

# **Ternäre und quaternäre Materialien mit komplexen Thio-, Selenido- und Halogenid- Anionen**

**Synthese, Strukturen und physikalische Eigenschaften**



## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Christian Preitschaft**

aus Amberg/Opf.

Regensburg 2004



Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuches: 4. Oktober 2004

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 2004

**Prüfungsausschuß:**

Vorsitz: Prof. Dr. G. Schmeer

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Brunner

3. Prüfer: Prof. Dr. T. Troll



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Zeit von September 2002 bis September 2004 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner.

Meinem verehrten Doktorvater Prof. Dr. A. Pfitzner danke ich sehr herzlich, daß er mir die Möglichkeit eröffnet hat, ein interessantes Thema zu bearbeiten. Besonders die Gewährung großer akademischer Freiräume war dem erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit äußerst dienlich. Außerdem danke ich ihm dafür, daß er immer ein offenes Ohr für anfallende Probleme und Fragen hatte und mir mit seiner fachlichen Kompetenz stets Beiseite stand.

Mein besonderer Dank gebührt Frau Dr. Martina Andratschke für die Anfertigung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme. Mit ihr durfte ich neben der Zusammenarbeit in den verschiedenen Lehramtspraktika zahlreiche, äußerst nützliche wissenschaftliche Gespräche führen.

Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber danke ich für die Durchführung der Einkristallmessungen sowie für die Einführung in die Benutzung des STOE-IPDS. Für die zahlreichen fachlichen Diskussionen und Anregungen bin ich beiden sehr dankbar.

Herrn Dr. Tom Nilges gilt mein Dank für seine stete Hilfe bei allen Fragen der Einkristallstrukturanalyse und Impedanzspektroskopie. Seine Ratschläge waren für mich eine große Hilfe.

Für die Durchführung der Bandstrukturechnungen und deren Interpretation danke ich Herrn Dr. Richard Wehrich.

Für die Anfertigung der massenspektrometrischen Messungen möchte ich Herrn PD Dr. Christian Näther von der Universität Kiel danken.

Meinem Laborpartner Herrn Andreas Roduch, meinen Kollegen Frau Sara Nilges, Herrn Thomas Bernert und Herrn Dr. Jung Hoon Hong danke ich herzlich für ihre fachliche Unterstützung und freundschaftliche Beziehung.

Besonders möchte ich Herrn Franz Rau danken. Er war mir vor allem in meiner Anfangszeit als Doktorand und bis zum Schluß eine wertvolle Hilfe in allen präparativen Fragen. Er hatte stets den richtigen Rat, nahm sich für mich immer Zeit und behielt auch in hektischen Situationen immer die Ruhe.

Herrn Kurt G. Lange danke ich für die Einweisung in die „Geheimnisse“ der Ofenregelkunst und deren praktische Umsetzung. Sein technisches „Know How“ waren mir sehr von Nutzen. Frau Daniela Garcia danke ich für die thermoanalytischen Untersuchungen, Frau Ulrike Schießl für die Anfertigung der REM/EDX Analysen.

Herrn Florian Truksa danke ich für seine tatkräftige Unterstützung in allen chemischen Belangen, besonders aber für die Anfertigung meiner „Spezial-Quarzglasampullen.“

Bei allen namentlich nicht genannten früheren und jetzigen Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft.

Mein größter Dank gilt aber meinen Eltern und Großeltern, die mich in jeglicher Hinsicht, besonders aber moralisch und finanziell, immer unterstützt haben. Ohne sie wären mein Studium und die Promotion nicht möglich gewesen.

Vielen Dank!

*Meinen Eltern  
und Großeltern  
gewidmet*



*„Litterarum radices amaras esse, fructus iucundos!“*

*(„Das Wissen hat bittere Wurzeln, aber seine Früchte sind umso süßer!“)*

*Lat. Redewendung*



<b>1</b>	<b>Problemstellung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil und Meßmethoden</b>	<b>7</b>
2.1	Chemikalienliste	7
2.2	Meßmethoden	8
2.2.1	Einkristalldiffraktometrie	8
2.2.2	Pulverdiffraktometrie	11
2.2.3	Massenspektrometrie	12
2.2.3.1	Grundprinzip der Massenspektrometrie	13
2.2.3.2	Funktion eines Massenspektrometers	14
2.2.3.3	Grundlagen der Spektreninterpretation	18
2.2.4	Thermische Analysemethoden	20
2.2.4.1	Thermogravimetrie	20
2.2.4.2	Differenzthermoanalyse	23
2.2.4.3	Differential Scanning Calorimetry	24
2.2.5	Impedanzspektroskopie	25
2.2.5.1	Theoretische Grundlagen	25
2.2.5.2	Meßprinzip und Aufbau des Impedanzgerätes	31
2.2.5.3	Leitfähigkeitsspektren ionenleitender Materialien	32
2.2.5.4	Meßanordnung	35
<b>3</b>	<b>Kristallchemischer Teil</b>	<b>37</b>
3.1	Neue quaternäre Materialien	37
3.1.1	Einleitung und Literaturüberblick	37
3.1.2	Darstellung der quaternären Materialien	38
<b>3.1.3</b>	<b>(LiI)<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>: Ein neues, gemischtes Alkalimetall-Halogenid Thioantimonat</b>	<b>40</b>
3.1.3.1	Experimenteller Teil	40
3.1.3.2	Phasenanalyse von (LiI) <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	40
3.1.3.3	Strukturbestimmung	43
3.1.3.4	Strukturbeschreibung und Diskussion	43
3.2	Neue ternäre Materialien	53
3.2.1	Thiotellurate und Selenidotellurate	53
3.2.1.1	Einleitung und Literaturüberblick	53
3.2.1.2	Darstellung der Thio- und Selenidotellurate	55
<b>3.2.1.3</b>	<b>Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub></b>	<b>55</b>
3.2.1.3.1	Experimenteller Teil	55
3.2.1.3.2	Phasenanalyse von Li <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub>	58
3.2.1.3.3	Strukturbestimmung	59
3.2.1.3.4	Strukturbeschreibung und Diskussion	60
3.2.1.3.5	Impedanzspektroskopische Untersuchung an Li <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub>	69

<b>3.2.1.4</b>	<b>Na<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub></b> .....	73
3.2.1.4.1	Experimenteller Teil .....	73
3.2.1.4.2	Phasenanalyse von Na <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub> .....	75
3.2.1.4.3	Strukturbestimmung.....	76
3.2.1.4.4	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	77
3.2.1.4.5	Impedanzspektroskopische Untersuchung an Na <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub> .....	80
3.2.1.5	Vergleich von A <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub> (A = Li, Na) [diese Arbeit] mit K <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub> [Rumpf 1999].....	82
<b>3.2.1.6</b>	<b>Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub></b> .....	85
3.2.1.6.1	Experimenteller Teil .....	85
3.2.1.6.2	Phasenanalyse von Li <sub>2</sub> TeSe <sub>3</sub> .....	86
3.2.1.6.3	Strukturbestimmung.....	88
3.2.1.6.4	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	90
3.2.1.6.5	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Li <sub>2</sub> TeSe <sub>3</sub> .....	93
<b>3.2.1.7</b>	<b>Na<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub></b> .....	94
3.2.1.7.1	Experimenteller Teil .....	94
3.2.1.7.2	Phasenanalyse von Na <sub>2</sub> TeSe <sub>3</sub> .....	96
3.2.1.7.3	Strukturbestimmung.....	96
3.2.1.7.4	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	99
3.2.1.7.5	Impedanzspektroskopische Untersuchung an Na <sub>2</sub> TeSe <sub>3</sub> .....	102
3.2.1.8	Vergleich von Na <sub>2</sub> TeSe <sub>3</sub> [diese Arbeit] mit Na <sub>2</sub> TeSe <sub>3</sub> [Zagler 1988] .....	103
3.2.1.9	Bandstrukturrechnungen an A <sub>2</sub> TeQ <sub>3</sub> (A = Li, Na; Q = S, Se) .....	108
3.2.2	Iodo-Bismutate und Iodo-Antimonate.....	115
3.2.2.1	Einleitung und Literaturüberblick .....	115
3.2.2.2	Darstellungen der Iodobismutate und -antimonate .....	119
<b>3.2.2.3</b>	<b>K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b> .....	121
3.2.2.3.1	Phasenanalyse von K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	121
3.2.2.3.2	Strukturbestimmung.....	121
3.2.2.3.3	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	125
3.2.2.3.4	Tieftemperaturuntersuchungen an K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	135
3.2.2.3.5	Thermischer Abbau von K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> und Massenspektrometrie .....	144
3.2.2.3.6	Impedanzspektroskopische Untersuchung an K <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	146
<b>3.2.2.4</b>	<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b> .....	147
3.2.2.4.1	Phasenanalyse von (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	147
3.2.2.4.2	Strukturbestimmung.....	148
3.2.2.4.3	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	149
3.2.2.4.4	Thermischer Abbau von (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> und Massenspektrometrie .....	154
3.2.2.4.5	Impedanzspektroskopische Untersuchung an (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	156
<b>3.2.2.5</b>	<b>Tl<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b> .....	157
3.2.2.5.1	Phasenanalyse von Tl <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> .....	157
3.2.2.5.2	Strukturbestimmung.....	157
3.2.2.5.3	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	158

3.2.2.5.4	Thermischer Abbau von $Tl_3Bi_2I_9$ und Massenspektrometrie .....	163
3.2.2.5.5	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an $Tl_3Bi_2I_9$ .....	165
<b>3.2.2.6</b>	<b><math>K_3Sb_2I_9</math></b> .....	<b>167</b>
3.2.2.6.1	Phasenanalyse von $K_3Sb_2I_9$ .....	167
3.2.2.6.2	Strukturbestimmung .....	168
3.2.2.6.3	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	168
3.2.2.6.4	Tieftemperaturuntersuchung an $K_3Sb_2I_9$ .....	175
3.2.2.6.5	Thermischer Abbau von $K_3Sb_2I_9$ und Massenspektrometrie .....	179
3.2.2.6.6	Impedanzspektroskopische Untersuchung an $K_3Sb_2I_9$ .....	180
<b>3.2.2.7</b>	<b><math>(NH_4)_3Sb_2I_9</math></b> .....	<b>181</b>
3.2.2.7.1	Phasenanalyse von $(NH_4)_3Sb_2I_9$ .....	181
3.2.2.7.2	Strukturbestimmung .....	182
3.2.2.7.3	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	182
3.2.2.7.4	Tieftemperaturuntersuchung an $(NH_4)_3Sb_2I_9$ .....	187
3.2.2.7.5	Thermischer Abbau von $(NH_4)_3Sb_2I_9$ und Massenspektrometrie .....	191
3.2.2.7.6	Impedanzspektroskopische Untersuchung an $(NH_4)_3Sb_2I_9$ .....	192
<b>3.2.2.8</b>	<b><math>Tl_3Sb_2I_9</math></b> .....	<b>193</b>
3.2.2.8.1	Phasenanalyse von $Tl_3Sb_2I_9$ .....	193
3.2.2.8.2	Strukturbestimmung .....	194
3.2.2.8.3	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	195
3.2.2.8.4	Thermischer Abbau von $Tl_3Sb_2I_9$ und Massenspektrometrie .....	200
3.2.2.8.5	Impedanzspektroskopische Untersuchung an $Tl_3Sb_2I_9$ .....	203
<b>3.2.3</b>	<b>Anmerkungen zu <math>Li_3AsS_3</math>, einem Lithium-trithio-arsenat(III)</b> .....	<b>205</b>
3.2.3.1	Einleitung und Literaturüberblick .....	205
3.2.3.2	Darstellung von $Li_3AsS_3$ .....	207
3.2.3.3	Phasenanalyse von $Li_3AsS_3$ .....	207
3.2.3.4	Strukturbestimmung .....	208
3.2.3.5	Strukturbeschreibung und Diskussion .....	209
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>223</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>229</b>
<b>6</b>	<b>Kristallographische Daten (Ist-Files) der Einkristallröntgenstrukturanalysen</b> .....	<b>237</b>
6.1	Definitionen .....	237
6.2	$(LiI)_2Li_3SbS_3$ (293 K) .....	238
6.3	$Li_2TeS_3$ (293 K) .....	244
6.4	$Na_2TeS_3$ (293 K) .....	250
6.5	$Li_2TeSe_3$ (293 K) .....	256
6.6	$Na_2TeSe_3$ (293 K) .....	262
6.7	$K_3Bi_2I_9$ .....	268

---

6.7.1	$\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (293 K) .....	268
6.7.2	$\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (173 K) .....	275
6.7.3	$\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (120 K) .....	282
6.8	$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (293 K) .....	289
6.9	$\text{Ti}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (293 K) .....	296
6.10	$\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .....	303
6.10.1	$\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (293 K).....	303
6.10.2	$\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (173 K).....	310
6.11	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .....	317
6.11.1	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (293 K).....	317
6.11.2	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (120 K).....	325
6.12	$\text{Ti}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ (293 K) .....	333
6.13	$\text{Li}_3\text{AsS}_3$ (293 K).....	341

## 1 Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen u. a. Verbindungen mit ionenleitenden Eigenschaften hergestellt werden. Ionenleitende Verbindungen sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Handys und Notebooks sind für viele Menschen zu Bestandteilen ihres Alltags geworden. Alle diese mobilen Geräte können unabhängig von stationären Stromquellen betrieben werden. Ionenleitende Materialien in Akkus ermöglichen diesen unabhängigen Einsatz. Besonders die leistungsfähigen Lithium-Batterien finden in letzter Zeit vermehrt in der mobilen Welt Verwendung. Bei einer Vielzahl der ionenleitenden Verbindungen sind allerdings oftmals beispielsweise zu geringe Luft- und Feuchtigkeitsstabilität limitierende Faktoren für deren technische Anwendung.

Bei der Entwicklung neuer Materialien kommt der Festkörperchemie eine große Bedeutung zu. Die Synthese neuer Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften ist jedoch auch heute oftmals noch dem Zufall überlassen. Meist werden neue Verbindungen empirisch auf bestimmte Eigenschaften hin getestet, wobei die Auswahl der Verbindungsklasse oft auf der Erfahrung basiert. In letzter Zeit haben sich jedoch einige Ansätze ergeben, welche zu einem rationalen Design neuer Materialien führen könnten. Hierfür ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen den Strukturen, der chemischen Reaktivität und den physikalischen Eigenschaften im Detail zu verstehen. Wesentlicher Bestandteil aller Arbeiten sind Untersuchungen zu den Zusammenhängen zwischen der Kristall- und der elektronischen Struktur sowie den physikalischen Eigenschaften.

Ausgangspunkt für das Design neuer ionenleitender Materialien bildete das in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Pfitzner erarbeitete Synthesekonzept zur Darstellung von Adduktverbindungen aus Kupfer(I)-Halogeniden mit neutralen und geladenen Phosphor- und Chalkogen-Molekülen (z. B.  $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ ,  $(\text{CuI})_2\text{CuP}_{15}$ ) bzw. Kupfer-Thiometallaten (z. B.  $(\text{CuCl})\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ ,  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ ,  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ ) [Pfitzner 2000b]. Einige dieser Verbindungen zeigen gute Kupfer-Ionenleitung [Freudenthaler 1997a]. Dieses Konzept konnte ebenfalls erfolgreich auf Silberverbindungen angewandt werden. So gelang z. B. die Darstellung von  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  [Nilges 2002], einem guten Silberionenleiter. In dieser Arbeit soll nun untersucht werden, inwiefern das Synthesekonzept auf Lithium- bzw. Natrium-Halogenide übertragbar ist.

Ein weiterer Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Strukturbestimmung ternärer Materialien, bestehend aus einem einwertigen Kation, z. B. Kalium bzw. Ammonium, bevorzugt aber Lithium, einem Element der 5. Hauptgruppe, bevorzugt Antimon oder Bismut und einem Halogenid, in der Regel Iodid. So soll u. a. untersucht werden, ob im System LiI-SbI<sub>3</sub> eine Verbindungsbildung beobachtet werden kann. Solche Iodoantimonate sind – sofern sie existieren sollten – hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften besonders interessant, da z. B. bereits Sidey [Sidey 2000] an Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> halbleitende Eigenschaften feststellen konnte. Sehr großes Interesse besteht auch an Untersuchungen in Systemen wie TlI-BiI<sub>3</sub> oder TlI-SbI<sub>3</sub>, da in der Literatur Thalliumhalogenide als gute Thallium-Ionenleiter bekannt sind [Secco 1999].

## 2 Experimenteller Teil und Meßmethoden

### 2.1 Chemikalienliste

Zur Herstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden die nachstehenden Edukte in der angegebenen Reinheit verwendet. Eine zusätzliche Reinigung bzw. eigene Darstellung der Ausgangsstoffe wird gesondert beschrieben. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die käuflich erworbenen Edikte.

*Tabelle 1: Überblick über die verwendeten Chemikalien.*

<b>Name</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>
As (Arsen)	99,999 % (Metal basis)	Alfa Aesar
Bi (Bismut)	99,999 %	Alfa Aesar
BiI <sub>3</sub> (Bismuttriiodid)	99,99 %	Chempur
KI (Kaliumiodid)	99,5 %	Merck
Li (Lithium)	99,999 % (Metal basis)	Merck
LiBr (Lithiumbromid)	99,0 %	Merck
LiCl (Lithiumchlorid)	99,9 %	Merck
LiI (Lithiumiodid)	wasserfrei	Merck
Na (Natrium)	99,999 % (Metal basis)	Merck
NaI (Natriumiodid)	99,5 %	Merck
NH <sub>4</sub> I (Ammoniumiodid)	99,5 %	Merck
S (Schwefel)	99,9995 %	Merck
Sb (Antimon)	99,999 %	Chempur
SbI <sub>3</sub> (Antimontriiodid)	röntgenogr. phasenrein	nach Brauer
Se (Selen)	99,999 %	Alfa Aesar
Te (Tellur)	99,9999 %	Alfa Aesar
TlI (Thalliumiodid)	99,0 %	Merck

Arsen wurde durch Sublimation in einem Temperaturgradienten (573 K → 298 K) von oberflächlich anhaftenden Oxiden befreit.

Die Herstellung von SbI<sub>3</sub> erfolgte nach Brauer [Brauer 1981]. Dazu wird eine Lösung von 3,5 g Iod in 75 ml Toluol mit 1,8 g fein gepulvertem Antimon am Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr bis zum Verschwinden der violetten Farbe erwärmt.

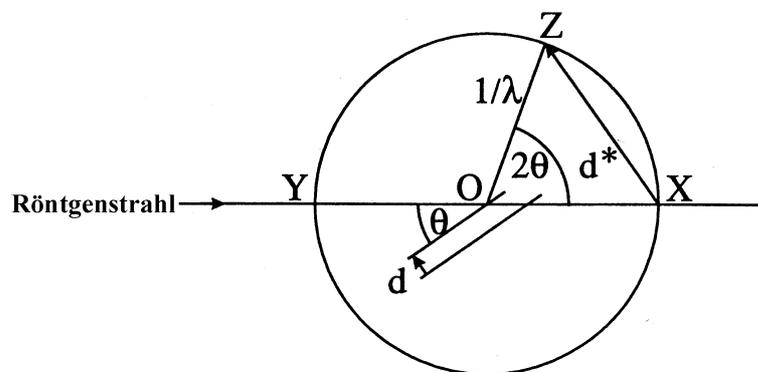
Die grünlich-gelbe Lösung wird noch heiß in einen Erlenmeyerkolben abdekantiert, in dem  $SbI_3$  beim Erkalten als orangerote Plättchen auskristallisiert. Das so erhaltene Produkt trocknet man im Vakuumexikkator über konz. Schwefelsäure. Die Phasenreinheit des selbst hergestellten  $SbI_3$  wurde pulverdiffraktometrisch überprüft.

Die spezielle Aufbereitung von käuflichem, wasserfreiem  $LiI$  wird unter 3.1.2 näher beschrieben.

## 2.2 Meßmethoden

### 2.2.1 Einkristalldiffraktometrie

Zum besseren Verständnis der Geometrie der Röntgenbeugung und zur Funktionsweise des Einkristalldiffraktometers wird zuvor die sog. „Ewald-Konstruktion“ vorgestellt. Abbildung 1 stellt den Ewald-Kreis dar. Im dreidimensionalen Raum ergibt sich analog dazu die „Ewald-Kugel“.



**Abbildung 1:** Der Ewald-Kreis: Ort des Kristalls (O), einfallender Röntgenstrahl (YO), gebeugter Röntgenstrahl (OZ), Netzebenenabstand (d), Streuvektor ( $d^*$ ), Radius des Kreises ( $1/\lambda$ ).

Der Kristall liegt im Mittelpunkt des Kreises in O. Der Netzebenenabstand des realen Gitters sei d. Der einfallende Röntgenstrahl ist durch YO gegeben, der gebeugte Strahl sei durch OZ dargestellt. Die Braggsche Gleichung  $\sin \theta = \lambda/2d$  für einen beobachtbaren Reflex ist erfüllt. Für die reziproke Größe  $d^*$  gilt:  $d^* = d^{-1}$ . Im reziproken Raum ist unter dem zugehörigen  $2\theta$ -Winkel ein Reflex zu beobachten, wenn der

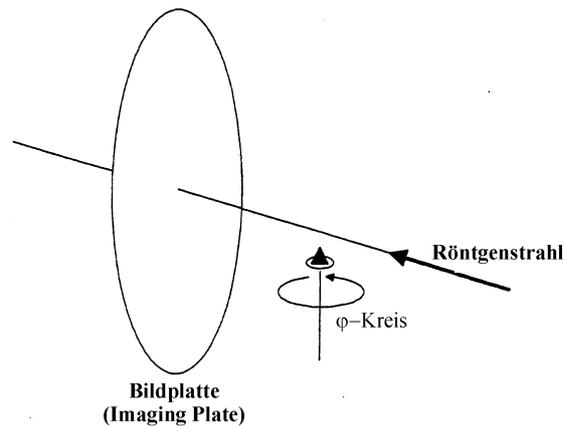
Streuvektor  $d^*$  auf dem Kreis bzw. auf der Kugel mit dem Radius  $1/\lambda$  endet. Das bedeutet, daß sich bei einer Kristallbewegung der reale Raum und der reziproke Raum parallel zueinander bewegen. Durch die Kristallbewegung werden nacheinander alle Reflexe in Reflexionsstellung gebracht und können detektiert werden. Für weitere Informationen wird auf die Fachbücher verwiesen, wie z. B. Massa [Massa 2002].

Zur Klärung der in dieser Arbeit diskutierten Strukturen fand ausschließlich ein IPDS (Imaging Plate Diffraction System) der Firma Stoe & Cie Verwendung.

Das IPDS besteht schematisch betrachtet aus einer Röntgenquelle (Mo-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator), einem Goniometerkopf, auf dem der Kristall platziert wird und der Imaging Plate (Bildplatte), die als zweidimensionaler Detektor (Flächendetektor) fungiert, siehe Abbildung 2. Aufgrund der Größe des Detektors (180 mm bis 350 mm Durchmesser) kann der Kristall nur um den Winkel  $\varphi$  gedreht werden. Auf dem sog.  $\varphi$ -Kreis wird der Goniometerkopf mit dem Kristall montiert. Abhängig vom Kristallsystem wählt man einen bestimmten  $\Delta\varphi$ -Meßbereich aus, in dem der Kristall vermessen wird. Von  $\varphi$ -Beginn bis  $\varphi$ -Ende wird der Kristall nach eigens festgelegten Gradabständen ( $\varphi$ -Inkrement) immer wieder bestrahlt, wobei dieser jeweils um die Hälfte des Inkrements oszilliert. Man erhält so eine Aneinanderreihung von Platten, aus denen HKL-File erstellt werden kann.

Da alle im Rahmen dieser Arbeit erzeugten Kristalle extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, werden diese, um Zersetzung zu verhindern, in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0,1 oder 0,2 mm gefüllt und unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon eingeschmolzen. Nicht feuchtigkeitsempfindliche Kristalle können mit Spezialkleber auf dünnen Glasfäden fixiert und anschließend auf den Goniometerkopf montiert werden.

Die Bildplatte ist mit einer Folie belegt, die mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiertes BaBrF enthält. Während der Belichtung wird die Information auftreffender Röntgenquanten in einer Art Farbzentren (freie Elektronen auf Zwischengitterplätzen) gespeichert, die durch strahlungsinduzierte Oxidation von  $\text{Eu}^{2+}$  zu  $\text{Eu}^{3+}$  entstehen. Dieses latente Beugungsbild wird in einem sich anschließenden Auslese-Schritt mit einem Laser-Scanner abgetastet, ähnlich dem Lesevorgang bei einer CD. Das verwendete rote Laserlicht löst Rekombination der Farbzentren unter Rückbildung von  $\text{Eu}^{2+}$  aus.



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau eines Imaging Plate Diffraction Systems (IPDS).

Dabei wird die Emission von Photonen im blau-grünen Wellenlängenbereich angeregt, deren Intensität durch eine Photozelle mit Photomultiplier für jedes Pixel gemessen wird. Nach Belichtung mit starkem weißem Halogenlicht zur Beseitigung eventuell verbleibender Farbzentren ist die Platte wieder gelöscht und bereit für eine weitere Aufnahme.

Für Tieftemperaturmessungen bis 120 K stand ein Cryostream Kryostat der Firma Oxford zur Verfügung. Die Temperaturen konnten mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  K eingeregelt werden.

Die Beschreibung der Kristallform wurde mit dem Programm X-SHAPE [Stoe 1999a] optimiert. Die Absorptionskorrektur der experimentell ermittelten Daten erfolgte numerisch mit X-RED [Stoe 1999b]. Die Strukturlösung erfolgte bei allen beschriebenen Strukturen mit Hilfe direkter Methoden durch das Programm SHELXS 97 [Shelx 1997], während die Strukturverfeinerung mit SHELXL [Shelx 1997] vorgenommen wurde.

### 2.2.2 Pulverdiffraktometrie

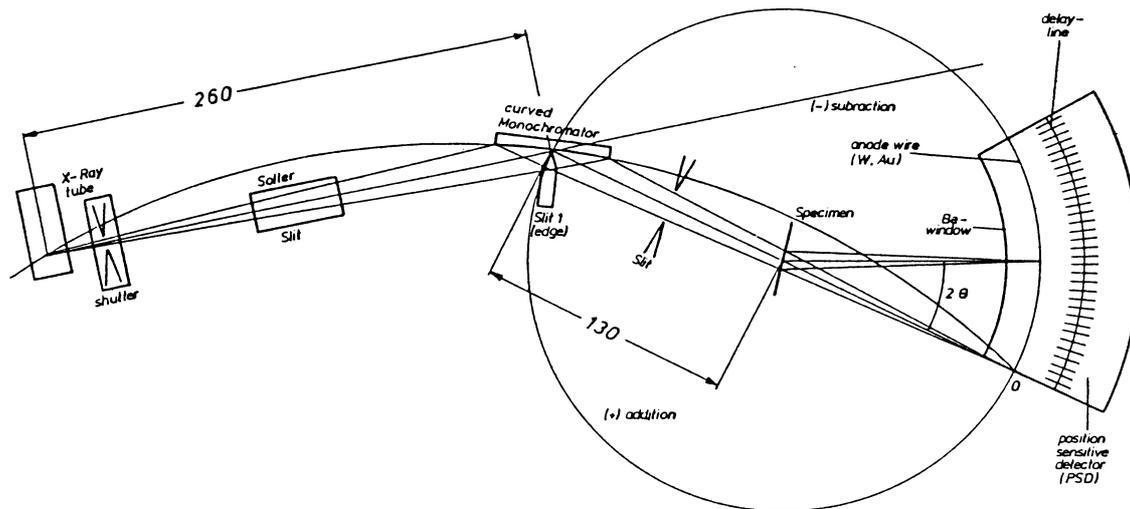
Für Röntgenbeugungsuntersuchungen an mikrokristallinen Pulvern stand ein STADIP Pulverdiffraktometer mit einem Germanium-Einkristall der Firma Stoe & Cie zur Verfügung. Als Röntgenstrahlung dient Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung mit  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ .

Da die Pulver wie die Einkristalle luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, erfolgte die Messung ebenfalls in unter Argon zugeschmolzenen Markröhrchen (Durchmesser 0,2 oder 0,3 mm). Für die Messung justiert man das Markröhrchen mit dem Präparatehalter im Diffraktometer. Das Pulverdiffraktometer wird in Transmissionsgeometrie mit ortempfindlichem Detektor (PSD, position sensitive detector) vermessen. Die Messungen wurden mit dem STOE-Meßprogramm Win-X<sup>POW</sup> [Stoe 2000] durchgeführt.

Abbildung 3 zeigt die Geometrie eines fokussierenden Transmissionsdiffraktometers mit Kristallmonochromator (STADI P System), wie er auch bei der Vermessung der untersuchten Substanzen Verwendung fand.

Der Röntgenstrahl trifft auf den Kristallmonochromator, wo er durch eine Schlitzblende fokussiert auf das Präparat gelenkt und an diesem gebeugt wird. Mit der Schlitzblende kann die Breite der monochromatischen Strahlung eingestellt werden. Sie beeinflußt also die Intensität der Strahlung. Die gebeugte Strahlung wird mit dem PSD registriert. Der ortsempfindliche Detektor bestimmt die Interferenzintensitäten mit hoher Genauigkeit. Er bewegt sich dabei entlang des Meßkreises (PSD Mode: Moving), in dessen Mittelpunkt sich die ebenfalls rotierende Probe befindet (Fixed Omega).

Das Rotieren der Probe um  $360^\circ$  liefert eine weitere Variation der Kristallorientierung. Der Detektor fährt für die Messung schrittweise den gewünschten  $2\theta$ -Bereich ab. Der Detektor deckt pro Schritt stets einen Winkelbereich von etwa  $6,6^\circ$  ab und bewegt sich mit einer Schrittgröße von  $0,5^\circ$  voran. Dies bewirkt, daß die einzelnen Winkel mehrmals -jedoch immer gleich lang- aufgenommen werden (Auflösung  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ )).



**Abbildung 3:** Strahlungsgeometrie eines fokussierenden Transmissionsdiffraktometer mit Kristallmonochromator [Stoe 2000].

Das vom Diffraktometer erfaßte Pulverdiagramm stellt die über eine vorwählbare Zeit gemittelte Impulsdichte (Anzahl  $N$  der Impulse pro Zeiteinheit,  $dN/dt$ ) als Funktion des Beugungswinkel  $2\theta$  dar. Details können in Krischner [Krischner 1994] nachgesehen werden.

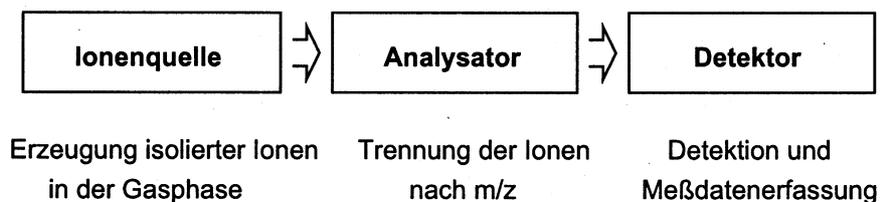
### 2.2.3 Massenspektrometrie

In Kooperation mit Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch und PD Dr. Christian Näther vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Kiel wurden von ausgesuchten Verbindungen in Kombination mit thermogravimetrischen Messungen Massenspektren aufgenommen. Für die Messungen stand ein STA-409CD der Firma Netzsch zur Verfügung.

Da die Massenspektrometrie im Bereich der Anorganischen Festkörperchemie eher selten als Analysemethode zum Einsatz kommt, sollen die massenspektrometrischen Grundprinzipien im Folgenden etwas genauer erörtert werden. Weitere theoretische Grundlagen können in Hesse [Hesse 2002], Budzikiewicz [Budzikiewicz 1998] oder Schröder [Schröder 1991] nachgeschlagen werden.

### 2.2.3.1 Grundprinzip der Massenspektrometrie

Grundprinzip der Massenspektrometrie ist es (siehe Abbildung 4), aus anorganischen und organischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrer Masse und Ladung zu trennen und sie mit einem Registriersystem nach Masse und Häufigkeit qualitativ und quantitativ zu erfassen. Die Ionisation der Substanzen kann thermisch, durch elektrische Felder oder durch Beschuß der Probe mit Elektronen, Ionen oder Photonen erfolgen. Die im Allgemeinen positiven Ionen können einzelne ionisierte Atome oder Cluster, ionisierte Moleküle, deren Bruchstücke oder Assoziate sein. Die Ionentrennung erfolgt durch statische oder dynamische elektrische und magnetische Felder oder auch durch die Flugzeit.



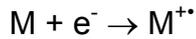
**Abbildung 4:** Blockbild eines Massenspektrometers und Funktion der Baugruppen.

Als Massenspektrum, das eine zweidimensionale Information von Ionenhäufigkeit vs. Ionenmasse zu Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) darstellt, werden die bei der Ionisierung einer Substanz erzeugten Ionen entweder gleichzeitig oder zeitlich nacheinander registriert. Die Intensität wird aus der Fläche oder einfach der Höhe der Signale, den sogenannten Peaks, ermittelt und üblicherweise auf den intensivsten Peak im Spektrum, den Basispeak normiert (rel. Int. %). Als Totalionenstrom (total ion current) bezeichnet man die Summe der Ströme, die von den Ionen aller  $m/z$ -Werte im Spektrum erzeugt wird.

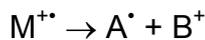
#### *Elektronenstoßionisation*

Die Elektronenstoßionisation ist die universellste Ionisationsmethode der Massenspektrometrie. Unter Versuchsbedingungen werden die zu untersuchenden „Moleküle“ isoliert in der Gasphase bei  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar mit Elektronen hoher kinetischer Energie (meist 70 eV) beschossen. Dabei werden aus dem Molekül ein oder seltener

zwei Elektronen herausgeschlagen. Aus dem Molekül  $M$  wird so das Molekülion  $M^{+}$ , ein Radikalkation, oder ggf. ein doppelt geladenes Ion  $M^{2+}$ .



Die Elektronenstoßionisation ist eine „harte“ Ionisationsmethode. Die Ionen werden mit einem großen Überschuß an innerer Energie erzeugt und können daher bereits in der Ionenquelle entweder zu einem geladenen Ion und einem Radikal (radikalische Spaltung) oder zu einem neuen Radikalion und einem neutralen Molekül fragmentieren (Umlagerungsfragmentierung).

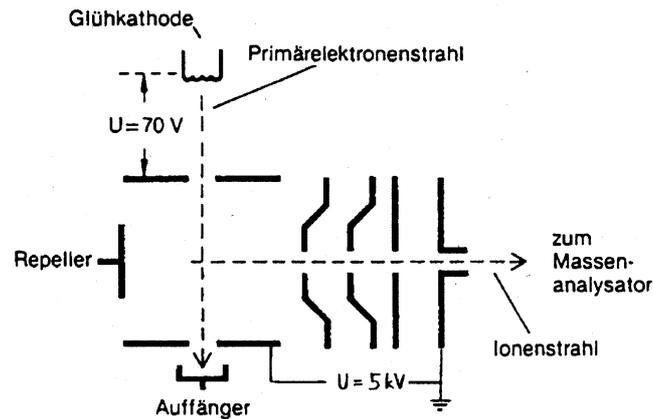


Die Primärfragmente haben zum Teil noch genügend innere Energie, um weiter zu zerfallen. Es finden daher gleichzeitig Konkurrenz- und Folgereaktionen in der Ionenquelle statt. Je höher die innere Energie eines Ions ist, umso schneller fragmentiert es. Zunehmende Stabilität des Ions führt zu einem intensiveren Peak im Spektrum, da es langsamer weiter zerfällt.

### 2.2.3.2 Funktion eines Massenspektrometers

#### *Ionenquelle*

Die Funktion der Ionenquelle besteht darin, aus dem Analysat isolierte Ionen in der Gasphase zu erzeugen und diese zum Analysator hin zu beschleunigen. Im Falle der Elektronenstoßionisation-Ionenquelle (siehe Abbildung 5) verdampft die Substanz aus einem beheizbaren Tiegel in das vom Elektronenstrahl durchquerte Ionisationsvolumen. Im Schnittpunkt der beiden Strahlen findet die Ionisation statt. Die Ionisationswahrscheinlichkeit liegt bei nur  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$ , trotzdem ist die Elektronenstoßionisation eine Technik mit extrem niedriger Nachweisgrenze. Nicht ionisierte oder durch Wandstöße neutralisierte Teilchen werden von einem Vakuumsystem abgepumpt. Bei  $< 10^{-6}$  mbar sind die Ionen isoliert in der Gasphase. Ein Repeller verbessert die Extraktion der Ionen aus der Ionenquelle. Die Beschleunigungsspannung  $U$  liegt zur Fokussierung des Ionenstrahls in den Analysator verteilt über mehrere Blenden an.



**Abbildung 5:** Schema einer typischen Elektronenstoßionisations-Ionenquelle. Der neutrale Molekularstrahl tritt senkrecht zur Papierebene in die Quelle ein [Budzikiewicz 1998].

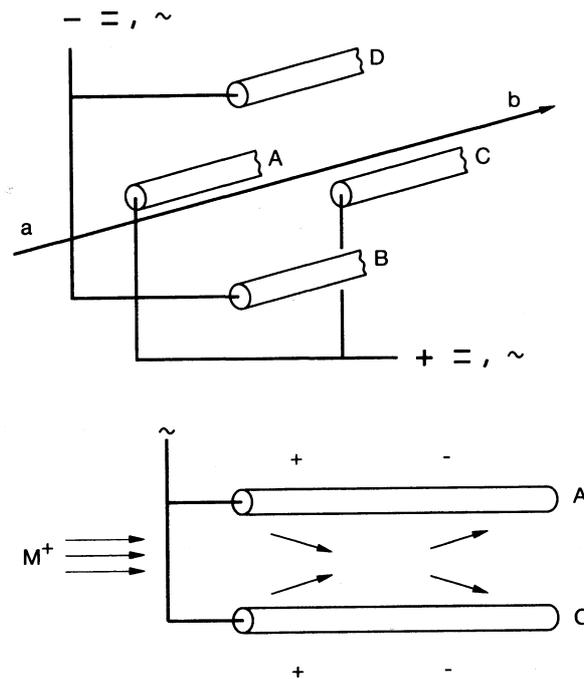
#### Geschwindigkeit der Ionen beim Eintritt in den Analysator

Alle im Ionisationsvolumen der Ionenquelle erzeugten Ionen durchlaufen ein Potentialgefälle, die Beschleunigungsspannung  $U$ . Daher treten die Ionen der Masse  $m$  und der Ladung  $q = ze$  mit hoher kinetischer Energie in den Analysator ein. Bei konstanter Spannung  $U$  besitzen alle einfach geladenen Ionen unabhängig von ihrer Masse gleiche kinetische Energie. Es ist ohne Einfluß, ob es sich um Molekülionen oder Fragmentionen handelt, solange sie vor dem Eintritt in das Beschleunigungsfeld gebildet wurden. Die Geschwindigkeit der Ionen bei gegebener Beschleunigungsspannung hängt von der Masse der Ionen ab.

#### Analysator

Generell werden die Massenspektrometer nach ihrem Analysator bezeichnet, d. h. nach den verschiedenen Methoden zur Ionentrennung nach  $m/z$ . Für unsere Messungen stand ein so genanntes „Quadrupol-Massenspektrometer (Massenfilter)“ zur Verfügung.

Ein Quadrupol besteht aus vier parallel im Quadrat angeordneten Metallstäben, von denen kreuzweise jeweils zwei miteinander leitend verbunden sind (siehe Abbildung 6). Die Ionentrennung erfolgt durch Ablenkung mit Hilfe elektrischer Felder. Legt man an zwei gegenüberliegende Stäbe (z. B. A und C in Abbildung 6) eine Wechselspannung an, so bauen sich abwechselnd positive und negative Felder relativ zur Mittelachse auf.



**Abbildung 6:** **Oben:** Schema eines Quadrupol-Analysators. Von der Quelle (a) kommender Ionenstrahl, zur Registriereinrichtung (b). **Unten:** Ionenablenkung in einem Quadrupol durch Wechselfelder [Budzikiewicz 1998].

Positive Ionen, die durch das Stabsystem fliegen, werden während der positiven Phase zur Mittelachse, während der negativen zu den Stäben hin beschleunigt. Wie weit sie aus ihrer geradlinigen Bahn seitlich abgelenkt werden, hängt von der angelegten Spannung, der Frequenz und der Masse der Ionen ab. Man überlagert nun die Wechselfeldspannung mit einer positiven Gleichspannung, die eine generelle Ablenkung zur Mittelachse hin bewirkt. Bei schweren Ionen überwiegt der Einfluss der Gleichspannung. Sie können das A, C-Stabsystem passieren, während leichte Ionen bis zu einer bestimmten Masse so stark ausschlagen, daß sie die Stäbe treffen und entladen werden. An die Stäbe B und D wird eine um  $\pi$  versetzte Wechselspannung und eine negative Gleichspannung angelegt; letztere bewirkt, daß Ionen über einer bestimmten Masse zu den Stäben hin abgelenkt werden, während bei niedrigen Massen das positive Feld der Wechselspannung ausreicht, sie zur Mitte des Stabsystems zu bringen. Die Stäbe A und C sperren also für niedrige, B und D für hohe Massen. Durch geeignete Abstimmung der Gleich- und Wechselspannung erreicht man, daß nur Ionen einer Masse das Stabsystem durchfliegen können.

### *Detektor*

Der einfachste Detektor ist ein „Faraday cup“, ein kleiner Metallbecher, der die Ionen sammelt und sich dabei elektrisch auflädt. Die Ladung fließt über einen Widerstand von 10-100 M $\Omega$  ab, über den der Spannungsabfall gemessen und nach Verstärkung registriert wird. Dieses System wird allerdings nur noch in der Isotopen-Massenspektrometrie eingesetzt. Heute werden oft Sekundärelektronen-Vervielfacher benutzt. Der Ionenstrahl trifft auf eine Konversionsdynode aus einem Halbleitermaterial. Danach werden Elektronen freigesetzt, die auf die nächste Dynode hin beschleunigt werden. Über 14-17 Stufen, über die insgesamt 1-3 kV anliegen, wird so eine Verstärkungskaskade ausgelöst (Faktor  $10^6$  -  $10^8$ ). Der Strom wird verstärkt und in ein Spannungssignal umgewandelt. Anstelle einzelner Dynoden kann man auch eine kontinuierliche Bauart des Sekundärelektronen-Vervielfacher verwenden, das „Channeltron“. Das Channeltron ist ein kleines gebogenes Hörnchen, über das vom Eintritt bis zum Ende 1-3 kV angelegt werden.

### *Instabile Ionen*

Die meisten Molekülionen zerfallen schon  $10^{-12}$  bis  $10^{-6}$  s nach der Ionisation als Folge ihrer hohen inneren Energie. Da die Verweilzeit im Ionisationsvolumen etwa  $10^{-6}$  s beträgt, werden nur noch Zerfallsprodukte in das Beschleunigungsfeld eintreten und schließlich detektiert werden. Ionen mit einer Lebensdauer  $< 10^{-6}$  s werden deshalb als instabile Ionen bezeichnet.

### *Stabile Ionen*

Molekülionen mit einer geringen inneren Energie können keine Zerfallsschwelle überwinden. Wenn sie in einem Potentialminimum existieren, sind sie unter den Bedingungen des Massenspektrometers (bei  $< 10^{-6}$  mbar isoliert in der Gasphase) stabil.

### *Metastabile Ionen*

Nicht alle die Ionenquelle verlassenden Ionen überleben die Flugzeit bis zum Detektor, manche zerfallen im Transit. Diese Ionen bezeichnet man als metastabile Ionen. Metastabile Ionen haben eine Lebensdauer in der Größenordnung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  s.

### 2.2.3.3 Grundlagen der Spektreninterpretation

#### *Isotopie der Elemente*

Die meisten Elemente sind keine Reinelemente, d. h. sie kommen nicht monoisotopisch vor. Man kann grob folgende massenspektrometrisch relevanten Gruppen einteilen:

1. Reinelemente wie  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{127}\text{I}$  oder  $^{133}\text{Cs}$ .
2. Elemente mit einem Hauptisotop und ein oder zwei Begleitisotopen von sehr geringer Häufigkeit ( $< 0,3\%$ ). Dazu gehören  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ . Für die meisten Zwecke lassen sie sich wie die Reinelemente berücksichtigen.
3. Elemente mit einem Hauptisotop und ein oder zwei Begleitisotopen von geringer Häufigkeit ( $< 5\%$ ). Dazu zählen  $^{12}\text{C}$ ,  $^{28}\text{Si}$  und  $^{32}\text{S}$ .
4. Elemente, die mit zwei Isotopen vergleichbarer Häufigkeit auftreten, wie  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$  oder die Halogene  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  und  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ .
5. Elemente mit mehreren Isotopen und relativ gleichmäßiger Verteilung, wie Hg, Sn, Ru usw.

Die Häufigkeit der Moleküle, die eine Molmasse haben, die 1, 2, 3 oder mehr Masseneinheiten über dem Molgewicht des monoisotopischen Moleküls liegt, hängt ab von der Anzahl der vorhandenen Atome und von der relativen Häufigkeit der Isotope in den beteiligten Elementen.

#### *Der $^{13}\text{C}$ -Peak*

Zwar hat jedes C-Atom nur zu 1,1 % die Chance als  $^{13}\text{C}$  aufzutreten, doch beim Kohlenstoff ist  $^{13}\text{C}$  relevant, da oft mehrere C-Atome in einem Molekül vorkommen können.

#### *M+2 Elemente*

Bei Elementen, die hauptsächlich ein schweres Isotop in großer Häufigkeit enthalten, wie Schwefel oder Silizium, kann die Isotopenverteilung nach folgendem vereinfachten Ausdruck berechnet werden:

$$(a + b)^n$$

a ist die relative Häufigkeit des leichten Isotops

b ist die relative Häufigkeit des schweren Isotops

n ist die Anzahl der Atome des betrachteten Elements im Molekül.

Si und S zeigen kleine aber deutliche Isotopenpeaks, die einen Rückschluß auf das Vorhandensein dieser Elemente erlauben. Bei Cl und Br schließlich machen die Isotopenpeaks deren Anwesenheit unverkennbar. Besonders bei Si und S können Überlagerungen mit dem  $^{13}\text{C}$ - oder anderen Mustern leicht zum Verwischen führen. Man beachte außerdem, daß die Halogene M, M+2, M+4, M+6, ..., liefern, während der Abstand bei Si und S nur 1 u beträgt.

### *Exakte Masse*

Die relativen Atommassen sind nach IUPAC auf Kohlenstoff bezogen. Genauer: eine atomare Masseneinheit = 1u = 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$ . Neben u sind auch die Bezeichnungen amu (atomic mass unit) und Da (Dalton) in Gebrauch. Die Differenz von exakter Masse zu Nominalmasse wird als Massendefekt bzw. Massenüberschuß bezeichnet. Kohlenstoff als  $^{12}\text{C}$  hat definitionsgemäß keinen Massendefekt. Massendefekte werden oft in halogenhaltigen Verbindungen und generell beim Vorliegen von Schweratomen beobachtet.

### *Verunreinigungen*

Oftmals lassen sich die detektierten Massepeaks nicht eindeutig Ionen- oder Molekülfragmenten zuordnen. Verunreinigungen können sich im Massenspektrum signifikant niederschlagen.

An häufig diskutierten Verunreinigung seien erwähnt:

- Untergrundsignale von Luft (m/z 18, 28, 32, 40, 44)
- „Memory-Effekte“ des Massenspektrometers: Schwer verdampfbare Verbindungen können sich einige Zeit im Spektrometer aufhalten und sind nur mühsam zu entfernen. In aktuellen Messungen können so noch Massepeaks von vorausgehenden Messungen auftreten und zu Fehlinterpretationen führen (Bei unseren Messungen leider fast immer der Fall!).
- Weichmacher aus PE-Geräten oder Parafilm (m/z 149, 167, 279)
- Schliffett (m/z 73, 207, 281, 355, 429)
- Fingerabdrücke (m/z 69, 119, 131, 169, 181, 219, 231, 243, 281, 317, ...)
- Schwefel bei Reaktionen mit  $\text{S}_x$ -Verbindungen (m/z 32, 64, 96, 128, 160, 192, 224, 256,  $\text{S}_x$ -Muster).

## 2.2.4 Thermische Analysemethoden

„Thermische Analyse“ als Oberbegriff bezeichnet eine Vielzahl von Meßverfahren, mit denen eine physikalische oder chemische Eigenschaft einer Substanz oder eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen in Abhängigkeit von der Temperatur oder Zeit gemessen wird. Hierbei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen. Die Thermische Analyse besitzt in den Materialwissenschaften vielfache Anwendung und wird routinemäßig eingesetzt, um Materialien wie Legierungen, Keramiken, Kompositmaterialien und andere zu charakterisieren.

Unter den Thermischen Analysemethoden sind besonders hervorzuheben:

- TG (Thermogravimetrie)
- DTA (Differenzthermoanalyse)
- DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Auf diese drei Methoden und deren spezielle Anwendungsbereiche soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Für weiterführende Information sei auf die gängige Fachliteratur wie McNaughton [McNaughton 1975], Mortimer [Mortimer 1982], Brown [Brown 1988], Hemminger [Hemminger 1989], Wunderlich [Wunderlich 1990], Charsley [Charsley 1992] oder Gallagher [Gallagher 1992] verwiesen.

### 2.2.4.1 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (siehe Abbildung 7) wird die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die wesentlichen Bestandteile einer Thermowaage sind:

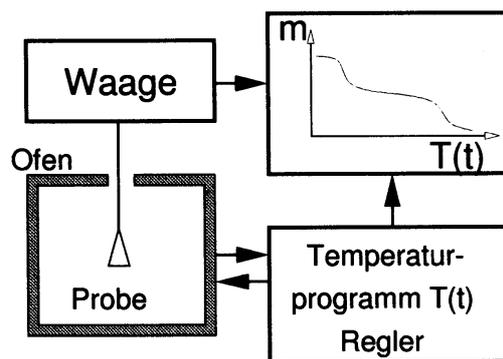
1. der Ofen mit dem Temperaturregler,
2. die Waage,
3. die Einrichtung, um eine gewünschte Atmosphäre im Probenraum herzustellen und
4. die Einrichtung zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Meßwerte.

Bei der Messung wird die Probentemperatur  $T$  (genauer: die Ofentemperatur) mit konstanter Heizrate  $\beta = dT/dt$  erhöht. Dabei kann die Probe beim Verdampfen oder bei Zersetzungsreaktionen flüchtige Komponenten an die Umgebung abgeben oder

sie kann aus der Umgebung Reaktionspartner aufnehmen (z. B. Oxidation). Die Meßgröße ist also:

$$m = m(T) \text{ oder } \Delta m = m(T) - m_0.$$

Wenn bei thermogravimetrischen Messungen Gase abdampfen, kann die Art und Menge dieser Gase durch ein angekoppeltes Massenspektrometer genauer charakterisiert werden (siehe hierzu Kapitel 2.2.3 Massenspektrometrie).



**Abbildung 7:** Meßeinrichtung zur Thermogravimetrie [Hemminger 1989].

Die Meßgröße hängt nicht nur vom Temperatur-Zeit-Programm und den Probeneigenschaften ab, sondern auch von weiteren Einflußgrößen, wie der Atmosphäre im Probenraum. Die Probenoberfläche grenzt das System „Probe“ gegen die Umgebung ab. Die Umgebung ist bei thermogravimetrischen Untersuchungen normalerweise ein inertes Gas (z. B.  $N_2$  oder Ar), das die Probe laminar umströmt. Von der Probe abgegebene Reaktionsprodukte werden durch die Gasströmung so rasch entfernt, daß kein Rückstrom und damit keine Rückreaktion auftritt, wie es in einer stehenden Atmosphäre der Fall sein könnte. Soll die Probe mit einem Gas reagieren, so wird dieses Gas dem strömenden Inertgas zugemischt oder es umgibt die Probe ruhend oder strömend ohne inerte Anteile.

In der nachfolgenden Aufstellung sind einige Reaktionstypen zusammengefaßt, die thermogravimetrisch untersucht werden können. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Probentemperatur während des Versuches ansteigt.

- Probe  $\rightarrow$  Gas (Verdampfung, Sublimation, Dissoziation)
- Probe  $\rightarrow$  festes Reaktionsprodukt + Gas (Desorption, Zersetzung)
- Probe + Gas  $\rightarrow$  festes Reaktionsprodukt (z. B. Oxidation)

- Probe + Gas → festes Reaktionsprodukt + gasförmiges Reaktionsprodukt (z. B. Reduktion)

TG-Kurven (Thermogramme) liefern demnach Informationen über die Temperaturbeständigkeit einer Probe und die Temperaturbereiche, in denen Reaktionen ablaufen. Ein Thermogramm zeigt in graphischer Weise die augenblickliche Masse der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Aufzeichnung der ersten zeitlichen Ableitung des Meßsignales  $d(\Delta m(T))/dt = d(m(T) - m_0)/dt = dm(T)/dt$  ( $m_0$  = Ausgangsmasse) bietet für die Interpretation der untersuchten Reaktion wertvolle Hilfen. Man nennt  $dm(T)/dt$  die „differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve)“.

Die zusätzlich zur TG-Kurve gleichzeitig aufgezeichnete DTG-Kurve ermöglicht es:

- Kleine oder schwer erkennbare „Stufen“ der TG-Kurve als „Peaks“ in der DTG-Kurve abzubilden und damit Anfangs- und Endtemperatur einer Stufe zu bestimmen,
- Einzelschritte komplexer Reaktionen besser zu trennen und
- die Temperatur des maximalen Reaktionsumsatzes  $(dm/dt)_{\max}$  aus der Temperatur des DTG-Peakmaximums zu ermitteln.
- Die Änderung der Probenmasse im Bereich eines DTG-Peaks ist aus dessen Fläche bestimmbar, was bei überlagernden Reaktionen vorteilhaft sein kann.

Die Reproduzierbarkeit der Thermogramme hängt dabei von verschiedenen Meßparametern ab, z. B.,

- Probenmenge, Probenoberfläche und Probenpackung,
- Heizrate,
- Ofenatmosphäre,
- Thermische Leitfähigkeit der Probe und der Probenhalterung,
- Löslichkeit des umgebenden Gases in der Probe.

Im Allgemeinen führt eine gleichmäßige Verteilung der Probe im Probenpfännchen zu symmetrischen und schmalen Peaks in der DTG-Kurve. Durch Temperaturgradienten in ungleichmäßig gepackten Proben „verschmieren“ die Peaks über einen größeren Temperaturbereich und werden asymmetrisch.

Die Wahl der optimalen Heizrate ist immer dann wichtig, wenn Teilreaktionen auftreten, deren Starttemperaturen sich nur wenig unterscheiden. Bei hoher Heizrate findet man breite Peaks der Einzelreaktionen, die über große Temperaturbereiche „verschmiert“ sind. Dadurch überlagern sich die Teilreaktionen derart, daß sie schlecht

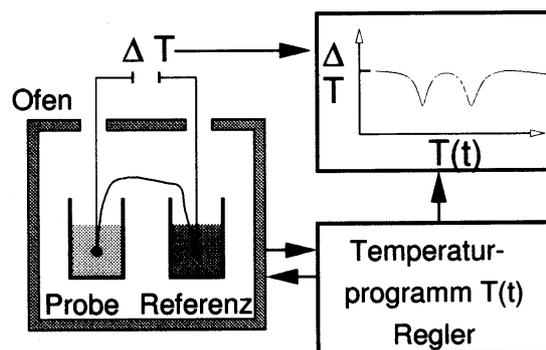
auflösbar sind. Weitere Details können in Hemminger [Hemminger 1989] und Wendlandt [Wendlandt 1974] nachgeschlagen werden.

Für die hauseigenen Messungen stand eine Thermowaage TG 50 der Fa. Mettler (Mettler Toledo, Gießen) zur Verfügung. Die eingesetzten Probenmengen variierten zwischen 6 und 8 mg. Die Heizrate betrug  $2\text{ °C/min}$ . Alle Messungen fanden in einem offenen Aluminium-Tiegel unter einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre statt.

Die Aufzeichnung der DTG-Kurven mit einem Meßstand der Fa. Mettler übernahm dankenswerterweise Herr Dr. Chr. Näther vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel.

#### 2.2.4.2 Differenzthermoanalyse

Bei der DTA wird die Temperatur der zu untersuchenden Probe im Vergleich zur Temperatur eines inerten Referenzmaterials aufgenommen, wobei beide innerhalb der DTA-Apparatur mit einer konstanten Rate aufgeheizt oder abgekühlt werden. Das Referenzmaterial soll gegenüber der Umgebung chemisch inert und in dem Temperaturmeßbereich chemisch stabil sein. Zwischen Raumtemperatur und  $1200\text{ °C}$  wird üblicherweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Abbildung 8 zeigt den prinzipiellen Meßaufbau.



**Abbildung 8:** Meßeinrichtung zur Differenzthermoanalyse [Hemminger 1989].

Durch zwei entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente (eines befindet sich bei der Probe, das andere bei der Referenz) wird die Temperaturdifferenz gemessen, die in der Meßkurve als Verlaufsänderung (Wärmetönung, Wärmeeffekt) angezeigt wird.

Die Meßkurve erlaubt dann Aussagen über Reaktionstemperatur, Reaktionswärme (qualitativ-halbquantitativ) und Reaktionsablauf.

Wird bei der Reaktion Wärme verbraucht, erhält man einen endothermen Wärmeeffekt (z. B. Schmelzen, Verdampfen, Sublimation, Zersetzung, Festphasen-Reaktion), falls Wärme frei wird, einen exothermen Wärmeeffekt (Kristallisation, Verbrennung, oxidativer Abbau).

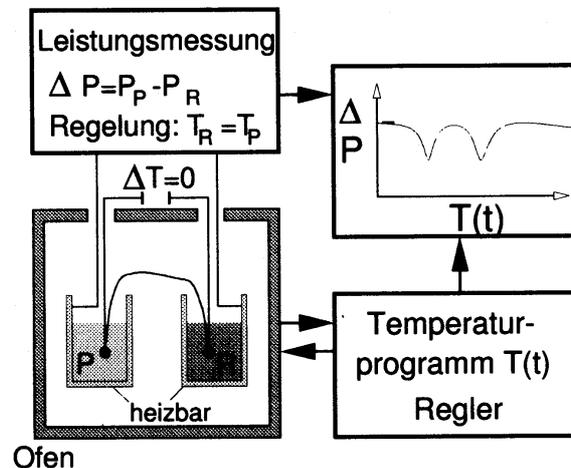
Für die DTA-Messungen in der TG-DTA 92-16 von Setaram wurde die gemörserte Probensubstanz in Quarzampullen von 3 mm Außendurchmesser und ca. 1 cm Länge eingeschmolzen. Die Heizrate betrug 5 K/min.

### 2.2.4.3 Differential Scanning Calorimetry

Die DSC-Methode wurde aus der DTA-Methode entwickelt. Gemessen wird die Differenz der Wärmeströme von Ofen (Heizelement) zur Probe und vom Ofen (Heizelement) zur Vergleichsprobe (Referenzprobe) als Funktion der Temperatur oder der Zeit. Das Meßsignal, d. h. die Fläche unter einem Peak der Wärmestromdifferenz-gegen-Zeit-Kurve, ist direkt proportional der aufgenommenen oder abgegebenen Wärme. Die DSC ist daher eine Methode zur quantitativen Messung von Wärmeeffekten (Enthalpien) und deren Temperatur. Grundsätzlich wird die DSC in zwei unterschiedliche Varianten unterteilt: Leistungskompensierte DSC und Wärmefluß-DSC. Im Folgenden wird nur kurz das Funktionsprinzip der von uns benutzten Wärmefluß-DSC dargestellt. Abbildung 9 zeigt schematisch das Prinzip der DSC.

Die Wärmefluß-DSC ist dadurch gekennzeichnet, daß sich Referenz- und Probenzelle in symmetrischer Anordnung innerhalb eines kalorimetrischen Blocks befinden, der von einem einzigen Ofen umgeben wird. Der Ofen wird mit konstanter Heizrate aufgeheizt. Im Falle des Scheibenmeßsystems sind die Probe und die inaktive Vergleichsprobe symmetrisch zum Ofenmittelpunkt auf einer wärmeleitenden Scheibe positioniert. Vom Ofen fließen Wärmeströme in die Probe und in die Vergleichsprobe. Die Temperaturdifferenz zwischen Referenz und Probe wird durch entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente gemessen. Ein in der Probenzelle auftretender Wärmeeffekt bestimmt die Temperaturdifferenz, die direkt proportional der Wärmeflußdifferenz ist. Bei der aus der DTA hervorgegangenen DSC mißt man die Temperaturdifferenz mit Hilfe von einzelnen punkt- oder plattenförmigen Thermoelementen, die sich jeweils direkt unterhalb der Proben- bzw. Referenzzelle befinden.

Als Probenbehältnisse wurden flache pfannenartige Aluminium-Tiegel mit Deckel verwendet. Die Heizrate betrug 10 K/min. Für die Messungen wurde ein DSC 30 der Fa. Mettler Toledo, Gießen, benutzt.



**Abbildung 9:** Meßeinrichtung zur Differential Scanning Calorimetry [Hemminger 1989].

Die Anwendungsbereiche der DSC-Methoden überschneiden sich mit denjenigen der DTA-Methoden. Zu nennen sind insbesondere folgende Anwendungsbereiche:

- Messung thermodynamischer Daten (Mischungs-, Reaktions-, Umwandlungs-, Verdampfungsenthalpien, Wärmekapazitäten),
- Reinheitsbestimmung,
- Analyse der Kinetik und des Ablaufs von Reaktionen.

## 2.2.5 Impedanzspektroskopie

### 2.2.5.1 Theoretische Grundlagen

Da fast alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen impedanzspektroskopisch charakterisiert wurden und man zumindest von den Lithiumverbindungen ionenleitendes Verhalten erwarten kann, soll auf den theoretischen Hintergrund der Impedanzspektroskopie als Methode zur Materialcharakterisierung im Folgenden näher eingegangen werden. Umfassende theoretische Grundlagen können in Macdonald [Macdonald 1987], Solinas [Solinas 1993] und Freudenthaler [Freudenthaler 1997a] [Freudenthaler 1997b] nachgeschlagen werden.

Die Impedanzspektroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur Untersuchung von Ionen-transportvorgängen in Festkörpern. Moderne Impedanzanalysatoren bieten die Möglichkeit, die frequenzabhängige Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$  und die frequenzabhängige Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(\omega)$  einer Probe im Frequenzbereich von einigen mHz bis zu einigen MHz zu bestimmen. Aus den erhaltenen Spektren können Rückschlüsse auf die langreichweitige Beweglichkeit von Ionen in Festkörpern und auf Transportmechanismen gezogen werden. Zur Beschreibung elektronischer Bauteile wird üblicherweise die komplexe Impedanz (Impedanz = Wechselstromwiderstand) verwendet, während man zur Beschreibung von Materialien eher die komplexe Leitfähigkeit heranzieht.

Die Leitfähigkeit einer Substanz hängt direkt von der Anzahl  $n$ , der Wertigkeit  $z$  und der Beweglichkeit  $\mu$  der Ladungsträger ab. Ladungsträger können sowohl Elektronen als auch Ionen sein. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung, z. B. die Messung von Überführungszahlen, die EMK-Bestimmung mit galvanischen Zellen oder die Polarisationsmessung. Die Impedanzspektroskopie bedient sich der Polarisationsmessung. Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur geht auf Bauerle [Bauerle 1969] zurück.

Das Anlegen einer Wechselspannung  $U$  der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $U_0$  an die zu untersuchende Probe bewirkt in einem Stromkreis das Fließen eines Wechselstroms  $I$  der gleichen Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $I_0$ . Dabei ist der Wechselstrom in Phase mit der angelegten Spannung im Falle eines Ohmschen Widerstandes. Bei einem Wechselstromwiderstand (Kondensator, Spule, unbekannte Probe) besteht jedoch eine Phasenverschiebung um den Winkel  $\Delta\Phi$  zwischen Antwortstrom und angelegter Spannung.

Grundlegende Informationen über die spezifischen elektrischen Eigenschaften eines Wechselstromwiderstands ergeben sich aus der Phasenverschiebung  $\Delta\Phi$  und dem

Amplitudenverhältnis  $\frac{U_0}{I_0}$ , die beide frequenzabhängig sein können.

Es sei

$$\hat{U}(t) = U_0 e^{i(\omega t + \phi_U)} \quad \text{und} \quad \hat{I}(t) = I_0 e^{i(\omega t + \phi_I)} \quad (1)$$

die komplexe Formulierung der Wechselspannung und des Wechselstromes. Der komplexe Widerstand (Impedanz)  $\hat{Z}$  ergibt sich dann zu

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{U}(t)}{\hat{I}(t)} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i(\phi_I - \phi_U)} = |\hat{Z}(\omega)| e^{-i\Delta\phi(\omega)} \quad (2)$$

mit  $\Delta\Phi = \Phi_I - \Phi_U$  und  $|\hat{Z}| = \frac{U_0}{I_0}$ . Der Kehrwert der komplexen Impedanz wird als komplexe Admittanz bezeichnet:

$$\hat{Y}(\omega) = \frac{\hat{I}(t)}{\hat{U}(t)} = \frac{I_0}{U_0} e^{i(\Phi_I - \Phi_U)} = |\hat{Y}(\omega)| e^{i\Delta\Phi(\omega)}. \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung der Eulerschen Formel kann die komplexe Impedanz in Real- und Imaginärteil aufgespalten werden,

$$\hat{Z}(\omega) = |\hat{Z}(\omega)| e^{-i\Delta\Phi(\omega)} = |\hat{Z}| \cos(\Delta\Phi) - i|\hat{Z}| \sin(\Delta\Phi) = R - iX, \quad (4)$$

wobei die Größen  $R = |\hat{Z}| \cos(\Delta\Phi)$  („Wirkwiderstand“, entspricht in Abbildung 11  $Z'$ ) und  $X = |\hat{Z}| \sin(\Delta\Phi)$  („Blindwiderstand“, entspricht in Abbildung 11  $Z''$ ) eingeführt wurden. Mit Hilfe der Größen  $R$  und  $X$  kann die komplexe Admittanz durch

$$\hat{Y}(\omega) = \frac{1}{\hat{Z}(\omega)} = \frac{R}{R^2 + X^2} + i \frac{X}{R^2 + X^2} = G + iB \quad (5)$$

ausgedrückt werden, mit  $G = \frac{R}{R^2 + X^2}$  und  $B = \frac{X}{R^2 + X^2}$ . Die im Experiment eingesetzte Meßbrücke kann entweder die komplexe Impedanz (R/X-Modus) oder die komplexe Admittanz (G/B-Modus) bestimmen.

