	0.1786(1)	0.2544(2)	90(3)
Sr4	4c	0.7525(1)	0.0710(1)	0.2591(2)	90(3)
Sn1	4c	0.0528(1)	0.1036(1)	0.4988(2)	174(2)
Sn2	4c	0.0924(1)	0.1739(1)	0.0139(1)	92(2)
Se1	4c	0.0576(1)	0.3912(1)	0.4882(2)	120(3)
Se2	4c	0.1186(1)	0.8253(1)	0.0051(1)	89(2)
Se3	4c	0.1303(2)	0.2387(1)	0.2773(2)	123(3)
Se4	4c	0.2452(1)	0.0696(1)	0.0118(2)	87(2)
Se5	4c	0.2578(1)	0.0730(1)	0.5127(2)	82(2)
Se6	4c	0.3715(1)	0.3183(1)	0.4952(2)	84(2)
Se7	4c	0.5606(1)	0.1070(1)	0.0108(2)	130(2)
Se8	4c	0.6328(2)	0.2518(1)	0.2351(1)	109(3)
Se9	2b	0	½	0.1575(2)	122(3)
Se10	2b	0	½	0.6515(2)	111(3)
Se11	2a	0	0	0.2780(2)	106(4)
Se12	2a	0	0	0.7256(2)	123(4)

Tabelle 6-5: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von Sr₄Sn₂Se₉.

Sr1 –	Se3	3.127(3)		Sr2 –	Se5	3.144(4)
	Se1	3.150(3)			Se1	3.176(3)
	Se6	3.177(3)			Se4	3.178(3)
	Se4	3.190(4)			Se3	3.191(4)
	Se5	3.224(3)			Se6	3.198(3)
	Se8	3.277(3)			Se2	3.259(2)
	Se7	3.278(3)			Se7	3.264(3)
	Se6	3.298(3)			Se8	3.288(3)
Sn1 –	Se3	2.503(3)	∠	Se1 – Sn1 – Se3		159.5(2)
	Se1	2.528(4)	∠	Se2 – Sn1 – Se3 2×		95.7(1)
	Se2 2×	2.636(3)	∠	Se2 – Sn1 – Se1 2×		98.1(1)
	Se6 2×	2.292(3)	∠	Se2 – Sn1 – Se2		95.4(1)
Sn2 –	Se5	2.512(4)	∠	Se6 – Sn2 – Se5 2×		100.1(1)
	Se6 2×	2.526(2)	∠	Se6 – Sn2 – Se6		121.1(2)
	Se4	2.538(3)	∠	Se4 – Sn2 – Se5		136.0(2)
			∠	Se4 – Sn2 – Se6 2×		101.1(1)
Se7 –	Se7	2.458(8)				
Se8 –	Se8	2.461(8)				

Tabelle 6-6: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von Sr₄Sn₂Se₁₀.

Sr1 –	Se5	3.134(2)		Sr2 –	Se2	3.139(2)
	Se2	3.160(2)			Se5	3.179(2)
	Se1	3.207(2)			Se6	3.182(2)
	Se8	3.216(2)			Se4	3.186(2)
	Se6	3.232(2)			Se12	3.191(2)
	Se7	3.276(2)			Se1	3.237(2)
	Se4	3.284(2)			Se7	3.245(2)
	Se3	3.287(2)			Se9	3.352(2)
	Se9	3.362(2)			Se3	3.503(2)
Sr3 –	Se6	3.109(2)		Sr4 –	Se6	3.142(2)
	Se7	3.203(2)			Se4	3.154(2)
	Se5	3.217(2)			Se2	3.183(2)
	Se8	3.220(2)			Se7	3.202(2)
	Se3	3.228(2)			Se11	3.205(2)
	Se4	3.232(2)			Se5	3.234(2)
	Se1	3.248(2)			Se1	3.259(2)
	Se2	3.298(2)			Se8	3.326(2)
	Se10	3.361(2)			Se10	3.346(2)
Sn1 –	Se5	2.520(2)	∠	Se6 – Sn1 – Se5	160.6(1)	
	Se6	2.535(2)	∠	Se11 – Sn1 – Se5	98.0(1)	
	Se11	2.637(2)	∠	Se11 – Sn1 – Se6	98.0(1)	
	Se12	2.675(2)	∠	Se12 – Sn1 – Se5	93.9(1)	
	Se3	3.082(2)	∠	Se12 – Sn1 – Se6	96.2(1)	
	Se8	3.449(2)	∠	Se12 – Sn1 – Se11	93.0(1)	
Sn2 –	Se8	2.519(2)	∠	Se4 – Sn2 – Se8	100.8(1)	
	Se4	2.520(2)	∠	Se2 – Sn2 – Se8	99.5(1)	
	Se2	2.539(2)	∠	Se2 – Sn2 – Se4	137.1(1)	
	Se3	2.550(2)	∠	Se3 – Sn2 – Se8	121.2(1)	
			∠	Se3 – Sn2 – Se4	99.5(1)	
			∠	Se3 – Sn2 – Se2	101.7(1)	
Se9 –	2 Se7	2.401(2)	∠	Se7 – Se9 – Se7	105.7(1)	
Se10 –	2 Se1	2.387(2)	∠	Se1 – Se10 – Se1	107.8(1)	

$\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ bilden sehr ähnliche orthorhombische Strukturen mit vier SnSe_4^{4-} - und zwei $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Selenostannat-Einheiten pro Elementarzelle. $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ enthält außerdem vier Se_2^{2-} -Hanteln, während $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ vier Se_3^{2-} -Triselenid-Einheiten besitzt. Diese Baugruppen sind in Abbildung 6-1 dargestellt.

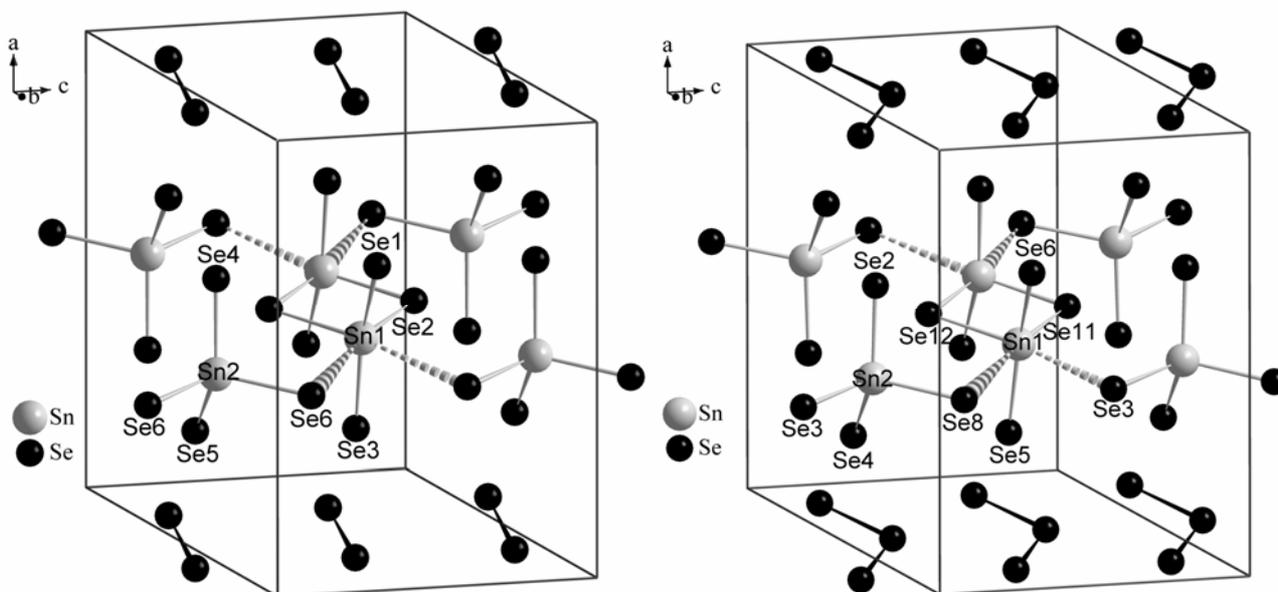


Abbildung 6-1: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ (links) und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ (rechts). Gezeigt sind die kovalent gebundenen $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$, SnSe_4^{4-} , Se_2^{2-} und Se_3^{2-} -Einheiten. Alle Sr-Atome und die zweite $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Gruppe in der Elementarzelle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Se–Se-Bindungslängen in den Hanteln betragen 2.46 \AA , die der Triselenid-Einheit sind 2.38 bzw. 2.40 \AA lang. Somit sind die hier bestimmten Abstände etwas länger als in $\gamma\text{-Se}^{[143]}$ mit 2.37 \AA oder in den binären Seleniden $\text{BaSe}_2^{[144]}$ mit 2.33 \AA bzw. $\text{BaSe}_3^{[144]}$ mit 2.35 \AA . Die Se–Se–Se-Winkel in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ betragen 105.7° und 107.8° und liegen damit im Bereich, den man für diese Einheit erwartet. Zum Vergleich seien hier die Winkel in BaSe_3 (111.8°), $\gamma\text{-Se}$ (103.1°) und $\text{Rb}_2\text{Se}_5^{[143]}$ (104.5° , 108.0° , 109.1°) genannt.

Durch die unterschiedlichen quasimolekulare Baugruppen sind die Verbindungen zu formulieren als $\text{Sr}_8(\text{Sn}_2\text{Se}_6)(\text{SnSe}_4)_2(\text{Se}_2)_2$ und $\text{Sr}_8(\text{Sn}_2\text{Se}_6)(\text{SnSe}_4)_2(\text{Se}_3)_2$ und heißen somit vollständig Strontium-diselenostannat-selenostannat-diselenid bzw. Strontium-diselenostannat-selenostannat-triselenid. Die Struktur von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ ist isotyp zu der von $\text{Eu}_8(\text{Sn}_4\text{Se}_{14})(\text{Se}_3)_2^{[145] *}$, die von *Evenson* und *Dorhout* beschrieben wurde.

*) eigentlich $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ bzw. Eu_2SnSe_5

In der Literatur ist ebenfalls über die homologe Schwefelverbindung Eu_2SnS_5 ^[74] ($\equiv \text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$) berichtet worden, die ursprünglich der La_2SnS_5 -Struktur^[146] zugeordnet wurde und dreiwertiges Europium enthalten sollte. Die isotype Sr-Verbindung wurde dabei ebenfalls erwähnt. Drei Jahre später jedoch wurde die Struktur von Eu_2SnS_5 von denselben Autoren^[142] an einem Einkristall bestimmt, wobei sich sowohl die Isotypie zu La_2SnS_5 als auch das Vorliegen von dreiwertigem Europium nicht bestätigte. Näheres zu Eu_2SnS_5 und Sr_2SnS_5 im nachfolgenden Kapitel.

In Abbildung 6-1 sind die kovalent gebundenen Einheiten in der Elementarzelle von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ gezeigt. Das Sn-Atom ist in seiner ersten Koordinationssphäre vierfach von Selen umgeben. Die Sn–Se-Bindungslängen variieren zwischen 2.503 und 2.675 Å und liegen damit im Bereich der Summe der Kovalenzradien von Zinn und Selen mit 2.57 Å.

Die gestrichelten Linien deuten mögliche schwache zusätzliche Wechselwirkungen zwischen Zinn und Selen an, wobei der Sn···Se-Atomabstand in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ 3.292 Å beträgt und in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ 3.082 Å bzw. 3.449 Å. Folglich sind alle zweifelsfreien Sn–Se-Bindungsabstände und Winkel in einem Bereich, wie man ihn für typische Sn^{4+} –Se-Abstände und Winkel in SnSe_4 -Tetraedern erwartet. Einzige Ausnahmen sind jedoch die Se–Sn–Se-Bindungswinkel zwischen dem Sn-Atom und den axialen Se-Atomen (Se_a) der Sn_2Se_6 -Gruppen. In $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ beträgt der Winkel 159.9° und in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ sogar 160.6°. Abbildung 6-2 zeigt detailliert die Geometrie um die Sn-Atome der Sn_2Se_6 -Einheiten zusammen mit den benachbarten Sr-Atomen in beiden Verbindungen.

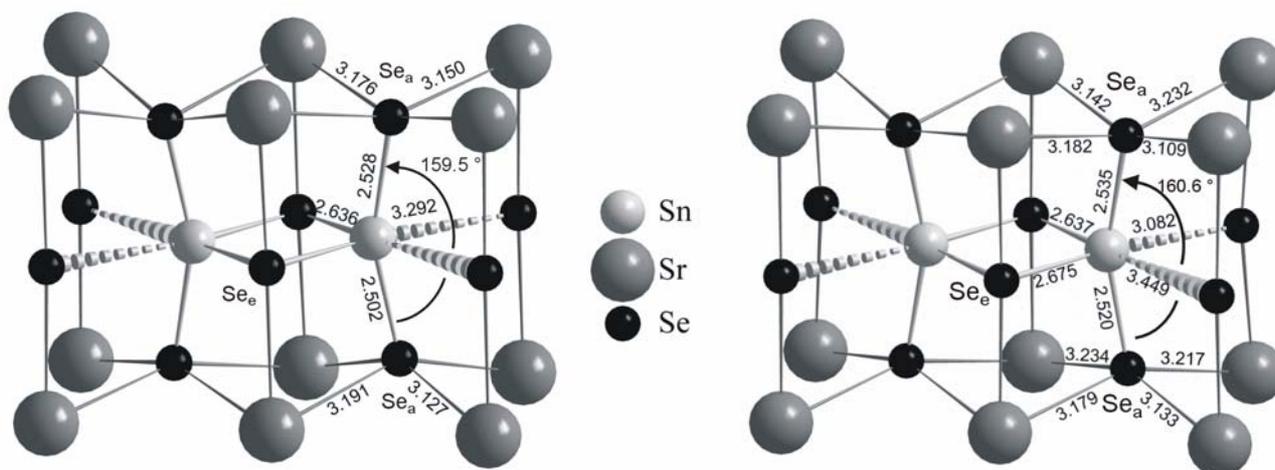


Abbildung 6-2: Geometrie um die $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten zusammen mit den benachbarten Sr-Atomen in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ (links) und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ (rechts). Alle Bindungslängen sind in Å angegeben.

In beiden Fällen sind die Se_a –Sn– Se_a -Bindungswinkel etwa 46 % größer verglichen mit dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°, aber nur ca. 11 % kleiner in Bezug auf eine lineare Koordination.

Auf den ersten Blick sieht die Koordination um die Sn-Atome einem verzerrten Oktaeder ähnlich. Aber die Frage stellt sich, ob die beiden Se-Atome im Abstand von durchschnittlich 3.28 Å zur Koordinationssphäre zählen, oder als zu schwach gebunden angesehen werden. Übliche Sn^{4+} -Se-Abstände betragen in vergleichbaren $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4+}$ -Einheiten, z. B. in $\text{Cs}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6^{[147]}$ 2.47 Å bis 2.65 Å, die axialen Winkel sind ca. 116° groß. Ähnliche Abstände und Winkel erwartet man allgemein für tetraedrisch koordinierte Sn^{4+} -Ionen. In der Literatur finden sich keine Beispiele für Sn^{4+} -Se-Bindungslängen größer als ca. 2.85 Å, auch nicht im Falle einer fünffachen Koordination des Sn-Atoms. Längere Sn-Se-Abstände beobachtet man ausschließlich in Verbindungen, die Sn^{2+} -Ionen enthalten, wie z.B. in orthorhombischem $\text{SnSe}^{[148]}$ (3.46 Å) oder in der gemischt valenten Verbindung $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{Se}_8^{[22]}$ (3.13 Å). Dennoch kann man von einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Sn-Atomen der Sn_2Se_6 -Einheit (Abb. 6-1) und den Se6-Atomen ($\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$) bzw. den Se3- und Se8-Atomen ($\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$) ausgehen und eventuell diskutieren, ob dies der Grund für den sehr großen axialen Winkel ist. Vergleichbare Selenostannate mit einer derartigen 4 (+2) Koordination sind bisher nicht bekannt. Ein einzelnes Se-Atom, das sich von der äquatorialen Richtung nähert, bedingt offensichtlich aber noch keine Aufweitung des $\text{Se}_a\text{-Sn-Se}_a$ -Winkels. Das wird offensichtlich, wenn man sich die Struktur von $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5^{[149]}$ betrachtet, die in Abbildung 6-3 gezeigt ist.

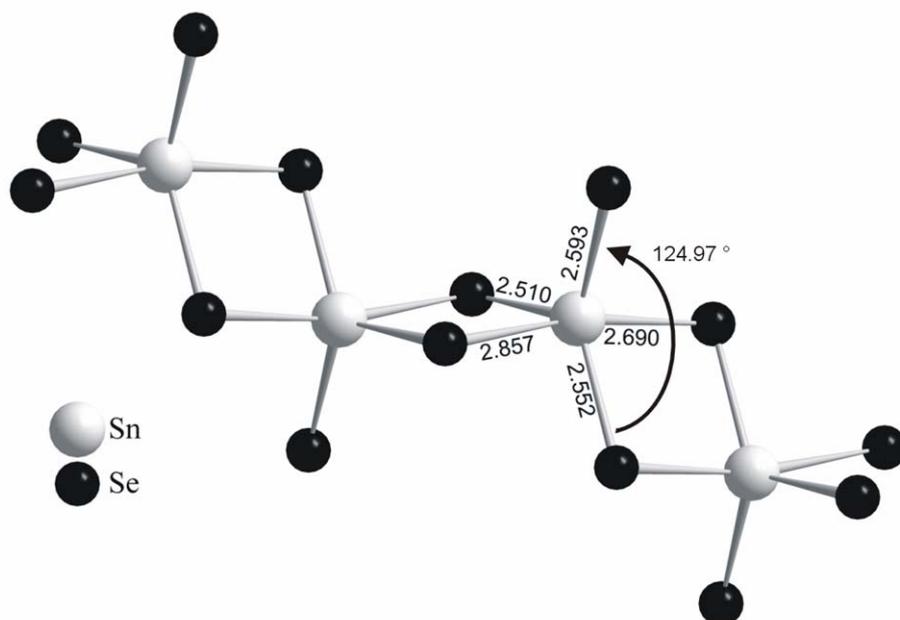


Abbildung 6-3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5^{[149]}$ mit Sn in fünffacher Koordination. Der axiale Se-Sn-Se-Winkel ist eingezeichnet.

Zinn ist hier fünffach koordiniert, die Sn^{4+} -Se-Bindungslängen betragen 2.510 bis 2.857 Å. Obgleich die „ $\text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Se}_{4/2}$ “-Einheiten in $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ miteinander verknüpft sind, wäre es für die Struktur durch eine Bewegung des terminalen Se-Atoms leicht möglich, den Bindungswinkel zu öffnen. Der betreffende Winkel bleibt aber bei 124.97°, wie in Abbildung 6-3 zu sehen ist. Wenn aber die An-

näherung eines fünften Se-Atoms auf 2.69 Å nicht zu einer starken Aufweitung des axialen Winkels führt, dann ist es folglich sehr unwahrscheinlich, dass der lange Sn⋯Se-Atomabstand von > 3.1 Å der Grund für die außergewöhnliche Geometrie in den Sn₂Se₆⁴⁻-Gruppen ist.

Dennoch deuten die großen axialen Winkel auf eine niedrigere Oxidationsstufe als Sn⁴⁺ hin. Diese Geometrie erinnert an typische Verbindungen mit Sn²⁺, die als fünften Liganden ein einzelnes Elektronenpaar besitzen. Eine solche Koordination wurde bereits in K₂Sn₄Se₈^[22] gefunden. Die Verbindung enthält neben Sn⁴⁺Se₄-Tetraedern auch eine Sn²⁺-Position mit einer pseudo-bipyramidalen Koordination von vier Selen und dem freien Elektronenpaar. Der axiale Se_a-Sn-Se_a-Winkel beträgt dort 177°, aber die bedeutend wichtigere Tatsache ist, dass die Sn²⁺-Se_a-Abstände 3.132 Å betragen, wie man sie typischerweise für Sn²⁺ erwartet. Im Gegensatz dazu liegen alle axialen und äquatorialen Sn-Se-Bindungslängen in den Sn₂Se₆-Einheiten von Sr₄Sn₂Se₉ und Sr₄Sn₂Se₁₀ um die 2.6 Å. Daher kann man die Anwesenheit von reinem Sn²⁺ und somit auch Sn₂Se₆⁶⁻-Einheiten ausschließen. Folglich spielen die Sn⋯Se Kontakte wahrscheinlich keine maßgebliche Rolle, wenn die Sn-Atome Sn⁴⁺-Ionen sind. Obwohl natürlich die Frage nach einer intermediären Oxidationsstufe wie z.B. einem Sn³⁺ offen bleibt. In einem erst kürzlich erschienenen Artikel von *Gutta* und *Hoffmann*^[150] gehen die Autoren genau dieser Frage bezüglich eines Sn³⁺-Ions in den Verbindungen Sr₄Sn₂Se₉ und Sr₄Sn₂Se₁₀ nach. Dazu benutzten *Gutta* und *Hoffmann* verschiedene molekulare Modelle des Sn₂Se₆ⁿ⁻-Ions. DFT Rechnungen, Extended Hückel Bandstrukturrechnungen und detaillierte MO Betrachtungen lieferten jedoch keine endgültige Antwort. Letztendlich kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Beschreibung des Sn-Atoms als ein „normales“ Sn⁴⁺ noch immer geeignet sei. Sie halten jedoch die schon erwähnten sekundären langen Sn⋯Se Wechselwirkungen als Ursache für die ungewöhnliche Geometrie der Sn₂Se₆-Einheiten für möglich. Nach der vorangegangenen Argumentation schließen sich diese beiden Ergebnisse gegenseitig aus, da derartig lange Sn⋯Se-Bindungslängen nur mit Sn²⁺-Ionen sinnvoll sind.

Ein weiterer, bisher unerwählter Aspekt sind die Sr-Atome, die alle Se-Atome der Sn₂Se₆⁴⁻- und SnSe₄⁴⁻-Einheiten umgeben. Wie man in Abbildung 6-2 erkennen kann, sind die axialen Se_a-Atome jeweils an vier Sr-Atome gebunden. Jegliche Verringerung des Se_a-Sn-Se_a-Winkels muss folglich signifikante Auswirkungen auf die Sr-Se-Abstände haben und erfordert dann eine Neuordnung der Struktur. Vermutlich ist jedoch der Energieverlust beim Öffnen des Se_a-Sn-Se_a-Winkels von 109.47° auf ~160° geringer als der für eine Änderung der Sr-Se Koordination aufzuwendende Energiebetrag. Dies lässt sich nicht so einfach beweisen, aber es erscheint die plausibelste Erklärung, wenn kein schlüssiger Beweis aus der elektronischen Struktur abgeleitet werden kann.

In Abbildung 6-4 sind nochmals die Kristallstrukturen von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ dargestellt.

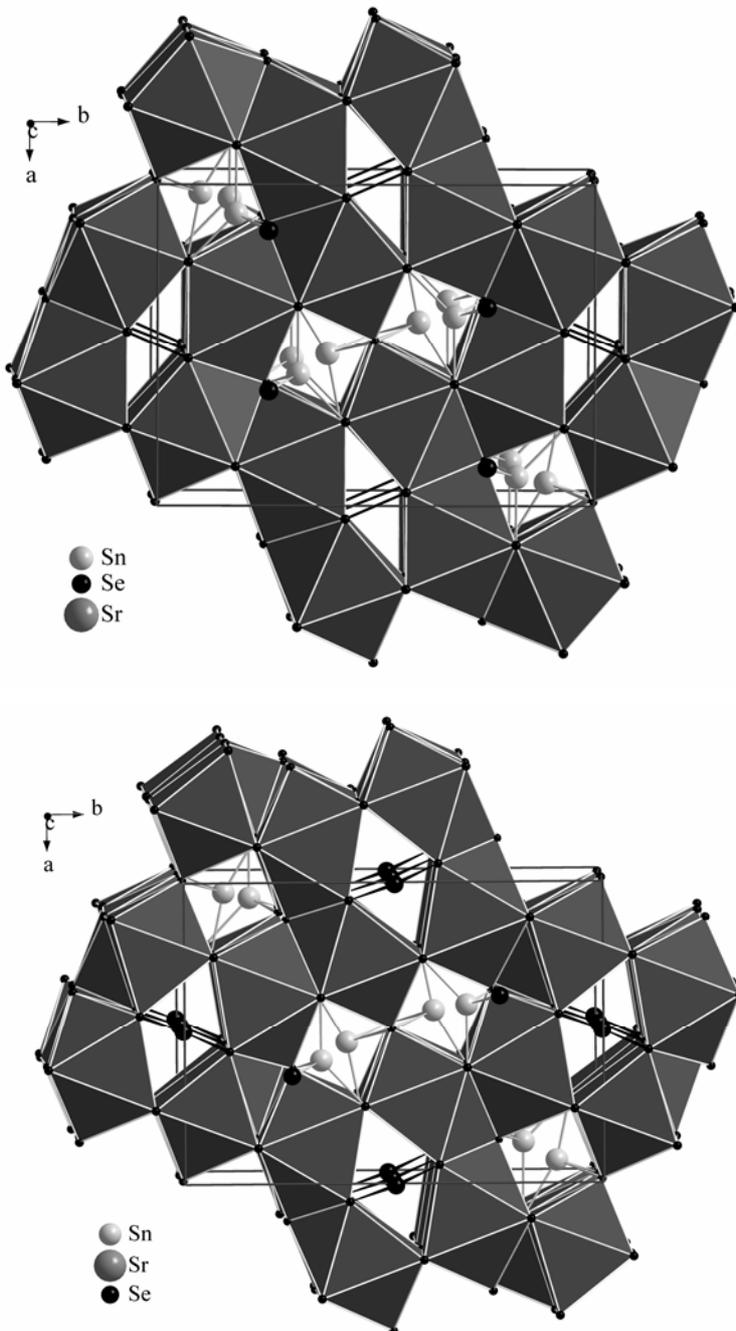


Abbildung 6-4: Kristallstrukturen von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ (oben) und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ (unten). Die Koordinationspolyeder um die Sr-Atome sind hervorgehoben. Alle Sn-Atome befinden sich in quadratischen Kanälen, die entlang $[001]$ laufen. Weiterhin sind die Se_2^{2-} - und die Se_3^{2-} -Einheiten zu sehen.

Hervorgehoben sind jetzt die Koordinationspolyeder um die Sr-Atome. Acht Se-Atome umgeben die Sr-Atome in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas, wobei die Sr–Se-Atomabstände zwischen 3.11 \AA und 3.33 \AA liegen. Jedes überkappte SrSe_8 -Prisma ist über vier Flächen, einer Kante und zwei Ecken mit den benachbarten Prismen verknüpft. Durch diese dichte, dreidimensionale Verknüpfung der Polyeder bilden sich quadratische und rautenförmige Kanäle, die entlang $[001]$ verlaufen. Die quadratischen Kanäle sind mit den Sn-Atomen gefüllt, während die kleinen Durchmesser der rhombischen Kanäle nur die kurzen Se–Se-Atomabstände der Diselenid-Einheiten ($\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$) bzw. das zentrale Se-Atom der Triselenid-Einheiten ($\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$) erlauben.

Die Triselenid-Einheiten in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ weisen mit ihrem zentralen Se-Atom abwechselnd nach $[001]$ und $[00\bar{1}]$.

Durch Einteilung in verschiedene Bindungswechselwirkungen lassen sich häufig molekulare Fragmente in Festkörperverbindungen finden. Das ist zwar oft sinnvoll und angemessen, häufig werden jedoch kovalente Wechselwirkungen gegenüber allen anderen Beiträgen bevorzugt. Besonders wenn es sich um dicht gepackte Strukturen handelt, kann dies zu falschen Schlüssen führen. In $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ sind die Sn–Se- und Se_2/Se_3 -Einheiten kovalent gebundene, quasi molekulare Bausteine. Aber es gibt zudem dreimal so viele Sr–Se- wie Sn–Se-Bindungen (24:8) und aus diesem Grund steuern die elektrostatischen Kräfte zwischen den Sr^{2+} - und den $\text{Se}^{2-(1-)}$ -Ionen sicher einen sehr großen Beitrag zur Gitterenergie bei. Abschätzungen mit der MAPLE Methode sind aufgrund der ausgeprägten Kovalenz der Sn–Se-Bindungen hier nicht geeignet. In jedem Fall erscheint es nicht sinnvoll anzunehmen, dass die Geometrie der SnSe_4 - und Sn_2Se_6 -Einheiten unabhängig von der Koordination durch die Sr-Atome ist. In der in Kapitel 3.2 beschriebenen Verbindung Eu_2SnS_4 liegt eine vergleichbare Situation vor. Dort existieren ähnlich verzerrte Thioostannat-Tetraeder (S–Sn–S-Winkel bis 136°) und die Sn-Atome befinden sich ebenfalls in quadratischen Kanälen, die durch ein Netzwerk aus vergleichbaren EuS_7 -Polyedern entstehen. Auch hier scheint der Koordinationsbedarf der Eu-Atome primär strukturbestimmend zu sein, wohingegen eine Verzerrung der SnSe_4 -Tetraeder eher in Kauf genommen wird. Diese Gemeinsamkeiten sprechen dafür, dass für den ungewöhnlichen Bindungswinkel in den $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten eher die optimale Koordination der Sr-Atome ausschlaggebend ist als die Oxidationsstufe des Sn-Atoms oder die schwachen sekundären Sn...Se Wechselwirkungen.

Die treibende Kraft für den großen $\text{Se}_a\text{–Sn–Se}_a$ -Winkel in den Sn_2Se_6 -Gruppen ist sehr wahrscheinlich kein elektronischer Effekt, der aus dem „Molekül“ selbst kommt. Aber dennoch begünstigt diese Geometrie eine niedrigere Oxidationsstufe der Sn-Atome. Damit stellt sich die Frage auf, ob es irgendein Atom oder eine Atomgruppe in der Struktur gibt, die Elektronen abgeben könnte, um mindestens eine partielle Reduktion des Zinns zu erreichen. Dafür kämen einzig die Se_2^{2-} - oder Se_3^{2-} -Einheiten in Frage. Eine Oxidation würde den Doppelbindungscharakter verstärken, was sich in kürzeren Se–Se-Abständen ausdrücken sollte. Die gefundenen Werte sind jedoch sogar etwas länger als in den binären Seleniden BaSe_2 und BaSe_3 (s. S. 90), so dass hier kein Hinweis auf eine Oxidation der Di- bzw. Triselenid-Einheiten zur Reduktion des Zinns vorliegt.

6.1.2 ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie

Das ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum der Verbindung $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ wurde bei einer Temperatur von 78 K aufgenommen und ist in Abbildung 6-5 gezeigt.