Um einen Zusammenhang zwischen der komplexen Admittanz und der zu untersuchenden komplexen Leitfähigkeit herzustellen, betrachte man zunächst das Ohmsche Gesetz in seiner Formulierung mit lokalen Größen, wie der Stromdichte  $j(r, t)$  und der elektrischen Feldstärke  $E(r, t)$  in Abhängigkeit vom Ort  $r$  und von der Zeit  $t$ .

$$j(r, t) = \sigma(r, t) \cdot E(r, t). \quad (6)$$

Die Stromdichte und die elektrische Feldstärke können durch makroskopische Meßgrößen wie Stromstärke und Spannung ausgedrückt werden:

$$j(r, t) = \frac{I(t)}{A} \quad \text{und} \quad E(r, t) = \frac{U(t)}{d}.$$

Dabei ist  $A$  ( $A = r^2 \cdot \pi$ ) die Querschnittsfläche und  $d$  die Länge eines Leiters bzw. die entsprechende Abmessung der zu untersuchenden Probe.

Aus Gleichung (6) ergibt sich dann bei Anlegen eines periodischen Wechselfeldes der Kreisfrequenz  $\omega$

$$\frac{\hat{I}(t)}{A} = \hat{\sigma}(\omega) \frac{\hat{U}(t)}{d} \Leftrightarrow \hat{\sigma}(\omega) = \frac{d}{A} \frac{\hat{I}(t)}{\hat{U}(t)}. \quad (7)$$

Da in Gleichung (7) die Probengeometrie ( $d/A$ ) mit einbezogen wird, kann daraus direkt die spezifische komplexe Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}(\omega)$  bei einer bestimmten Meßtemperatur berechnet werden.

Der Zusammenhang zwischen der komplexen Leitfähigkeit und der komplexen Admittanz ist somit durch

$$\hat{\sigma}(\omega) = K\hat{Y}(\omega) \quad (8)$$

gegeben. Die Größe  $K = \frac{d}{A}$ , in die die Probenabmessungen eingehen, wird als Zellkonstante bezeichnet.

Die komplexe Leitfähigkeit kann wiederum durch ihren Real- und Imaginärteil ausgedrückt werden:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = |\sigma| \cos(\Delta\phi) + i|\sigma| \sin(\Delta\phi) = |\sigma| e^{i\Delta\phi} \quad (9)$$

Der Realteil  $\sigma'$  der komplexen Leitfähigkeit ist ein Maß für die Energie, die in der Probe dissipiert wird, d. h. in Wärmeenergie umgewandelt wird.

Der Imaginärteil  $\sigma''$  der komplexen Leitfähigkeit ist ein Maß für die elektrische Energie, die in der Probe gespeichert wird.

Mittels Gleichung (5) können Real- und Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit mit den im Experiment gemessenen Größen  $G$  und  $B$  in Beziehung gebracht werden:

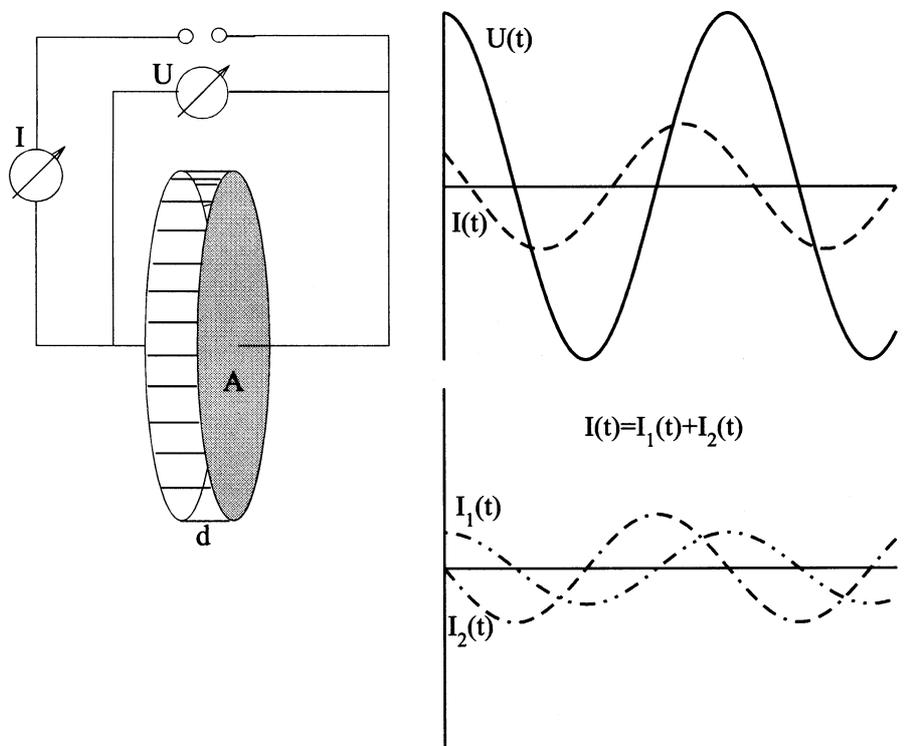
$$\sigma' = K \cdot \frac{R}{R^2 + X^2} = K \cdot G, \quad (10)$$

$$\sigma'' = K \cdot \frac{X}{R^2 + X^2} = K \cdot B. \quad (11)$$

Das Prinzip der Impedanzspektroskopie ist schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

Die Auswertung der Impedanzdaten erfolgt nach spektroskopischer Darstellung in Form von sog. Bode-Diagrammen (Auftragung von  $|Z|$  bzw.  $\Phi$  (Phasenwinkel) gegen die Frequenz) oder Nyquist-Diagrammen, bei denen der Realteil („Wirkwiderstand“)  $Z'$  gegen den Imaginärteil („Blindwiderstand“)  $Z''$  der Impedanz aufgetragen wird. Mittels Berechnung von Ersatzschaltbildern können die Spektren simuliert werden und damit Rückschlüsse auf das elektrochemische Verhalten gezogen werden (siehe Abbildung 11, rechts).

Abbildung 11, links, zeigt ein typisches Impedanzspektrum ( $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit) in der Nyquist-Darstellung.



**Abbildung 10:** Prinzip der Impedanzspektroskopie. Bei der impedanzspektroskopischen Untersuchung von Materialien wird eine Wechselspannung niedriger Amplitude an die zu untersuchende Probe, die sich zwischen zwei, für die zu untersuchende Spezies vollständig blockierenden Elektroden (hier: Gold-Elektroden) befindet, angelegt [Rohe 1986].

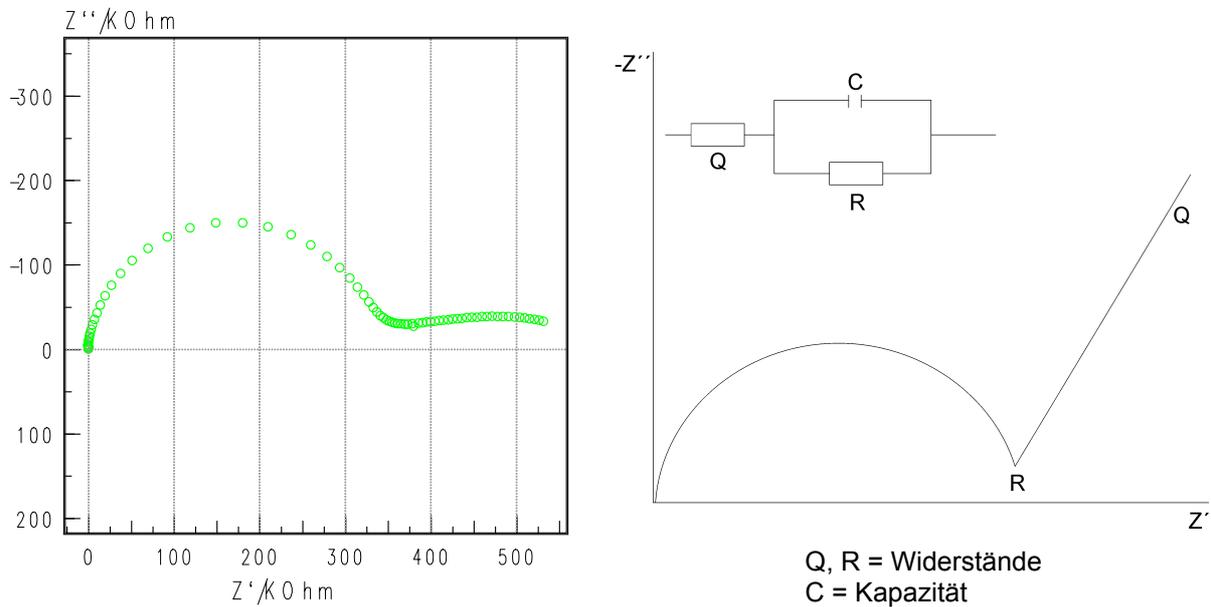
Verwendet man blockierende Goldelektroden, kann man bei ionenleitenden Verbindungen einen lineareren Ast bei niedrigen Frequenzen beobachten, der die ionische Teilleitfähigkeit repräsentiert. Bei  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  handelt es sich also um einen gemischten Leiter mit einem elektronischen und einem ionischen Anteil.

Der Schnittpunkt des Halbkreises mit der  $Z'$ -Achse (gegebenenfalls nach Extrapolation auf die  $Z'$ -Achse) repräsentiert den zugehörigen Ohmschen Widerstand. Aus dem Frequenzwert im Scheitelpunkt des Halbkreises und den ohmschen Widerständen können nach folgender Gleichung die Kapazitäten berechnet werden:

$$C \cdot R \cdot \omega = 1. \quad (12)$$

Anhand der ermittelten Kapazitäten lassen sich die erhaltenen Ergebnisse leichter interpretieren. Grundsätzlich gibt es zwei Gruppen von Phänomenen der Leitfähigkeit, die man beobachtet. Die einen sind auf das Material selbst zurückzuführen

(Bulk-Leitfähigkeit), die anderen beruhen auf Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Materialien (Interface-Leitfähigkeit).



**Abbildung 11:** Links: Impedanzspektrum von  $Li_2TeSe_3$  bei  $200\text{ °C}$  in der Nyquist-Darstellung. Rechts: Zugehöriges Ersatzschaltbild.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Kapazitätswerte und deren Ursache. Tabelle 2 nach Freudenthaler [aus Freudenthaler 1997a].

**Tabelle 2:** Überblick über die Kapazitätswerte und deren Interpretation.

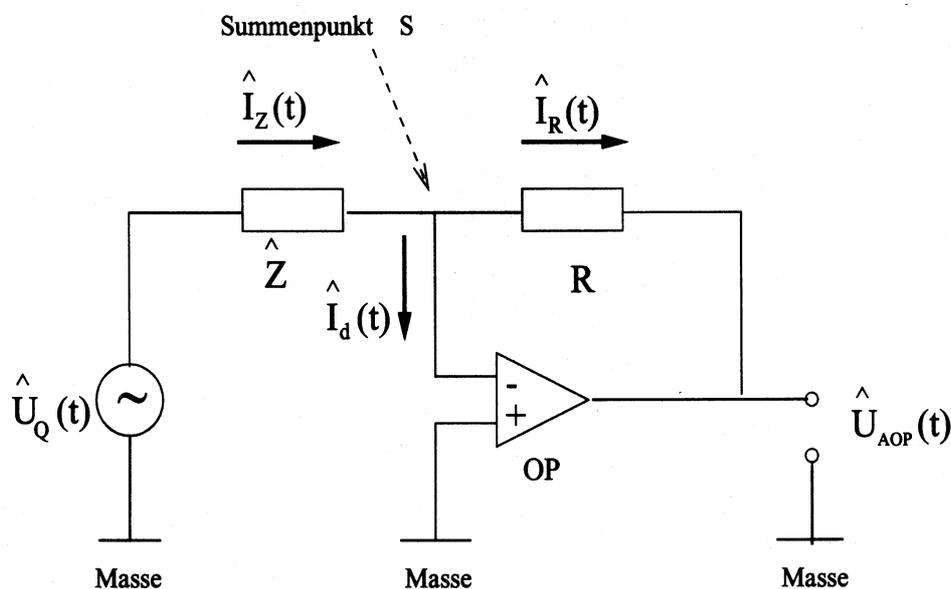
Kapazität [F]	Mögliche Interpretation
$10^{-12}$	Volumen der Hauptphase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Korngrenzen
$10^{-9} - 10^{-7}$	Oberflächen- bzw. Grenzflächenschicht
$10^{-7} - 10^{-5}$	Grenzschicht Elektrode/Probe
$10^{-4}$	Elektrochemische Reaktion

Die Separation der einzelnen Teilwiderstände stellt einen der entscheidensten Vorteile der Impedanzspektroskopie gegenüber der Gleichstrommessung dar. Bei Verwendung von Gleichstrom setzt sich der resultierende Widerstand aus einer Vielzahl von Teilwiderständen zusammen, die nicht voneinander separiert werden können.

Mittels der Impedanzspektroskopie ist dagegen die Bestimmung von Volumenwiderständen aus polykristallinen Proben möglich.

### 2.2.5.2 Meßprinzip und Aufbau des Impedanzgerätes

Die Messung einer unbekannt komplexen Impedanz erfolgt über eine selbstkompensierende Meßbrücke, die dem Prinzip einer Wheatstoneschen Brückenschaltung ähnlich ist. Abbildung 12 zeigt das vereinfachte Prinzip der selbstkompensierenden Meßbrücke des im Experiment verwendeten Impedanzanalysators IM6.



**Abbildung 12:** Vereinfachte Darstellung der selbstkompensierenden Meßbrücke zur Messung einer unbekannt Probenimpedanz  $\hat{Z}$  (Probe bei  $\hat{Z}$ ) [Rohe 1986].

Die Meßbrücke besteht aus der zu messenden Probenimpedanz  $\hat{Z}$ , einem bekannten Ohmschen Widerstand  $R$  und einem invertierend geschalteten Operationsverstärker (OP). Ein Sinusgenerator erzeugt eine Wechselspannung  $\hat{U}_Q(t)$  einstellbarer Frequenz und Amplitude. Die angelegte Spannung verursacht einen Stromfluß im Stromkreis. Ein Abgleich der Brücke findet statt, wenn der Strom  $\hat{I}_d(t)$  zum Eingang des Operationsverstärkers gleich null ist. Der nicht-invertierende Eingang des Operationsverstärkers und ein Ausgang des Sinusgenerators müssen dabei auf gleichem Bezugspotential liegen. Im abgeglichenen Zustand der Brücke ist das Potential am

Summenpunkt S gleich dem Bezugspotential der Masse. Aufgrund des dadurch fehlenden Potentialgefälles fließt kein Strom mehr in den Eingang des Operationsverstärkers. Probe und Ohmscher Widerstand werden jetzt von einem gemeinsamen Strom  $\hat{I}(t)$  durchflossen. Die vom Sinusgenerator erzeugte Spannung  $\hat{U}_Q(t)$  fällt in diesem Zustand vollständig an der Probenimpedanz ab.

Um die Spannung zwischen seinen Eingängen auf null zu regulieren, erzeugt der Operationsverstärker an seinem Ausgang zu jedem Zeitpunkt die erforderliche Spannung  $\hat{U}_{AOP}(t)$ , um gemäß der Maschenregel die am Ohmschen Widerstand abfallende Spannung auszugleichen:

$$\hat{U}_{AOP}(t) = -\hat{U}_R = -R\hat{I}(t). \quad (13)$$

Bei abgeglicherer Brücke läßt sich die Probenimpedanz aus den beiden komplexen Spannungen  $\hat{U}_Z(t)$  und  $\hat{U}_R(t)$  und dem Ohmschen Widerstand R berechnen:

$$\hat{I}_Z(t) = \hat{I}_R(t) = \hat{I}(t) \Rightarrow \hat{Z} = R \cdot \frac{\hat{U}_Z(t)}{\hat{U}_R(t)}. \quad (14)$$

### 2.2.5.3 Leitfähigkeitsspektren ionenleitender Materialien

Der Ionentransport in kristallinen Festkörpern und ionenleitenden Gläsern findet durch Ionensprünge über freie Gitter- und Zwischengitterplätze bzw. freie Plätze im Glasnetzwerk statt. Der Verlauf der frequenzabhängigen Leitfähigkeit  $\sigma'(\omega)$  kann dabei Informationen über die Details einer solchen „Hüpfbewegung“ liefern. Abbildung 13 zeigt typische Verläufe des Realteils der frequenzabhängigen Leitfähigkeit in der Bode-Darstellung.

Man erkennt, daß  $\sigma'$  bei kleinen Frequenzen einen frequenzunabhängigen Plateauwert erreicht. Dieser wird als „Gleichstromleitfähigkeit“  $\sigma'(0)$  bezeichnet. Bei höheren Frequenzen wird die Leitfähigkeit frequenzabhängig. Diesen Bereich bezeichnet man als Dispersionsbereich. Je niedriger die Temperatur ist, desto kleiner ist die Frequenz, bei der die Dispersion der Leitfähigkeit einsetzt. Bei tiefen Temperaturen läßt sich selbst bei den niedrigsten Temperaturen kein Gleichstromwert mehr erkennen. Das Gleichstromplateau liegt außerhalb des „Meßfensters“ der Apparatur.

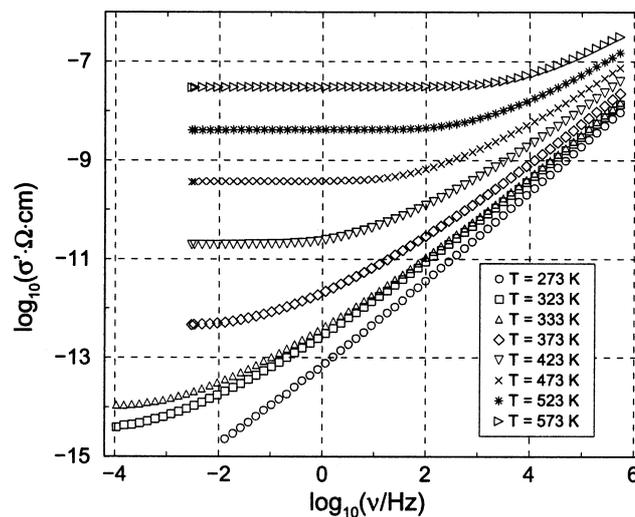
Die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit läßt sich durch eine Arrhenius-Beziehung beschreiben:

$$\sigma'(0, T) = \frac{A'}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{dc}}{k_B T}\right). \quad (15)$$

$E_{dc}$  ist die Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit. Der präexponentielle Faktor  $A'$  läßt sich ausdrücken durch

$$A' = \frac{N_V q^2 x_0^2}{6k_B} \cdot \Gamma_0. \quad (16)$$

Darin stehen  $N_V$  für die Anzahldichte der beweglichen Ionen,  $q$  für deren Ladung,  $x_0$  für die mittlere Sprungdistanz,  $k_B$  für die Boltzmann-Konstante und  $\Gamma_0$  für die so genannte Versuchsfrequenz. Die letzte Größe ist ein Maß dafür, wie häufig ein Ion versucht, seinen Platz zu verlassen.



**Abbildung 13:** Typische Verläufe des Realteils der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für ein ionenleitendes Glas [Rohling 1997].

Zum Verständnis der Frequenzabhängigkeit ionenleitender Materialien sei kurz das so genannte „**Sprung-Relaxations-Modell**“ dargestellt:

Betrachtet wird ein einzelnes bewegliches Ion, das sich in der Nachbarschaft von ebenfalls beweglichen gleich geladenen Ionen befindet, deren abstoßende Coulomb-Kräfte es spürt. Das Ion befinde sich zunächst auf dem energetisch günstigsten Platz, auf dem die Coulomb-Energie also ein absolutes Minimum hat. Springt das Teilchen nun auf einen anderen Platz, der nur ein relatives Minimum in der Energielandschaft darstellt, d. h. energetisch ungünstiger als der Startplatz ist, so fühlt das

Ion eine rücktreibende Kraft, die es dazu veranlassen kann, auf seinen Ausgangsplatz zurück zu springen. Springt das Teilchen zurück, so wird der Hinsprung als erfolglos bezeichnet.

Es ist aber auch denkbar, daß ein gesprungenes Ion auf seinem neuen Platz verbleibt und die benachbarten Ionen durch Sprünge so ausweichen, daß auf dem neuen Platz des Ions wieder ein absolutes Minimum in der Potentiallandschaft entsteht. Der neue Platz wird durch die veränderte Anordnung der Nachbarpartikel energetisch wieder sehr günstig für das Ion. Da das Ion in diesem Fall auf seinem neuen Platz verbleibt, wird der Hinsprung als erfolgreich bezeichnet.

Damit läßt sich die Frequenzabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit anschaulich erklären. Die Meßfrequenz kann nämlich als inverses Zeitfenster aufgefaßt werden, in dem man die ionischen Hüpfprozesse abbildet. Je höher die Frequenz, desto kleiner ist das Zeitfenster, in dem man die mikroskopische Bewegung beobachtet. Man kann im Rahmen des Sprung-Relaxations-Modells in den Leitfähigkeitsspektren 3 Bereiche unterscheiden:

#### *Gleichstromplateau-Bereich*

Hier ist das durch die Meßfrequenz vorgegebene Zeitfenster so groß, daß man abwartet, ob sich ein Sprung als erfolgreich erweist oder nicht. Man detektiert nur die erfolgreichen Sprünge.

#### *Dispersions-Bereich*

In diesem Bereich tragen alle Sprünge zur Leitfähigkeit bei, die sich innerhalb des durch die Meßfrequenz vorgegebenen Zeitfensters noch nicht als erfolglos erwiesen haben (bei längerem Warten aber durchaus erfolglos werden könnten). Mit zunehmender Frequenz steigt die Leitfähigkeit an, weil die Anzahl solcher in dem Zeitfenster beobachtbarer Vorgänge steigt.

#### *Hochfrequenzbereich*

In diesem Bereich tragen alle Sprünge zur Leitfähigkeit bei, die Leitfähigkeit erreicht wieder einen Plateauwert (Hochfrequenzplateau). Die Frequenz, bei der solch ein Hochfrequenzplateau auftreten müßte, ist allerdings deutlich höher als die höchste durch Impedanzmessungen zugängliche Meßfrequenz.

Weitere Details können in Funke [Funke 1987] [Funke 1993], Weißmantel [Weißmantel 1995], Ibach [Ibach 1995] und Rohe [Rohe 1986] nachgeschlagen werden.

#### 2.2.5.4 Meßanordnung

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Proben kam eine IM6-Impedanzmeßanlage der Firma Zahner, Kronach, zum Einsatz (siehe Abbildung 14 und 15). Der Meßfrequenzbereich erstreckte sich von 100 mHz bis 4 MHz. Alle Messungen wurden temperaturabhängig im Bereich von 30 °C bis 200 °C durchgeführt. Die Steuerung der Anlage und die Auswertung der Impedanzspektren erfolgte mit dem Programm Thales der Firma Zahner [Zahner 1999]. Bei der verwendeten Meßzelle handelt es sich um eine Anfertigung der Mechanischen Werkstätten der Universität Regensburg. Die für die Messungen erforderlichen röntgenographisch phasenreinen Pulverpresslinge wurden mit einer Hochdruckpresse mit einem maximalen Preßdruck von 4 t und dem entsprechenden Preßwerkzeug hergestellt. Der Durchmesser der Preßlinge betrug 8 mm, die Dicke variierte zwischen 1 und 2 mm. So konnte eine Verdichtungsrate von 70 - 90 % gegenüber der theoretischen Dichte erreicht werden.

Aus der Fläche A und der Dicke l wurde die Zellkonstante K der Meßanordnung ermittelt:

$$K = \frac{l}{A}.$$

Aus der röntgenographischen Dichte und der aus den Tablettendaten berechneten Dichte wurde ein Dichtekorrekturfaktor f berechnet. Für den Dichtekorrekturfaktor f ergeben sich folgende Zusammenhänge:

$$V = A \cdot l$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$f = \frac{\rho}{\rho_{\text{Pröntgen}}}$$

Die Zellkonstante K wurde für jede Messung um den Faktor f korrigiert:

$$K' = K \cdot f.$$

Somit errechnet sich der spezifische Widerstand  $R_{\text{spez.}}$  zu:

$$R_{\text{spez.}} = R \cdot K'.$$

Daraus folgt die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{spez.}}$ :

$$\sigma_{\text{spez.}} = \frac{1}{R_{\text{spez.}}}$$

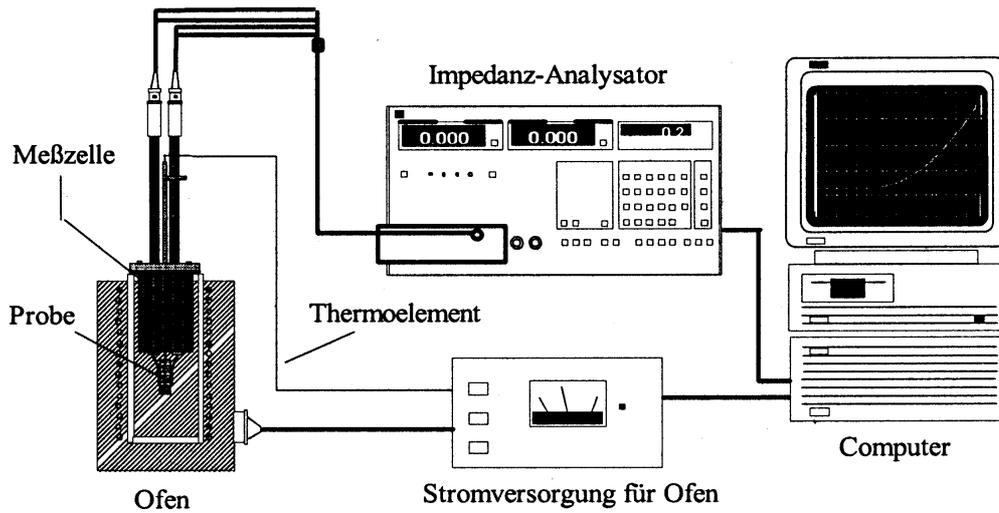


Abbildung 14: Verwendeter Impedanz-Meßaufbau [Zahner 1995].

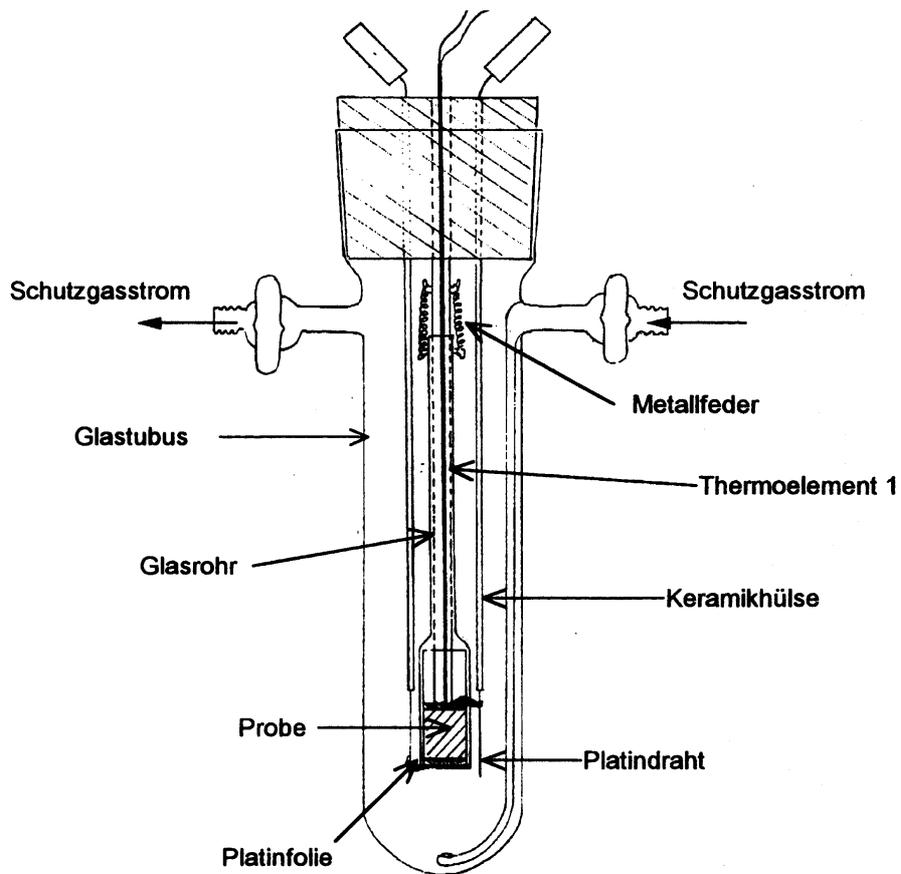


Abbildung 15: Aufbau der Impedanzmeßzelle. Statt der Platinfolie wurden Goldscheiben als Elektrodenmaterial benutzt [aus Freudenthaler 1997a].

### 3 Kristallchemischer Teil

#### 3.1 Neue quaternäre Materialien

##### 3.1.1 Einleitung und Literaturüberblick

Wegen ihrer vielfachen Anwendungsmöglichkeiten wurden in den letzten Jahren zahlreiche Anstrengungen unternommen, neue ionenleitende Verbindungen mit verbesserter Leitfähigkeit und chemischer Stabilität zu entwickeln. Protonen-, Lithium-, Silber- und Kupferionenleiter sind unter den Kationenleitern von besonderem Interesse.

Kupfer(I)- und Silberhalogenide sowie Kupfer(I)- bzw. Silberchalkogenide sind dafür bekannt, daß sie bei höheren Temperaturen ionenleitende Eigenschaften aufweisen. Bei Raumtemperatur hingegen zeigen diese Verbindungen eine gemischte Leitfähigkeit aus einem elektronischen und einem ionischen Anteil [Wagner 1957], [Cava 1981], [Lauque 1999], [Freudenthaler 1996], [Freudenthaler 1997b], [Möller 1986]. Mit der Darstellung neuer Materialien, welche sowohl Halogenidionen als auch Chalkogenidionen in ihren anionischen Teilgittern enthalten, sollten folglich Verbindungen resultieren, die eine verbesserte Leitfähigkeit zeigen. Leider zeigen die Systeme  $\text{CuX-Cu}_2\text{Q}$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ;  $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$ ) nur eutektisches Verhalten und nicht die Bildung einer ternären Verbindung. Deshalb ist man seit einiger Zeit bemüht, Kupfer- und Silberionenleiter mit einem gemischten Anionenarrangement, bestehend aus Halogenidionen und Thiometallateinheiten, herzustellen [Pfitzner 1997a], [Pfitzner 1997b], [Pfitzner 1998a], [Pfitzner 1998b], [Pfitzner 2000a], [Nilges 2002]. Die Kupferverbindungen zählen in dieser Klasse mit zu den besten Ionenleitern [Pfitzner 1999a].

Ansatzpunkt für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit ist ein von Pfitzner und Mitarbeitern entwickeltes Synthesekonzept zur Präparation neuer, teilweise sehr gut ionenleitender Verbindungen. Kupfer(I)- und Silberhalogenide dienen dabei als Matrix zur Stabilisierung von z. B. Phosphorchalkogenideinheiten wie in  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  [Pfitzner 1999b] oder Thiometallateinheiten wie in  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  [Pfitzner 1997a] oder in  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  [Nilges 2002]. Die besondere Schreibweise der Summenformel spiegelt den Adduktcharakter dieser Verbindungen wider. Das Synthesekonzept wurde bisher erfolgreich mit Kupfer(I)- und Silberhalogeniden durchgeführt. Nun sol-

len die Erfahrungen aus dieser Forschung auf Lithiumhalogenide angewendet werden.

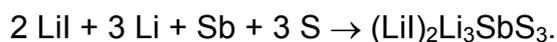
### 3.1.2 Darstellung der quaternären Materialien

Grundlage für die Herstellung der Lithium-Halogenid-Thiometallate bilden die bereits existierenden Verbindungen  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  [Pfitzner 1998a]. Davon ausgehend wurden umfangreiche Substitutionsversuche durchgeführt:

$(\text{LiX})_n\text{Li}_3\text{MQ}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $M = \text{As, Sb}$ ;  $Q = \text{S, Se}$ ;  $n = 1, 2, 3$ ) bzw.  $(\text{LiX})_n\text{Li}_2\text{TeQ}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ;  $Q = \text{S, Se}$ ;  $n = 1, 2, 3$ ).

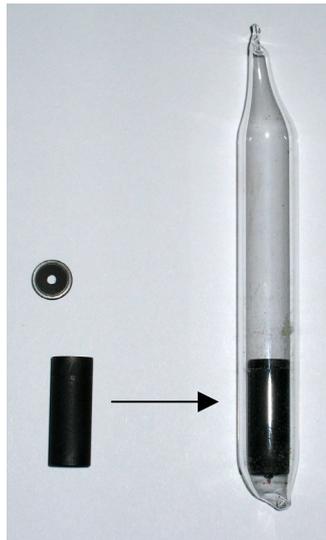
Die Darstellung der Verbindungen erfolgte mittels klassischer Festkörperreaktionen. Dazu wurden die jeweiligen Lithiumhalogenide (LiI, LiBr, LiCl) im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis (siehe oben) mit metallischem Lithium, elementarem Antimon, Arsen oder Tellur und elementarem Schwefel bzw. Selen eingewogen.

Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet z. B. für die Herstellung von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ :



Bei der Probenpräparation sind allerdings einige Besonderheiten zu beachten. Da die Lithiumhalogenide sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden alle präparativen Maßnahmen in einer Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon durchgeführt. Um sicherzustellen, daß die Lithiumhalogenide frei von Kristall- und Oberflächenwasser sind, wurden sie einem speziellem Trocknungsverfahren unterzogen. Im Falle von LiI, bereits käuflich als „wasserfreies“ LiI zu erwerben, erfolgte eine zusätzliche Reinigung durch Erhitzen unter Rückfluß mit 2,2-Dimethoxypropan [Lutz 1989]. Das resultierende graue Pulver ( $\text{LiI} \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ ) wird anschließend durch Destillation von der Lösung getrennt und im Vakuum über mehrere Stunden bei ca. 380 °C getrocknet. LiBr und LiCl wurde in einer Trockenpistole unter Vakuum bei ca. 100 °C getrocknet.

Die Edukte wurden, bis auf das metallische Lithium, innig verrieben, um ein homogenes Gemisch zu erhalten und anschließend in einen Graphittiegel gefüllt (siehe Abbildung 16).



**Abbildung 16:** Graphittiegel mit Deckel (links). Nach Befüllung des Graphittiegels mit den Edukten wird dieser in einer Quarzglasampulle unter Vakuum zugeschmolzen (rechts).

Das elementare Lithium wird zuletzt hinzu gegeben. Anschließend werden die Graphittiegel in Quarzglasampullen platziert und unter Vakuum zugeschmolzen. Diese spezielle Probenpräparation ist nötig, um zu gewährleisten, daß die Edukte, besonders das elementare Lithium, nicht mit dem Quarzglas der Ampullen reagieren.

Die so präparierten Proben wurden in Muffelöfen gestellt und zunächst langsam auf 200 °C aufgeheizt. Um die Edukte in die Schmelze zu überführen, erfolgte dann in Abhängigkeit von den jeweils eingesetzten Lithiumhalogeniden, eine weitere Temperaturerhöhung. Für Ansätze mit Lil betrug die Aufschmelztemperatur 450 °C, für Ansätze mit LiBr 550 °C und für Ansätze mit LiCl 600 °C. Diese Temperaturen wurden 24 Stunden beibehalten. Anschließend erfolgte zur Sicherstellung einer guten Kristallisation des Produkts die Abkühlung auf Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen.

### 3.1.3 $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ : Ein neues, gemischtes Alkalimetall-Halogenid Thioantimonat

#### 3.1.3.1 Experimenteller Teil

Die Probenpräparation erfolgte nach der unter 3.1.2 genannten Darstellungsmethode. Aus dem so erhaltenen Reaktionsprodukt konnten leicht gelbliche Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert werden.  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur wurden die Einkristalle in der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon in Markröhrchen gefüllt, anschließend zugeschmolzen und mit einem IPDS (Stoe)-Einkristalldiffraktometer mit Mo  $K\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) vermessen. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE.

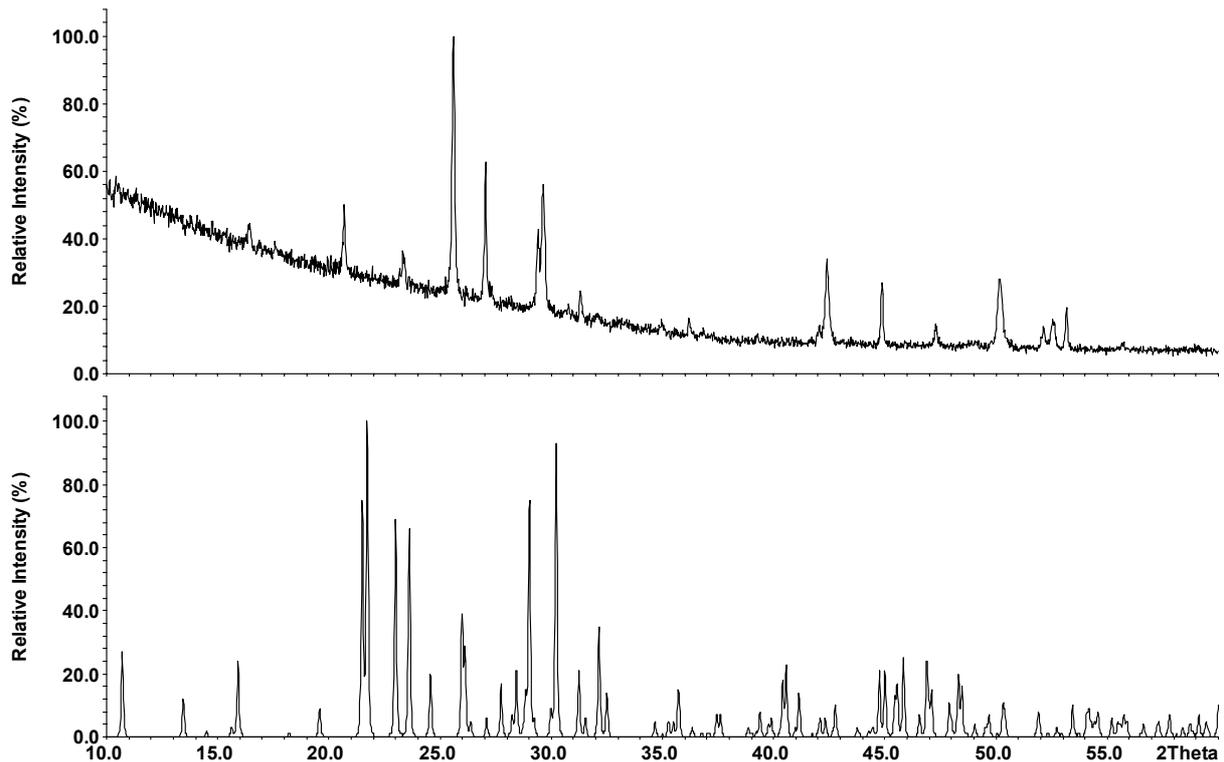
Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und möglicher Phasenumwandlungstemperaturen wurden DTA-Untersuchungen in kleinen evakuierten Quarzglasampullen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß sich  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  peritektisch bei  $433 \text{ }^\circ\text{C}$  zersetzt (Onset-Temperatur).

#### 3.1.3.2 Phasenanalyse von $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$

Abbildung 17 zeigt die Gegenüberstellung eines gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes und eines auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diffraktogrammes von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ . Die Pulveraufnahme erfolgte nach Verdünnen der Probe mit Glaspulver in einem Markröhrchen ( $\varnothing 0,2 \text{ mm}$ ). Da sich die Lithiumverbindung bei den geringsten Spuren von Wasserdampf bzw. Sauerstoff sofort zersetzt, konnten im Pulverdiffraktogramm nur noch die Zersetzungsprodukte von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  detektiert werden: LiI (74-1974),  $\text{Li}_2\text{S}$  (26-2145) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (75-1310). Die Nummer in Klammer gibt den entsprechenden ICDD-Datenbankeintrag an.

**Tabelle 3:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(LiI)_2Li_3SbS_3$ .

Summenformel	$(LiI)_2Li_3SbS_3$
Molmasse ( $g\ mol^{-1}$ )	506,43
Kristallabmessungen ( $mm^3$ ) und Farbe	0,08 x 0,08 x 0,10; farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnnm (Nr. 58)
Gitterparameter (Å)	a = 10,436(1) b = 13,509(1) c = 7,530(1)
Zellvolumen, Z	1061,6(1) Å <sup>3</sup> ; 4
$\rho_{ber}$ ( $g\ cm^{-3}$ )	3,169
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073\ \text{Å}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich (°), $\Delta\varphi$ (°)	$0,0 \leq \varphi \leq 288,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 15 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $mm^{-1}$ )	8,93
Anzahl der gemessenen Platten	288
Belichtungszeit/Platte (Min.)	10
Temperatur (°C)	20
2 $\theta$ -Bereich (°)	$4,2 \leq 2\theta \leq 58,6$
hkl-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-18 \leq k \leq 18$ $-10 \leq l \leq 10$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{int}$	15461; 0,0648
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1504
Anzahl der Parameter	59
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0293; 0,0553
R/wR (alle Reflexe)	0,0441; 0,0569
Goof	0,885
Restelektronendichte $\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ ( $e\ \text{Å}^{-3}$ )	1,249; -0,833



**Abbildung 17:** Gegenüberstellung eines gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  (**oben**) und eines auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  (**unten**). Man kann im oberen Diffraktogramm nur noch die Zersetzungsprodukte der Ausgangsverbindung detektieren.

Äußeres Anzeichen der Zersetzung ist eine Farbänderung der Probe von anfänglich farblos-gelb nach rot-orange. Es ist jedoch gelungen, aus verschiedenen Proben geeignete Einkristalle der gewünschten Verbindung für die Röntgenstrukturanalyse luftdicht in Markröhrchen einzuschmelzen. Anhand dieser war die Bestimmung der Kristallstruktur von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  eindeutig möglich.

Auf die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit mußte verzichtet werden, da die Meßanlage zur impedanzspektroskopischen Probencharakterisierung nicht die nötige Luftdichtigkeit während der Messung gewährleistet. Außerdem konnte nicht sichergestellt werden, daß zu Meßbeginn die Probe wirklich noch der Zusammensetzung  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  entspricht.

### 3.1.3.3 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  erfolgte auf Basis von Einkristalldaten. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS gesammelt. Weitere Details können der Tabelle 3 entnommen werden.

$(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert orthorhombisch mit den Gitterkonstanten  $a = 10,436(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,509(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,530(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1061,6(1) \text{ \AA}^3$ . Anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen ergab sich die Raumgruppe Pnnm (Nr. 58) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Direkte Methoden wurden zur Strukturlösung angewandt und lieferten die Positionen für Iod, Antimon und Schwefel. Die Lithiumatome wurden mittels Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Alle Atomlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0293$  bzw.  $wR2 = 0,0553$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 1504 symmetrieunabhängige Reflexe und 59 Parameter. Die Lageparameter aller Li-, I-, Sb- und S-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 4 und 5. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  finden sich im Anhang.

### 3.1.3.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristallstruktur von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  ist eng mit der Struktur von  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  verwandt, jedoch nicht völlig identisch. Lediglich die Atompositionen von Iod, Antimon und Schwefel sind in allen drei Verbindungen annähernd äquivalent. Abbildung 18 zeigt das Arrangement der  $\text{I}^-$ -Ionen in  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ . Die Anionenteilstruktur lässt sich von der hexagonalen Diamantstruktur ( $d(\text{I-I}) < 4,4 \text{ \AA}$ ) ableiten. Dabei bilden die Iodid-Ionen ein eutaktisches Netzwerk sechsgliedriger Ringe in Sessel- und Wannenkongformation, worin I2 vier weitere Iodid-Ionen als nächste Nachbarn hat, während I1 von nur drei weiteren Iod-Atomen umgeben ist.

**Tabelle 4:** Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$  von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{\text{a}}$
Li1	0,0590(9)	0,0979(7)	0,230(1)	0,036(2)
Li2	0,187(1)	0,461(1)	0	0,036(3)
Li3	0,305(1)	0,2524(7)	0,242(2)	0,051(3)
Sb	0,3011(1)	-0,0052(1)	0	0,019(1)
I1	0,5686(1)	0,2620(1)	0	0,025(1)
I2	0,0576(1)	0,6426(1)	0	0,030(1)
S1	0,2018(2)	0,1592(1)	0	0,020(1)
S2	0,3271(1)	0,4331(1)	0,2530(2)	0,021(1)

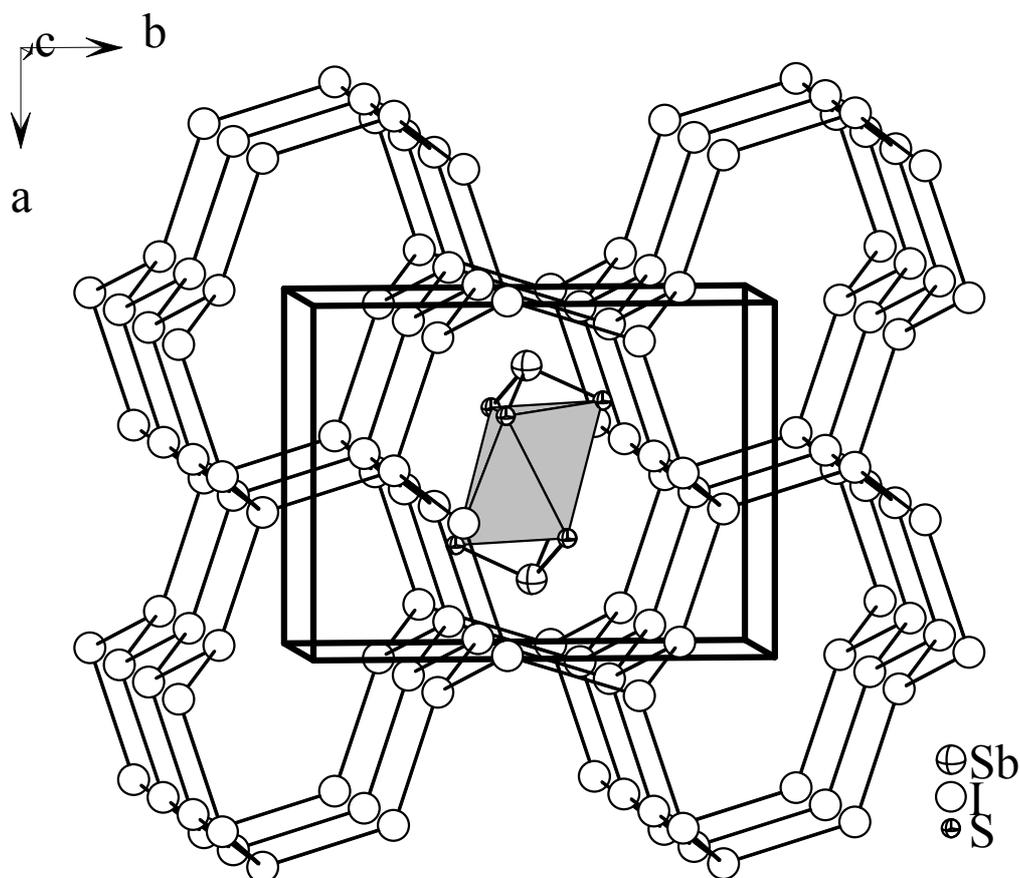
<sup>a</sup> Die  $U_{\text{eq}}$  – Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U^{ij}$ .

**Tabelle 5:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{Å}^2$  für  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,025(5)	0,038(4)	0,046(6)	-0,009(4)	0,006(4)	-0,005(4)
Li2	0,028(7)	0,053(8)	0,027(7)	0	0	0,003(6)
Li3	0,076(8)	0,022(4)	0,056(7)	-0,001(4)	-0,033(6)	-0,002(5)
Sb	0,016(1)	0,019(1)	0,022(1)	0	0	0(1)
I1	0,027(1)	0,026(1)	0,024(1)	0	0	0,003(1)
I2	0,027(1)	0,025(1)	0,038(1)	0	0	-0,001(1)
S1	0,023(1)	0,015(1)	0,022(1)	0	0	-0,003(1)
S2	0,022(1)	0,019(1)	0,020(1)	-0,003(1)	0(1)	0,001(1)

Aus topologischer Sicht sind im Iodid-Gitter einige Positionen durch trigonal-pyramidale ( $\Psi$ -tetraedrische)  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten substituiert. Der Bau der  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Gruppe weicht dabei deutlich von der idealen  $C_{3v}$ -Symmetrie ab. Unterschiede ergeben sich sowohl in den Bindungslängen als auch -winkeln (Abbildung 19). Die Symmetrie der  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Baugruppe ist auf  $C_s$  erniedrigt. Die Thioantimonat(III)-Ionen sind in das Anionengitter so eingelagert, daß die Schwefelatome jeweils zweier gegenüberliegender trigonaler Pyramiden verzerrte Oktaederlücken ausbilden (siehe Abbildung

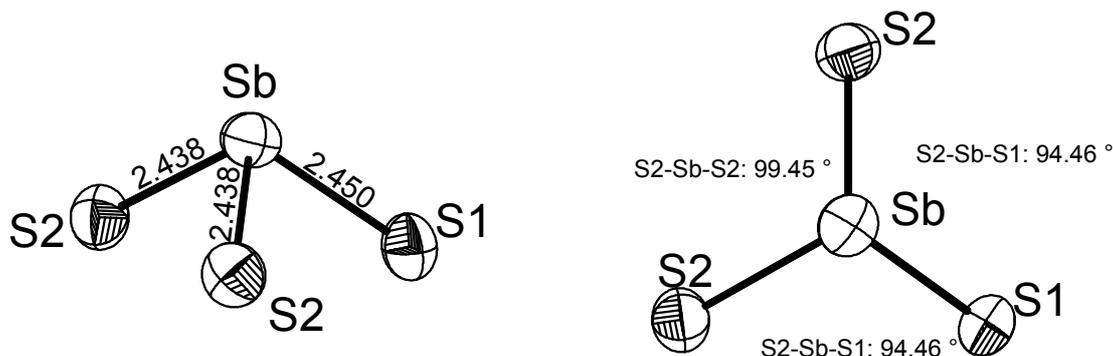
20). Innerhalb einer Koordinationssphäre von 4 Å finden sich für Antimon keine weiteren Schwefelatome als nächste Nachbarn. Die Thiometallat-Einheiten können somit als voneinander isoliert angesehen werden. Tabelle 6 gibt die Unterschiede im Bau der  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten im Vergleich für  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ ,  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  wieder. Die Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln lassen sich in erster Linie auf die unterschiedliche Größe der monovalenten Kationen bzw. die ausgeprägte Fehlordnung von  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Ag}^+$  zurückführen.



**Abbildung 18:** Anordnung der Anionen in  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ . Die Iodid-Ionen sind verbunden, um ihre eutaktischen Packung in Relation zur hexagonalen Diamantstruktur zu veranschaulichen. Ein Teil der Iod-Positionen in dieser Packung ist nicht besetzt. In den entstehenden Lücken sind  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten lokalisiert. Die Schwefelatome jeweils zweier gegenüber liegender  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten bilden verzerrte Oktaederlücken aus. Ein solches Oktaeder ist grau dargestellt.

Der Hauptunterschied zwischen  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  und den homologen Kupfer- bzw. Silberverbindungen besteht in der Anordnung der monovalenten Kationen. Im Gegensatz zu  $\text{Cu}^+$  in  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Ag}^+$  in  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  sind die  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  bei Raumtemperatur voll ausgeordnet. Die Kupferatome in

$(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  sind tetraedrisch bzw. trigonal planar von Iod und Schwefel koordiniert. Dabei liegt eine ausgeprägte Fehlordnung der Kupferatome vor. Um die Kupferteilstruktur (bei 20 °C) zu beschreiben, sind vier kristallographisch unterschiedliche Kupferpositionen nötig.



**Abbildung 19:** Koordination der trigonal-pyramidalen  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel innerhalb dieser Baugruppe. 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

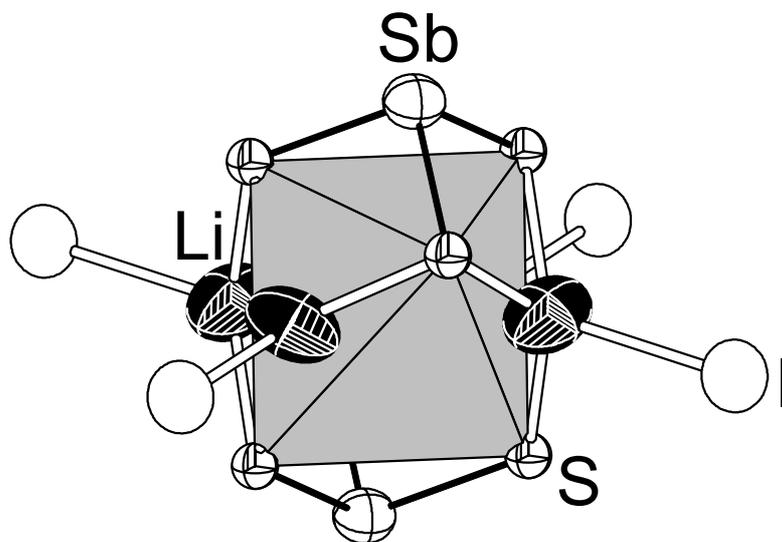
**Tabelle 6:** Bindungsabstände [Å] und -winkel [°] der  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten im Vergleich in  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ ,  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

Verbindung	d(Sb-S1)	d(Sb-S2) (2x)	S1-Sb-S2 (2x)	S2-Sb-S2
$(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$	2,450(2)	2,438(1)	94,46(4)	99,45(6)
$(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$	2,434(2)	2,446(2)	94,10(5)	92,05(5)
$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	2,4189(9)	2,4255(6)	95,44(2)	95,52(2)

Ähnliche Verhältnisse finden sich für das Silber in  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Es ist ebenfalls tetraedrisch bzw. trigonal planar von Iod und Schwefel koordiniert. Hier sind zur Beschreibung der Silberteilstruktur allerdings sieben Silberlagen notwendig. Die ausgeprägte Kupfer- und Silberfehlordnung geht mit einer hohen Kupfer- bzw. Silberleitfähigkeit einher. Wie bereits früher gezeigt werden konnte, sind die Kupfer- und Silberionen innerhalb des Anionenteilgitters bis ca. -80 °C sehr mobil. Außerdem zeigen die Kupfer- und die Silberverbindung temperaturabhängige Ordnungs-Unordnungsprozesse [Pfitzner 1997a] [Nilges 2002].

$(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  besitzt einen schichtartigen Aufbau. Iod-Schwefel-Koordinationspolyeder mit Lithium als Zentralatome bilden gemeinsam mit den Thioantimonateinheiten

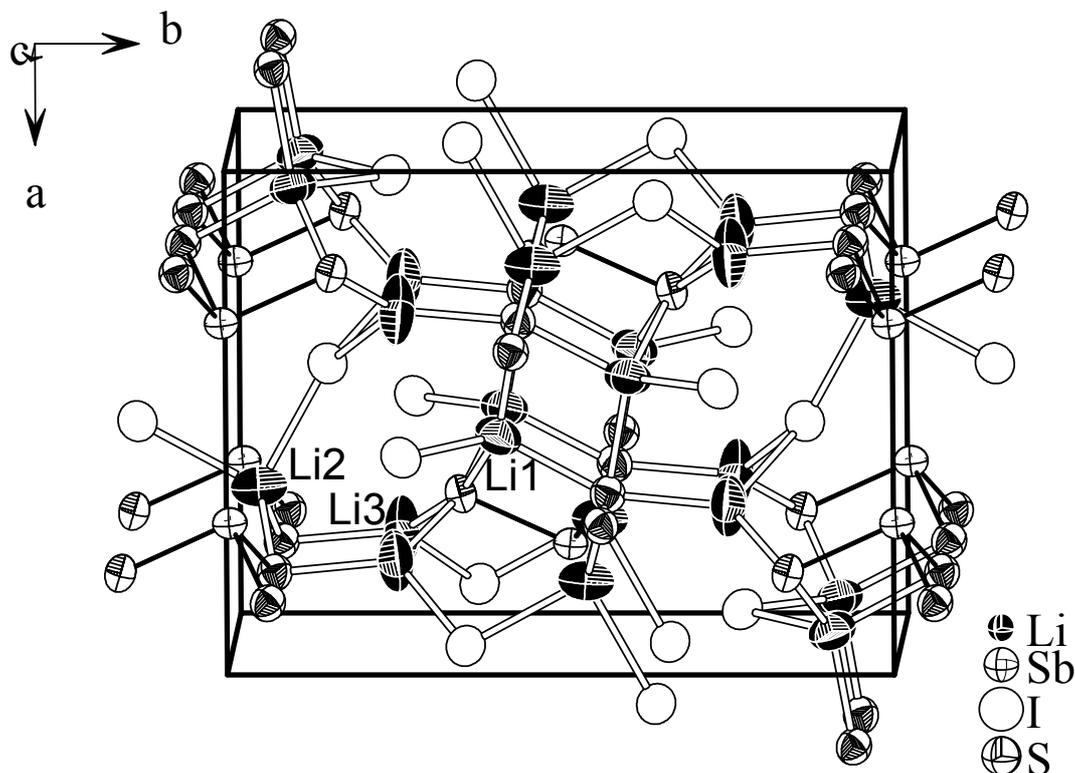
zweidimensionale (2D) polyanionische  ${}^2_{\infty}[\text{Li}_3\text{SbS}_3\text{I}_2]^{2-}$ -Schichten (siehe Abbildung 22, rechts), die entlang der ac-Ebene angeordnet sind (siehe Abbildung 21).  $[\text{SbS}_3]$ -,  $[\text{Li}_2\text{S}_2\text{I}_2]$ - und  $[\text{Li}_3\text{S}_2\text{I}_2]$ -Einheiten sind innerhalb dieser Schichten lokalisiert. Die pseudo-dreizähligen Achsen der  $[\text{SbS}_3]$ -Einheiten erstrecken sich entlang  $[100]$ . Die Konformation der freien Elektronenpaare der Thiometallat-Gruppen innerhalb einer Kette ist synperiplanar, wobei die Richtung bei aufeinander folgenden Ketten alterniert. Die Schichten sind so gestapelt, daß die Schwefelatome zweier  $[\text{SbS}_3]$ -Einheiten aus benachbarten Schichten verzerrte  $\text{S}_6$ -Oktaederlücken ausbilden. Auf den Dreiecksflächen dieser Oktaeder ist Li1 lokalisiert. Damit resultiert für Li1 ein  $[\text{Li}_1\text{S}_3\text{I}]$ -Koordinationspolyeder. Entlang der a-Achse werden die, in  $[010]$  gegeneinander versetzten, Ketten über  $[\text{Li}_1\text{S}_3\text{I}]$ -Tetraeder miteinander verknüpft. Im Gegensatz zu  $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) sind die Lithiumionen nicht auf den Oktaederflächen delokalisiert.



**Abbildung 20:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ . Dargestellt ist ein verzerrtes, leeres  $\text{S}_6$ -Oktaeder, welches von zwei Thioantimonat(III)-Ionen gebildet wird. Li1-Atome sind auf vier der acht Oktaederflächen lokalisiert und jeweils mit drei Schwefel- und einem Iodatomb verbunden. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome 90 %.

Die Koordinationssphäre von Li3 ( $[\text{Li}_3\text{S}_2\text{I}_2]$ ) läßt sich am besten als  $(3 + 1)$ -Koordination beschreiben, da I1 mit  $d(\text{Li}_3\text{-I1}) = 3,15(1) \text{ \AA}$  bedeutend weiter von Li3 entfernt ist als I2 ( $d(\text{Li}_3\text{-I2}) = 2,83(1) \text{ \AA}$ ). Nach Shannon [Shannon 1976] erwartet man für ein

vierfach koordiniertes Lithium Abstände zu Iod im Bereich von  $d(\text{Li-I}) = 2,8 \text{ \AA}$ . Lithium-Iod-Abstände im Bereich von  $3,15 \text{ \AA}$  sind hingegen typisch für ein sechsfach koordiniertes Lithium. Tabelle 7 gibt einen Überblick über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ .

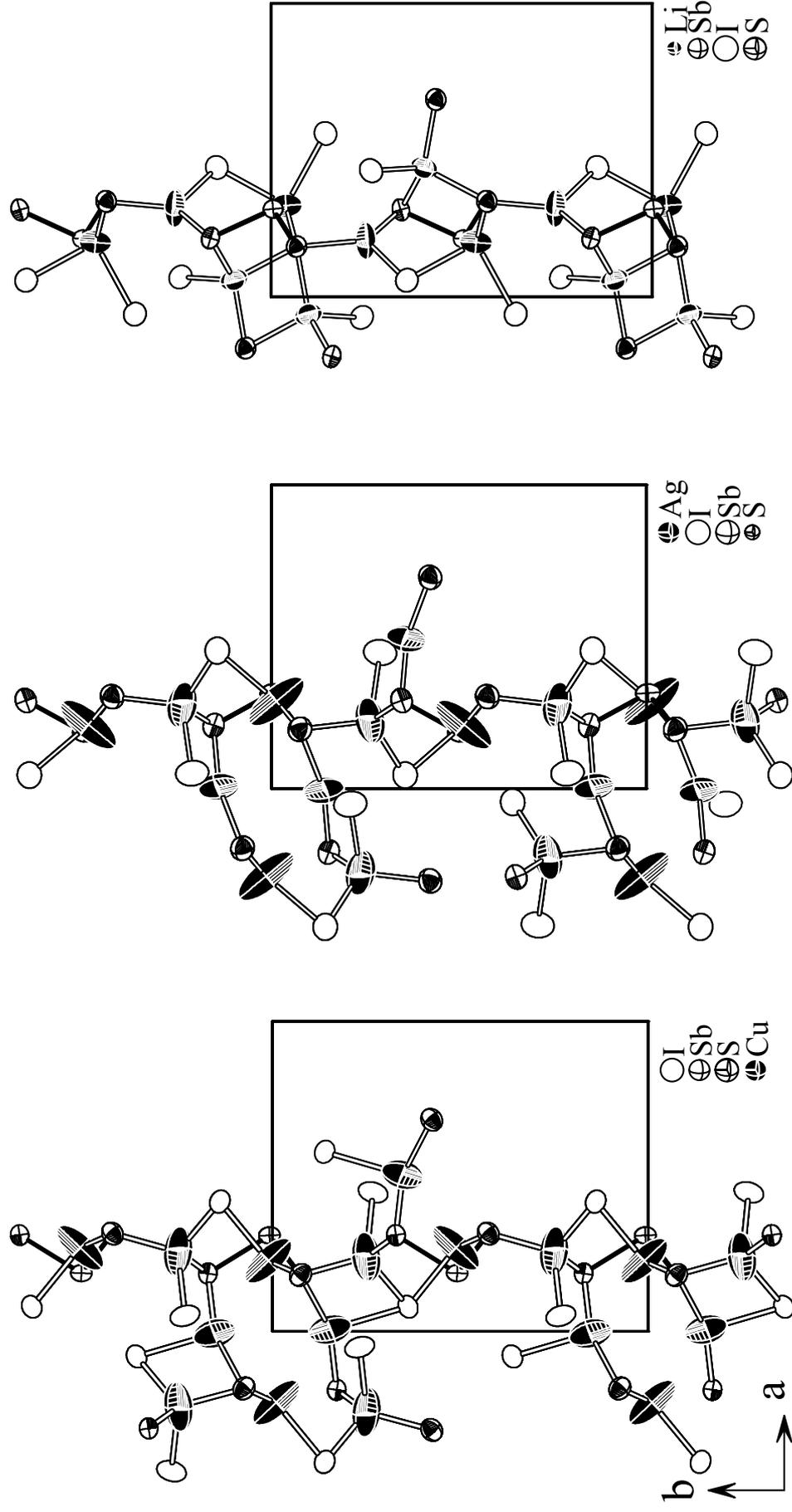


**Abbildung 21:** Projektion der Struktur entlang  $[001]$ . Polyanionische  ${}^2_{\infty}[\text{Li}_3\text{SbS}_3]_2^{2-}$ -Schichten sind entlang  $[100]$  gestapelt. Verzerrte Oktaederlücken werden von Schwefelatomen, die von jeweils zwei gegenüberliegenden  $[\text{SbS}_3]$ -Einheiten stammen, gebildet. Li1 ist auf den Oktaederflächen lokalisiert.

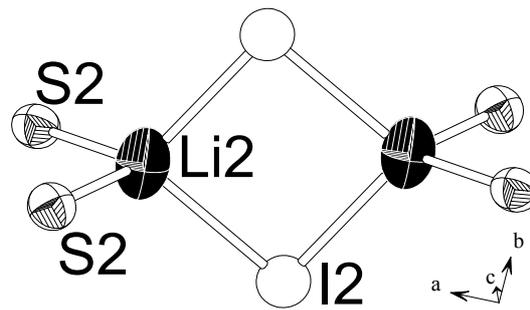
Die Beschreibung der Kristallstruktur als eine zweidimensionale Schichtstruktur ist von der homologen Kupfer- bzw. Silberverbindung abgeleitet. Bei einer genaueren Analyse der Atomkoordinaten und der Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der drei homologen Verbindungen (siehe Abbildung 22) ergibt sich eine alternative Beschreibung der Struktur. Die Beschreibung basiert auf einem Netz aus kanten- und eckenverknüpften lithiumzentrierten Tetraedern, wenn man bedenkt, daß die Lithiumionen voll ausgeordnet sind. Das erste zentrale Bauelement stellt ein von Li2 gebildetes  $[\text{Li}_2\text{S}_4\text{I}_2]$ -Doppeltetraeder dar. Die beiden Li2-Einzeltetraeder sind darin über eine gemeinsame Iod-Iod-Kante miteinander verknüpft (siehe Abbildung 23).

**Tabelle 7:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $(LiI)_2Li_3SbS_3$ .

Li1-S1		2,43(1)	S1-Li1-S2		134,3(4)
Li1-S2		2,46(1)	S1-Li1-S2		92,6(3)
Li1-S2		2,53(1)	S2-Li1-S2		108,1(3)
Li1-I1		2,778(9)	S1-Li1-I1		105,4(3)
Li2-S2	2x	2,430(9)	S2-Li1-I1		96,6(3)
Li2-I2		2,80(1)	S2-Li1-I1		123,1(4)
Li2-I2		2,92(1)			
Li3-S2		2,456(9)	S2-Li2-S2		103,3(5)
Li3-S1		2,47(1)	S2-Li2-I2	2x	115,3(4)
Li3-I2		2,83(1)	S2-Li2-I2	2x	116,9(4)
Li3-I1		3,15(1)	I2-Li2-I2		89,9(4)
Sb-S2	2x	2,438(1)			
Sb-S1		2,450(2)	S2-Li3-S1		124,9(4)
			S2-Li3-I2		116,9(4)
			S1-Li3-I2		117,5(3)
			S2-Li3-I1		96,5(4)
			S1-Li3-I1		94,7(4)
			I2-Li3-I1		86,7(3)
			S2-Sb-S2		99,45(6)
			S2-Sb-S1	2x	94,46(4)

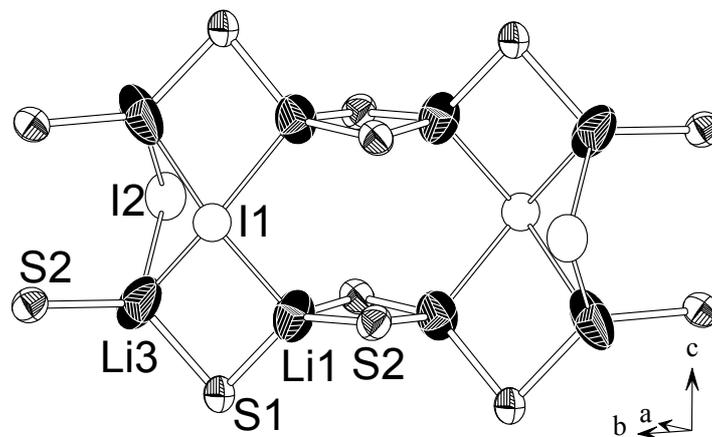


**Abbildung 22:** Übersicht über die polyanionischen  $\infty[M_3Sb_3]_2^{2-}$ -Schichten ( $M = Li, Cu, Ag$ ), bestehend aus  $[SbS_3]^-$ ,  $[MS_2]_2^{2-}$ -Einheiten in  $(Cu)_2Cu_3SbS_3$  (links),  $(Ag)_2Ag_3SbS_3$  (mitte) und  $(Li)_2Li_3SbS_3$  (rechts). Die minimale Verschiebung der einwertigen Kationen in Richtung der a-Achse von der Kupfer- über die Silber- zur Lithiumverbindung ist nur anhand der Unterschiede in den Zahlenwerten der Abstände klar ersichtlich.



**Abbildung 23:** Koordinationsschema für Li2 in einem  $[Li_2S_4I_2]$ -Tetraeder. Die beiden Einzeltetraeder sind über eine gemeinsame Iod-Iod-Kante miteinander verknüpft.

Das zweite wichtige Bauelement besteht aus einem achtgliedrigen Ring aus kantenverknüpften Li1- und Li3-zentrierten Tetraedern (siehe Abbildung 24).

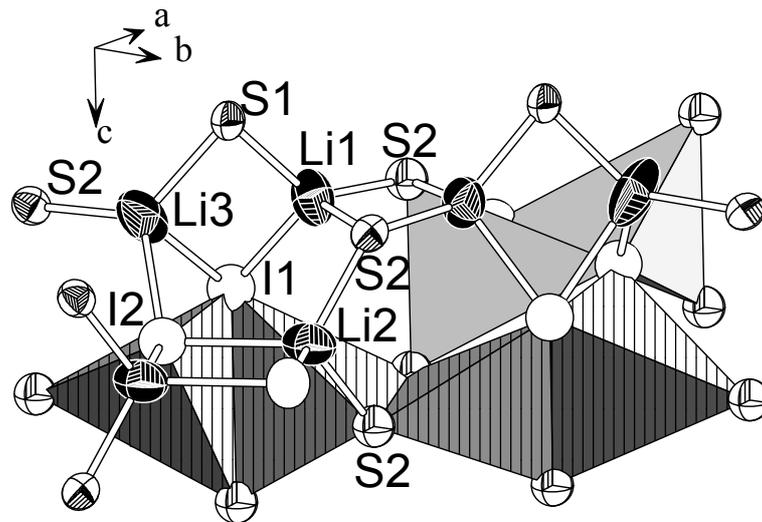


**Abbildung 24:** Koordinationsschema für Li1 und Li3 in einem achtgliedrigen Ring aus kantenverknüpften Tetraedern.

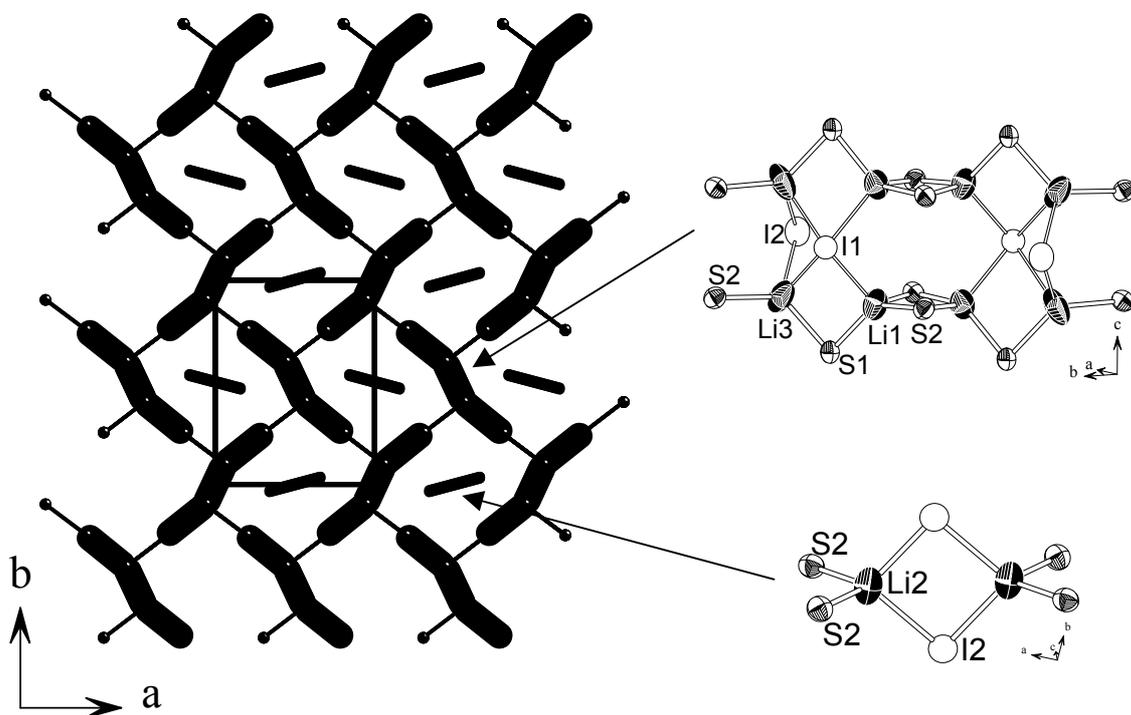
Diese achtgliedrigen Ringe kantenverknüpfter Tetraeder sind untereinander über Ecken zu Bändern entlang  $[001]$  verknüpft. Diese Tetraederbänder wiederum sind durch die kantenverknüpften  $[Li_2S_4I_2]$ -Doppeltetraeder untereinander verbunden, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk ergibt (siehe Abbildung 25 und 26).

Die Antimonatome sind in dieses 3D-Arrangement eingelagert.

Eine ähnliche Anordnung kantenverknüpfter Tetraeder ist, auch von der Silikatchemie her, bislang noch nicht bekannt.



**Abbildung 25:** Koordinationschema für die Li1- und Li3-Tetraeder (grau schraffiert) in der Verknüpfung mit den Li2-Doppeltetraedern (grau unterlegt).



**Abbildung 26:** Schematische Darstellung des 3D-Netzwerkes der Tetraederbänder entlang [001]. Dicke Streifen symbolisieren dabei die kantenverknüpften  $[Li_4S_6I_4]$ -Tetraeder (vgl. Abb. 24), dünne Streifen die  $[Li_2S_4I_2]$ -Doppeltetraeder (vgl. Abb. 23). Gezeigt sind nur die verknüpfenden Li-Atome. Sb, S und I sind der besseren Übersicht halber weggelassen.

## 3.2 Neue ternäre Materialien

### 3.2.1 Thiotellurate und Selenidotellurate

#### 3.2.1.1 Einleitung und Literaturüberblick

Neben den bereits erwähnten binären Kupfer(I)-halogeniden sind auch die binären Kupfer(I)-chalkogenide als gute Kupferionenleiter bekannt. Ausgehend von dem unter 3.1.1 erwähnten Syntheseprinzip sollte es ebenfalls möglich sein, neue ionenleitende Materialien auf Basis von Kupfer(I)-chalkogenid-halogeniden herzustellen. Es schien zunächst aussichtslos, gemischte Kupferchalkogenidhalogenide herzustellen, da bereits 1912 beschrieben wurde, daß im System  $\text{CuCl-Cu}_2\text{S}$  keine Verbindungsbildung beobachtet werde [Truthe 1912]. Pfitzner und Mitarbeitern gelang es jedoch, aus dieser Substanzklasse einige Vertreter zu präparieren und strukturell zu charakterisieren. Diese Verbindungen können als Komposita aus Kupfer(I)-halogeniden sowie ternären Kupferchalkogeniden aufgefaßt werden.

Als eines der ersten Beispiele für komplexe Chalkogenid-Ionen in einer Kupfer(I)-halogenid-Matrix konnte  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  [Pfitzner 1997b] bzw.  $(\text{CuCl})\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  [Pfitzner 1998a] präpariert werden. Wie auch  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  verstehen sich diese Verbindungen als ein Komposit aus Kupfer(I)-Halogenid und einem Kupferthiometallat.

Versuche, mit diesem Syntheseprinzip das analoge  $\text{Ag}_2\text{TeS}_3$ , eingebettet in einer Silberhalogenid-Matrix, herzustellen, führten nicht zur Bildung der gewünschten quaternären Phase [Nilges 2000]. So sollte im Zuge dieser Arbeit mit dem gleichen präparativen Ansatz versucht werden,  $(\text{LiX})_3\text{Li}_2\text{TeS}_3$  ( $\text{X} = \text{I, Br, Cl}$ ) darzustellen. Im Falle von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  (siehe 3.1.3) hatte sich bereits gezeigt, daß sich  $\text{LiI}$  als Matrix zur Synthese neuer quaternärer Komponenten ebenfalls eignet.

Bei Versuchen zur Synthese von  $(\text{LiI})_3\text{Li}_2\text{TeS}_3$  wurde allerdings das ternäre halogenidfreie Lithiumchalkogenid erhalten. Bei  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  handelt es sich um das erste Lithiumchalkogenid mit komplexen Thiotellurat(IV)-Anionen. Davon ausgehend sollten nun ebenfalls umfangreiche Substitutionsversuche vorgenommen werden. Das Austauschen von Lithium gegen Natrium und von Schwefel gegen Selen führte insgesamt zu vier neuen ternären Substanzen:  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ , auf die im folgenden Abschnitt ausführlicher eingegangen wird. Mit  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  konnte das erste Lithiumchalkogenid mit komplexen Selenidotellurat(IV)-Anionen erhalten wer-

den.  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  ist strukturell bereits bekannt [Zagler 1988]. Das im Zuge dieser Arbeit hergestellte  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  kann als eine neue Modifikation dieses Selenidotellurates angesehen werden.

Mit  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  konnte das erste Natriumthiotellurat erhalten werden. Daran anschließend wurde noch die Eignung der Natriumhalogenide NaI, NaBr und NaCl als präparative Matrix, beispielsweise zu Herstellung von „ $(\text{NaI})_3\text{Na}_2\text{TeS}_3$ “, untersucht. Leider führten alle Bemühungen in dieser Hinsicht zu keinem nennenswerten Erfolg.

Binäre Tellur-Schwefel- und Tellur-Selen-Verbindungen sind in der Literatur nur schlecht definiert. Es finden sich Hinweise auf die Tellursulfide  $\text{TeS}$ ,  $\text{TeS}_2$  und  $\text{TeS}_3$  sowie die Tellurselenide  $\text{TeSe}$  und  $\text{TeSe}_2$  [Gmelin 1970]. Über deren strukturellen Bau ist bisher nichts bekannt. Ähnlich spärlich sind die Kenntnisse über die davon abgeleitete Thiotellurige Säure und Thiotellursäure. Die freien Säuren sind bisher unbekannt, über deren Salze finden sich aber in der Literatur um 1900 gelegentlich Hinweise. So wird beispielsweise von „ $\text{Li}_2\text{TeS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ “ und „ $\text{Na}_2\text{TeS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ “ [Gutbier 1902], [Jaeger 1912] berichtet. Die Angaben über Darstellung, Aussehen und chemisches Verhalten sind allerdings unklar. Auch die angegebene Zusammensetzung gilt als nicht gesichert.

**Thiotellurat(IV)-Anionen** wurden bisher nur in einer geringen Zahl von Feststoffen beobachtet, z.B.

- in Komposit-Materialien wie  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  [Pfitzner 1997b],  $(\text{CuCl})\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  [Pfitzner 1998a],
- in  $\text{K}_2\text{TeS}_3$  [Rumpf 1999],  $\text{K}_2\text{TeS}_3$  [Eisenmann 1969],  $\text{BaTeS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [Gerl 1972] [Gerl 1974],  $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3$  [Gerl 1974],  $\text{BaTeS}_3$  [Jumas 1976],  $\text{K}_3(\text{SH})\text{TeS}_3$  [Dittmar 1978],  $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [Roth 1971],
- in Übergangsmetallverbindungen wie  $\text{A}_2\text{Mn}(\text{TeS}_3)_2$  ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ) [Zhang 1994a],  $\text{AMTeS}_3$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) [Zhang 1994b],  $\text{Ag}_2\text{TeS}_3$  [Pertlik 1997],
- in Tetraphenylphosphonium-Salzen wie  $(\text{PPh}_4)[\text{TeS}_3] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  [Bubenheim 1994].

Die Zahl der bekannten analogen **Selenidotellurate(IV)** ist wesentlich geringer. Folgende Verbindungen sind beispielsweise bereits bekannt und strukturell charakterisiert:

- $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ ,  $\text{K}_2\text{TeSe}_3$  [Zagler 1988],

- [2,2,2-crypt-K]<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> · en [Björgvinsson 1991], [Sr(en)<sub>4</sub>]TeSe<sub>3</sub>, [Ba(en)<sub>3,5</sub>]TeSe<sub>3</sub> [Eisenmann 1988] (en = Ethylendiamin).

### 3.2.1.2 Darstellung der Thio- und Selenidotellurate

Grundlage für die Synthese der A<sub>2</sub>TeQ<sub>3</sub>-Verbindungen (A = Li, Na; Q = S, Se) bildet die Vorschrift zur Darstellung von (CuI)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>. Die Umsetzung von A, Q und Te mit LiI bzw. NaI führte immer zu zweiphasigen Produkten. Pulverdiffraktogramme der Proben zeigen eindeutig das Vorliegen des Alkalimetallhalogenides neben dem entsprechenden Alkalimetallchalkogenid, z. B. bei der versuchten Darstellung von (LiI)<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> LiI neben Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>.

Um phasenreine Proben der ternären Komponenten zu erhalten, wurde versucht, diese gezielt herzustellen. Dazu wurden die jeweiligen Alkalimetalle (Li, Na) im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis mit elementarem Tellur und elementarem Schwefel bzw. Selen umgesetzt. Für die Herstellung von Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> lautet die zugehörige Reaktionsgleichung beispielsweise:



Die Probenpräparation erfolgte ebenfalls in Gloveboxen, da sowohl die Thiotellurate als auch die Selenidotellurate stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Wegen der hohen Reaktionsbereitschaft der Alkalimetalle mußte auch hier die Umsetzung in Graphittiegeln erfolgen. Details zur Probenpräparation können im Kapitel 3.1.2 dieser Arbeit nachgelesen werden. Die Herstellungsbedingungen sind bei den entsprechenden Verbindungen im jeweiligen experimentellen Teil aufgeführt.

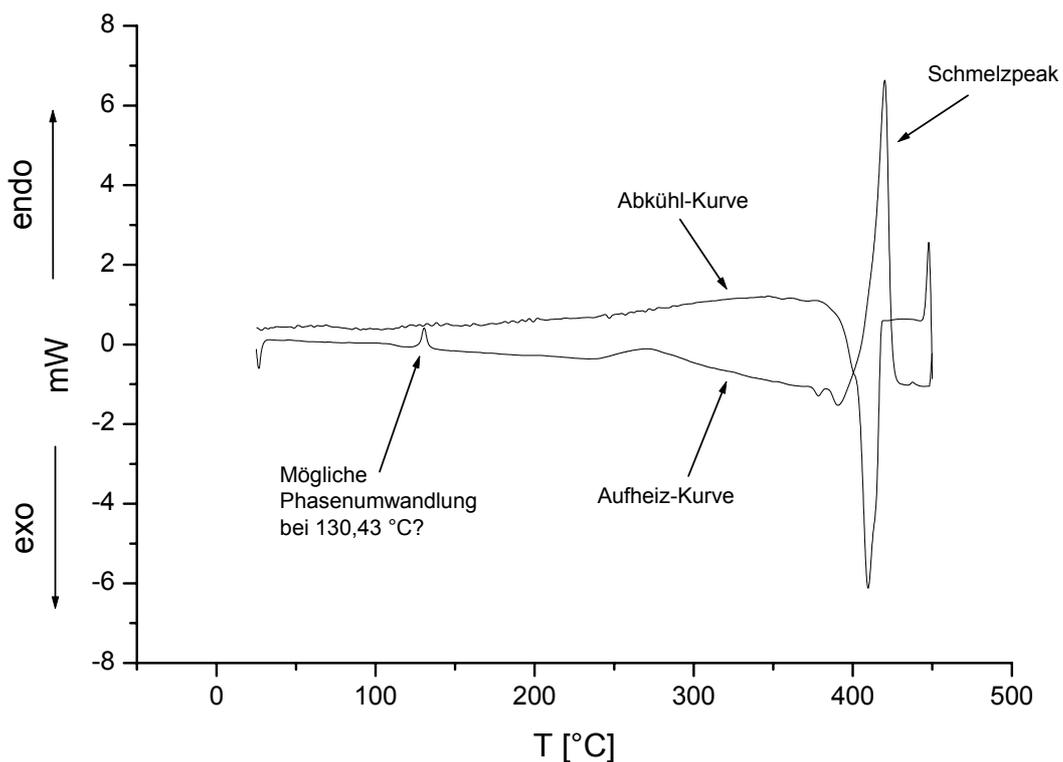
### 3.2.1.3 Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>

#### 3.2.1.3.1 Experimenteller Teil

Aus dem nach der obigen Präparationsvorschrift hergestellten Produkt war es möglich, tiefrote Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu isolieren. Dazu wurde nach Einwiegen der Edukte die Probe innerhalb 12 h langsam auf 200 °C, dann schneller auf 460 °C aufgeheizt. Innerhalb 72 h erfolgte dann, zwecks besserer Kristallisation, die Abkühlung auf Raumtemperatur. Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur wurden die

Einkristalle in der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon in Markröhrchen gefüllt, anschließend verschlossen und mit einem IDPS (Stoe) mit Mo K $\alpha$ -Strahlung vermessen. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 8 zusammengefaßt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und möglicher Phasenumwandlungstemperaturen wurden DTA- und DSC-Messungen durchgeführt. Die vollständige Auswertung der DTA-Daten läßt nach zwei Meßzyklen (jeweils Ausheizen und Abkühlen) eine peritektische Zersetzung bei 433,22 °C (Onset-Temperatur) erkennen. Im DSC-Experiment tritt zwischen 130 °C und 140 °C ein kleiner endothermer Effekt auf (siehe Abbildung 27). Dies deutet auf eine mögliche Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich hin.



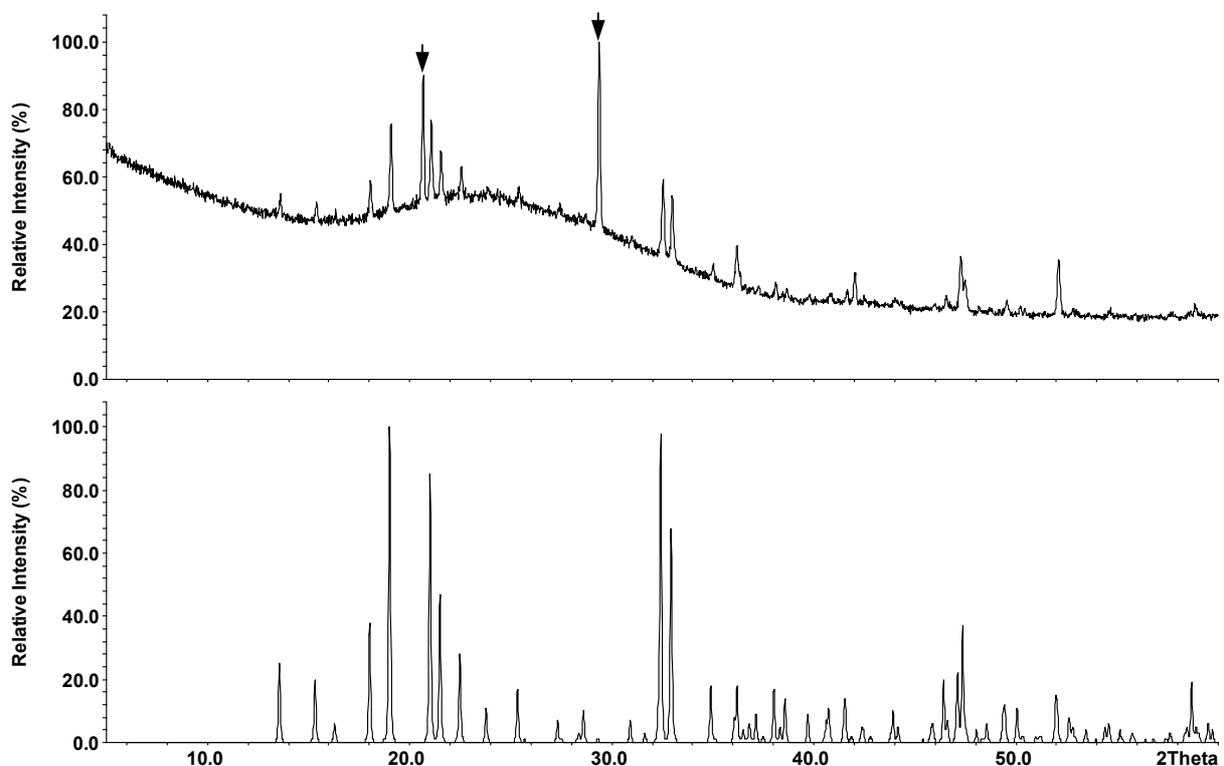
**Abbildung 27:** DSC-Messung von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ . Man erkennt den Schmelzpeak bei 433 °C und den Peak einer möglichen Phasenumwandlung bei 130 °C. Dargestellt ist nur der erste Meßzyklus.

**Tabelle 8:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

Summenformel	$\text{Li}_2\text{TeS}_3$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	237,66
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,07 x 0,08 x 0,12; dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterparameter (Å)	a = 5,437(1) b = 11,559(1) $\beta = 91,57(1)^\circ$ c = 7,907(1)
Zellvolumen, Z	496,7(1) Å <sup>3</sup> ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,178
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 144,0$ ; 1,2
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 16 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	7,05
Anzahl der gemessenen Platten	300
Belichtungszeit/Platte (Min.)	8
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$3,12 \leq 2\theta \leq 30,24$
hkl-Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 16$ $-11 \leq l \leq 11$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	8420; 0,0202
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1366
Anzahl der Parameter	55
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0187; 0,0501
R/wR (alle Reflexe)	0,0203; 0,0504
Goof	1,158
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	1,111; -0,720

### 3.2.1.3.2 Phasenanalyse von $\text{Li}_2\text{TeS}_3$

Berechnete Pulverdiffraktogramme auf Basis der Einkristallstrukturdaten zeigen bezüglich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Diffraktogrammen von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  (siehe Abbildung 28). Unterschiede in den Reflexintensitäten sind wegen des plättchenförmigen Habitus auf Textur zurückzuführen. Im gemessenen Diffraktogramm fallen zwei Reflexe besonders auf, welche nach der theoretischen Berechnung nicht vorhanden sein dürfen. Diese sind mit „Pfeilen“ gekennzeichnet und lassen sich eindeutig dem Graphit, der vom Tiegel (bedingt durch die spezielle Probenpräparation) stammt, zuordnen.



**Abbildung 28:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  (oben) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  (unten). Man erkennt gute Übereinstimmung bei den Reflexlagen zwischen Theorie und Messung. Die mit „Pfeilen“ gekennzeichneten Reflexe stammen vom Graphit des Graphittiegels. Intensitätsunterschiede sind texturbedingt.

Unter Ausschluß der beiden überzähligen Reflexe konnte auf Basis eines monoklinen Zellvorschlages das Pulverdiffraktogramm in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  eindeutig indiziert werden:  $a = 5,423(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,524(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,876(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,60(4)^\circ$ ,  $V =$

492,0(1) Å<sup>3</sup>. Die so ermittelten Gitterkonstanten stimmen gut mit den Daten aus Einkristalluntersuchungen überein (vgl. Tabelle 8).

### 3.2.1.3.3 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung von Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> erfolgte auf Basis von Einkristallmessungen. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS gesammelt. Weitere Details können der Tabelle 8 entnommen werden.

Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten a = 5,437(1) Å, b = 11,559(1) Å, c = 7,907(1) Å, β = 91,57(1)°, V = 496,7(1) Å<sup>3</sup>. In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt und lieferten die Positionen für die schweren Atome Tellur und Schwefel. Die Lithiumatome wurden durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Alle Atomlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von R = 0,0187 bzw. wR2 = 0,0501 (I > 2σ<sub>I</sub>) für 1366 symmetrieunabhängige Reflexe und 55 Parameter. Die Lageparameter aller Li-, Te- und S-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 9 und 10. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> finden sich im Anhang.

**Tabelle 9:** Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$  von Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub>.

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{\text{a}}$
Li1	0,238(1)	-0,0851(5)	0,3681(9)	0,038(1)
Li2	0,739(1)	-0,2289(5)	0,1431(7)	0,034(1)
Te1	0,7173(1)	0,0871(1)	0,1839(1)	0,015(1)
S1	0,7704(1)	0,2426(1)	0,3784(1)	0,020(1)
S2	0,7448(1)	-0,0730(1)	0,3681(1)	0,021(1)
S3	0,2859(1)	0,0983(1)	0,1384(1)	0,019(1)

<sup>a</sup> Die  $U_{\text{eq}}$  – Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U^{ij}$ .

**Tabelle 10:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,033(4)	0,042(3)	0,039(3)	0,003(2)	-0,001(2)	0(2)
Li2	0,038(3)	0,029(2)	0,036(2)	0,001(2)	0,001(2)	0(2)
Te1	0,014(1)	0,015(1)	0,015(1)	-0,001(1)	0(1)	0(1)
S1	0,023(1)	0,018(1)	0,019(1)	-0,004(1)	0(1)	-0,001(1)
S2	0,025(1)	0,018(1)	0,020(1)	0,003(1)	0(1)	0,001(1)
S3	0,014(1)	0,023(1)	0,022(1)	-0,001(1)	0(1)	0(1)

### 3.2.1.3.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

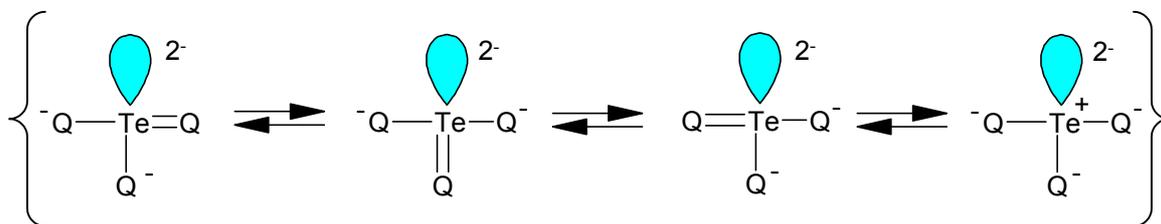
Da  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  und  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  isotyp zueinander kristallisieren, erfolgt hier exemplarisch anhand von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  eine gemeinsame Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur. Unterschiede, v.a. in den Bindungslängen und -winkeln werden jedoch in den entsprechenden Kapiteln gesondert behandelt.

Charakteristisches Merkmal für das Lithium- und Natrium-Thiotellurat ist, daß in der Kristallstruktur in Schichten angeordnete, isolierte trigonal-pyramidale  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten vorliegen. Zwischen den Schichten ist das entsprechende Alkalimetall-Kation lokalisiert. Der plättchenförmige Habitus der Kristalle läßt sich wegen des schichtartigen Charakters der Verbindung erklären.

Nach den hier gefundenen strukturellen Gegebenheiten stellt die  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe in  $\text{A}_2\text{TeS}_3$  (A = Li, Na) das Anion der „Thiotellurigen Säure“ dar.

Die Konstitution der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten kann mit den isosteren Anionen wie z. B.  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  oder  $\text{SO}_3^{2-}$  verglichen werden. Nahe liegender ist jedoch der Vergleich mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Tellurs, den Telluriten. Nach der VSEPR-Theorie (valence-shell electron-pair repulsion theory) ergibt die Elektronenbilanz für Te in  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ :  $6 e_{\text{Te}} + 0 e_{\text{O}} + 2 e = 8 e$ . Das bedeutet vier Elektronenpaare, wobei drei Elektronenpaare bindend und ein Elektronenpaar nichtbindend sind. Die entsprechende Valenzstrichformel ist in Abbildung 29 gezeigt. Daraus resultiert eine trigonal-pyramidale Anordnung ( $\psi$ -tetraedrisch) der Bindungspartner um das Tellur-Atom. Analog dazu ergibt sich ebenfalls, wegen der Stellung des Schwefels in der 16. Gruppe des PSE, ein trigonal-pyramidales Koordinationspolyeder für

$[\text{TeS}_3]^{2-}$ . Auch am  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ion werden neben dem freien Elektronenpaar drei Elektronenpaare für  $\sigma$ -Bindungen benötigt.

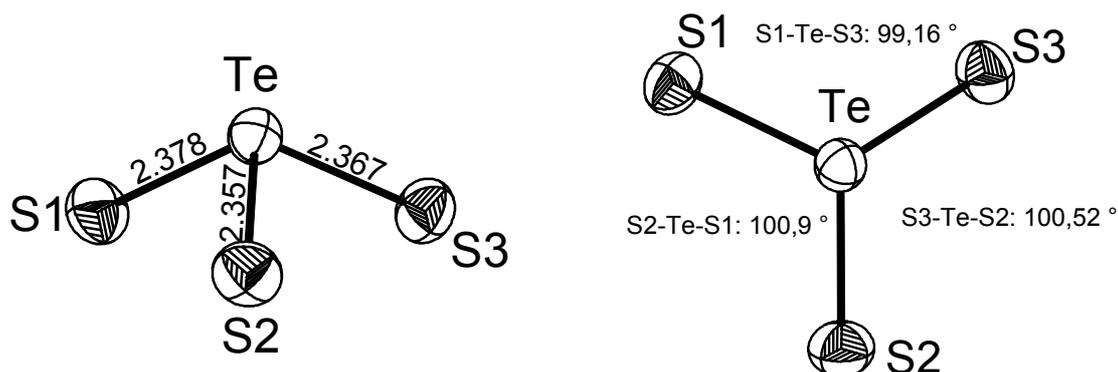


**Abbildung 29:** Resonanz-Valenzstrichformeln für  $[\text{TeQ}_3]^{2-}$  ( $Q = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ). Das graue Oval soll das freie Elektronenpaar darstellen.

Innerhalb der trigonal-pyramidalen Anordnung der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten ist das Tellur an der Pyramidenspitze lokalisiert. Te ist in erster Koordination mit drei Schwefelatomen im Abstand von 2,357(1) Å, 2,367(1) Å und 2,378(1) Å verbunden. Die vierte Koordinationsstelle der  $\psi$ -tetraedrischen Umgebung des Telluratoms ist von dem freien Elektronenpaar besetzt. Wegen des sterischen Einflusses auf das zentrale Te liefert das nichtbindende Elektronenpaar einen Beitrag zur Verkleinerung der Tetraederwinkel. Die S-Te-S-Bindungswinkel weichen mit  $99,5^\circ$  im Mittel vom idealen Tetraederwinkel mit  $109^\circ$  deutlich ab. Im Vergleich dazu liegen die O-Te-O-Bindungswinkel in z. B.  $\text{Cu}[\text{TeO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [Zemann 1962] im Mittel bei  $92,4^\circ$ . Die Abnahme des Bindungswinkels von  $99,5^\circ$  auf  $92,4^\circ$  ist u. a. auf die unterschiedliche Größe von Sauerstoff und Schwefel zurückzuführen.

Dem zentralen Telluratome kommt die formale Oxidationszahl +4 zu. Das Te-Atom verhält sich demnach wie ein Metall und nicht wie ein elektronegatives Nichtmetall. Interessanterweise zeigt das freie Elektronenpaar am Tellur keinen Kontakt zu Lithium-Atomen. Der kürzeste Te-Li-Abstand beträgt 3,546(2) Å. Hinsichtlich der Struktur, besonders wegen des freien Elektronenpaares, sollte das chemische Verhalten der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe ähnlich wie bei anderen pyramidalen Einheiten, z. B.  $[\text{AsQ}_3]^{2-}$  ( $Q = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ), sein. Diese  $\text{AsQ}_3$ -Einheiten sind aber als hervorragende Elektronenpaar-Donatoren bekannt. Das Verhalten der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe steht auch im Gegensatz zu  $\text{SO}_3^{2-}$ , das über das Schwefel-Atom an eine Vielzahl von Übergangsmetallen, wie Co oder Pd [Spinnler 1967] koordiniert ist. Das andersartige Verhalten des  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Ions kann zum einen mit der niedrigen Energie des freien Elektronenpaares wegen der Kontraktion des 5s-Orbitals erklärt werden. Das Lone Pair

ist demnach ein „inertes Elektronenpaar“. Zum anderen besitzt das  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  wegen der beträchtlichen Elektronegativitätsunterschiede zwischen dem zentralen Te-Atom und dem terminalen S-Atom eine geringe Lewis-Basizität. In der folgenden Reihung nimmt die Lewis-Basizität zu:  $\text{TeO}_3^{2-} < \text{TeS}_3^{2-} < \text{SO}_3^{2-} < \text{TeSe}_3^{2-}$  [Zhang 1994b]. Abbildung 59 zeigt die  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe mit Angabe der entsprechenden Bindungsabstände und -winkel.



**Abbildung 30:** Koordination der trigonal-pyramidalen  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten in  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel innerhalb dieser Baugruppe. 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

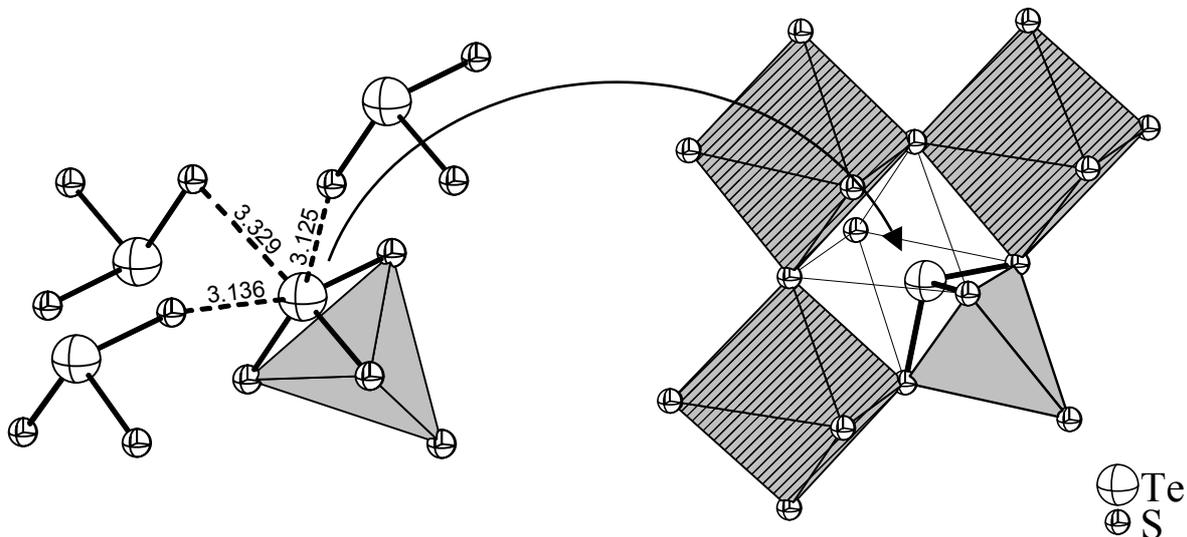
Die Geometrie des  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  ist in allen bisher bekannten Strukturen, die dieses komplexe Anion enthalten, relativ identisch. Die Te-S-Abstände sind nahezu konstant. Die S-Te-S-Winkel werden wegen ihrer Koordination an das Alkalimetall und dessen zunehmenden Ionenradius in  $\text{A}_2\text{TeS}_3$  (A = Li, Na, K) aufgeweitet. Tabelle 11 gibt einen kleinen Überblick über die Bindungslängen und -winkel in einigen bekannten Thiotellurat-Verbindungen.

Zemann [Zemann 1971] hat gezeigt, daß bei den Sauerstoffverbindungen des vierwertigen Tellurs, ausgehend von einer  $\text{TeO}_3$ -Pyramide, in vielen Fällen ein weiteres O-Atom in einem etwas weiterem Abstand in die Koordination um das Te-Atom mit einbezogen werden muß, das die stumpfe  $\text{TeO}_3$ -Pyramide zu einer  $\psi$ -trigonalen Bipyramide um das Te-Atom ergänzt. Besonders klar konnte dies in der Struktur von  $\text{Cu}[\text{TeO}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gezeigt werden. Eine solche bevorzugte Zuordnung **eines** weiteren Nachbarn in der zweiten Koordinationssphäre wird in den hier untersuchten Thioverbindungen nicht beobachtet. In  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  finden sich in der zweiten Koordinationssphäre um das Te-Atom **drei weitere** S-Atome in Abständen von 3,125(4) Å, 3,136(2) Å und 3,329(0) Å, siehe Abbildung 31.

**Tabelle 11:** Überblick über die Bindungslängen und -winkel.

	Te-S-Abstände [Å]	S-Te-S-Bindungswinkel [°]
Li <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub> [diese Arbeit]	2,357(1)	99,15(2)
	2,367(1)	100,52(2)
	2,378(1)	100,90(2)
Na <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub> [diese Arbeit]	2,3525(9)	100,84(3)
	2,3588(9)	101,00(3)
	2,3728(9)	101,20(3)
K <sub>2</sub> TeS <sub>3</sub> [Rumpf 1999]	2,341(1)	102,14(3)
	2,3541(9)	102,16(3)
	2,3558(9)	103,09(3)

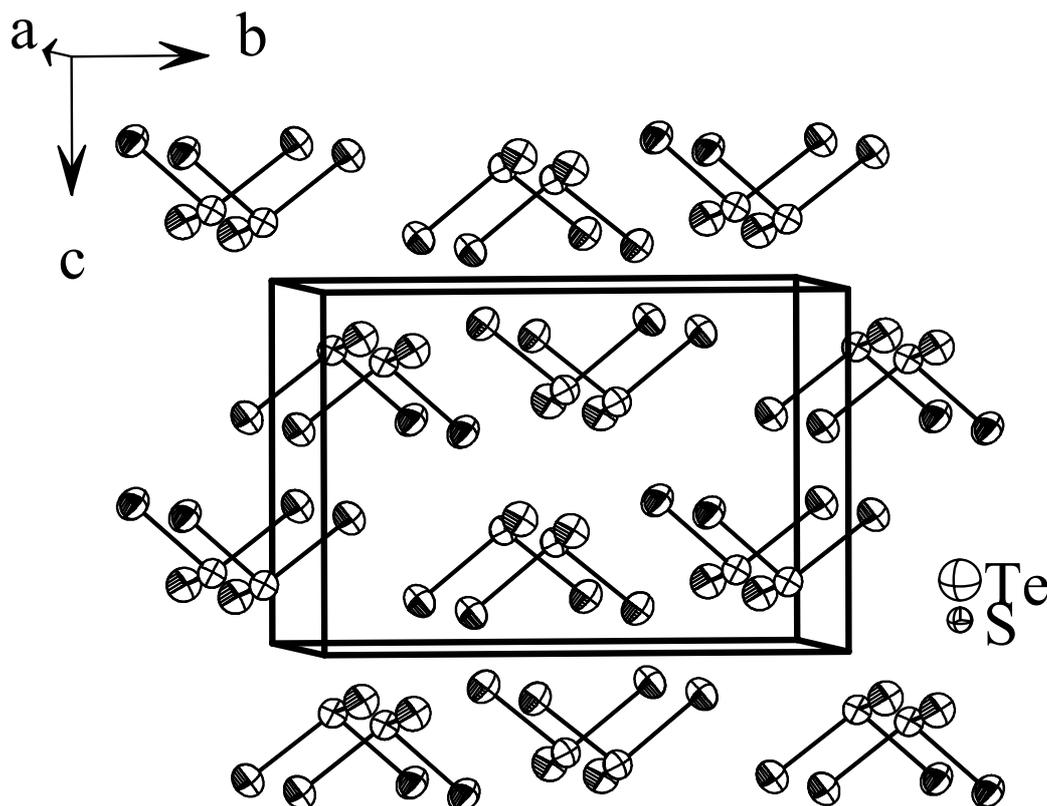
Für eine bindende Wechselwirkung zum Tellur sind diese drei Schwefelatome zu weit davon entfernt. Man spricht dann von sog. nichtbindenden Wechselwirkungen. Es resultieren TeS<sub>6</sub>-Oktaeder.



**Abbildung 31:** Links: Zweite Schwefel-Koordinationsphäre um eine [TeS<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten mit Angabe der Bindungslängen [Å]. Rechts: Darstellung eines „TeS<sub>6</sub>“-Oktaeder. Das Tellur-Atom befindet sich nicht im Zentrum der Oktaederlücke, sondern ist zu einer Dreiecksfläche des TeS<sub>6</sub>-Oktaeder hin verschoben. Die grau-schraffierten Polyeder stellen [LiS<sub>6</sub>]-Oktaeder dar.

Das Tellur-Atom befindet sich nicht im Zentrum der Oktaederlücke, sondern ist zu einer Dreiecksfläche des  $\text{TeS}_6$ -Oktaeders hin verschoben. Aus diesem Grund kann man von isolierten  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten sprechen, siehe Abbildung 31. Die drei Schwefelatome der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe bilden zusammen mit einem weiteren Schwefelatom eine Tetraederlücke, in Abbildung 31 grau dargestellt. Diese Tetraederlücke wird nicht besetzt.

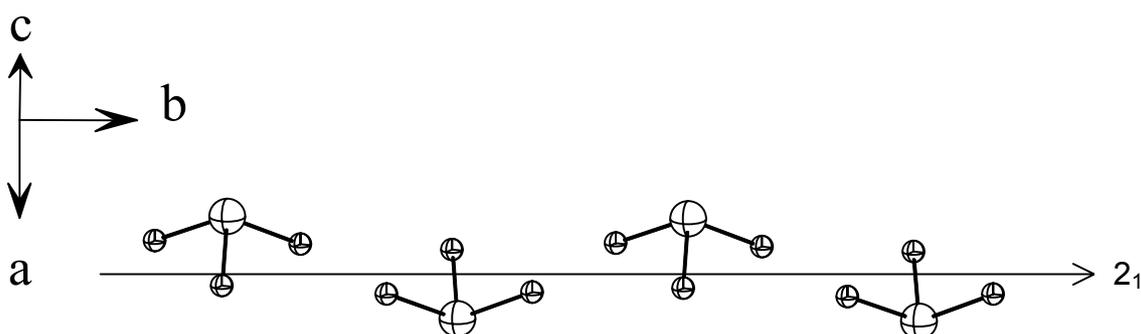
In der Kristallstruktur sind die  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Anionen in Schichten parallel zur *ab*-Ebene angeordnet. Abbildung 32 zeigt den schichtartigen Aufbau. Innerhalb der Schicht verlaufen die  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppen in Strängen, die zueinander um  $180^\circ$  gedreht, antiparallel orientiert sind. Die dreizählige Drehachse der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten verläuft entlang  $[101]$ .



**Abbildung 32:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ . Dargestellt ist die schichtartige Anordnung der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppen parallel zur *ab*-Ebene. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome 90 %.

Die räumliche Anordnung der freien Elektronenpaare der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppen in *ac*-Richtung ist synperiplanar, wobei die Richtung der Lone Pairs wegen der antiparallelen Ausrichtung der Anionen-Gruppen in nebeneinander liegenden Ketten in der *ab*-Ebene alterniert. In  $[001]$  sind die Schichten wegen der *c*-Gleitspiegelebene (Raumgruppe  $P 2_1/c$ ) um den halben Translationsvektor verschoben angeordnet, also „auf Lücke“ (Abbildung 32). Entlang der  $2_1$ -Schraubenachse (Translationskomponente  $\frac{1}{2}$  der *b*-Gitterkonstante) in *b*-Richtung erfolgt die Anordnung der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Anionen beispielsweise so, daß jeweils die Grundflächen der trigonalen Pyramiden zur Schraubenachse hin weisen. Die freien Elektronenpaare am Tellur zeigen demnach von der Schraubenachse weg, wie in Abbildung 33 dargestellt.

Zwischen den  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Strängen in der *ab*-Ebene befindet sich das Lithium. Die Alkalimetall-Ionen sind jeweils von sechs Schwefel-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben.



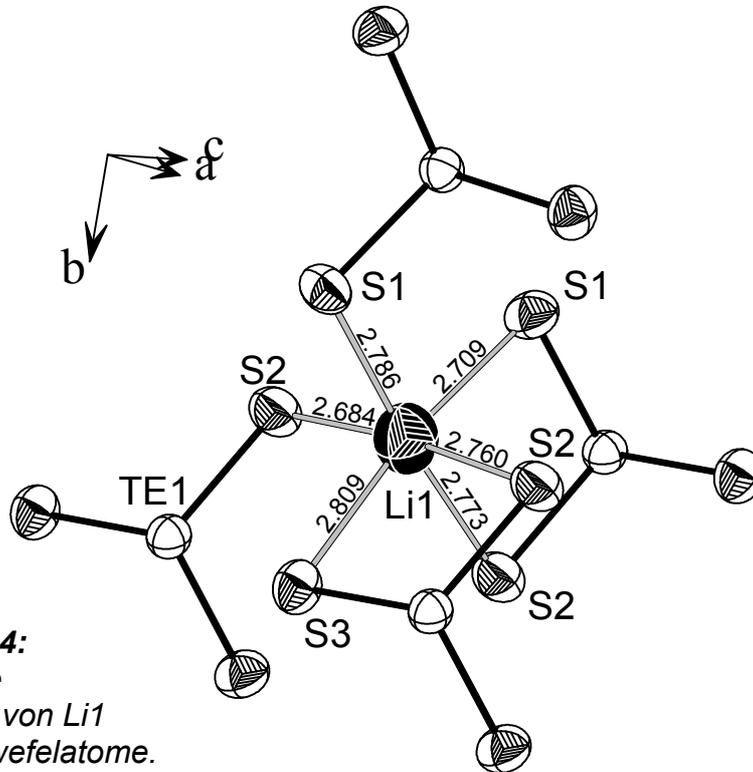
**Abbildung 33:**  $2_1$ -Schraubenachse entlang der monoklinen Achse. Die Grundflächen der trigonalen Pyramiden von  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  sind zur Achse hin orientiert.

Im Falle von Li1 stammen die Schwefel-Atome von vier verschiedenen  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppen, wobei zwei Thiotellurat-Gruppen jeweils zwei Schwefel zur Oktaederkoordination des Li1 bereitstellen. Die beiden anderen  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten liefern je ein Schwefel-Atom, siehe Abbildung 34.

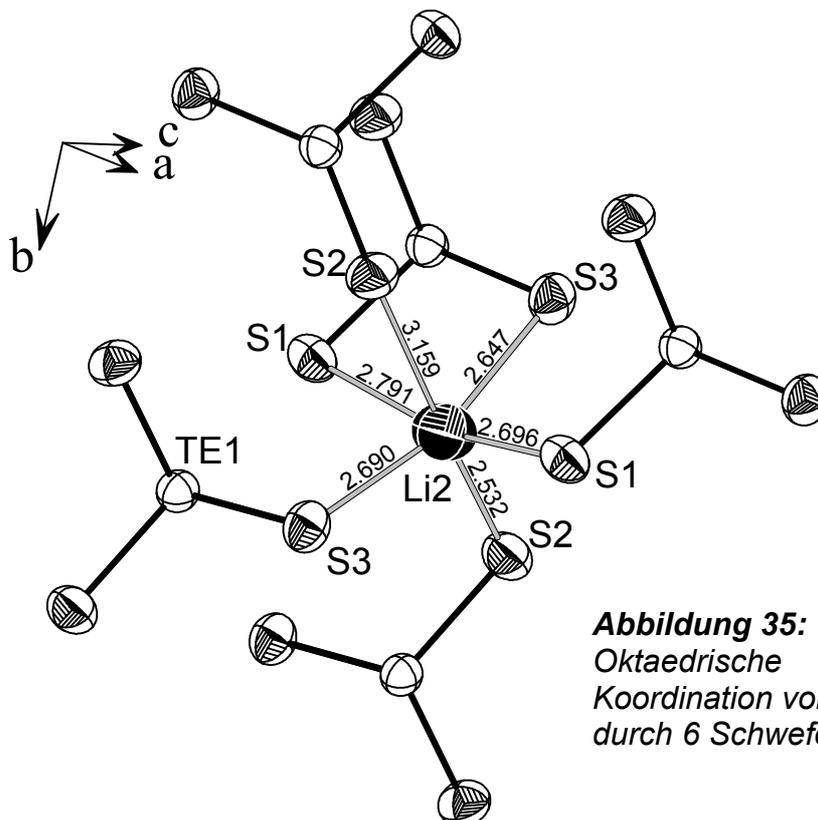
Die sechs koordinierenden Schwefelatome des Li2 stammen von fünf verschiedenen  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Anionen, d. h. hier liefert nur eine Gruppe zwei Schwefel. Die restlichen vier Schwefelatome stammen von vier weiteren verschiedenen Thiotellurat-Gruppen (vgl. Abbildung 35). Die Lithium-Schwefel Abstände liegen für Li1 im Bereich von 2,684(7) Å bis 2,809(6) Å und für Li2 im Bereich von 2,523(6) Å bis 3,159(6) Å. Im Vergleich

dazu befinden sich z. B. die Lithium-Schwefel Abstände für das vierfach koordinierte Li in  $\text{Li}_2\text{S}$  [Zintl 1934] bei 2,472(1) Å (erwartungsgemäß kleiner).

Die  $[\text{Li}(1)\text{S}_6]$ - und  $[\text{Li}(2)\text{S}_6]$ -Oktaeder sind untereinander über Kanten und Spitzen verknüpft. Abbildung 36 zeigt die Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

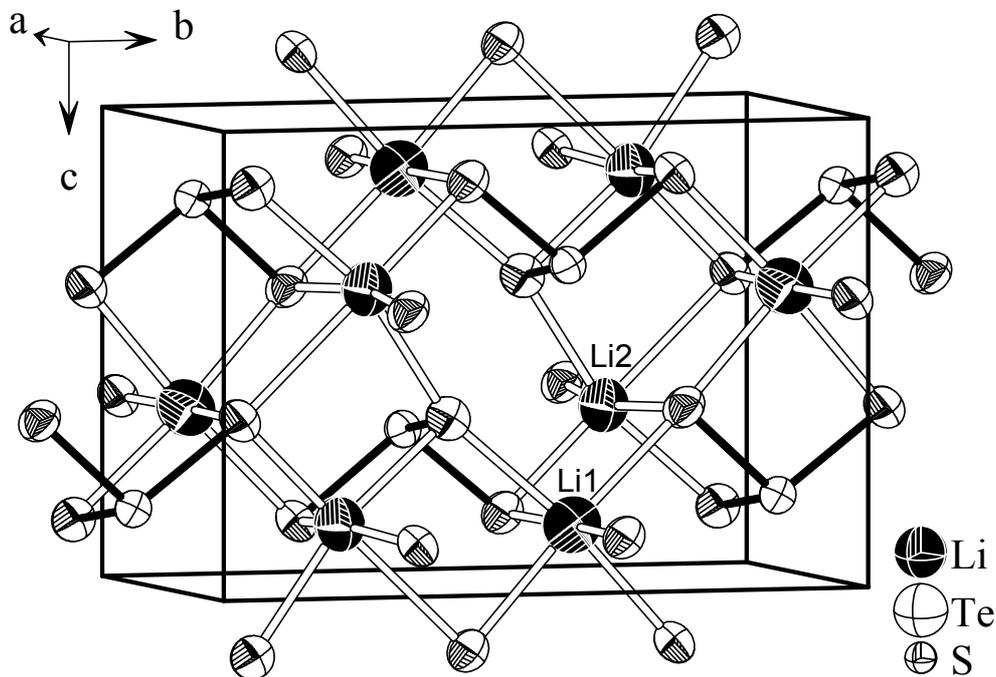


**Abbildung 34:**  
Oktaedrische  
Koordination von Li1  
durch 6 Schwefelatome.



**Abbildung 35:**  
Oktaedrische  
Koordination von Li2  
durch 6 Schwefelatome.

Die unterschiedlichen Koordinationen, wie oben beschrieben, sind darin deutlich zu erkennen.

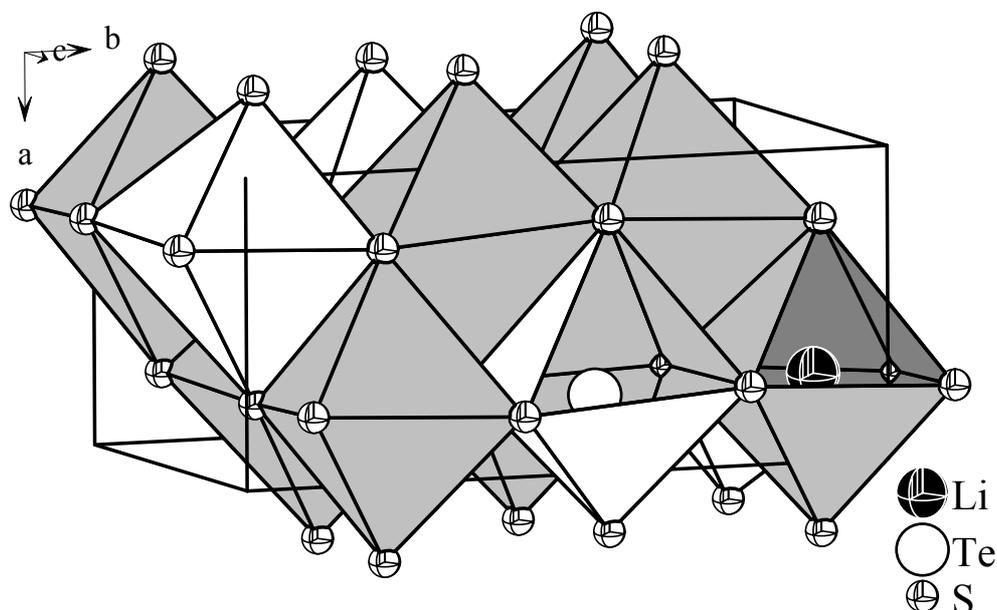


**Abbildung 36:** Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  entlang  $[100]$ . Ellipsoide im 90 %-Level.

Eine andere Möglichkeit, die Kristallstruktur zu beschreiben, geht von der Vorstellung der dichtesten Kugelpackung aus. Dabei bilden die Schwefel-Atome eine kubisch dichteste Packung. Wie Abbildung 37 zeigt, befinden sich in der Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  12 von Schwefel gebildete Oktaederlücken. In 8 von 12 ( $\frac{8}{12} = \frac{2}{3}$ ) Oktaederlücken befinden sich die Lithium-Atome. Die verbleibenden 4 Oktaederlücken ( $\frac{4}{12} = \frac{1}{3}$ ) werden von Tellur besetzt.

Die so beschriebene Struktur erinnert stark an die Kochsalzstruktur. Im NaCl bildet  $\text{Cl}^-$  die kubisch dichteste Kugelpackung. Die Oktaederlücken werden vollständig von  $\text{Na}^+$  besetzt. Bei  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  ist die Verzerrung dieser „NaCl-Varianten“ allerdings so erheblich, so daß sich, wie oben bereits beschrieben, für die Telluratome jeweils nur zu drei benachbarten S-Atomen bindende Wechselwirkungen ergeben, während die drei weiteren Sulfidionen Abständen von 3,125(4) Å, 3,136(2) Å und 3,329(0) Å zum Tellur einnehmen. Tabelle 12 gibt einen Überblick über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

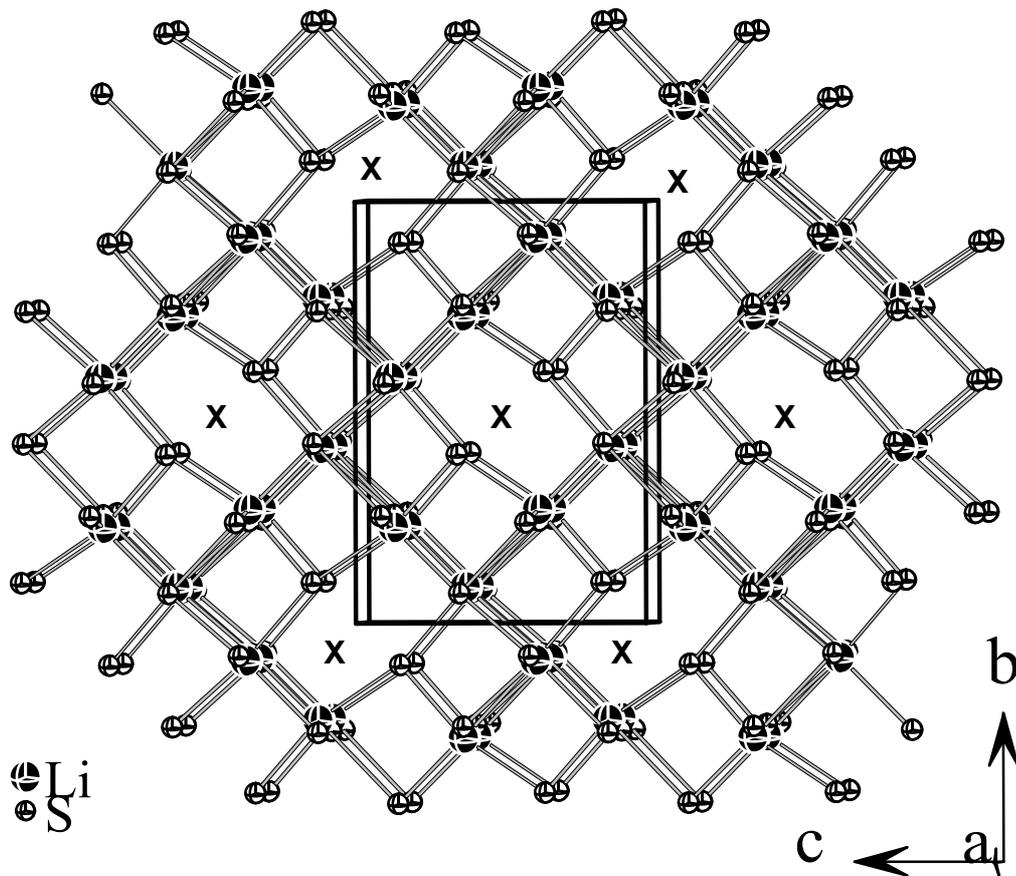
In Abbildung 38 kann man deutlich große „Hohlräume“ in der Struktur erkennen, die auf diese Verzerrung zurückzuführen sind. Daraus resultieren in a-Richtung rechteckige Kanäle.



**Abbildung 37:** Die 12 Oktaederlücken in der Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ . Zwei Drittel der Lücken sind von Lithium besetzt, ein Drittel von Tellur. Schwefel bildet die kubisch dichteste Packung.

**Tabelle 12:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

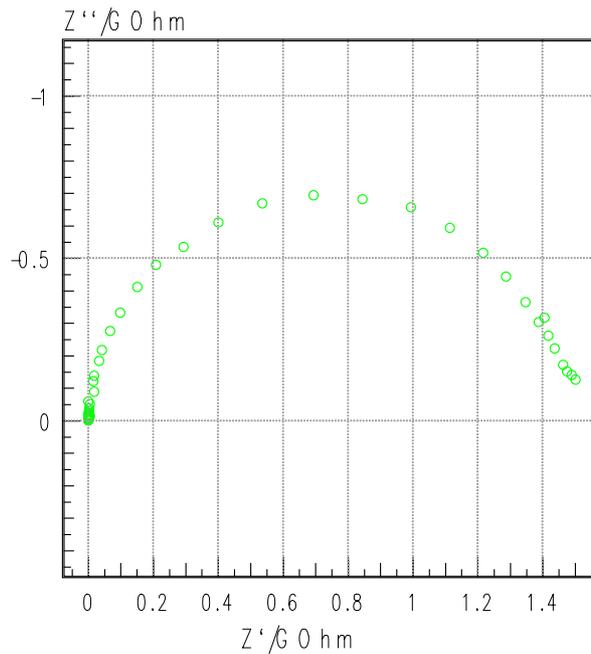
Li1-S1	2,709(6)	Li2-S1	2,696(6)
Li1-S1	2,786(6)	Li2-S1	2,791(6)
Li1-S2	2,760(7)	Li2-S2	2,532(6)
Li1-S2	2,773(6)	Li2-S2	3,159(6)
Li1-S2	2,684(7)	Li2-S3	2,647(6)
Li1-S3	2,809(6)	Li2-S3	2,690(6)
Te1-S1	2,378(1)	S2-Te1-S3	100,52(2)
Te1-S2	2,357(1)	S2-Te1-S1	100,90(2)
Te1-S3	2,367(1)	S3-Te1-S1	99,15(2)



**Abbildung 38:** Das Li-S-Teilgerüst von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ . Man erkennt deutlich die Verwandtschaft zum NaCl-Strukturtyp. Die Verzerrung der Struktur ist jedoch in  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  erheblich. Erklärung siehe Text oben. Die mit „X“ gekennzeichneten rechteckige Kanäle erstrecken sich entlang [100].

### 3.2.1.3.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $\text{Li}_2\text{TeS}_3$

Für temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurde phasenreines  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  fein gemörsert und zu Tabletten gepreßt. In einer Nyquist-Darstellung kann der Halbkreis der elektronischen (Bulk-) Leitfähigkeit beobachtet werden, siehe Abbildung 39. Bei Temperaturen über 503 K deutet sich eine minimale Ionenleitung an. Aus einer Arrheniusauftragung lassen sich typische spezifische Leitfähigkeiten von z. B.  $7,24 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (371 K),  $5,79 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (421 K) und  $7,12 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (470 K) ableiten.