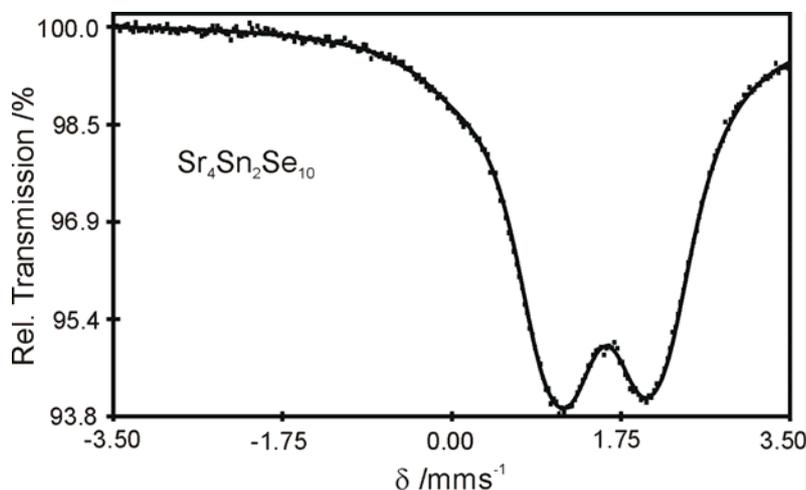


Abbildung 6-5: Experimentell bestimmtes und simuliertes ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrum von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ bei einer Temperatur von 78 K.

Man beobachtet zwei Signale etwa gleicher Intensität mit einer Isomerieverschiebung δ von 1.08 mm/s bzw. 2.08 mm/s. Dies ist konsistent mit zwei kristallographisch verschiedenen Zinn-Lagen ($4c$, allgemeine Lage) in der Verbindung $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$. Die hier bestimmte Isomerieverschiebung mit 1.1 mm/s liegt in dem Bereich, der vierwertigem Zinn entspricht. Eine Isomerieverschiebung mit δ von 2.1 mm/s ist jedoch eher charakteristisch für metallisches Zinn^[87]. Aufgrund der niedrigen Lagesymmetrie der Sn-Lagen resultiert eine Kern-Quadrupolaufspaltung von ~ 0.33 mm/s. Auch die Mössbauer-Daten lassen keinen sicheren Schluß bezüglich eines möglichen Zinnatoms mit niedriger Oxidationsstufe als 4+ zu. Die zwei Signale entsprechen zwar den Sn-Atomen in den SnSe_4^{4-} - bzw. $\text{Sn}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten, doch eine Zuordnung ist nicht möglich, da die Isomerieverschiebung wesentlich von der chemischen Umgebung abhängt. Es erscheint zwar plausibel, dass das Signal bei 2.08 mm/s einem stärker reduzierten Zinn zuzuordnen ist, doch das muß nicht zwingend richtig sein.

Die Parameter der Anpassung des ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrums von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ sind in Tabelle 6-7 aufgelistet.

Tabelle 6-7: Parameter der Anpassung des ^{119}Sn -Mössbauer-Spektrums von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ bei einer Temperatur von 78 K; ferner sind die Isomerieverschiebung δ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q angegeben.

$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$
1.08	0.34
2.08	0.32

6.2 $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$

6.2.1 Synthese und Strukturbestimmung

In der Literatur wurde bereits über die Verbindung Eu_2SnS_5 ^[74,142] berichtet, wobei die darin beschriebene Strukturbestimmung jedoch nicht befriedigend ist. Es fällt auf, dass die dort bestimmten Gitterparameter mit $a = 4.100(1) \text{ \AA}$, $b = 15.621(3) \text{ \AA}$ und $c = 11.507(2) \text{ \AA}$ bis auf die a-Achse denen der zuvor beschriebenen Verbindung $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ ähneln. Die genaue Inspektion der von *Jaulmes et al.*^[142] angegebenen Struktur für Eu_2SnS_5 zeigt unphysikalisch kurze Sn–Sn- und S–S-Abstände, die nur unter der Annahme von jeweiligen Halbbesetzungen dieser Punktlagen zu vermeiden sind. Um die Struktur dieser Verbindung zu klären, wurde $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und auch $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$, deren Existenz bisher nur vermutet wurde, erneut dargestellt und röntgenographisch charakterisiert.

Die Synthese von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ erfolgte durch Erhitzen stöchiometrischer Gemenge von Zinnsulfid SnS mit Sr- bzw. Eu-Metall und Schwefel bei 750 °C. $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ fällt als oranges Pulver an, während $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ ein graues Pulverpräparat ist. Beide Verbindungen sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit stabil. Die Pulverdiffraktogramme beider Präparate ähneln einander sehr, so dass schon vor der Röntgenstrukturanalyse die Isotypie der Verbindungen zu vermuten war. Aus den Präparaten wurden unregelmäßige Kristalle ausgelesen und auf Flächenzählern bei Raumtemperatur untersucht. Die Untersuchungen lieferten in beiden Fällen orthorhombisch-primitive Elementarzellen mit folgenden Gitterparametern:

$$\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}: \quad a = 11.542(2) \text{ \AA}, b = 15.692(3) \text{ \AA}, c = 8.300(2) \text{ \AA}$$

$$\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}: \quad a = 11.505(2) \text{ \AA}, b = 15.560(3) \text{ \AA}, c = 8.208(2) \text{ \AA}$$

Die Gitterparameter von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ unterscheiden sich von der Literaturangabe nur durch die Verdopplung einer Achse, was von *Jaulmes et al.* offenbar übersehen wurde. Die Messung der Reflexintensitäten auf den Diffraktometern lieferte im Fall von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ 30740 Reflexe und im Fall von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ 22208 Reflexe, von denen nach der numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 1348 bzw. 1900 Reflexe der Bedingung $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Bei beiden Verbindungen ergab die automatische Auswertung zunächst keine plausible Raumgruppe. Erst die genaue Untersuchung zeigte, dass einige schwache Reflexe bei der Auswertung mit XPREP als ausgelöscht gewertet wurden, was die Zuordnung einer Raumgruppe verhinderte. Unter Einbeziehung dieser ergaben sich die Auslöschungen $0kl: k = 2n$ und $h0l$ mit $h = 2n$, die mit den Raumgruppen *Pbam* und *Pba2* konsistent sind. Die Strukturen konnten dann mit den Direkten Methoden in der polaren Raumgruppe *Pba2* gelöst werden, die eine Untergruppe von *Pbam* darstellt. Es handelt sich

auch hier um einen translationengleichen Übergang vom Index 2. Aufgrund der großen Flack-Parameter wurden beide Strukturen als Inversionszwillinge unter Freigabe des Volumenverhältnisses der Einzelindividuen verfeinert. Die Strukturdaten der Thiostannatsulfide sind in Tabelle 6-8 bzw. 6-9 aufgelistet, die Tabellen 6-10 und 6-11 zeigen die wichtigsten Atomabstände und Winkel von Sr₄Sn₂S₁₀ und Eu₄Sn₂S₁₀.

Tabelle 6-8: Parameter der Kristallstrukturbestimmungen von Sr₄Sn₂S₁₀ und Eu₄Sn₂S₁₀.

Sr ₄ Sn ₂ S ₁₀	Eu ₄ Sn ₂ S ₁₀
M = 908.46 g · mol ⁻¹	M = 1165.82 g · mol ⁻¹
Orthorhombisch, <i>Pba2</i> (Nr. 32)	Orthorhombisch, <i>Pba2</i> (Nr. 32)
<i>a</i> = 11.542(2) Å	<i>a</i> = 11.505(2) Å
<i>b</i> = 15.692(3) Å	<i>b</i> = 15.560(3) Å
<i>c</i> = 8.300(2) Å	<i>c</i> = 8.208(2) Å
V = 1503.3(2) Å ³	V = 1469.4(2) Å ³
Z = 4	Z = 4
ρ _{rö.} = 4.014 g · cm ⁻³	ρ _{rö.} = 5.270 g · cm ⁻³
2θ = 3 – 60°	2θ = 3 – 65°
μ = 18.72 mm ⁻¹	μ = 21.54 mm ⁻¹
T _{min} = 0.170	T _{min} = 0.400
T _{max} = 0.302	T _{max} = 0.575
Datensammlung	
STOE IPDS	NONIUS Kappa-CCD
Absorptionskorrektur: numerisch	Absorptionskorrektur: numerisch
30740 gemessene Reflexe	22208 gemessene Reflexe
1890 symmetrieunabhängige	2667 symmetrieunabhängige
1348 mit F _o ² > 4σ(F _o ²)	1900 mit F _o ² > 4σ(F _o ²)
R _{int} = 0.060	R _{int} = 0.070
<i>h</i> = -11 → 11	<i>h</i> = -17 → 17
<i>k</i> = -16 → 16	<i>k</i> = -9 → 9
<i>l</i> = -6 → 6	<i>l</i> = -12 → 12
Verfeinerung	
R ₁ = 0.038	R ₁ = 0.049
w R ₂ = 0.102	w R ₂ = 0.113
GooF = 1.004	GooF = 1.043
149 Parameter	149 Parameter
Δρ _{max} = 1.16 e · Å ⁻³	Δρ _{max} = 4.28 e · Å ⁻³
Δρ _{min} = -0.98 e · Å ⁻³	Δρ _{min} = -1.89 e · Å ⁻³
BASF = 0.52(3)	BASF = 0.61(8)
Extinktionskoeffizient = 0.0001(1)	Extinktionskoeffizient = 0.0002(1)

Tabelle 6-9: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in Sr₄Sn₂S₁₀ und Eu₄Sn₂S₁₀. Besetzte Punktlagen sind 2a (0,0,z), 2b (0,½,z) und 4c (x,y,z).

	Wyck.		Sr ₄ Sn ₂ S ₁₀	Eu ₄ Sn ₂ S ₁₀		Wyck.		Sr ₄ Sn ₂ S ₁₀	Eu ₄ Sn ₂ S ₁₀
A1	4c	x	0.3847(4)	0.3840(2)	A2	4c	x	0.3846(4)	0.3841(3)
		y	0.1764(5)	0.1750(3)			y	0.1757(5)	0.1756(3)
		z	0.0440(2)	0.0350(2)			z	0.5431(2)	0.5344(2)
		U_{eq}	105(33)	126(18)			U_{eq}	300(37)	147(18)
A3	4c	x	0.2508(4)	0.2486(2)	A4	4c	x	0.2514(4)	0.2492(2)
		y	0.4269(5)	0.4271(4)			y	0.4292(5)	0.4268(4)
		z	0.5419(2)	0.5358(2)			z	0.0419(2)	0.0340(2)
		U_{eq}	243(34)	133(14)			U_{eq}	115(31)	136(14)
Sn1	4c	x	0.0900(1)	0.0875(1)	Sn2	4c	x	0.0533(1)	0.0536(1)
		y	0.1730(1)	0.1701(1)			y	0.1062(1)	0.1088(1)
		z	0.2922(4)	0.2852(6)			z	0.7950(4)	0.7888(6)
		U_{eq}	239(9)	230(6)			U_{eq}	332(9)	244(7)
S1	4c	x	0.3814(3)	0.3774(3)	S2	4c	x	0.3735(3)	0.3706(4)
		y	0.3231(4)	0.3221(5)			y	0.3169(4)	0.3165(4)
		z	0.296(1)	0.284(2)			z	0.798(1)	0.785(2)
		U_{eq}	230(29)	182(21)			U_{eq}	244(28)	170(19)
S3	4c	x	0.2416(3)	0.2428(4)	S4	4c	x	0.2540(3)	0.2551(4)
		y	0.0677(4)	0.0678(4)			y	0.0727(4)	0.0715(4)
		z	0.296(1)	0.289(2)			z	0.798(1)	0.787(2)
		U_{eq}	125(22)	120(18)			U_{eq}	144(22)	146(19)
S5	4c	x	0.1278(9)	0.131(1)	S6	2a	z	0.5663(9)	0.555(2)
		y	0.244(2)	0.245(2)			U_{eq}	70(76)	242(73)
		z	0.540(1)	0.539(2)					
		U_{eq}	620(108)	328(89)					
S7	4c	x	0.1321(9)	0.1263(9)	S8	4c	x	0.0505(3)	0.0501(5)
		y	0.243(1)	0.242(1)			y	0.4050(5)	0.4049(6)
		z	0.0383(8)	0.030(1)			z	0.782(1)	0.777(2)
		U_{eq}	167(79)	130(69)			U_{eq}	412(31)	459(29)
S9	4c	x	0.0499(3)	0.0501(4)	S10	2a	z	0(1)	0.000(2)
		y	0.4097(5)	0.4074(6)			U_{eq}	457(92)	120(58)
		z	0.288(1)	0.279(2)					
		U_{eq}	552(34)	466(29)					
S11	2b	z	0.658(8)	0.647(1)	S12	2b	z	0.1512(9)	0.143(1)
		U_{eq}	715(62)	537(55)			U_{eq}	769(65)	567(57)

Tabelle 6-10: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von Sr₄Sn₂S₁₀.

Sr1 – S2	3.01(1)		Sr2 – S8	3.034(9)
Sr1 – S4	3.016(9)		Sr2 – S4	3.060(9)
Sr1 – S9	3.095(9)		Sr2 – S2	3.063(9)
Sr1 – S7	3.10(1)		Sr2 – S5	3.08(2)
Sr1 – S1	3.12(1)		Sr2 – S1	3.09(1)
Sr1 – S7	3.162(9)		Sr2 – S3	3.133(9)
Sr1 – S3	3.166(9)		Sr2 – S9	3.15(1)
Sr1 – S8	3.197(7)		Sr2 – S5	3.15(1)
Sr1 – S12	3.20(1)		Sr2 – S11	3.207(8)
Sr3 – S3	3.01(1)		Sr4 – S3	3.03(1)
Sr3 – S1	3.017(9)		Sr4 – S4	3.03(1)
Sr3 – S8	3.071(8)		Sr4 – S2	3.034(8)
Sr3 – S2	3.082(9)		Sr4 – S1	3.077(9)
Sr3 – S6	3.103(5)		Sr4 – S10	3.096(5)
Sr3 – S4	3.12(1)		Sr4 – S9	3.113(9)
Sr3 – S9	3.142(8)		Sr4 – S8	3.190(8)
Sr3 – S5	3.20(2)		Sr4 – S7	3.24(2)
Sr3 – S11	3.258(6)		Sr4 – S12	3.237(5)
Sn1 – S4	2.376(3)	∠	S2 – Sn1 – S4	162.6(2)
Sn1 – S2	2.401(5)	∠	S10 – Sn1 – S4	95.0(2)
Sn1 – S10	2.460(8)	∠	S10 – Sn1 – S2	96.8(2)
Sn1 – S6	2.600(6)	∠	S6 – Sn1 – S4	95.5(2)
Sn1 – S7	3.08(1)	∠	S6 – Sn1 – S2	97.2(2)
Sn1 – S5	3.15(2)	∠	S6 – Sn1 – S10	90.7(2)
Sn2 – S5	2.38(1)	∠	S3 – Sn2 – S5	100.2(5)
Sn2 – S3	2.407(5)	∠	S1 – Sn2 – S5	99.3(4)
Sn2 – S1	2.408(3)	∠	S1 – Sn2 – S3	138.1(2)
Sn2 – S7	2.42(1)	∠	S7 – Sn2 – S5	120.2(3)
		∠	S7 – Sn2 – S3	100.0(4)
		∠	S7 – Sn2 – S1	101.5(4)
S11 – 2 S8	1.904(9)	∠	S8 – S11 – S8	114.4(7)
S12 – 2 S9	1.91(1)	∠	S9 – S12 – S9	106.6(7)

Tabelle 6-11: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$.

Eu1 – S4	2.99(1)	Eu2 – S2	3.01(1)
S2	3.01(1)	S4	3.02(1)
S9	3.05(1)	S8	3.03(1)
S1	3.07(1)	S1	3.07(1)
S7	3.08(1)	S3	3.09(1)
S8	3.11(1)	S5	3.10(1)
S3	3.12(1)	S5	3.11(1)
S7	3.14(1)	S9	3.11(1)
S12	3.159(5)	S11	3.177(5)
Eu3 – S3	2.99(1)	Eu4 – S1	3.01(1)
S2	3.02(1)	S2	3.01(1)
S1	3.02(1)	S4	3.028(9)
S8	3.04(1)	S3	3.03(1)
S4	3.05(1)	S9	3.06(1)
S6	3.111(3)	S10	3.115(3)
S9	3.12(1)	S8	3.13(1)
S5	3.14(2)	S12	3.211(5)
S11	3.209(5)	S7	3.21(2)
Sn1 – S4	2.389(5)	∠ S2 – Sn1 – S4	165.1(2)
S2	2.406(5)	∠ S10 – Sn1 – S4	94.5(2)
S10	2.50(1)	∠ S10 – Sn1 – S2	96.9(3)
S6	2.64(1)	∠ S6 – Sn1 – S4	93.9(3)
S7	2.98(2)	∠ S6 – Sn1 – S2	95.5(3)
S5	3.08(2)	∠ S6 – Sn1 – S10	90.8(2)
Sn2 – S3	2.394(5)	∠ S7 – Sn2 – S3	100.3(5)
S7	2.42(1)	∠ S1 – Sn2 – S3	141.2(2)
S1	2.421(4)	∠ S1 – Sn2 – S7	99.0(5)
S5	2.44(2)	∠ S5 – Sn2 – S3	98.9(5)
		∠ S5 – Sn2 – S7	119.0(3)
		∠ S5 – Sn2 – S1	100.7(4)
S11 – 2 S8	1.92(1)	∠ S8 – S11 – S8	111.9(9)
S12 – 2 S9	1.92(1)	∠ S9 – S12 – S9	108(1)

Beide Verbindungen kristallisieren isotyp zueinander in einer neuen Variante des im vorangehenden Kapitel beschriebenen $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ -Strukturtyps mit vier SnS_4^{4-} - und zwei $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ -Thiostannat-Einheiten sowie vier S_3^{2-} -Trisulfid-Einheiten pro Elementarzelle. Damit besitzen sie dieselben Baueinheiten wie die Verbindung $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$, die in Abbildung 6-6 dargestellt sind.

Der Unterschied zwischen den Strukturen der Sulfide und der Selenide des vorangegangenen Kapitels besteht in der Orientierung der Trisulfid- bzw. Triselenid-Einheiten.

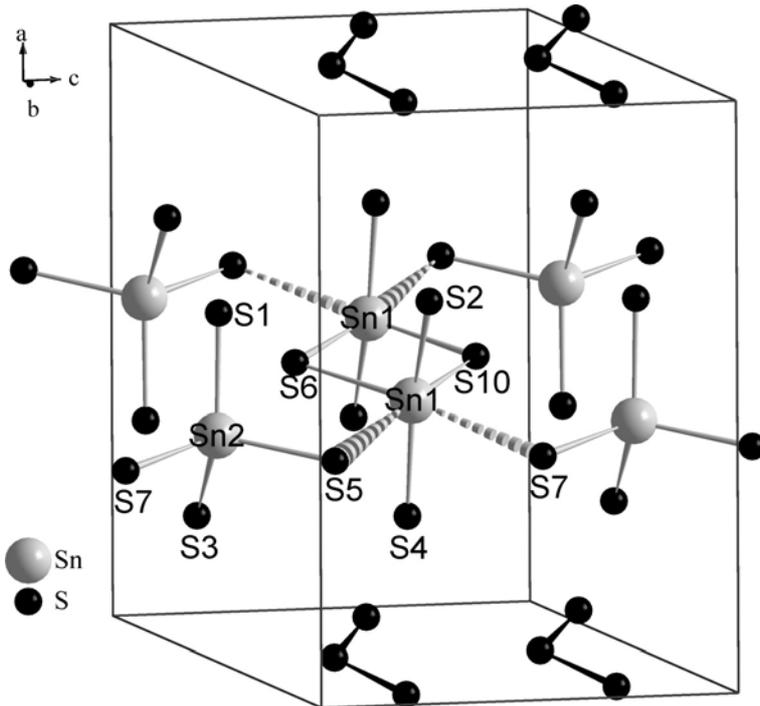


Abbildung 6-6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$. Gezeigt sind die kovalent gebundenen $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$, SnS_4^{4-} , und S_3^{2-} -Einheiten. Alle Sr- bzw. Eu-Atome und die zweite $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ -Gruppe sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Se_3^{2-} -Bausteine sind abwechselnd in die $[001]$ und $[00\bar{1}]$ Richtungen orientiert, wobei die „Ketten“ mit jeweils verschiedener Ausrichtung um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ gegeneinander verschoben sind. In den hier beschriebenen Sulfiden dagegen weisen die S_3^{2-} -Trisulfid-Einheiten einheitlich nach $[00\bar{1}]$, was sich auch in der polaren Raumgruppe $Pba2$ ausdrückt. In Abbildung 6-7 ist die jeweilige Orientierung in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ und in $\text{Sr}/\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ dargestellt.

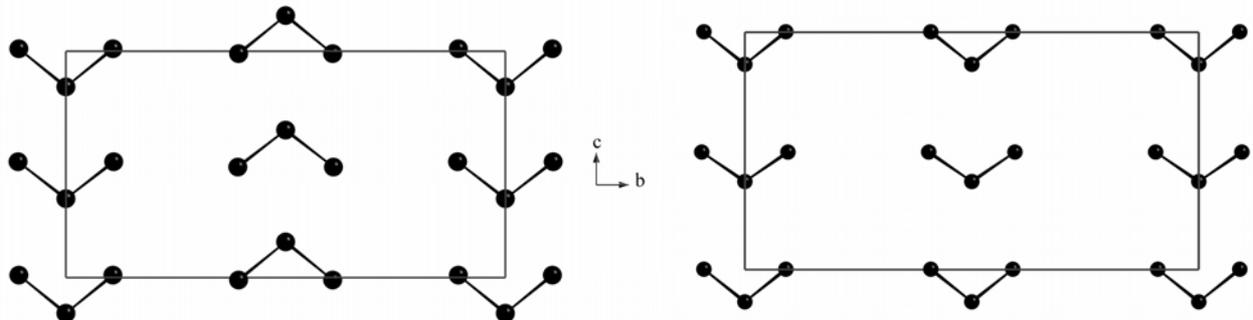


Abbildung 6-7: Unterschiedlich Orientierung der Se_3^{2-} - bzw. S_3^{2-} -Einheiten in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ (links) bzw. $\text{Sr}/\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ (rechts). In $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ weisen die Se_3^{2-} -Einheiten abwechselnd in Richtung $[001]$ und $[00\bar{1}]$, wohingegen die S_3^{2-} -Einheiten einheitlich nach $[00\bar{1}]$ weisen.

Die Ordnung in der Ausrichtung der S_3^{2-} -Gruppen ist wahrscheinlich auch für die im Vergleich mit dem Selenid weniger präzise Strukturbestimmung verantwortlich. Die außerordentlich hohen thermischen Auslenkungsparameter und deutlich höheren Standardabweichungen der Koordinaten der an den S_3^{2-} -Einheiten beteiligten S-Atome werden vermutlich dadurch verursacht, dass evtl. doch nicht alle Trisulfid-Ketten in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ (Eu) einheitlich nach $[00\bar{1}]$ zeigen, sondern möglicherweise

Bereiche mit abwechselnder Ausrichtung analog zu $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ auftreten. Da die Ketten jeweils um die halbe a,b-Flächendiagonale ($\sim 10 \text{ \AA}$) voneinander entfernt sind, ist die gleiche und abwechselnde Ausrichtung vermutlich energetisch gleichwertig.

Die S–S-Bindungslängen in den Trisulfid-Einheiten sind mit 1.90 und 1.91 \AA (Sr) bzw. jeweils 1.92 \AA in $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ kürzer als in $\alpha\text{-S}^{[151]}$ mit 2.05 \AA oder in den binären Sulfiden $\text{BaS}_3^{[152]}$ mit 2.08 \AA und $\text{SrS}_3^{[152]}$ mit 2.05 \AA . Diese sehr kurzen S–S-Abstände sind jedoch vermutlich ein Artefakt der Strukturverfeinerung, die eine evtl. Unordnung in der Ausrichtung der S_3^{2-} -Einheiten nicht berücksichtigt. Eine Verkürzung der S–S-Bindungen wäre natürlich hinsichtlich der Diskussion im vorigen Kapitel interessant, da dies dann für eine Oxidation der S_3^{2-} -Gruppen bzw. Reduktion der Sn-Atome in den Sn_2S_6 -Einheiten sprechen würde. So deutlich verkürzte S–S-Abstände sollten zu einer Blauverschiebung der entsprechenden Banden im IR/Ramanspektrum führen. Das Raman-Spektrum von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ ist in Abbildung 6-8 gezeigt.

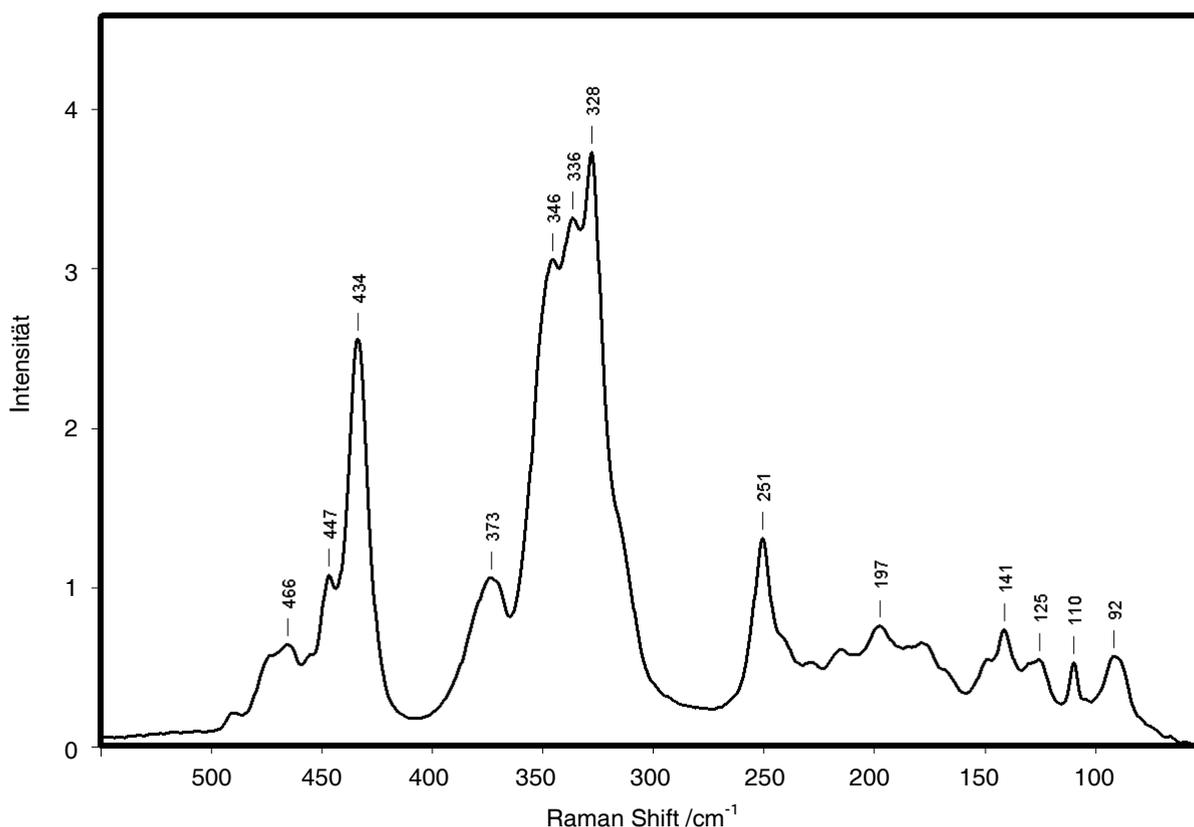


Abbildung 6-8: Raman-Spektrum von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$.

Für eine winkelte S_3 -Einheit sind zwei Streck- und eine Deformationsschwingung zu erwarten^[153], die bei vergleichbaren Verbindungen wie K_2S_3 oder BaS_3 bei $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ und 240 cm^{-1} liegen^[153,154]. Die Sn–S Schwingungen tetraedrischer SnS_4 -Einheiten liegen zwischen 300 und 400 cm^{-1} (Ba_2SnS_4)^[155]. Im Spektrum von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ finden sich Signale bei 420 - 470 cm^{-1} , die den S–S Streckschwingungen zugeordnet sind, danach folgen die Sn–S-Banden bei 300 – 400 cm^{-1} , und ein

Signal bei 251 cm^{-1} , welches vermutlich die S–S–S Deformationsschwingung ist. Aus der Lage, insbesondere der S–S Streckschwingung ist jedoch keine Verstärkung (Verkürzung) dieser Bindungen abzuleiten. Die Signale der bekannten S_3 -Gruppen in K_2S_3 und BaS_3 können bei bis zu 470 cm^{-1} liegen, d. h. eine reduzierte S_3 -Einheit mit wesentlich kürzeren S–S-Bindungslängen sollte ein Signal bei $> 470\text{ cm}^{-1}$ zeigen, was hier nicht der Fall ist. Dies unterstützt die Aussage, dass die sehr kurzen S–S-Bindungen in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ eher als Artefakt der Einkristallstrukturbestimmung anzusehen sind.

Die S–S–S-Winkel in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ betragen 114.4° und 106.6° , die in $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ 111.9° und 108° . Damit liegen sie in einem Bereich, den man für solche Winkel erwartet. Zum Vergleich seien hier die Winkel in $\alpha\text{-S}$ (107.9°), BaS_3 (114.4°) und SrS_3 (106.6°) genannt.

In Abbildung 6-9 ist die Kristallstruktur beider Verbindungen als Polyederdarstellung gezeigt.

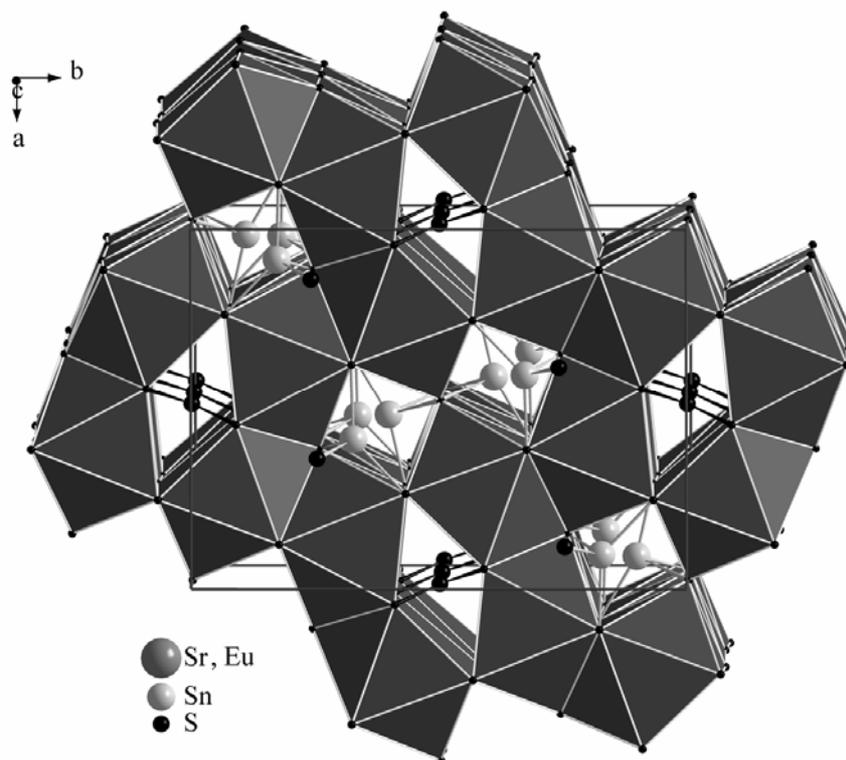


Abbildung 6-9: Kristallstruktur von $\text{Sr}/\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$. Die Koordinationspolyeder um die A-Atome sind hervorgehoben. Alle Sn-Atome befinden sich in quadratischen Kanälen, die entlang $[001]$ laufen. Weiterhin sind die S_3^{2-} -Einheiten zu sehen, die einheitlich in Richtung $[00\bar{1}]$ zeigen.

Die A-Atome sind von acht S-Atomen in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert, wobei die A–S-Atomabstände zwischen 2.99 \AA und 3.26 \AA liegen. Jedes überkappte AS_8 -Prisma hat vier flächen-, einen kanten- und zwei eckenverknüpfte Prismen zum Nachbar. Durch diese dreidimensionale Verknüpfung der Polyeder bilden sich quadratische und rautenförmige Kanäle, die entlang $[001]$ verlaufen. Die quadratischen Kanäle sind mit den Sn-Atomen gefüllt, während die kleinen Durchmesser der rhombischen Kanäle nur die kurzen S–S-Atomabstände des zentralen S-Atoms der Trisulfid-Einheiten erlauben.

Die kovalent gebundenen Sn_2S_6 -Einheiten in der Elementarzelle von A_2SnS_5 sind in Abbildung 6-10 gezeigt. Das Sn-Atom ist in seiner ersten Koordinationssphäre stark verzerrt von vier Schwefel umgeben und die Sn–S-Bindungslängen variieren zwischen 2.38 und 2.64 Å und liegen damit im Bereich der Summe der Kovalenzradien von Zinn und Schwefel mit 2.44 Å. Die gestrichelten Linien deuten auch hier eine schwache zusätzliche Wechselwirkung zwischen Zinn und Schwefel an, wobei die $\text{Sn}\cdots\text{S}$ -Atomabstände 3.08 Å und 3.15 Å ($\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$) bzw. 2.98 Å und 3.08 Å ($\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$) betragen. Alle Sn-S-Bindungslängen und Winkel liegen in dem Bereich, wie man ihn für typische Sn^{4+} -S-Abstände und Winkel in SnS_4 -Tetraedern erwartet. Der axiale Winkel S_a -Sn- S_a wurde zu 162.6° ($\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$) bzw. 165.1° ($\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$) bestimmt. Abbildung 6-10 zeigt detailliert die Geometrie um die Sn-Atome der Sn_2S_6 -Einheiten zusammen mit den benachbarten A-Atomen in beiden Verbindungen.

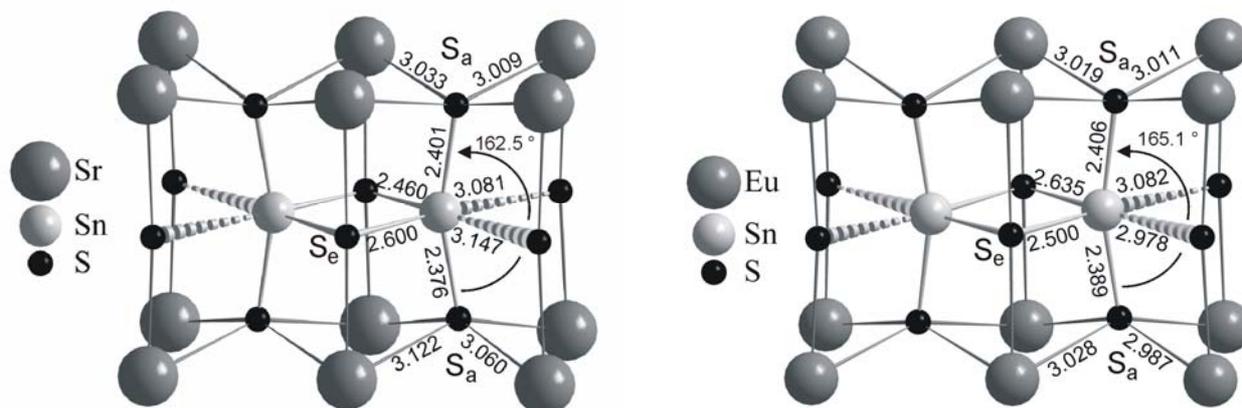


Abbildung 6-10: Geometrie um die Sn-Atome der $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheiten zusammen mit den benachbarten A-Atomen in $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$. Alle Bindungslängen sind in Å angegeben.

Für die Sn_2S_6 -Einheiten ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie für die Sn_2Se_6 -Gruppen in den Verbindungen $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$. Auch hier sind die S_a -Sn- S_a -Bindungswinkel deutlich aufgeweitet, wobei die Winkel mit bis zu 165° sogar noch größer sind. Es gibt ebenfalls zwei $\text{Sn}\cdots\text{S}$ -Atomabstände, die viel länger sind als die sonst üblichen Sn^{4+} -S-Abstände in $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheiten. Da eine partielle Reduktion des Zinns wohl aus den zuvor beschriebenen Gründen ausgeschlossen werden kann, gilt für die Sulfide das bei $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$ gesagte.

6.2.2 Magnetische Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ bei einer magnetischen Flußdichte von 0.2 T ist in Abbildung 6-11 gezeigt.

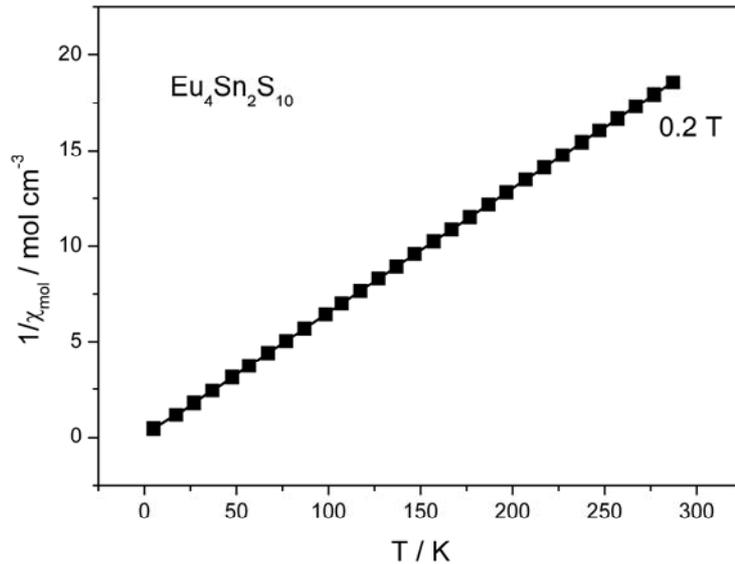


Abbildung 6-11: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ bei 0.2 T.

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität zeigt einen linearen Verlauf bis zu einer Temperatur von 5 K. Im gesamten Temperaturbereich wurde Curie-Weiss Verhalten (Gleichung 2-9) gefunden. Das experimentell ermittelte magnetische Moment beträgt $7.83(2) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$ und liegt sehr nahe bei dem Wert freier Eu^{2+} -Ionen von $7.94 \mu_{\text{B}}$ ^[50]. $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ enthält demnach ausschließlich zweiwertiges Europium.

Die magnetische Messung liefert keine Hinweise auf magnetische Ordnung bis zu 5 K. Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) wurde durch lineare Extrapolation aus der Auftragung von χ^{-1} gegen T auf $\chi^{-1} = 0$ ermittelt und liegt bei $\Theta = -0.73(2)$ K. Der sehr kleine negative Wert deutet auf annähernd freie Eu^{2+} -Ionen mit nur sehr schwachen Wechselwirkungen zu den benachbarten Momenten hin.

7 Hochdruck-Supraleiter mit GaMo₄S₈-Struktur

Die Grenze zwischen dem metallischen und nichtmetallischen Zustand hat über Jahrzehnte hinweg viel Interesse auf sich gezogen, da die physikalischen Eigenschaften auf diesem Gebiet sehr stark von elektronischen Korrelationseffekten abhängen. Ein so genannter Mott Isolator ist ein Material, bei dem die Elektronen in teilbesetzten Orbitalen (meist *d*-Orbitale) lokalisiert sind. Der Energieaufwand, der nötig ist, um ein Elektron auf einen anderen Platz zu bewegen, wo es dann mit den dort bereits vorhandenen Elektronen wechselwirkt, ist bei einem Mott Isolator im Vergleich mit der gewonnenen kinetischen Energie zu hoch, so dass keine metallische Leitfähigkeit auftritt. Nach einem stark vereinfachten Modell von Hubbard^[156], muss zum Transfer eines Elektrons von einem Atom zum anderen zunächst die Ionisierungsenergie I aufgebracht werden. Anschließend wird die Elektronenaffinität A zurückgewonnen, wenn das Elektron einem neutralen Atom hinzugefügt wird. Der Energieaufwand für diesen „hopping“ Prozess des Elektrons wird Hubbard U genannt und ist definiert als $U = I - A$. Diese Zusammenhänge wurden erstmals in richtungsweisenden Artikeln von De Boer^[157], Peierls^[158], Mott^[159,160] und Hubbard^[156] vorgestellt und haben zu wesentlichen Fortschritten auf dem Gebiet der Halbleiterforschung^[161] und der Hochtemperatursupraleiter^[162] geführt. Supraleiter mit hohem T_C , wie die bekannten Cuprate^[163] oder auch andere Oxide^[164] sind meist dotierte Mott Isolatoren^[165]. Im Gegensatz dazu sind Übergänge zwischen geordneten stöchiometrischen Mott Isolatoren zu Supraleitern sehr selten.

Der Begriff des Metall-Isolator-Überganges gibt die Fälle an, bei denen die elektrische Leitfähigkeit eines Materials sich von metallisch zu isolierend in Abhängigkeit von äußeren Parametern wie z. B. Temperatur, Zusammensetzung, Druck, Dehnung oder Magnetfeld ändert. Geordnete Verbindungen mit idealen Stöchiometrien zeigen jedoch oft sehr große Korrelationseffekte (starke Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, große Werte für U) und es ist oft nicht möglich, diese in die Nähe des Metall-Isolator-Überganges zu bringen, zumindest nicht bei realistischen Drücken. Ein Beispiel hierfür ist NiO, bei dem der Metall-Isolator-Übergang theoretisch bei Drücken im TPa Bereich erwartet wird^[166]. Geht man vom Oxid zum Sulfid NiS, bei dem das Hubbard U kleiner ist, so tritt der Übergang schon bei Normaldruck auf ($T_t \sim 260$ K)^[167]. Bei NiSe schließt sich der Kreis, denn die Verbindung ist durchweg metallisch leitend. Dies ist ein Beispiel dafür, dass die Mott Isolatoren unter den Übergangmetallsulfiden oder -seleniden vielversprechende Verbindungen sind, um die Grenze zwischen dem metallischen und dem elektronisch lokalisierten Zustand von stöchiometrischen Materialien zu untersuchen. Weiterhin lassen sich durch einen eher chemischen Ansatz noch zusätzliche Freiheitsgrade in diese Systeme einbringen. Das ist z. B. der Fall, wenn die korrelierten

Einheiten nicht mehr einzelne Metallatome, bzw. deren teilweise gefüllte *d*-Orbitale wären, sondern kleine Metallcluster-Einheiten mit partiell gefüllten Cluster-Molekülorbitalen. Eine dafür geeignete Kristallstruktur ist der so genannte GaMo₄S₈-Typ^[24], der in Abbildung 7-1 zu sehen ist. In diesem Strukturtyp kristallisieren weitere Verbindungen der Zusammensetzung AM_4X_8 mit $A = \text{Al, Ga}$; $M = \text{Mo, V, Nb}$; $X = \text{S, Se}$ ^[168,25,169].

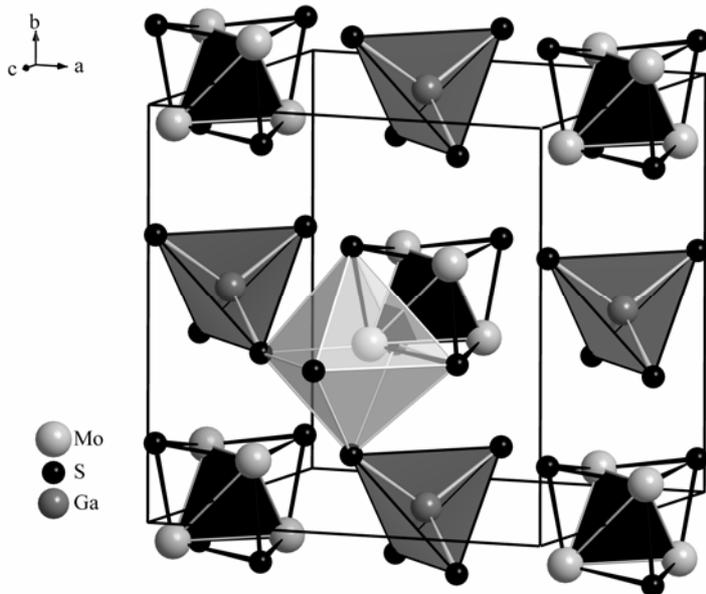


Abbildung 7-1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von GaMo₄S₈. Die GaS₄-Tetraeder und die Mo₄S₄-Einheiten sind hervorgehoben. Ein MoS₆-Oktaeder ist ebenso eingezeichnet.

In der GaMo₄S₈-Struktur bilden die Schwefelatome eine leicht verzerrte kubisch-dichte Packung, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Mo-Atomen besetzt sind. Gallium füllt 1/16 der Tetraederlücken. Damit steht die Struktur dem Spinell-Typ (AM_2X_4) nahe, in dem 1/8 der tetraedrischen Lücken besetzt sind. Die Ga-Atome in GaMo₄S₈ besetzen die zur Verfügung stehenden Tetraederlücken geordnet, so dass sich die Raumgruppensymmetrie von $Fd\bar{3}m$ (Spinell) zu $F\bar{4}3m$ reduziert.

Ein wichtiger Unterschied zwischen der GaMo₄S₈-Struktur und dem Spinell-Typ sind die genauen Atompositionen. Die Koordinaten der Metall- und S-Atome sind nicht mehr fest (M auf $\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$, S auf $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$), sondern die Punktlage $16e$ (x, x, x) erlaubt eine Verschiebung entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle. Dies verdeutlicht der Vergleich zwischen den Atompositionen der M -Atome im Spinell und in der GaMo₄S₈-Struktur (Abbildung 7-2). Die Oktaeder um die M -Atome sind im Spinell-Typ regelmäßig im Gegensatz zu den MoS₆-Oktaedern in der GaMo₄S₈-Struktur.

Die Mo-Atome bewegen sich von einer idealisierten M -Lage im Spinell ($\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$) auf die leeren Tetraederlücken (x, x, x mit $x = 0,603$) zu. Dadurch befinden sich die Metallatome nicht mehr länger im Zentrum des Oktaeders aus Chalkogenatomen, was zur Folge hat, dass die Mo–S-Atomabstände in drei längere und drei kürzere aufspalten. Dadurch verringern sich die Mo–Mo-Atomabstände und

es entstehen tetraedrische Mo_4 -Metallcluster mit Mo–Mo-Bindungslängen von $\sim 3 \text{ \AA}$, so dass von starken Metall-Metall-Bindungen auszugehen ist. Die $\text{Mo}\cdots\text{Mo}$ -Atomabstände zwischen den Clustern betragen $\sim 4 \text{ \AA}$.

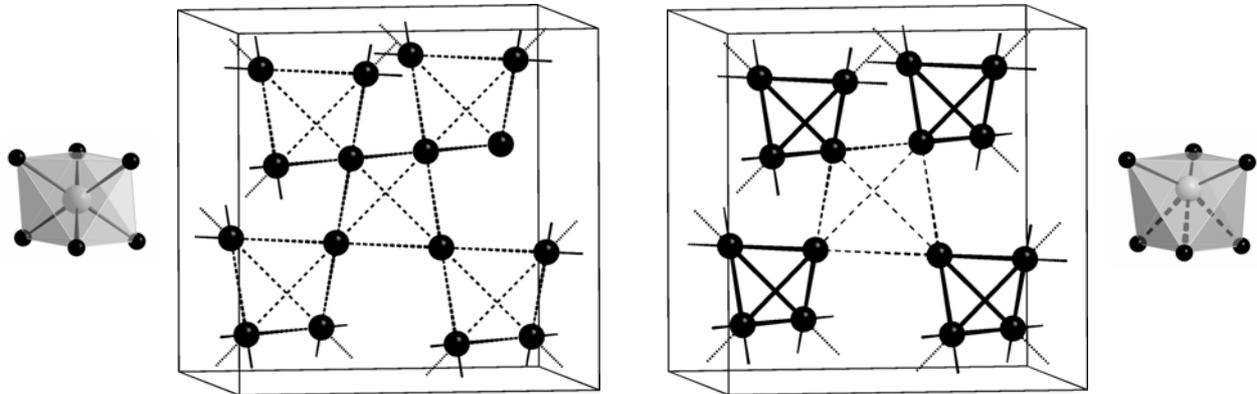


Abbildung 7-2: Anordnung der Metallatome im Spinell-Typ (links) und in der GaMo_4S_8 -Struktur (rechts). Weiterhin ist die Koordination der M - bzw. Mo Atome in den MX_6 - bzw. MoS_6 -Oktaedern dargestellt.

Über jeder der vier Dreiecksflächen der Mo_4 -Cluster liegen Chalkogenatome, so dass heterokuban-analoge Mo_4S_4 -Einheiten entstehen. Diese Mo_4S_4 -Einheiten sind das charakteristische Merkmal dieser Struktur. Sowohl die verzerrten Mo_4S_4 -Würfel als auch die dazwischen liegenden GaS_4 -Tetraeder sind kubisch-flächenzentriert angeordnet. Dieser Aufbau kann analog zur Kochsalzstruktur beschrieben werden, wobei sich an den Plätzen der Na^+ -Ionen die Mo_4S_4 -Einheiten, und anstelle der Cl^- -Ionen die GaS_4 -Tetraeder befinden (Abb. 7-3).

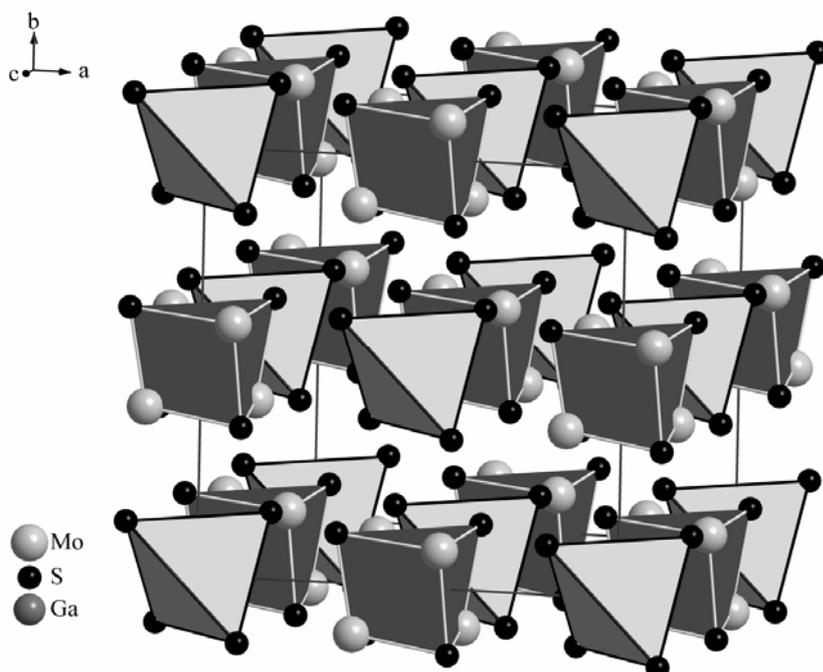


Abbildung 7-3: Kristallstruktur von GaMo_4S_8 . Die GaS_4 -Tetraeder und die Mo_4S_4 -Einheiten sind analog zur NaCl-Struktur angeordnet.

Die Verschiebung der Metall-Positionen ist besonders wichtig für die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, die in der GaMo₄S₈-Struktur kristallisieren.

Die Metallatome in der Spinell-Struktur bilden ein dreidimensionales Netzwerk mit jeweils sechs Metall-Nachbarn. Wenn die $M-M$ -Atomabstände nicht zu lang sind und die Metall d-Orbitale teilweise gefüllt sind, so sollten diese Verbindungen metallische Leitfähigkeit zeigen. Beispiele für metallische Thiospinelle sind Verbindungen wie CuM₂S₄ mit $M = V, Ir, Rh$ ^[170,171,172]. Wenn sich die Metallatome zu tetraedrischen Metall-Clustern verbinden, so sind die Elektronen in den Bindungszuständen der Cluster lokalisiert und stehen dann nicht mehr für metallische Leitfähigkeit zur Verfügung. Folglich sind Verbindungen mit GaMo₄S₈-Struktur Mott-Hubbard Isolatoren, aber deren korrelierte Einheiten sind nun tetraedrische M_4 -Cluster (oder Molekülorbitale) anstelle von einzelnen Metallatomen. Für den Transport von Ladungsträgern ist es notwendig, dass diese Cluster-MO's nur teilweise besetzt sind. Dann hängt es von der Art und Intensität der Wechselwirkungen zwischen den Clustern ab, ob magnetische Effekte isolierter M_4 -Tetraeder auftreten, oder ob es zu einer Kopplung zwischen ihren Elektronensystemen kommt, die zu metallischen Eigenschaften führen.

Sechs $M-M$ bindende Zustände der Cluster stehen für maximal 12 Elektronen zur Verfügung. Diese sind bei idealer Tetraedersymmetrie T_d mit dem in Abbildung 7-4 gezeigten MO-Schema zu beschreiben. Zu erkennen ist ein dreifach entartetes t_2 -Niveau, ein zweifach entartetes e -Niveau und ein a_1 -Niveau.



Abbildung 7-4: Energieniveau der M_4 -Cluster in GaM₄X₈ (T_d -Symmetrie). GaMo₄S₈ enthält 11 Elektronen pro Cluster-MO (links). GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ enthalten jeweils sieben Elektronen pro Cluster-MO (rechts).

In der Verbindung GaMo₄S₈ stehen 11 Elektronen pro Mo₄-Einheit in Übereinstimmung mit der ionischen Formulierung Ga³⁺Mo₄^{3.25+}S₈²⁻ zur Verfügung. Somit bleibt ein Elektron ungepaart ($S = 1/2$). Die Verbindung ist bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch. Die Verbindungen GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ verteilen jeweils sieben Elektronen pro Cluster-MO, somit bleibt auch hier ein Spin ungepaart ($S = 1/2$).

7.1 GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈

Bereits im Rahmen der Diplomarbeit wurden die Eigenschaften von GaV₄X₈ (X = S, Se) ^[25,173] untersucht, die ebenfalls sieben Elektronen pro V₄-Cluster enthalten ($S = \frac{1}{2}$). Dabei zeigt sich, dass diese ebenso Mott Isolatoren sind und bei tiefen Temperaturen magnetische Ordnung aufweisen. Es erschien daher aussichtsreich, auch die isostrukturellen Verbindungen mit den 4d bzw. 5d Metallen der 5. Gruppe, Niob und Tantal ebenfalls eingehend zu untersuchen. GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ wurden erstmals von *Ben Yaich* et al. ^[169] beschrieben. Die Autoren folgerten, dass die sehr schwach paramagnetischen Eigenschaften denen von intermetallischen Verbindungen mit sehr hohen Zustandsdichten ähneln. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden jedoch nicht publiziert. Für eine eingehende Diskussion der Eigenschaften von GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ war es deswegen erforderlich, zuverlässige Daten zum magnetischen Verhalten und zur elektrischen Leitfähigkeit zu haben. Deshalb wurden GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ phasenrein dargestellt und röntgenographisch zunächst mit Pulvermethoden charakterisiert. Die Darstellung der Verbindungen erfolgte durch stöchiometrische Einwaage der Elemente in Quarzglasampullen. Die Gemenge wurden für die Vorreaktion mit einer Heizrate von 50 °C für 15 h auf 850 °C erhitzt. Nach dem Homogenisieren wurden die Proben noch zweimal für jeweils 15 h bei 950 °C getempert. Alle drei Verbindungen fallen als dunkelgraue Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit stabil sind.

Die Pulverdiffraktogramme von GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ lassen sich widerspruchsfrei mit den Strukturdaten des GaMo₄S₈-Typs kubisch flächenzentriert indizieren. Die Gitterparameter betragen $a = 9.985(2)$ Å (GaNb₄S₈), $a = 10.440(2)$ Å (GaNb₄Se₈) und $a = 10.358(1)$ Å (GaTa₄Se₈) und stimmen gut mit den Werten von *Ben Yaich* et al. ^[169] mit $a = 10.02$ Å für GaNb₄S₈, mit $a = 10.42$ Å für GaNb₄Se₈ und $a = 10.37$ Å für GaTa₄Se₈ überein.

7.1.1 Elektrischer Widerstand bei Normaldruck

An gesinterten Pulverpresslingen der Verbindungen GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ wurden elektrische Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 8 bis 320 K durchgeführt. Aufgrund des nicht zuverlässig bestimmbareren Geometriefaktors der Proben und möglicher Beiträge von Korngrenzen zum Widerstand ist in den folgenden Abbildungen 7-5 bis 7-7 jeweils der normierte elektrische Widerstand ρ/ρ_{300} aufgetragen.

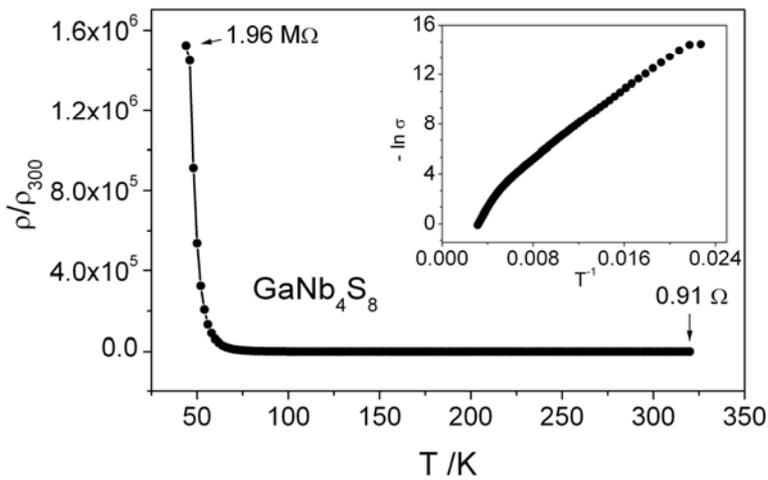


Abbildung 7-5: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von GaNb_4S_8 . Der innere Graph zeigt die Arrhenius Auftragung.

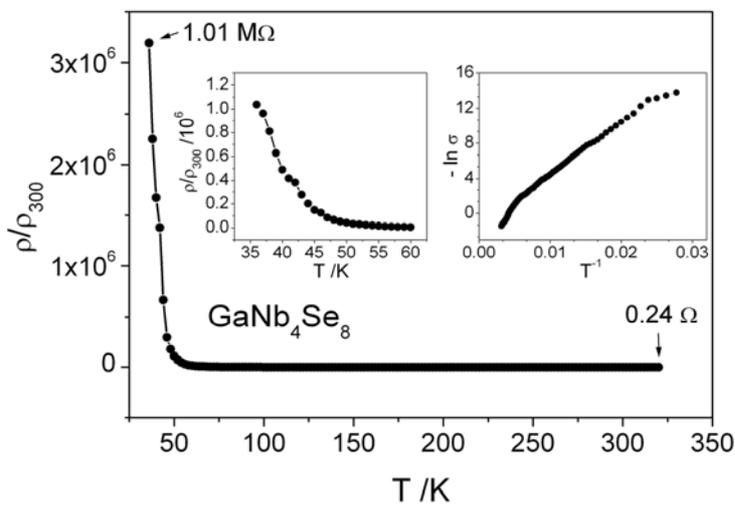


Abbildung 7-6: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von GaNb_4Se_8 . Der linke innere Graph zeigt den Tieftemperaturbereich von 60 bis 36 K. Der rechte innere Graph zeigt die Arrhenius Auftragung.

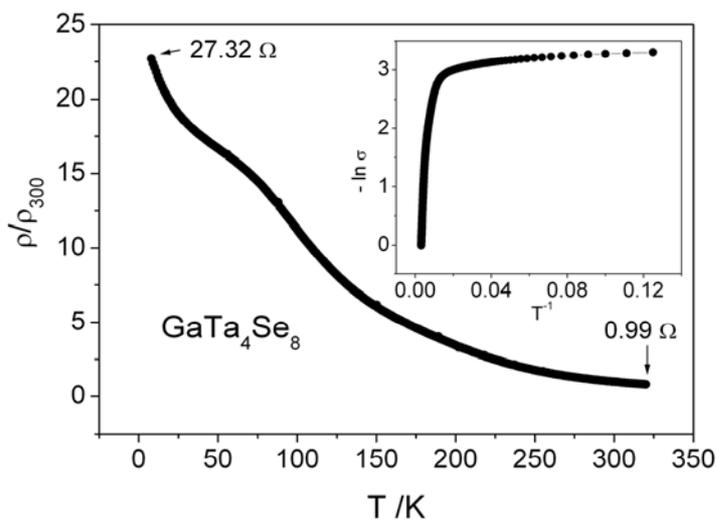


Abbildung 7-7: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von GaTa_4Se_8 . Der innere Graph zeigt die Arrhenius Auftragung.

Alle drei Verbindungen zeigen halbleitendes Verhalten mit recht geringen Widerständen von $\sim 1 \Omega$ bei 320 K, die jedoch exponentiell ansteigen bis zu Werten von $10^6 \Omega$ bei $\sim 44 \text{ K}$ im Falle von GaNb_4S_8 und 36 K im Fall von GaNb_4Se_8 , während der Widerstand in GaTa_4Se_8 nur einen Wert von 27Ω bei 8 K erreicht. Die angelegte Stromstärke betrug im Falle der Niob-Verbindungen $1 \mu\text{A}$

und bei GaTa₄Se₈ 1 mA. Der Anstieg des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur in allen Verbindungen belegt eindeutig die thermische Aktivierung der Ladungsträger.