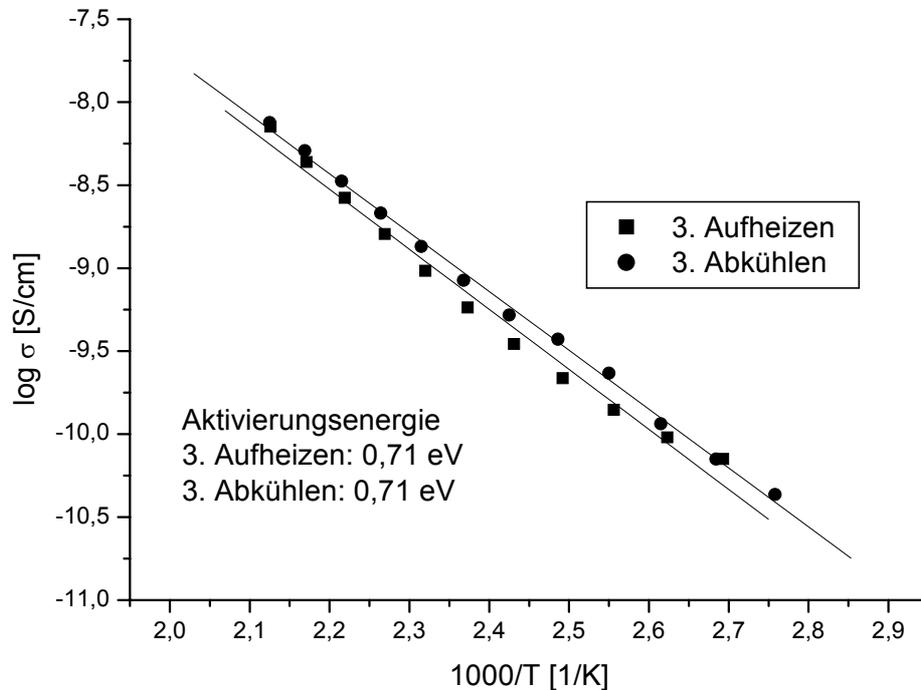


**Abbildung 39:** Impedanzplot von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  bei  $470\text{ K}$ . Man erkennt ganz deutlich einen Halbkreis, der auf elektronische Leitfähigkeit schließen läßt.

Die Aktivierungsenergie für die spezifische Wechselstromleitfähigkeit berechnet sich zu  $0,72\text{ eV}$ , siehe Abbildung 40. Unterschiede in der Absolutleitfähigkeit bei aufeinander folgenden Messungen können auf die Anisotropie der Kristalle zurückgeführt werden. Der plättchenförmige Habitus der Kristalle bedingt eine mehr oder weniger starke Vorzugsorientierung in den Pulverpresslingen, woraus unterschiedliche Leitfähigkeiten resultieren können. Analoge Beobachtungen werden bei  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  [Pfitzner 1997b] ebenfalls beschrieben. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  halbleitende Eigenschaften zeigt. Die beobachtete Leitfähigkeit ist allerdings nicht nennenswert groß. Tabelle 13 gibt einen kleinen Eindruck über den Bereich der spezifischen Leitfähigkeit verschiedener Materialien [Smart 1995].

Inzwischen kennt man die für ionenleitende Materialien wichtigsten Parameter [West 1995]: die Zahl der Ladungsträger, die Zahl von Zwischengitterplätzen, die für einen Sprung der mobilen Ionen zur Verfügung stehen, die potentielle Energie der regulären und der Zwischengitterplätze sowie die Potentialbarriere zwischen diesen Plätzen, die Kristallstruktur des Feststoffes, die bevorzugterweise ein dreidimensionales Gerüst mit offenen Kanälen aufweisen sollte und die Polarisierbarkeit der Anionen, die möglichst groß sein sollte. Nach wie vor ist es aber nicht möglich, die Ionenleitfä-

higkeit neuer Materialien auch bei Kenntnis ihrer Kristallstruktur sicher vorherzusagen [Pfitzner 2000b].



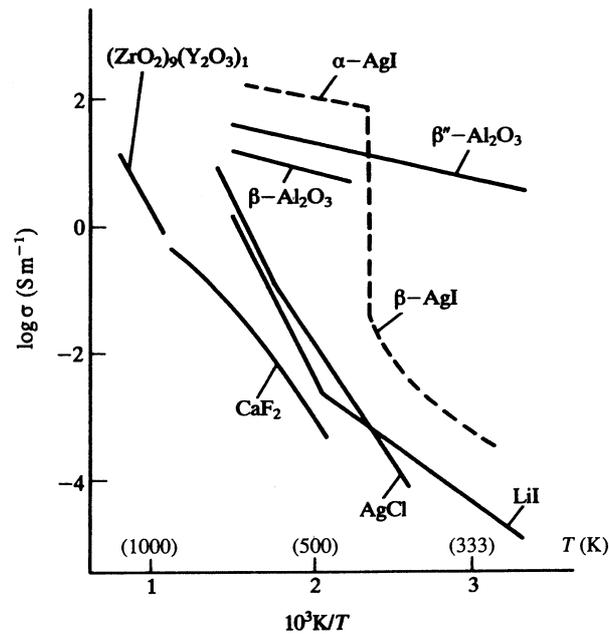
**Abbildung 40:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

**Tabelle 13:** Bereich der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  verschiedener Materialien [Smart 1995].

	Material	Spez. Leitfähigkeit $\sigma$ [S/m]
<b>Ionenleiter</b>	Ionenkristalle	$< 10^{-16}$ bis $10^{-2}$
	Festelektrolyte	$10^{-1}$ bis $10^3$
	Elektrolytlösungen	$10^{-1}$ bis $10^3$
<b>Elektronenleiter</b>	Metalle	$10^3$ bis $10^7$
	Halbleiter	$10^{-3}$ bis $10^4$
	Isolatoren	$< 10^{-10}$

Die geringe Leitfähigkeit bei  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  kann man folgendermaßen begründen: In der Struktur sind alle Oktaederplätze besetzt. Einzige Möglichkeit für die mobile Spezies Lithium, sich im Kristall zu bewegen, sind Sprünge auf vakante Tetraederplätze.

Beim Sprung von einem Oktaederplatz auf einen Tetraederplatz ändert sich die Koordination maßgeblich. Für diesen Sprung muß eine energetische Barriere überwunden werden. Außerdem ist zum Teil der Pfad zu einem Tetraederplatz durch die  $\text{TeS}_3$ -Einheiten versperrt. Eine Tendenz zu Platzwechselfvorgängen deutet sich in der Kristallstruktur nicht an. Im Vergleich mit den Kupfer- oder Silberverbindungen der Arbeitsgruppe Pfitzner, die bereits bei Raumtemperatur vergleichsweise hohe Auslenkungsparameter und Unordnungsphänomene zeigen, sind bei  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  die Positionen für die Lithium-Atome voll besetzt. Die Polarisierbarkeit der Ionen spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle. Das  $\text{Li}^+$ -Kation ist zwar von geringer Größe, aber schwer zu polarisieren.  $\text{Li}^+$  wird nach Pearson als „hart“ eingestuft. Bei  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cu}^+$  handelt es sich um „weiche“ Übergangsmetall-Kationen, die leicht polarisiert werden können. Sollte es aber z. B. gelingen,  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  in eine  $\text{LiI}$ -Matrix einzubetten, könnte man eine Zunahme der Leitfähigkeit erwarten. Die Alkalimetall-Halogenide zeigen nämlich Punktdefekte, d. h. Gitterfehlstellen im Festkörper. In Alkalimetall-Halogeniden besteht eine so genannte „Schottky-Fehlordnung“, d. h., daß gleichzeitig Leerstellen (freie Gitterplätze, siehe oben!) im Kationen- und Anionengitter auftreten. Solche Defekte haben großen Einfluß auf die Eigenschaften der jeweiligen Verbindung. Die hohe Ionenleitfähigkeit des  $\text{AgI}$  hängt u. a. auch mit einer Fehlordnung zusammen. Hier spricht man von der „Frenkel-Fehlordnung“, d. h., die Kationen befinden sich auf Zwischengitterplätzen und werden durch Leerstellen im Kationengitter kompensiert. Das Anionengitter bleibt dabei ungestört.  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  zeigt beispielsweise bei 479 K spezifische Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-3}$  S/cm bei einer Aktivierungsenergie von 0,29 eV [Nilges 2000]. Abbildung 41 vermittelt einen Eindruck über die spezifische Leitfähigkeit ausgewählter Feststoffe in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur [Smart 1995].



**Abbildung 41:** Spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur  $1/T$ . Dargestellt ist u. a. auch  $\text{LiI}$  [Smart 1995].

### 3.2.1.4 $\text{Na}_2\text{TeS}_3$

#### 3.2.1.4.1 Experimenteller Teil

Nach Einwiegen von Natrium, Tellur und Schwefel im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 : 3 und entsprechender weiterer Behandlung war es möglich, aus dem zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  isotypen Produkt gelbe Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu isolieren. Die Edukte wurden innerhalb 12 h langsam auf 100 °C, dann schneller auf 900 °C aufgeheizt. Innerhalb 99 h erfolgte dann, zur besserer Kristallisation, die Abkühlung auf Raumtemperatur.  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur wurden die Einkristalle in der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon in Markröhrchen gefüllt, anschließend verschlossen und vermessen. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und möglicher Phasenumwandlungstemperaturen wurden DTA- und DSC-Messungen durchgeführt.  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  zersetzt sich peritektisch bei 514 °C (Onset-Temperatur).

**Tabelle 14:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ .

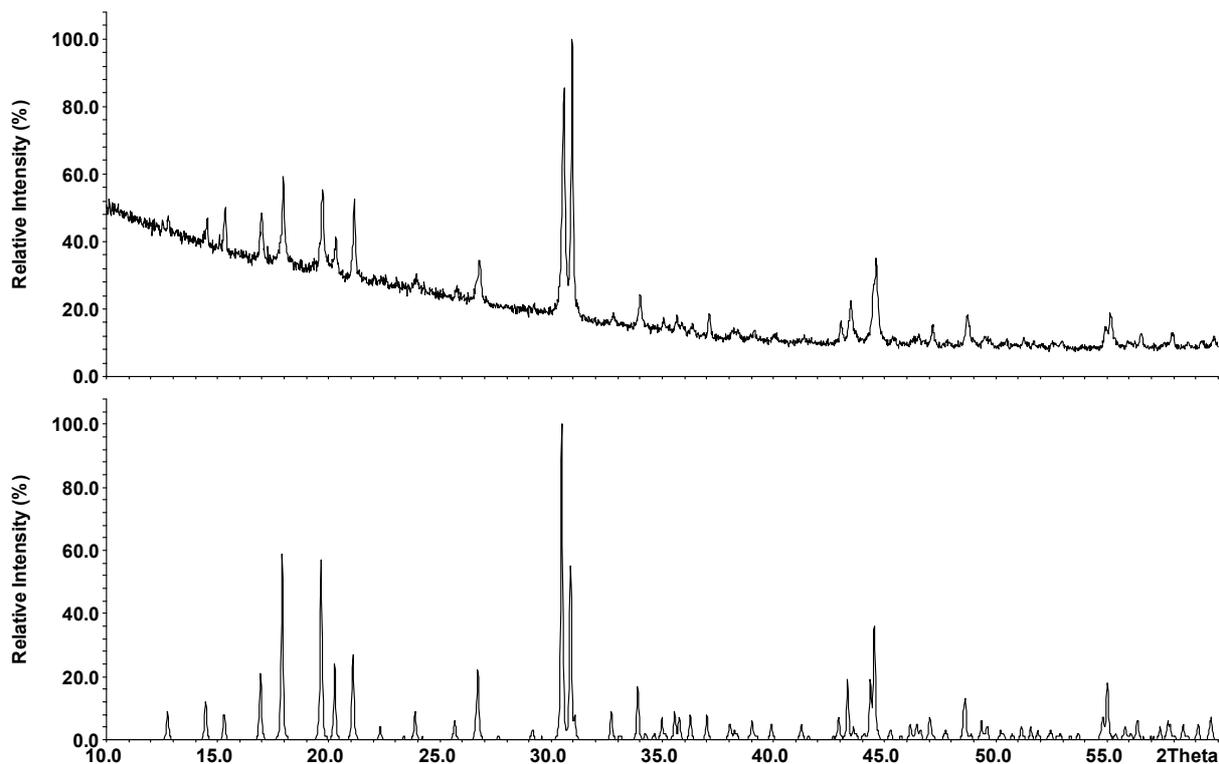
Summenformel	$\text{Na}_2\text{TeS}_3$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	269,76
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,05 x 0,04 x 0,15; gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterparameter (Å)	a = 5,792(1) b = 12,243(2) $\beta = 92,14(3)^\circ$ c = 8,427(2)
Zellvolumen, Z	597,2(2) Å <sup>3</sup> ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,001
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 184,2$ ; 1,2
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 7 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	6,02
Anzahl der gemessenen Platten	300
Belichtungszeit/Platte (Min.)	7
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
2 $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,9 \leq 2\theta \leq 55,8$
hkl-Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 16$ $-10 \leq l \leq 9$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	5055; 0,0213
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1381
Anzahl der Parameter	55
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0175; 0,0450
R/wR (alle Reflexe)	0,0208; 0,0461
Goof	1,022
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	0,552; -0,428

Hinweise auf eventuelle Phasenumwandlungen lassen sich weder in der DTA- noch in der DSC-Messung erkennen.

### 3.2.1.4.2 Phasenanalyse von $\text{Na}_2\text{TeS}_3$

Eine Probe von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  wurde einer pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse unterzogen. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm konnte auf Basis einer monoklin primitiven Zelle vollständig mit den folgenden Gitterkonstanten indiziert werden:  $a = 5,779(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,213(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,399(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,04(3)^\circ$ ,  $V = 592,42(1) \text{ \AA}^3$ .

Berechnete Pulverdiffraktogramme auf Basis der Einkristallstrukturdaten zeigen bezüglich der Reflexlagen gute Übereinstimmung mit gemessenen Diffraktogrammen von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  (siehe Abbildung 42). Unterschiede in den Reflexintensitäten sind wegen des plättchenförmigen Habitus auf Textur zurückzuführen. Idealerweise lassen sich bei der untersuchten  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ -Pulverprobe keine Spuren des Graphits vom Graphittiegel nachweisen (vgl.  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ ). Die Probe ist somit phasenrein.



**Abbildung 42:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  (oben) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  (unten). Man erkennt gute Übereinstimmung bei den Reflexlagen zwischen Theorie und Messung. Intensitätsunterschiede sind texturbedingt.

### 3.2.1.4.3 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  konnte auf Basis von Einkristallmessungen erfolgen. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS gesammelt. Weitere Details können der Tabelle 14 entnommen werden.

$\text{Na}_2\text{TeS}_3$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 5,792(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,243(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,427(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,14(3)$ ,  $V = 597,2(2) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt und lieferten die Positionen für die schweren Atome Tellur und Schwefel. Die Natriumatome wurden durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Zur Beschreibung der Struktur sind zwei Natrium-, eine Tellur- und drei Schwefellagen notwendig. Alle Atomlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0175$  bzw.  $wR2 = 0,0450$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 1381 symmetrieunabhängige Reflexe und 55 Parameter. Die Lageparameter aller Na-, Te- und S-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 15 und 16. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  finden sich im Anhang.

**Tabelle 15:** Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Na1	0,2458(2)	-0,0833(1)	0,3644(2)	0,028(1)
Na2	0,7402(2)	-0,2400(1)	0,1240(2)	0,030(1)
Te1	0,7093(1)	0,0881(1)	0,1846(1)	0,018(1)
S1	0,7611(1)	0,2336(1)	0,3686(1)	0,022(1)
S2	0,7481(1)	-0,0644(1)	0,3533(1)	0,023(1)
S3	0,3051(1)	0,0931(1)	0,1390(1)	0,022(1)

<sup>a</sup> Die  $U_{\text{eq}}$  – Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U^{ij}$ .

**Tabelle 16:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Na1	0,026(1)	0,029(1)	0,029(1)	0,003(1)	0,001(1)	-0,002(1)
Na2	0,027(1)	0,030(1)	0,032(1)	0,005(1)	0(1)	0(1)
Te1	0,018(1)	0,018(1)	0,019(1)	0(1)	0,001(1)	0(1)
S1	0,023(1)	0,020(1)	0,023(1)	-0,002(1)	0(1)	-0,001(1)
S2	0,023(1)	0,020(1)	0,025(1)	0,002(1)	-0,001(1)	0,002(1)
S3	0,019(1)	0,024(1)	0,023(1)	0,002(1)	-0,002(1)	0(1)

### 3.2.1.4.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Da  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  isotyp zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  kristallisiert, werden hier nur noch wichtige Details und Unterschiede zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  diskutiert. Nähere strukturelle Informationen können Kapitel 3.2.1.3.4 entnommen werden.

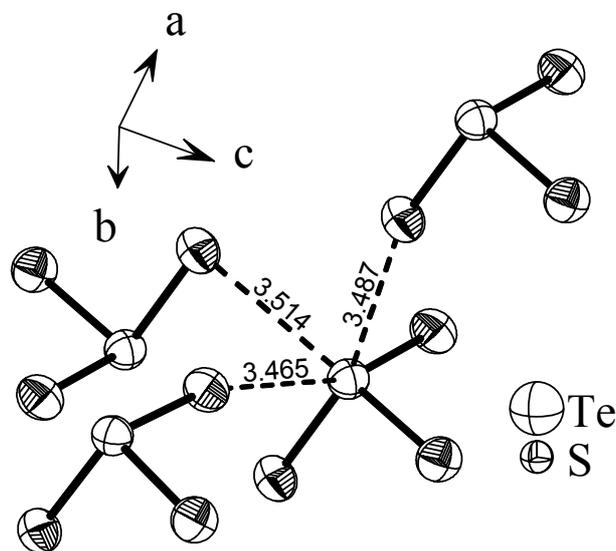
In der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  liegen, wie auch im Lithium-Thiotellurat, in Schichten angeordnete, isolierte trigonal-pyramidale  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten vor. Natrium ist zwischen diesen Schichten lokalisiert. Bedingt durch die Substitution von Na gegen Li vergrößern sich wegen der Zunahme des Ionenradius der Alkalimetalle ( $\text{Li}^+$ : 0,76 Å;  $\text{Na}^+$ : 1,02 Å) die Gitterkonstanten (Werte für  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  in Klammern):  $a = 5,792(1)$  Å (5,437(1) Å),  $b = 12,243(2)$  Å (11,559(1) Å),  $c = 8,427(2)$  Å (7,907(1) Å). Auch  $\beta$  nimmt zu:  $\beta = 92,14(3)^\circ$  ( $91,57(1)^\circ$ ).  $V = 597,2(2)$  Å<sup>3</sup> ( $496,7(1)$  Å<sup>3</sup>).

Tellur ist in erster Koordination mit drei Schwefelatomen im Abstand von 2,3728(8) Å (2,378(1) Å) zu S1, 2,3525(9) Å (2,357(1) Å) zu S2 und 2,3588(9) Å (2,367(1) Å) zu S3 verbunden. Das  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Anion ist offenbar relativ starr, da sich im Vergleich zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  die Bindungslängen innerhalb dieser Gruppe nicht signifikant verändern. Bedingt durch den Austausch von Na gegen Li werden allerdings die Winkel innerhalb der Gruppe etwas aufgeweitet. S1-Te-S3:  $100,84(3)^\circ$  ( $99,15(2)^\circ$ ), S3-Te-S2:  $101,00(3)^\circ$  ( $100,52(2)^\circ$ ), S2-Te-S1:  $101,20(3)^\circ$  ( $100,90(2)^\circ$ ). Abbildung 43 gibt die Koordinationsverhältnisse in der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppe in  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  graphisch wieder.



**Abbildung 43:** Koordination der trigonal-pyramidalen  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten mit Angabe der Bindungslängen [Å] und -winkel innerhalb dieser Baugruppe in  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ . 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

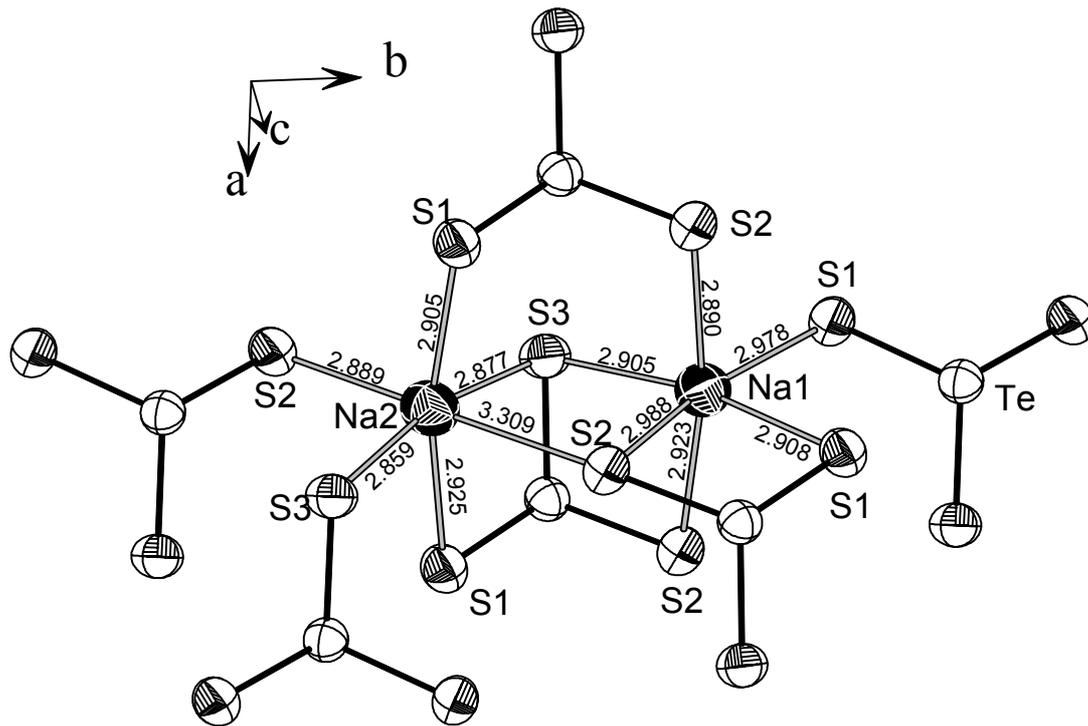
In der zweiten Koordinationssphäre um Te finden sich drei weitere Schwefel-Atome in Abständen von 3,465(7) Å (3,125(4) Å), 3,49(1) Å (3,136(2) Å) und 3,514(2) Å (3,329(0) Å), siehe Abbildung 44. Man erkennt im Vergleich, daß sich diese sog. nichtbindenden Abstände von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  zu  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  deutlich vergrößern.



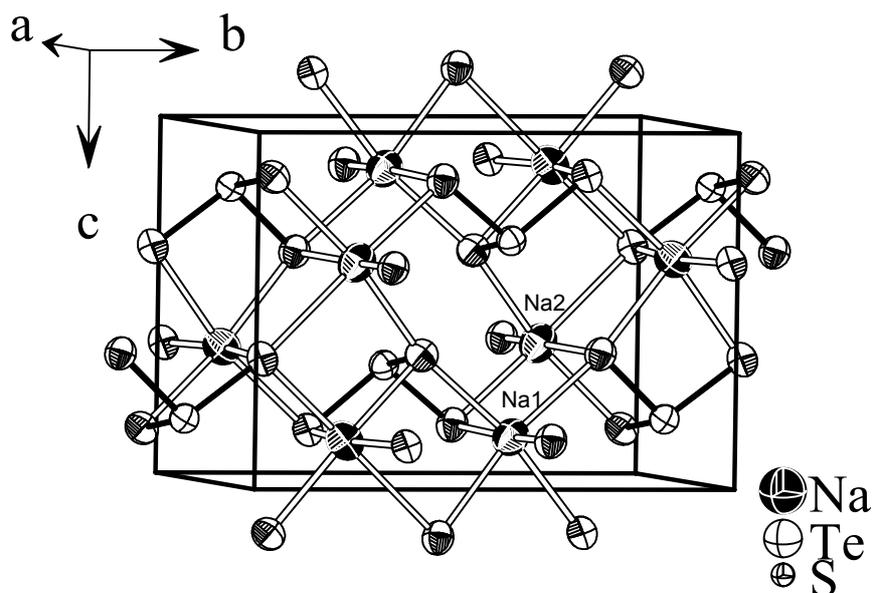
**Abbildung 44:** Zweite Schwefel-Koordinationssphäre um eine  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheit mit Angabe der Bindungslänge [Å] in  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ .

Die Abstände von Te zu den Schwefel-Atomen in der zweiten Koordinationssphäre sind für bindende Wechselwirkungen zu groß. Die Beschreibung als isolierte  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppen ist also ebenfalls gerechtfertigt.

Zwischen den  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Strängen in der ab-Ebene befinden sich die Natrium-Atome. Na1 und Na2 ist jeweils von sechs Schwefel-Atomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Abbildung 45 zeigt die Kantenverknüpfung des Na1- mit dem Na2-Polyeder. In Abbildung 46 ist zur nochmaligen Verdeutlichung der Koordinationsverhältnisse die gesamte Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  dargestellt.



**Abbildung 45:** Strukturdetail aus  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ : Kantenverknüpfung eines  $[\text{Na1S}_6]$ - mit einem  $[\text{Na2S}_6]$ -Oktaeder. Zwei  $[\text{TeS}_3]$ -Einheiten verbrücken die beiden Na-Oktaeder. Vgl. hierzu Abbildung 52 (die K-Oktaeder werden nicht verbrückt!). Angabe der Bindungslänge in Å. 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.



**Abbildung 46:** Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  entlang  $[100]$ . 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

Tabelle 17 gibt einen Überblick über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel.

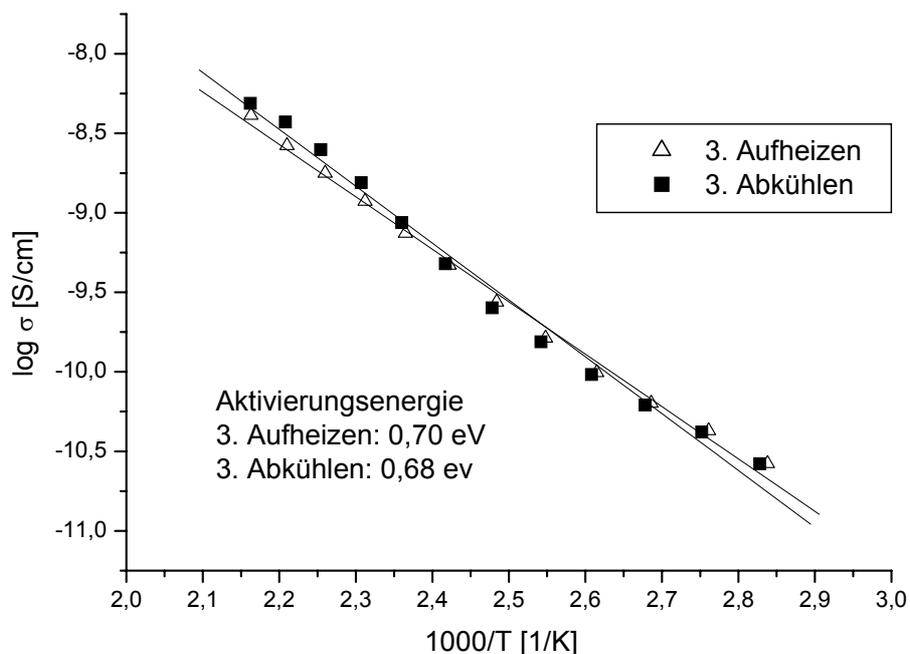
**Tabelle 17:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ .

Na1-S1	2,908(2)	Na2-S1	2,905(2)
Na1-S1	2,979(2)	Na2-S1	2,925(2)
Na1-S2	2,890(2)	Na2-S2	2,889(2)
Na1-S2	2,924(2)	Na2-S2	3,300(2)
Na1-S2	2,988(2)	Na2-S3	2,859(2)
Na1-S3	2,905(2)	Na2-S3	2,877(2)
Te1-S1	2,3728(8)	S2-Te1-S3	101,00(3)
Te1-S2	2,3525(9)	S2-Te1-S1	101,20(3)
Te1-S3	2,3588(9)	S3-Te1-S1	100,84(3)

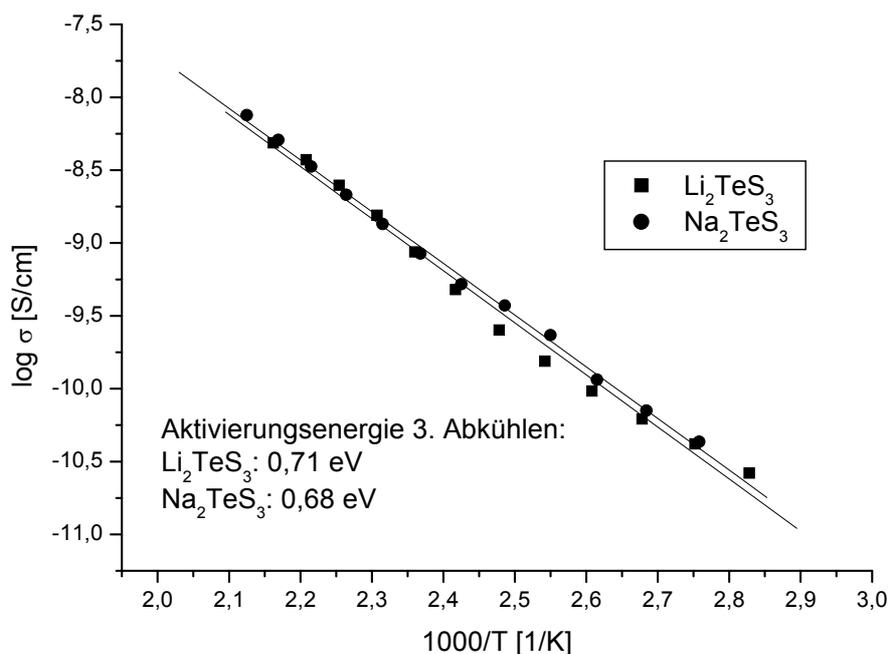
### 3.2.1.4.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $\text{Na}_2\text{TeS}_3$

Das Leitfähigkeitsverhalten von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  ist mit dem von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  vergleichbar. Die Darstellungen der Impedanzplots in Nyquist-Diagrammen zeigen für jede Meßtempe-

ratur die typischen Halbkreise. Es handelt sich also wie bei der analogen Lithiumverbindung um einen elektronischen Leiter. Absolutwerte der Leitfähigkeit bei ausgewählten Temperaturen sind einander sehr ähnlich. Aus der Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 47) resultiert eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,69 eV bei typischen Leitfähigkeiten von  $9,88 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (371 K),  $7,44 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (421 K) und  $4,10 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (470 K). Man erkennt eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur.  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  ist demnach ein (schlechter) Halbleiter. Die Aktivierungsenergie entspricht mit 0,69 eV der von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  mit 0,71 eV. Abbildung 48 zeigt den Vergleich der Leitfähigkeiten von  $\text{Li}_2\text{TeS}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ . Die Unterschiede liegen im Bereich des Meßfehlers. Bei reinem, ionenleitendem  $\text{Na}_2\text{S}$ , beträgt die Aktivierungsenergie zum Vergleich 0,61 eV [Bertheville 1997].



**Abbildung 47:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ . Die Messung an verschiedenen Proben unterstreicht die Reproduzierbarkeit. Der Übersichtlichkeit sind hier nur das 3. Aufheizen und das 3. Abkühlen der 2. Probenplatte dargestellt.



**Abbildung 48:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  im Vergleich zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

### 3.2.1.5 Vergleich von $\text{A}_2\text{TeS}_3$ (A = Li, Na) [diese Arbeit] mit $\text{K}_2\text{TeS}_3$ [Rumpf 1999]

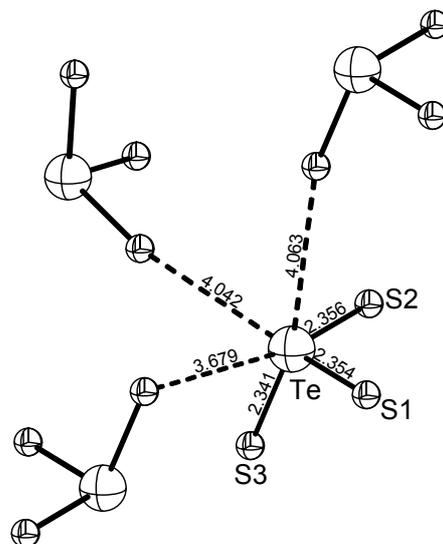
Es liegt nahe, die im Zuge dieser Arbeit neu synthetisierten Verbindungen  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  mit einem weiteren Thiotellurat-Homologen der 1. Hauptgruppe, dem bereits 1999 publizierten  $\text{K}_2\text{TeS}_3$ , zu vergleichen. Da  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  isotyp zueinander kristallisieren, erfolgt der Vergleich mit  $\text{K}_2\text{TeS}_3$  weitgehend auf Basis der Daten von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .

Die von Rumpf beschriebene Verbindung weist auf den ersten Blick große Ähnlichkeit zu  $\text{A}_2\text{TeS}_3$  (A = Li, Na) auf, ist jedoch nicht isotyp dazu. In der Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{TeS}_3$  liegen ebenfalls isolierte, in Schichten angeordnete  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Anionen vor. Kalium wird oktaedrisch von sechs Schwefelatomen koordiniert, welche jeweils von vier bzw. fünf verschiedenen Thiotellurat-Einheiten stammen.

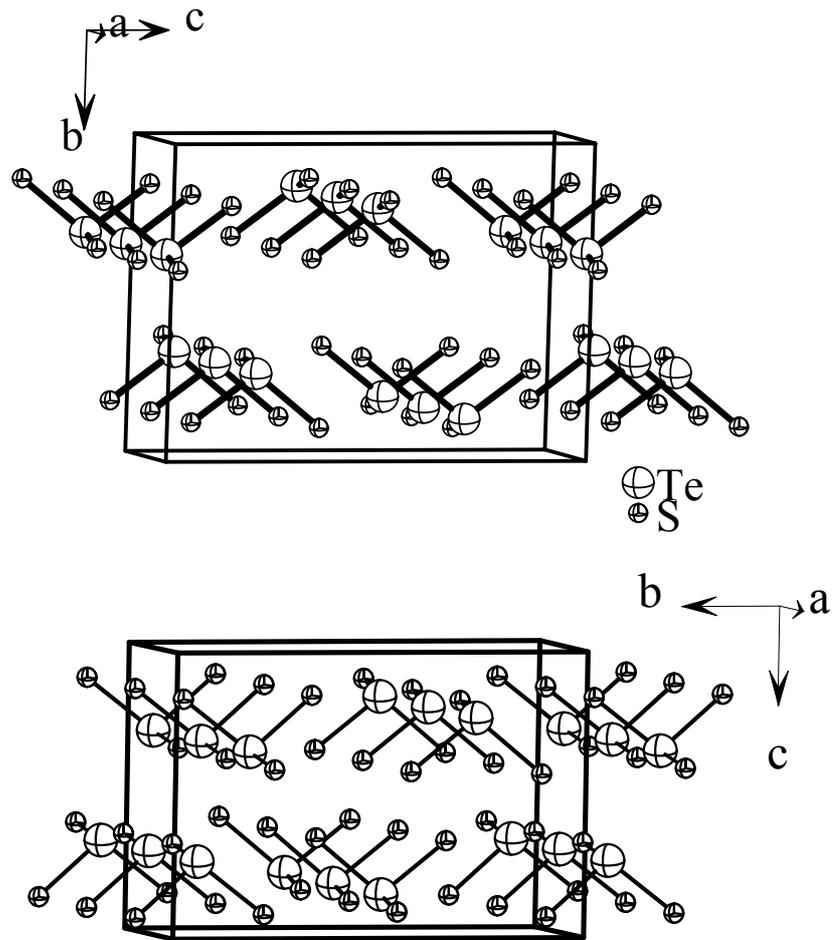
$\text{K}_2\text{TeS}_3$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit  $a = 6,360(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,059(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,224(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,40(2)^\circ$ ,  $V = 762,0(2) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ . Die Zellparameter in der Standardaufstellung  $P 2_1/c$  lauten:  $a = 14,634(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,059(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,360(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 115,36(2)^\circ$ .

Im Vergleich dazu die Gitterkonstanten für  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  in  $P 2_1/c$ :  $a = 5,437(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,559(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,907(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,57(1)^\circ$ .

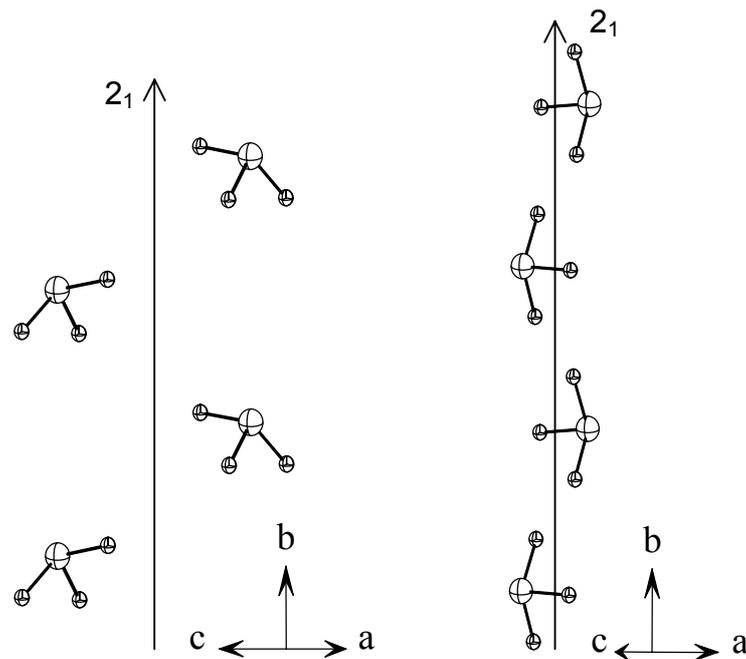
Die Bindungslängen innerhalb des  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Anions sind in allen drei Verbindungen etwa gleich, siehe Tabelle 11. lang. In der zweiten Koordinationssphäre um Tellur ergeben sich mit Te-S-Abständen von 3,679(1) Å, 4,042(2) Å und 4,083(1) Å jedoch bereits beträchtliche Unterschiede zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  (3,125(1) Å, 3,136(1) Å, 3,329(1) Å), vgl. Abbildung 49. Die Anordnung der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Stränge innerhalb einer Schicht und die Anordnung der Schichten zueinander sind in  $\text{K}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{A}_2\text{TeS}_3$  deutlich anders. Abbildung 50 zeigt diese Unterschiede. Ein weiterer Unterschied ergibt sich bei Anordnung der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppen entlang der  $2_1$ -Schraubenachse, wie Abbildung 51 zeigt. Während in  $\text{A}_2\text{TeS}_3$  die Grundflächen der Pyramiden etwa parallel zur  $2_1$ -Achse stehen, verlaufen die Pyramidenbasen in  $\text{K}_2\text{TeS}_3$  ca. im  $45^\circ$ -Winkel zur Achse. Zwischen den Thiotellurat-Strängen in einer Schicht befinden sich die Kalium-Atome. Allerdings sind diese stark aus der Schicht heraus verschoben. Dadurch resultiert insgesamt betrachtet, eine noch stärker verzerrte „NaCl-Variante“ als bei  $\text{A}_2\text{TeS}_3$ . K1 wird in verzerrt oktaedrischer Koordination von sechs Schwefel-Atomen, die von vier verschiedenen  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten stammen, umgeben. Die sechs Schwefel-Atome des oktaedrisch umgebenen K2 stammen von fünf verschiedenen  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Gruppen. Dieses Koordinationsschema ist mit dem in  $\text{A}_2\text{TeS}_3$  vergleichbar. Bedingt durch die Größenänderung des Alkalimetall-Kations stammen aber die, das Alkalimetall koordinierenden, Schwefel-Atome in  $\text{A}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{K}_2\text{TeS}_3$  von verschiedenen (!)  $[\text{TeS}_3]$ -Einheiten, vgl. hierzu Abbildung 44. Abbildung 52 gibt die K1-K2-Koordination wieder.



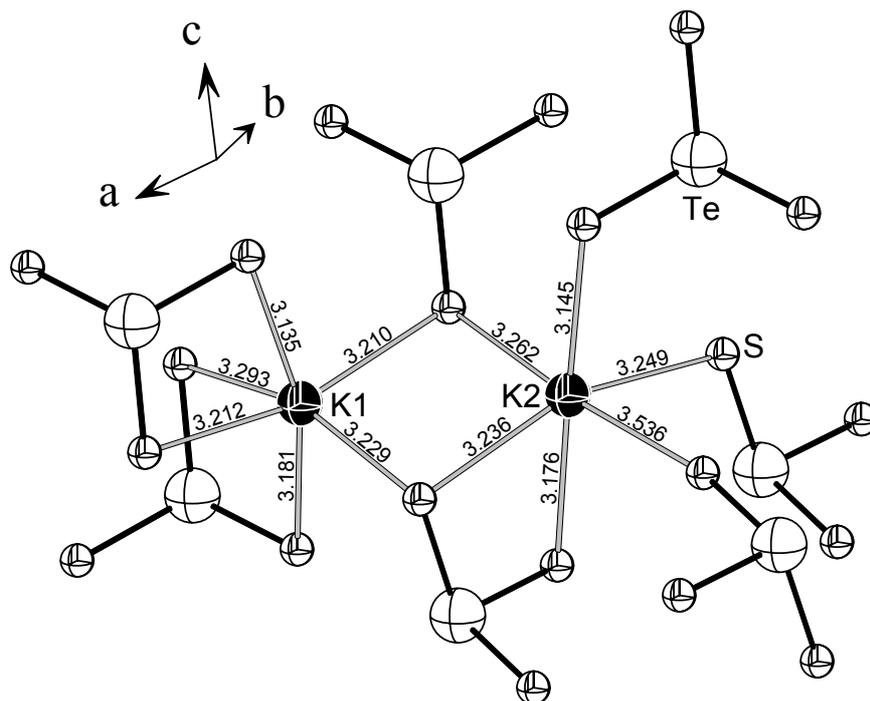
**Abbildung 49:** Erste und zweite S-Koordinationssphäre um Te in  $\text{K}_2\text{TeS}_3$ . Bindungsabstände in Å.



**Abbildung 50:** Vergleich der relativen Anordnung der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Stränge in zwei übereinander liegenden Schichten. **Oben**  $\text{K}_2\text{TeS}_3$ , **unten**  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ . Man kann deutliche Unterschiede in der Orientierung erkennen.



**Abbildung 51:** Orientierung der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheiten entlang der  $2_1$ -Schraubenachse in  $[010]$ -Richtung. **Links**  $\text{K}_2\text{TeS}_3$ , **rechts**  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ .



**Abbildung 52:** Strukturdetail aus  $K_2TeS_3$ : Kantenverknüpfung eines  $[K1S_6]$ - mit einem  $[K2S_6]$ -Oktaeder. Angabe der Bindungslänge in Å. In  $Li_2TeS_3$  liegen die Abstände  $Li1-S$  im Bereich von 2,684 Å bis 2,809 Å und  $Li2-S$  im Bereich von 2,647 Å bis 3,159 Å. Für  $Na_2TeS_3$ :  $Na1-S$  von 2,890 Å bis 2,988 Å;  $Na2-S$  von 2,859 Å bis 3,309 Å. Bedingt durch die Strukturen stammen die koordinierenden Schwefel-Atome in  $A_2TeS_3$  und  $K_2TeS_3$  von verschiedenen (!)  $[TeS_3]$ -Einheiten, vgl. hierzu Abbildung 45 (zwei  $[TeS_3]$ -Einheiten verbrücken die Na-Oktaeder).

### 3.2.1.6 $Li_2TeSe_3$

Die im Folgenden beschriebenen beiden Selenidotellurate  $Li_2TeSe_3$  und  $Na_2TeSe_3$  kristallisieren ebenfalls isotyp zu den bereits diskutierten Thiotelluraten  $Li_2TeS_3$  und  $Na_2TeS_3$ . Eine ausführliche Diskussion und Beschreibung der Kristallstruktur erfolgte bereits unter 3.2.1.3.4.

#### 3.2.1.6.1 Experimenteller Teil

Nach dem Befüllen der Graphittiegel mit elementarem Lithium, Tellur und Selen im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 : 3 und entsprechender Behandlung konnte grauschwarzes  $Li_2TeSe_3$  erhalten werden. Dazu wurden die Edukte innerhalb 12 h langsam auf 200 °C, dann schneller auf 500 °C aufgeheizt. Innerhalb von vier Tagen erfolgte dann die Abkühlung auf Zimmertemperatur. So war es möglich, für die

Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu isolieren.  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich, weshalb alle präparativen Arbeiten in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten durchgeführt worden sind. Die Einkristalle wurden mit einem IPDS (Stoe) mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung vermessen. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert, und die Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE.

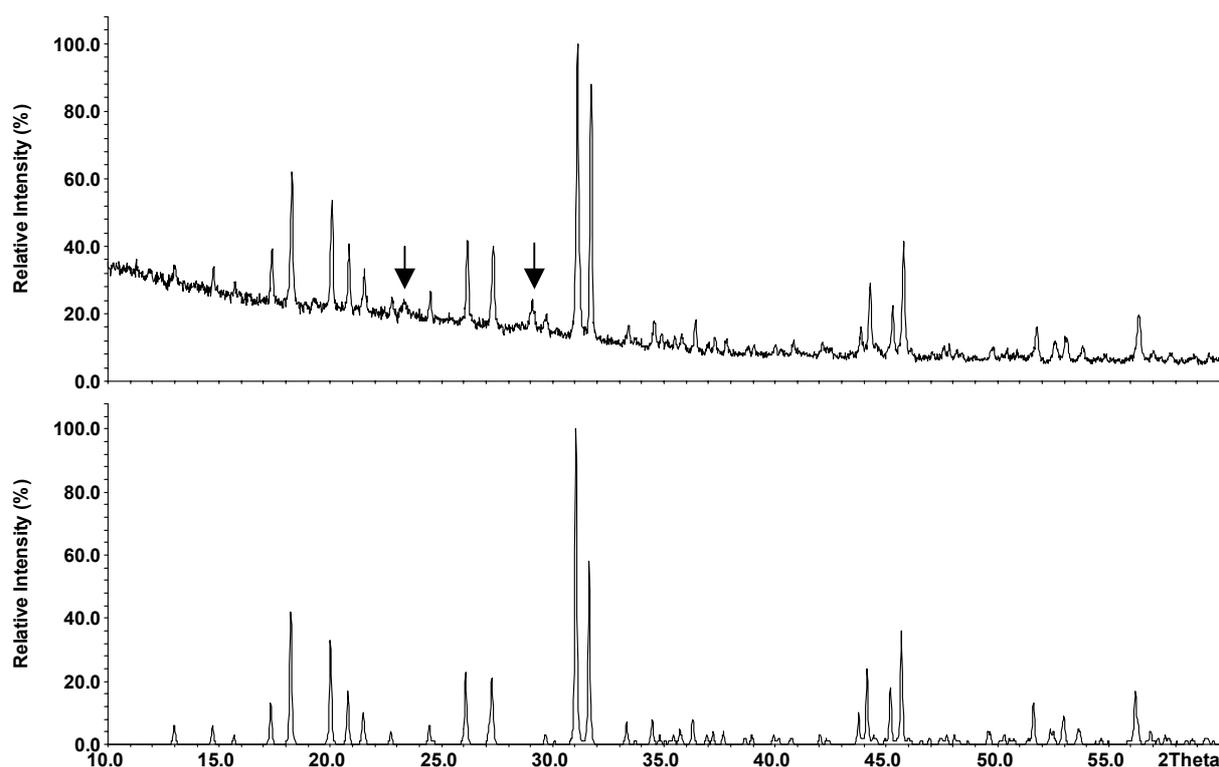
Zur Schmelzpunktsbestimmung wurden DTA-Analysen durchgeführt. Es zeigte sich, daß  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  ohne Zersetzung bei einer Onset-Temperatur von 428,1 °C schmilzt. In DSC-Experimenten ließen sich keine Hinweise auf Phasenumwandlungen erkennen.

### 3.2.1.6.2 Phasenanalyse von $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$

Mehrere Markröhrchenproben von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  wurden mit dem Pulverdiffraktometer vermessen. Es gelang, das erhaltene Diffraktogramm auf Basis eines monoklin primitiven Vorschlags vollständig mit folgenden Gitterkonstanten zu indizieren:  $a = 5,718(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,0432(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,2776(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,40(2)^\circ$ ,  $V = 569,5(2) \text{ \AA}^3$ . Die auf der Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramme zeigen bezüglich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Diffraktogrammen von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ . Wegen des plättchenförmigen Habitus der Kristalle sind Unterschiede bei den Reflexintensitäten texturbedingt. In der Probe finden sich allerdings wieder Graphitspuren, die vom Reaktionsgefäß stammen. Die betreffenden Reflexe sind im Diagramm mit einem Pfeil gekennzeichnet.

**Tabelle 18:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .

Summenformel	$\text{Li}_2\text{TeSe}_3$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	378,36
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,05 x 0,03 x 0,15; grau-schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterparameter (Å)	a = 5,658(1) b = 12,032(2) $\beta = 92,69(1)^\circ$ c = 8,278(1)
Zellvolumen, Z	562,9(2) Å <sup>3</sup> ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	4,464
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 189,0$ ; 1,4
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 15 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	24,51
Anzahl der gemessenen Platten	257
Belichtungszeit/Platte (Min.)	5
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
2 $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$6,0 \leq 2\theta \leq 55,9$
hkl-Bereich	$-6 \leq h \leq 7$ $-15 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 10$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	4988; 0,0560
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1254
Anzahl der Parameter	56
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0302; 0,0721
R/wR (alle Reflexe)	0,0422; 0,0775
Goof	0,937
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	1,023; -0,970



**Abbildung 53:** Vergleich eines gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  (oben) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  (unten). Die Lage der Reflexe von Theorie und Messung stimmen gut miteinander überein. Die mit „Pfeil“ gekennzeichneten Reflexe stammen vom Graphit des Reaktionsgefäßes.

### 3.2.1.6.3 Strukturbestimmung

Die Bestimmung der Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  erfolgte auf Basis von Einkristallmessungen. Die Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS gesammelt. Weitere Details können der Tabelle 18 entnommen werden.

$\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  kristallisiert isotyp zu den beiden Thiotelluraten monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 5,658(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,032(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,278(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,69(1)^\circ$ ,  $V = 562,9(2) \text{ \AA}^3$  und vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und lieferte die Positionen für die schweren Atome Tellur und Selen. Lithium wurde durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die beiden Lithium-, eine Tellur- und drei Selenlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0302$  bzw.  $wR2 = 0,0721$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für

1254 symmetrieunabhängige Reflexe und 56 Parameter. Die Lageparameter aller Li-, Te- und Se-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in der Tabellen 19 und 20. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  sind im Anhang aufgeführt.

**Tabelle 19:** Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$  von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Li1	0,238(4)	-0,086(2)	0,367(2)	0,045(4)
Li2	0,732(3)	-0,228(1)	0,146(2)	0,041(3)
Te1	0,7102(1)	0,0875(1)	0,1891(1)	0,022(1)
Se1	0,7700(2)	0,2467(1)	0,3850(1)	0,028(1)
Se2	0,7444(2)	-0,0759(1)	0,3746(1)	0,029(1)
Se3	0,2694(1)	0,0972(1)	0,1340(1)	0,027(1)

<sup>a</sup> Die  $U_{\text{eq}}$  – Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U^{ij}$ .

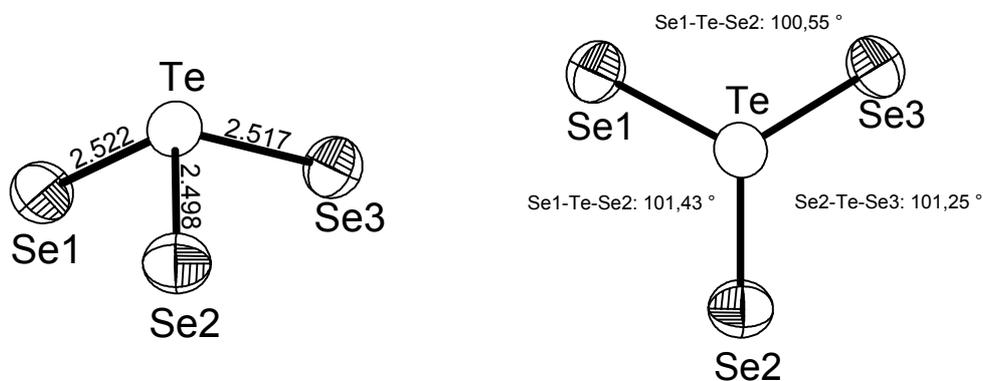
**Tabelle 20:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{Å}^2$  für  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,040(1)	0,060(1)	0,034(7)	0,008(7)	-0,004(7)	0,001(9)
Li2	0,040(1)	0,059(9)	0,028(5)	0,003(6)	0,004(5)	0,004(7)
Te1	0,019(1)	0,025(1)	0,023(1)	0(1)	0,002(1)	0(1)
Se1	0,029(1)	0,027(1)	0,026(1)	-0,004(1)	0,002(1)	-0,001(1)
Se2	0,032(1)	0,028(1)	0,027(1)	0,004(1)	0,002(1)	0,001(1)
Se3	0,020(1)	0,033(1)	0,028(1)	0(1)	0,001(1)	0,001(1)

### 3.2.1.6.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

$\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ . Die Beschreibung der Grundstruktur erfolgte bereits in Kapitel 3.2.1.3.4. Hier werden daher nur noch wichtige Details und Unterschiede zu  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  dargestellt.

In der Struktur von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ , bei dem es sich um das Lithiumsalz von „ $\text{H}_2\text{TeSe}_3$ “ handelt, finden sich als charakteristische Baueinheiten zu  $\text{TeO}_3^{2-}$  bzw.  $\text{TeS}_3^{2-}$  isostere  $\text{TeSe}_3^{2-}$ -Ionen. Diese sind trigonal-pyramidal aufgebaut ( $\psi$ -tetraedrisch). Innerhalb dieser Anordnung sitzt das Tellur an der Pyramidenspitze. Te ist in erster Koordination in  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  mit drei Selenatomen im Abstand von 2,523(1) Å, 2,498(1) Å und 2,517(1) Å verbunden. Die vierte Koordinationsstelle der  $\psi$ -tetraedrischen Umgebung des Telluratoms ist von dem freien Elektronenpaar besetzt. Bezogen auf den idealen Tetraederwinkel ( $109^\circ$ ) sind die Se-Te-Se-Winkel ( $101,25(3)^\circ$ ,  $101,44(3)^\circ$ ,  $100,55(3)^\circ$ ) aufgrund des sterischen Einflusses des freien Elektronenpaares am Tellur eingengt. Abbildung 54 zeigt die Koordinationsverhältnisse innerhalb der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Gruppe.



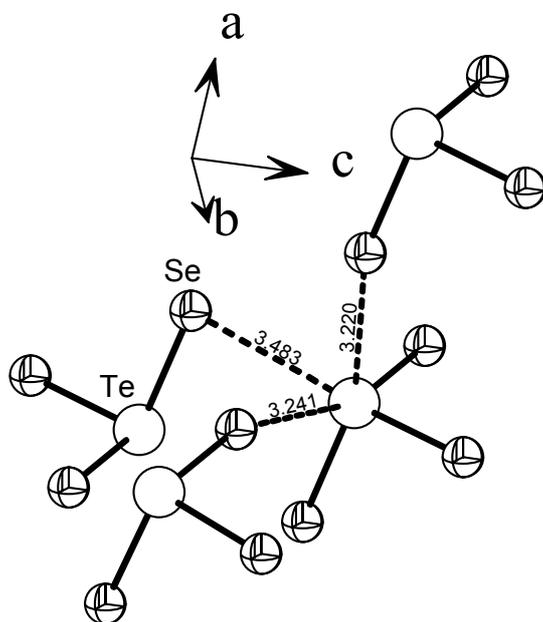
**Abbildung 54:** Koordinationsschema der trigonal-pyramidalen  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheit mit Angabe der Bindungslängen in Å und -winkel innerhalb dieser Baugruppe. 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Vergleicht man die Bindungslängen und -winkel innerhalb der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheit mit denen innerhalb der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheit, so erkennt man deutlich den Einfluß der Substitution von S durch Se, wie Tabelle 21 zeigt. Da der Ionenradius von Se (1,98 Å) größer ist als der von S (1,84 Å), nehmen die Bindungsabstände zu, und die Bindungswinkel erfahren eine Aufweitung.

**Tabelle 21:** Vergleich von Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] innerhalb der  $[\text{TeQ}_3]^{2-}$ -Baugruppe (Q = S, Se) bei  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .

	$\text{Li}_2\text{TeS}_3$	$\text{Li}_2\text{TeSe}_3$
Te1-Q1	2,378(1)	2,522(1)
Te1-Q2	2,357(1)	2,498(1)
Te1-Q3	2,367(1)	2,517(1)
Q2-Te1-Q3	100,52(2)	101,25(3)
Q2-Te1-Q1	100,90(2)	101,44(3)
Q3-Te1-Q1	99,15(2)	100,55(3)

Die Geometrie des  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$  ist in allen bisher publizierten Strukturen (siehe oben) relativ identisch. Die Te-Se-Abstände sind nahezu überall gleich lang. In der zweiten Koordinationssphäre um das Tellur finden sich drei weitere Selenatome in Abständen von 3,241(3) Å, 3,483(1) Å und 3,220(5) Å, vgl. Abbildung 55. Die Abstände von Te zu den Selenatomen in der zweiten Sphäre sind für bindende Wechselwirkungen zu groß, so daß man wie im Fall von  $[\text{TeS}_3]^{2-}$  von isolierten  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Gruppen sprechen kann.

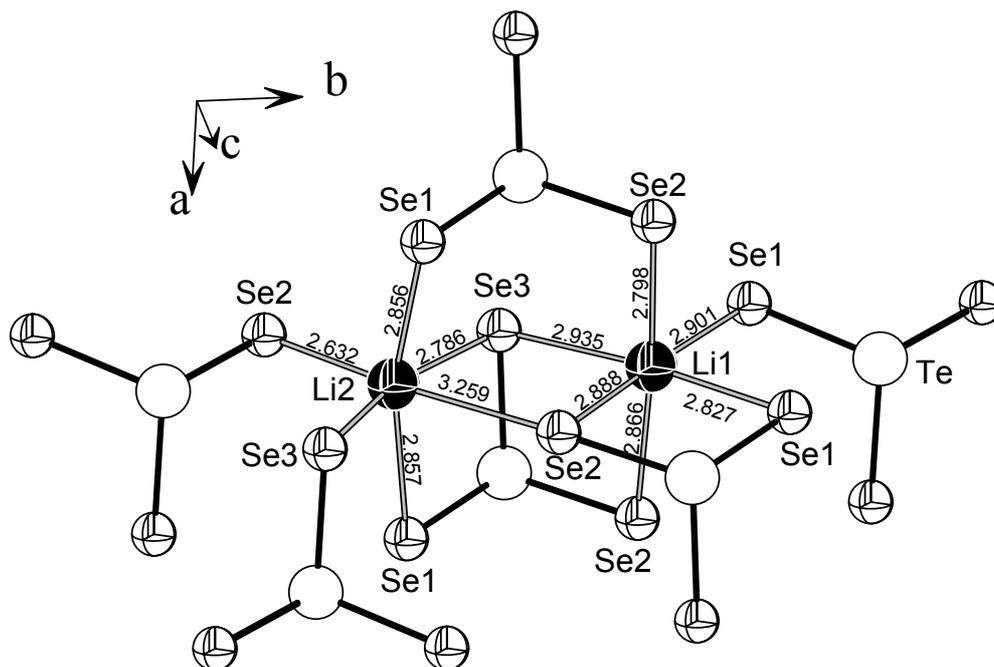


**Abbildung 55:** Zweite Selen-Koordinationssphäre um eine  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheit mit Angabe der Bindungslängen [Å] in  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .

Diese  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Gruppen sind, wie in den entsprechenden Thiotelluraten, in Schichten parallel zur ab-Ebene angeordnet. Innerhalb der Schicht verlaufen die  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Gruppen in zueinander antiparallel orientierten Strängen.

Die Alkalikationen haben in der Struktur sechs Se-Nachbarn in verzerrt oktaedrischer Koordination. Die Bindungsabstände zu den entsprechenden Selenatomen liegen für

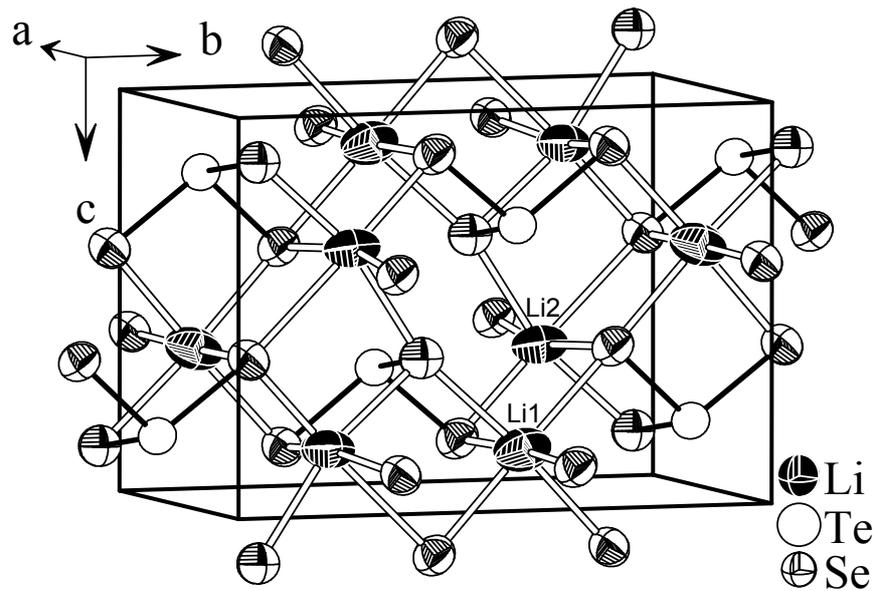
Li1 im Bereich von 2,800(2) Å bis 2,94(2) Å und für Li2 von 2,63(2) Å bis 3,26(1) Å. Zum Vergleich dazu sind die Li-Se-Bindungsabstände für das vierfach koordinierte Li in  $\text{Li}_2\text{Se}$  [Zintl 1934] erwartungsgemäß kleiner bei 2,600(1) Å. Abbildung 56 zeigt die Kantenverknüpfung eines Li1- mit einem Li2-Polyeder. Tabelle 22 enthält ausgewählte interatomare Abstände und Winkel für  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ . Abbildung 57 veranschaulicht die Koordinationen in der Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .



**Abbildung 56:** Strukturdetail aus  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ . Gezeigt ist die Kantenverknüpfung eines  $[\text{Li1Se}_6]$ - mit einem  $[\text{Li2Se}_6]$ -Oktaeder. Bindungslängen in Å.

**Tabelle 22:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .

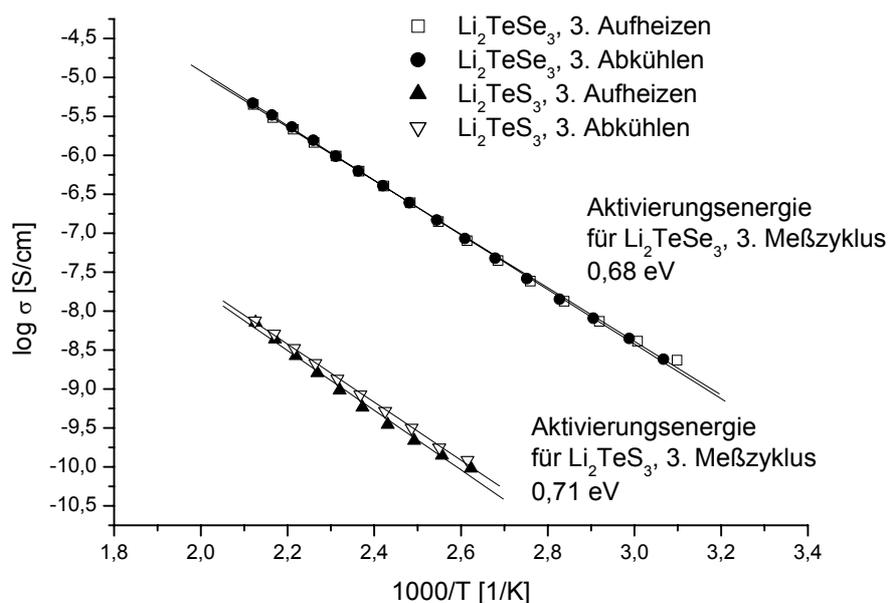
Li1-Se1	2,83(2)	Li2-Se1	2,86(2)
Li1-Se1	2,90(2)	Li2-Se1	2,86(2)
Li1-Se2	2,800(2)	Li2-Se2	2,63(2)
Li1-Se2	2,870(2)	Li2-Se2	3,26(1)
Li1-Se2	2,89(2)	Li2-Se3	2,79(2)
Li1-Se3	2,94(2)	Li2-Se3	2,80(2)
Te1-Se1	2,523(1)	Se2-Te1-Se3	101,25(3)
Te1-Se2	2,498(1)	Se2-Te1-Se1	101,40(3)
Te1-Se3	2,517(1)	Se3-Te1-Se1	100,55(3)



**Abbildung 57** : Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  entlang  $[100]$ . 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

### 3.2.1.6.5 Impedanzspektroskopische Untersuchungen an $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$

Impedanzplots in Nyquist-Form zeigen für jede Meßtemperatur bei hohen Frequenzen die typischen Halbkreise und bei niedrigen Frequenzen leicht geneigte Spikes, vgl. Abbildung 11. Somit kann man bei  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  aufgrund der Spektren und der Farbe der Verbindung (grau) von einem gemischten Leiter sprechen. Abbildung 58 zeigt das temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ . Da die spezifische Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt, handelt es sich um einen Halbleiter. Aus der Arrhenius-Auftragung resultiert eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,68 eV bei typischen Leitfähigkeiten von  $4,45 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (371 K),  $6,25 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (421 K) und  $4,49 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (470 K). Im Vergleich mit  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  liegen die Leitfähigkeitswerte bei fast gleicher Aktivierungsenergie um ca. drei Zehnerpotenzen höher. Die Unterschiede im Leitfähigkeitsverhalten von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  stehen im Zusammenhang mit der Substitution von S durch Se.



**Abbildung 58:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ . Zum Vergleich ist das Verhalten von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  mit dargestellt. Man erkennt, daß es sich bei  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  um den besseren Leiter handelt.