Die Arrhenius Auftragungen (innere Graphen) sind in keinem Fall linear, sondern zeigen den typischen Verlauf eines „variable range hopping“-Mechanismus (VRH) der Leitfähigkeit. Charakteristisch ist die sich zu tiefen Temperaturen verringernde Aktivierungsenergie. VRH ist der typische Leitfähigkeitsmechanismus für Mott-Hubbard Isolatoren. Die partiell besetzten Cluster-MO's (s. S. 110) führen nicht zu metallischer Leitfähigkeit, da die entsprechenden Elektronen in den Metall-Clustern lokalisiert sind und sich daher nicht frei durch den Kristall bewegen können.

Aus den Arrhenius Auftragungen für den Hochtemperaturbereich zwischen 320 und 250 K ergeben sich annähernd lineare Abhängigkeiten, mit denen Aktivierungsenergien E_G von 0.28 eV für GaNb₄S₈, 0.19 eV für GaNb₄Se₈ und 0.16 eV für GaTa₄Se₈ abgeschätzt werden können. Diese sehr kleinen Werte sind konsistent mit der schwarzen Farbe, dem kleinen Widerstand bei Raumtemperatur und auch mit der Vorstellung, dass es sich um Substanzen handelt, deren Eigenschaften sich nahe denen eines Metalls befinden. Sicher ist jedoch, dass diese Verbindungen keine Metalle sind, wie von *Ben Yaich et al.*^[169] vermutet wurde. Selbst wenn isolierende Korngrenzen die Leitfähigkeit verringern, so genügen bei Metallen schon wenige Kontaktstellen zwischen den Kristalliten, um geringe Widerstände um $10^{-3} \Omega$ zu erhalten. Keinesfalls erzeugen Korngrenzen einen so extrem starken Anstieg des Widerstandes zu Werten von $10^6 \Omega$, wenn die Substanz selbst metallisch wäre. Unterhalb von 44 K bzw. 36 K lagen die Widerstände von GaNb₄S₈ mit 1.96 M Ω und GaNb₄Se₈ mit 1.01 M Ω außerhalb des Meßbereiches der Apparatur.

Bei allen drei Verbindungen ist in den Auftragungen des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen eine Unstetigkeit zu erkennen. Bei GaTa₄Se₈ sieht man eine deutliche Krümmung bei ca. 60 K, während man in GaNb₄S₈ eine kleine Schulter in der Kurve bei ca. 46 K erahnen kann. In dem Tieftemperaturbereich von GaNb₄Se₈ (innerer Graph Abb. 7-6) erkennt man eine Änderung der Steigung bei ~ 42 K. Solche Unstetigkeiten können eine Phasenumwandlung anzeigen, wie sie in den isostrukturellen Verbindungen GaV₄S₈^[25,173] und GaMo₄S₈^[174] beobachtet wurden. Im Zuge dieser verzerren sich die M_4 -Tetraeder, so dass die Raumgruppensymmetrie von $F\bar{4}3m$ zu $R3m$ verringert wird. Dies sollte zu entsprechenden Aufspaltungen der Reflexe in den Röntgenpulverdiffraktogrammen führen, was für GaV₄S₈ und GaMo₄S₈ auch beobachtet wurde^[25,173]. Allerdings sind die Verzerrungen recht gering; im Fall von GaV₄S₈ verringert sich der Rhomboederwinkel α von 60° (\equiv kubisch F) auf 59.66° , während sich der Winkel in GaMo₄S₈ auf 60.53° aufweitet. Die entgegengesetzte Richtung der Verzerrung lässt sich ebenfalls aufgrund der Cluster-MO's verste-

hen, deren Symmetrie nun von T_d zu C_{3v} verringert ist (Abb. 7-8). Dabei spaltet das t_2 -Niveau (dreifach entartet) in ein a_1 und ein zweifach entartetes e -Niveau auf. Für GaV_4S_8 mit sieben Elektronen pro Cluster ist es günstiger, durch die Verzerrung ($\alpha < 60^\circ$) das a_1 -Niveau abzusenken und mit einem Elektron zu besetzen. GaMo_4S_8 dagegen erreicht eine größere Stabilisierung, wenn das zweifach entartete e -Niveau abgesenkt wird, da dies mit vier Elektronen voll besetzt werden kann.

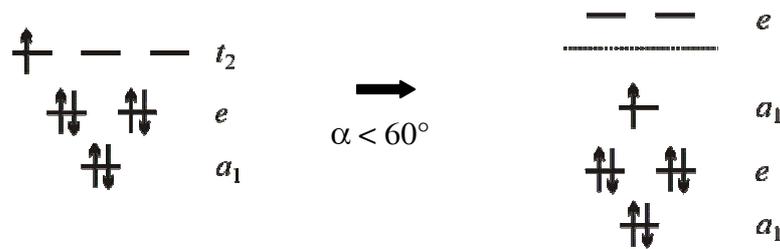


Abbildung 7-8: MO-Schemata der Cluster-Orbitale in GaV_4S_8 mit T_d - (links) bzw. C_{3v} -Symmetrie (rechts).

Die Unstetigkeiten in den Leitfähigkeitsmessungen von GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 weisen darauf hin, dass auch hier eine zu GaV_4S_8 analoge Verzerrung bei Temperaturen zwischen 40 und 60 K auftritt. Um dies zu überprüfen, wurden Tieftemperatur-Röntgenpulveraufnahmen von GaTa_4Se_8 (10 K) und Neutronenpulveraufnahmen von GaNb_4S_8 und GaNb_4Se_8 (4 K) durchgeführt. Keine der Messungen ergab einen Hinweis auf eine Abweichung von der kubischen Symmetrie, sondern waren widerspruchsfrei unter Annahme der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ indizierbar. Dies bedeutet, dass entweder tatsächlich keine Verzerrung eintritt, oder dass diese eventuell sehr gering ist und von den angewendeten Beugungsmethoden nicht detektiert wird. Denkbar wäre, dass eine sehr geringe Verzerrung der Cluster von T_d zu C_{3v} -Symmetrie auftritt, die jedoch nicht geordnet in Richtung einer Raumdiagonalen der kubischen Zelle auftritt, sondern sich im Kristall statistisch auf alle vier Diagonalen verteilt.

In allen drei Verbindungen sind die M - M -Abstände zwischen den Metallclustern größer als 4 Å, so dass davon auszugehen ist, dass die M_4 -Cluster-Einheiten wenn überhaupt nur sehr schwach miteinander koppeln. Deswegen zeigen GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 keine metallische Leitfähigkeit im Unterschied zum Spinell-Typ, der kürzere M - M -Abstände aufweist.

Die kleinere Bandlücke und der wesentlich kleinere Widerstand im Tieftemperaturbereich von GaTa_4Se_8 deuten auf ein leichteres „hopping“ der Elektronen zwischen den Cluster-MO's von $5d$ Orbitalen (Ta_4) im Vergleich zu den $4d$ (Nb_4) oder sogar $3d$ Orbitalen (V_4) hin.

7.1.2 Magnetische Suszeptibilität

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 bei einer magnetischen Flußdichte zwischen 0.005 T und 2 T ist in den Abbildungen 7-9 bis 7-11 gezeigt. Die gemessenen Suszeptibilitäten wurden um den diamagnetischen Anteil der Gelatinekapselfüllung und die diamagnetischen Inkremente der enthaltenen Atome korrigiert. Der innere Graph in Abbildung 7-9 zeigt detailliert den Verlauf von χ im Tieftemperaturbereich von 5 bis 60 K.

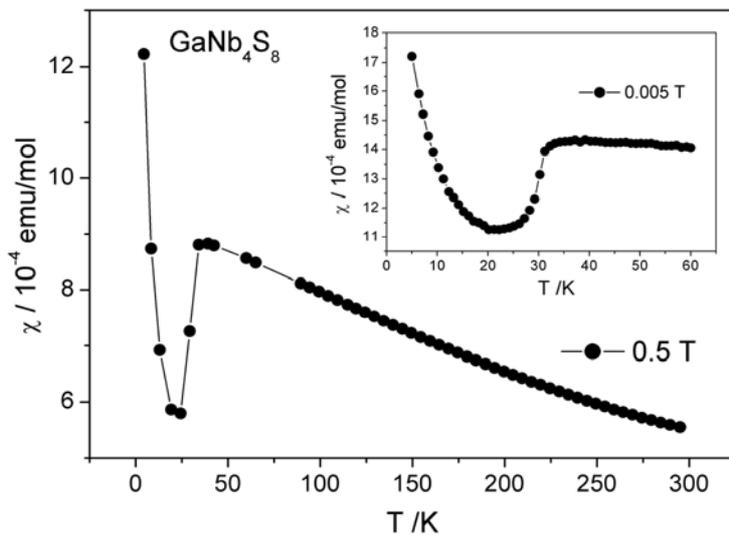


Abbildung 7-9: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von GaNb_4S_8 . Der innere Graph zeigt einen Tieftemperaturausschnitt, bei dem die Anomalie zwischen 20 K und 34 K deutlicher zu sehen ist.

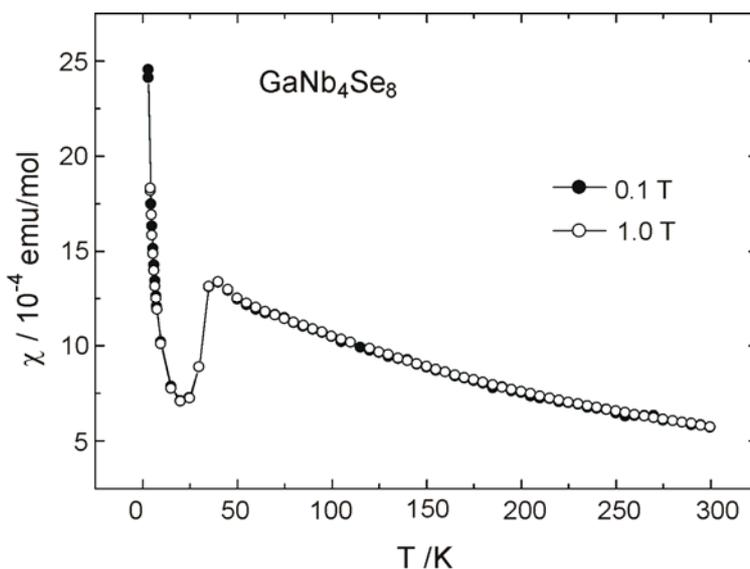


Abbildung 7-10: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von GaNb_4Se_8 ^[52]. Die Anomalie ist zwischen 20 K und 35 K zu sehen.

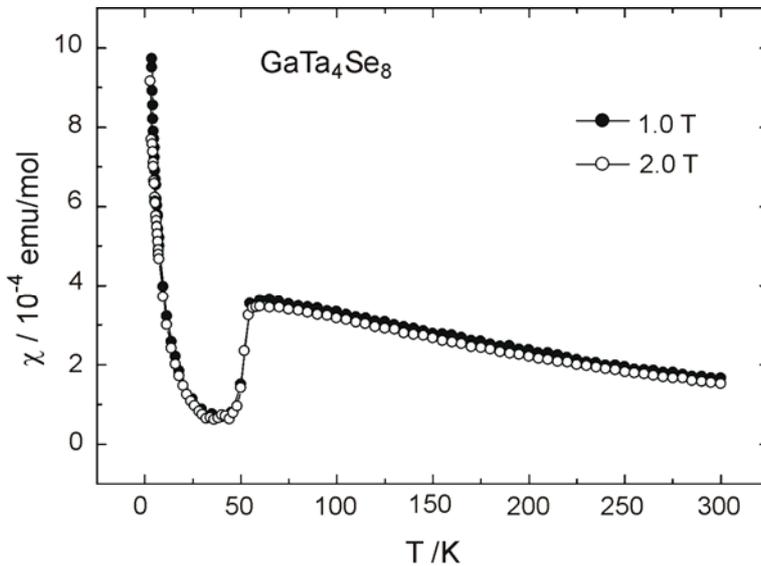


Abbildung 7-11: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von GaTa_4Se_8 ^[52]. Die Anomalie ist zwischen 30 K und 55 K zu sehen.

In GaTa_4Se_8 nimmt die Suszeptibilität von Raumtemperatur bis ca. 55 K leicht zu, fällt dann stark ab und durchläuft bei ca. 30 K ein Minimum, bevor sie zu tiefen Temperaturen hin wieder stark ansteigt. GaNb_4S_8 und GaNb_4Se_8 zeigen ähnliches Verhalten, jedoch tritt der abrupt einsetzende Abfall der Suszeptibilität bzw. das Minimum bei tieferen Temperaturen auf (35 K bzw. 20 K).

Es fällt auf, dass der abrupte Abfall der Suszeptibilitäten von GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 jeweils bei den Temperaturen auftritt, bei denen auch der Verlauf des elektrischen Widerstandes Unstetigkeiten zeigt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei diesen Temperaturen eine Phasenumwandlung stattfindet, die jedoch nach den vorliegenden Ergebnissen nicht struktureller Art zu sein scheint. Denkbar wäre auch ein rein elektronischer Effekt wie z.B. Ladungsordnung oder das „Einfrieren“ der Spinbeweglichkeit (Spinglas-Verhalten, Mictomagnetismus). Für keine dieser Hypothesen konnte jedoch ein eindeutiger experimenteller Beweis gefunden werden.

Für das Verhalten der Suszeptibilität bei Temperaturen unterhalb der Anomalie besteht die Möglichkeit, dass sie entweder in einen anderen Curie-Weiss-Verlauf übergeht, oder dass sie durch paramagnetische Verunreinigungen verursacht wird. Da $1/\chi$ gegen T für diesen Temperaturbereich einen gekrümmten Verlauf zeigt und sich deshalb nur in einem kleinen Temperaturbereich anfitten lässt, ist der steile Anstieg von χ eher durch paramagnetische Verunreinigungen zu erklären.

Die Auftragungen der inversen magnetischen Suszeptibilitäten aller Verbindungen sind in den Abbildungen 7-12 bis 7-14 zu sehen.

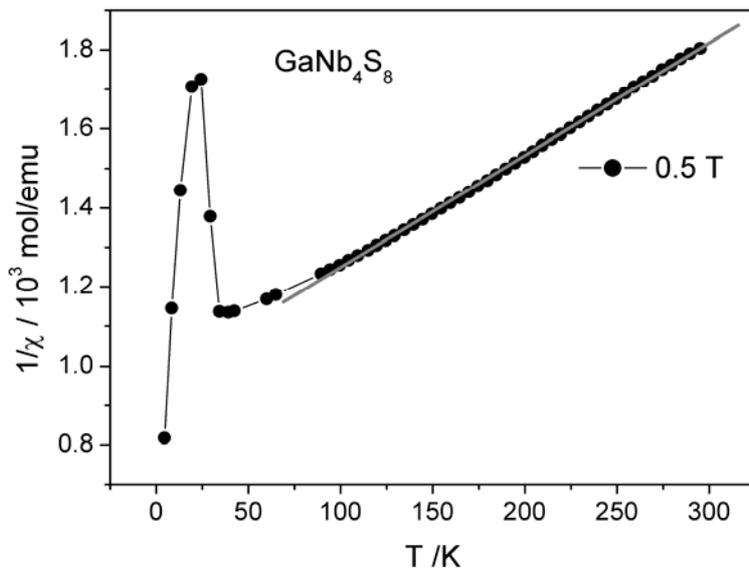


Abbildung 7-12: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von GaNb_4S_8 . Die grau eingezeichnete Gerade zeigt den Bereich für die lineare Anpassung zur Ermittlung des magnetischen Momentes von $1.67 \mu_B$ pro Nb_4 -Cluster.

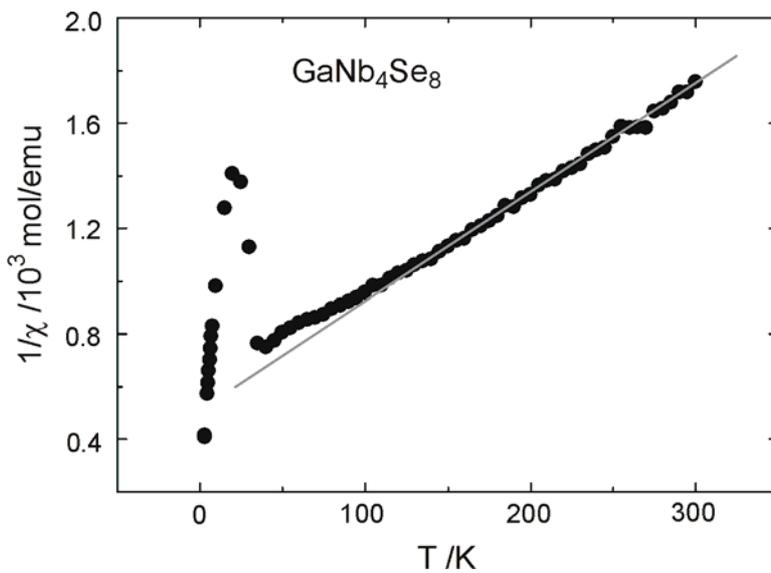


Abbildung 7-13: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von GaNb_4Se_8 . Die grau eingezeichnete Gerade zeigt den Bereich für die lineare Anpassung zur Ermittlung des magnetischen Momentes von $1.6 \mu_B$ pro Nb_4 -Cluster.

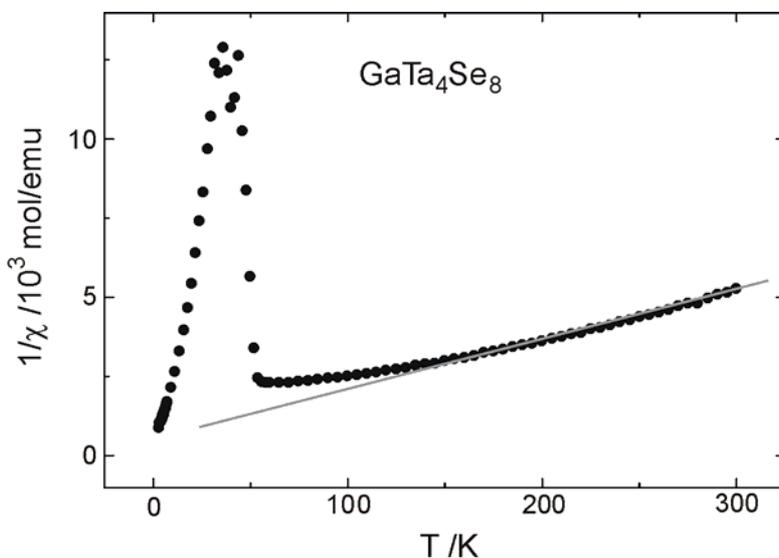


Abbildung 7-14: Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von GaTa_4Se_8 . Die grau eingezeichnete Gerade zeigt den Bereich für die lineare Anpassung zur Ermittlung des magnetischen Momentes von $0.7 \mu_B$ pro Ta_4 -Cluster.

Die Temperaturabhängigkeit von $1/\chi$ von GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 lässt sich im hohen Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur bis etwa 200 K (GaTa_4Se_8) bzw. 100 K (GaNb_4S_8 und GaNb_4Se_8) recht gut mit dem Curie-Weiss-Verhalten anpassen. Das daraus bestimmte effektive magnetische Moment beträgt bei GaNb_4S_8 $1.67 \mu_B$ bzw. bei GaNb_4Se_8 $1.6 \mu_B$ pro Nb_4 -Cluster und bei GaTa_4Se_8 $0.7 \mu_B$ pro Ta_4 -Cluster. Das Moment der Tantal-Verbindung ist damit deutlich kleiner als nach dem Cluster-MO erwartet: Eine Besetzung mit sieben Elektronen ($S = 1/2$) sollte nach $\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)} = 1.73 \mu_B$ ergeben. Die magnetischen Momente der Niob-Verbindungen stimmen jedoch gut mit dem theoretisch erwarteten Wert für $S = 1/2$ überein.

7.1.3 Elektrischer Widerstand unter Hochdruckbedingungen

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei Normaldruck (Kap. 7.1.1) zeigen, dass die Verbindungen GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 sehr kleine Energielücken von 0.1 bis 0.3 eV aufweisen, d.h. die Korrelationseffekte, welche metallische Leitfähigkeit verhindern, sind vermutlich nicht sehr stark (kleines U). Es wäre damit denkbar, dass diese Verbindungen unter Druck einen Übergang vom isolierenden zum metallischen Zustand durchlaufen.

Elektrische Widerstandsmessungen von GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 unter Hochdruckbedingungen wurden mit einer Diamantstempel-Zelle des Merrill-Bassett-Typs am II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln durchgeführt. Vier Golddrähte ($\varnothing 25 \mu\text{m}$) werden mechanisch an einem kleinen Stück der Pulverprobe fixiert, die sich im nur $250 \mu\text{m}$ großen Loch des „gasket“ aus Inconel 750 befindet. Als Druckübertragungsmedium wurde flüssiges Argon verwendet. Mit dieser Technik sind Messungen erst ab einem Druck von ca. 5 GPa möglich, da bei kleinen Drücken noch kein ausreichender Kontakt zwischen den Drähten und der Probe sowie den Kristalliten der Substanz hergestellt ist. In den folgenden Abbildungen wurde zum Vergleich die Messung bei Normaldruck aufgenommen, die an gesinterten Pulverpresslingen durchgeführt wurde.

In den Abbildung 7-15 bis 7-17 sind die Temperaturabhängigkeiten des normierten Widerstandes von allen drei Verbindungen bei jeweils drei verschiedenen Drücken gezeigt.

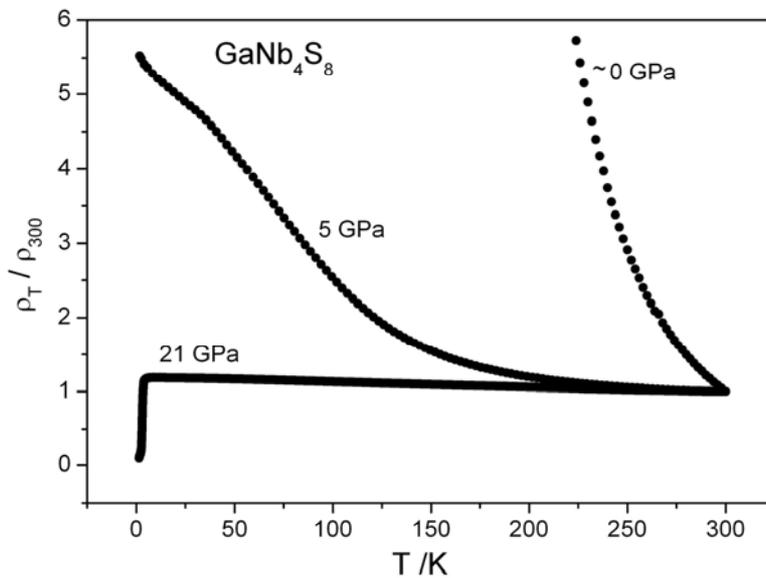


Abbildung 7-15: Temperaturabhängigkeit des normierten elektrischen Widerstandes von GaNb₄S₈ bei ~ 0, 5 und 21 GPa.

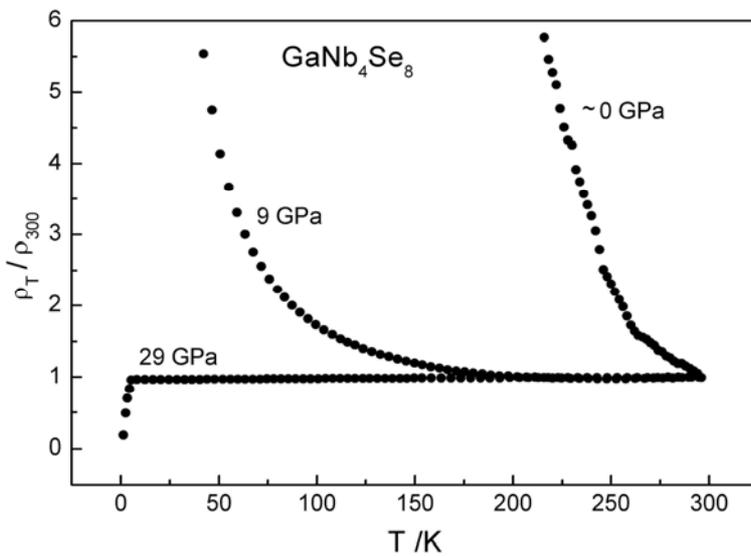


Abbildung 7-16: Temperaturabhängigkeit des normierten elektrischen Widerstandes von GaNb₄Se₈ bei ~ 0, 9 und 29 GPa.

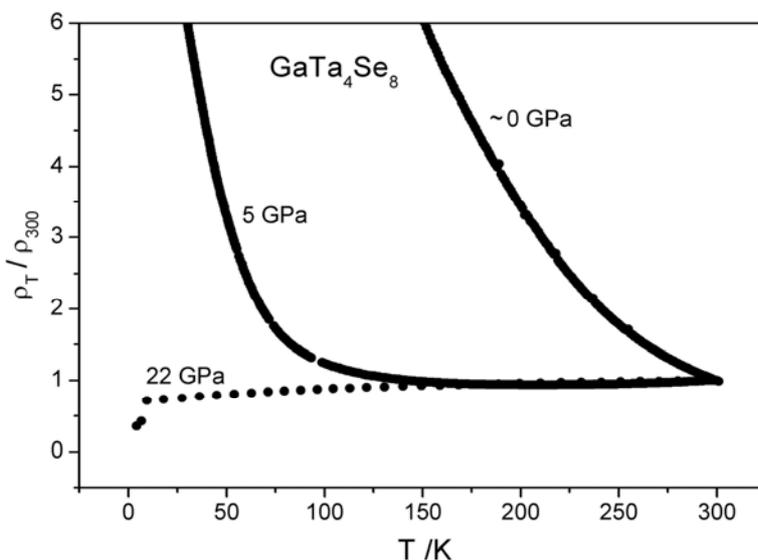


Abbildung 7-17: Temperaturabhängigkeit des normierten elektrischen Widerstandes von GaTa₄Se₈ bei ~ 0, 5 und 22 GPa.

In allen Fällen wird die Steigung von $\rho(T)$ zu tieferen Temperaturen mit steigendem Druck drastisch kleiner, was gleichzeitig eine Verringerung der Aktivierungsenergie bedeutet. Bei Drücken ab ca. 20 GPa steigt der Widerstand von GaNb_4S_8 zwischen Raumtemperatur und 5 K nur noch um ca. 20 % an, im Falle von GaNb_4Se_8 bleibt $\rho(T)$ fast konstant. Die Kurve von GaTa_4Se_8 zeigt bei 22 GPa eine deutliche Verringerung des Widerstandes mit sinkender Temperatur. Dieses ist einerseits die typische Charakteristik eines Metalls, allerdings ist der Absolutwert mit $\sim 1 \Omega$ für metallische Leitfähigkeit sehr groß.

Bei allen drei Verbindungen fällt der Widerstand bei tiefen Temperaturen ($\leq 8 \text{ K}$) und Drücken ab $\sim 10 \text{ GPa}$ schlagartig auf sehr kleine Werte, die Verbindungen werden supraleitend. Der Nachweis, dass es sich hier definitiv um Supraleitung handelt, gelang durch weitere Messungen des Widerstandes unter Hochdruck bei gleichzeitig angelegten Magnetfeldern. Dabei verschiebt sich die Sprungtemperatur in charakteristischer Art mit steigender Feldstärke zu niedrigeren Werten. Weitere Einzelheiten zur Charakterisierung des supraleitenden Zustandes sind den Referenzen^[52,175] zu entnehmen. In den Abbildungen 7-18 bis 7-20 sind die Sprungtemperaturen gegen den Druck aufgetragen. In allen Fällen setzt die Supraleitung ab $\sim 10 \text{ GPa}$ ein. Die Sprungtemperaturen steigen bis etwa 25 GPa an und fallen bei den Nb-Verbindungen bis 30 GPa wieder leicht ab. Für GaTa_4Se_8 liegen keine Daten oberhalb von 23 GPa vor. Das Durchlaufen eines Maximums von T_C unter Druck ist nicht ungewöhnlich, da sich bei der Kompression der Elementarzelle sowohl das Phononenspektrum (das Gitter wird „härter“) als auch die Zustandsdichte an der Fermi-Kante verändern. Die „optimale“ Kombination führt so zu einem Maximum in T_C . Die wesentlichen physikalischen Daten der supraleitenden Verbindungen sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

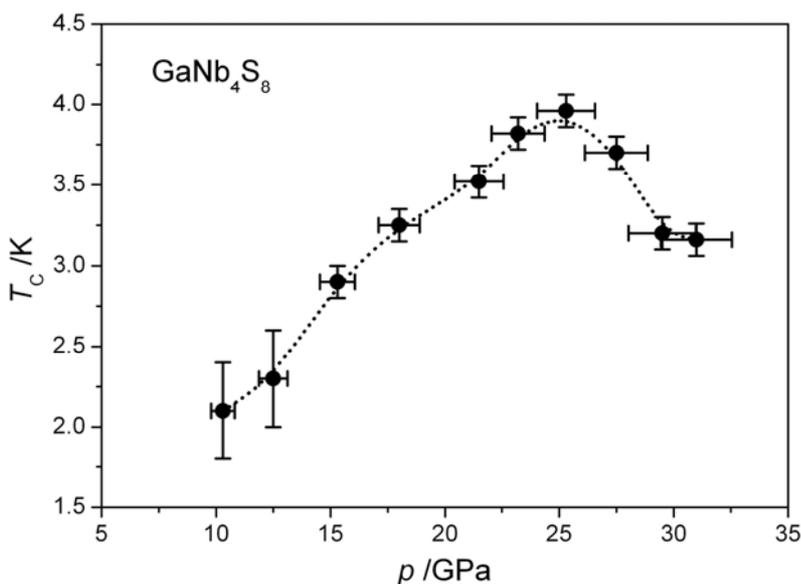


Abbildung 7-18: Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur T_C von GaNb_4S_8 .

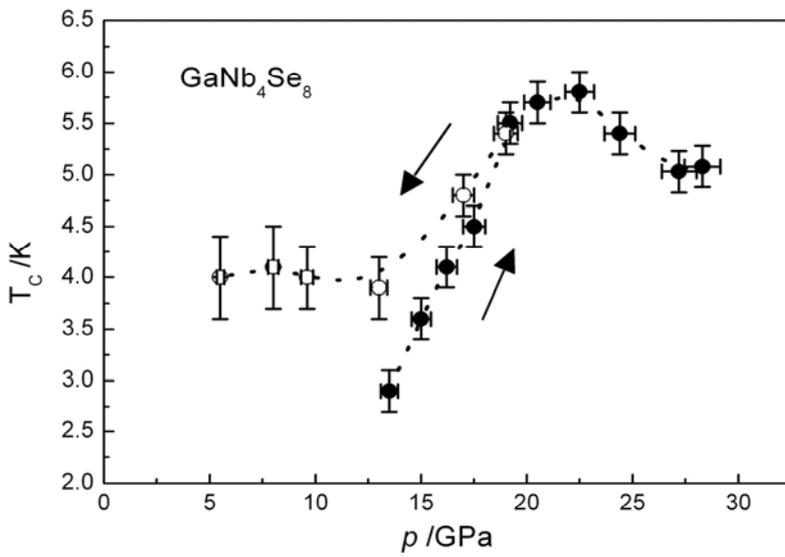


Abbildung 7-19: Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur T_C von GaNb₄Se₈.