### 3.2.1.7 $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$

Eine Verbindung mit der Summenformel  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  wurde bereits 1988 [Zagler 1988a] publiziert. Das hier hergestellte  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  kann als eine neue Modifikation angesehen werden. Im Anschluß erfolgt die Beschreibung der neu hergestellten Verbindung, ein Vergleich mit den bereits diskutierten Thio- und Selenidotelluraten sowie eine Diskussion der Unterschiede zum Selenidotellurat von Zagler.

#### 3.2.1.7.1 Experimenteller Teil

Rotes  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  wurde nach stöchiometrischer Einwaage von elementarem Na, Te und Se in Graphittiegel und entsprechender Behandlung erhalten. Die Edukte wurden zunächst langsam innerhalb von 12 h auf 100 °C aufgeheizt und dann schneller auf 900 °C. Um eine gute Kristallisation sicherzustellen, erfolgte im Anschluß daran die Abkühlung auf Raumtemperatur innerhalb von 5 Tagen. Wie alle bereits vorgestellten Thio- und Selenidotellurate ist auch  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die erforderlichen Manipulationen erfolgten deshalb innerhalb einer Glovebox.

**Tabelle 23:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ .

Summenformel	$\text{Na}_2\text{TeSe}_3$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	410,46
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,08 x 0,13 x 0,09; gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterparameter (Å)	a = 6,028(1) b = 12,741(1) $\beta = 93,53(1)^\circ$ c = 8,832(1)
Zellvolumen, Z	677,0(1) Å <sup>3</sup> ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	4,027
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 183,4$ ; 1,4
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 19 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	20,52
Anzahl der gemessenen Platten	257
Belichtungszeit/Platte (Min.)	8
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
2 $\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,6 \leq 2\theta \leq 51,9$
hkl-Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-15 \leq k \leq 15$ $-10 \leq l \leq 10$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	4729; 0,0264
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1308
Anzahl der Parameter	56
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0193; 0,0552
R/wR (alle Reflexe)	0,0225; 0,0563
Goof	1,009
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	0,551; -0,527

Einkristalle des Produktes wurden mit einem IPDS vermessen. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE.

$\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  schmilzt nach DTA-Messungen ohne Zersetzung bei einer Onset-Temperatur von 500 °C. Eventuelle Phasenumwandlungen konnten weder im DTA- noch im DSC-Experiment festgestellt werden.

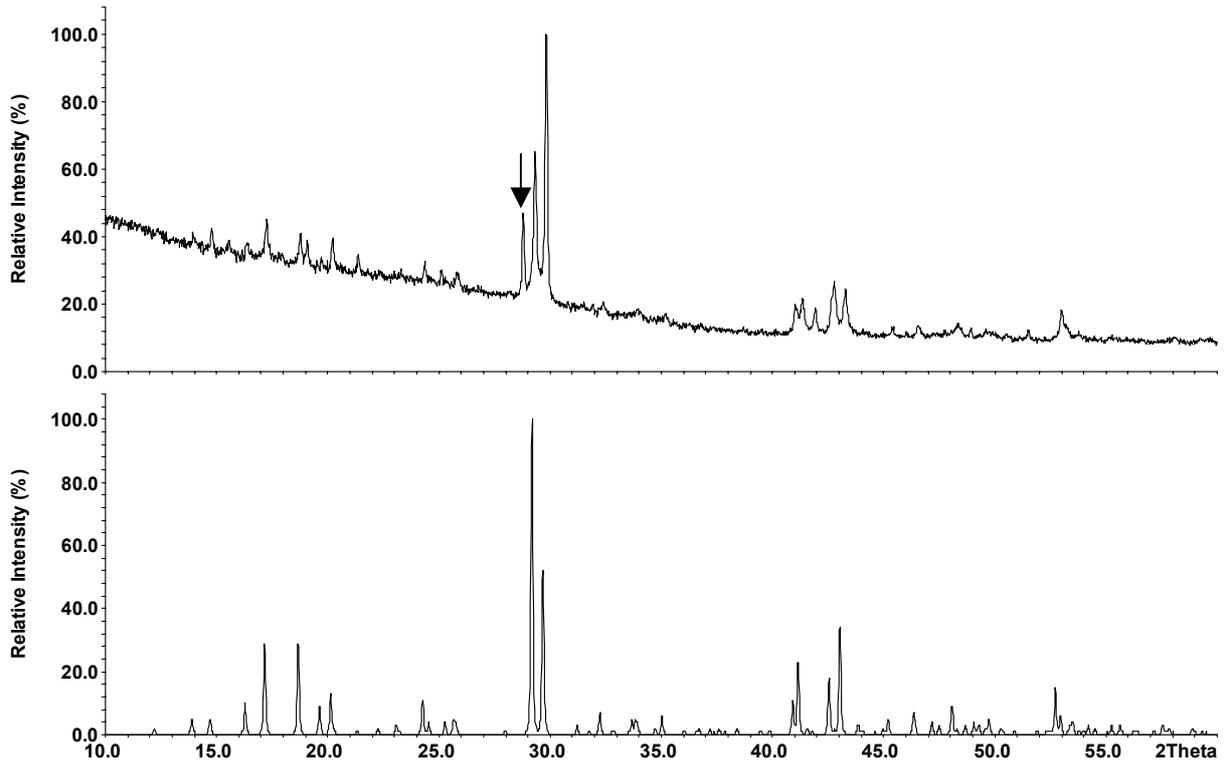
### 3.2.1.7.2 Phasenanalyse von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$

Markröhrchen mit 0,2 mm Außendurchmesser wurden mit  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  befüllt und einer pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse unterzogen. Das Diffraktogramm konnte vollständig indiziert werden. Die Gitterkonstanten des monoklin primitiven Zellvorschlages lauten:  $a = 6,1983(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,581(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,8314(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,45(4)^\circ$ ,  $V = 687,4(2) \text{ \AA}^3$ .

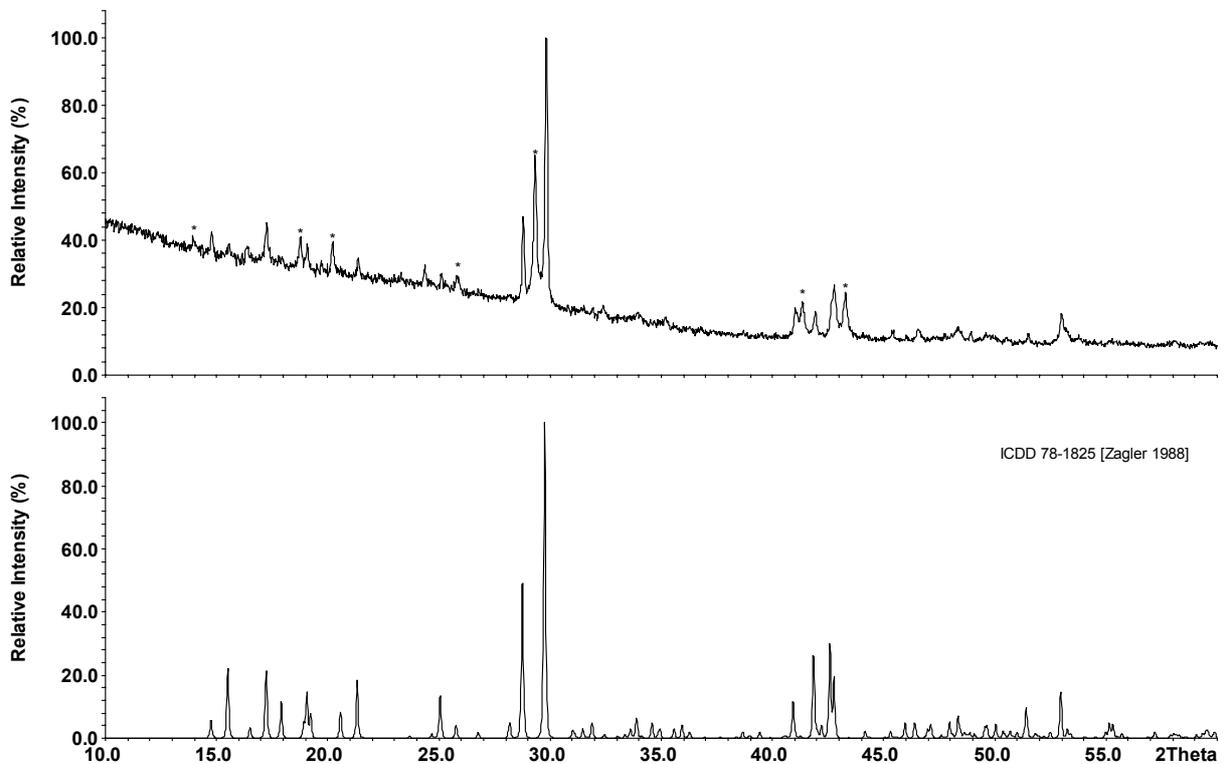
Auf der Basis der Einkristallstrukturdaten von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  berechnete Pulverdiffraktogramme zeigen bezüglich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Diffraktogrammen, siehe Abbildung 59. In den vermessenen Pulverproben lassen sich wiederum Spuren von Graphit, die vom Reaktionsbehälter stammen, nachweisen. Der entsprechende Reflex ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Um zu veranschaulichen, daß das Selenidotellurat dieser Arbeit und das von Zagler zwei Modifikationen von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  darstellen, zeigt Abbildung 60 einen Vergleich zwischen einer Pulverprobe von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit und dem ICDD-File (Nr. 78-1825) der Natriumverbindung von Zagler. Man erkennt einige gemeinsame Peaks, aber auch deutliche Unterschiede zwischen den beiden Selenidotelluraten. Die auffälligsten Reflexlagen sind mit „\*“ gekennzeichnet. Somit kann festgestellt werden, daß zwischen den Natrium-Selenidotelluraten eine gewisse Ähnlichkeit besteht. Die beiden Polymorphen sind aber nicht identisch.

### 3.2.1.7.3 Strukturbestimmung

Die Kristallstruktur wurde auf der Basis von Einkristallen bestimmt, und die Reflexintensitäten und -lagen mit einem Stoe-IDPS bestimmt. Weitere Details können Tabelle 23 entnommen werden.



**Abbildung 59:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  (oben) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  (unten). Der mit „Pfeil“ gekennzeichnete Reflex stammt vom Graphit.



**Abbildung 60:** Vergleich zwischen einer Pulverprobe von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit mit dem ICDD-File von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  [Zagler 1988]. Die mit „\*“ markierten Reflexe zeigen Reflexlagen, die im ICDD-Eintrag fehlen. Somit sind die beiden  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ -Verbindungen nicht identisch.

$\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  kristallisiert isotyp zu  $\text{A}_2\text{TeQ}_3$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P } 2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 6,0278(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,741(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,8321(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,53(1)^\circ$ ,  $V = 677,0(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ . Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und lieferte die Positionen für die schweren Atome Tellur und Selen. Mit Differenzfouriersynthesen konnte Natrium lokalisiert werden. Alle Atomlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0193$  bzw.  $wR2 = 0,0552$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 1308 symmetrieunabhängige Reflexe und 56 Parameter. Die Lageparameter aller Na-, Te- und Se-Atome sowie die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 24 und 25. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  sind im Anhang aufgeführt.

**Tabelle 24:** Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ .

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Na1	0,2459(3)	-0,0833(1)	0,3626(2)	0,037(1)
Na2	0,7388(3)	-0,2385(1)	0,1297(2)	0,040(1)
Te1	0,7027(1)	0,0892(1)	0,1895(1)	0,027(1)
Se1	0,7619(1)	0,2383(1)	0,3766(1)	0,030(1)
Se2	0,7486(1)	-0,0671(1)	0,3600(1)	0,032(1)
Se3	0,2881(1)	0,0923(1)	0,1341(1)	0,031(1)

<sup>a</sup> Die  $U_{\text{eq}}$  – Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U^{ij}$ .

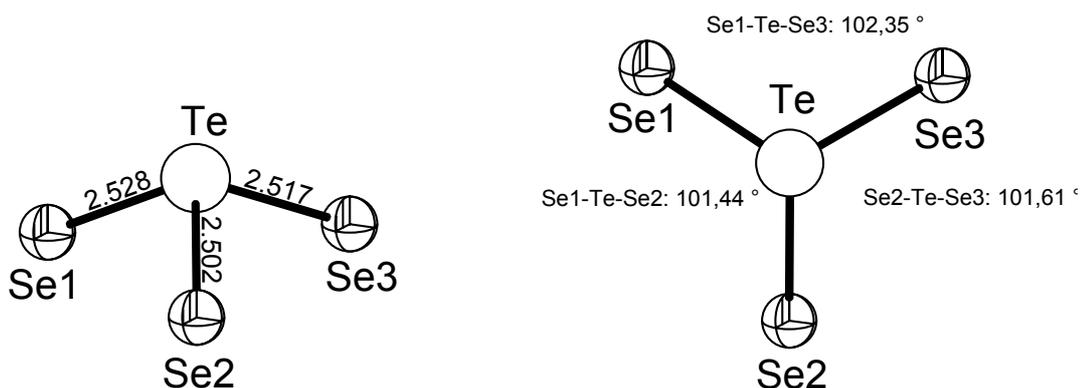
**Tabelle 25:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Na1	0,037(1)	0,038(1)	0,037(1)	0,003(1)	0,003(1)	-0,001(1)
Na2	0,037(1)	0,039(1)	0,042(1)	0,005(1)	0,003(1)	-0,001(1)
Te1	0,027(1)	0,027(1)	0,027(1)	0(1)	0,003(1)	0(1)
Se1	0,032(1)	0,027(1)	0,032(1)	-0,002(1)	0,003(1)	-0,001(1)
Se2	0,033(1)	0,029(1)	0,034(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,002(1)
Se3	0,029(1)	0,033(1)	0,031(1)	0,002(1)	0(1)	0(1)

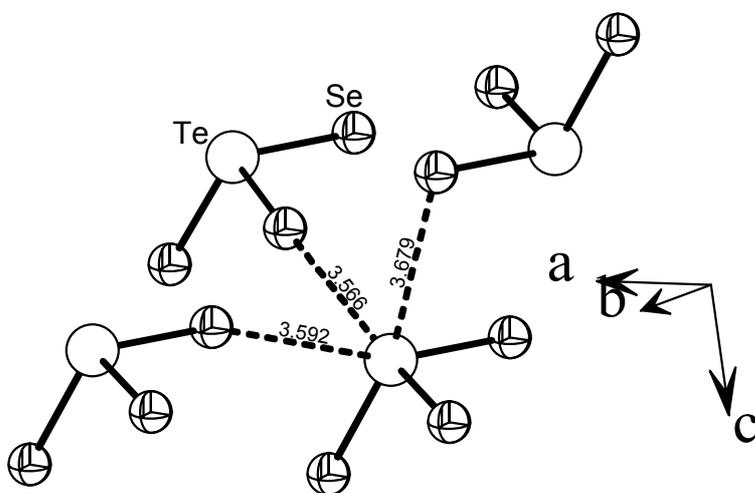
### 3.2.1.7.4 Strukturbeschreibung und Diskussion

Da  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  isotyp zu  $\text{A}_2\text{TeQ}_3$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) kristallisiert, erfolgt hier nur eine Beschreibung interessanter Details und Unterschiede. Die Grundstruktur wurde bereits in Kapitel 3.2.1.3.4 ausführlich diskutiert.

Die grundlegenden Bausteine der Kristallstruktur stellen wiederum in Schichten angeordnete isolierte  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten dar. Diese sind trigonal-pyramidal aufgebaut. Te ist in erster und zweiter Koordinationssphäre von jeweils 3 Selenatomen koordiniert. Zur zweiten Se-Koordinationssphäre geht das Tellur wegen zu großer Abstände keine bindende Wechselwirkung ein. Abbildung 61 zeigt die Bindungsverhältnisse innerhalb der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Gruppe. Abbildung 62 stellt die zweite Koordinationssphäre um das Tellur dar. Tabelle 26 gibt einen vergleichenden Überblick über verschiedene Bindungslängen und -winkel von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ .



**Abbildung 61:** Koordinationsschema der trigonal-pyramidalen  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten in  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ . Bindungslängen in Å. 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 62:** Zweite Koordinationssphäre um das Te in  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ . Bindungslängen in Å.

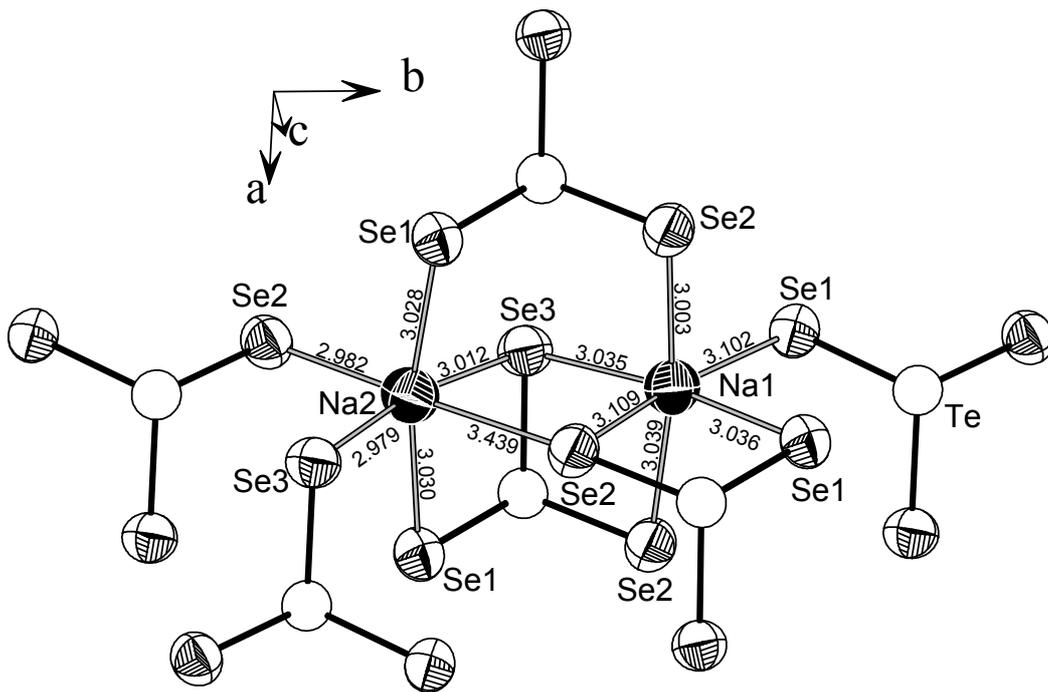
**Tabelle 26.** Vergleich der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] innerhalb der  $[\text{TeQ}_3]^{2-}$  - Baugruppe bei  $\text{A}_2\text{TeQ}_3$  (A = Li, Na; Q = S, Se).

	$\text{Li}_2\text{TeS}_3$	$\text{Na}_2\text{TeS}_3$	$\text{Li}_2\text{TeSe}_3$	$\text{Na}_2\text{TeSe}_3$
Te1-Q1	2,378(1)	2,3728(8)	2,523(1)	2,5282(5)
Te1-Q2	2,357(1)	2,3525(9)	2,498(1)	2,5024(5)
Te1-Q3	2,367(1)	2,3588(9)	2,517(1)	2,5172(6)
Q2-Te1-Q3	100,52(2)	101,00(3)	101,25(3)	101,61(2)
Q2-Te1-Q1	100,90(2)	101,20(3)	101,44(3)	101,45(2)
Q3-Te1-Q1	99,15(2)	100,84(3)	100,55(3)	103,35(2)

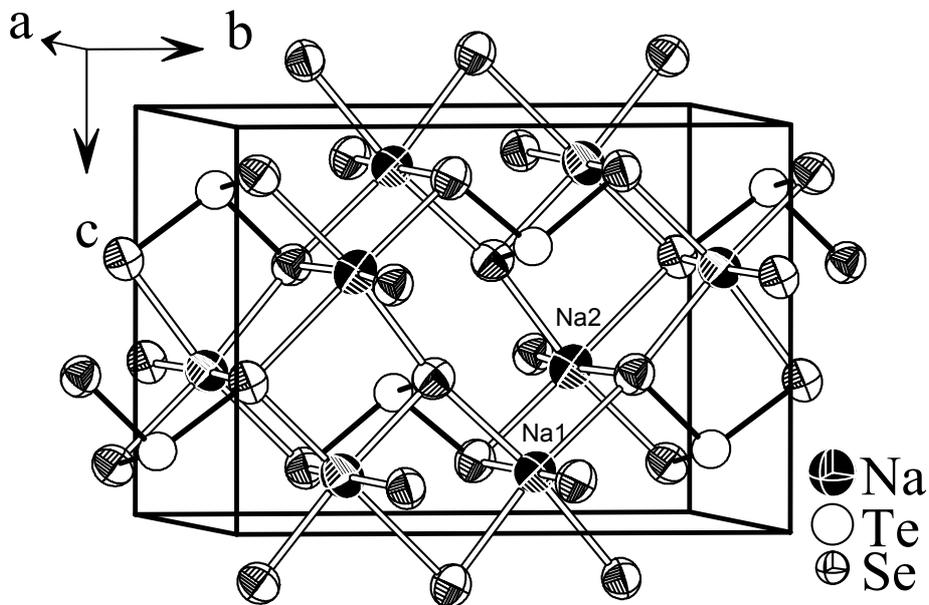
Die Alkalikationen werden von jeweils sechs Se-Atomen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Bindungsabstände für Na1 liegen im Bereich von 3,003(2) Å bis 3,109(2) Å und für Na2 von 2,979(2) Å bis 3,439(2) Å. Im  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  liegen im Vergleich dazu die Abstände für Li1 im Bereich von 2,800(2) Å bis 2,94(2) Å und für Li2 im Bereich von 2,63(2) Å bis 3,26(1) Å. Zintl [Zintl 1934] findet für das vierfach koordinierte Na in  $\text{Na}_2\text{Se}$  erwartungsgemäß kleinere Na-Se-Abstände von 2,948(1) Å. Tabelle 27 enthält ausgewählte interatomare Abstände und Winkel für  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ . Abbildung 63 zeigt die Kantenverknüpfung eines Na1- mit einem Na2- Tetraeder in  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ . Abbildung 64 gibt die Koordinationsverhältnisse innerhalb der Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  wieder.

**Tabelle 27:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ .

Na1-Se1	3,036(2)	Na2-Se1	3,028(2)
Na1-Se1	3,102(2)	Na2-Se1	3,030(2)
Na1-Se2	3,003(2)	Na2-Se2	2,982(2)
Na1-Se2	3,039(2)	Na2-Se2	3,439(2)
Na1-Se2	3,109(2)	Na2-Se3	2,979(2)
Na1-Se3	3,035(2)	Na2-Se3	3,012(2)
Te1-Se1	2,5282(5)	Se2-Te1-Se3	101,61(2)
Te1-Se2	2,5024(5)	Se2-Te1-Se1	101,44(2)
Te1-Se3	2,5172(6)	Se3-Te1-Se1	102,35(2)



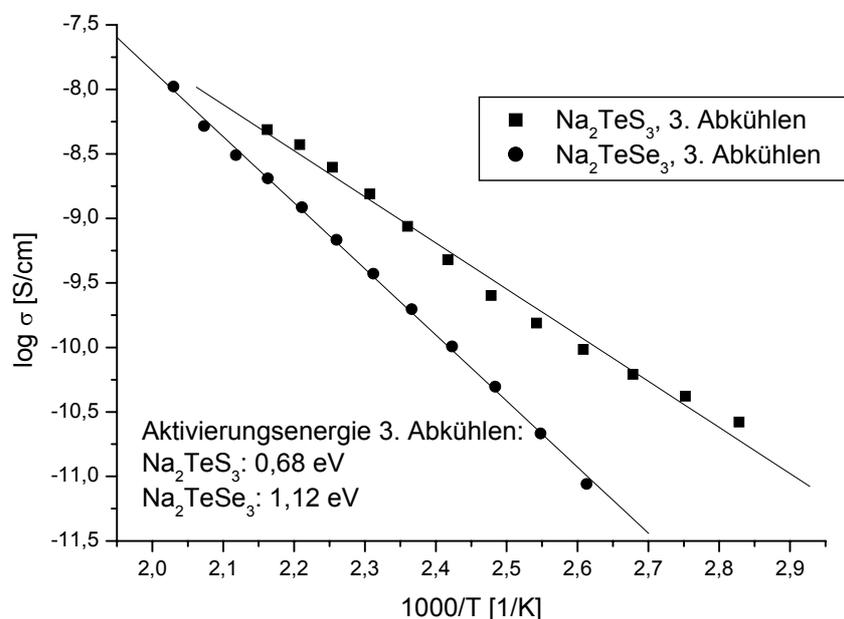
**Abbildung 63:** Strukturdetail aus  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ . Gezeigt ist die Kantenverknüpfung eines  $[\text{Na1Se}_6]$ - mit einem  $[\text{Na2Se}_6]$ -Oktaeder. Bindungslängen in Å.



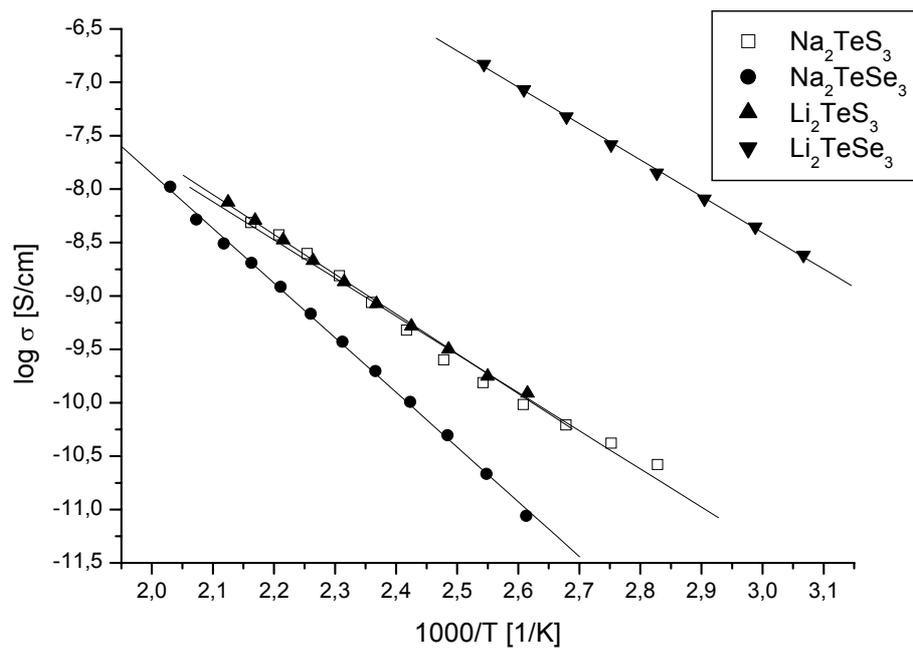
**Abbildung 64 :** Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  entlang  $[100]$ . 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

### 3.2.1.7.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$

Die Darstellung der Impedanzplots als Nyquist-Auftragung zeigen für jede Meßtemperatur die typischen Halbkreise.  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  ist somit ein rein elektronischer Leiter. In Abbildung 65 ist das temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten dargestellt. Da die spezifische Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt, handelt es sich erwartungsgemäß um einen Halbleiter. Aus der Arrhenius-Auftragung errechnet sich eine gemittelte Aktivierungsenergie von 1,12 eV. Typische Leitfähigkeiten sind  $8,72 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (371 K),  $1,97 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (421 K) und  $3,09 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (470 K). Wie diese Werte zeigen, handelt es sich um keine nennenswerte Leitfähigkeit, so daß man fast von einem Isolator sprechen kann. Es fällt auf, daß die Aktivierungsenergie bei  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  wesentlich höher ist als bei  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ . Für die beiden Li-Verbindungen ist die Aktivierungsenergie identisch. Abbildung 66 zeigt die Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeiten von  $\text{A}_2\text{TeQ}_3$  (A = Li, Na; Q = S, Se) im Vergleich. Der beste Leiter ist  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ , der schlechteste  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ .



**Abbildung 65:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ . Zum Vergleich ist das Verhalten von  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  mit dargestellt. Man erkennt, daß es sich bei  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  um den besseren Leiter handelt.

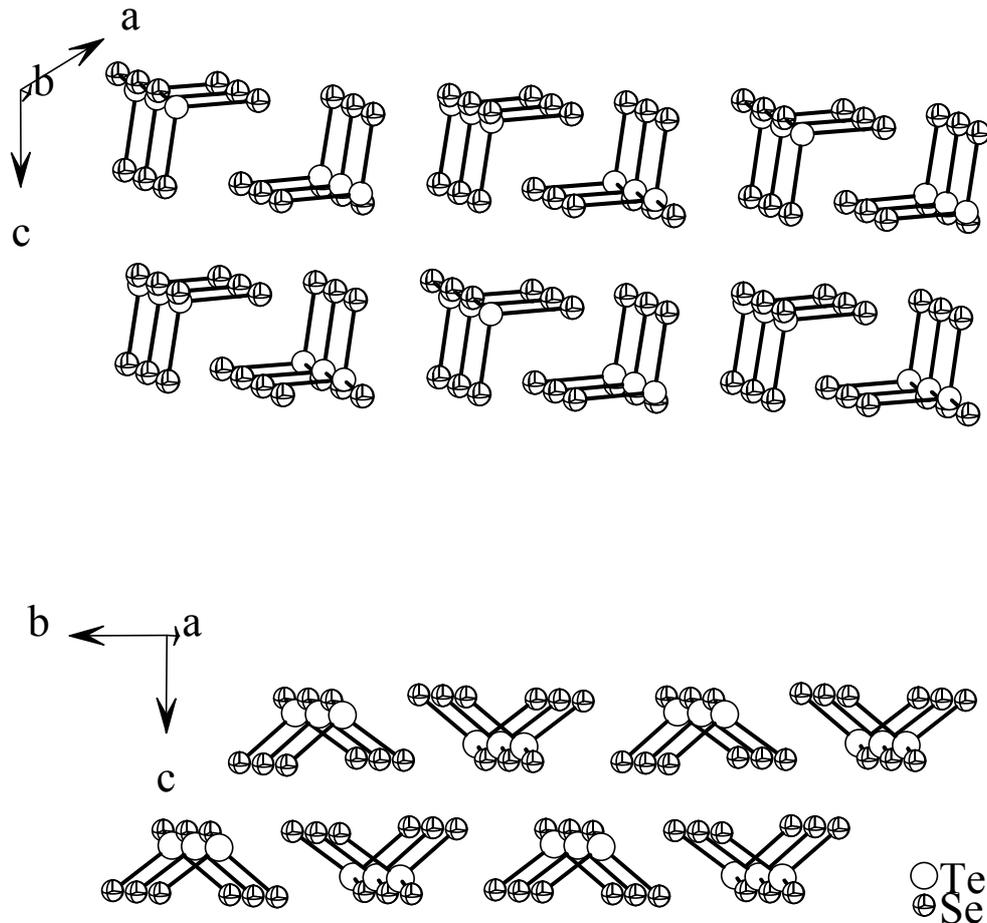


**Abbildung 66:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeiten von  $A_2TeQ_3$  ( $A = Li, Na; Q = S, Se$ ) im Vergleich. Der beste Leiter ist  $Li_2TeSe_3$ , der schlechteste  $Na_2TeSe_3$ .

### 3.2.1.8 Vergleich von $Na_2TeSe_3$ [diese Arbeit] mit $Na_2TeSe_3$ [Zagler 1988]

Wie bereits erwähnt, erschien 1988 eine Publikation über eine Verbindung mit der Summenformel  $Na_2TeSe_3$ . Im Folgenden sollen nun die Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Natrium-Selenidotelluraten ( $NaTeSe^Z = Na_2TeSe_3$  [Zagler 1988],  $NaTeSe^{dA} = Na_2TeSe_3$  [diese Arbeit]) geschildert werden.

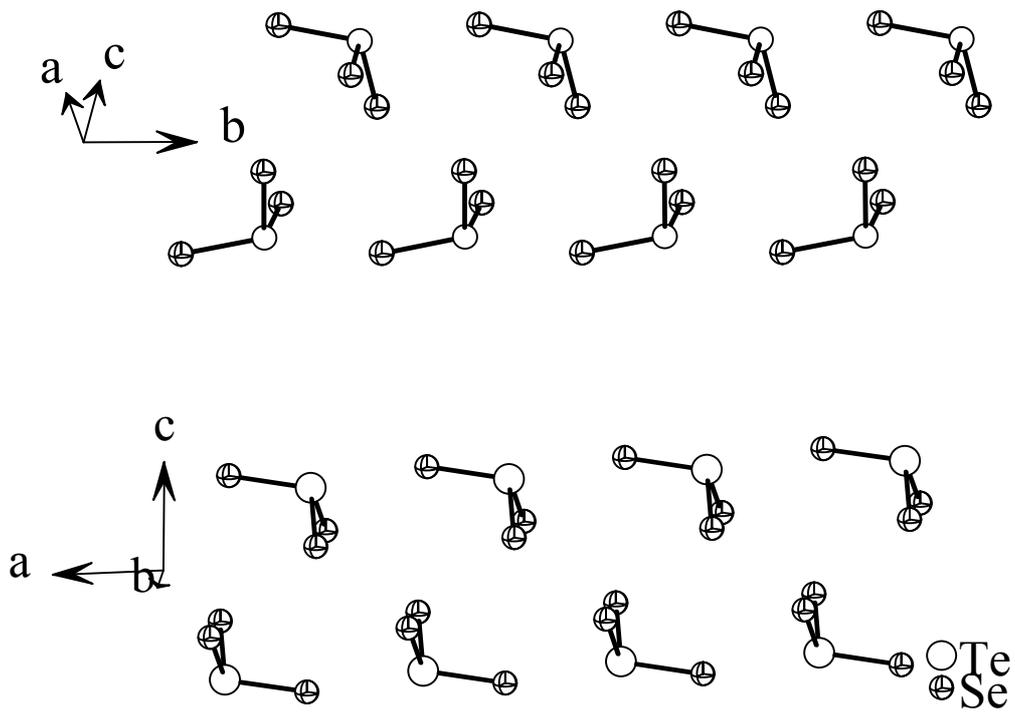
In  $NaTeSe^Z$  finden sich ebenfalls isolierte trigonal-pyramidale  $[TeSe_3]^{2-}$ -Baugruppen. Diese sind in Schichten angeordnet. In der Anordnung der  $[TeSe_3]^{2-}$ -Einheiten innerhalb dieser Schichten besteht der größte Unterschied beider  $Na_2TeSe_3$ -Verbindungen, vgl. Abbildung 67.



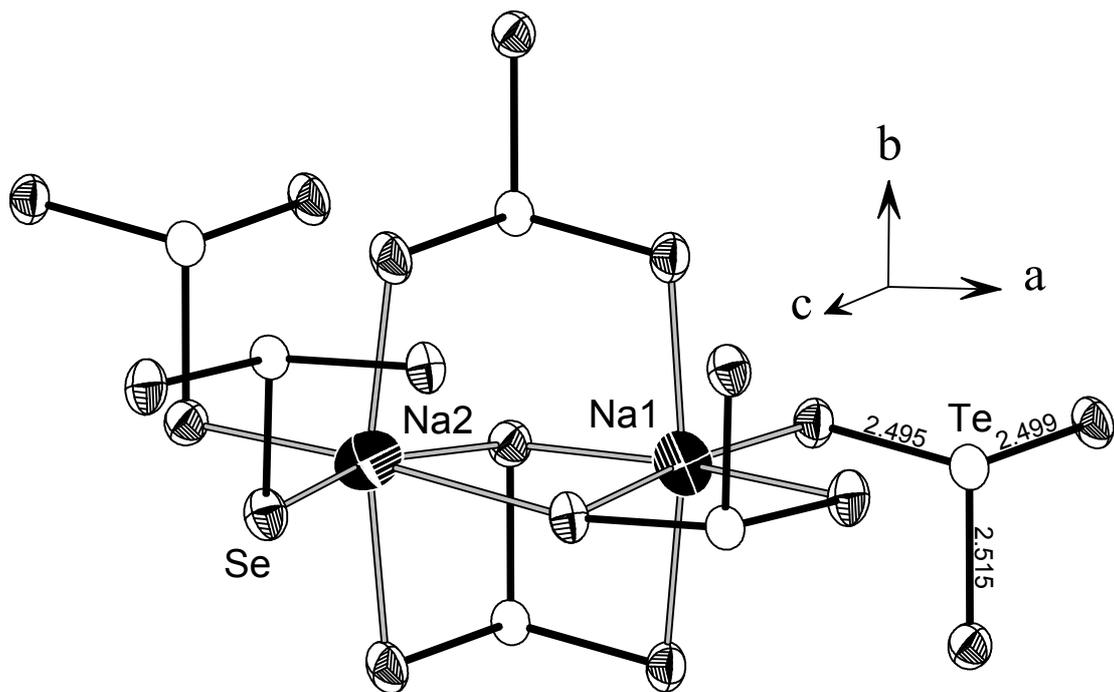
**Abbildung 67:** Oben:  $[\text{TeSe}_3]$ -Schichten in  $\text{NaTeSe}^Z$ . Unten: Schichtanordnung der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten in  $\text{NaTeSe}^{dA}$ .

Abbildung 68 zeigt nochmals zwei  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Stränge aus übereinander liegenden Schichten von  $\text{NaTeSe}^Z$  und  $\text{NaTeSe}^{dA}$ . Die Unterschiede in der Orientierung der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten in beiden Verbindungen ist deutlich zu erkennen.

Natrium ist verzerrt oktaedrisch von Selen koordiniert, siehe Abbildung 69. Die Struktur kann auch als verzerrte kubisch dichte Packung der Selenatome beschrieben werden. Die Alkalimetalle besetzen darin geordnet zwei Drittel, die Telluratome ein Drittel der Oktaederlücken. Es handelt sich also um eine stark verzerrte „NaCl-Variante“.

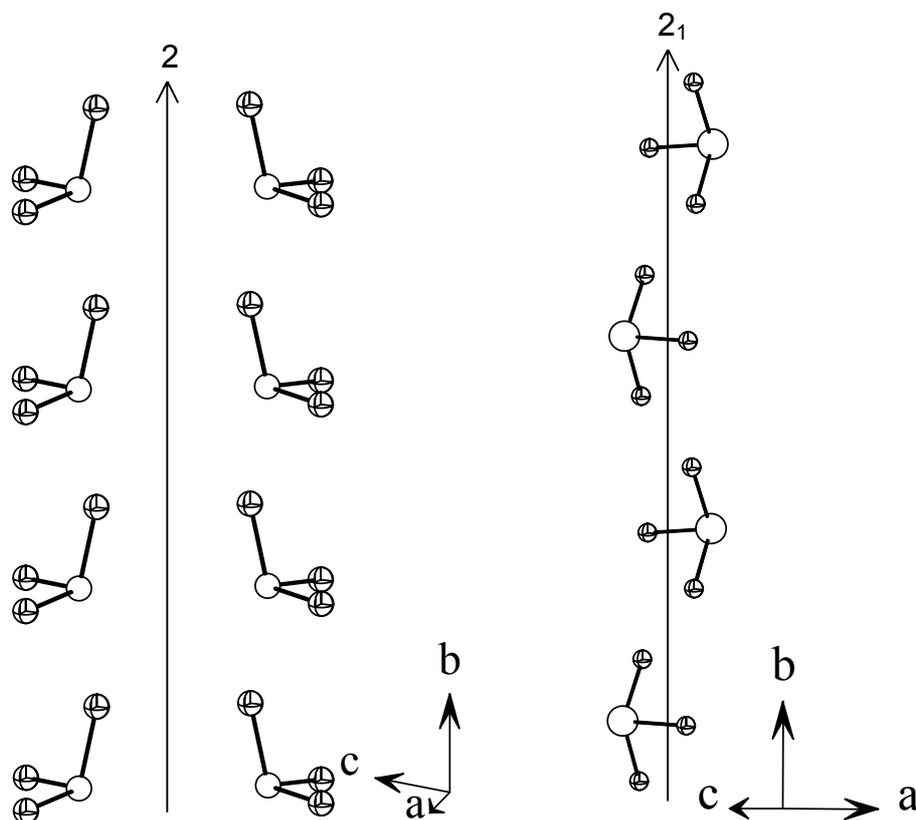


**Abbildung 68:** Zwei  $[TeSe_3]$ -Stränge aus übereinander liegenden Schichten. **Oben**  $NaTeSe^Z$ , **unten**  $NaTeSe^{dA}$ . Man erkennt, daß die Einheiten unterschiedlich zueinander orientiert sind.



**Abbildung 69:** Kantenverknüpfung von  $[Na_1Se_6]$  mit  $[Na_2Se_6]$  in  $NaTeSe^Z$ . Bindungslängen in Å.

In Tabelle 28 sind zum besseren Vergleich der beiden Verbindungen die Zellparameter und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Unterschiede ergeben sich auch in der Raumgruppe. Abbildung 70 zeigt die Anordnung der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten entlang der Drehachse in  $\text{NaTeSe}^Z$  und entlang der Schraubenachse in  $\text{NaTeSe}^{dA}$ .



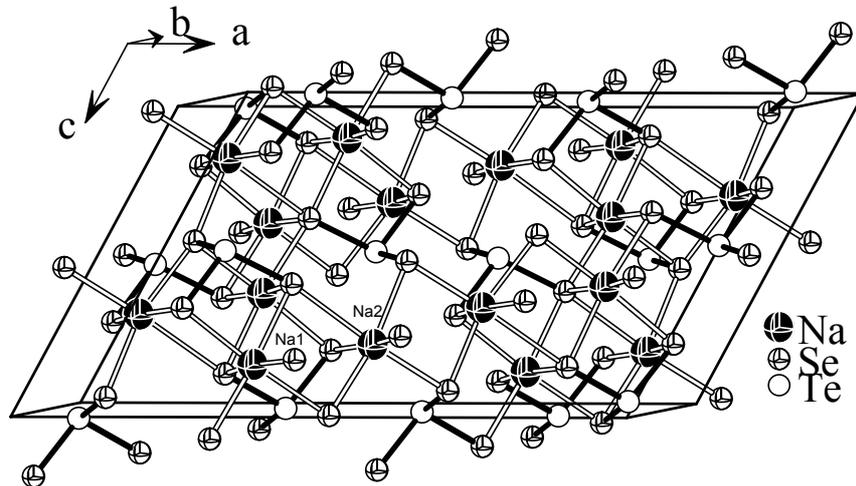
**Abbildung 70:** Links: 2-zählige Drehachse in  $\text{NaTeSe}^Z$ . Die Basen der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten zeigen von der Achse weg. Rechts:  $2_1$ -Schraubenachse in  $\text{NaTeSe}^{dA}$ . Die Basen der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten weisen zur Achse hin.

Zwei der Gitterkonstanten sind bei beiden Verbindungen nahezu identisch, die dritte ist aber fast zweieinhalb Mal größer (21,7 Å/ 8,8 Å). Das Volumen ist, bedingt durch Gitterkonstanten, bei  $\text{NaTeSe}^Z$  bei gleicher Dichte doppelt so groß. Unterschiedlich groß sind auch die Winkel. Einen wesentlichen Unterschied macht die Farbe: rot bei  $\text{NaTeSe}^{dA}$  und gelb bei  $\text{NaTeSe}^Z$ . An der Farbe erkennt man bereits den Unterschied! Bandstrukturrechnungen haben allerdings gezeigt, daß  $\text{NaTeSe}^Z$  eigentlich auch rot sein müßte (siehe Kapitel 3.2.1.9). Die Bindungsabstände sind bei beiden Selenidotelluraten mehr oder weniger gleich. Innerhalb der  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Gruppe sind die Te-Se-Abstände bei  $\text{NaTeSe}^Z$  etwas kürzer (2,49 Å/2,51 Å).

**Tabelle 28** : Vergleich zwischen  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  [Zagler 1988] und  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  [diese Arbeit]. Abstände in Å.

	$\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ [Zagler 1988]	$\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ [diese Arbeit]
Kristallsystem, RG	Monoklin, C2/c	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /c
a	21,741(6)	6,0278(7)
b	6,001(2)	12,741(1)
c	12,011(4) Å	8,8321(9)
$\beta$	121,1(1) °	93,53(1) °
V	1341,13(1) Å <sup>3</sup>	677,0(1) Å <sup>3</sup>
Z	8	4
$\rho_{\text{ber.}}$	4,07 g cm <sup>-3</sup>	4,027 g cm <sup>-3</sup>
<b>Farbe</b>	<b>gelb</b>	<b>rot</b>
R1-Wert ( $I > 2\sigma_I$ )	0,068	0,0193
Te-Se1	2,515(1)	2,5282(5)
Te-Se2	2,494(1)	2,5024(5)
Te-Se3	2,499(1)	2,5172(6)
Se2-Te-Se3	102,0(1)	101,61(2)
Se2-Te-Se1	100,4(1)	101,45(2)
Se3-Te-Se1	102,9(1)	103,35(2)
Te-Se in 2. Se-Koord.	3,574(6)	3,566(4)
Te-Se in 2. Se-Koord.	3,60(4)	3,592(6)
Te-Se in 2. Se-Koord.	3,636(2)	3,679(1)
Na1-Se	2,988(1)	3,003(1)
Na1-Se	2,995(1)	3,036(2)
Na1-Se	3,023(1)	3,035(2)
Na1-Se	3,026(1)	3,039(2)
Na1-Se	3,028(1)	3,102(2)
Na1-Se	3,041(1)	3,109(2)
Na2-Se	2,997(1)	2,979(2)
Na2-Se	3,022(1)	2,982(2)
Na2-Se	3,031(1)	3,012(2)
Na2-Se	3,033(1)	3,028(2)
Na2-Se	3,042(1)	3,030(2)
Na2-Se	3,506(1)	3,439(2)

Ebenso ist ein Abstand von Te zu einem Selen in der zweiten Koordinationssphäre verkürzt (3,63 Å/3,67 Å). Abbildung 69 zeigt zwei kantenverknüpfte Na-Se-Oktaeder. Wie bei  $\text{NaTeSe}^{\text{dA}}$  stammen auch bei  $\text{NaTeSe}^{\text{Z}}$  die Selenatome von vier bzw. fünf verschiedenen  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$ -Einheiten. Abbildung 71 zeigt die Elementarzelle von  $\text{NaTeSe}^{\text{Z}}$ .



**Abbildung 71:** Elementarzelle von  $\text{NaTeSe}^{\text{Z}}$ .

Versuche, die Ergebnisse von Zagler zu reproduzieren, scheiterten und lieferten als Produkt immer rotes  $\text{NaTeSe}^{\text{dA}}$ . Gelbes  $\text{NaTeSe}^{\text{Z}}$  wurde nie erhalten. Die Frage, warum zwei unterschiedliche Modifikationen von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  vorliegen und in welchem Verhältnis sie zueinander stehen, konnte hier, auch nach Rücksprache mit Fr. Prof. Eisenmann, nicht geklärt werden. Eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung lässt sich nicht erstellen, da beide Substanzen zu unterschiedlich sind. Ebenso lieferten Druckversuche zur möglichen Umwandlung der einen Modifikation in die andere nicht den gewünschten Erfolg.

### 3.2.1.9 Bandstrukturrechnungen an $\text{A}_2\text{TeQ}_3$ (A = Li, Na; Q = S, Se)

Um die unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften elektronischer Leiter zu verstehen, sei kurz das sog. „Bändermodell der Festkörper“ skizziert. Bei diesem spalten die Energieniveaus der Elektronen gemäß der Quantenmechanik in Bänder auf. Diese bestehen aus sehr vielen einander naheliegenden Energieniveaus, von denen jedes nach dem Pauli-Prinzip durch zwei Elektronen besetzt werden kann. Elektronen können nur Energieniveaus innerhalb der Bänder besetzen. Bereiche zwischen den Bändern werden als Energie- oder Bandlücken bezeichnet. Am absoluten Null-

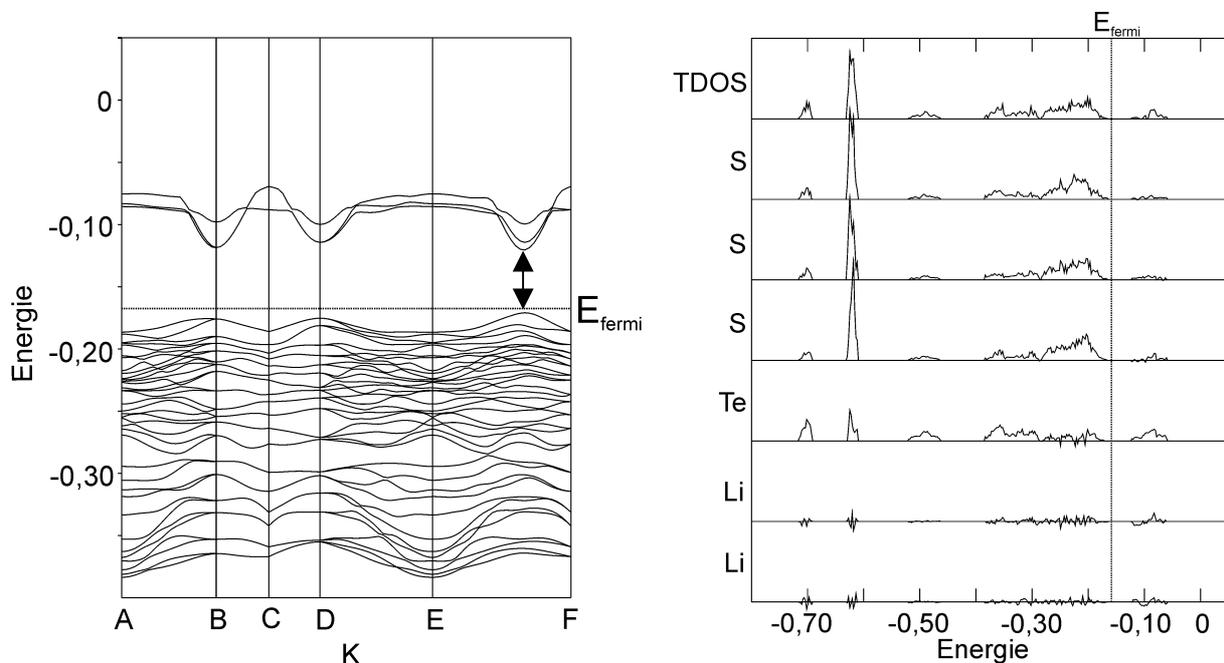
punkt ( $T = 0 \text{ K}$ ) nehmen die Elektronen die tiefsten Energiewerte ein. Die Grenzenergie zwischen den am absoluten Nullpunkt besetzten und nicht besetzten Zuständen wird als Fermi-Energie ( $E_{\text{fermi}}$ ) bezeichnet. Die Lage des Ferminiveaus bezüglich der Valenz- bzw. Leitungsbandkante bestimmt nun, ob es sich um einen metallischen Leiter, einen Halbleiter oder um einen Isolator handelt. Im Falle des Isolators ist das Valenzband voll besetzt und durch eine verbotene Zone weit von einem Leitungsband getrennt. Elektronen können sich nur bewegen, wenn ihnen genug Energie zugeführt wird, um die breite verbotene Zone zu überspringen und so in das Leitungsband gelangen. Wegen der hohen erforderlichen Energie finden solche Anregungen normalerweise nicht statt. Die elektrische Leitfähigkeit ist gering. Ein Halbleiter hingegen hat eine geringe elektrische Leitfähigkeit, die jedoch höher als bei einem Isolator ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit deutlich zu. Das Valenzband ist voll besetzt, und die verbotene Zone ist schmal genug, um die Anregung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband zu ermöglichen. Die elektrische Leitung findet sowohl im Valenzband als auch im Leitungsband statt. Immer wenn die Fermi-Grenze innerhalb eines Bandes liegt, hat man es mit einem metallischen elektrischen Leiter zu tun. Es ist nur ein minimaler Energieaufwand notwendig, um ein Elektron von einem besetzten Orbital unterhalb der Fermi-Grenze auf ein unbesetztes Orbital darüber anzuregen. Wegen der Anregung durch die thermische Energie befindet sich sogar immer ein Bruchteil der Elektronen oberhalb der Fermi-Grenze [Müller 1996].

Zum Verständnis der chemischen Bindung und der elektronischen Zustände in den Thio- und Selenidotelluraten wurden „ab initio“ Rechnungen auf Basis von Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Methoden durchgeführt. Auf die verwendeten Methoden, Näherungen und Programme soll hier nicht näher eingegangen werden. Die grundlegende Aussage der DFT ist, daß der elektronische Grundzustand eines Systems eindeutig durch die Gesamtenergie und die elektronische Dichteverteilung beschrieben werden kann. Unter anderem kann daraus die Bandstruktur berechnet werden. In der DFT werden Einelektronen-Schrödinger-Gleichungen in einem Feld (effektives Potential) von Kernen und Elektronen berechnet. Die Wechselwirkung der Elektronen wird durch die lokale Dichtenäherung beschrieben (local density approximation, LDA).

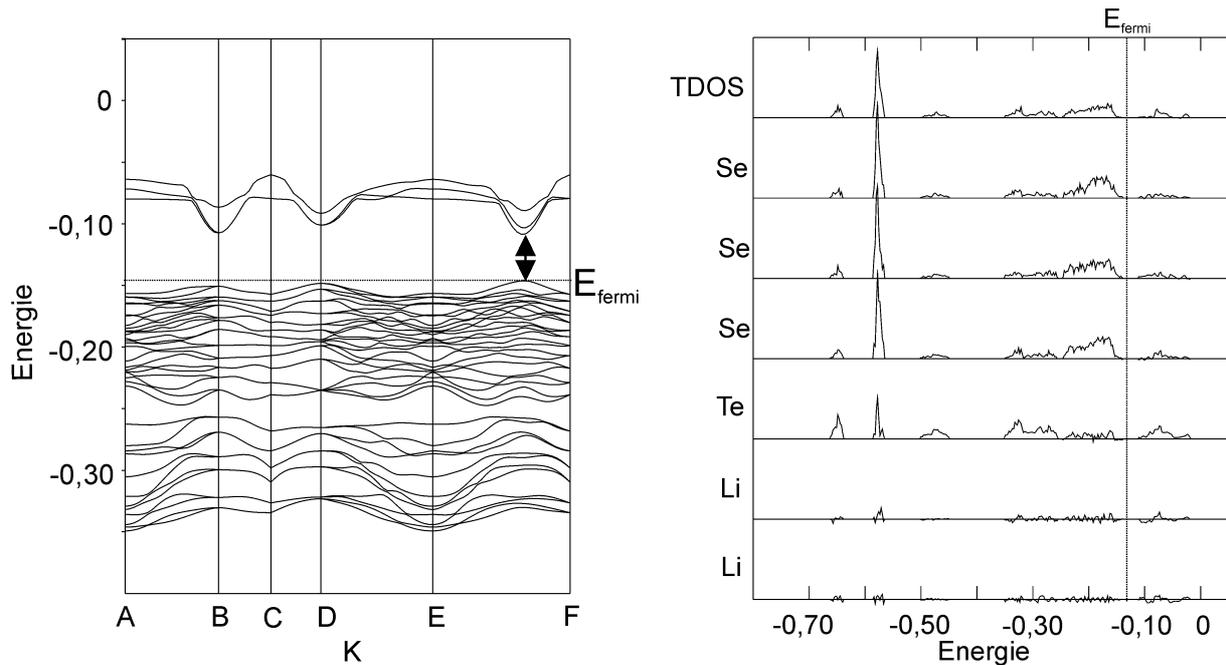
Mit Hilfe der theoretischen Rechnungen sollten die Bandlücken und deren Korrelation mit der Farbe der jeweiligen Verbindung  $\text{A}_2\text{TeQ}_3$  bestimmt werden. Aufgrund der

Größe der Bandlücke kann zwischen Isolator, Halbleiter und Metall unterschieden werden. Es muß allerdings beachtet werden, daß bei den hier verwendeten Rechenmethoden die Größe der theoretischen Bandlücke gegenüber der tatsächlichen Bandlücke stets zu klein bestimmt wird.

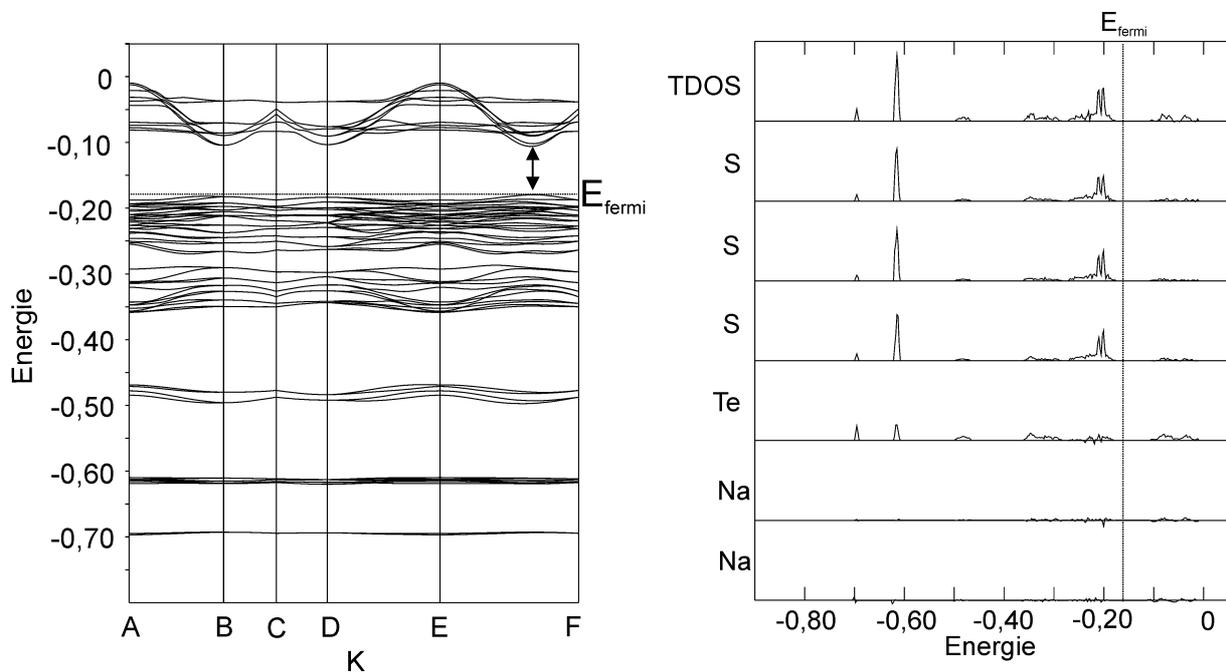
Die Abbildungen 72 bis 75 zeigen jeweils links die Teilbandstruktur und rechts die projizierten Zustandsdichten (DOS = density of states) der berechneten Verbindung. In der Teilbandstruktur-Darstellung ist in x-Richtung der Wellenvektor „K“ und in y-Richtung die Energie in der Einheit „Hartree“ (H) aufgetragen. Dabei gilt: 1 H = 27,2114 eV. A, B, C, D, E und F bezeichnen spezielle Punkte in der Brillouin-Zone für ein monoklin primitives Kristallgitter:  $A = [0,0,0]$ ,  $B = [\frac{1}{2},\frac{1}{2},0]$ ,  $C = [\frac{3}{4},\frac{1}{2},\frac{1}{4}]$ ,  $D = [1,1,1]$ ,  $E = [0,0,0]$ ,  $F = [\frac{3}{4},\frac{1}{2},\frac{1}{4}]$ . In der Darstellung der projizierten Zustandsdichten ist in x-Richtung die Energie aufgetragen. In y-Richtung findet man ganz oben die TDOS (total DOS), die gesamte Zustandsdichte. Darunter befinden sich, einzeln aufgeführt (zur besseren Darstellbarkeit wurden die einzelnen Zustandsdichten in unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt), die Zustandsdichten der an der Verbindung beteiligten Atome. Die TDOS stellt die Summe der einzelnen Zustandsdichten-Anteile der beteiligten Atome dar. In beiden Grafiken ist zusätzlich noch das Fermi-Niveau ( $E_{\text{fermi}}$ ) eingezeichnet.



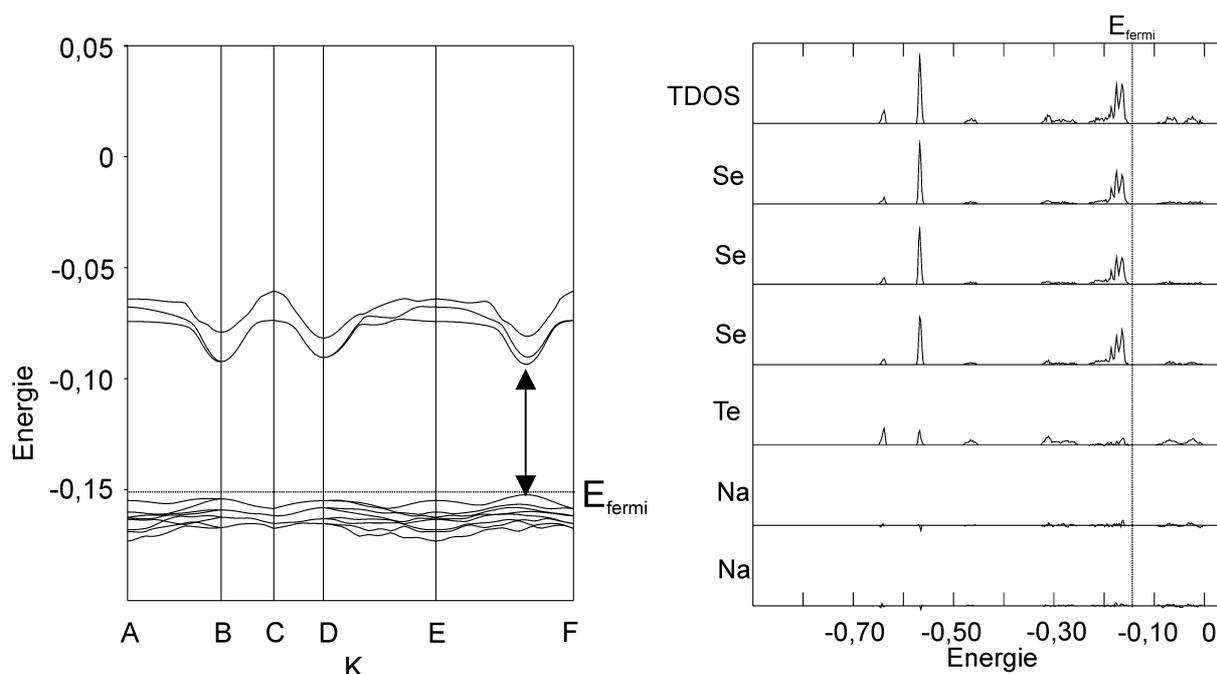
**Abbildung 72:** Teilbandstruktur (*links*) und DOS (*rechts*) für  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ . Die Bandlücke beträgt 1,27 eV (mit Pfeil gekennzeichnet) und stimmt mit der dunkelroten, fast schwarzen Farbe der Verbindung überein. Bei  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  handelt es sich wegen der Größe der Bandlücke um einen Halbleiter. In der DOS-Auftragung (*rechts*) ist die Zustandsdichte der Li-Atome gegenüber den restlichen Atomen wegen besserer graphischer Darstellbarkeit vergrößert wiedergegeben. Energie in (H).



**Abbildung 73:** Teilbandstruktur (*links*) und DOS (*rechts*) für  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ . Die Bandlücke beträgt 1,05 eV (mit Pfeil gekennzeichnet) und stimmt mit der grau-schwarzen Farbe der Verbindung überein. Bei  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  handelt es sich wegen der Größe der Bandlücke um einen Halbleiter. Die Zustandsdichten der Li-Atome (*rechts*) ist vergrößert dargestellt (siehe Abbildung 72). Energie in (H).



**Abbildung 74:** Teilbandstruktur (*links*) und DOS (*rechts*) für  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ . Die Bandlücke beträgt 1,90 eV (mit Pfeil gekennzeichnet) und stimmt mit der gelben Farbe der Verbindung überein. Bei  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  handelt es sich wegen der Größe der Bandlücke ebenfalls um einen Halbleiter. Die Zustandsdichten der Na-Atome (*rechts*) ist vergrößert dargestellt. Energie in (H).



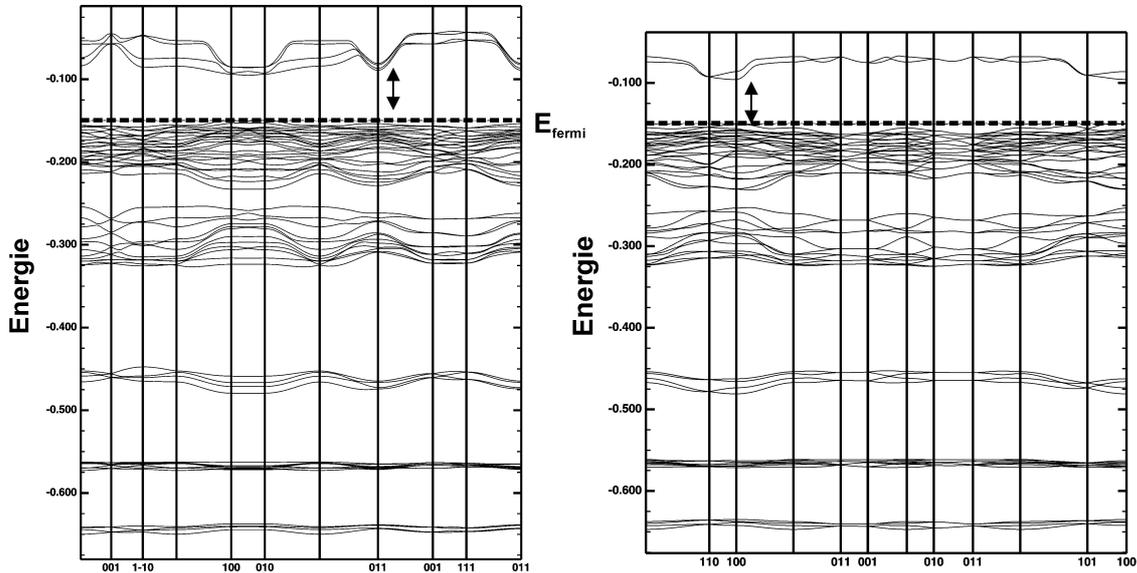
**Abbildung 75-1:** Teilbandstruktur (links) und DOS (rechts) für  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ . Die Bandlücke beträgt 1,55 eV und stimmt mit der hellroten Farbe der Verbindung überein. Bei  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  handelt es sich ebenfalls um einen Halbleiter. Die Zustandsdichten der Na-Atome (rechts) ist vergrößert dargestellt. Energie in (H).

Tabelle 29 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse. In allen Fällen stimmt die Größe der Bandlücke mit der Farbe der jeweiligen Verbindung überein. Ferner werden die experimentellen Ergebnisse aus den impedanzspektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Alle vier Verbindungen zeigen halbleitendes Verhalten, was mit der Größe der Bandlücke übereinstimmt. Wie in Kapitel 3.2.1.8 bereits angesprochen, existieren von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  zwei Modifikationen, eine rote und eine gelbe. Die rote Farbe der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindung  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  korreliert gut mit der theoretisch bestimmten Bandlücke von 1,55 eV.

**Tabelle 29:** Übersicht über die aus den Bandstrukturrechnungen erhaltenen Ergebnisse. Angegeben sind auch die Schmelzpunkte.

<b><math>\text{Li}_2\text{TeS}_3</math></b>	<b><math>\text{Li}_2\text{TeSe}_3</math></b>
Bandlücke: 1,27 eV (dunkelrot)	Bandlücke: 1,05 eV (grau-schwarz)
Schmelzpunkt: 433 °C	Schmelzpunkt: 428 °C
<b><math>\text{Na}_2\text{TeS}_3</math></b>	<b><math>\text{Na}_2\text{TeSe}_3</math></b>
Bandlücke: 1,90 eV (gelb)	Bandlücke: 1,55 eV (hellrot)
Schmelzpunkt: 514 °C	Schmelzpunkt: 500 °C

Abbildung 75-2 zeigt die Bandstruktur von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  [Zagler 1988] im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit.



**Abbildung 75-2:** Teilbandstruktur von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit (**rechts**) im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  von Zagler (**links**). Die Größe der Bandlücken ist in beiden Verbindungen nahezu gleich. Die Fermi-Kanten liegen ungefähr bei identischen Energien. Die Energie ist in der linken und rechten Darstellung unterschiedlich skaliert! Energie in (H).

Die Größe der Bandlücke in  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  von Zagler liegt bei ca. 1,50 eV und ist damit fast identisch mit der von  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit (ca. 1,55 eV). Das bedeutet, daß die Verbindung von Zagler ebenfalls hellrot sein sollte und nicht, wie publiziert, gelb. Die gelbe Farbe entspräche einer Bandlücke von ca. 2,0 eV. Die Berechnung der elektronischen Gesamtenergie ergibt für  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  von Zagler 153755,6996 eV/Elementarzelle, für  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit 153755,6922 eV/Elementarzelle. Beide Energiewerte unterscheiden sich erst in der dritten Nachkomma-Stelle und sind somit identisch. D. h., die beiden  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$ -Modifikationen sollten gleich stabil sein.

Bei den Bandlücken der untersuchten Verbindungen handelt es sich um so genannte direkte Bandlücken, d. h., daß es gibt nur erlaubte Übergänge aus Niveaus im oberen Bereich des Valenzbandes mit dem Wellenvektor  $K$  in untere Bereiche des Lei-

tungsbandes mit dem gleichen Wellenvektor  $K$ . Das Überspringen der Bandlücke ist in den untersuchten Verbindungen ein solcher erlaubter Übergang.

In der projizierten DOS ist zu erkennen, daß das Leitungsband in erster Linie von Te gebildet wird, wobei aber auch S bzw. Se einen gewissen Beitrag hierzu liefert. Die beiden ersten schmalen Bänder bei Te und S bzw. Se repräsentieren die kovalente Te-S- bzw. Te-Se-Bindung (jeweils  $\sigma_s$  und  $\sigma_s^*$ ). Die Alkalimetallionen verhalten sich hingegen mehr oder weniger isoliert. Natrium zeigt einen rein ionischen Charakter ohne nennenswerte Wechselwirkung mit den Chalkogeniden. Lithium dagegen zeigt schwache kovalente Wechselwirkungen zu S und Se. Dieses Verhalten kann mit den etwas kürzeren Bindungsabständen von Li zu S bzw. Se gegenüber den Na-S- bzw. Na-Se-Abständen erklärt werden.

Bemerkenswert ist auch der Zusammenhang zwischen der Größe der Bandlücke und dem Schmelzpunkt. Substituiert man Li durch Na unter Beibehaltung des entsprechenden Chalkogenids, wird die Bandlücke größer, und der Schmelzpunkt steigt. Das bedeutet, daß die Lithiumverbindungen einen höheren kovalenten Bindungsanteil als die Natriumverbindungen besitzen, welche mehr ionischen Charakter aufweisen, was sich im höheren Schmelzpunkt widerspiegelt. Der kovalente Charakter drückt sich unter anderem in breiteren Bändern aus, wie man in der projizierten DOS für die Lithiumverbindungen deutlich erkennen kann. Die Natriumverbindungen dagegen zeigen in der TDOS und der DOS für S bzw. Se ausgeprägte „Peaks“ knapp unterhalb der Fermi-Energie.

Substituiert man das Chalkogenid unter Beibehaltung des entsprechenden Alkali-metall-Ions, wird die Bandlücke kleiner, und der Schmelzpunkt nimmt ab. Es zeigt sich, daß die Selenidotellurat-Gruppe mehr kovalente Bindungsanteile besitzt als die Thiotellurat-Einheit, was sich wegen der Stellung von S und Se im Periodensystem auch in der Lewis-Basizität widerspiegelt.  $[\text{TeSe}_3]^{2-}$  ist stärker Lewis-basisch als  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ .  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  zeigen zwar beide breite Bänder. In der TDOS für  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$  sind aber deutliche Maxima zu erkennen, was den weniger kovalenten Charakter der  $[\text{TeS}_3]^{2-}$ -Einheit unterstreicht. Bei den entsprechenden Natriumverbindungen ist diese Differenzierung nicht möglich, da diese Substanzen bereits einen hohen ionischen Anteil besitzen.

### 3.2.2 Iodo-Bismutate und Iodo-Antimonate

#### 3.2.2.1 Einleitung und Literaturüberblick

Die in dieser Arbeit bereits vorgestellten Materialien bestehen entweder aus Elementen der 1. (Li), 5. (Sb), 6. (S) und 7. Hauptgruppe (I) oder aus einem Alkalimetall (Li, Na) und zwei Chalkogeniden (Te und S oder Te und Se). Davon ausgehend entstand die Idee, neue ternäre Verbindungen aus einem Alkalimetall, einem Element der 5. Hauptgruppe und einem Halogenid herzustellen. In Anlehnung an die Thioantimonate (vgl. Kapitel 3.1.3), sollte der Versuch unternommen werden, das System LiI-SbI<sub>3</sub> hinsichtlich neuer ternärer Iodoantimonat-Verbindungen zu untersuchen. Leider gelang es nicht, z. B. eine Verbindung mit der Summenformel LiSbI<sub>4</sub> darzustellen. Versuche, die analoge Natriumverbindung herzustellen, scheiterten ebenfalls. Erst mit Kalium war es möglich, ein Iodoantimonat mit der Summenformel K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> zu charakterisieren. Versuche, das einwertige Kation durch ebenfalls einwertige Kationen vergleichbarer Größe unter Beibehaltung von Sb und I zu ersetzen, führten schließlich zu (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> und Tl<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>. In einem zweiten Schritt gelang die Substitution von Antimon durch Bismut. So erhielten wir schließlich drei neue Iodobismutate: K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> und Tl<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>.

Die meisten bekannten ternären Halogenverbindungen gehören der Zusammensetzung  $A_n^{(a)}B_m^{(b)}X_{(an+bm)}$  an. In dieser Arbeit ist das A-Kation immer einwertig (K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> oder Tl<sup>+</sup>). Das B-Kation kann zwei- bis vierwertig sein, in dieser Arbeit wird der Platz von den dreiwertigen Kationen Sb<sup>3+</sup> und Bi<sup>3+</sup> eingenommen. In der Literatur werden nur wenige Verbindungen mit A-Kationen höherer Wertigkeit erwähnt. Diese sind überwiegend instabil. Verbindungen mit einwertigen A- und B-Kationen bilden oft Mischkristalle der binären Ausgangsverbindungen, oder aber die Strukturen der neuen Phasen sind sehr eng mit einer der hochsymmetrischen binären Ausgangsverbindungen (z. B. NaCl, CaF<sub>2</sub>, etc.) verwandt. Mischungen von Halogeniden mit zwei einwertigen oder mit zwei höherwertigen Kationen bilden oft rein eutektische Systeme, also keine neuen ternären Verbindungen. Beispiele sind NaCl-CuCl oder LiCl-CuCl.

Ternäre Halogenide sind in unterschiedlicher Zusammensetzung bekannt. Die wichtigsten lauten: ABX<sub>3</sub> (z. B. CsNiCl<sub>3</sub>), A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> (z. B. K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub>), A<sub>3</sub>BX<sub>5</sub> (z. B. Tl<sub>3</sub>SnCl<sub>5</sub>), A<sub>4</sub>BX<sub>6</sub> (z. B. Rb<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>), ABX<sub>4</sub> (z. B. LiAlCl<sub>4</sub>), A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>X<sub>9</sub> (z. B. K<sub>3</sub>W<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>), A<sub>3</sub>BX<sub>6</sub> (z. B.

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) und  $\text{A}_2\text{BX}_6$  (z. B.  $\text{K}_2\text{MoCl}_6$ ). Zwischen einzelnen Verbindungstypen können strukturelle Beziehungen geknüpft werden. Eine geringere Raumauffüllung in der Atompackung erreicht man z. B. durch Erhöhung der B-Kationenwertigkeit:  $\text{ABX}_3 \rightarrow \text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9 \rightarrow \text{A}_2\text{BX}_6$  [Hagemann 1995]. Die Basis ist ein A-X<sub>3</sub>-Gitter in kubisch oder hexagonal dichtester Packung. Die B-Kationen füllen die oktaedrischen (X<sub>6</sub>) Lücken ganz bei  $\text{ABX}_3$ , zu 2/3 bei  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$  und zur Hälfte bei  $\text{A}_2\text{BX}_6$  aus. Strukturvarianten ergeben sich wegen der unterschiedlichen Verteilung der B-Kationen auf die zur Verfügung stehenden Lücken und aus der Schichtung des Basisgitters.  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ -Verbindungen vom Typ  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , das in dieser Arbeit dargestellt wurde, kann man als  $\text{ABX}_3$ -Perowskit-Typ mit 1/3 freien Oktaederlücken beschreiben.  $\text{A}_2\text{BX}_4$ -Verbindungen vom  $\text{K}_2\text{MgF}_4$ -Typ können ebenfalls als  $\text{ABX}_3$ -Perowskit-Typ mit einer zusätzlichen AX-Bindung beschrieben werden. Die  $\text{ABX}_3$ -Polytypen gehören im Allgemeinen der dreilagigen kubischen (ccp) oder der sechslagigen hexagonalen (hcp) Schichtung an. In der Literatur sind bereits zahlreiche Verbindungen mit der allgemeinen Formel „ $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ “ bekannt. A bezeichnet darin ein einwertiges Kation (z. B. Rb, Cs, K, Tl,  $(\text{NH}_4^+)$ ), B ein dreiwertiges Kation (z. B. Bi, Sb, W, Mo, Fe, Cr) und X ein Halogenid (Cl, Br, I).

Geordnet nach dem Halogenid, ergibt sich folgender Überblick über die literaturbekannten  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ -Verbindungen:

#### I. Chloride, $\text{A}_3\text{B}_2\text{Cl}_9$ , z. B.

- $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  [Watson 1958];  $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{Cl}_9$  [Yamatera 1954];  $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_9$  [Hoard 1935];  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  [Wessel 1957], [Saßmannshausen 2001];  $\text{Cs}_3\text{Tl}_2\text{Cl}_9$  [Powell 1935];  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  [Saillant 1971];  $\text{Cs}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$  [Stranger 1987];  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  [Kihara 1974], [Meyer 1980];  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  [Kihara 1974], [Kihara 1971];  $\text{In}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Cl}_9$  [Meyer 1983];  $\text{Cs}_3\text{Sc}_2\text{Cl}_9$  [Meyer 1983], [Poepfelmeier 1980];  $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  [Stranger 1987];  $\text{Rb}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{Tl}_3\text{In}_2\text{Cl}_9$  [Meyer 1978];
- $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  [Zaleski 1996];  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  [Kallel 1985];  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$  [Stranger 1987];

#### II. Bromide, $\text{A}_3\text{B}_2\text{Br}_9$ , z. B.

- $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Br}_9$  [Meyer 1983];  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$  [Saillant 1971];  $\text{K}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{Rb}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$  [Stranger 1987];  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  [Lazarini 1977];
- $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3\text{Mo}_2\text{Br}_9$  [Stranger 1987];

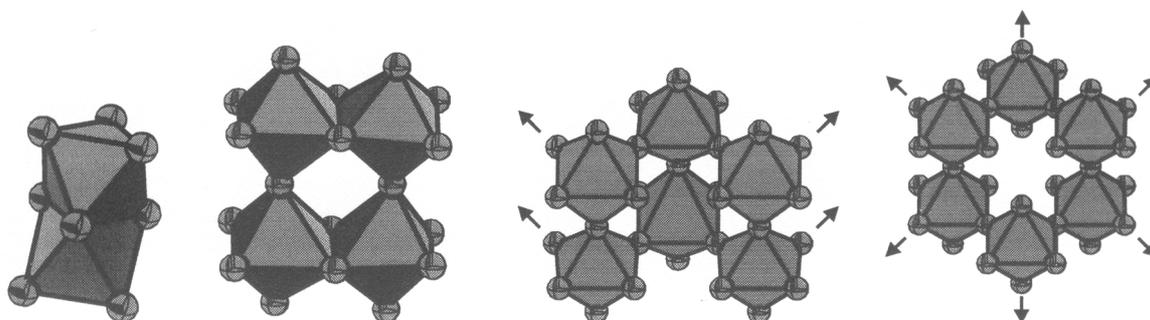
III. Iodide,  $A_3B_2I_9$ , z. B.

- $Rb_3Bi_2I_9$  [Sidey 2000];  $Cs_3Bi_2I_9$  [Lindquist 1968], [Arakcheeva 1999a], [Arakcheeva 2001], [Chabot 1978], [Aleksandrova 1998];  $Cs_3Sb_2I_9$  [Chabot 1978], [Arakcheeva 1999b], [Yamada 1997];  $Cs_3Mo_2I_9$  [Stranger 1987];  $Tl_3Bi_2I_9$  [Hagemann 1995], [Hagemann 1997].

Alle Kristallstrukturen von Vertretern aus dieser „ $A_3B_2X_9$ -Familie“ zeigen einen schichtartigen Aufbau. Dabei bilden die A- und X-Atome entweder kubisch oder hexagonal dichtest gepackte  $AX_3$ -Schichten. Die B-Atome sind in zwei Drittel der zur Verfügung stehenden, von jeweils sechs X-Atomen gebildeten Oktaederlücken so platziert, daß sich beispielsweise eine Schichtabfolge mit der Sequenz  $AX_3$ -B- $AX_3$ - $AX_3$ -B- $AX_3$  ergibt [Arakcheeva 1999]. Ein Drittel der  $X_6$ -Oktaederlücken bleibt unbesetzt. Somit kann die allgemeine Formel  $A_3B_2X_9$  auch als „ $AB_{2/3}\square_{1/3}X_3$ “ geschrieben werden, was die enge Verwandtschaft zu Verbindungen des Formeltyps  $ABX_3$  andeutet. In Anlehnung an die Stapelung der  $AX_3$ -Schichten kristallisieren die meisten Verbindungen im hexagonalen bzw. trigonalen Kristallsystem.

Die große Vielfalt der unterschiedlichen Strukturen innerhalb der  $A_3B_2X_9$ -Familie resultiert zum einen aus der Abfolge der Schichten, zum anderen aus den verschiedenen Möglichkeiten, Oktaeder miteinander zu verknüpfen und aus der Verteilung der B-Kationen auf die zur Verfügung stehenden Lücken. Für die Verknüpfung der oktaedrischen Koordinationspolyeder sind für die  $A_3B_2X_9$ -Familie bislang vier verschiedene Möglichkeiten beschrieben [Sobczyk 1997], von denen drei aus unterschiedlichen Abfolgen der  $AX_3$ -Schichten bzw. verschiedenen Besetzungsmustern der Oktaederlücken resultieren.  $Cs_3Bi_2I_9$  kristallisiert hexagonal ( $P 6_3/mmc$ ) und bildet ähnlich dem  $K_3W_2Cl_9$  isolierte  $Bi_2I_9^{3-}$ -Baugruppen, bestehend aus flächenverknüpften Oktaederdoppeln. Die Stapelfolge der Cs-I-Schichten ist ABCDABCD. Von diesem Verknüpfungstyp sind verschiedene Verzerrungsvarianten mit niedriger Symmetrie wie z. B. die Tieftemperaturmodifikation von  $Cs_3Bi_2I_9$  [Arakcheeva 2001] bekannt. Als einziges Beispiel für die Verknüpfung einer Ecke und einer Kante zu ebenfalls isolierten  $B_4X_{18}^{6-}$ -Einheiten ist die Verbindung  $(C_5H_5NH)_6Bi_4Cl_{18}$  [Aurivillius 1978] beschrieben. Polyanionen werden bei der Verknüpfung aller Oktaeder über Ecken mit drei weiteren Oktaedern gebildet. Dies kann wie z. B. in der Tieftemperaturmodifikation von  $Cs_3Bi_2Cl_9$  [Kihara 1974] oder  $\beta$ - $Cs_3Sb_2Cl_9$  [Kihara 1974] zu stark verzerrten, eindimensional unendlichen Oktaederdoppelketten führen. Zweidimensional unendliche Doppelschichten finden sich u. a. in  $Cs_3Bi_2Br_9$  [Lazarini 1977] oder der Hochtempe-

raturmodifikation von  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  [Meyer 1980]. Im trigonal kristallisierenden  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  liegt allerdings nur eine Oktaederdoppelschicht vor, so daß sich entlang [001] die Stapelfolge  $\alpha\alpha$  ergibt. Die Bevorzugung der einen oder anderen Verknüpfungsart sollte von den Radienverhältnissen der beteiligten Ionen abhängen [Sobczyk 1997]. Es ist jedoch noch nicht gelungen, diese Verhältnisse zu quantifizieren. Somit ist eine Vorhersage über einen zu erwartenden Strukturtyp bislang nicht möglich. Als Grund für die außergewöhnliche, vom Konzept der dicht gepackten Schichten abweichenden Struktur von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_6\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}$  dürften Packungseffekte, hervorgerufen durch das nicht als Kugel zu betrachtende Pyridiniumion, angenommen werden. Abbildung 76 gibt einen Überblick über die verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten in Verbindungen des Formeltyps  $\text{A}_3\text{B}_2\text{I}_9$ .



**Abbildung 76:** Darstellung verschiedener Verknüpfungsarten in Verbindungen des Formeltyps  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ ; **links:** flächenverknüpfte Doppeloktaeder; **2. v. l.:**  $\text{B}_4\text{X}_{18}$ -Baugruppe; **3. v. l.:** Doppeloktaederketten; **rechts:** Doppeloktaederschichten [Sobczyk 1997].

Die im Zuge dieser Arbeit neu hergestellten und strukturell charakterisierten Verbindungen  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $\text{Ti}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  und  $\text{Ti}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  kristallisieren alle isotyp zueinander im monoklinen Kristallsystem und bilden zweidimensional unendliche Doppelschichten aus. Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen zeigen jedoch eine bislang noch nicht beschriebene Verzerrungsvariante des seit längerer Zeit bekannten Bauprinzip aus 2d-Doppelschichten. Die neuen Iodobismutate und -antimonate unterscheiden sich hinsichtlich der Stapelfolge der Oktaederdoppelschichten in Kombination mit dem beobachteten Raumgruppentyp deutlich von den bereits bekannten Verbindungen, und lassen sich als eine Verzerrungsvariante des  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Strukturtyps [Lazarini 1977] einordnen.

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise innerhalb der Substanzgruppe der ternären Halogenide nach nichtlinearen optischen Materialien zur Nutzung als Frequenzverdoppler für  $\text{CO}_2$ -Laserstrahlung und als elektrooptische Modulatoren im na-

hen und mittleren Infrarotbereich zu suchen. So könnte mit Hilfe des SHG-Effektes der Einsatz des CO<sub>2</sub>-Lasers erweitert werden. Unter anderem bestünde ebenfalls die Möglichkeit, eine kontaktlose spektroskopische Messung zum Nachweis von atmosphärischen Verunreinigungen (CO, CO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>) durchzuführen [Hagemann 1995]. Außerdem zeigen alle ternäre Halogenide, soweit untersucht, halbleitende Eigenschaften [Sidey 2000].

Im Anschluß erfolgt nun die Beschreibung der Strukturen und der physikalischen Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, Tl<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> und Tl<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>. Da alle sechs Substanzen isotyp zueinander kristallisieren, wird die zugrunde liegende Struktur exemplarisch am Beispiel von K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> ausführlicher diskutiert. Unterschiede und Gemeinsamkeiten hierzu werden dann gesondert in den entsprechenden Unterkapiteln erläutert.

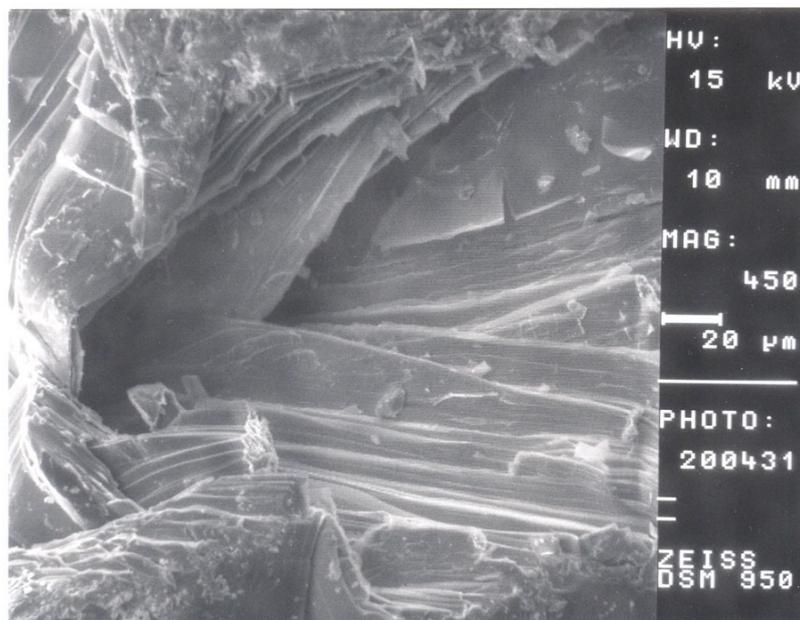
### 3.2.2.2 Darstellungen der Iodobismutate und -antimonate

Alle Iodobismutate und -antimonate wurden auf herkömmlichem festkörperchemischen Weg in evakuierten und dann zugeschmolzenen Quarzglasampullen hergestellt. Da sich die erhaltenen Produkte im Laufe von einigen Tagen an der Luft zersetzen, sind alle präparativen Maßnahmen in einer Glovebox unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt worden. Einkristalle und phasenreine pulverförmige Präparate der genannten Verbindungen konnten nach 14-tägiger Umsetzung entsprechender stöchiometrischer Mengen der binären Halogenide KI, NH<sub>4</sub>I, TlI, BiI<sub>3</sub> und SbI<sub>3</sub> erhalten werden. Die Reaktionsgleichung für die Synthese von K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> lautet beispielsweise:  $3 \text{KI} + 2 \text{BiI}_3 \rightarrow \text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . Hierzu wurden die Edukte zunächst aufgeschmolzen (Herstellungstemperatur) und dann bei der entsprechenden Temperatur 12 Tage lang getempert. Tabelle 30 gibt einen Überblick über die Herstellungs- und Tempertemperaturen. Die Herstellung aus den Elementen, z. B. K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> aus K, Bi und I<sub>2</sub>, führte nicht zu dem gewünschten Produkt. Es bildeten sich hierbei stets die binären Halogenide KI und BiI<sub>3</sub>. Diese Beobachtung trifft, bis auf die beiden Ammoniumverbindungen, die nicht aus den Elementen synthetisierbar sind, auf alle dargestellten ternären Halogenide zu.

**Tabelle 30:** Überblick über die Herstellungs- und Tempertemperaturen der Iodobismutate und -antimonate.

	Herstellungstemperatur [°C]	Tempertemperatur [°C]
$K_3Bi_2I_9$	650	350
$(NH_4)_3Bi_2I_9$	550	350
$Tl_3Bi_2I_9$	450	330
$K_3Sb_2I_9$	600	280
$(NH_4)_3Sb_2I_9$	550	300
$Tl_3Sb_2I_9$	450	290

Da alle Verbindungen wegen der Schichtstruktur mikroskopisch plättchenförmigen Habitus zeigen, bestand die Schwierigkeit in der Gewinnung geeigneter Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse. Abbildung 77 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (450fach) einer Bruchkante von  $K_3Bi_2I_9$ . Daran kann man sehr gut den Schichtcharakter der Verbindung erkennen.



**Abbildung 77:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $K_3Bi_2I_9$ . Man kann deutlich den schichtartigen Aufbau der Verbindung erkennen.

Man kann nicht absehen, ob es sich bei den vermessenen Kristallen um Einkristalle oder „Pseudo-Einkristalle“ aus mehreren übereinander angeordneten und somit

schwer zu trennenden plättchenförmigen Individuen handelt. Im letztgenannten Fall kommen die Plättchen idealerweise wie die Karten in einem Kartenspiel völlig deckungsgleich übereinander zum Liegen und täuschen so einen Einkristall vor. Alle Kristalle wurden daher, bevor sie mit dem IPDS (Stoe) zur Strukturbestimmung vermessen wurden, mit konventionellen Filmmethoden, „Weißenberg-Aufnahmen“, zusätzlich auf Verzwillingung untersucht.

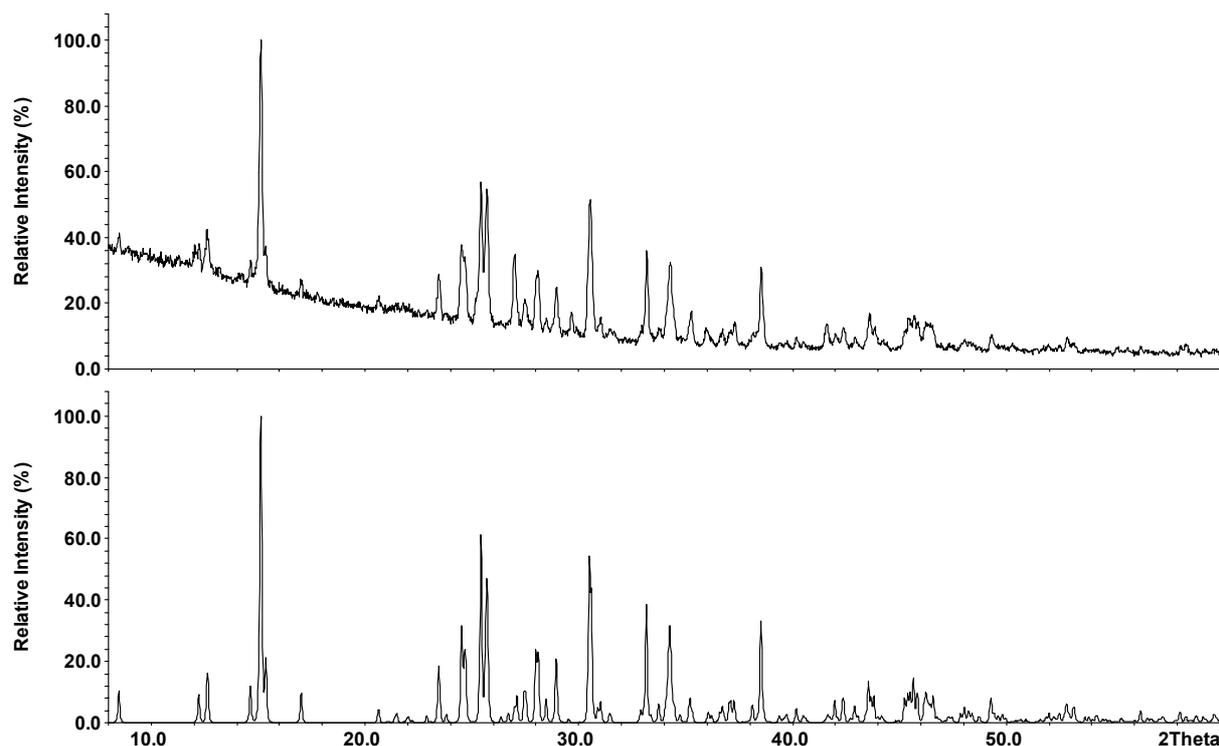
### 3.2.2.3 $K_3Bi_2I_9$

#### 3.2.2.3.1 Phasenanalyse von $K_3Bi_2I_9$

Berechnete Pulverdiffraktogramme auf der Basis der Einkristallstrukturdaten zeigen bezüglich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Diffraktogrammen von  $K_3Bi_2I_9$  (siehe Abbildung 78). Unterschiede in den Reflexintensitäten sind wegen des plättchenförmigen Habitus auf Textur zurückzuführen. Auf Basis eines monoklinen Zellvorschlages konnte das Pulverdiffraktogramm in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit  $a = 14,283(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,103(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,619(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,19(3)^\circ$  und  $V = 2384,6(2) \text{ \AA}^3$  eindeutig indiziert werden. Die so ermittelten Gitterkonstanten stimmen gut mit den Daten aus der Einkristalluntersuchung überein (vgl. Tabelle 30) und sind ein Indiz für die Phasenreinheit der Probe.

#### 3.2.2.3.2 Strukturbestimmung

Nach der oben angeführten Darstellungsvorschrift war es möglich, rote Einkristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse zu isolieren.  $K_3Bi_2I_9$  ist leicht feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich im Laufe der Zeit an Luft. Für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur wurden die Einkristalle in der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon in Markröhrchen gefüllt und anschließend zugeschmolzen. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS unter Verwendung von  $Mo \text{ K}\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.



**Abbildung 78:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $K_3Bi_2I_9$  (**oben**) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $K_3Bi_2I_9$  (**unten**). Man erkennt gute Übereinstimmung bei den Reflexlagen zwischen Theorie und Messung. Intensitätsunterschiede sind texturbedingt.

$K_3Bi_2I_9$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 14,477(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,002(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,838(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,117(7)^\circ$ ,  $V = 2412,4(3) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Wegen des Winkelwertes nahe  $90^\circ$  ist Aufstellung  $P 2_1/n$  und nicht die Standardaufstellung  $P 2_1/c$  dieser Raumgruppe gewählt worden. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt und die Struktur mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen verfeinert. Alle drei kristallographischen Kalium-, zwei Bismut- und neuen Iodlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0343$  bzw.  $wR_2 = 0,0656$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 5755 symmetrieunabhängige Reflexe und 128 Parameter. Die Lageparameter aller K-, Bi- und I-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 31 und 32. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $K_3Bi_2I_9$  befinden sich im Anhang.

**Tabelle 30:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $K_3Bi_2I_9$  (293 K).

Summenformel	$K_3Bi_2I_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1677,36
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,03 x 0,04 x 0,12; rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter ( $\text{Å}$ )	$a = 14,477(1)$ $b = 8,002(1)$ $\beta = 92,117(7)^\circ$ $c = 20,838(1)$
Zellvolumen, Z	$2412,4(3) \text{ Å}^3$ ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	4,618
Meßanordnung	STOE IPDS, $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 233,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 16 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ ( $\text{MoK}\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	26,58
Anzahl der gemessenen Platten	233
Belichtungszeit/Platte (Min.)	8
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,8 \leq 2\theta \leq 55,7$
hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 10$ $-27 \leq l \leq 27$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	26182; 0,0748
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5755
Anzahl der Parameter	128
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0343; 0,0656
R/wR (alle Reflexe)	0,0899; 0,0768
Goof	0,781
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	2,011; -0,986

**Tabelle 31:** Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter von  $K_3Bi_2I_9$  (293 K).

Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
K1	0,1959(3)	0,5309(5)	0,0556(2)	0,075(1)
K2	0,0364(3)	0,9682(5)	0,2184(2)	0,068(1)
K3	0,3577(3)	0,9654(6)	0,8867(2)	0,074(1)
Bi1	0,1673(1)	0,4952(1)	0,8436(1)	0,036(1)
Bi2	0,3348(1)	0,0135(1)	0,1553(1)	0,036(1)
I1	0,4061(1)	0,8149(1)	0,0494(1)	0,052(1)
I2	0,2345(1)	0,6810(1)	0,2118(1)	0,048(1)
I3	0,1344(1)	0,8046(1)	0,9162(1)	0,051(1)
I4	0,9631(1)	0,6943(1)	0,0796(1)	0,052(1)
I5	0,8101(1)	0,8297(1)	0,2468(1)	0,049(1)
I6	0,0673(1)	0,8166(1)	0,3825(1)	0,052(1)
I7	0,1616(1)	0,0975(2)	0,0845(1)	0,058(1)
I8	0,3293(1)	0,4022(2)	0,9250(1)	0,055(1)
I9	0,0108(1)	0,6165(1)	0,7404(1)	0,057(1)

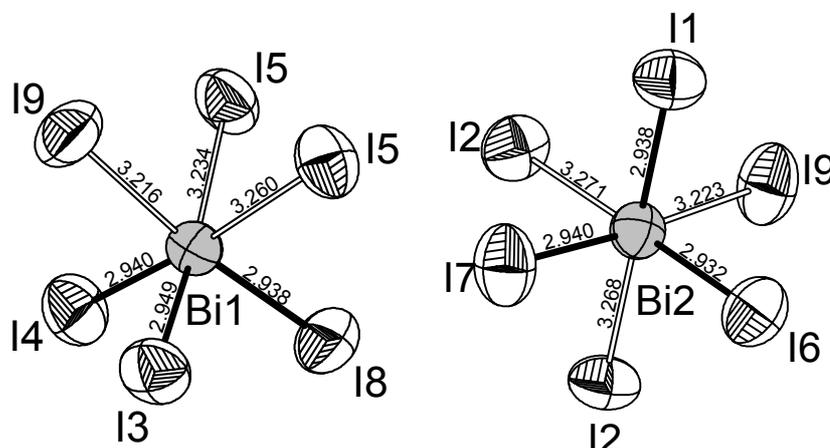
**Tabelle 32:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $K_3Bi_2I_9$  (293 K).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
K1	0,088(3)	0,079(3)	0,058(2)	-0,008(2)	0,006(2)	0(2)
K2	0,057(2)	0,068(2)	0,079(2)	-0,002(2)	0,013(2)	-0,002(2)
K3	0,065(2)	0,085(3)	0,071(2)	0,004(2)	0,008(2)	-0,007(2)
Bi1	0,036(1)	0,039(1)	0,033(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,001(1)
Bi2	0,036(1)	0,039(1)	0,034(1)	0,001(1)	0,002(1)	-0,002(1)
I1	0,059(1)	0,053(1)	0,043(1)	-0,008(1)	0,009(1)	0,004(1)
I2	0,057(1)	0,044(1)	0,043(1)	0,007(1)	0,010(1)	-0,007(1)
I3	0,057(1)	0,043(1)	0,054(1)	-0,011(1)	0,007(1)	0,003(1)
I4	0,049(1)	0,054(1)	0,053(1)	0,007(1)	0,013(1)	-0,008(1)
I5	0,047(1)	0,047(1)	0,053(1)	-0,013(1)	0,013(1)	0,003(1)
I6	0,056(1)	0,044(1)	0,055(1)	-0,008(1)	0,005(1)	0,011(1)
I7	0,044(1)	0,071(1)	0,060(1)	0,014(1)	-0,011(1)	-0,002(1)
I8	0,044(1)	0,070(1)	0,050(1)	-0,005(1)	-0,010(1)	0,009(1)
I9	0,047(1)	0,067(1)	0,057(1)	-0,012(1)	-0,017(1)	0,010(1)

### 3.2.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

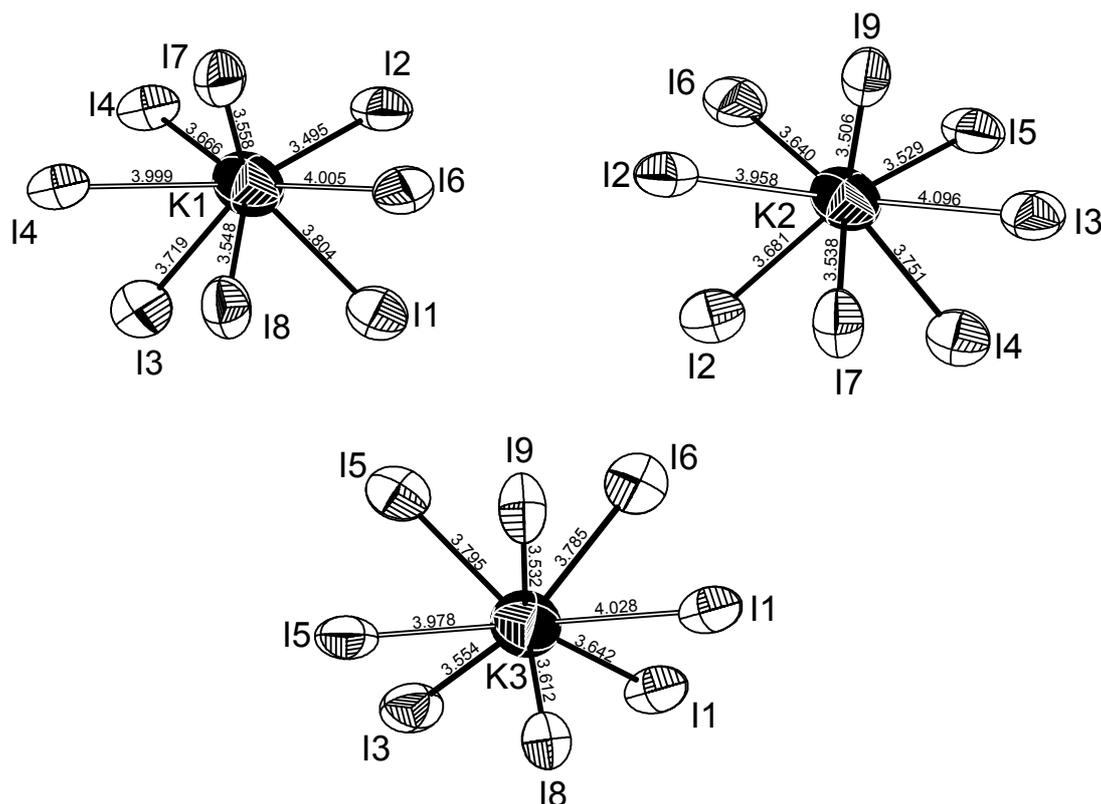
In der Kristallstruktur von  $K_3Bi_2I_9$  liegen drei kristallographisch verschiedene Kalium-, zwei Bismut- und neun Iodlagen vor. Bi1 und Bi2 sind jeweils in Form einer (3 + 3)-Koordination von sechs Iodatomen verzerrt oktaedrisch umgeben. Es treten hier drei kürzere (2,938 Å – 2,948 Å für Bi1 und 2,932 Å – 2,940 Å für Bi2) und drei längere (3,216 Å – 3,260 Å für Bi1 und 3,223 Å – 3,270 Å für Bi2) Bi-I-Abstände auf, so daß  $(Bi_{3+3})^{3-}$ -Anionen resultieren. Das freie Elektronenpaar ( $6s^2$ ) am Bi zeigt in Richtung der längeren Bindungen, weshalb sich die (3 + 3)-Koordination ergibt. K1 ist in erster Koordinationssphäre unregelmäßig von acht Iodatomen in Form doppelt überkappter trigonaler Prismen koordiniert. Wegen der Verzerrung kann das resultierende Koordinationspolyeder auch als tetragonales Antiprisma aufgefaßt werden. Die K-I-Abstände liegen im Bereich von 3,497 Å bis 3,920 Å. Im Abstand von 4,450 Å befindet sich ein weiteres Iodatome, das zur zweiten Koordinationssphäre gerechnet werden muß. K2 und K3 bilden ebenfalls doppelt überkappte trigonale Iodprismen. Die K-I-Abstände liegen für K2 im Bereich von 3,508 Å bis 3,997 Å und für K3 im Bereich von 3,479 Å bis 3,940 Å. In zweiter Sphäre wird K2 in 4,663 Å Abstand und K3 in 4,460 Å Abstand von einem weiteren Iodatome koordiniert. Iod ist ebenfalls unregelmäßig von einem oder zwei Bismut, acht bis zehn Iod und zwei bis drei Kalium umgeben. Als Iodkoordination werden hier alle Atome mit einem Abstand kleiner als 4,6 Å angesehen. Eine scharfe Trennung ist wegen der beinahe kontinuierlichen Abfolge der Distanzen kaum möglich. Folglich kann auch eine Koordinationserweiterung auf bis zu 12 Iodatome bis zu einem Abstand von ca. 5,5 Å erfolgen. Abbildung 79 und 80 zeigen die Bismut- und Kalium-Koordinationspolyeder. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 33 aufgelistet.

**Abbildung 79:** Bi-Koordinations-sphäre. Die schwarzen Bindungen symbolisieren die jeweils die drei kurzen Bindungen der (3+3)-Koordination, die drei weißen jeweils die längeren Bindungen innerhalb des  $(Bi_6)^{3-}$ -Anions. Abst. in Å.



**Tabelle 33:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $K_3Bi_2I_9$  bei 293 K.

Bi1-I4	2,940(1)	Bi2-I6	2,932(1)		
Bi1-I3	2,949(1)	Bi2-I7	2,940(1)		
Bi1-I8	2,938(1)	Bi2-I1	2,938(1)		
Bi1-I9	3,216(1)	Bi2-I9	3,223(1)		
Bi1-I5	3,234(1)	Bi2-I2	3,268(1)		
Bi1-I5	3,260(1)	Bi2-I2	3,270(1)		
I4-Bi1-I3	92,00(3)	I6-Bi2-I7	95,05(3)		
I4-Bi1-I8	94,04(4)	I6-Bi2-I1	93,37(3)		
I3-Bi1-I8	93,29(4)	I7-Bi2-I1	93,65(4)		
I4-Bi1-I9	93,94(3)	I6-Bi2-I9	91,97(3)		
I3-Bi1-I9	88,08(3)	I7-Bi2-I9	172,91(4)		
I8-Bi1-I9	171,85(4)	I1-Bi2-I9	86,92(3)		
I4-Bi1-I5	89,05(3)	I6-Bi2-I2	93,14(3)		
I3-Bi1-I5	174,43(4)	I7-Bi2-I2	92,82(3)		
I8-Bi1-I5	92,09(3)	I1-Bi2-I2	170,39(3)		
I9-Bi1-I5	86,40(3)	I9-Bi2-I2	85,80(3)		
I4-Bi1-I5	173,47(3)	I6-Bi2-I2	174,31(3)		
I3-Bi1-I5	94,27(3)	I7-Bi2-I2	92,82(3)		
I8-Bi1-I5	87,41(3)	I1-Bi2-I2	90,19(3)		
I9-Bi1-I5	84,47(3)	I9-Bi2-I2	83,79(3)		
I5-Bi1-I5	84,54(2)	I2-Bi2-I2	82,80(2)		
K1-I1	3,804(1)	K2-I2	3,958(4)	K3-I1	3,642(4)
K1-I2	3,495(4)	K2-I2	3,681(4)	K3-I1	4,028(4)
K1-I3	3,719(4)	K2-I3	4,096(4)	K3-I3	3,554(4)
K1-I4	3,999(4)	K2-I4	3,751(4)	K3-I5	3,795(5)
K1-I4	3,666(5)	K2-I5	3,529(4)	K3-I5	3,978(5)
K1-I6	4,005(5)	K2-I6	3,640(4)	K3-I6	3,785(4)
K1-I7	3,558(5)	K2-I7	3,538(4)	K3-I8	3,612(5)
K1-I8	3,548(4)	K2-I9	3,506(4)	K3-I9	3,532(4)



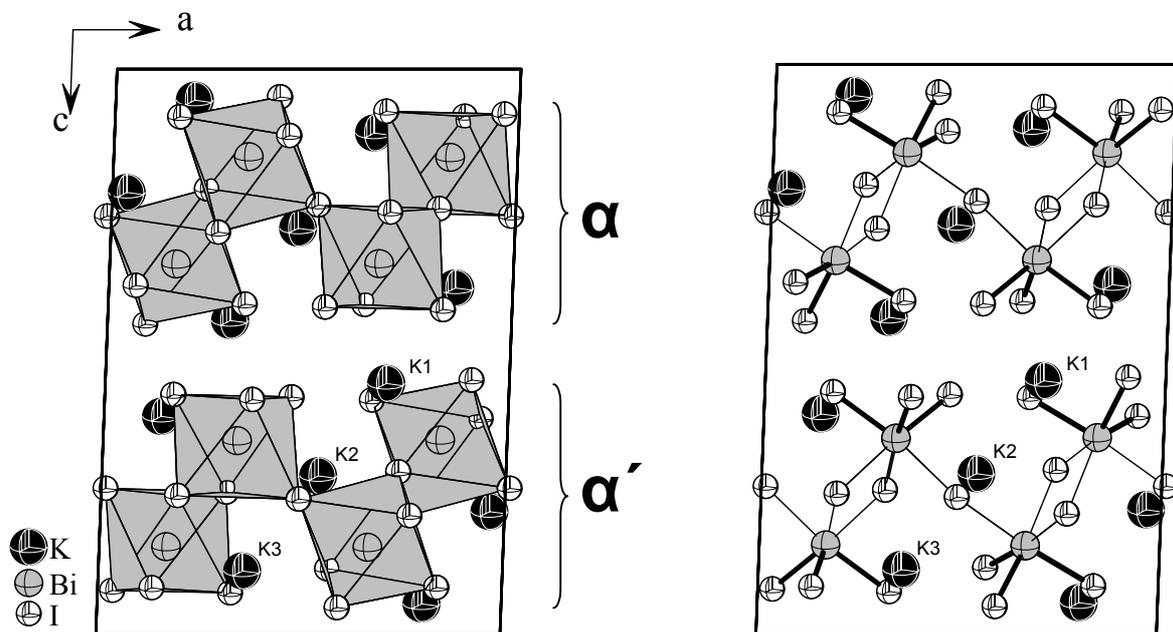
**Abbildung 80:** Koordination des Kaliums. Die schwarzen Bindungen sollen das trigonale Prisma, die weißen die doppelte Überlappung darstellen. 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome. Abstände in Å.

Die Kristallstruktur zeigt eine Anzahl bekannter struktureller Teilaspekte. So ist die Koordination der Bismutatome durch Iod wie im Edukt oktaedrisch. Die Bi-I-Bindungslängen sind mit denen in  $\text{BiI}_3$  (3,045 Å und 3,121 Å) [Trotter 1966] und in  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (2,922 Å bis 3,247 Å) [Lindquist 1968] vergleichbar. Der Bi-I-Abstand in  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  ist zu verbrückenden Iodatomen erwartungsgemäß größer (z. B. 3,260(9) Å) als zu terminalen (z. B. 2,940(7) Å). Die Kaliumatome sind in erster Koordination wie in der Hochdruckmodifikation von KI [Piermarini 1962] von acht Iodatomen im Abstand von 3,545 Å umgeben, was mit den in  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  gefundenen Abständen gut übereinstimmt.

Die  $\text{BiI}_6$ -Oktaeder sind über zwei bzw. drei Ecken mit zwei oder drei weiteren  $\text{BiI}_6$ -Oktaedern verknüpft. So werden gewellte lückenhafte Doppelschichten aus eckenverknüpften  $\text{BiI}_6$ -Oktaedern gebildet. Dabei zeigen die freien Elektronenpaare der  $\text{BiI}_6$ -Oktaeder (erkennbar an den längeren Bindungen) in die Schicht hinein und bewirken zusätzlich, wegen elektrostatischer Wechselwirkung mit den positiv geladenen Kalium-Atomen, den Zusammenhalt innerhalb der Schicht. Die Doppelschichten sind

voneinander isoliert und weisen die Stapelfolge  $\alpha\alpha'$  auf, siehe Abbildung 81. Innerhalb dieser Doppelschichten ordnen sich die Oktaeder in Form hexagonaler Ringe an. Entlang der kristallographischen c-Richtung entstehen so in [001]-Richtung durch die Stapelung der isolierten Schichten sechseckige Kanäle, innerhalb derer K2 lokalisiert ist, vgl. Abbildung 82. K1 und K3 sind jeweils am Rand der Oktaederdoppelschichten angeordnet.

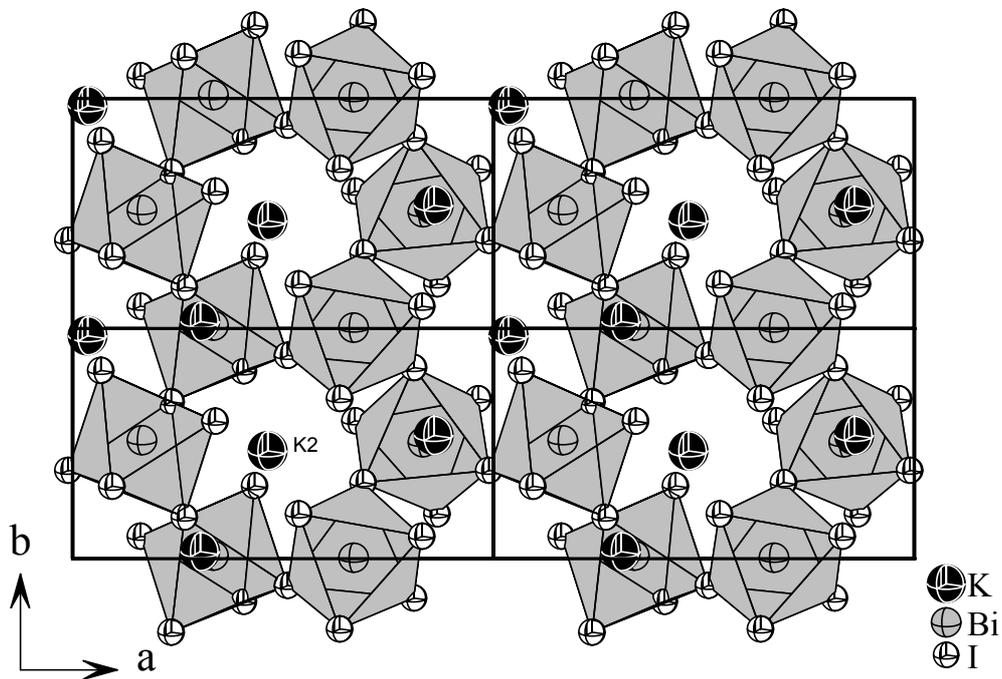
Die Atomanordnung der Kalium-Kationen und der Iodid-Anionen kann vereinfachend als eine Abfolge von dichtest gepackten, leicht verzerrten „ $KI_3$ “-Schichten beschrieben werden.



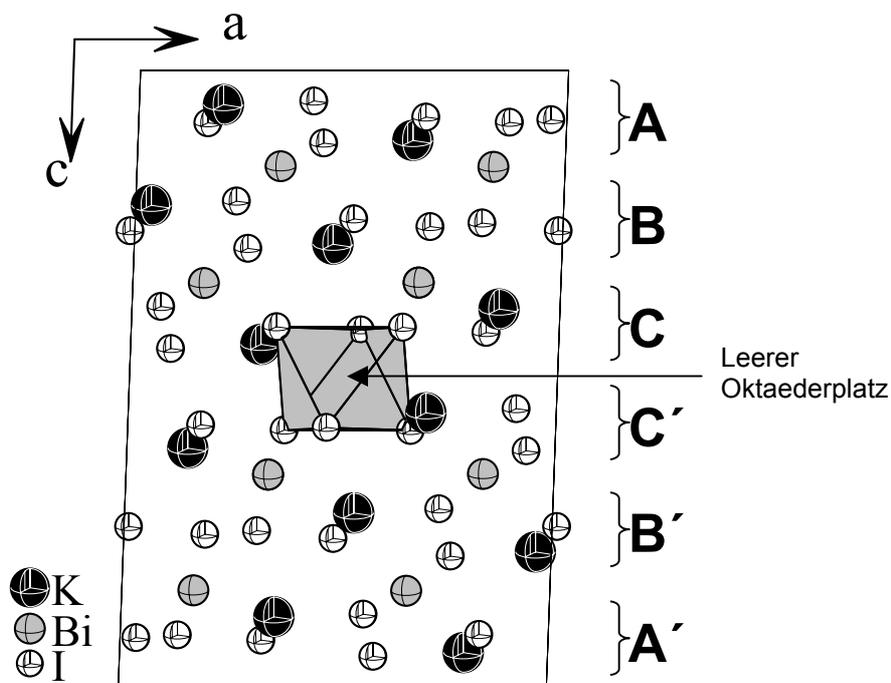
**Abbildung 81:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $K_3Bi_2I_9$  entlang [010]. **Links:** Isolierte Doppelschichten mit der Stapelfolge  $\alpha\alpha'$ . **Rechts:** Das freie Elektronenpaar (fEp) befindet sich in Richtung der längeren Bi-I-Bindung (dünne Bindungsstriche).

Als Stapelfolge der Schichten in c-Richtung ergibt sich somit  $ABCC'B'A'$ , wie in Abbildung 83 dargestellt. Zwischen den Schichten A und B, B und C, C' und B' sowie B' und A' besetzen Bismutatome alle ausschließlich durch Iodatome gebildeten Oktaederlücken. Die entsprechenden Lücken zwischen C und C' bzw. A und A' bleiben unbesetzt, d. h. es werden nur 2/3 der von Iod gebildeten Oktaederlücken besetzt. Bedenkt man, daß jede Schicht A, B, C, C', B' und A' formal aus „ $KI_3$ “ besteht, resultiert folgende Schichtabfolge:  $KI_3-Bi-KI_3-Bi-KI_3-\square-KI_3-Bi-KI_3-Bi-KI_3$ . Die Summenformel kann wegen der freien Oktaederlücken ( $\square$ ) daher auch als  $KBi_{2/3}\square_{1/3}I_9$  formuliert werden. Durch die freien Oktaederlücken wird ein möglichst großer Abstand zwischen

den hochgeladenen Bismutionen eingehalten. Abbildung 83 zeigt die Schichtabfolge in  $K_3Bi_2I_9$  sowie einen freien Oktaederplatz.

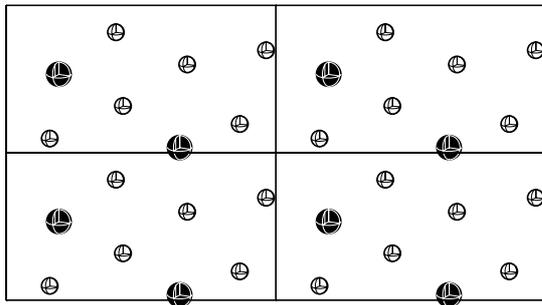


**Abbildung 82:** Detail aus der Kristallstruktur von  $K_3Bi_2I_9$  entlang  $[001]$  mit Darstellung der hexagonalen Kavitäten aus jeweils sechs eckenverknüpften  $BiI_6$ -Oktaedern innerhalb einer Schicht.

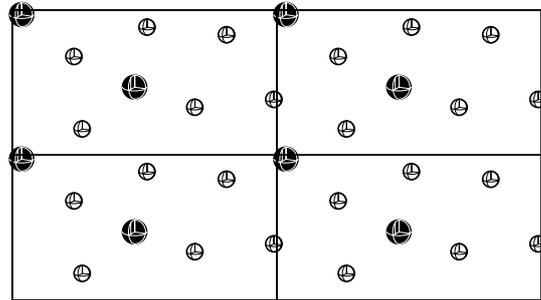


**Abbildung 83:** Abfolge der dichtest gepackten Schichten in  $K_3Bi_2I_9$  entlang  $[001]$ . Zwischen den Schichten C und C' befinden sich unbesetzte Oktaederlücken. Ein leeres Oktaeder ist grau eingezeichnet.

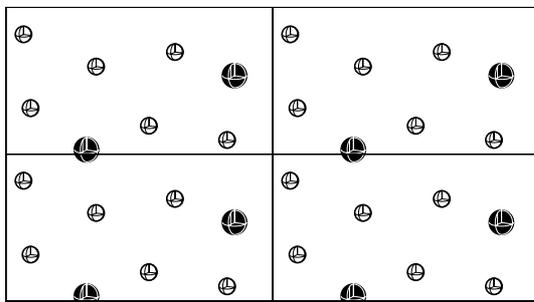
In Abbildung 84 sind die einzelnen Schichten in Aufsicht nochmals dargestellt.



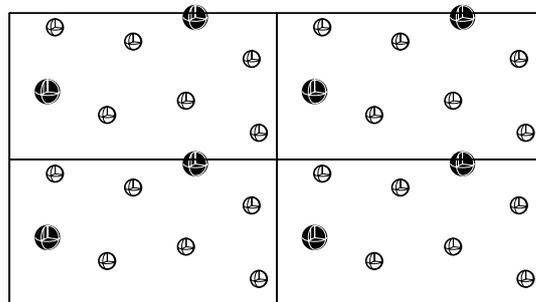
Schicht A



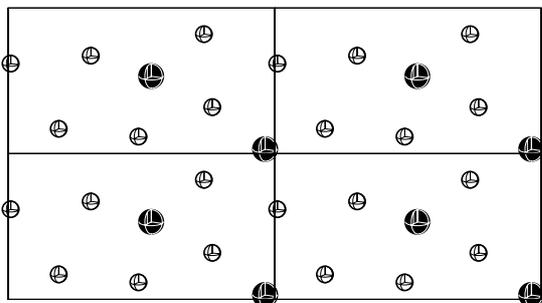
Schicht B



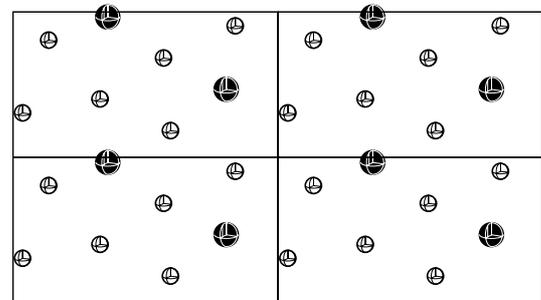
Schicht C



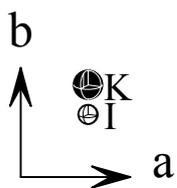
Schicht C'



Schicht B'



Schicht A'

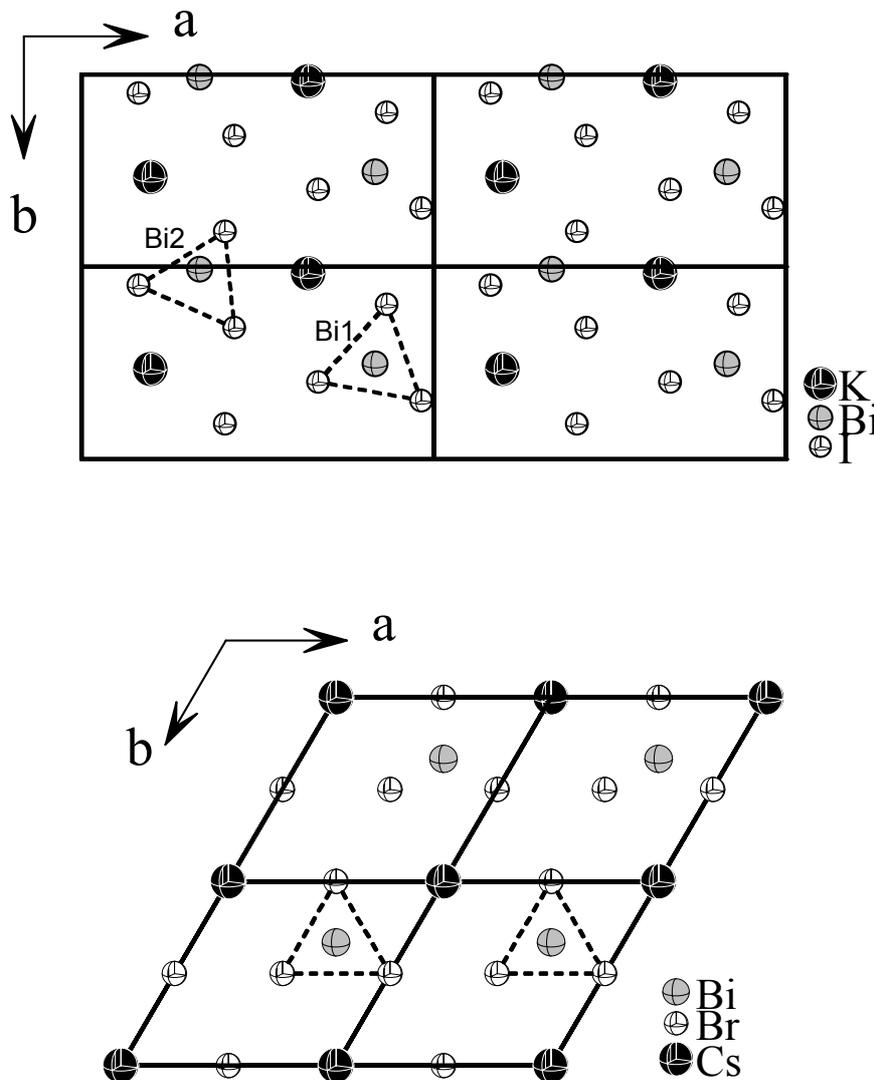


**Abbildung 84:** Darstellung der einzelnen Schichten in  $K_3Bi_2I_9$  in der Aufsicht mit Blick in  $[001]$ .

Die freien Oktaederplätze befinden sich auf drei kristallographisch unterschiedlichen Lagen mit folgenden Ortsparametern:

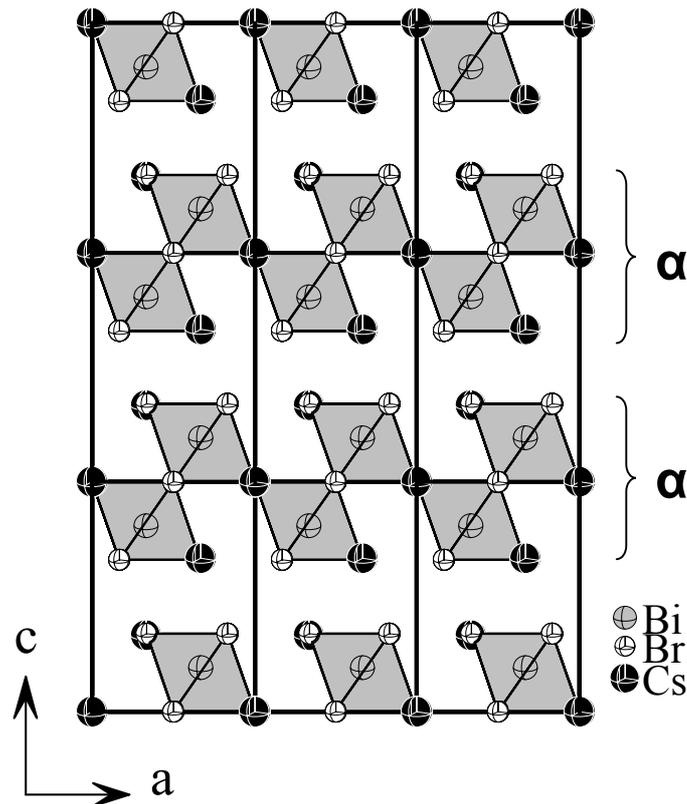
Kristallogr. Lage	x	y	z
4e	1/2	2/3	1/2
4e	1/2	2/3	0
2e	1/2	1/2	1/2

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den hier vorgestellten ternären Halogeniden um eine Verzerrungsvariante vom  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ -Typ. Abbildung 85 zeigt den Zusammenhang zwischen den Cs-Halogen- bzw. K-Halogen-Schichten in  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  und  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  mit darunter liegenden Bismutschichten.



**Abbildung 85:** Darstellung vergleichbarer Schichten in  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (oben) und  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  (unten).