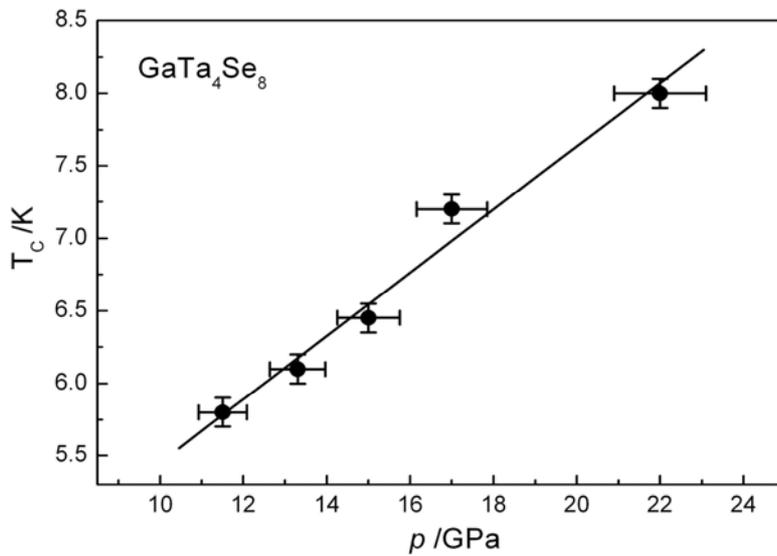


Abbildung 7-20: Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur T_C von GaTa₄Se₈.

Tabelle 7-1: Minimale und maximale Sprungtemperaturen von GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ mit den dazugehörigen Drücken. Ferner ist das kritische Magnetfeld mit dem zugehörigen Druck angegeben.

	$T_{C,min} / K$	p / GPa	$T_{C,max} / K$	p / GPa	B_{c2} / T	p / GPa
GaNb ₄ S ₈	2.1	10.0	4.0	26	1.9	24
GaNb ₄ Se ₈	2.6	12.0	5.8	22	4.5	23
GaTa ₄ Se ₈	5.8	11.5	8.1	22	9.5	22

7.1.4 Einkristallstrukturbestimmungen bei Normal- und Hochdruckbedingungen

Nach der Entdeckung der Supraleitung in den Nb- und Ta-Verbindungen mit GaMo_4S_8 -Struktur (GaTa_4S_8 ist bisher unbekannt) bei hohen Drücken stellte sich die Frage, inwiefern das Einsetzen der Supraleitung mit strukturellen Änderungen zusammenhängen könnte. Druckabhängige Messungen der Gitterparameter wurden mit Synchrotronstrahlung durchgeführt^[52]. Demnach verringert sich bei allen drei Verbindungen das Zellvolumen kontinuierlich bis 20 GPa. Bei ca. 10 GPa nehmen die Volumina um ca. 13 % ab, bei 20 GPa wird eine Verringerung um ca. 20 % erreicht. Die Frage stellt sich allerdings, ob sich unter Hochdruckbedingungen auch die Lageparameter der Atome verändern. Dies sollte durch Einkristallstrukturbestimmungen bei hohen Drücken untersucht werden. Um strukturelle Änderungen verfolgen zu können, wurden Strukturbestimmungen von GaTa_4Se_8 in der Diamantstempel-Zelle (Mao-Bell-Typ) bei Drücken von 5, 10 und 14.5 GPa durchgeführt. Als Druckübertragungsmedium wurde flüssiger Stickstoff verwendet. Mit der verwendeten DAC wären leicht Drücke bis 25 GPa möglich gewesen. Bereits bei der Messung bei 14.5 GPa traten starke Reflexverbreiterungen auf, die entweder auf nicht-hydrostatische Druckbedingungen durch Verfestigung des Druckmediums (N_2) oder auch durch mechanischen Kontakt zwischen Kristall und den Diamantflächen zurückzuführen sind. Bei Drücken > 15 GPa waren keine sinnvollen Messungen mehr möglich.

Die Absorptionskorrektur bei Normaldruck erfolgte numerisch (GaNb_4S_8) oder durch einen ψ -Scan (GaTa_4Se_8). Für die Sammlung der Reflexintensitäten von GaTa_4Se_8 unter Druck wurde eine modifizierte DIF4 Software verwendet, um zu gewährleisten, dass die maximale Anzahl von erreichbaren Reflexen (etwa 40 % des reziproken Raumes) in die Datensammlung einfließt. Die Absorption der DAC wurde empirisch bestimmt und auf die Daten angewendet. Sehr starke Reflexe, die von den Diamanten stammen, wurden manuell aus dem Datensatz entfernt. Da die Datenaufbereitungssoftware in diesem Fall F_o -Werte lieferte, wurde die anschließende Strukturverfeinerung gegen F_o mit der CRYLSQ^[176] Routine des XTAL3.2^[177] Programmpakets durchgeführt. Sowohl von GaNb_4S_8 als auch von GaTa_4Se_8 waren noch keine Einkristalldaten bekannt, deswegen wurden die genauen Lageparameter beider Verbindungen auch bei Normaldruck bestimmt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen von GaNb_4S_8 und GaTa_4Se_8 bei Normaldruck sowie von GaTa_4Se_8 unter Hochdruckbedingungen sind in Tabelle 7-2 zu finden. Die verfeinerten Ortsparameter sowie ausgewählte Atomabstände der Verbindungen sowohl bei Normaldruck als auch bei hohen Drücken sind in den Tabellen 7-3 und 7-4 aufgelistet. Die von *Ben Yaich et al.*^[169] publizierten Daten von GaNb_4Se_8 wurden zum Vergleich in die Tabellen mit aufgenommen.

Tabelle 7-2: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ bei Normaldruck und bei hohen Drücken.

	GaNb ₄ S ₈	GaNb ₄ Se ₈ ^[169]		GaTa ₄ Se ₈		
M /g · mol ⁻¹	697.88	1073.03		1425.20		
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)		$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)		
Z	4	4		4		
p /GPa	~ 0	~ 0	~ 0	5	10	14.5
a /Å	9.985(2)	10.42	10.358(1)	10.201(1)	10.064(2)	9.994(5)
V /Å ³	995.51	1131.37	1111.29	1061.52	1019.32	998.20
ρ _{rö.} /g · cm ⁻³	4.656	6.300	8.518	8.918	9.218	9.483
2θ /°	7 – 70	–	7 – 86	7 – 50	7 – 46	7 – 46
μ /mm ⁻¹	8.75	31.96	67.7	70.9	73.9	75.4
Unabhängige Reflexe	215	195	250	61	47	68
Parameter	9	–	9	9	7	7
R	0.021	0.049	0.073	0.069	0.076	0.096
R _w	0.019	0.050	0.029	0.023	0.033	0.067

Tabelle 7-3: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} /pm² der Atome in GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈^[169] und GaTa₄Se₈ bei Normaldruck und bei hohen Drücken. Besetzte Punktlagen sind $4a$ (0,0,0) und $16e$ (x,x,x).

W.		GaNb ₄ S ₈	GaNb ₄ Se ₈		GaTa ₄ Se ₈			
p /GPa		~ 0	~ 0	~ 0	5	10	14.5	
Ga	$4a$	U_{eq}	39(3)	49(1)	89(12)	69(15)	57(25)	28(11)
M	$16e$	x	0.60535(4)	0.6031(3)	0.6025(1)	0.6030(3)	0.6035(5)	0.6036(5)
		U_{eq}	40(2)	52(2)	71(2)	72(11)	110(23)	56(21)
X1	$16e$	x	0.3672(1)	0.3643(4)	0.3643(2)	0.3621(5)	0.3605(8)	0.3600(9)
		U_{eq}	55(5)	56(3)	100(8)	69(15)	57(25)	102(31)
X2	$16e$	x	0.8671(1)	0.8656(4)	0.8646(2)	0.8655(4)	0.8662(8)	0.8666(8)
		U_{eq}	33(4)	45(1)	63(7)	69(15)	57(25)	102(31)

Tabelle 7-4: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und Winkel /° von GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈^[169] und GaTa₄Se₈ bei Normaldruck und bei hohen Drücken.

		GaNb ₄ S ₈ ~ 0 GPa	GaNb ₄ Se ₈ ~ 0 GPa	GaTa ₄ Se ₈ ~ 0 GPa	GaTa ₄ Se ₈ 5 GPa	GaTa ₄ Se ₈ 10 GPa	GaTa ₄ Se ₈ 14.5 GPa
Ga –	X2 4×	2.299(1)	2.418	2.429(2)	2.377(5)	2.332(8)	2.309(8)
M –	X1 3×	2.410(1)	2.526	2.515(2)	2.508(6)	2.498(9)	2.488(11)
	X2 3×	2.642(1)	2.768	2.758(2)	2.717(5)	2.679(9)	2.662(10)
	M 3×	2.975(1)	3.026	3.002(2)	2.971(4)	2.945(2)	2.929(7)
	M 3×	4.085(1)	4.320	4.322(1)	4.243(4)	4.171(1)	4.137(7)
	$\left(\frac{M \cdots M}{M - M} - 1\right)$ (%)	37	43	44	43	42	41
	$\frac{M - X2}{M - X1} - 1$ (%)	9.6	9.6	9.6	8.3	7.2	7.0
∠ X1 – M – X1	3×	102.2(1)	104.2	104.5(1)	105.0(2)	105.2(3)	105.3(4)
∠ X2 – M – X1	6×	88.8(1)	88.1	88.3(1)	87.7(2)	87.2(3)	87.1(3)
∠ X2 – M – X1	3×	162.3(1)	159.5	158.8(1)	158.8(2)	158.9(3)	159.0(4)
∠ X2 – M – X2	3×	77.5(1)	75.8	75.0(1)	75.7(2)	76.2(3)	76.5(3)

Erwartungsgemäß bestätigten die Einkristallmessungen von GaNb₄S₈ und GaTa₄Se₈ die GaMo₄S₈-Struktur mit tetraedrischen Nb₄- bzw. Ta₄-Clustern. Bei Normaldruck beträgt der Nb–Nb-Atomabstand in GaNb₄S₈ 2.975(1) Å und in GaNb₄Se₈ 3.026 Å, vergleichbar mit der Ta–Ta-Bindungslänge in GaTa₄Se₈ von 3.002(2) Å. Folglich sind die M–M-Atomabstände innerhalb der Cluster in den Sulfiden nahezu dieselben wie in den Seleniden. Im Gegensatz dazu sind die Intercluster Abstände der Selenide aufgrund der größeren Se-Atome deutlich länger als der M⋯M-Abstand des Sulfids. Diese betragen im Fall von GaNb₄S₈ 4.085(1) Å, in GaNb₄Se₈ 4.320 Å und in GaTa₄Se₈ 4.322(1) Å.

Wie in Kapitel 7 (S. 108) ausgeführt wurde, ist die GaMo₄S₈-Struktur hinsichtlich der Anordnung und Koordination der Metallatome eine verzerrte Variante der Spinell-Struktur. Darin wären die M-Atome ideal oktaedrisch koordiniert und hätten zudem sechs benachbarte M-Atome in gleichem Abstand. Ist dieser Abstand nicht zu groß, so zeigen die entsprechenden Verbindungen metallische Eigenschaften, welche durch das „Zusammenrücken“ der M-Atome zu M₄-Tetraedern aufgehoben werden. Als Maß für die Verzerrung, also die Abweichung von der Spinell-Geometrie, eignet sich der Quotient aus den Abständen zwischen den Clustern M⋯M und denen innerhalb der Cluster

($M-M$). Dieser Wert $\left(\frac{d_{M\cdots M}}{d_{M-M}} - 1\right) \times 100$ (%) wäre für den Spinell-Typ gleich null und beträgt im Falle von GaNb₄S₈ 37 % sowie für GaNb₄Se₈ 43 % bzw. für GaTa₄Se₈ 44 %. GaNb₄S₈ steht demnach der Spinell-Geometrie deutlich näher als die Se-Verbindungen.

Das Koordinationspolyeder aus Chalkogenatomen um die Niob- oder Tantalatome ist ein verzerrtes Oktaeder ($3m$ Symmetrie) mit drei längeren $M-X_2$ - und drei kürzeren $M-X_1$ -Bindungen. Auch hierfür lässt sich das Maß der Verzerrung von der idealen oktaedrischen Koordination, wie sie in der Spinell-Struktur vorliegt, durch folgenden Quotienten beschreiben: $\left(\frac{d_{M-X_2}}{d_{M-X_1}} - 1\right) \times 100$ (%). Dieser Wert ist mit 9.6 % in allen Verbindungen fast exakt gleich. Die Verknüpfung der Ta₄Se₄-Einheiten ist am Beispiel von GaTa₄Se₈ in Abbildung 7-21 dargestellt.

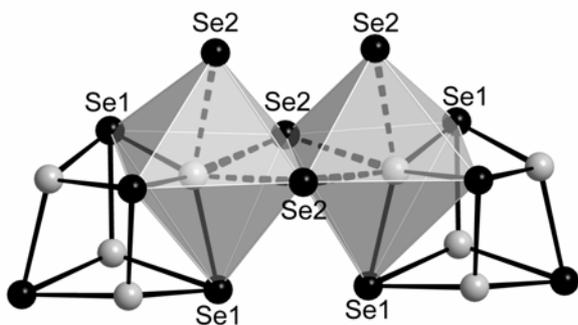


Abbildung 7-21: Verknüpfung von zwei Ta₄Se₄-Einheiten in GaTa₄Se₈. Die Ta-Atome befinden sich in einem verzerrten Oktaeder aus Chalkogenatomen. Es gibt drei längere (Ta-Se₂) und drei kürzere (Ta-Se₁) Bindungen. Die TaSe₆-Oktaeder sind miteinander kantenverknüpft.

Aus den Ergebnissen der Hochdruckbestimmungen von GaTa₄Se₈ ergibt sich eine kontinuierliche Verkleinerung der a -Achse von 10.358 Å bei Normaldruck auf 9.994 Å bei 14.5 GPa, was mit den Hochdruck-Pulvermessungen am Synchrotron übereinstimmt^[52]. Wichtiger sind kleine Verschiebungen der Atomkoordinaten, insbesondere der Metall-Position. Der x -Parameter ändert sich von 0.6025(2) bei Normaldruck auf 0.6036(5) bei 14.5 GPa. Auch wenn diese Verschiebung sehr klein ist, hat sie deutliche Auswirkungen auf die Atomabstände. Der Ta-Ta-Abstand innerhalb der Cluster ist nur sehr wenig betroffen, aber die Ta \cdots Ta-Abstände zwischen den Clustern verkürzen sich erheblich von 4.322(1) Å bei Normaldruck auf 4.137(7) Å bei 14.5 GPa. Die Größe der Ta₄-Cluster bleibt also nahezu konstant, während der Abstand zu den Nachbar-Clustern mit steigendem Druck deutlich kleiner wird. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass das Ausmaß der Verzerrung der Metall-Teilstruktur kleiner wird, wenn auch nur geringfügig von 43 auf 41 %. Ebenfalls stark betroffen sind die Ta-Se-Bindungslängen innerhalb der Oktaeder. Der Unterschied zwischen den kürzeren und längeren Ta-Se-Atomabständen sinkt deutlich mit steigendem Druck. Das hat Auswirkung auf die Verzerrung der TaSe₆-Oktaeder, die sich von 9.6 % bei Normaldruck auf 7 % bei

14.5 GPa verkleinert. Beide Effekte sind in Abbildung 7-22 graphisch dargestellt. Aufgetragen ist jeweils die Differenz (in Å) des entsprechenden Abstandes zum dem bei Normaldruck.

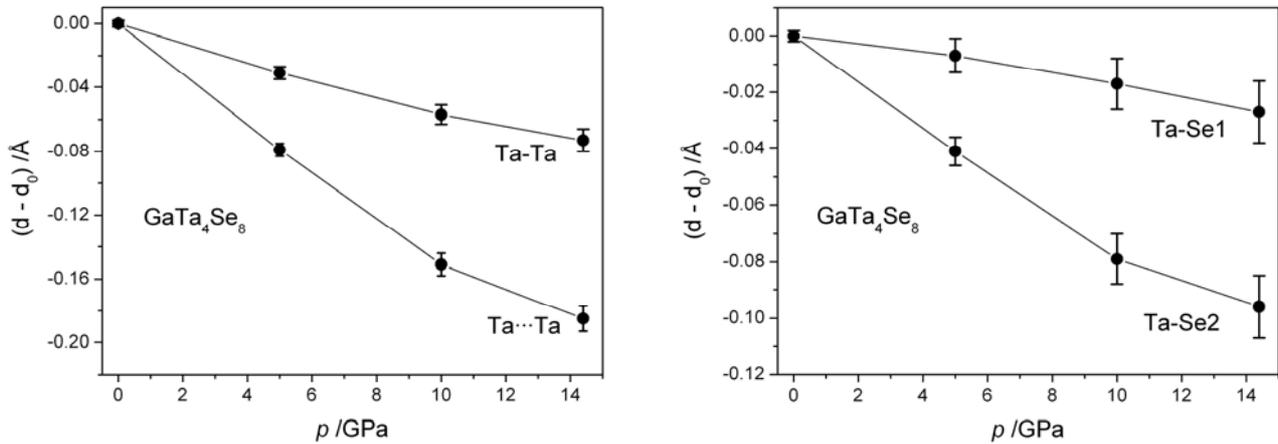


Abbildung 7-22: Veränderung der Ta–Ta-Abstände innerhalb der Ta₄-Cluster und der Ta...Ta-Abstände zwischen den Clustern mit steigendem Druck (links). Die Veränderung der Ta–Se Abstände ist in der rechten Grafik dargestellt.

Die Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung unter Hochdruckbedingungen zeigen, dass insgesamt die Verzerrung der Struktur, also die Abweichung von der Spinell-Geometrie mit steigendem Druck geringer wird. Tatsächlich verändern sich die Lageparameter geringfügig derart, dass die Geometrie der M_4X_4 -Einheiten praktisch unverändert bleibt, diese sich aber untereinander deutlich näher kommen. Der Schluss scheint nahe liegend, dass die beobachtete Verringerung der Energielücke mit dem Druck auf die Annäherung der M_4 -Cluster zurückzuführen ist. Dagegen spricht jedoch, dass der Abstand zwischen benachbarten Clustern auch bei 14.5 GPa mit 4.137 Å immer noch viel zu groß für eine direkte Wechselwirkung der Cluster-MO's ist, und auch die Tatsache, dass dieser Abstand mit 4.085 Å in GaNb₄S₈ zwar noch deutlich kürzer ist, das Sulfid jedoch die größte Energielücke und auch die niedrigsten T_C 's beim Übergang in die supraleitende Phase hat. Damit scheint nicht die direkte Kopplung der Cluster ausschlaggebend zu sein, sondern eher die sich mit dem Druck deutlich verringernde Verzerrung der Metallkoordination. Es fällt auf, dass diese mit 9.6 % bei allen Verbindungen (auch dem Sulfid) praktisch identisch sind und mit steigendem Druck stark abnehmen. Diese Veränderung des Kristallfeldes hat natürlich erhebliche Auswirkungen auf die Lage der d -Niveaus an der Fermi-Energie, die letztlich für die Eigenschaften bestimmend sind.

7.1.5 Hochdruck-Raman-Spektroskopie

Die Hochdruck-Einkristallstrukturbestimmungen von GaTa₄Se₈ haben gezeigt, wie sich die Struktur unter Druck verändert. Aufgrund kleiner Verschiebungen der Atomkoordinaten der Ta-Atome ändern sich sowohl die Ta-Ta- als auch die Ta-Se-Abstände. Besonders stark betroffen sind dabei die Ta··Ta-Abstände zwischen den tetraedrischen Ta₄-Clustern und die längeren Ta-Se₂-Abstände in den TaSe₆-Oktaedern (Abb. 7-22). Vergleicht man diese beiden Effekte, so wird deutlich, dass sich die Verzerrung der TaSe₆-Einheiten deutlicher verkleinert (von 9.6 % bei ~ 0 GPa auf 7 % bei 14.5 GPa) als die der Ta₄-Einheiten. Durch die starke Verkürzung der Ta-Se₂-Bindungslänge wird diese Bindung natürlich stärker, was sich in einer Zunahme der Hybridisierung der 5*d* Zustände von Tantal mit den *p*-Zuständen der Se₂-Ionen ausdrückt. Diese Verstärkung der Ta-Se₂-Bindung hat Auswirkungen auf die Gitterschwingungen, die wiederum ein wichtiges Kriterium für das Einsetzen der Supraleitung sind. Aus diesem Grund wurden Raman-Spektren von GaTa₄Se₈ unter Hochdruckbedingungen am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart aufgenommen. Die gemessenen Spektren wurden bei 300 K und Drücken bis zu 15 GPa aufgenommen und sind in Abbildung 7-23 zu sehen.

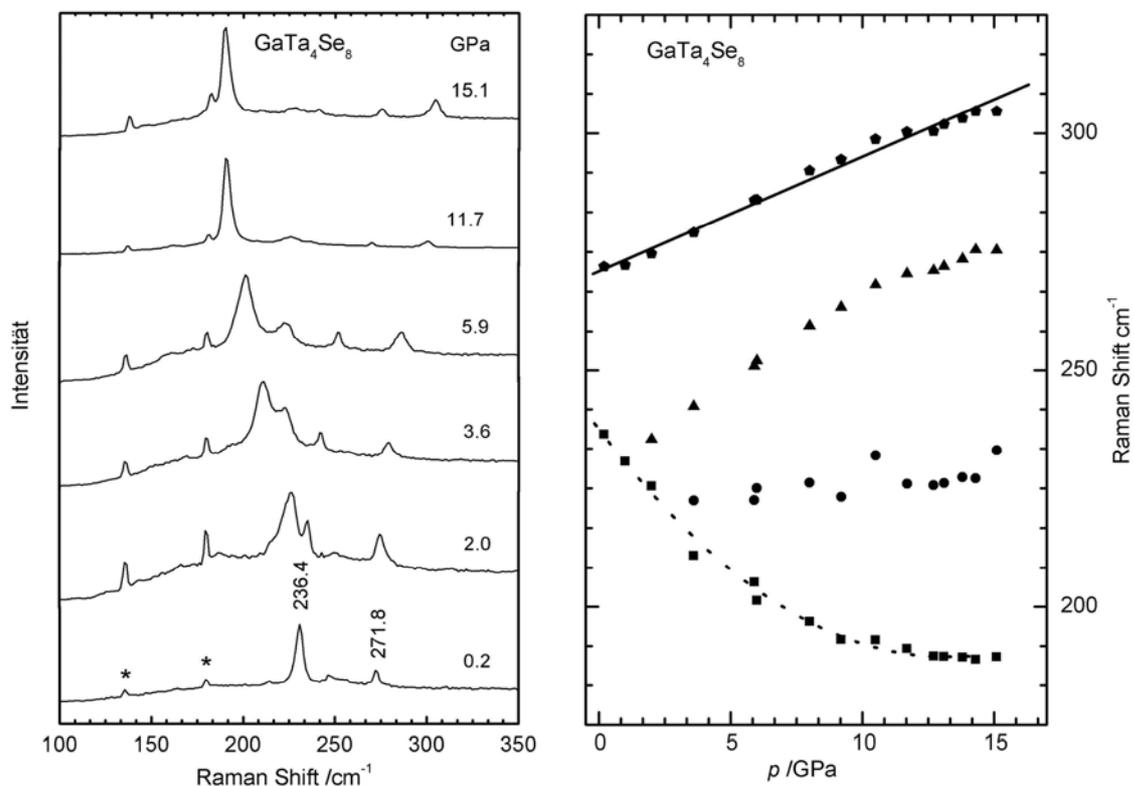


Abbildung 7-23: Raman-Spektren von GaTa₄Se₈ bei verschiedenen Drücken (links). Die Sternchen markieren die Linien des Laserplasmas. In der rechten Abbildung ist die Abhängigkeit der Raman-Frequenzen vom Druck dargestellt. Die Bande bei 272 cm⁻¹ verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen, während sich die Bande bei 236 cm⁻¹ zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Zur Verdeutlichung der Veränderung der Banden sind Linien eingezeichnet.

Nach gruppentheoretischen Überlegungen werden 12 Raman aktive Schwingungen erwartet: $3A_1 + 3E + 6T_2$. Die Spektren bei Normaldruck weisen jedoch nur zwei deutliche Banden auf, bei 236 cm^{-1} und 272 cm^{-1} . Die geringere Zahl von sichtbaren Banden ist bedingt durch Entartung, geringe Intensität, ungenügende Auflösung oder weil die Frequenz außerhalb des apparativen Meßbereichs liegt. Ab einem Druck von 2 GPa lassen sich aber zusätzliche Banden beobachten.

Bei einer Druckerhöhung sollten sich die Frequenzen zu höheren Wellenzahlen verschieben. Diesem Trend folgen auch die meisten Banden, allerdings trifft dies nicht für die stärkste Bande bei 236 cm^{-1} zu. In der rechten Graphik in Abbildung 7-23 ist die Abhängigkeit der Raman Frequenzen einiger Banden mit steigendem Druck aufgetragen. Dort erkennt man, dass sich die Bande bei 236 cm^{-1} mit steigendem Druck zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Diese Verschiebung wird verursacht durch das Weichwerden der Schwingung („soft-mode“) und erreicht einen Maximalwert bei ca. 15 GPa. Bei diesem Druck hat sich die Frequenz um ca. 20 % verschoben. Bei dieser Bande könnte es sich um die Streckerschwingungen der Ta–Se₂-Bindungen handeln, eine genaue Zuordnung ist jedoch aus Pulvermessungen nicht möglich, dafür wären polarisierte Einkristall-Raman-Spektren nötig.

Auffällig ist jedoch, dass die Sättigung der „soft-mode“ Frequenz etwa bei 10 GPa erreicht ist, das entspricht gerade dem Druck, bei dem die Supraleitung einsetzt. Denkbar wäre, dass das Verschwinden dieser Gitterschwingung eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Supraleitung in Verbindungen mit GaMo₄S₈-Struktur ist.

7.2 Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse zeigen klar, dass es sich bei den Verbindungen GaNb₄S₈, GaNb₄Se₈ und GaTa₄Se₈ um Verbindungen handelt, die sich nahe an der Grenze von Isolatoren zu Metallen befinden. Innerhalb der Cluster sind die d-Elektronen delokalisiert, doch die Metalltetraeder befinden sich in einer isolierenden Matrix aus Nichtmetallatomen. Der Abstand zwischen den „metallischen Inseln“ ist mit $\sim 4\text{ \AA}$ relativ groß, woraus sich der nichtmetallische Charakter der Verbindungen ergibt. Elektronischer Transport basiert auf thermisch aktiviertem „hopping“ der lokalisierten ungepaarten Elektronen ($S = 1/2$) zwischen den Clustern. Die beobachteten Anomalien in der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Suszeptibilität bei Temperaturen von 30 bis 60 K sind sehr wahrscheinlich auf eine Aufhebung der Entartung der t_2 -MO's der Cluster zurückzuführen, die hier allerdings im Gegensatz zu den isostrukturellen Vanadium-Verbindungen keinen (bisher messbaren) strukturellen Effekt nach sich zieht.

In den Leitfähigkeitsmessungen bei geringen Drücken um 5 bzw. 9 GPa (Abb. 7-15 bis 7-17) ist die Anomalie ebenfalls noch zu erkennen, jedoch nicht mehr bei noch höheren Drücken über 10 GPa, bei denen die Supraleitung bei tiefen Temperaturen auftritt. Das bedeutet, dass die Aufhebung der Entartung unter Druck verhindert wird und dass vermutlich auch nur dieser Zustand die Umwandlung zum Supraleiter durchläuft.

Die Raman-Spektren zeigen, dass die Verringerung der Verzerrung innerhalb der TaSe_6 -Oktaeder unter Druck zum „Verschwinden“ einer Mode führt. Dass dieser Prozess gerade in dem Druckbereich abgeschlossen ist, bei dem die Supraleitung einsetzt, erscheint kaum zufällig zu sein. Ob hier allerdings ein direkter physikalischer Zusammenhang besteht, muss noch geklärt werden.

Angesichts der bisherigen experimentellen Ergebnisse bestätigt sich jedoch die Vorstellung, dass die zusätzlichen Freiheitsgrade durch die Einführung einer ganzen Atomgruppe (M_4) anstelle eines einzelnen Atoms als korrelierte Einheit die Eigenschaften des Systems maßgeblich beeinflussen. Darunter sind es natürlich besonders die Schwingungsfreiheitsgrade der Cluster oder der M_4X_4 -Einheiten, die über die Elektron-Phonon-Kopplung auch die elektronischen Gegebenheiten verändern kann. Inwiefern diese Faktoren für die Supraleitung in diesen Systemen eine Rolle spielen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden folgende ternäre und quaternäre Verbindungen dargestellt und röntgenographisch mit Einkristallmethoden untersucht:

Verbindung	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Raumgruppe
Eu ₂ SiS ₄ (295 K)	6.529(1)	6.629(1) $\beta = 108.28(3)^\circ$	8.231(2)	$P2_1/m$
Eu ₂ SiS ₄ (100 K)	6.508(1)	6.592(1) $\beta = 108.42(3)^\circ$	8.190(1)	$P2_1/m$
Sr ₂ SnS ₄	9.977(1)	10.311(1)	7.243(1)	$Ama2$
Eu ₂ SnS ₄	11.187(2)	8.768(2)	7.538(2)	$Pnma$
Ba ₃ TiSe ₅	8.677(2)	10.040(2)	12.822(3)	$Pnma$
SrCu ₂ SnSe ₄	10.978(2)	10.775(2)	6.696(2)	$Ama2$
BaCu ₂ SnSe ₄	11.102(2)	11.219(2)	6.741(2)	$Ama2$
BaAg ₂ SnSe ₄	7.111(1)	7.495(1)	8.329(2)	$I222$
Sr ₃ Ag ₂ Sn ₂ Se ₈	14.921(2)			$I\bar{4}3d$
Eu ₃ Ag ₂ Sn ₂ Se ₈	14.849(2)			$I\bar{4}3d$
Pd ₇ Sn ₂ Se _{9.85}	7.297(2)		16.314(3)	$P6_3/mmc$
Sr ₄ Sn ₂ Se ₉ (200 K)	11.973(2)	16.120(3)	8.594(2)	$Pbam$
Sr ₄ Sn ₂ Se ₁₀ (200 K)	12.028(2)	16.541(2)	8.611(2)	$P2_12_12$
Sr ₄ Sn ₂ S ₁₀	11.542(2)	15.692(3)	8.300(2)	$Pba2$
Eu ₄ Sn ₂ S ₁₀	11.505(2)	15.560(3)	8.208(2)	$Pba2$
GaNb ₄ S ₈	9.985(2)			$F\bar{4}3m$
GaTa ₄ Se ₈	10.358(2)			$F\bar{4}3m$

Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind vorwiegend geprägt von kovalent gebundenen MX_4 -Tetraedern ($M = \text{Si, Sn, Ti, Ga}$; $X = \text{S, Se}$) oder von Sn_2X_6 -Einheiten. In den ternären A_2MX_4 -Verbindungen liegen isolierte $(MX_4)^{4-}$ -Anionen vor, deren X -Atome die A^{2+} -Kationen in geeigneter Weise koordinieren. Im Falle der quaternären Verbindungen bilden die SnSe_4 -Tetraeder mit den Koordinationspolyedern der Nebengruppenmetalle Kupfer und Silber dreidimensionale Netzwerke, in denen die A -Elemente eingebaut sind.