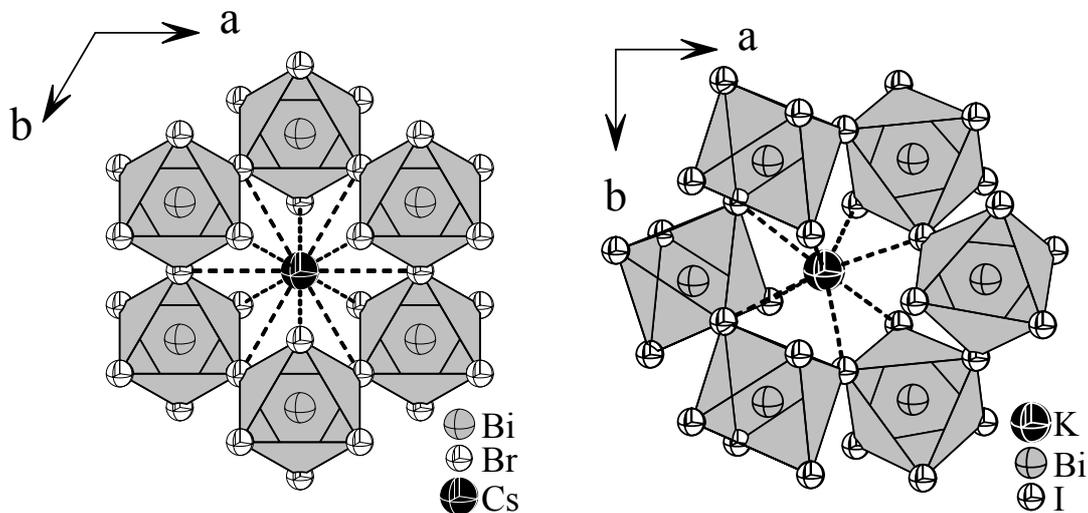
Die Projektion der genannten Schichten auf die ab-Ebene zeigt um Bismut „Iod-Dreiecke“. Durch Drehung der Dreiecke um Bi1 um ca. 12 ° gegen den Uhrzeigersinn und um ca. 24 ° bei Bi2 ebenfalls gegen den Uhrzeigersinn wird die Schicht von  $K_3Bi_2I_9$  annähernd in die des  $Cs_3Bi_2Br_9$  überführt. Die Doppeloktaederschichten in  $Cs_3Bi_2Br_9$  sind nach der Stapelfolge  $\alpha\alpha$  angeordnet, siehe Abbildung 86. Im Vergleich hierzu erfolgt die Stapelung in  $K_3Bi_2I_9$  nach dem  $\alpha\alpha'$ -Muster (vgl. Abbildung 81).



**Abbildung 86:**  $\alpha\alpha$ -Stapelung der Doppeloktaederschichten in  $Cs_3Bi_2Br_9$ .

Innerhalb der Schichten von  $Cs_3Bi_2Br_9$  bilden die Oktaeder ebenfalls Sechsringe aus  $BiBr_6$ -Einheiten. Die Oktaeder werden hier jeweils über zwei Ecken mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft. Bedingt durch die Größenunterschiede von I und Br bzw. Cs und K, wirkt die Struktur von  $Cs_3Bi_2Br_9$  gegenüber der Kaliumverbindung weniger verzerrt. Das Caesium-Atom liegt z. B. genau im Zentrum der  $(BiBr_6)_6$ -Sechsringe. Die Lücke darin scheint exakt die richtige Größe für das Cs aufzuweisen. Cs ist 12fach von Brom koordiniert. Jeweils sechs der zwölf Bromatome befinden sich im Abstand von 3,986 Å bzw. 4,071 Å zum Caesium. Kalium hingegen ist achtfach von Iod in acht verschiedenen langen Abständen von 3,496 Å bis 3,999 Å koordiniert und

befindet sich mehr zum Rand der Lücke hin verschoben. Die Lücke ist für das Kalium zu groß, siehe hierzu Abbildung 87.



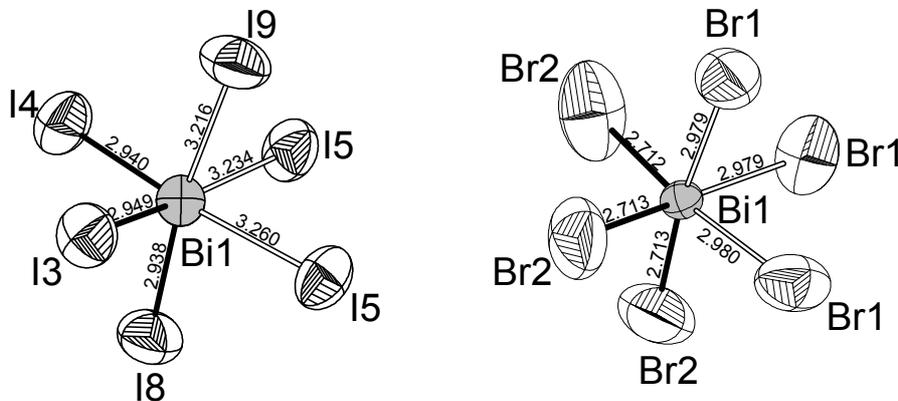
**Abbildung 87:** Vergleich eines Sechsrings aus eckenverknüpften BiBr<sub>6</sub>-Einheiten in Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> (links) und BiI<sub>6</sub>-Einheiten aus K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (rechts).

Der höhere Ordnungsgrad der Cs-Verbindung drückt sich auch im Kristallsystem aus. Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  (Nr. 164) mit  $a = 7,972(2) \text{ \AA}$  und  $c = 9,867(5) \text{ \AA}$ . Cs und Br bilden eine kubisch dichteste Packung mit Bi in 2/3 der zur Verfügung stehenden Oktaederlücken. Die c-Achse der Cs-Verbindung ist in etwa halb so groß wie bei der Kalium-Verbindung ( $c = 20,838 \text{ \AA}$ ), da hier nur eine Oktaederdoppelschicht pro Elementarzelle in dieser Richtung gestapelt ist. Die b-Achsen sind in beiden Verbindungen annähernd gleich lang ( $8,002 \text{ \AA}$  bei K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub>). Die doppelte a-Achse von Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> entspricht in etwa der ab-Flächendiagonalen von K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> ( $16,956 \text{ \AA}$ ).

Abbildung 88 zeigt das Bi(1)I<sub>6</sub>-Koordinationspolyeder aus K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> im Vergleich zu dem BiBr<sub>6</sub>-Oktaeder aus Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>. Bi ist in der Cs-Verbindung ebenfalls in einer (3+3)-Koordinationsumgebung, allerdings von Brom, umgeben. Es treten drei kürzere (ca.  $2,71 \text{ \AA}$ ) und drei längere (ca.  $2,97 \text{ \AA}$ ) Bi-Br-Abstände auf. Im Iodobismutat sind die bindenden Abstände wegen der Substitution von Brom durch das größere Iod erwartungsgemäß länger ( $2,94 \text{ \AA}$  und  $3,22 \text{ \AA}$ ).

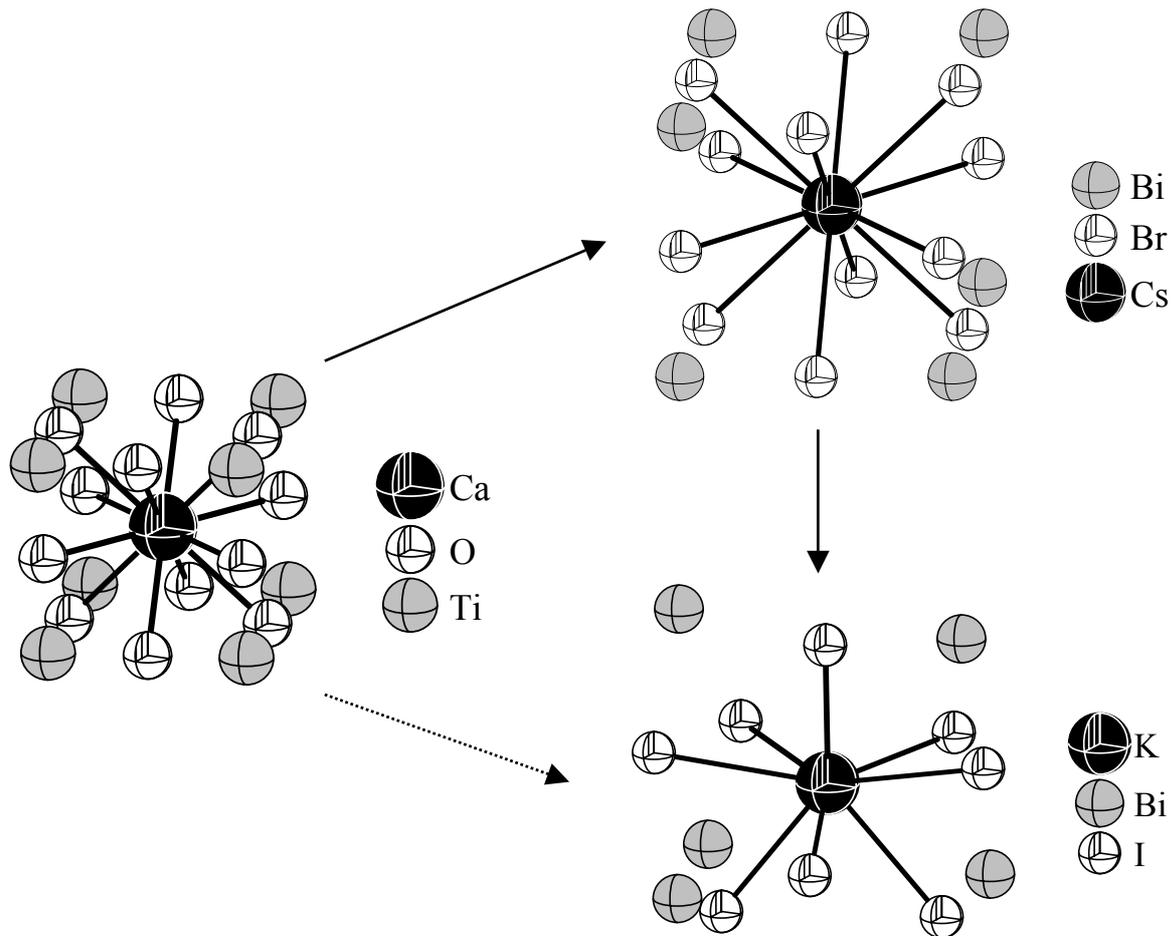
Wie bereits eingangs erwähnt, bestehen strukturelle Ähnlichkeiten zu den Perowskiten mit der Summenformel ABX<sub>3</sub>. Unterschiede hiervon ergeben sich im Vorhandensein von geordneten Leerstellen im B-Teilgitter. Um den Zusammenhang beider

Summenformeln erkennbarer zu machen, kann  $A_3B_2I_9$  auch als  $AB_{2/3}\square_{1/3}X_3$  bzw.  $AB_{2/3}X_3$  formuliert werden. Dabei steht das „ $\square$ “ für die freien Oktaederplätze im B-Teilgitter.



**Abbildung 88:** Vergleich der Bi-Koordinationspolyeder aus  $K_3Bi_2I_9$  (**links**) mit  $Cs_3Bi_2Br_9$  (**rechts**). 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände in Å.

In Abbildung 89 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von „Perowskit“,  $CaTiO_3$  [Barth 1925], im Vergleich zu  $Cs_3Bi_2Br_9$  und  $K_3Bi_2I_9$  dargestellt. Man kann ganz deutlich die strukturelle Ähnlichkeit von  $Cs_3Bi_2Br_9$  zu  $CaTiO_3$  erkennen. Wie in den Perowskiten auch, ist Cs, das dem Ca entspricht, von 12 Iodatomen (Iod entspricht dem Sauerstoff), kubooktaederisch koordiniert. Bi (entspricht Ti) ist oktaedrisch von sechs Iod umgeben. Im B-Teilgitter von  $Cs_3Bi_2Br_9$  sind allerdings freie Oktaederplätze vorhanden. In Abbildung 89 erkennt man, daß im  $Cs_3Bi_2Br_9$  die Bi-Atome die Ecken eines Würfels bilden. Die vordere obere rechte Ecke sowie die hintere untere linke Ecke sind nicht mit Bi besetzt und markieren die freien Oktaederlücken. Die Ähnlichkeit von  $K_3Bi_2I_9$  zum Perowskit ist nicht mehr so leicht erkennbar, da die Struktur bereits erheblich verzerrt ist. Das zentrale Kalium (1,51 Å) ist kleiner als Caesium (1,74 Å) und deshalb nur noch von acht Iodatomen umgeben. Außerdem ist Iod mit einem Ionenradius von 2,20 Å wesentlich größer als Br (1,96 Å) oder Sauerstoff (1,38 Å), weshalb die Struktur ebenfalls verzerrt wird. In der Abbildung 89 markieren nur noch fünf Bismutatome die Ecken eines Würfels. Das sechste Bi ist, im Vergleich zu  $Cs_3Bi_2Br_9$ , bereits zu weit von K entfernt. Ebenso kommen auf den zwölf Würfelkanten nur noch acht Iodatome zu liegen. In  $Cs_3Bi_2Br_9$  und  $CaTiO_3$  sind alle zwölf Würfelkanten mit Atomen besetzt.



**Abbildung 89:** Vergleich der Struktur von Perowskit  $\text{CaTiO}_3$  (links) mit  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  (rechts oben) und  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (rechts unten).

#### 3.2.2.3.4 Tieftemperaturuntersuchungen an $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

An den Strukturen der ternären  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ -Halogenide dieser Arbeit fällt auf, daß die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter der einzelner Atome, besonders der einwertigen Kationen und der Iodid-Ionen relativ zu hoch sind. So beträgt der  $U^{22}$ -Wert für I7 in  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$   $0,071(1) \text{ \AA}^2$ . Siehe hierzu Tabelle 31 und 32 bzw. Abbildung 79, 80 und 88. Im Vergleich dazu liegen die anisotropen Auslenkungsparameter für das Iod in  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  bei ca.  $0,027(1) \text{ \AA}^2$ , siehe Tabelle 5. In der Literatur finden sich in nahezu allen Publikationen Hinweise auf zu hohe Auslenkungsparameter. Die Autoren machen hierfür den schichtartigen Charakter der Verbindungen verantwortlich [Arakcheeva 1999].

Um die Temperaturabhängigkeit der Auslenkungsparameter zu überprüfen, wurden von einigen Verbindungen dieser Arbeit Tieftemperatur-Einkristall-Messungen durch-

geführt. Es galt zu überprüfen, inwiefern sich mit abnehmender Temperatur die Bewegungen der Atome „einfrieren“ lassen. So soll schließlich gezeigt werden, daß sich die Auslenkungsparameter temperaturabhängig ändern. Die Temperierung der Kristalle erfolgt mittels eines computergesteuerten Oxford-Kryostaten mit einer Genauigkeit von 1 K und einer mittleren Schwankung von  $\pm 0,1$  K. Die Abkühlrate betrug 50 K/h.

Die Reflexintensitäten -und lagen wurden bei Meßtemperaturen von 173 K und 120 K an geeigneten Einkristallen auf einem Stoe IDPS gesammelt. Tabelle 34 faßt die wichtigsten Meßparameter und kristallographischen Daten beider Tieftemperaturmessungen zusammen. Die Lageparameter aller K-, Bi- und I-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter bei 173 K und 120 K finden sich in den Tabellen 35 und 36. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $K_3Bi_2I_9$  bei 173 K und 120 K befinden sich im Anhang.

Mit Tieftemperatur-DSC-Messungen bis 120 K konnten keine Phasenumwandlungen detektiert werden. In Folge dessen dienten als Startwerte für eine Strukturverfeinerung beider Tieftemperaturmessungen die Lageparameter und die Raumgruppe der Messung bei 293 K.  $K_3Bi_2I_9$  kristallisiert bei Raumtemperatur, bei 173 K und bei 120 K in der gleichen Raumgruppe. Die Gitterkonstanten werden, dem allgemeinen Trend entsprechend, mit abnehmender Temperatur minimal kleiner (siehe Tabelle 34). Die R-Werte sowie die Restelektronendichte bei der 120 K-Messung fallen gegenüber der 173 K-Messung schlechter aus. Dies steht im Zusammenhang mit der Meßdurchführung, da sich während der 120 K-Messung zeitweise Eis von der Stickstoffkühlung am Markröhrchen bildete und so die Messung verschlechterte.

Die anfangs geäußerte Vermutung, daß mit abnehmender Temperatur ein Kleinerwerden der Auslenkungsparameter beobachtet werden könne, konnte experimentell bestätigt werden. In Abbildung 90 sind ausgewählte Koordinationspolyeder von  $K_3Bi_2I_9$  dargestellt. Man kann deutlich an den Größenunterschieden der Schwingungsellipsoide bei 293 K, 173 K und 120 K erkennen, daß die Auslenkungsparameter mit abnehmender Temperatur kleiner werden. Die Bindungsabstände innerhalb der  $BiI_6$ -Oktaeder ändern sich nicht nennenswert. Einige Abstände werden entgegen der Erwartung sogar länger.

**Tabelle 34:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung im Vergleich für  $K_3Bi_2I_9$  bei 173 K und 120 K.

Summenformel	$K_3Bi_2I_9$	$K_3Bi_2I_9$
Molmasse (g mol <sup>-3</sup> )	1677,36	1677,36
Kristallabmessungen (mm <sup>3</sup> ) und Farbe	0,03 x 0,03 x 0,14; rot	0,03 x 0,03 x 0,14; rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterparameter (Å)	a = 14,437(1) b = 7,973(1) c = 20,841(1) β = 92,348(7)°	a = 14,396(1) b = 7,929(1) c = 20,790(2) β = 92,37(1)°
Zellvolumen, Z	2396,3(2) Å <sup>3</sup> , 4	2371,2(3) Å <sup>3</sup> , 4
ρ <sub>ber.</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	4,649	4,699
Meßanordnung	STOE IPDS, MoKα, λ = 0,71073 Å, Graphitmonochromator	STOE IPDS, MoKα, λ = 0,71073 Å, Graphitmonochromator
φ-Bereich (°); Δφ (°)	0,0 ≤ φ ≤ 183,0; 1,0	0,0 ≤ φ ≤ 200,0; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 11 Flächen; Größe mit X-SHAPE opt.	numerisch, Kristallbeschreibung mit 12 Flächen; Größe mit X-SHAPE opt.
μ (MoKα) (mm <sup>-1</sup> )	26,75	27,04
Anzahl der gemessenen Platten	183	200
Belichtungszeit/Platte (min.)	5	10
Temperatur (K)	173	120
2θ-Bereich (°)	4,1 ≤ 2θ ≤ 51,7	4,9 ≤ 2θ ≤ 55,9
hkl-Bereich	-17 ≤ h ≤ 17 -9 ≤ k ≤ 9 -25 ≤ l ≤ 24	-18 ≤ h ≤ 18 -10 ≤ k ≤ 10 -27 ≤ l ≤ 27
Zahl gemessener Reflexe, R <sub>int</sub>	14234; 0,0441	22099; 0,0608
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4366	5660
Anzahl der Parameter	128	128
Strukturverfeinerung	SHELX 97	SHELX 97
R/wR (l > 2σl)	0,0258; 0,0577	0,0350; 0,0832
R/wR (alle Reflexe)	0,0406; 0,0611	0,0494; 0,0876
Goof	0,879	1,004
Restelektronendichte Δρ <sub>max</sub> und Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	1,320 -1,124	3,551 -1,886

**Tabelle 35:** Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}/\text{\AA}^2$  von  $K_3Bi_2I_9$  bei 173 K und 120 K.**173 K:****120K:**

Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$	Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
K1	0,1969(2)	0,5326(3)	0,0543(1)	0,042(1)	K1	0,1974(2)	0,5332(3)	0,0538(1)	0,030(1)
K2	0,0377(1)	0,9653(3)	0,2177(1)	0,039(1)	K2	0,0385(1)	0,9643(3)	0,2174(1)	0,029(1)
K3	0,3589(2)	0,9641(3)	0,8858(1)	0,042(1)	K3	0,3592(2)	0,9629(3)	0,8852(1)	0,030(1)
Bi1	0,1673(1)	0,4952(1)	0,8437(1)	0,022(1)	Bi1	0,1673(1)	0,4951(1)	0,8437(1)	0,017(1)
Bi2	0,3345(1)	0,0136(1)	0,1550(1)	0,022(1)	Bi2	0,3344(1)	0,0136(1)	0,1548(1)	0,017(1)
I1	0,4056(1)	0,8154(1)	0,0483(1)	0,030(1)	I1	0,4054(1)	0,8156(1)	0,0479(1)	0,022(1)
I2	0,2342(1)	0,6782(1)	0,2113(1)	0,028(1)	I2	0,2343(1)	0,6772(1)	0,2111(1)	0,021(1)
I3	0,1355(1)	0,8073(1)	0,9166(1)	0,030(1)	I3	0,1359(1)	0,8082(1)	0,9167(1)	0,022(1)
I4	0,9648(1)	0,6932(1)	0,0796(1)	0,030(1)	I4	0,9654(1)	0,6929(1)	0,0795(1)	0,022(1)
I5	0,8112(1)	0,8317(1)	0,2469(1)	0,028(1)	I5	0,8118(1)	0,8324(1)	0,2470(1)	0,021(1)
I6	0,0666(1)	0,8195(1)	0,3818(1)	0,030(1)	I6	0,0664(1)	0,8206(1)	0,3816(1)	0,022(1)
I7	0,1603(1)	0,1005(1)	0,0841(1)	0,034(1)	I7	0,1598(1)	0,1015(1)	0,0839(1)	0,025(1)
I8	0,3301(1)	0,3982(1)	0,9256(1)	0,032(1)	I8	0,3305(1)	0,3967(1)	0,9257(1)	0,024(1)
I9	0,0111(1)	0,6206(1)	0,7400(1)	0,033(1)	I9	0,0111(1)	0,6222(1)	0,7398(1)	0,024(1)

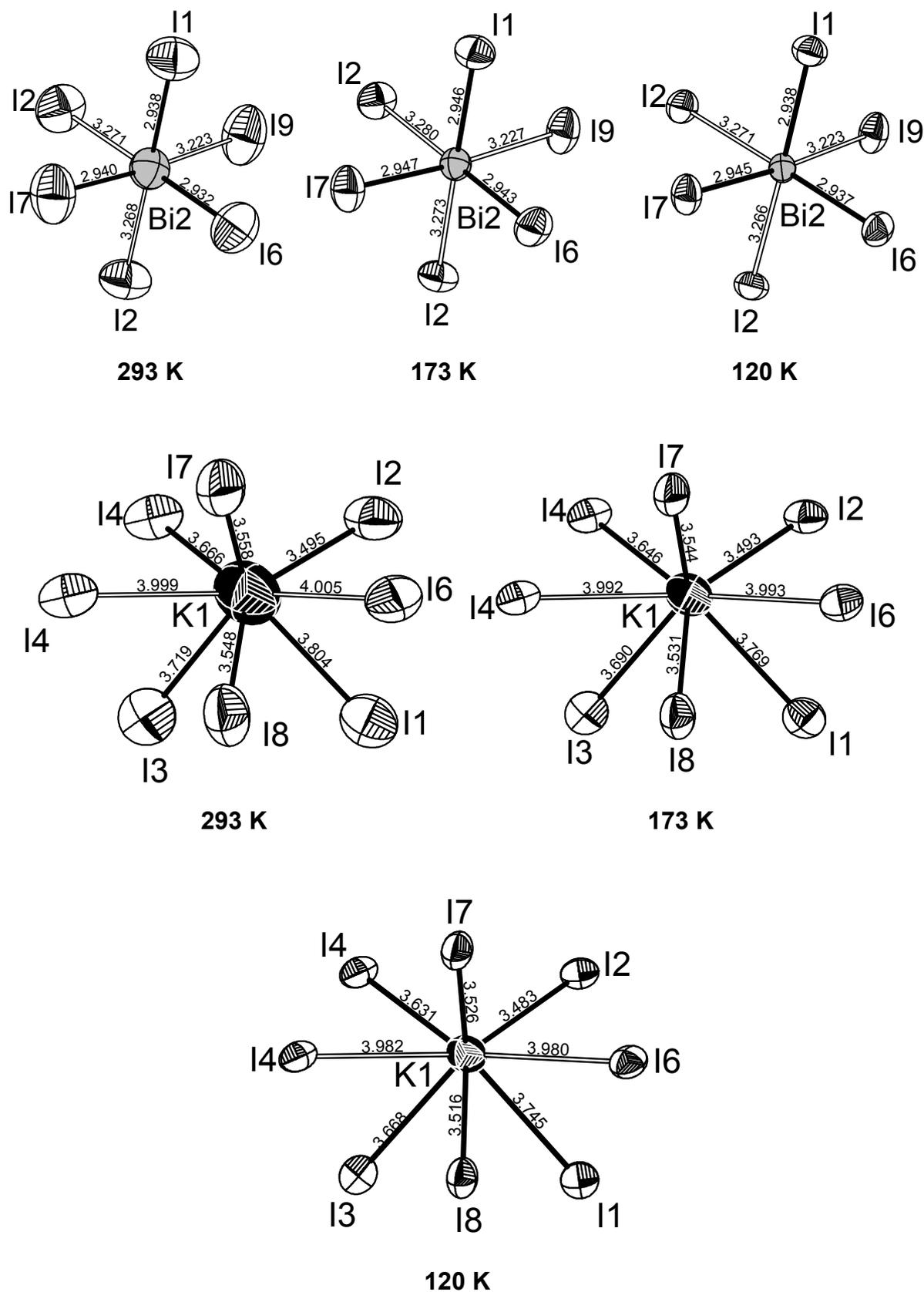
<sup>a</sup> Die  $U_{eq}$  –Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U^{ij}$ .

**Tabelle 36:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^j/\text{\AA}^2$  für  $K_3Bi_2I_9$  bei 173 K und 120 K.

**173 K:**

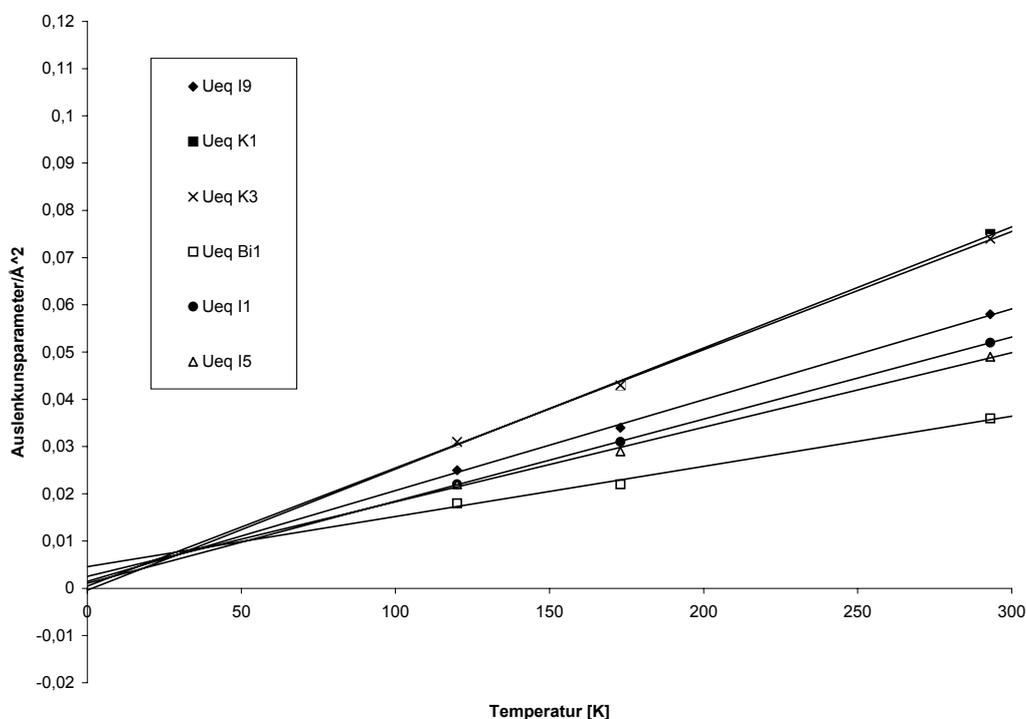
Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$	Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
K1	0,047(1)	0,045(1)	0,034(1)	-0,003(1)	0,005(1)	0,001(1)	K1	0,034(1)	0,032(1)	0,025(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,001(1)
K2	0,033(1)	0,040(1)	0,044(1)	0(1)	0,009(1)	0(1)	K2	0,024(1)	0,029(1)	0,035(1)	0,001(1)	0,006(1)	0(1)
K3	0,041(1)	0,046(1)	0,041(1)	0(1)	0,007(1)	-0,004(1)	K3	0,028(1)	0,032(1)	0,031(1)	0,002(1)	0,006(1)	-0,004(1)
Bi1	0,021(1)	0,023(1)	0,022(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0(1)	Bi1	0,014(1)	0,017(1)	0,019(1)	0(1)	0,001(1)	0(1)
Bi2	0,020(1)	0,023(1)	0,022(1)	0(1)	0,002(1)	-0,001(1)	Bi2	0,014(1)	0,016(1)	0,020(1)	0(1)	0,001(1)	-0,001(1)
I1	0,033(1)	0,031(1)	0,027(1)	-0,004(1)	0,005(1)	0,003(1)	I1	0,023(1)	0,022(1)	0,022(1)	-0,003(1)	0,003(1)	0,002(1)
I2	0,032(1)	0,025(1)	0,027(1)	0,003(1)	0,006(1)	-0,004(1)	I2	0,022(1)	0,018(1)	0,023(1)	0,002(1)	0,004(1)	-0,003(1)
I3	0,031(1)	0,025(1)	0,034(1)	-0,006(1)	0,004(1)	0,002(1)	I3	0,022(1)	0,018(1)	0,027(1)	-0,004(1)	0,003(1)	0,002(1)
I4	0,027(1)	0,031(1)	0,032(1)	0,004(1)	0,007(1)	-0,004(1)	I4	0,019(1)	0,023(1)	0,026(1)	0,003(1)	0,005(1)	-0,003(1)
I5	0,026(1)	0,027(1)	0,032(1)	-0,007(1)	0,007(1)	0,001(1)	I5	0,019(1)	0,019(1)	0,026(1)	-0,005(1)	0,005(1)	0,001(1)
I6	0,032(1)	0,025(1)	0,033(1)	-0,004(1)	0,002(1)	0,006(1)	I6	0,023(1)	0,018(1)	0,027(1)	-0,003(1)	0,002(1)	0,004(1)
I7	0,024(1)	0,040(1)	0,035(1)	0,008(1)	-0,006(1)	-0,001(1)	I7	0,017(1)	0,028(1)	0,029(1)	0,005(1)	-0,004(1)	-0,001(1)
I8	0,025(1)	0,040(1)	0,032(1)	-0,002(1)	-0,005(1)	0,005(1)	I8	0,017(1)	0,028(1)	0,025(1)	-0,002(1)	-0,003(1)	0,004(1)
I9	0,026(1)	0,038(1)	0,034(1)	-0,007(1)	-0,010(1)	0,005(1)	I9	0,019(1)	0,027(1)	0,028(1)	-0,005(1)	-0,006(1)	0,004(1)

**120 K:**

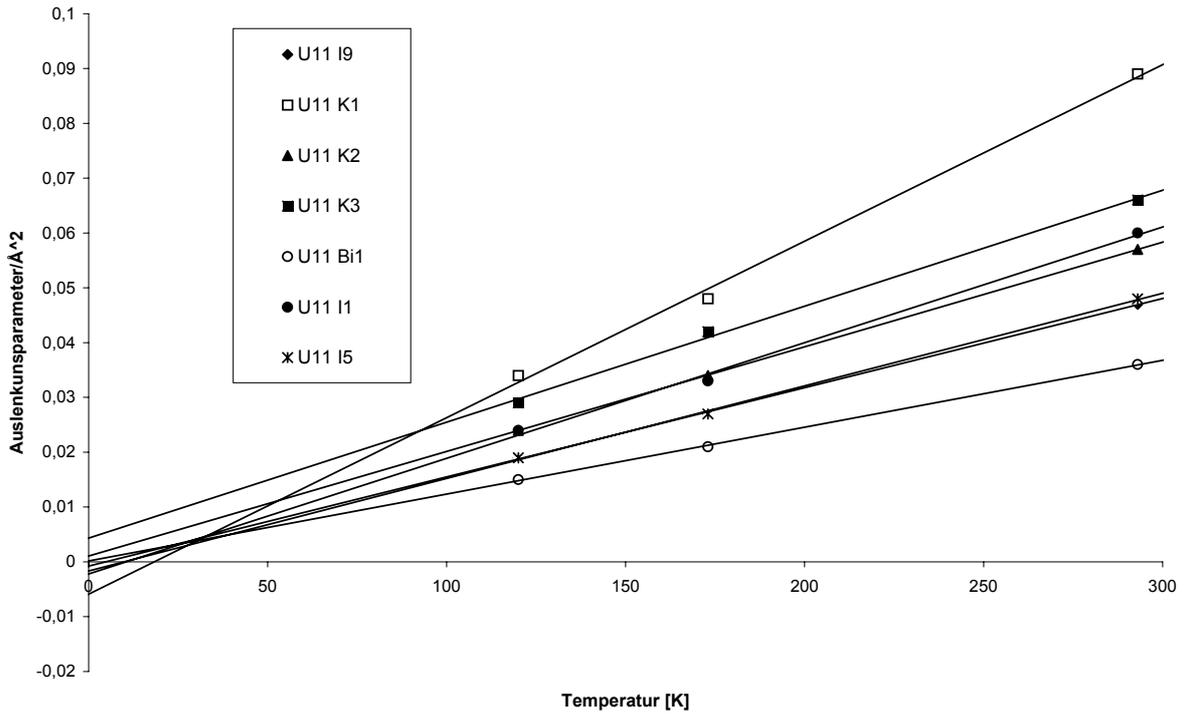


**Abbildung 90:** Ausgewählte Koordinationspolyeder von  $K_3Bi_2I_9$  im Vergleich bei 293 K, 173 K und 120 K, Ellipsoide im 90 %-Level. Abstände in Å.

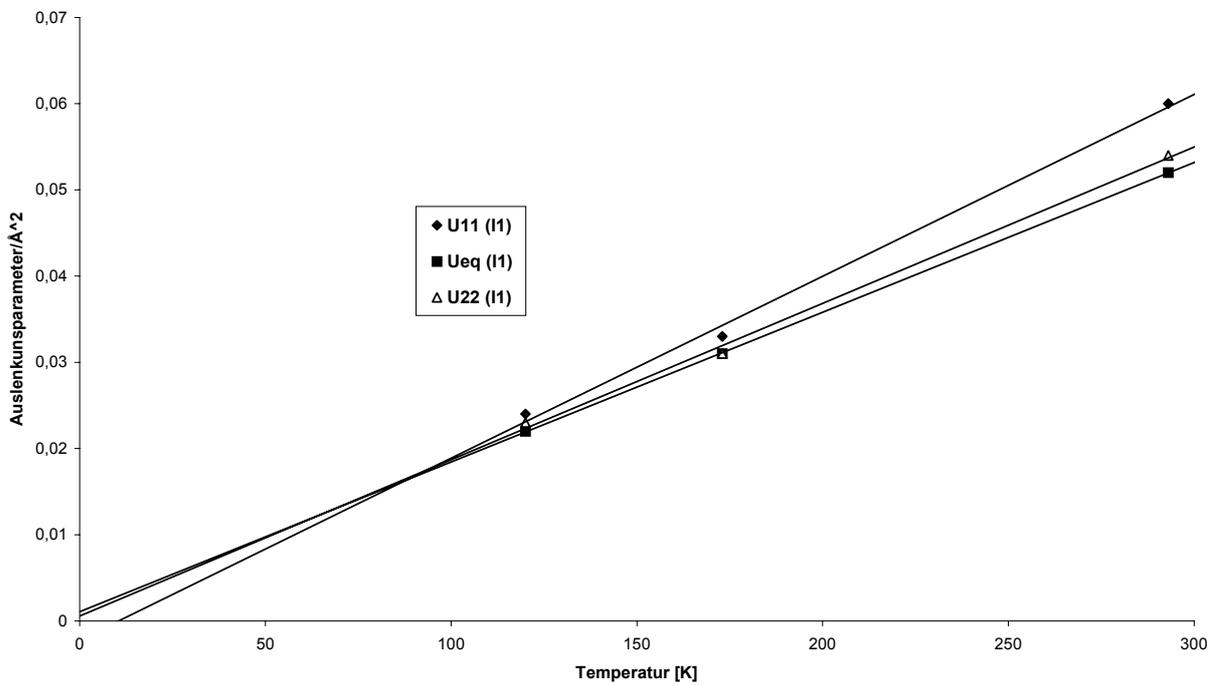
Die Zunahme der Bindungslängen steht im Zusammenhang mit der Kalium-Koordination. Bei den Kaliumatomen ist die Abnahme der Auslenkungsparameter am besten zu erkennen. Die Kaliumatome K1 und K3, welche sich jeweils am Rand der Schicht aus Doppeloktaedern befinden und so die Schichten über ihre Koordination mit Iod zusammenhalten, haben von allen Atomen die größten Auslenkungsparameter. Im gleichen Maß nehmen die Auslenkungsparameter der Iodatome ab, die mit den Kaliumatomen verbunden sind. Da diese Iodatome zu zwei übereinander liegenden Schichten gehören, nimmt der Schichtabstand mit abnehmender Temperatur ab. Dies ist deutlich an der Abnahme des K-I-Bindungsabstandes zu erkennen, z. B. für die Bindung K1-I1: 3,804 Å (293 K) → 3,769 Å (173 K) → 3,745 Å (120 K). Da das I1-Atom zugleich von Bi koordiniert wird, muß der Bi2-I1-Abstand zunehmen: 2,938 Å (293 K) → 2,946 Å (173 K). Die Abbildungen 91 bis 93 zeigen die Auftragung ausgewählter isotroper und anisotroper Auslenkungsparameter pro Å<sup>2</sup> in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Atome. Extrapolation der Regressionsgeraden über 120 K hinaus zeigen, daß die Ausgleichsgeraden mehr oder weniger den absoluten Nullpunkt bei 0 K schneiden. Somit konnte gezeigt werden, daß das Verhalten der Auslenkungsparameter temperaturbedingt ist.



**Abbildung 91:** Temperaturabhängiges Verhalten ausgewählter isotroper Auslenkungsparameter von  $K_3Bi_2I_9$ .



**Abbildung 92:** Temperaturabhängiges Verhalten ausgewählter anisotroper Auslenkungsparameter von  $K_3Bi_2I_9$ .



**Abbildung 93:** Temperaturabhängiges Verhalten ausgewählter anisotroper und isotroper Auslenkungsparameter von I1 aus  $K_3Bi_2I_9$ .

Tabelle 37 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel beider Tieftemperaturmessungen von  $K_3Bi_2I_9$ .

**Tabelle 37:** Ausgewählte Bindungsabstände (in Å) und -winkel (in °) beider Tieftemperaturmessungen von  $K_3Bi_2I_9$ .

	173 K	120 K		173 K	120 K
Bi1-I4	2,950(1)	2,945(1)	Bi2-I6	2,943(1)	2,937(1)
Bi1-I3	2,961(1)	2,955(1)	Bi2-I7	2,947(1)	2,945(1)
Bi1-I8	2,951(1)	2,950(1)	Bi2-I1	2,946(1)	2,938(1)
Bi1-I9	3,218(1)	3,214(1)	Bi2-I9	3,227(1)	3,223(1)
Bi1-I5	3,240(1)	3,230(1)	Bi2-I2	3,273(1)	3,266(1)
Bi1-I5	3,262(1)	3,253(1)	Bi2-I2	3,281(1)	3,271(1)
I4-Bi1-I3	91,85(2)	91,73(2)	I6-Bi2-I7	95,04(2)	95,13(2)
I4-Bi1-I8	94,03(2)	94,10(2)	I6-Bi2-I1	93,47(2)	93,44(2)
I3-Bi1-I8	93,43(2)	93,48(2)	I7-Bi2-I1	93,68(2)	93,67(2)
I4-Bi1-I9	94,09(2)	94,10(2)	I6-Bi2-I9	92,12(2)	92,12(2)
I3-Bi1-I9	87,96(2)	87,92(2)	I7-Bi2-I9	172,78(2)	172,69(2)
I8-Bi1-I9	171,71(2)	171,64(2)	I1-Bi2-I9	86,85(2)	86,84(2)
I4-Bi1-I5	89,21(2)	89,28(2)	I6-Bi2-I2	93,23(2)	93,35(2)
I3-Bi1-I5	174,47(2)	174,43(2)	I7-Bi2-I2	92,89(2)	92,93(2)
I8-Bi1-I5	91,91(2)	91,91(2)	I1-Bi2-I2	170,17(2)	170,07(2)
I9-Bi1-I5	86,55(2)	86,55(2)	I9-Bi2-I2	85,72(2)	85,68(2)
I4-Bi1-I5	173,45(2)	173,42(2)	I6-Bi2-I2	173,91(2)	173,73(2)
I3-Bi1-I5	94,44(2)	94,58(2)	I7-Bi2-I2	92,89(2)	89,56(2)
I8-Bi1-I5	87,45(2)	87,38(2)	I1-Bi2-I2	170,17(2)	170,07(2)
I9-Bi1-I5	84,29(2)	84,29(2)	I9-Bi2-I2	83,32(2)	83,14(2)
I5-Bi1-I5	84,35(1)	84,26(1)	I2-Bi2-I2	82,44(1)	82,24(1)
K1-I1	3,769(2)	3,745(2)	K2-I2	3,652(2)	3,630(2)
K1-I2	3,493(2)	3,483(2)	K2-I2	3,939(2)	3,920(2)
K1-I3	3,690(2)	3,668(2)	K2-I3	4,098(2)	4,092(2)
K1-I4	3,646(2)	3,631(2)	K2-I4	3,722(2)	3,701(2)
K1-I4	3,992(2)	3,982(2)	K2-I5	3,516(2)	3,506(2)
K1-I6	3,993(2)	3,980(2)	K2-I6	3,621(2)	3,605(2)
K1-I7	3,544(2)	3,526(2)	K2-I7	3,529(2)	3,512(2)
K1-I8	3,531(2)	3,516(2)	K2-I9	3,496(2)	3,479(2)

---

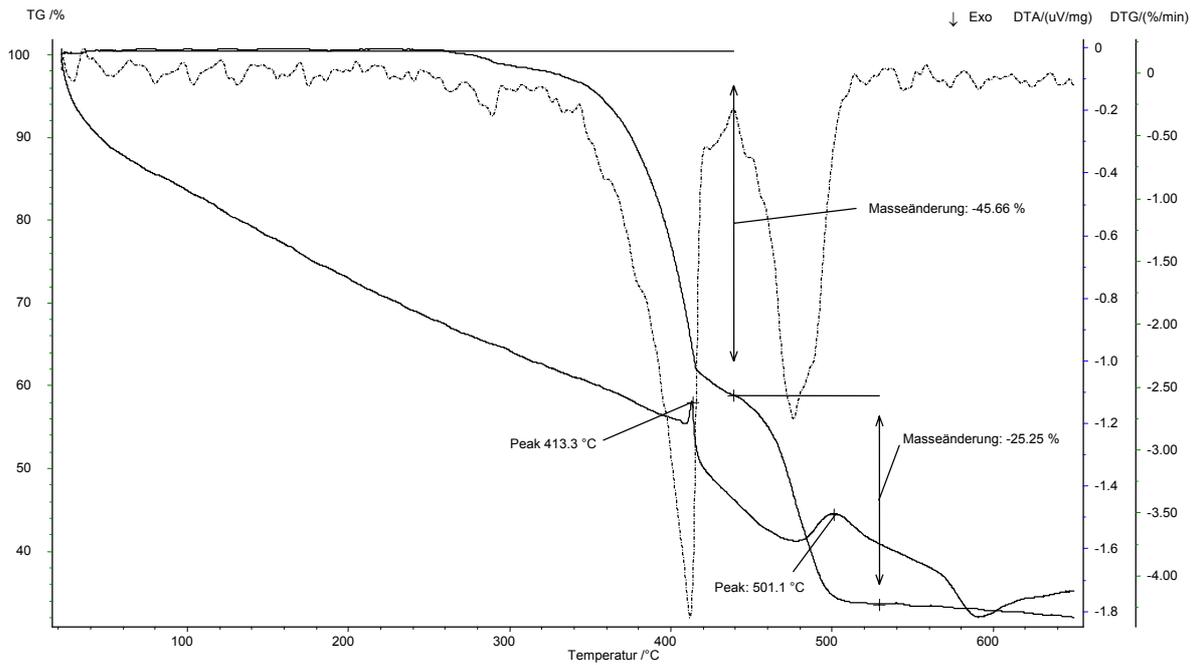
K3-I1	3,624(2)	3,615(2)
K3-I1	4,020(2)	4,015(2)
K3-I3	3,541(2)	3,528(2)
K3-I5	3,776(2)	3,748(2)
K3-I5	3,972(3)	3,960(2)
K3-I6	3,760(2)	3,738(2)
K3-I8	3,587(2)	3,569(2)
K3-I9	3,517(2)	3,498(2)

---

### 3.2.2.3.5 Thermischer Abbau von $K_3Bi_2I_9$ und Massenspektrometrie

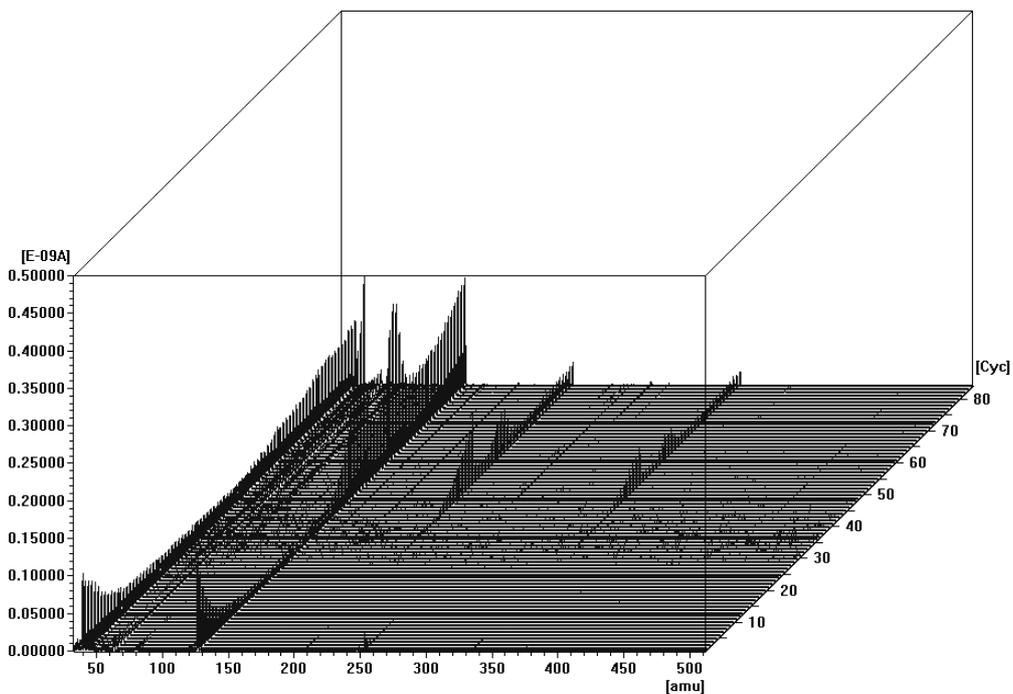
In Kooperation mit Herrn PD Dr. C. Näther von der Universität Kiel wurde das thermische Verhalten der ternären Halogenide untersucht. DTA, TG und massenspektrometrische Messungen (MS) wurden simultan durchgeführt. Für die Messungen stand ein STA-409CD-Meßstand mit Skimmer Kupplung der Fa. Netzsch mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMA 400 (maximal 512 amu) der Fa. Balzers zur Verfügung. Die MS-Messungen wurden im Analog-Scan-Modus durchgeführt. Die Heizrate betrug bei allen Messungen 4 K/min in  $Al_2O_3$ -Behältern unter einer dynamischen Heliumatmosphäre mit 75 ml/min.

Während des Aufheizens von  $K_3Bi_2I_9$  mit 4 K/min auf ca. 550 °C sind in der DTA-Kurve zwei endotherme Effekte bei 413 °C und bei 501 °C zu erkennen. Diese Effekte werden von zwei Emissionsstufen in der TG begleitet, siehe Abbildung 94. Der totale Massenverlust der 1. und 2. Stufe beträgt ca. 71%. Im Rückstand konnte  $KBiI_4$  röntgenpulverdiffraktometrisch identifiziert werden. Der Masseverlust der ersten Stufe entspricht  $BiI_3$ , der der zweiten Stufe 2x KI. Um diese Annahme zu unterstreichen, wurden während der thermischen Zersetzung simultan Massenspektren aufgenommen. In Übereinstimmung mit der Vermutung, können bei ca. 413 °C Fragmente von  $BiI_3$  ( $m/z = 209, 336$ ) und bei ca. 500 °C Fragmente von KI ( $m/z = 39$ ) detektiert werden. Die molare Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie von  $BiI_3$  beträgt 5,0 kcal/mol, die von KI 45,62 kcal/mol [Lide 2002]. Diese Literaturwerte stehen im Einklang mit der Beobachtung, daß  $BiI_3$ , trotz größerer Masse, zuerst emittiert wird. Abbildung 95 zeigt einen Analog-Scan über die gesamte Meßdauer. In Abbildung 96 und 97 sind zwei Massenspektren von  $K_3Bi_2I_9$  dargestellt.

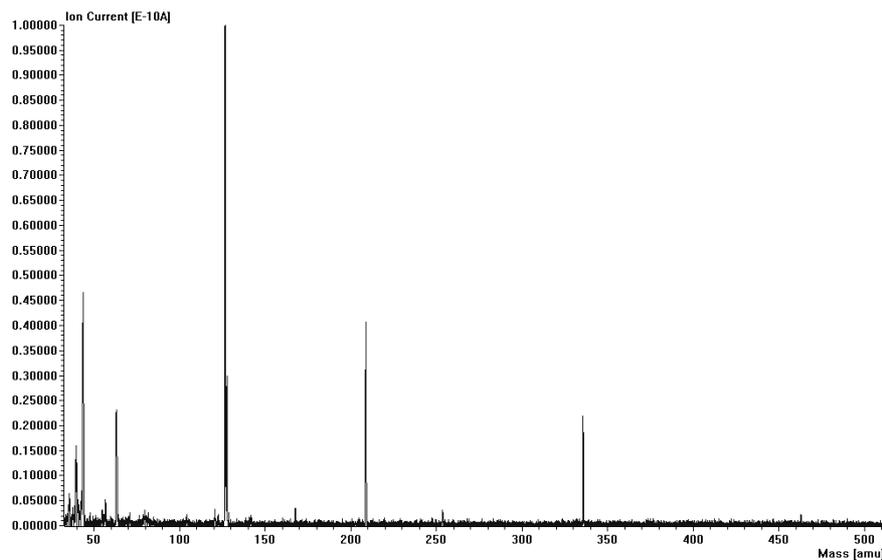


**Abbildung 94:** DTA-, TG- und DTG-Kurve von  $K_3Bi_2I_9$ .

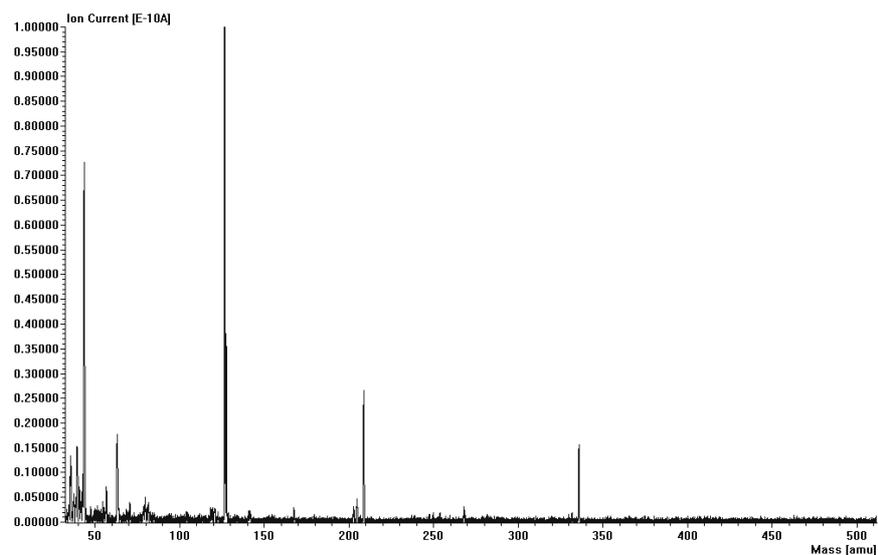
Man erkennt, daß der Peak bei 209 amu von Zyklus 64 zu Zyklus 79 kleiner wird, während der Peak bei ca. 40 amu von Zyklus 64 zu Zyklus 79 größer wird. Der Peak bei 127/128 amu repräsentiert Iod.  $K_3Bi_2I_9$  schmilzt bei 413 °C kongruent.



**Abbildung 95:** Analog-Scan von  $K_3Bi_2I_9$  ( $m/z > 33$ ).



**Abbildung 96:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von Zyklus 64 der Massenscan-Kurve bei ca. 413 °C von  $K_3Bi_2I_9$ .

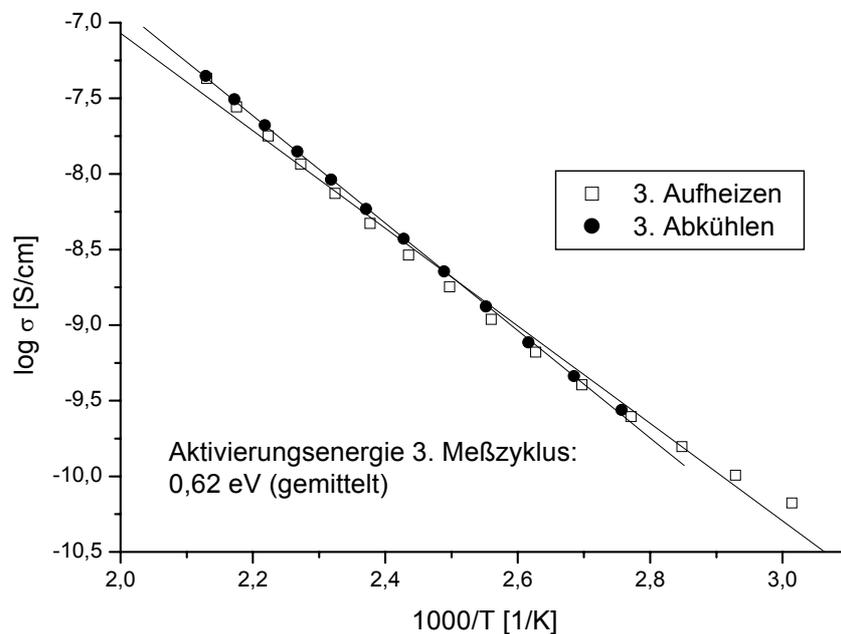


**Abbildung 97:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von Zyklus 79 der Massenscan-Kurve bei ca. 500 °C von  $K_3Bi_2I_9$ .

### 3.2.2.3.6 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $K_3Bi_2I_9$

Die Darstellungen der Impedanzplots in der Nyquist-Auftragung zeigen für jede Meßtemperatur typische Halbkreise.  $K_3Bi_2I_9$  ist demnach eine rein elektronisch leitende Verbindung. Aus der Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 98) resultiert eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,62 eV bei typischen Leitfähigkeiten von  $4,03 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (371 K),  $4,70 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (421 K) und  $4,28 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (469 K).

Man erkennt eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur.  $K_3Bi_2I_9$  ist somit ein (schlechter) Halbleiter.



**Abbildung 98:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $K_3Bi_2I_9$ . Der Übersichtlichkeit sind hier nur das 3. Aufheizen und das 3. Abkühlen der 2. Proben-tablette dargestellt.

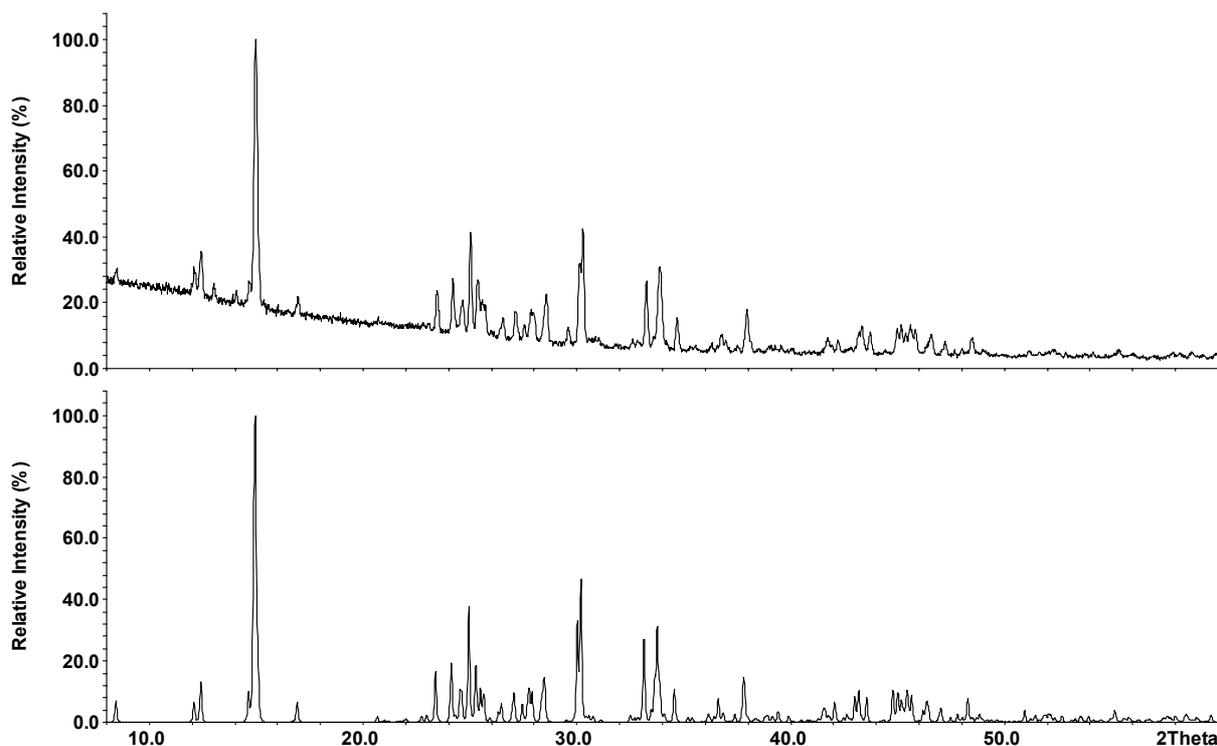
In der Literatur finden sich vereinzelt Hinweise auf Leitfähigkeitsuntersuchungen an ternären  $A_3B_2I_9$ -Halogeniden. Es wird berichtet, daß alle Verbindungen halbleitendes Verhalten zeigen würden [Sidey 2000]. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den experimentellen Daten aus dieser Arbeit.

### 3.2.2.4 $(NH_4)_3Bi_2I_9$

#### 3.2.2.4.1 Phasenanalyse von $(NH_4)_3Bi_2I_9$

Auf der Basis von Einkristallstrukturdaten berechnete Pulverdiffraktogramme zeigen hinsichtlich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Diffraktogrammen von  $(NH_4)_3Bi_2I_9$  (siehe Abbildung 99). Unterschiede in den Reflexintensitäten sind wegen des plättchenförmigen Habitus auf Textur zurückzuführen. Auf Basis eines monoklinen Zellvorschlages konnte das Pulverdiffraktogramm in der Raum-

gruppe  $P 2_1/n$  mit  $a = 14,791(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,122(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,069(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,12(2)^\circ$  und  $V = 2530,6(2) \text{ \AA}^3$  eindeutig indiziert werden. Die so ermittelten Gitterkonstanten stimmen gut mit den Daten aus der Einkristalluntersuchung überein (vgl. Tabelle 38) und sind ein Indiz für die Phasenreinheit der Probe.



**Abbildung 99:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (oben) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (unten). Man erkennt gute Übereinstimmung bei den Reflexlagen zwischen Theorie und Messung. Intensitätsunterschiede sind texturbedingt.

### 3.2.2.4.2 Strukturbestimmung

Orange-rote Einkristalle konnten nach der bereits erläuterten Präparationsvorschrift für die Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert werden. Für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur wurden die Einkristalle in der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon in Markröhrchen gefüllt und anschließend zugeschmolzen. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS unter Verwendung von Mo  $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 38 zusammengefaßt.

$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 14,633(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,164(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,958(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,996(9)^\circ$ ,  $V = 2503,1(3) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Direkte Methoden wurden zur Strukturlösung angewandt und lieferten die Positionen für die schweren Atome Iod und Bismut. Die Stickstoffatome wurden mittels Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die Lagen der Wasserstoffatome konnte röntgenographisch nicht bestimmt werden. Die drei kristallographischen Stickstoff-, zwei Bismut- und neuen Iodlagen sind jeweils voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0318$  bzw.  $wR_2 = 0,0645$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 5397 symmetrieunabhängige Reflexe und 127 Parameter. Die Lageparameter aller N-, Bi- und I-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 39 und 40. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  befinden sich im Anhang.

### 3.2.2.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  kristallisiert isotyp zu  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . Eine ausführliche Diskussion der Kristallstruktur erfolgte bereits in Kapitel 3.2.2.3.3 dieser Arbeit. Bi1 und Bi2 wird jeweils in Form einer (3 + 3)-Koordination von sechs Iodatomen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Es finden sich drei kürzere ( $2,946(1) \text{ \AA} - 2,957(1) \text{ \AA}$  für Bi1 und  $2,937(1) \text{ \AA} - 2,950(1) \text{ \AA}$  für Bi2) und drei längere ( $3,225(1) \text{ \AA}$  bis  $3,258(1) \text{ \AA}$  für Bi1 und  $3,226(1) \text{ \AA}$  bis  $3,281(2) \text{ \AA}$  für Bi2) Abstände. Es resultieren ebenfalls wieder  $(\text{BiI}_6)^{3-}$ -Anionen. Im Vergleich zu  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  bleiben die Bindungsabstände innerhalb des  $(\text{BiI}_6)^{3-}$ -Polyeders relativ unverändert (Bi1 aus  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ :  $2,938 \text{ \AA} - 2,948 \text{ \AA}$  bzw.  $3,216 \text{ \AA} - 3,260 \text{ \AA}$ ). N1, N2 und N3 sind jeweils in Form doppelt überkappter trigonaler Prismen von acht Iodatomen koordiniert. Die bindenden N-I-Abstände liegen für N1 im Bereich von  $3,60(2) \text{ \AA} - 4,05(1) \text{ \AA}$ , für N2 im Bereich von  $3,60(1) \text{ \AA} - 4,10(1) \text{ \AA}$  und für N3 im Bereich von  $3,65(1) \text{ \AA} - 4,05(2) \text{ \AA}$ . In der Hochdruckmodifikation von  $\text{NH}_4\text{I}$  [Adams 1962], in der N ebenfalls von acht Iodatomen umgeben ist, liegen die N-I-Abstände bei  $3,751 \text{ \AA}$  (8x).

**Tabelle 38:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (293 K).

Summenformel	$(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1614,19
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,03 x 0,03 x 0,15; rot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P $2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter ( $\text{\AA}$ )	$a = 14,633(1)$ $b = 8,164(1)$ $\beta = 90,996(9)^\circ$ $c = 20,958(1)$
Zellvolumen, Z	2503,1(3) $\text{\AA}^3$ ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	4,283
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{\AA}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 242,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 15 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	25,13
Anzahl der gemessenen Platten	242
Belichtungszeit/Platte (Min.)	7,5
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,7 \leq 2\theta \leq 55,7$
hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 10$ $-26 \leq l \leq 27$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	21266; 0,0489
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5397
Anzahl der Parameter	127
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0318; 0,0645
R/wR (alle Reflexe)	0,0766; 0,0725
Goof	0,767
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	1,156; -0,722

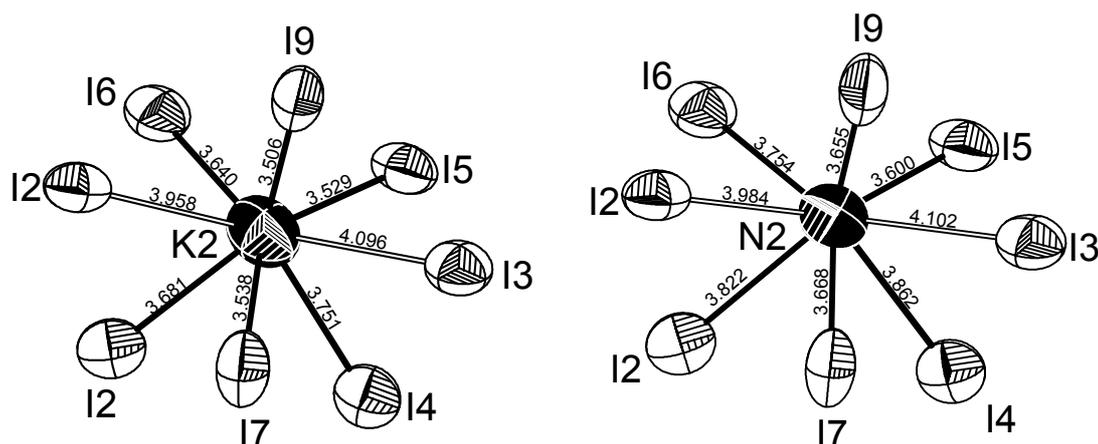
**Tabelle 39:** Ortsparameter u. isotrope Auslenkungsparam. von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (293 K).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$
N1	0,192(1)	0,526(1)	0,0594(7)	0,074(3)
N2	0,0320(9)	0,971(1)	0,2209(6)	0,070(3)
N3	0,353(1)	0,971(2)	0,8901(7)	0,079(4)
Bi1	0,1670(1)	0,4940(1)	0,8441(1)	0,038(1)
Bi2	0,3360(1)	0,0108(1)	0,1542(1)	0,038(1)
I1	0,4124(1)	0,8065(1)	0,0529(1)	0,055(1)
I2	0,2396(1)	0,6874(1)	0,2163(1)	0,051(1)
I3	0,1260(1)	0,7974(1)	0,9153(1)	0,055(1)
I4	0,9572(1)	0,7028(1)	0,0775(1)	0,054(1)
I5	0,8033(1)	0,8241(1)	0,2454(1)	0,054(1)
I6	0,0702(1)	0,8103(1)	0,3870(1)	0,055(1)
I7	0,1663(1)	0,0775(1)	0,0807(1)	0,062(1)
I8	0,3308(1)	0,4186(1)	0,9227(1)	0,060(1)
I9	0,0069(1)	0,5961(1)	0,7441(1)	0,067(1)

**Tabelle 40:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (293 K).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N1	0,076(9)	0,085(7)	0,062(9)	-0,009(6)	0,003(7)	-0,002(6)
N2	0,064(8)	0,075(6)	0,072(9)	-0,001(6)	0,010(7)	0,003(6)
N3	0,078(9)	0,092(8)	0,067(9)	0,004(7)	0,016(8)	0,001(7)
Bi1	0,037(1)	0,041(1)	0,035(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)
Bi2	0,039(1)	0,040(1)	0,034(1)	0(1)	0(1)	-0,002(1)
I1	0,064(1)	0,054(1)	0,047(1)	-0,010(1)	0,008(1)	0,005(1)
I2	0,062(1)	0,046(1)	0,047(1)	0,009(1)	0,009(1)	-0,008(1)
I3	0,061(1)	0,045(1)	0,057(1)	-0,013(1)	0,007(1)	0,004(1)
I4	0,054(1)	0,055(1)	0,053(1)	0,008(1)	0,011(1)	-0,009(1)
I5	0,051(1)	0,051(1)	0,059(1)	-0,015(1)	0,012(1)	0,004(1)
I6	0,061(1)	0,046(1)	0,057(1)	-0,008(1)	0,005(1)	0,012(1)
I7	0,048(1)	0,076(1)	0,062(1)	0,010(1)	-0,020(1)	-0,003(1)
I8	0,045(1)	0,076(1)	0,058(1)	-0,003(1)	-0,015(1)	0,007(1)
I9	0,052(1)	0,078(1)	0,068(1)	-0,015(1)	-0,028(1)	0,012(1)

Da die N-I-Koordination in der Ammoniumverbindung verzerrt ist, ist es nicht verwunderlich, daß die Bindungsabstände, verglichen mit der Hochdruckmodifikation von  $\text{NH}_4\text{I}$ , im Bereich von 3,60 Å bis 4,10 Å liegen. Die an den Stickstoff gebundenen H-Atome konnten röntgenographisch nicht lokalisiert werden. Im Vergleich mit  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  fallen die längeren Abstände vom einwertigen Kation zum Halogenid auf, z. B. K2-I2 in  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  3,681(4) Å und N2-I2 in  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  3,98(1) Å, siehe Abbildung 100.