Die Verbindungen A_2MX_4 sind Varianten des Strontiumthiogermanat-Typs. Eu_2SiS_4 kristallisiert isotyp zu $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$ ($P2_1/m$) in der Sr_2GeS_4 -Struktur, zeigt aber keine Phasenumwandlung in die ferroelektrische, nicht-zentrosymmetrische Phase ($P2_1$). Die Struktur besteht aus annähernd regulären, isolierten SiS_4 -Tetraedern, zwischen denen die Eu^{2+} -Ionen liegen. Diese sind trigonalprismatisch von den S-Atomen koordiniert, über deren Vierecksflächen sich zwei weitere S-Atome (KZ 6 (+2)) befinden.

Eu_2SnS_4 bildet einen neuen Strukturtyp in der Familie der A_2MX_4 -Verbindungen, der durch isolierte, stark verzerrte SnS_4 -Tetraeder und in diesem Fall strukturbestimmende EuS_7 -Polyeder gekennzeichnet ist. Die einfach überkappten trigonalen Prismen um die Eu-Atome (KZ 7) bilden ein dreidimensionales Netzwerk, in dessen Kanälen sich die Sn-Atome befinden.

Sr_2SnS_4 kristallisiert im $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$ -Typ, der sich wiederum aus regulären SnS_4 -Tetraedern aufbaut. In quadratischen Antiprismen erreichen die Sr-Atome teilweise die Koordinationszahl 8. Obwohl die Radienquotienten für Sr_2SnS_4 und Eu_2SnS_4 nahezu gleich sind, werden unterschiedliche Strukturen gebildet. Durch den geringfügig größeren Ionenradius von Sr^{2+} wird eine höhere Koordinationszahl bevorzugt, die in der $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$ -Struktur im Gegensatz zum Eu_2SnS_4 -Typ realisiert werden kann.

In dem Bariumselenotitanat(IV)-Selenid Ba_3TiSe_5 treten neben isolierten TiSe_4 -Tetraedern erstmals auch Se-Atome auf, die nicht an Titan gebunden sind, sondern nur von Ba-Atomen in Form verzerrter Oktaeder koordiniert werden. Diese SeBa_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Dreiecksflächen miteinander verknüpft und bilden ${}^\infty[\text{SeBa}_{6/2}]^{4+}$ -Ketten.

Die quaternären Selenostannate $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ kristallisieren isotyp zu $\text{SrCu}_2\text{GeSe}_4$ mit tetraedrisch koordinierten Sn- und Cu-Atomen. Die SnSe_4 -Tetraeder sind isoliert voneinander, während die verzerrten CuSe_4 -Tetraeder über Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind. Die Kantenverknüpfung führt zu Cu_2Se_6 -Einheiten mit kurzen Cu–Cu-Abständen. Die Erdalkalimetallatome sind achtfach von Selen in Form eines quadratischen Antiprismas umgeben.

Die SnSe_4 -Tetraeder der Silberverbindungen $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$, $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ und sind mit den Koordinationspolyedern um das Silber verknüpft sind. In den stark verzerrten AgSe_4 -Tetraedern mit je zwei längeren und zwei kürzeren Ag–Se-Abständen und Se–Ag–Se-Winkeln bis zu 170° ist eher eine Zweifach- als eine Tetraederkoordination des Silbers realisiert.

Das Konzept der mit Metallatomen aufgefüllten Tetraederpackungen ermöglicht es, die recht komplexen Strukturen der Thio- und Selenostannate als Varianten einfacher binärer Strukturen wie Ni_2In , Li_3Bi und anti-CaF_2 zu verstehen. So bilden die SnX_4 -Tetraeder in Sr_2SnS_4 , $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$

und $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$ das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Anordnung. Im Falle von Eu_2SiS_4 und $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$ bilden die MX_4 -Tetraeder das Motiv einer kubisch-dichtesten Packung, wohingegen bei $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$ und $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$ das Motiv der hexagonal-dichtesten Packung beobachtet wird. Das Konzept versagt bei Eu_2SnS_4 , in dem die SnS_4 -Tetraeder stark verzerrt sind und die EuS_7 -Polyeder strukturbestimmend werden.

Das erste ternäre Palladium-Zinn-Selenid $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9+x}$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit Palladium in oktaedrischer und quadratisch-planarer Koordination durch Se-Atome. Zinn ist trigonal antiprismatisch von drei Pd- und drei Se-Atomen umgeben. Das Zentrum von Se_{12} -Antikuboktaedern, über deren Rechteckflächen die quadratisch-planar koordinierten Pd-Atome liegen, ist nur teilweise mit Se-Atomen besetzt. Dies führt zu einer Phasenbreite von $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9,5}$ bis $\text{Pd}_7\text{Sn}_2\text{Se}_{9,85}$. Die Verbindungen sind gute metallische Leiter.

$\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_9$, $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{Se}_{10}$, $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ enthalten SnX_4 -Tetraeder, Sn_2X_6 -Einheiten sowie X_2 - oder X_3 -Gruppen. Die Sn_2X_6 -Einheiten weisen eine ungewöhnliche Geometrie auf, indem die axialen $\text{X}_a\text{-Sn-X}_a$ -Bindungswinkel mit bis zu 165° extrem aufgeweitet sind. Obwohl sich mit zwei zusätzlichen, allerdings wesentlich längeren $\text{Sn}\cdots\text{X}$ Kontakten eine pseudooktaedrische Koordination andeutet, ist dies ebenso wenig als Ursache für die ungewöhnliche Geometrie anzusehen, wie das Vorliegen von niedervalentem Zinn, für das es keine experimentellen Beweise gibt. Der Grund für die extrem großen Winkel der $\text{Sn}_2\text{X}_6^{4-}$ -Einheiten ist sehr wahrscheinlich auf die Packung der $\text{Sn}_2\text{X}_6^{4-}$ -Einheiten mit den A^{2+} -Kationen und damit auf optimierte elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen.

Die Kristallstrukturen der halbleitenden Metall-Clusterverbindungen GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 , die unter Druck supraleitend werden, wurden an Einkristallen bei Normaldruck bestimmt. Im Fall von GaTa_4Se_8 erfolgte die Einkristallbestimmung zusätzlich unter Druck bis zu 14.5 GPa. GaNb_4S_8 , GaNb_4Se_8 und GaTa_4Se_8 kristallisieren in der GaMo_4S_8 -Struktur, die als verzerrte Variante des Spinell-Typs beschreibbar ist. Die Verbindungen sind Mott-Hubbard Isolatoren mit kleinen Energielücken, deren korrelierte Einheiten aus tetraedrischen Metallclustern bestehen. Ihre elektrische Leitfähigkeit basiert auf einem „Hopping“-Mechanismus lokalisierter, ungepaarter Elektronen ($S = 1/2$) zwischen den recht weit entfernten Nb_4 - oder Ta_4 -Einheiten. Anomalien in der magnetischen Suszeptibilität und der elektrischen Leitfähigkeit lassen eine strukturelle Verzerrung vermuten, die jedoch röntgenographisch nicht belegbar war.

Unter Hochdruckbedingungen werden die Verbindungen ab etwa 10 GPa supraleitend mit Sprungtemperaturen von 8.1 K. Einkristallstrukturbestimmungen von GaTa_4Se_8 bei Drücken bis 14.5 GPa belegen, dass die Verzerrung der TaSe_6 -Oktaeder mit dem Druck stark abnimmt. Mit den Bindungs-

längen ändert sich das Phononenspektrum. Hochdruck-Raman-Spektren zeigen, dass das Verschwinden einer Gitterschwingung („soft mode“) ab einem Druck von ~ 10 GPa auftritt, bei dem auch die Supraleitung einsetzt. Die strukturelle Änderung und das daraus entstehende „soft mode“ Phonon wird als mögliche notwendige Voraussetzung für die Supraleitung in Verbindungen mit GaMo_4S_8 -Struktur interpretiert.

9 Pulverdiffraktogramme

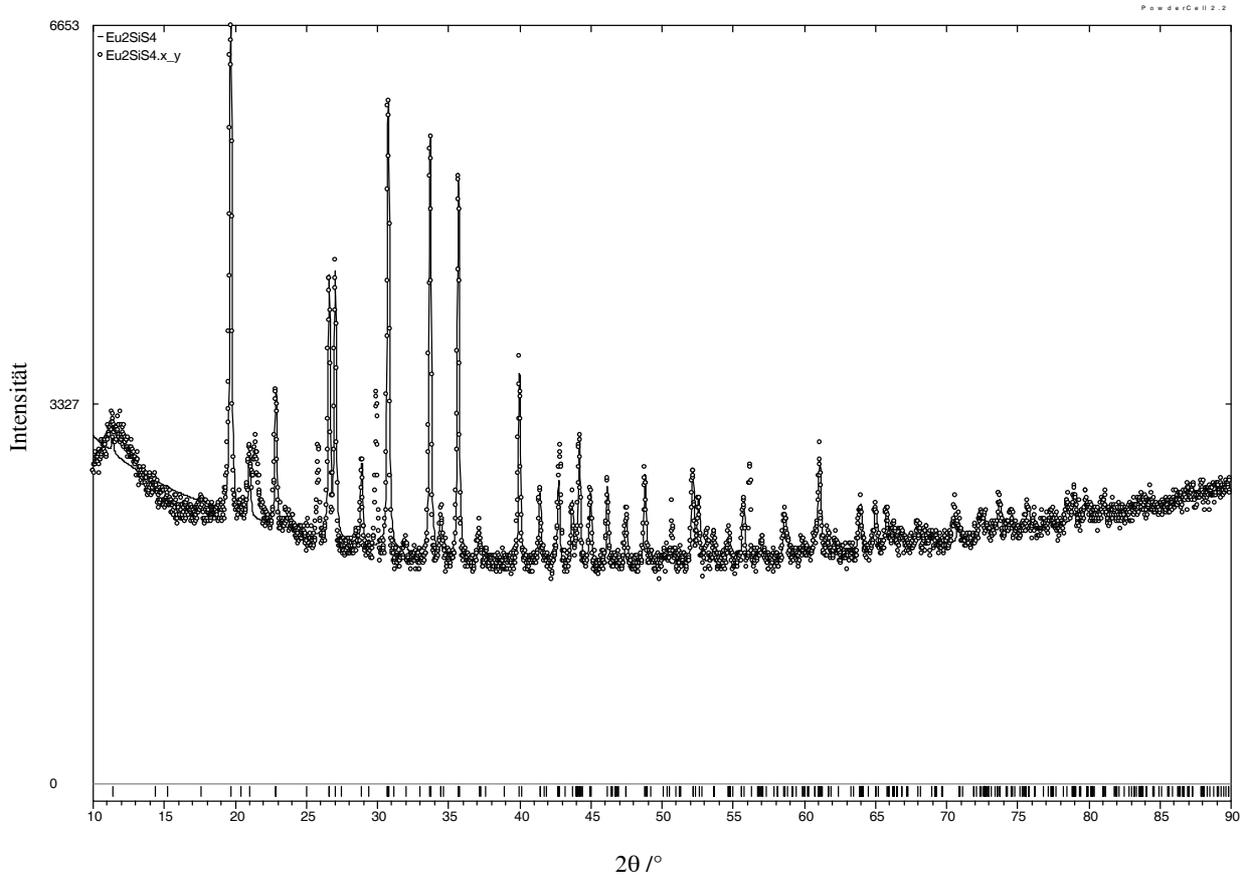


Abbildung 9-1: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von Eu_2SiS_4

Tabelle 9-1: Pulverdiffraktogramm von Eu_2SiS_4 .

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
1	1	0	100	100	4.506	4.509	-1	3	2	37	6	1.912	1.912
-1	0	2	52	13	3.888	3.885	-2	1	4	42	11	1.864	1.863
-1	1	2	67	30	3.343	3.346	-2	3	1	31	2	1.817	1.817
0	2	0	69	53	3.296	3.294	-3	2	1	32	2	1.809	1.809
-2	0	1	32	< 1	3.237	3.237	-2	3	2	41	11	1.752	1.750
2	0	0	43	19	3.087	3.092	0	4	0	38	13	1.647	1.647
-2	1	1	90	8	2.903	2.905	0	4	1	33	< 1	1.612	1.612
-2	1	2	85	39	2.657	2.652	-4	1	3	45	< 1	1.515	1.515
0	0	3	37	2	2.600	2.601	-2	3	4	38	5	1.455	1.455
-1	2	2	80	32	2.515	2.513	1	4	2	37	6	1.434	1.434
0	1	3	35	1	2.418	2.419	4	1	1	34	3	1.401	1.402
2	2	0	56	40	2.253	2.255	3	1	3	33	5	1.386	1.385
-2	2	2	39	9	2.177	2.176	-1	5	1	38	< 1	1.285	1.285
1	3	0	39	13	2.069	2.070	-2	2	6	37	3	1.255	1.255

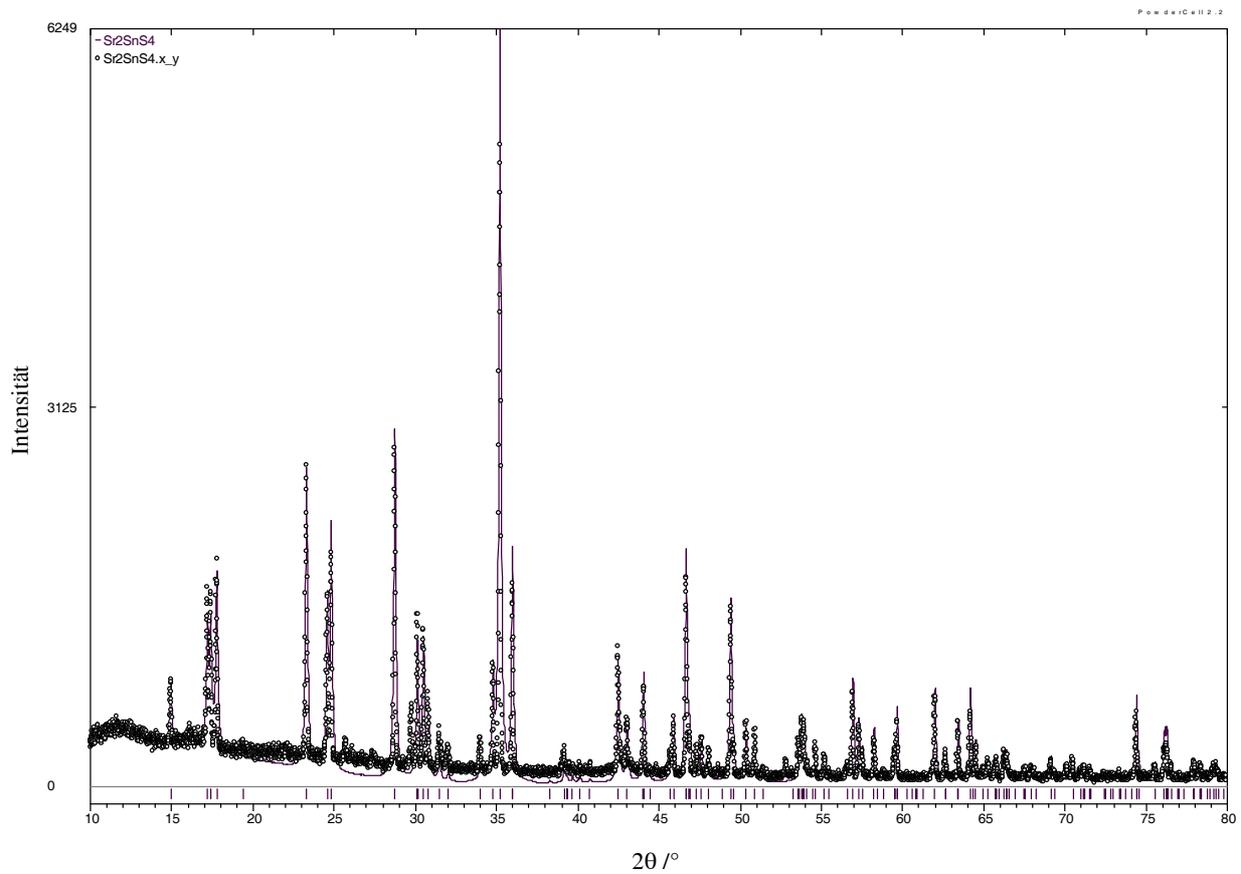


Abbildung 9-2: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von Sr_2SnS_4

Tabelle 9-2: Pulverdiffraktogramm von Sr_2SnS_4 .

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
0	1	1	17	9	5.924	5.926	2	1	3	22	16	2.126	2.126
0	2	0	31	16	5.156	5.155	0	4	2	11	7	2.101	2.100
1	1	1	30	16	5.092	5.095	4	0	2	16	14	2.054	2.054
2	0	0	35	24	4.986	4.988	0	3	3	11	8	1.975	1.975
2	1	1	50	41	3.814	3.916	4	3	1	33	23	1.944	1.944
0	0	2	30	22	3.619	3.621	2	5	1	28	24	1.843	1.843
2	2	0	36	32	3.581	3.585	0	0	4	10	7	1.810	1.811
0	3	1	53	47	3.104	3.105	3	5	1	10	6	1.702	1.703
1	3	1	27	14	2.964	2.966	2	2	4	15	13	1.616	1.616
2	0	2	25	18	2.928	2.931	4	3	3	10	9	1.549	1.549
3	1	1	15	8	2.899	2.900	2	5	3	14	13	1.496	1.496
0	4	0	19	13	2.577	2.577	4	0	4	10	7	1.466	1.465
2	2	2	100	100	2.546	2.548	6	2	2	12	12	1.450	1.450
4	0	0	32	31	2.494	2.494	6	5	1	11	8	1.274	1.274

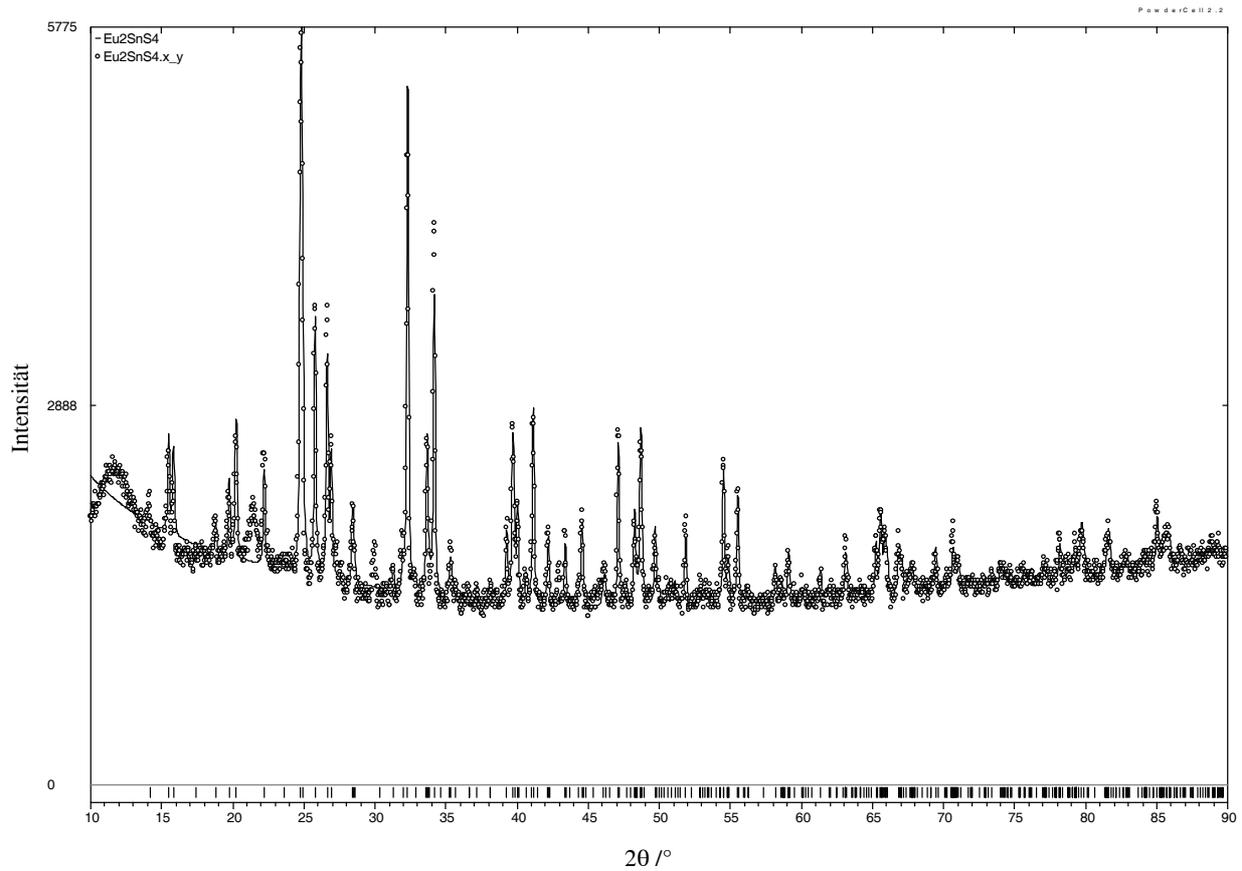


Abbildung 9-3: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von Eu_2SnS_4

Tabelle 9-3: Pulverdiffraktogramm von Eu_2SnS_4 .

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
1	0	1	39	2	6.239	6.248	3	2	1	46	28	2.659	2.657
0	1	1	44	21	5.731	5.731	4	0	1	75	59	2.622	2.622
2	0	0	40	19	5.602	5.593	2	0	3	36	13	2.290	2.291
2	1	0	36	6	4.715	4.715	3	2	2	48	30	2.266	2.268
2	0	1	39	16	4.501	4.491	4	2	1	38	18	2.250	2.250
0	2	0	46	29	4.383	4.383	0	4	0	49	39	2.190	2.192
2	1	1	44	20	3.997	3.997	2	2	3	37	17	2.030	2.030
1	2	1	100	86	3.586	3.588	5	2	1	47	33	1.925	1.926
2	2	0	64	51	3.448	3.450	1	4	2	46	19	1.867	1.867
3	0	1	64	13	3.341	3.342	4	4	1	43	29	1.681	1.681
1	1	2	46	24	3.304	3.306	2	2	4	39	23	1.654	1.653
2	2	1	37	14	3.133	3.137	7	0	2	33	8	1.471	1.471
4	0	0	34	3	2.799	2.797	4	4	3	37	14	1.422	1.422
1	2	2	84	100	2.769	2.768	8	2	0	35	6	1.332	1.332

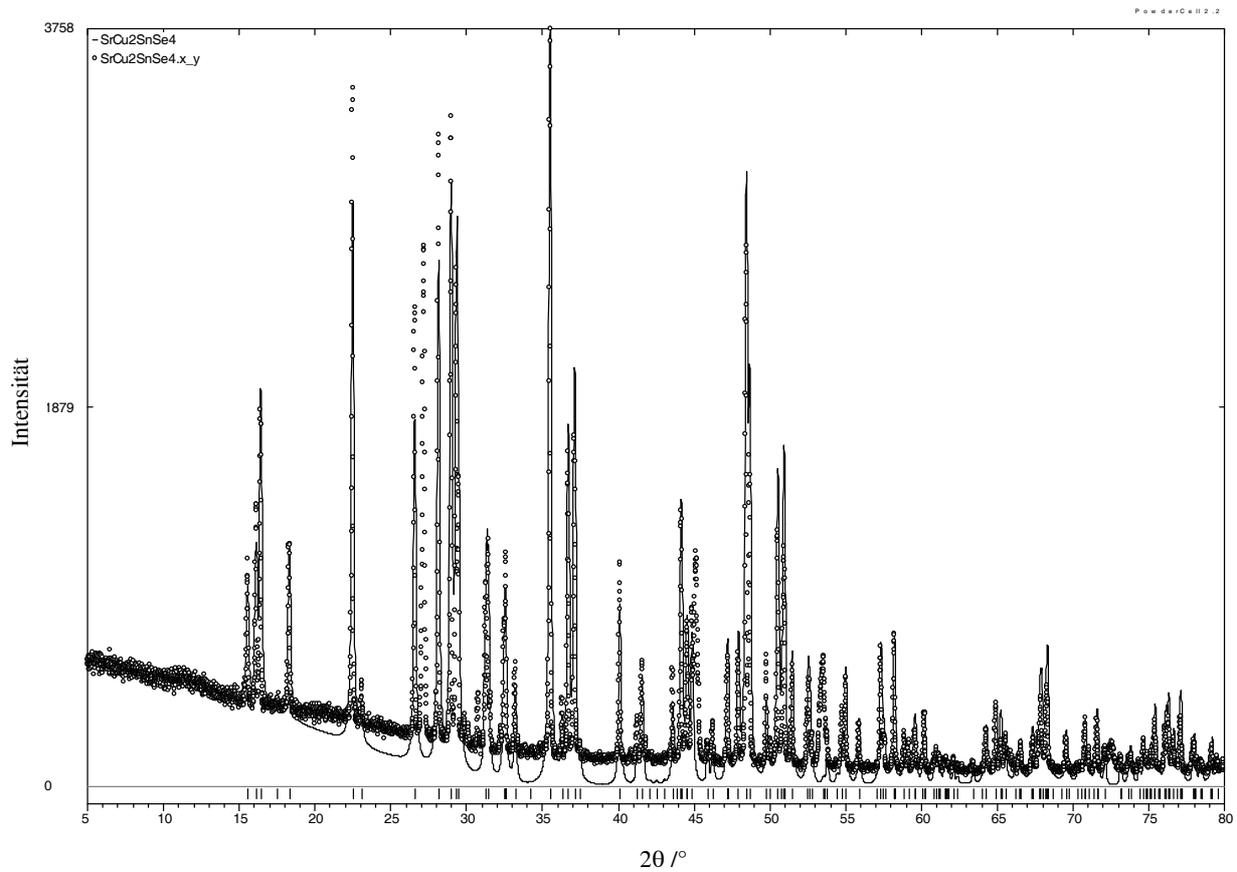


Abbildung 9-4: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$

Tabelle 9-4: Pulverdiffraktogramm von $\text{SrCu}_2\text{SnSe}_4$.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
0	1	1	25	17	5.695	5.689	2	4	0	56	53	2.418	2.419
2	0	0	28	22	5.497	5.490	3	2	2	28	24	2.246	2.246
0	2	0	46	47	5.403	5.390	3	4	0	18	14	2.170	2.170
1	2	0	31	25	4.842	4.838	5	1	1	34	35	2.048	2.049
2	1	1	92	77	3.953	3.951	2	1	3	24	13	2.032	2.031
0	0	2	55	47	3.350	3.349	1	5	1	35	19	2.017	2.017
0	3	1	83	69	3.167	3.166	0	3	3	20	18	1.896	1.896
3	1	1	78	77	3.078	3.078	3	1	3	72	74	1.877	1.877
1	3	1	74	60	3.041	3.042	1	3	3	42	46	1.869	1.869
2	0	2	30	18	2.858	2.859	5	3	1	39	39	1.804	1.805
0	2	2	38	28	2.844	2.845	3	5	1	41	31	1.791	1.790
4	0	0	33	14	2.749	2.745	4	1	3	32	1	1.710	1.710
2	2	2	100	100	2.526	2.526	4	4	2	15	15	1.667	1.668
4	2	0	44	45	2.446	2.446	0	6	2	22	19	1.583	1.583

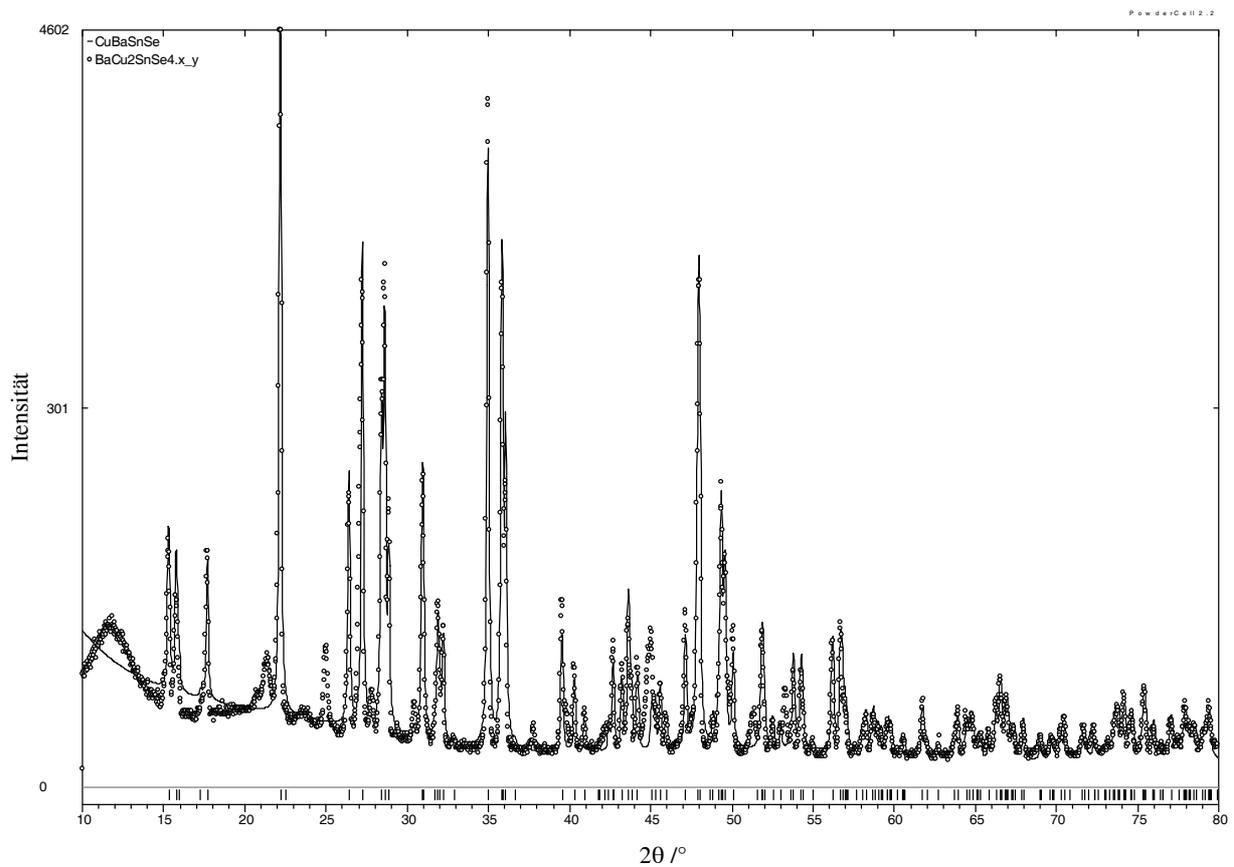


Abbildung 9-5: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$

Tabelle 9-5: Pulverdiffraktogramm von $\text{BaCu}_2\text{SnSe}_4$.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
0	1	1	30	25	5.781	5.778	4	2	0	37	41	2.489	2.488
0	2	0	23	21	5.622	5.608	3	2	2	23	16	2.277	2.277
1	2	0	29	21	5.003	5.006	5	1	1	21	21	2.073	2.073
2	1	1	100	100	4.005	4.003	2	4	2	19	6	2.012	2.009
0	0	2	36	36	3.386	3.370	0	3	3	22	16	1.926	1.926
0	3	1	62	68	3.273	3.270	3	1	3	62	54	1.894	1.893
1	3	1	50	41	3.135	3.136	3	5	1	37	20	1.845	1.845
3	1	1	64	54	3.117	3.117	5	3	1	28	25	1.837	1.837
3	2	0	35	23	3.092	3.089	2	3	3	20	13	1.820	1.819
0	2	2	38	24	2.886	2.889	0	6	2	18	17	1.635	1.635
0	4	0	23	12	2.801	2.804	6	0	2	20	17	1.622	1.622
4	0	0	20	14	2.777	2.776	2	7	1	11	8	1.501	1.501
2	2	2	84	83	2.562	2.563	6	4	2	14	11	1.403	1.404
2	4	0	62	58	2.502	2.503	3	1	5	12	8	1.259	1.259

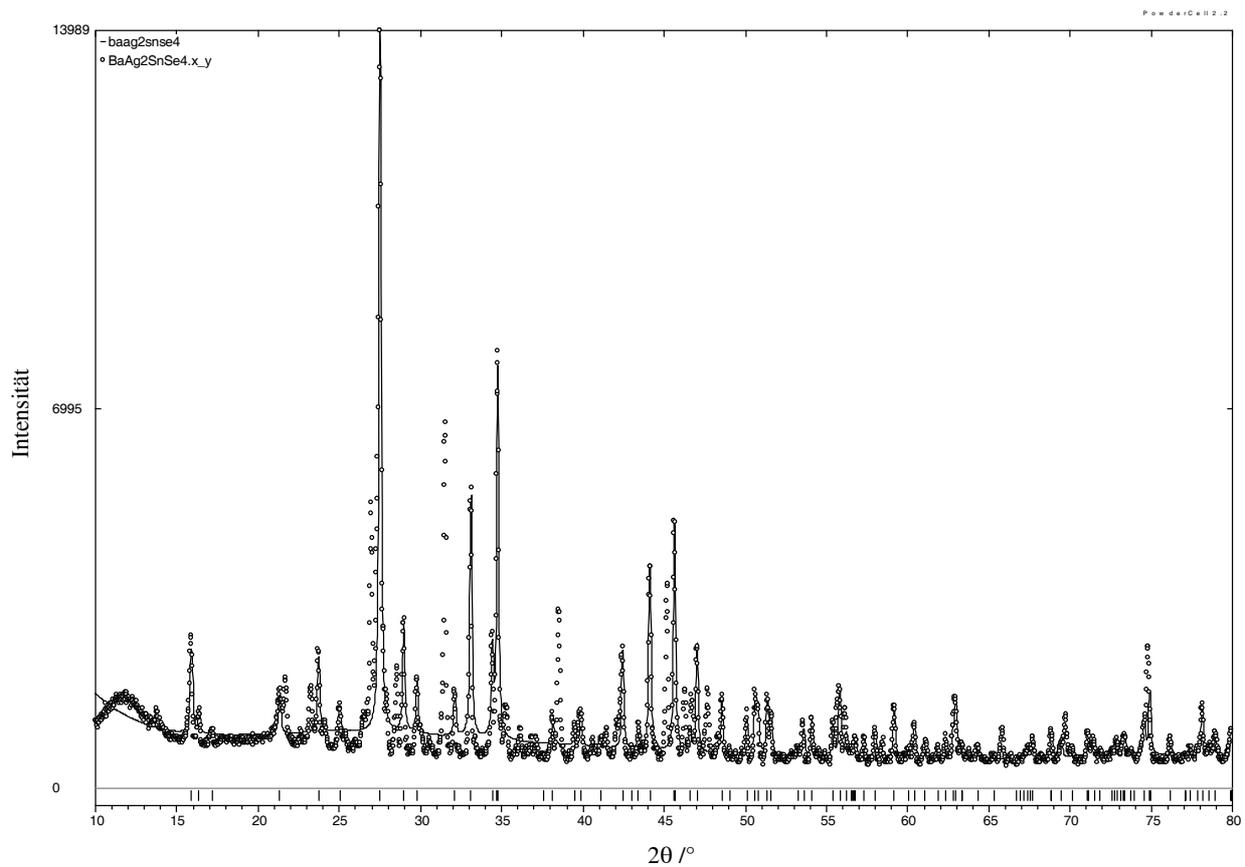


Abbildung 9-6: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$

Tabelle 9-6: Pulverdiffraktogramm von $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
0	1	1	19	13	5.573	5.570	1	2	3	18	9	2.128	2.128
1	0	1	10	2	5.410	5.407	1	3	2	28	27	2.049	2.081
0	0	2	13	2	4.160	4.164	3	1	2	33	26	1.986	1.986
0	2	0	17	9	3.748	3.746	1	1	4	18	12	1.930	1.931
2	0	0	11	6	3.551	3.555	0	4	0	12	7	1.871	1.873
1	1	2	100	100	3.240	3.240	0	2	4	10	6	1.819	1.820
1	2	1	21	18	3.077	3.079	3	0	3	12	7	1.803	1.802
2	1	1	14	8	2.995	2.997	2	0	4	10	6	1.798	1.796
0	2	2	12	7	2.785	2.785	4	0	0	12	7	1.777	1.778
2	0	2	38	7	2.703	2.704	2	3	3	13	12	1.647	1.648
0	1	3	20	12	2.603	2.603	4	0	2	10	< 1	1.636	1.635
2	2	0	55	56	2.579	2.579	1	3	4	10	4	1.560	1.560
1	3	0	10	< 1	2.359	2.356	0	5	1	11	1	1.476	1.475
3	1	0	10	< 1	2.263	2.260	2	2	6	11	9	1.222	1.222

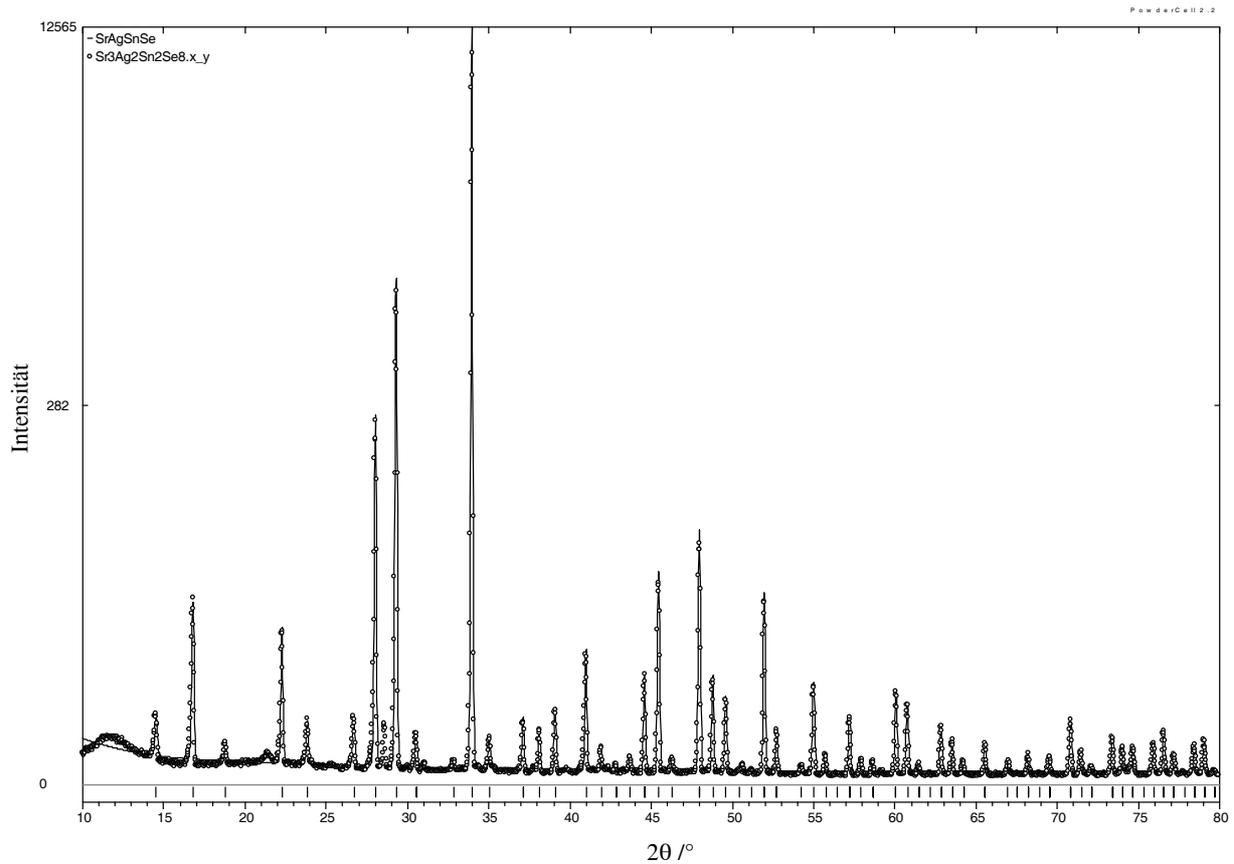


Abbildung 9-7: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$

Tabelle 9-7: Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
2	1	1	10	6	6.103	6.092	6	3	1	18	11	2.200	2.200
2	2	0	26	18	5.274	5.276	6	3	3	15	3	2.030	2.031
3	1	0	6	3	4.713	4.718	6	4	2	28	18	1.994	1.994
3	2	1	21	14	3.988	3.988	7	3	2	33	17	1.895	1.895
4	0	0	9	4	3.727	3.730	8	0	0	14	13	1.866	1.865
4	2	0	9	5	3.337	3.336	7	4	1	12	7	1.837	1.837
3	3	2	50	37	3.180	3.181	8	2	2	25	14	1.758	1.758
4	2	2	68	52	3.047	3.046	7	5	0	8	3	1.734	1.735
4	3	1	7	3	2.926	2.926	8	4	0	14	13	1.668	1.668
4	4	0	100	100	2.636	2.638	9	2	1	9	5	1.609	1.609
5	3	0	7	2	2.559	2.559	7	6	3	13	9	1.539	1.539
5	3	2	9	4	2.421	2.421	8	4	4	11	12	1.523	1.523
6	2	0	8	4	2.359	2.359	7	7	2	8	4	1.478	1.477
5	4	1	10	6	2.303	2.302	11	2	1	9	4	1.329	1.329

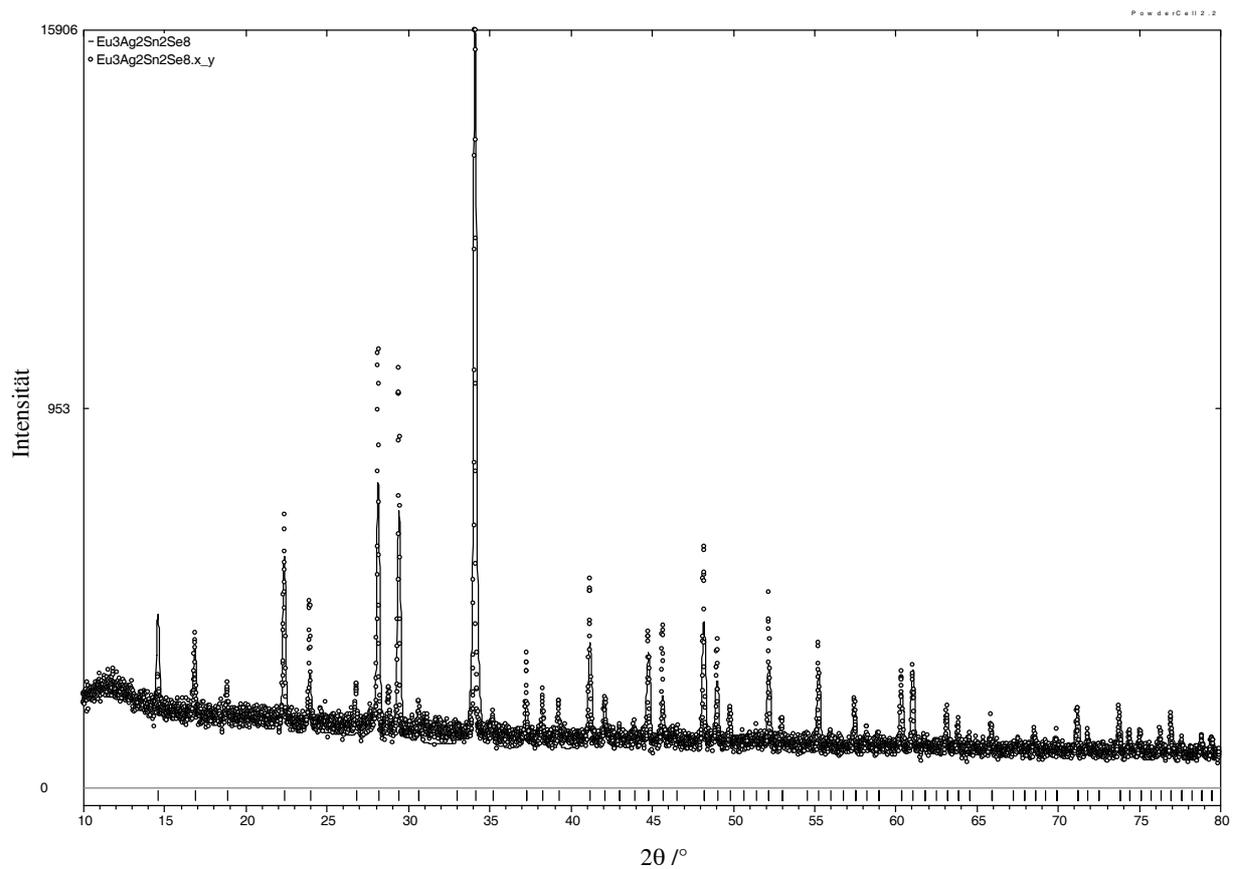


Abbildung 9-8: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$

Tabelle 9-8: Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}_3\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{Se}_8$.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
2	2	0	16	10	5.242	5.240	6	4	2	22	8	1.980	1.981
3	2	1	30	25	3.962	3.961	7	3	2	31	14	1.882	1.882
4	0	0	20	8	3.704	3.705	8	0	0	20	10	1.854	1.853
4	2	0	12	1	3.314	3.314	8	2	2	22	10	1.747	1.747
3	3	2	49	36	3.159	3.160	8	4	0	19	13	1.657	1.657
4	2	2	49	33	3.024	3.025	7	6	1	13	4	1.598	1.598
5	1	0	12	1	2.908	2.907	7	6	3	17	10	1.528	1.529
4	4	0	100	100	2.618	2.620	8	4	4	18	15	1.513	1.513
5	3	2	16	5	2.403	2.404	7	7	2	14	6	1.468	1.468
6	2	0	12	3	2.342	2.344	7	6	5	13	3	1.413	1.413
5	4	1	12	1	2.286	2.287	11	2	1	14	5	1.320	1.320
6	3	1	34	16	2.185	2.185	11	3	2	14	4	1.281	1.280
4	4	4	13	6	2.138	2.139	8	7	5	14	1	1.262	1.262
7	2	1	20	10	2.016	2.017	8	8	4	15	6	1.235	1.235

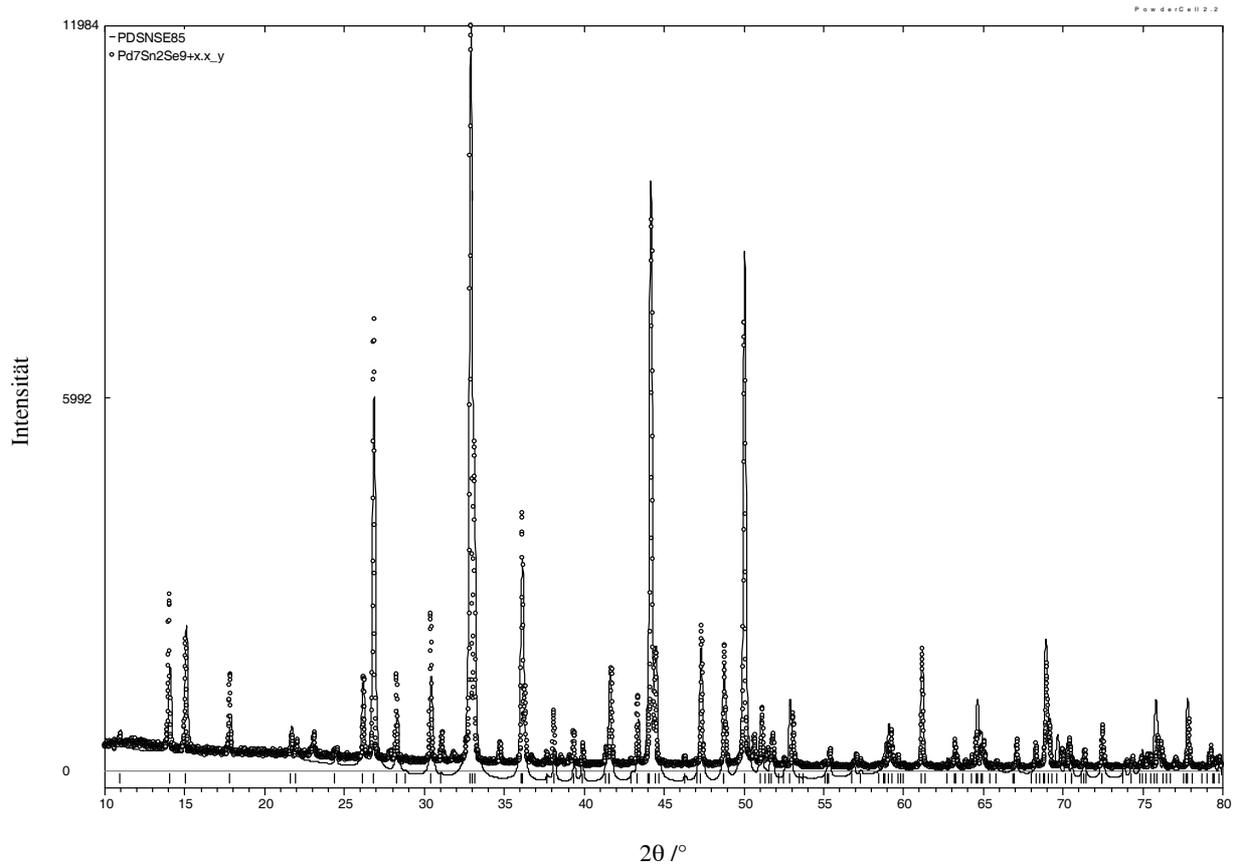


Abbildung 9-9: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von Pd₇Sn₂Se_{9+x}

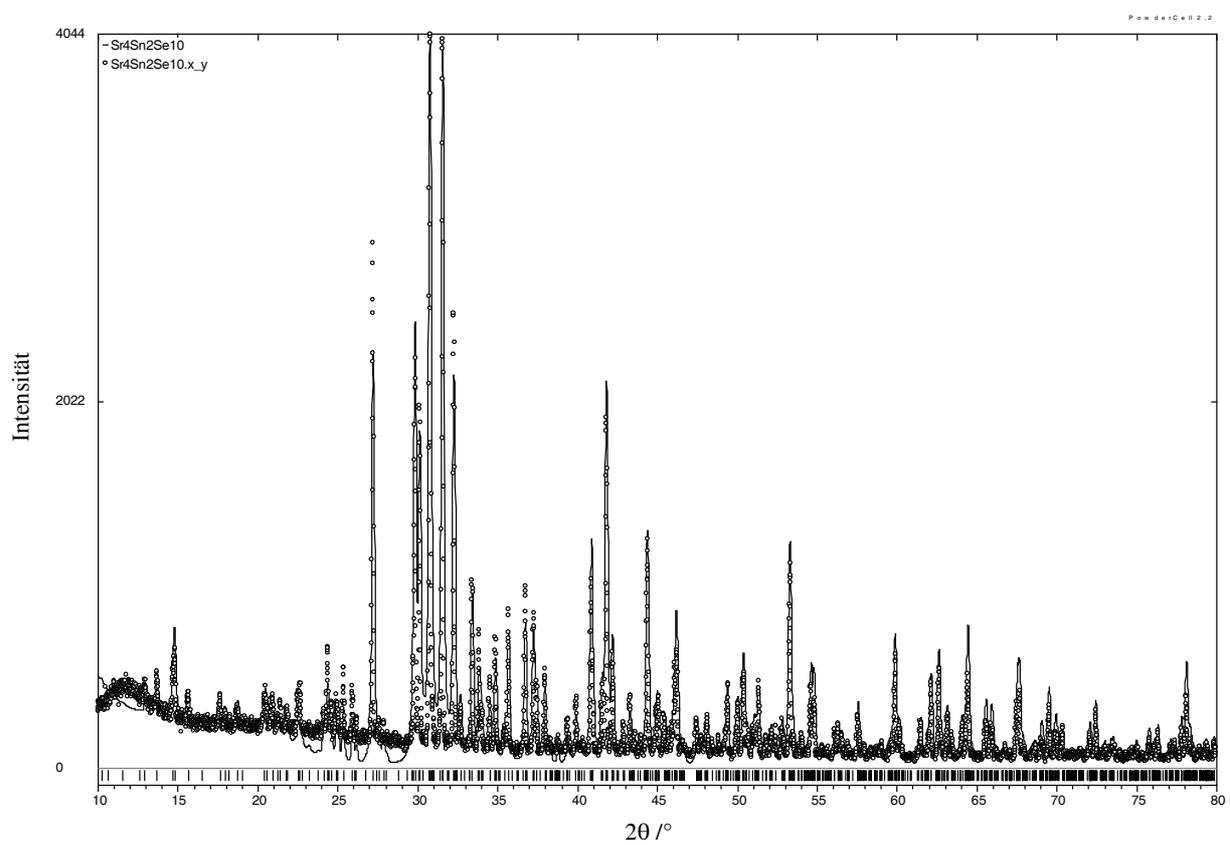


Abbildung 9-10: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von Sr₄Sn₂Se₁₀

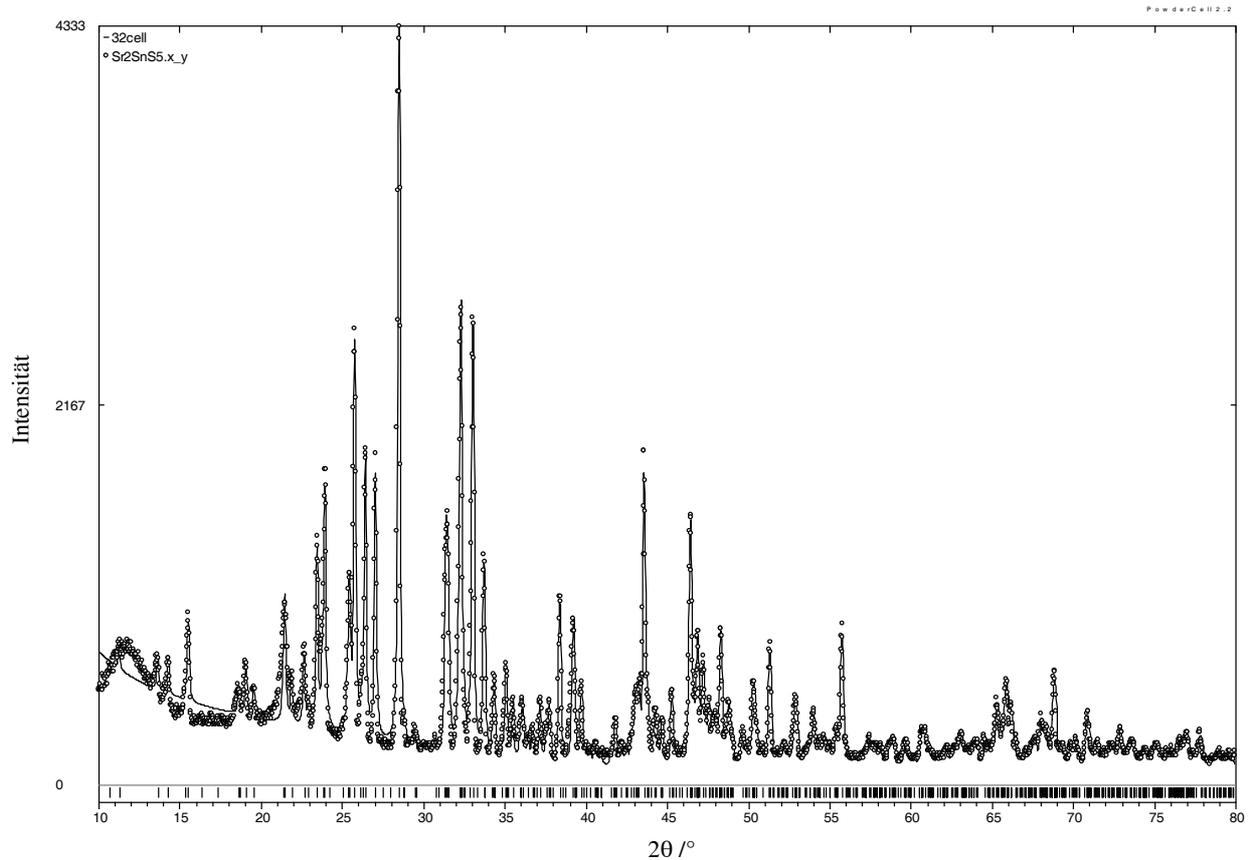


Abbildung 9-11: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$

Tabelle 9-9: Pulverdiffraktogramm von $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
1	2	0	15	6	6.489	6.491	4	1	0	36	7	2.839	2.840
1	1	1	16	10	6.187	6.194	1	4	2	62	77	2.769	2.768
0	2	1	22	20	5.710	5.703	4	2	0	61	70	2.710	2.710
2	2	0	16	8	4.653	4.651	3	2	2	30	24	2.654	2.656
1	3	1	24	7	4.129	4.133	4	1	2	25	20	2.342	2.344
1	0	2	18	5	3.913	3.906	2	5	2	22	20	2.295	2.297
1	1	2	32	28	3.787	3.790	0	0	4	43	47	2.075	2.075
1	4	0	41	39	3.712	3.716	5	2	2	35	32	1.955	1.955
1	2	2	28	20	3.498	3.497	1	8	0	20	2	1.936	1.934
3	2	0	59	56	3.454	3.456	6	0	0	17	10	1.925	1.825
2	0	2	44	36	3.372	3.370	5	3	2	20	17	1.883	1.883
2	1	2	43	39	3.296	3.295	3	2	4	19	17	1.779	1.779
1	3	2	100	100	3.133	3.130	4	2	4	21	21	1.648	1.648
0	4	2	31	20	2.851	2.852	6	3	4	15	2	1.363	1.363

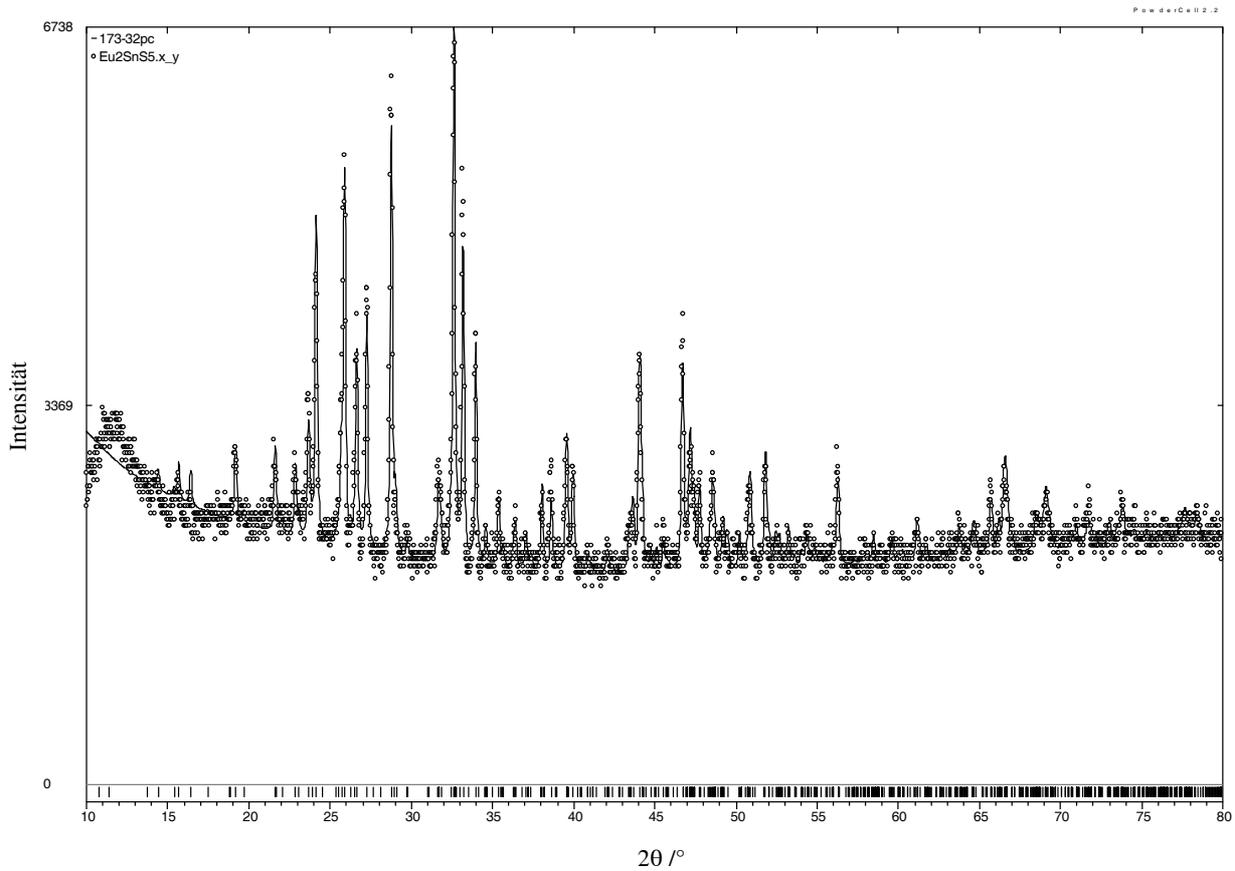


Abbildung 9-12: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$

Tabelle 9-10: Pulverdiffraktogramm von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$.

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}	h	k	l	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}	d_{calc}
2	2	0	46	17	4.629	4.623	2	5	2	46	21	2.275	2.279
0	0	2	46	16	4.106	4.107	4	2	2	43	19	2.255	2.254
1	3	1	42	4	4.101	4.096	0	0	4	58	39	2.053	2.054
0	4	0	45	15	3.888	3.888	5	2	2	63	35	1.942	1.943
1	1	2	53	24	3.756	3.754	4	6	0	45	25	1.925	1.925
1	4	0	69	69	3.683	3.683	3	7	0	46	< 1	1.923	1.922
3	2	0	85	77	3.440	3.438	3	6	2	41	10	1.902	1.903
2	0	2	63	40	3.343	3.342	4	6	1	45	< 1	1.873	1.874
2	1	2	67	49	3.268	3.267	5	3	2	41	16	1.871	1.871
1	3	2	96	86	3.102	3.100	1	4	4	46	19	1.795	1.794
1	4	2	100	100	2.741	2.742	3	2	4	43	25	1.762	1.763
4	2	0	83	61	2.695	2.696	4	2	2	46	19	1.634	1.634
3	2	2	61	43	2.636	2.636	7	4	2	41	16	1.420	1.420
4	1	2	44	14	2.328	2.329	4	6	4	43	24	1.404	1.404

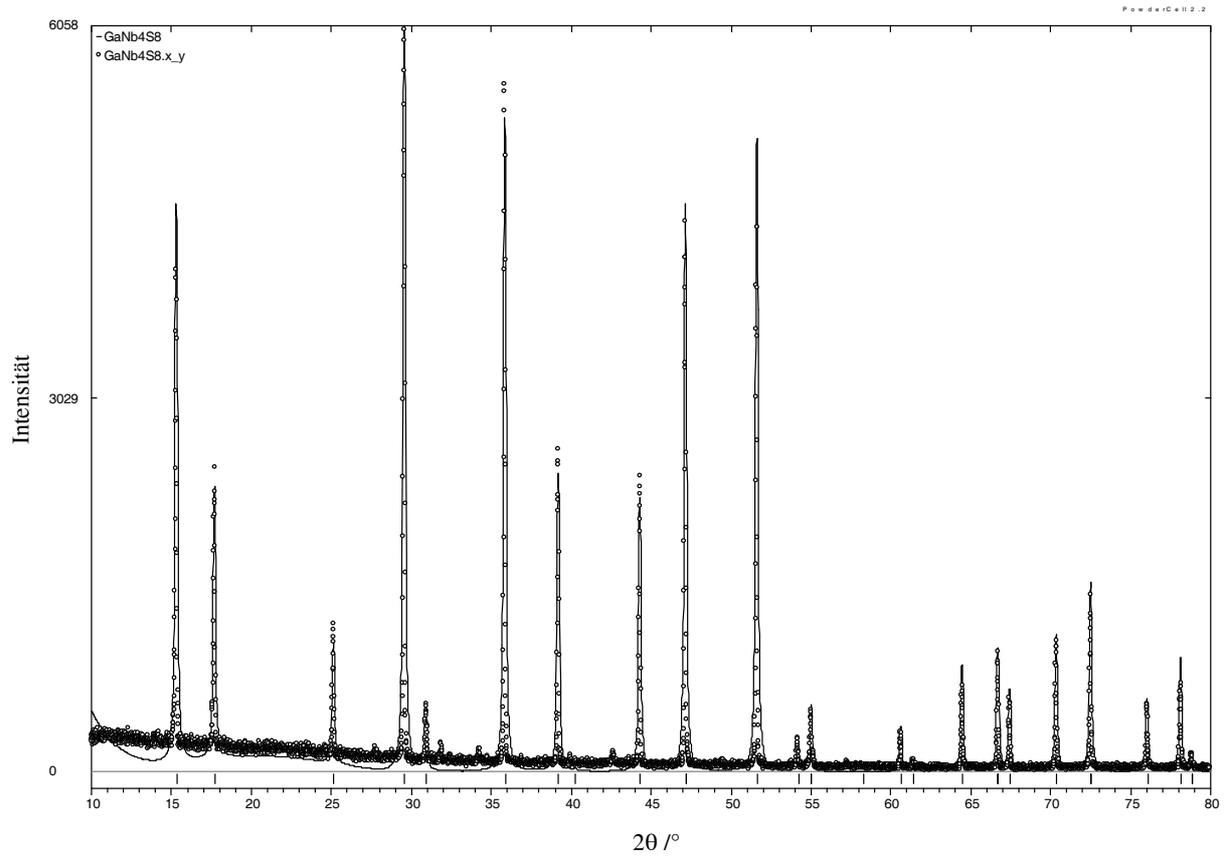


Abbildung 9-13: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von GaNb₄S₈

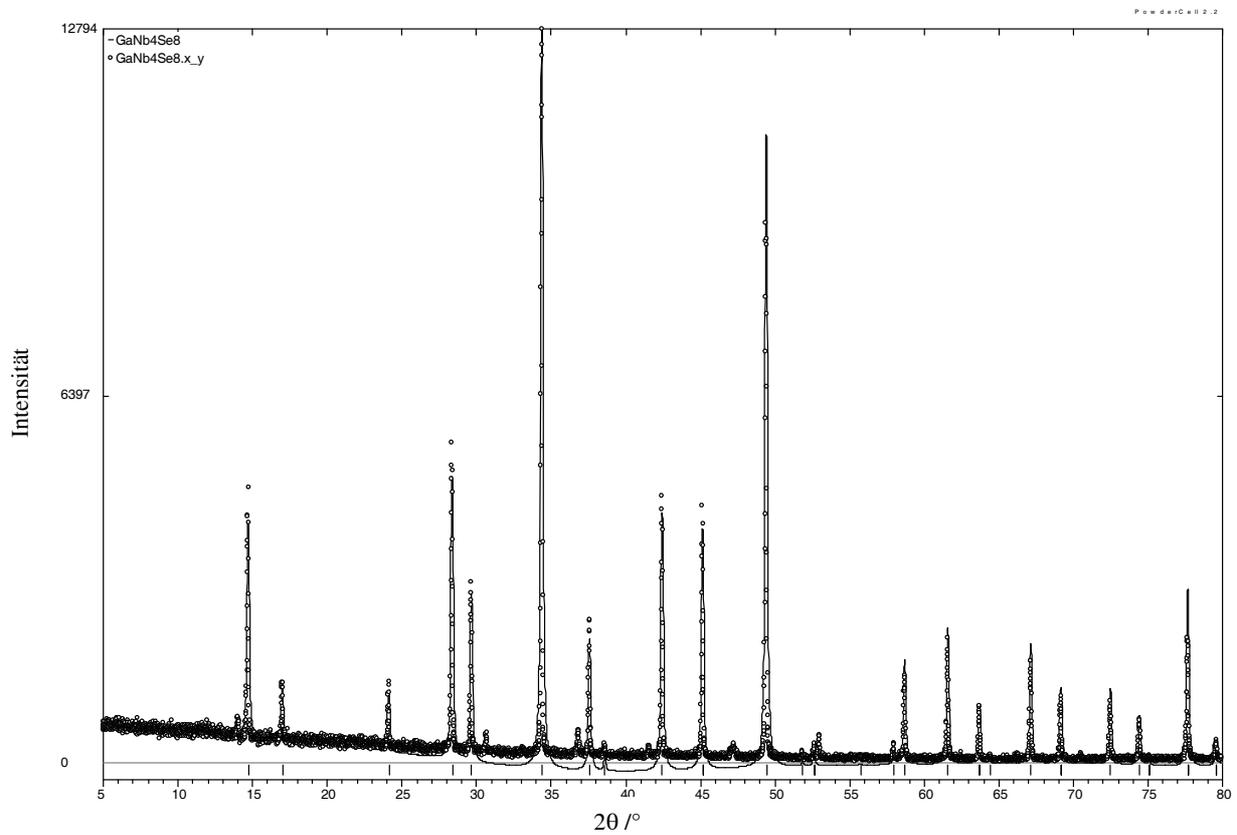


Abbildung 9-14: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von GaNb₄Se₈

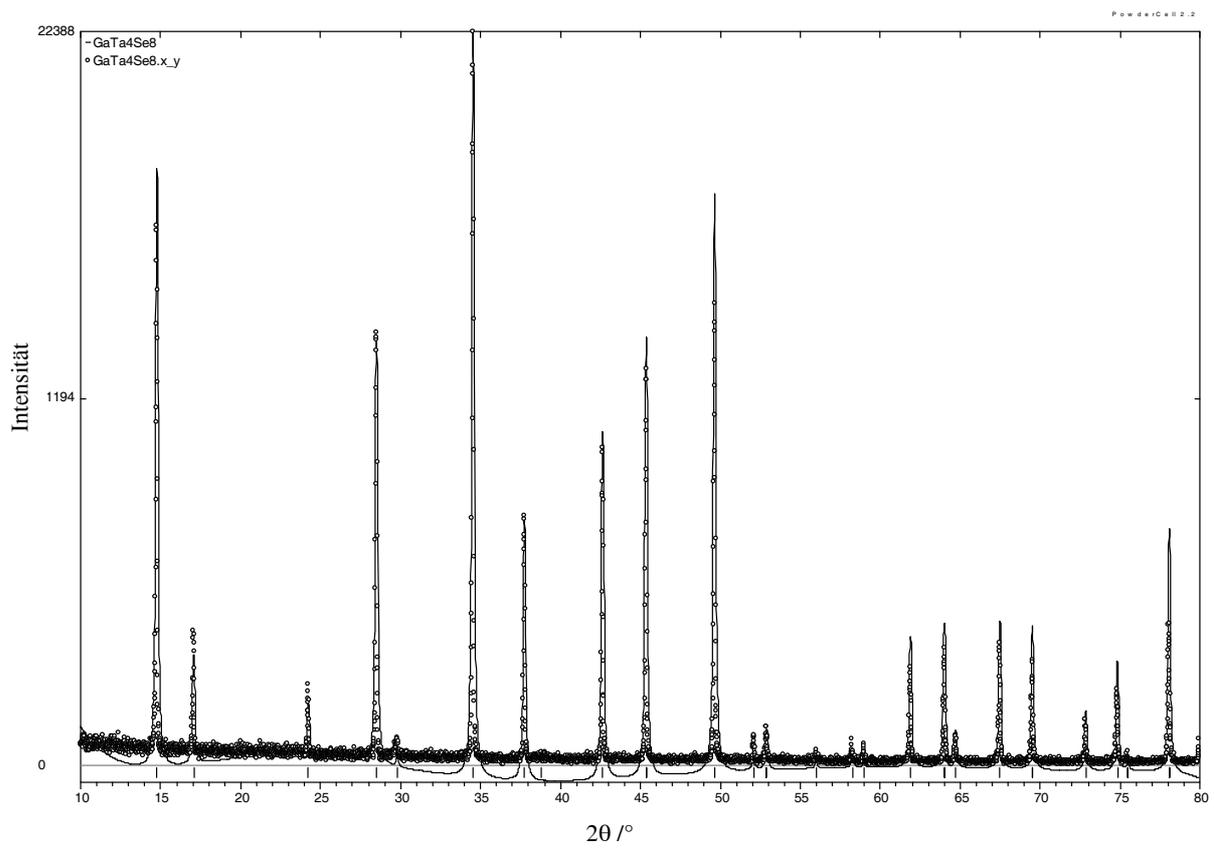


Abbildung 9-15: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm von GaTa₄Se₈

10 Literaturverzeichnis

- [1] G. Rocktäschel, W. Ritter, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1964**, 19b, 958.
- [2] J. Olivier-Fourcade, J.C. Dumas, M. Ribes, E. Philippot, *J. Solid State Chem.* **1978**, 23, 155.
- [3] S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 265.
- [4] J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1561.
- [5] D. Johrendt, *Acta Crystallogr.* **2002**, E58, i52.
- [6] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 113, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1983**, 22, 13.
- [7] J. H. Liao, C. Varotsis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2453.
- [8] K. Susa, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 75.
- [9] J.-C. Jumas, E. Philippot, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **1975**, 14, 319.
- [10] J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* **1974**, 11, 13.
- [11] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 303.
- [12] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 393, 241.
- [13] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 297.
- [14] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 299.
- [15] B. Krebs, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 398, 63.
- [16] W. Mark, O. Lindquist, J. C. Jumas, E. Philippot, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2620.
- [17] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 291.
- [18] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 293.
- [19] S. Yamaoka, B. Okai, *Mater. Res. Bull.* **1970**, 5, 789.
- [20] C.-W. Park, M. A. Pell, J. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4555.
- [21] J. Schlirf, H. J. Deiseroth, C. Reiner, *Z. Kristallogr. Suppl.* 18 **2001**, 130.
- [22] K. O. Klepp, F. Fabian, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 406.
- [23] E. Parthé, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, London **1964**.
- [24] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C. R. Acad. Sc. Paris Serie C* **1975**, 280, 949.
- [25] R. Pocha, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf **1999**.
- [26] H. Brauer, *Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie*, Bd. 1 Enke Verlag **1960**, S. 929.
- [27] X-RED Data Reduction Program, Rev. 1.19, Stoe & Cie GmbH Darmstadt **1999**.
- [28] FACEIT Video System, Stoe & Cie GmbH Darmstadt **1998**.

- [29] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Rev. 1.06, Stoe & Cie GmbH Darmstadt **1999**.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-A program for crystal structure refinement, Universität Göttingen **1997**.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXS-A program for crystal structure solution, Universität Göttingen **1997**.
- [32] R. X. Fischer, E. Tillmanns, *Acta Crystallogr.* **1988**, C44, 775.
- [33] M. Evain, U-FIT, Rev.1.3, Institut des Matériaux de Nantes, Nantes **1992**.
- [34] W. Kraus, G. Nolze, POWDERCELL, Rev. 1.8a, Berlin **1996**.
- [35] WINXPOW Software, Stoe & Cie GmbH Darmstadt **1998**.
- [36] K. Brandenburg, DIAMOND 2.1, Informationssystem für Kristallstrukturen **1999**.
- [37] A. L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* **1979**, 50, 3354.
- [38] D. M. Adams, A. C. Shaw, *J. Physics D, Applied Physics* **1982**, 15, 1609.
- [39] A. Seal, *High Temp. High Press* **1984**, 16, 573.
- [40] A. W. Lawson, T. Y. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **1950**, 21, 815.
- [41] R. M. Hazen, L. W. Finger, *Comparative Crystal Chemistry*, John Wiley & Sons, New York **1982**.
- [42] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **1983**, 55, 65.
- [43] H. Ahsbahs, *Prog. Crystal Growth Charact.* **1987**, 14, 263.
- [44] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 5377.
- [45] R. L. Mills, D. H. Liebenberg, J. C. Bronson, L. C. Schmidt, *Rev. Sci. Instrum.* **1980**, 51, 891.
- [46] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science* **1972**, 194, 284.
- [47] J. D. Barnett, S. Block, G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **1973**, 44, 1.
- [48] H. K. Mao, P. M. Bell, K. J. Dunn, R. M. Chrenko, R. C. DeVries, *Rev. Sci. Instrum.* **1979**, 50, 1002.
- [49] H. K. Mao, P. M. Bell, *Carnegie Inst. Washington Year Book* **1980**, 79, 409.
- [50] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Verlag Stuttgart **1999**, S. 38.
- [51] LEITMESS Vers. 2.5, C. Kranenberg **1998**, Institut für Anorganische und Strukturchemie II, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [52] B. Ni, *Druckinduzierte Supraleitung in den halbleitenden Metall-Clusterverbindungen Ga(Ta,Nb)₄(Se,S)₈*, Mensch und Buch Verlag, Berlin **2002**, Zugl.: Dissertation, Universität zu Köln, **2001**.
- [53] P. W. Bridgman, *J. Appl. Phys.* **1941**, 65, 461.
- [54] OPUS/IR, Vers. 2.0, Fa. BRUKER, Analytische Meßtechnik, Karlsruhe **1984**.
- [55] E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin, *Rev. Chim. Minér.* **1971**, 8, 99.

- [56] G. Bugli, J. Dugué, S. Banier, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 2690.
- [57] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 524, 83.
- [58] P. Wu, J. A. Ibers, *J. Solid. State Chem.* **1993**, 107, 347.
- [59] J. Fabry, T. Breczewski, F. J. Zuniga, A.R. Amiz, *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 946.
- [60] V. Touchard, M. Louer, J.P. Auffredic, D. Louer, *Rev. Chim. Minér.* **1987**, 24, 414.
- [61] V. I. Pakhomov, P. M. Fedorov, *Kristallografiya* **1972**, 17, 942.
- [62] R. Kanno, Y. Takeda, K. Murata, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **1990**, 39, 233.
- [63] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [64] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1968**.
- [65] K. Gesi, *Jpn. J. Appl. Phys., Suppl.* **1985**, 24, 387.
- [66] K. Gesi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1985**, 54, 694.
- [67] H. Mashiyama, H. Kasano, T. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, 60, 45.
- [68] H. W. Zandbergen, G. C. Verschoor, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 1425.
- [69] Y. Vysochanskii, *Ferroelectrics* **1998**, 218, 629.
- [70] M. Tampier, D. Johrendt, *J. Solid State Chem.* **2001**, 158, 343.
- [71] I. Hartenbach, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1327.
- [72] K. O. Klepp, F. Fabian, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1505.
- [73] A. le Blanc, J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **1972**, 274, 786.
- [74] J. Flahaut, P. Laruelle, M. Guittard, S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, C. Lavenant, *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 125.
- [75] M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **1970**, 270, 1873.
- [76] M. Tampier, D. Johrendt, R. Pöttgen, G. Kotzyba, C. Rosenhahn, B. D. Mosel, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 133.
- [77] M. Tampier, *Dissertation*, Universität Düsseldorf **2002**.
- [78] E. E. Havinga, H. Damsa, P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.* **1972**, 29, 169.
- [79] W. H. Beamer, C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.* **1966**, 28, 1581.
- [80] J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel, D. Polder, *Z. Kristallogr.* **1939**, 101, 396.
- [81] P. Wachter, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam, **1979**.
- [82] M. Tampier, D. Johrendt, R. Pöttgen, G. Kotzyba, H. Trill, B. D. Mosel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1243.
- [83] R. Müller, B. D. Mosel, H. Eckert, G. Kotzyba, H. Trill, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **1998**, 137, 174.
- [84] H. A. Höpfe, H. Trill, B. D. Mosel, H. Eckert, G. Kotzyba, R. Pöttgen, W. Schnick, *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 853.

- [85] S. Ichiba, M. Katada, H. Negito, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 2249.
- [86] R. Greatrex, N. N. Greenwood, M. Ribes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 6, 500.
- [87] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 4576.
- [88] K. O. Klepp, G. Eulenberger, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 705.
- [89] K. O. Klepp, *Z. Kristallogr.* **1995**, Suppl. 9, 188.
- [90] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 39.
- [91] K. O. Klepp, D. Gurtner, *J. Alloys Comp.* **1996**, 243, 19.
- [92] J. Huster, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 775.
- [93] M. Saeki, M. Onoda, *Mat. Res. Bull.* **1988**, 23, 1027.
- [94] M. Saeki, M. Onoda, *Mat. Res. Bull.* **1989**, 24, 1337.
- [95] Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi, *Acta Crystallogr.* **1979**, 32, 2464.
- [96] R. A. Gardner, M. Vlasse, A. Wold, *Acta Crystallogr.* **1969**, 25, 781.
- [97] R. A. Gardner, M. Vlasse, A. Wold, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2784.
- [98] B. N. Figgis, M. Gerloch, R. Mason, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 506.
- [99] J. Kohle, T. Petzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 193.
- [100] S. Hopf, *Staatsexamensarbeit*, Universität Düsseldorf **1999**
- [101] C. L. Teske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 67.
- [102] C. L. Teske, O. Vetter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 427, 200.
- [103] C. L. Teske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 445, 193.
- [104] C. L. Teske, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 7.
- [105] C. L. Teske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 460, 163.
- [106] C. L. Teske, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 386.
- [107] C. L. Teske, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 544.
- [108] M. Tampier, D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 312.
- [109] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1935**, 52, 1.
- [110] C. L. Teske, O. Vetter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 426, 281.
- [111] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136.
- [112] J. E. Iglesias, E. K. Pachali, H. Steinfink, *Mater. Res. Bull.* **1972**, 7, 147.
- [113] C. Burschka, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 675.
- [114] H. Schils, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 456, 187.
- [115] W. Bronger, H. Schils, *J. Less-Common Met.* **1982**, 83, 279.
- [116] C. L. Teske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 468, 27.

- [117] S. R. Marder, J. E. Sohn, G. D. Stucky, *Materials for Nonlinear Optics*, ACS Symposium Series 455, American Chemical Society, Washington DC, **1991**.
- [118] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford **1977**.
- [119] F. Boucher, M. Evain, R. Brec, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 247.
- [120] F. Boucher, M. Evain, R. Brec, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 383.
- [121] F. W. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, *Mat. Res. Bull.* **1979**, 14, 241.
- [122] W. Bensch, P. Duerichen, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 97.
- [123] S. Geller, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 713.
- [124] M. A. Pell, Y. V. Mironov, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **1996**, C52, 1331.
- [125] S. Furuseth, K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1965**, 19, 257.
- [126] K. Adouby, C. Perez-Vincente, J. C. Jumas, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 343.
- [127] I. Ijjaali, J.A. Ibers, *Z. Krist. NCS* **2001**, 216, 485.
- [128] H.-G. von Schnering, J.-H. Chang, M. Freiberg, K. Peters, E.-M. Peters, A. Ormeci, L. Schröder, G. Thiele, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 109.
- [129] F. Gronvold, E. Rost, *Acta Crystallogr.* **1957**, 10, 329.
- [130] J. Huster, W. Bronger, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 594.
- [131] W. Bronger, R. Rennau, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 597, 27.
- [132] W. Bronger, B. Bonsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2083.
- [133] K.-W. Kim, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4878.
- [134] K.-W. Kim, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8124.
- [135] X. Chen, K. J. Dilks, X.-Y. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3723.
- [136] D. A. Keszler, P. J. Squattrito, N. E. Brese, J. A. Ibers, S. Maoyu, L. Jiaxi, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3063.
- [137] D. A. Keszler, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1984**, 52, 73.
- [138] T. Matkovic, K. Schubert, *J. Less-Common Met.* **1987**, 59, 57.
- [139] S. Sato, T. Takabatake, M. Ishikawa, *Acta Crystallogr.* **1989**, C45, 1.
- [140] T. Takabatake, M. Ishikawa, J. L. Jorda, *J. Less-Common Met.* **1987**, 134, 79.
- [141] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 8. Auflage, Oldenbourg **1989**, S. 479.
- [142] S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, P. Laruelle, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 79.
- [143] P. Boettcher, *Z. Kristallogr.* **1979**, 150, 65.
- [144] F. Hulliger, T. Siegrist, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36b, 14.
- [145] C. R. Evenson, P. K. Dorhout, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2178.
- [146] S. Jaulmes, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2283.
- [147] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch.* **1988**, 44b, 851.

- [148] H. Wiedemeyer, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1978**, *148*, 295.
- [149] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 197.
- [150] P. Gutta, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8161.
- [151] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Auflage, de Gruyter, Berlin **1985**, S. 474.
- [152] H. G. von Schnering, N. K. Goh, *Naturwiss.* **1974**, *61*, 272.
- [153] G. J. Janz, J. W. Coutts, J. R. Downey, Jr., E. Roduner, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1755.
- [154] G. J. Janz, E. Roduner, J. W. Coutts, J. R. Downey, Jr., *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1751.
- [155] M. Neyrand, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* **1975**, *12*, 406.
- [156] J. Hubbard, *Proc. R. Soc.* **1964**, *277*, 237.
- [157] J. H. De Boer, E. J. W. Verwey, *Proc. Phys. Soc.* **1937**, *49*, 59.
- [158] N. F. Mott, R. Peierls, *Proc. Phys. Soc.* **1937**, *49*, 72.
- [159] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.* **1949**, *62*, 416.
- [160] N. F. Mott, *Rep. Proc. Phys.* **1984**, *47*, 909.
- [161] E. J. Lerner, *IBM Research* **1999**, Nummer 4.
- [162] P. W. Anderson, *Science* **1987**, *235*, 4793, 235, 1196.
- [163] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189.
- [164] T. Yamauchi, Y. Ueda, N. Môri, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 057002.
- [165] S. A. Kivelson, V. J. Emery, *Synth. Met.* **1996**, *80*, 151.
- [166] X. -B. Feng, N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 35114.
- [167] T. Komoto, J. T. Sparks, *Phys. Lett. A* **1967**, *25*, 398.
- [168] M. Francois, O. V. Alexandrov, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Z. Kristallogr.* **1992**, *200*, 47.
- [169] H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Less-Common Met.* **1984**, *102*, 9.
- [170] N. Le Nagard, A. Katty, G. Collin, O. Gorochov, A. Willig, *J. Solid State Chem.* **1979**, *27*, 267.
- [171] T. Furubayashi, T. Matsumoto, T. Hagino, S. Nagata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 3333.
- [172] E. Riedel, J. Pickardt, J. Soechtig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *419*, 63.
- [173] R. Pocha, D. Johrendt, R. Pöttgen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2882.
- [174] M. Francois, W. Lengauer, K. Yvon, H. Ben Yaich-Aerrache, P. Gougeon, M. Potel, M. Sergent, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 111.
- [175] M. M. Abd-Elmeguid, B. Ni, D. I. Khomskii, R. Pocha, D. Johrendt, X. Wang, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 126403.

-
- [176] R. Alden, J. M. Stewart, K. Watenpaugh, **1992** CRYLSQ, *Xtal3.2 Reference Manual*, Eds. S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, Universities of Western Australia, Geneva and Maryland.
- [177] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, 1992 Eds. *Xtal3.2 Reference Manual*, Universities of Western Australia, Geneva and Maryland.

DANKSAGUNG

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. D. Johrendt für sein stetes Interesse an dieser Arbeit, seine wohlwollende und konstruktive Unterstützung sowie für viele weiterführende Anregungen und Diskussionen bedanken.

Herrn Prof. Dr. W. Schnick gilt mein Dank für seine Bereitschaft als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen und den Vorsitz der Prüfungskommission zu übernehmen.

Prof. Dr. M. M. Abd-Elmeguid und Dr. B. Ni vom II. Physikalischen Institut der Universität zu Köln möchte ich für die durchgeführten magnetischen Messungen und elektrischen Widerstandsmessungen unter Hochdruckbedingungen sowie die gute Kooperation zwischen „Düsseldorfern und Kölnern“ danken.

Den Mitarbeitern des Anorganisch-Chemischen Institutes und des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Münster danke ich für die magnetischen Untersuchungen sowie die Aufnahmen der Mössbauer-Spektren. Besonders erwähnt seien hier Prof. Dr. R. Pöttgen und Dr. R.-D. Hoffmann.

Prof. Dr. K. Syassen und Dr. X. Wang vom MPI für Festkörperforschung in Stuttgart danke ich für die Messungen der Hochdruck-Raman-Spektren.

Dr. W. Kockelmann vom ISIS CLRC Rutherford Appleton Laboratory in Oxford möchte ich für die Neutronenpulveraufnahmen danken.

Dr. A. Imre danke ich für Ihre Unterstützung und Hilfe bei der Hochdruck-Einkristallstrukturbestimmung.

Für ihre Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen und ihre Diskussionsbereitschaft danke ich den Herren Dr. H. Wunderlich, Dr. W. Poll und Dr. G. Reiß.

Den Herren P. Roloff und D. Dethmann danke ich für ihre wertvolle Hilfe bei der Beschaffung von Chemikalien und Glasgeräten sowie für die Reparaturen diverser Gerätschaften.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für ihr stetiges Interesse, ihre Gesprächsbereitschaft und ihre Kameradschaft danken.

Schließlich möchte ich mich ausdrücklich bei allen Kolleginnen und Kollegen in München bedanken, die durch ihr kameradschaftliches Verhalten ebenfalls einen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten.

Ein ganz besonderer Dank gilt C. Löhnert, die durch ihre gute Laune und tatkräftige Hilfe viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Für ihr Engagement und ihre Unterstützung in jeder Hinsicht möchte ich mich herzlich bedanken.

Meinen Laborkolleginnen S. Jakob und P. Jakubcova danke ich ebenfalls herzlich für ihre Unterstützung besonders in der Endphase dieser Arbeit. S. Jakob danke ich außerdem für das Korrekturlesen.

S. Correll danke ich für sein Entgegenkommen bei diversen dringenden Messungen von Pulverdiffraktogrammen.

U. Baisch möchte ich für die Einweisung am Raman-Spektrometer sowie die Erstellung einer Raman-Abbildung danken.

A. Lieb danke ich für ihre stete Hilfsbereitschaft in vielerlei Hinsicht und bei C. Minke möchte ich mich für die schnelle Durchführung einiger EDX-Messungen bedanken.

R. Kraut danke ich für seine tatkräftige Unterstützung beim Aufbau der Schutzgasanlage und W. Wünschheim für die eloquente Hilfe bei Computerproblemen jeglicher Art

Allen hier nicht namentlich erwähnten, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenso herzlich danken.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Regina Pocha
Geburtsdatum	25.02.1974
Geburtsort	Ratingen
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Familienstand	Ledig

SCHULBILDUNG

09/80 – 06/84	St. Suitbertus Grundschule, Ratingen
08/84 – 06/93	Geschwister-Scholl Gymnasium, Ratingen
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

HOCHSCHULSTUDIUM

10/93 – 03/99	Studium der Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
10/95	Diplomvorprüfung
03/97 – 04/97	Praktikum bei Bayer Wuppertal (Pharma-Forschungszentrum)
05/98	Diplomhauptprüfung
06/98 – 03/99	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. A. Mewis über: <i>Kristallstrukturen und physikalische Eigenschaften von Chalkogeniden mit tetraedrischen Metallclustern</i>
04/99 – 09/02	Beginn der vorliegenden Dissertation an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
10/02 – 12/04	Fortsetzung der Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München

STUDIUMSBEZOGENE TÄTIGKEITEN

05/98 – 03/99	Studentische Hilfskraft an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Fachbereich Anorganische Chemie, Prof. Dr. D. Mootz
04/99 – 09/02	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Fachbereich Anorganische Chemie, Prof. Dr. W. Frank
Seit 10/02	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Ludwig-Maximilians-Universität München, Anorganische Festkörperchemie, Prof. Dr. D. Johrendt