**Abbildung 100:** Vergleich zweier Koordinationspolyeder aus  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (links) und  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (rechts). K2 bzw. N2 sind im Sechs-Ring aus  $(\text{BiI}_6)^{3-}$ -Gruppen lokalisiert.

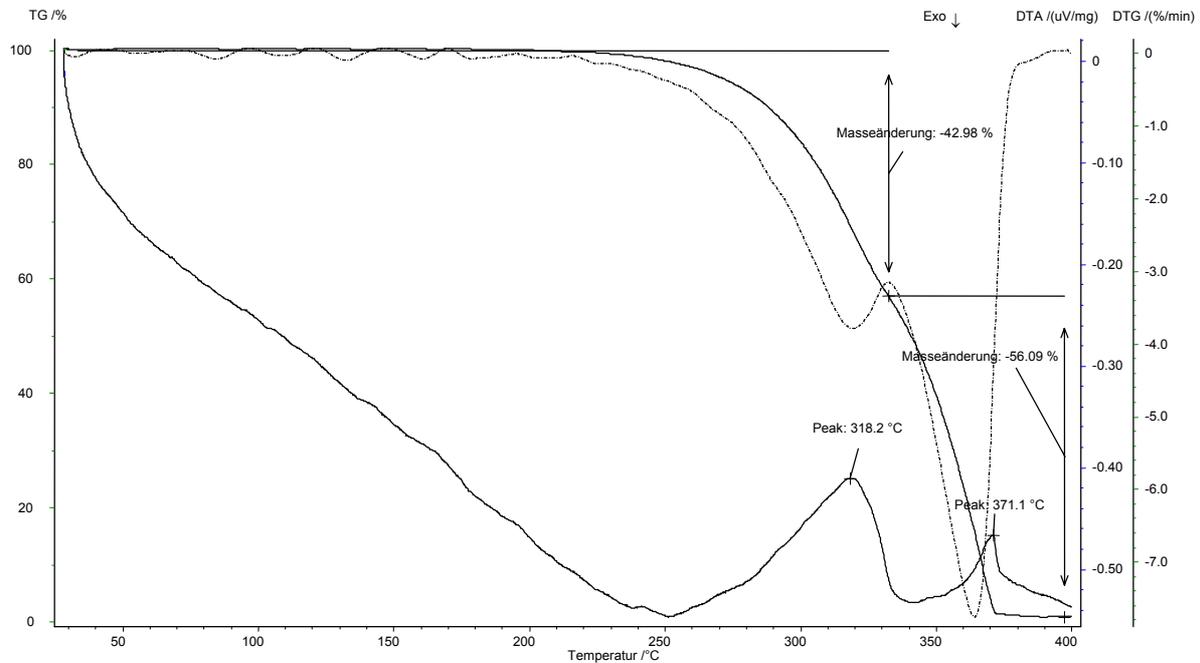
Die längeren Bindungsabstände stehen zum einen im Zusammenhang mit dem etwas größerem Radius von  $\text{NH}_4^+$  (1,43 Å) im Vergleich zu  $\text{K}^+$  (1,38 Å). Zum anderen zeigen besonders die Stickstoffatome im Vergleich mit den Kaliumatomen in  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  leicht höhere Auslenkungsparameter ( $U^{11}$  für K2 0,057(2);  $U^{11}$  für N2 0,064(8)). In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für Stickstoff-Wasserstoff haltige  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$ -Verbindungen, z. B.  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  [Kallel 1985]. Die hohen thermischen Parameter werden dort unter anderem wegen der geringen Molmasse des N auf eine Fehlordnung in Folge starker Mobilität zurückgeführt. Man nimmt an, daß Wasserstoff H-Brücken zu den Cl-Ionen bildet und so die Schichten zusammengehalten werden. Die Position der H-Atome konnte nur teilweise bestimmt werden [Kallel 1985]. Man darf daher annehmen, daß in  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  ebenfalls Wasserstoffbrücken  $\text{N-H}\cdots\text{I}$  existieren. Diese dürften aber wegen der Größe des Iodids (schlechter H-Brücken-Akzeptor) im Vergleich zum Chlorid nicht so stark ausgeprägt sein. Tabelle 41 gibt einen Überblick über ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .

**Tabelle 41:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  bei 293 K.

Bi1-I4	2,946(1)	Bi2-I6	2,941(1)		
Bi1-I3	2,957(1)	Bi2-I7	2,950(1)		
Bi1-I8	2,949(1)	Bi2-I1	2,937(1)		
Bi1-I9	3,225(1)	Bi2-I9	3,226(1)		
Bi1-I5	3,237(1)	Bi2-I2	3,274(1)		
Bi1-I5	3,258(1)	Bi2-I2	3,281(1)		
I4-Bi1-I3	92,48(3)	I6-Bi2-I7	94,92(3)		
I4-Bi1-I8	94,47(3)	I6-Bi2-I1	94,23(3)		
I3-Bi1-I8	93,65(3)	I7-Bi2-I1	93,13(3)		
I4-Bi1-I9	93,19(3)	I6-Bi2-I9	92,04(3)		
I3-Bi1-I9	87,69(3)	I7-Bi2-I9	172,81(3)		
I8-Bi1-I9	172,16(3)	I1-Bi2-I9	88,14(3)		
I4-Bi1-I5	88,63(2)	I6-Bi2-I2	92,49(2)		
I3-Bi1-I5	173,85(3)	I7-Bi2-I2	93,34(3)		
I8-Bi1-I5	92,28(3)	I1-Bi2-I2	170,23(3)		
I9-Bi1-I5	86,21(3)	I9-Bi2-I2	84,55(3)		
I4-Bi1-I5	173,21(3)	I6-Bi2-I2	173,60(3)		
I3-Bi1-I5	94,02(2)	I7-Bi2-I2	89,54(3)		
I8-Bi1-I5	87,08(3)	I1-Bi2-I2	90,10(2)		
I9-Bi1-I5	85,12(3)	I9-Bi2-I2	83,38(2)		
I5-Bi1-I5	84,69(1)	I2-Bi2-I2	82,64(1)		
N1-I1	3,97(1)	N2-I2	3,82(1)	N3-I1	3,75(2)
N1-I2	3,60(1)	N2-I2	3,98(1)	N3-I1	4,05(2)
N1-I3	3,86(1)	N2-I3	4,10(1)	N3-I3	3,66(1)
N1-I4	3,74(1)	N2-I4	3,86(1)	N3-I5	3,74(2)
N1-I4	4,03(1)	N2-I5	3,60(1)	N3-I5	3,93(1)
N1-I6	4,05(1)	N2-I6	3,75(1)	N3-I6	3,92(1)
N1-I7	3,70(1)	N2-I7	3,67(1)	N3-I8	3,74(1)
N1-I8	3,65(1)	N2-I9	3,66(1)	N3-I9	3,65(1)

### 3.2.2.4.4 Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ und Massenspektrometrie

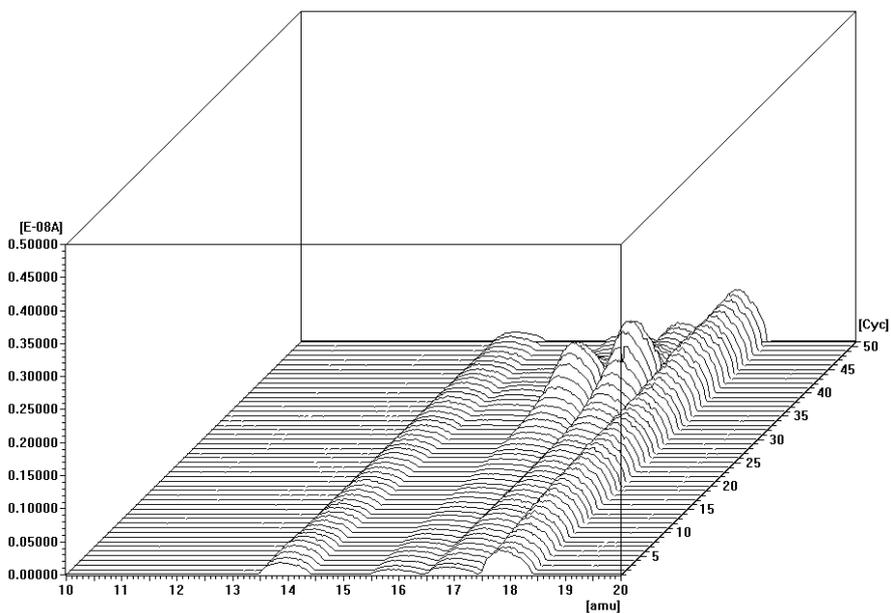
In der DTA -Kurve von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  können während des Aufheizens zwei endotherme Effekte bei 318,2 °C und bei 371,1 °C beobachtet werden, siehe Abbildung 101.



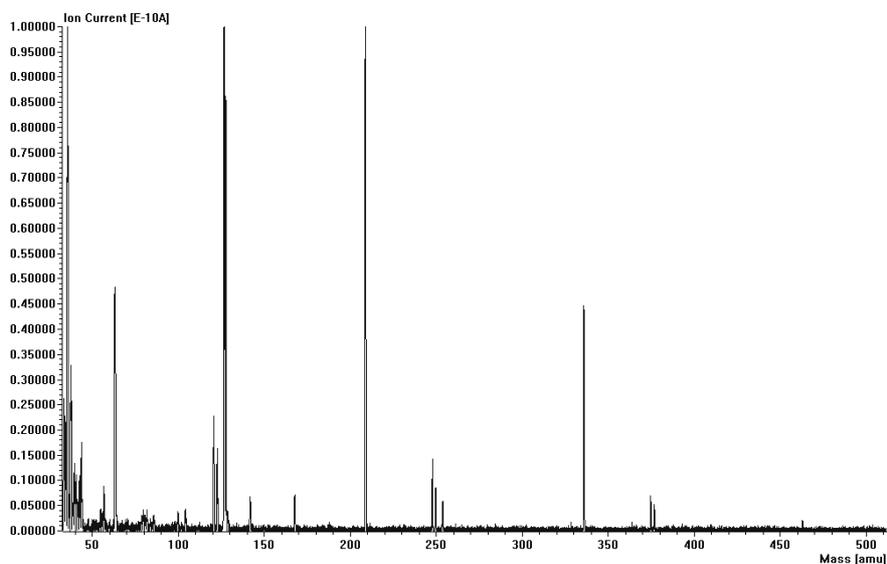
**Abbildung 101:** DTA-, TG- und DTG-Kurve von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .

Wiederholtes Aufheizen und Abkühlen zeigen, daß sich  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  bei ca. 318 °C peritektisch zersetzt. In der TG erkennt man eine zweistufige Masseänderung. In der ersten Stufe werden 42,98 %, in der zweiten 56,09 % emittiert. Der Masseverlust des ersten Schrittes entspricht dabei  $(\text{NH}_4)\text{BiI}_4$ , der des zweiten Schrittes  $(\text{NH}_4)_2\text{BiI}_5$ . Die Verbindung kann rückstandslos verdampft werden. Während der thermischen Zersetzung wurden simultan Massenspektren aufgezeichnet, siehe Abbildung 102 bis 104. Dabei werden Maxima im Analog-Scan ( $m/z$  10-20) im Bereich des zweiten endothermen Effekts beobachtet. Diese entsprechen N- bzw. NH-Fragmenten ( $m/z = 14, 16, 17, 18$ ). Ein Vergleich der Massenspektren von Zyklus 35 mit 45 zeigt eine Zunahme des Massepeaks bei  $m/z = 209$  und 336, entsprechend der Emission von Bi bzw.  $\text{BiI}$ -Fragmenten. Über die gesamte Meßdauer kann Iod bei  $m/z = 127$  detektiert werden. Somit zersetzt sich die Ammoniumverbindung zuerst unter Freisetzung von  $\text{BiI}_3$ , dann unter Abgabe von  $\text{NH}_4\text{I}$ . Die molare Sublimationsenthalpie von  $\text{BiI}_3$  beträgt 5,0 kcal/mol, die von  $\text{NH}_4\text{I}$  40,28 kcal/mol [Lide 2002]. Diese Literaturwerte

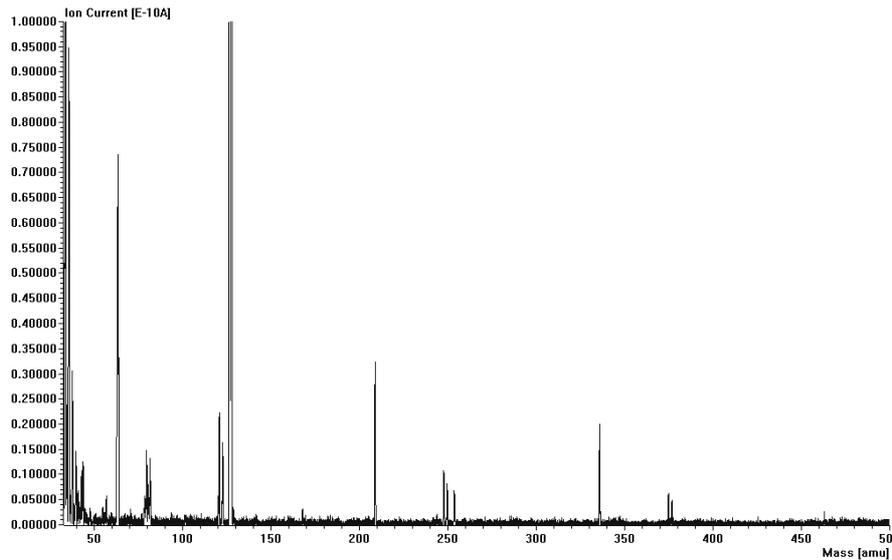
stehen im Einklang mit der Beobachtung, daß  $\text{BiI}_3$ , trotz größerer Masse, wiederum zuerst emittiert wird. Leider finden sich in den Massenspektren immer wieder Verunreinigungen von vorausgehenden Messungen. „Man dürfe nicht vergessen, daß sich derart schwer verdampfbare Verbindungen für einige Zeit im Massenspektrometer aufhalten können. So können im Spektrum von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  bei  $m/z = 375, 377$  Sbl-Fragmente einer vorausgehenden Messung detektiert werden [nach mündlichen Aussagen von Herrn Näther].“



**Abbildung 102:** Analog-Scan ( $m/z$  10-20) von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .



**Abbildung 103:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  von Zyklus 35.

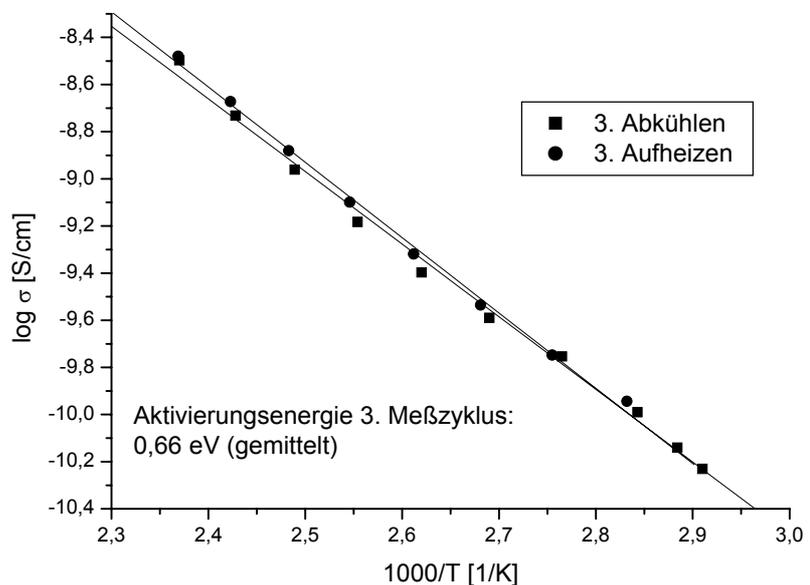


**Abbildung 104:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  von Zyklus 45.

### 3.2.2.4.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$

Die Darstellung der Impedanzplots in Nyquist-Diagrammen zeigen wiederum für jede Meßtemperatur typische Halbkreise, was für rein elektronisch leitendes Verhalten spricht. Aus der Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 105) läßt sich eine gemittelte Aktivierungsenergie von ca. 0,66 eV berechnen. Typische Leitfähigkeiten liegen bei  $1,76 \cdot 10^{-10}$  S/cm (361 K),  $4,00 \cdot 10^{-10}$  S/cm (371 K) und  $3,18 \cdot 10^{-9}$  S/cm (470 K). Da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, handelt es sich um einen Halbleiter bzw. bei Leitfähigkeitswerten um  $10^{-10}$  S/cm eher um einen Isolator.

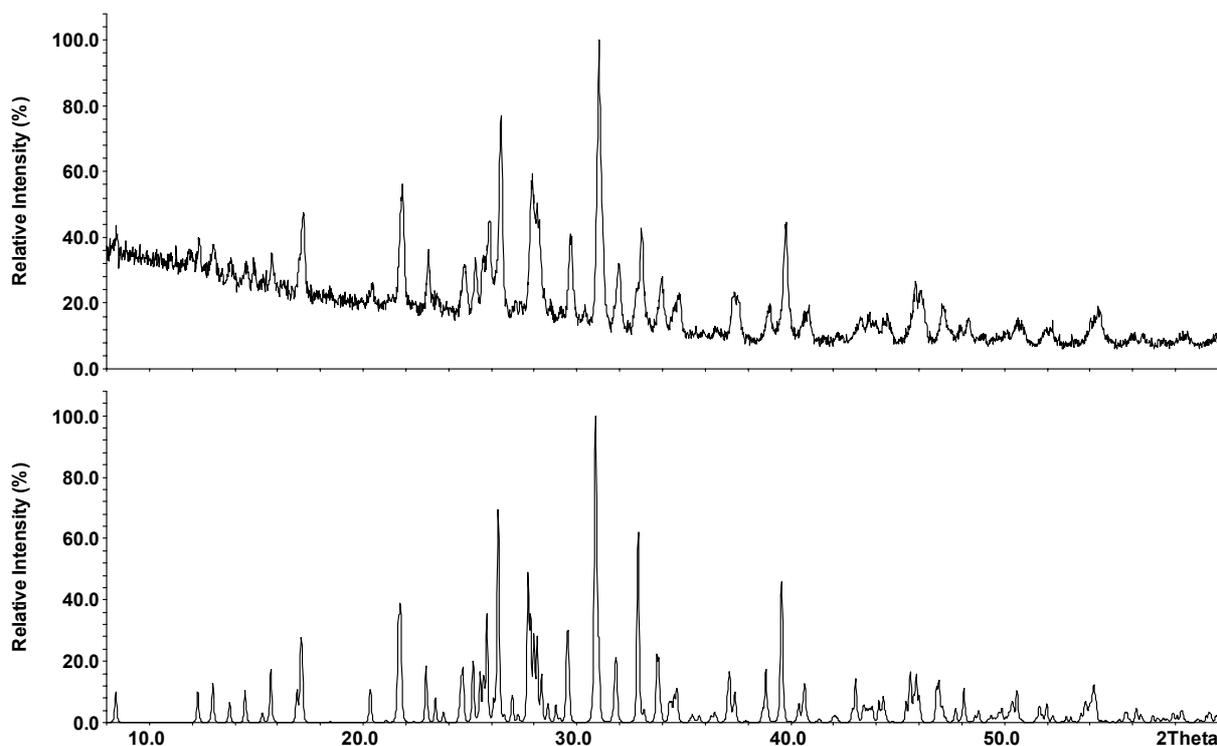
**Abbildung 105:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . Der Übersichtlichkeit sind hier nur das 3. Aufheizen und das 3. Abkühlen der 2. Probenplatte dargestellt.



### 3.2.2.5 $Tl_3Bi_2I_9$

#### 3.2.2.5.1 Phasenanalyse von $Tl_3Bi_2I_9$

Eine Probe von  $Tl_3Bi_2I_9$  wurde einer pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse unterzogen. Die Messung erfolgte in Markröhrchen mit 0,2 mm Durchmesser. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm konnte auf Basis einer monoklin primitiven Zelle indiziert werden. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 14,343(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,516(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,102(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,45(2)^\circ$  und  $V = 2270,7(1) \text{ \AA}^3$ . Ein auf Basis der Einkristallstrukturdaten von  $Tl_3Bi_2I_9$  berechnetes Pulverdiffraktogramm zeigt bezüglich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Diffraktogrammen von  $Tl_3Bi_2I_9$  (Abbildung 106).



**Abbildung 106:** Gegenüberstellung eines gemessenen (*oben*) und eines auf Basis der Einkristalldaten berechneten (*unten*) Diffraktogrammes von  $Tl_3Bi_2I_9$ . Beide Diagramme stimmen bezüglich der Reflexlage gut überein.

#### 3.2.2.5.2 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung von  $Tl_3Bi_2I_9$  erfolgte auf der Basis von Einkristalldaten. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS unter Verwendung von Mo  $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschrei-

bung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 42 zusammengefaßt.

Aufgrund der Ergebnisse der phasenanalytischen Untersuchungen wurden die Raumgruppe  $P 2_1/n$  und die Atomlagen des vermutlich isostrukturellen  $K_3Bi_2I_9$  als Startmodell für die Strukturverfeinerung von  $Tl_3Bi_2I_9$  verwendet.

$Tl_3Bi_2I_9$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 14,445(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,744(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 21,006(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,380(7)^\circ$ ,  $V = 2345,7(2) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Alle drei kristallographischen Thallium-, zwei Bismut- und neuen Iodlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0363$  bzw.  $wR2 = 0,0832$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 5596 symmetrieunabhängige Reflexe und 127 Parameter. Die Lageparameter aller Tl-, Bi- und I-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 43 und 44. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $Tl_3Bi_2I_9$  befinden sich im Anhang.

### 3.2.2.5.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

$Tl_3Bi_2I_9$  kristallisiert isotyp zu  $(NH_4)_3Bi_2I_9$  und  $K_3Bi_2I_9$ . Bi1 und Bi2 werden jeweils von sechs Iodatomen oktaedrisch koordiniert, wobei 3 kürzere ( $2,956(1) \text{ \AA} - 2,961(1) \text{ \AA}$  für Bi1 und  $2,944(1) \text{ \AA} - 2,957(1) \text{ \AA}$  für Bi2) und drei längere ( $3,214(1) \text{ \AA} - 3,266(1) \text{ \AA}$  für Bi1 und  $3,236(1) \text{ \AA} - 3,294(1) \text{ \AA}$  für Bi2) Bi-I-Abstände beobachtet werden. Die drei längeren Bi-I-Abstände in der (3+3)-Koordination sind ein Hinweis, daß sich das freie Elektronenpaar am Bismut räumlich in Richtung der sekundären Iodkoordinationsphäre erstrecken muß. Vergleicht man die Bi-I-Abstände von  $Tl_3Bi_2I_9$ ,  $(NH_4)_3Bi_2I_9$  und  $K_3Bi_2I_9$ , so fallen nur geringfügige Unterschiede in den Bindungslängen auf, siehe Tabelle 45. Diese Unterschiede können auf den unterschiedlichen Radius und die unterschiedliche Elektronegativität der einwertigen Kationen zurückgeführt werden. Die  $Tl^+$ -Kationen werden achtfach von Iod in Form doppelt bekappter trigonaler Prismen koordiniert. Die bindenden Tl-I-Abstände liegen für Tl1 im Bereich von  $3,497(1) \text{ \AA} - 3,920(1) \text{ \AA}$ , für Tl2 im Bereich von  $3,473(1) \text{ \AA} - 3,997(1) \text{ \AA}$  und für Tl3 im Bereich von  $3,479(1) \text{ \AA} - 3,940(1) \text{ \AA}$ , siehe Tabelle 45.

**Tabelle 42:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $Tl_3Bi_2I_9$  (293 K).

Summenformel	$Tl_3Bi_2I_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	2173,17
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,05 x 0,02 x 0,10; dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter ( $\text{Å}$ )	$a = 14,445(1)$ $b = 7,744(1)$ $\beta = 93,380(7)^\circ$ $c = 21,006(1)$
Zellvolumen, Z	$2345,7(2) \text{ Å}^3$ ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	6,154
Meßanordnung	STOE IPDS, $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 313,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 15 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ ( $\text{MoK}\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	47,31
Anzahl der gemessenen Platten	313
Belichtungszeit/Platte (Min.)	10
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$4,6 \leq 2\theta \leq 55,8$
hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 10$ $-27 \leq l \leq 27$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	34217; 0,0590
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5596
Anzahl der Parameter	127
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0363; 0,0832
R/wR (alle Reflexe)	0,0649; 0,0918
Goof	0,841
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	2,304; -0,923

**Tabelle 43:** Ortsparameter u. isotrope Auslenkungsparameter von  $Tl_3Bi_2I_9$  (293 K).

Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Tl1	0,1994(1)	0,5447(1)	0,0498(1)	0,073(1)
Tl2	0,0397(1)	0,9541(1)	0,2148(1)	0,069(1)
Tl3	0,3652(1)	0,9559(1)	0,8824(1)	0,076(1)
Bi1	0,1676(1)	0,4992(1)	0,8442(1)	0,042(1)
Bi2	0,3326(1)	0,0164(1)	0,1550(1)	0,042(1)
I1	0,4058(1)	0,8238(1)	0,0473(1)	0,052(1)
I2	0,2360(1)	0,6654(1)	0,2098(1)	0,048(1)
I3	0,1377(1)	0,8248(1)	0,9139(1)	0,051(1)
I4	0,9655(1)	0,6823(1)	0,0777(1)	0,052(1)
I5	0,8117(1)	0,8386(1)	0,2460(1)	0,049(1)
I6	0,0700(1)	0,8333(1)	0,3801(1)	0,052(1)
I7	0,1568(1)	0,1053(1)	0,0842(1)	0,061(1)
I8	0,3319(1)	0,3967(1)	0,9264(1)	0,057(1)
I9	0,0106(1)	0,6266(1)	0,7399(1)	0,061(1)

**Tabelle 44:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $Tl_3Bi_2I_9$  (293 K).

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Tl1	0,077(1)	0,082(1)	0,060(1)	-0,005(1)	0,007(1)	-0,003(1)
Tl2	0,061(1)	0,073(1)	0,075(1)	-0,002(1)	0,011(1)	-0,001(1)
Tl3	0,070(1)	0,086(1)	0,073(1)	-0,002(1)	0,013(1)	-0,007(1)
Bi1	0,040(1)	0,044(1)	0,042(1)	-0,002(1)	0,001(1)	0(1)
Bi2	0,041(1)	0,043(1)	0,042(1)	0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)
I1	0,056(1)	0,052(1)	0,048(1)	-0,007(1)	0,007(1)	0(1)
I2	0,054(1)	0,044(1)	0,047(1)	0,005(1)	0,008(1)	-0,003(1)
I3	0,055(1)	0,043(1)	0,057(1)	-0,007(1)	0,004(1)	0,003(1)
I4	0,050(1)	0,053(1)	0,054(1)	0,003(1)	0,009(1)	-0,007(1)
I5	0,049(1)	0,046(1)	0,054(1)	-0,008(1)	0,010(1)	0,002(1)
I6	0,054(1)	0,044(1)	0,058(1)	-0,006(1)	0,003(1)	0,007(1)
I7	0,045(1)	0,073(1)	0,063(1)	0,016(1)	-0,009(1)	-0,003(1)
I8	0,045(1)	0,071(1)	0,055(1)	-0,007(1)	-0,007(1)	0,011(1)
I9	0,048(1)	0,070(1)	0,061(1)	-0,014(1)	-0,017(1)	0,011(1)

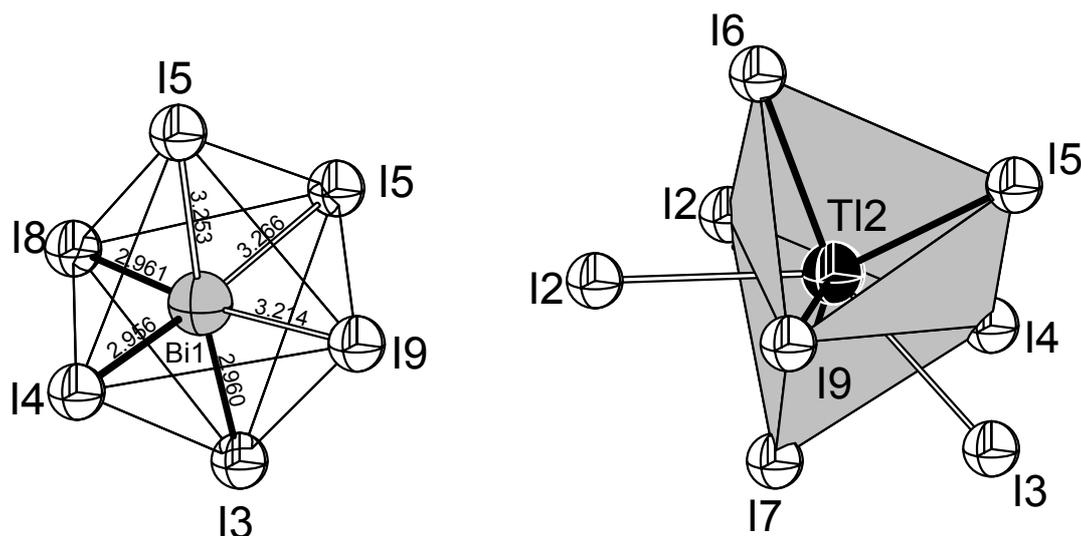
**Tabelle 45:** Bindungsabstände [Å] ausgewählter Koordinationspolyeder von  $K_3Bi_2I_9$ ,  $(NH_4)_3Bi_2I_9$  und  $Tl_3Bi_2I_9$  im Vergleich ( $A = K, NH_4^+, Tl$ ).

	$K_3Bi_2I_9$	$(NH_4)_3Bi_2I_9$	$Tl_3Bi_2I_9$
Bi1-I4	2,940(1)	2,946(1)	2,956(1)
Bi1-I3	2,949(1)	2,957(1)	2,961(1)
Bi1-I8	2,938(1)	2,949(1)	2,961(1)
Bi1-I9	3,216(1)	3,225(1)	3,213(1)
Bi1-I5	3,234(1)	3,237(1)	3,253(1)
Bi1-I5	3,260(1)	3,258(1)	3,266(1)
A2-I2	3,958(4)	3,82(1)	3,617(1)
A2-I2	3,681(4)	3,98(1)	3,884(1)
A2-I3	4,096(4)	4,10(1)	3,997(1)
A2-I4	3,751(4)	3,86(1)	3,675(1)
A2-I5	3,529(4)	3,60(1)	3,512(1)
A2-I6	3,640(4)	3,75(1)	3,599(1)
A2-I7	3,538(4)	3,67(1)	3,508(1)
A2-I9	3,506(4)	3,66(1)	3,473(1)

Die achtfache Koordination der Thalliumionen durch Iod ist mit der in der Hochdruckmodifikation von  $TlI$  [Blackman 1961] vergleichbar. Hier liegen die  $Tl-I$ -Abstände im Bereich von 3,642 (8x) und stimmen gut mit denen in  $Tl_3Bi_2I_9$  überein. Die relativ auffälligen Unterschiede in den Bindungslängen der Iodatome zu den einwertigen Kationen stehen im Zusammenhang mit dem Radius dieser Kationen. Von  $K^+$  (1,38 Å) über  $NH_4^+$  (1,43 Å) zu  $Tl^+$  (1,50 Å) nimmt der Ionenradius kontinuierlich zu. Ebenso werden die  $A-I$ -Bindungen vom  $K_3Bi_2I_9$  zu  $(NH_4)_3Bi_2I_9$  länger.  $Tl$  in  $Tl_3Bi_2I_9$  besitzt trotz größtem Ionenradius die kürzesten  $A-I$ -Bindungen der drei ternären Halogenide. Hier muß zusätzlich noch der Einfluß der höheren Elektronegativität des Thalliums berücksichtigt werden. Innerhalb der  $Bi-I$ -Oktaeder bleiben die bindenden Abstände der ersten und zweiten Koordinationssphäre bei allen drei Verbindungen nahezu konstant. Tabelle 46 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungsabstände und -winkel in  $Tl_3Bi_2I_9$ . Abbildung 107 zeigt die Koordinationspolyeder von  $Bi1$  und  $Tl2$  aus  $Tl_3Bi_2I_9$ . Zum besseren Verständnis wurde im  $Tl2I_8$ -Polyeder das trigonale Prisma hervorgehoben.

**Tabelle 46:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $Tl_3Bi_2I_9$  bei 293 K.

Bi1-I4	2,956(1)	Bi2-I6	2,944(1)		
Bi1-I3	2,961(1)	Bi2-I7	2,949(1)		
Bi1-I8	2,961(1)	Bi2-I1	2,957(1)		
Bi1-I9	3,213(1)	Bi2-I9	3,236(1)		
Bi1-I5	3,253(1)	Bi2-I2	3,273(1)		
Bi1-I5	3,266(1)	Bi2-I2	3,294(1)		
I4-Bi1-I3	90,65(3)	I6-Bi2-I7	95,10(3)		
I6-Bi2-I1	91,79(3)	I4-Bi1-I8	94,22(3)		
I7-Bi2-I1	93,86(3)	I3-Bi1-I8	94,30(3)		
I6-Bi2-I9	92,72(3)	I4-Bi1-I9	93,94(3)		
I7-Bi2-I9	172,14(3)	I3-Bi1-I9	87,58(3)		
I1-Bi2-I9	86,62(3)	I8-Bi1-I9	171,60(3)		
I6-Bi2-I2	95,58(3)	I4-Bi1-I5	91,52(3)		
I7-Bi2-I2	93,43(3)	I3-Bi1-I5	173,64(3)		
I1-Bi2-I2	169,13(3)	I8-Bi1-I5	91,50(3)		
I9-Bi2-I2	85,06(3)	I9-Bi1-I5	86,30(3)		
I6-Bi2-I2	173,72(3)	I4-Bi1-I5	173,23(3)		
I7-Bi2-I2	89,92(3)	I3-Bi1-I5	95,83(3)		
I1-Bi2-I2	91,65(3)	I8-Bi1-I5	87,28(3)		
I9-Bi2-I2	82,23(2)	I9-Bi1-I5	84,38(3)		
I2-Bi2-I2	80,32(2)	I5-Bi1-I5	81,83(2)		
Tl1-I1	3,684(1)	Tl2-I2	3,617(1)	Tl3-I1	3,627(1)
Tl1-I2	3,497(1)	Tl2-I2	3,884(1)	Tl3-I1	3,932(1)
Tl1-I3	3,654(1)	Tl2-I3	3,997(1)	Tl3-I3	3,540(1)
Tl1-I4	3,623(1)	Tl2-I4	3,675(1)	Tl3-I5	3,706(1)
Tl1-I4	3,897(1)	Tl2-I5	3,512(1)	Tl3-I5	3,940(1)
Tl1-I6	3,920(1)	Tl2-I6	3,599(1)	Tl3-I6	3,713(1)
Tl1-I7	3,540(1)	Tl2-I7	3,508(1)	Tl3-I8	3,577(1)
Tl1-I8	3,504(4)	Tl2-I9	3,473(1)	Tl3-I9	3,479(1)

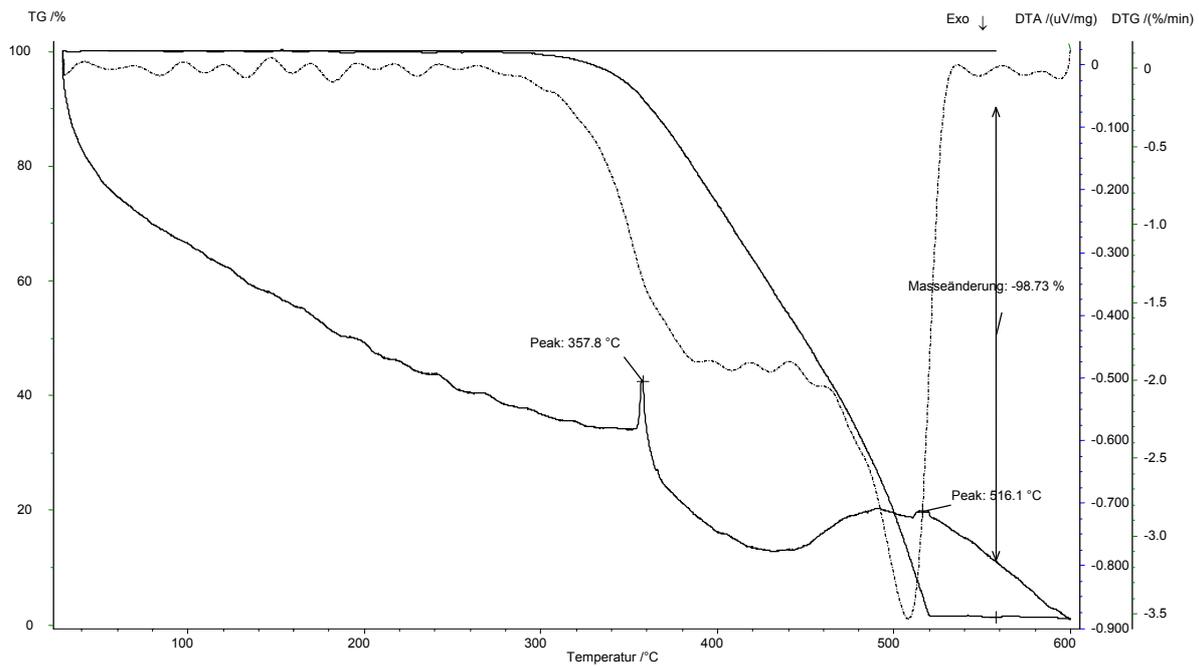


**Abbildung 107:**  $\text{BiI}_6^-$  (links) und  $\text{TI}_2\text{I}_8^-$  (rechts) Polyeder aus  $\text{TI}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .

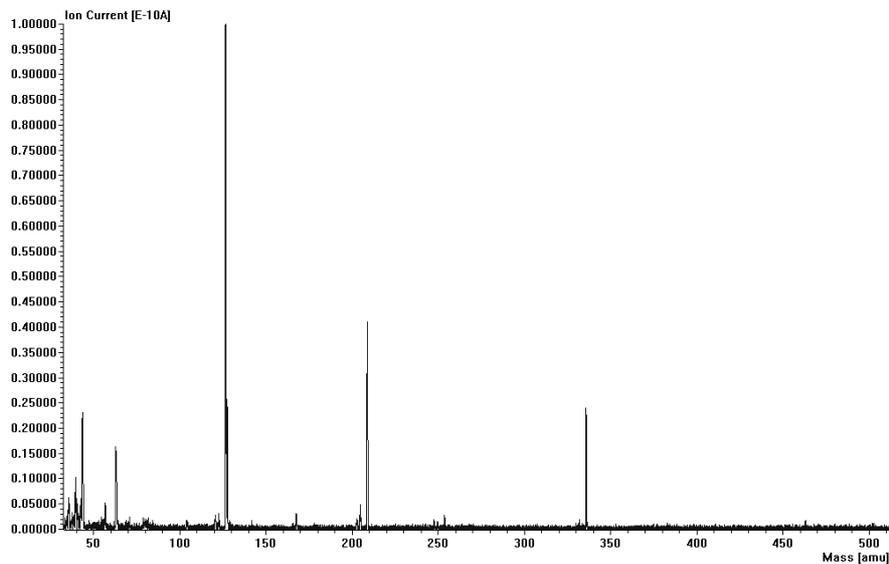
### 3.2.2.5.4 Thermischer Abbau von $\text{TI}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ und Massenspektrometrie

In der DTA von  $\text{TI}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  ist deutlich bei  $357,8\text{ }^\circ\text{C}$  ein endothermer Effekt beobachtbar, vgl. hierzu Abbildung 108. Ein zweites endothermes Ereignis zeichnet sich in Form einer breiten Schulter mit einem Maximum bei  $516\text{ }^\circ\text{C}$  ab. Wiederholtes Aufheizen und Abkühlen zeigen, daß sich die Verbindung bei ca.  $357\text{ }^\circ\text{C}$  peritektisch zersetzt. In der TG kann eine Masseänderung von nahezu 100 % (98,73 %) festgestellt werden. Begleitende DTG-Messungen belegen jedoch, daß zwei Emissionsstufen vorliegen, die im TG-Experiment nicht deutlich abgebildet werden. Der Masseverlust beträgt in der ersten Stufe ca. 30 % (entsprechend der Emission von  $\text{BiI}_3$ ), in der zweiten Stufe 60 % (entsprechend  $\text{TII}$ ).  $\text{TI}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  verdampft dabei nahezu rückstandslos. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden simultan Massenspektren aufgezeichnet. Abbildung 109 zeigt das Massenspektrum von Zyklus 54. Darin erkennt man deutlich bei  $m/z = 209$  und  $m/z = 336$  die Massepeaks von Bi bzw. Bi-I-Fragmenten.  $m/z = 127$  entspricht I-Bruchstücken. Im Vergleich dazu erkennt man in Abbildung 110 (Massenspektrum aus Zyklus 64), daß die Bi- und Bi-I-Peaks kleiner werden. Dafür zeichnet sich jetzt bei  $m/z = 203$  und  $m/z = 205$  der Thallium-Massenpeak ab. Somit kann gefolgert werden, daß in der ersten Stufe  $\text{BiI}_3$  und in der zweiten Stufe  $\text{TII}$  emittiert werden. Die molare Sublimationsenthalpie von  $\text{BiI}_3$  beträgt  $5,0\text{ kcal/mol}$ , die von  $\text{TII}$   $24,8\text{ kcal/mol}$  [Lide 2002]. Diese Literaturwerte stehen im Einklang mit der Beobachtung, daß  $\text{BiI}_3$ , trotz größerer Masse, wieder zuerst emittiert wird.

Vergleicht man die Schmelzpunkte der drei Iodobismutate, so bemerkt man, daß  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  entsprechend der geringsten Molmasse bei ca. 318 °C schmilzt.  $\text{K}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  schmilzt bei 413 °C, und  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  bei 357 °C. Der Unterschied im Schmelzpunkt zwischen der Kalium- und der Thallium-Verbindung kann damit erklärt werden, daß das Kaliumbismutat einen höheren ionischen Anteil gegenüber dem Thalliumbismutat besitzt, bei welchem eher kovalentere Bindungsanteile (Elektronegativitätsunterschiede!) überwiegen.



**Abbildung 108:** DTA-, TG- und DTG-Kurve von  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .



**Abbildung 109:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  von Zyklus 54.

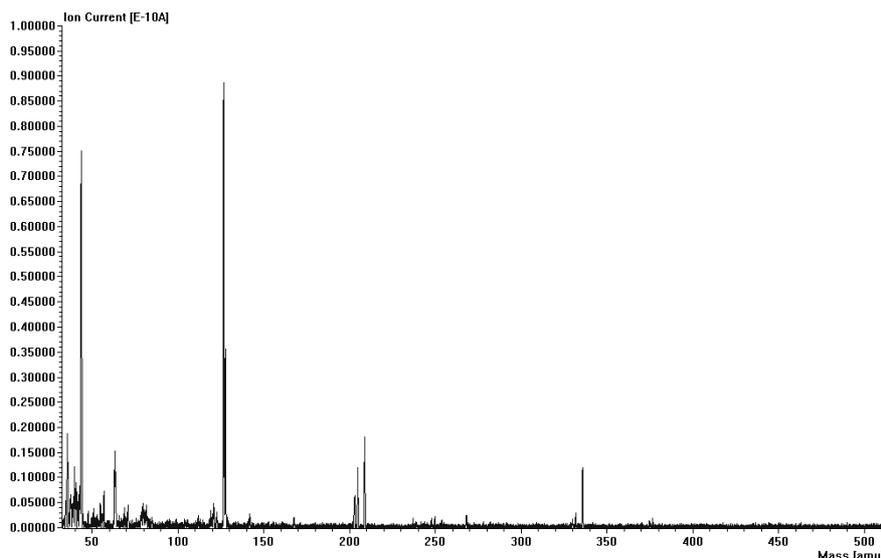


Abbildung 110: Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von  $Tl_3Bi_2I_9$  von Zyklus 64.

### 3.2.2.5.5 Impedanzspektroskopische Untersuchungen an $Tl_3Bi_2I_9$

Die Darstellung der Impedanzplots in der Nyquist-Darstellung zeigt Halbkreise mit Spikes. Daraus kann gefolgert werden, daß  $Tl_3Bi_2I_9$  deutliche  $Tl^+$ -Mobilität aufweist. Aus der Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 111) resultiert eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,52 eV bei typischen Leitfähigkeiten von  $1,69 \cdot 10^{-8}$  S/cm (371 K),  $7,85 \cdot 10^{-8}$  S/cm (420 K) und  $4,74 \cdot 10^{-7}$  S/cm (469 K).

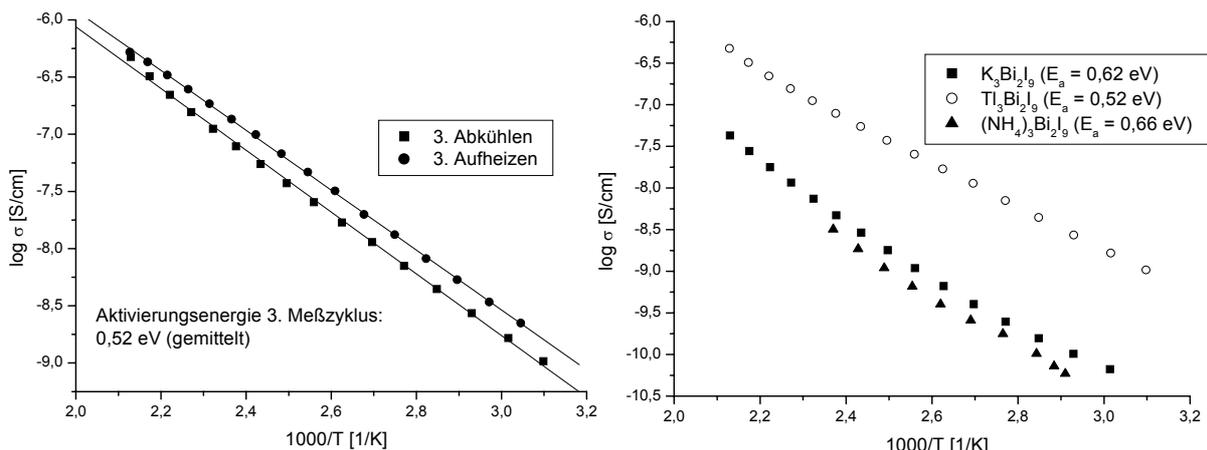
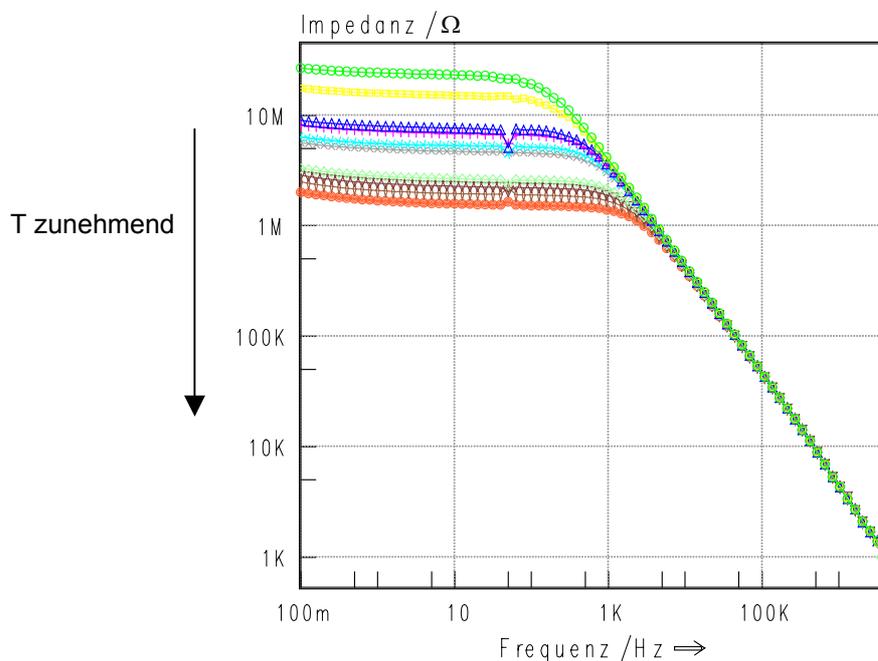


Abbildung 111: Links: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $Tl_3Bi_2I_9$ . Rechts: Vergleich der Leitfähigkeiten von  $A_3Bi_2I_9$  ( $A = K, NH_4^+, Tl$ ).

Abbildung 112 zeigt die Darstellung der Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen in der Bode-Auftragung. Dabei stellt jede Kurve

eine andere Meßtemperatur dar. Man erkennt, daß die Impedanz mit steigender Temperatur abnimmt, d. h. die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Gleichzeitig erkennt man, daß mit zunehmender Frequenz die Impedanz ebenfalls kleiner wird (linearer Ast im Diagramm). Hier befinden wir uns im Dispersionsbereich, d. h., alle Sprünge tragen zur Leitfähigkeit bei, weshalb mit zunehmender Frequenz die Leitfähigkeit steigt. Bei niedrigen Frequenzen befinden wir uns im Gleichstromplateau (horizontaler Abschnitt im Diagramm). Hier ist das durch die Meßfrequenz vorgegebene Zeitfenster so groß, daß man abwartet, ob sich ein Sprung als erfolgreich erweist oder nicht. Es werden nur die erfolgreichen Sprünge detektiert (vgl. hierzu auch das „Sprung-Relaxations-Modell“ im Kapitel 2.2.5.3 dieser Arbeit).



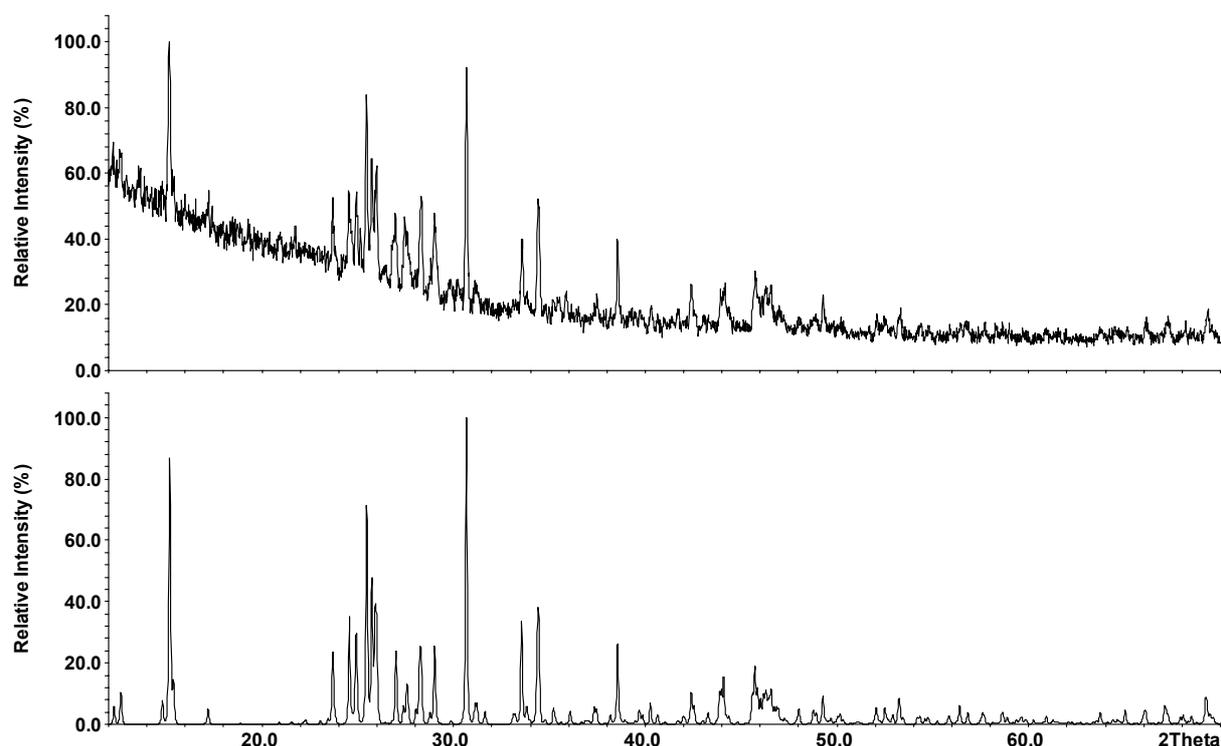
**Abbildung 112:** Typische Verläufe der Impedanz der frequenzabhängigen Leitfähigkeit für die ionenleitende TI-Bi-I-Verbindung in der Bode-Darstellung.

Abbildung 111 zeigt die Leitfähigkeiten aller drei Iodobismutate im Vergleich. Man erkennt, daß die TI-Verbindung die höchste Leitfähigkeit und die kleinste Aktivierungsenergie aufweist. Die Leitfähigkeiten der Kalium- und der Ammonium-Verbindung liegen nahezu im gleichen Bereich und um eine Zehnerpotenz niedriger als das  $\text{TI}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . Die gute Leitfähigkeit der TI-Verbindung läßt sich auf die Größe und die bessere Polarisierbarkeit des  $\text{TI}^+$  zurückführen. Kalium hingegen ist relativ hart. Beim Ammonium-Ion sind wahrscheinlich die Wasserstoff-Atome für eine Bewegung im Kristallgitter hinderlich, weshalb  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  die geringste Leitfähigkeit aufweist.

### 3.2.2.6 $K_3Sb_2I_9$

#### 3.2.2.6.1 Phasenanalyse von $K_3Sb_2I_9$

Abbildung 113 zeigt das gemessene Pulverdiffraktogramm von  $K_3Sb_2I_9$  im Vergleich zu einem auf der Basis von Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $K_3Sb_2I_9$ .



**Abbildung 113:** Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $K_3Sb_2I_9$  (oben) mit einem auf der Basis von Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $K_3Sb_2I_9$  (unten).

Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm stimmen hinsichtlich der Reflexlagen gut überein. Unterschiede in den Reflexintensitäten sind wegen des plättchenförmigen Habitus auf Textur zurückzuführen. Auf Basis eines monoklin primitiven Zellvorschlags konnte das Pulverdiffraktogramm in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit  $a = 14,513(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,985(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,611(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,771(3)^\circ$  und  $V = 2387,4(2) \text{ \AA}^3$  indiziert werden. Die so ermittelten Gitterkonstanten stimmen gut mit den Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse (vgl. Tabelle 57) überein.

### 3.2.2.6.2 Strukturbestimmung

Zur Strukturlösung von orangem  $K_3Sb_2I_9$  wurden direkte Methoden angewandt und mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen verfeinert. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS unter Verwendung von Mo  $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 57 zusammengefaßt.  $K_3Sb_2I_9$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 14,398(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,008(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,629(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,57(3)^\circ$ ,  $V = 2377,6(9) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Die drei kristallographischen Kalium-, zwei Antimon- und neun Iodlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0305$  bzw.  $wR2 = 0,0621$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 5595 symmetrieunabhängige Reflexe und 127 Parameter. Die Lageparameter aller K-, Sb- und I-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 58 und 59. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $K_3Sb_2I_9$  befinden sich im Anhang.

### 3.2.2.6.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

$K_3Sb_2I_9$  kristallisiert isotyp zu  $K_3Bi_2I_9$ ,  $(NH_4)_3Bi_2I_9$  und  $Tl_3Bi_2I_9$ . Eine ausführliche Strukturbeschreibung erfolgte bereits. Hier werden nur die Unterschiede, die die Substitution von Bi durch Sb mit sich bringt, ausführlicher diskutiert.

**Tabelle 57:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $K_3Sb_2I_9$  (293 K).

Summenformel	$K_3Sb_2I_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1502,90
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,02 x 0,04 x 0,14; orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter ( $\text{\AA}$ )	$a = 14,398(3)$ $b = 8,008(2)$ $\beta = 91,57(3)^\circ$ $c = 20,629(4)$
Zellvolumen, Z	$2377,6(9) \text{\AA}^3$ ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	4,199
Meßanordnung	STOE IPDS, $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{\AA}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 182,0$ ; 1,4
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 15 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ ( $\text{MoK}\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	14,46
Anzahl der gemessenen Platten	182
Belichtungszeit/Platte (Min.)	15
Temperatur (K)	293
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,6 \leq 2\theta \leq 55,9$
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 10$ $-27 \leq l \leq 27$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	23481; 0,0429
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5595
Anzahl der Parameter	127
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0305; 0,0621
R/wR (alle Reflexe)	0,0620; 0,0683
Goof	0,827
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	0,964; -0,779

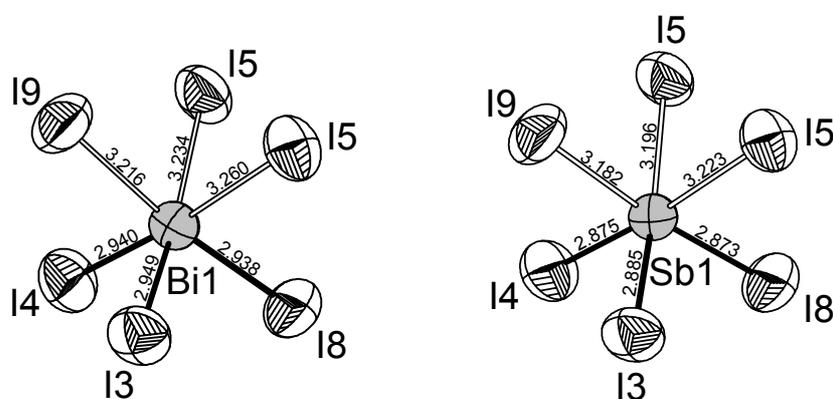
**Tabelle 58:** Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparam. von  $K_3Sb_2I_9$  bei 293 K.

Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
K1	0,1927(2)	0,5253(3)	0,0587(1)	0,075(1)
K2	0,0365(2)	0,9697(3)	0,2216(1)	0,068(1)
K3	0,3542(2)	0,9672(3)	0,8859(1)	0,072(1)
Sb1	0,1672(1)	0,4929(1)	0,8435(1)	0,035(1)
Sb2	0,3355(1)	0,0082(1)	0,1549(1)	0,035(1)
I1	0,4071(1)	0,8131(1)	0,0515(1)	0,050(1)
I2	0,2366(1)	0,6846(1)	0,2138(1)	0,047(1)
I3	0,1318(1)	0,7933(1)	0,9159(1)	0,050(1)
I4	0,9587(1)	0,6965(1)	0,0796(1)	0,050(1)
I5	0,8076(1)	0,8285(1)	0,2462(1)	0,047(1)
I6	0,0699(1)	0,8056(1)	0,3854(1)	0,049(1)
I7	0,1663(1)	0,0859(1)	0,0834(1)	0,056(1)
I8	0,3269(1)	0,4073(1)	0,9233(1)	0,053(1)
I9	0,0083(1)	0,6067(1)	0,7428(1)	0,056(1)

**Tabelle 59:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $K_3Sb_2I_9$  bei 293 K.

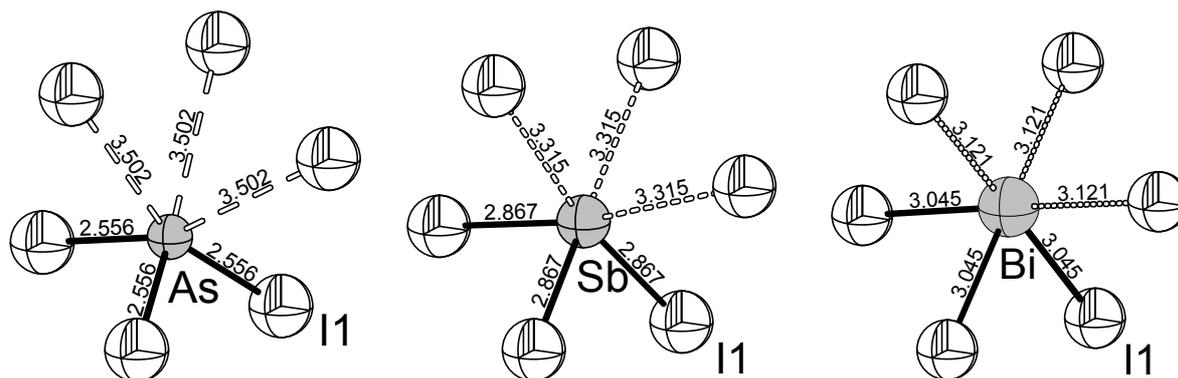
Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
K1	0,090(2)	0,080(2)	0,056(1)	-0,009(1)	0,003(1)	0,003(1)
K2	0,059(1)	0,071(2)	0,075(1)	0,001(1)	0,012(1)	-0,002(1)
K3	0,068(1)	0,080(2)	0,069(1)	0,003(1)	0,006(1)	-0,008(1)
Sb1	0,034(1)	0,038(1)	0,032(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,001(1)
Sb2	0,035(1)	0,038(1)	0,031(1)	0(1)	0,001(1)	-0,002(1)
I1	0,059(1)	0,053(1)	0,040(1)	-0,009(1)	0,009(1)	0,004(1)
I2	0,055(1)	0,044(1)	0,043(1)	0,007(1)	0,008(1)	-0,007(1)
I3	0,056(1)	0,043(1)	0,051(1)	-0,012(1)	0,006(1)	0,003(1)
I4	0,049(1)	0,053(1)	0,048(1)	0,007(1)	0,011(1)	-0,008(1)
I5	0,047(1)	0,046(1)	0,050(1)	-0,011(1)	0,009(1)	0,004(1)
I6	0,055(1)	0,043(1)	0,050(1)	-0,007(1)	0,004(1)	0,010(1)
I7	0,043(1)	0,068(1)	0,055(1)	0,011(1)	-0,014(1)	-0,001(1)
I8	0,043(1)	0,068(1)	0,048(1)	-0,002(1)	-0,012(1)	0,008(1)
I9	0,044(1)	0,067(1)	0,057(1)	-0,011(1)	-0,019(1)	0,009(1)

Die Antimon-Atome werden, wie auch die Bismut-Atome, von jeweils sechs Iodatomen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Es resultieren  $(SbI_6)^{3-}$ -Polyeder. Innerhalb des Sb-Iod-Oktaeders werden drei kürzere (2,873(1) Å – 2,885(1) Å für Sb1 und 2,861(1) Å – 2,881 Å für Sb2) und drei längere (3,182(1) Å – 3,223(1) Å für Sb1 und 3,174(1) Å – 3,212(1) Å für Sb2) Sb-I-Bindungen beobachtet. Man kann somit von einer (3 + 3)-Koordination sprechen. Das freie Elektronenpaar ( $5s^2$ ) am Sb-Atom erstreckt sich räumlich in Richtung der längeren Sb-I-Bindungen. Die Sb-I-Abstände sind, verglichen mit den Bi-I-Abständen in  $K_3Bi_2I_9$ , wegen des kleineren Ionenradius von Sb (0,76 Å) gegenüber Bi (1,17 Å) vor allem in erster Koordination erheblich kürzer: 2,938 Å – 2,948 Å für Bi1 und 2,932 Å – 2,940 Å für Bi2, 3,216 Å – 3,260 Å für Bi1 und 3,223 Å – 3,270 Å für Bi2 (vgl. Abbildung 114).



**Abbildung 114:** Vergleich des  $Bi_6$ -Polyeders aus  $K_3Bi_2I_9$  (links) mit einem  $Sb_6$ -Polyeder aus  $K_3Sb_2I_9$  (rechts). Abstände in Å. Ellipsoide im 90 %-Level.

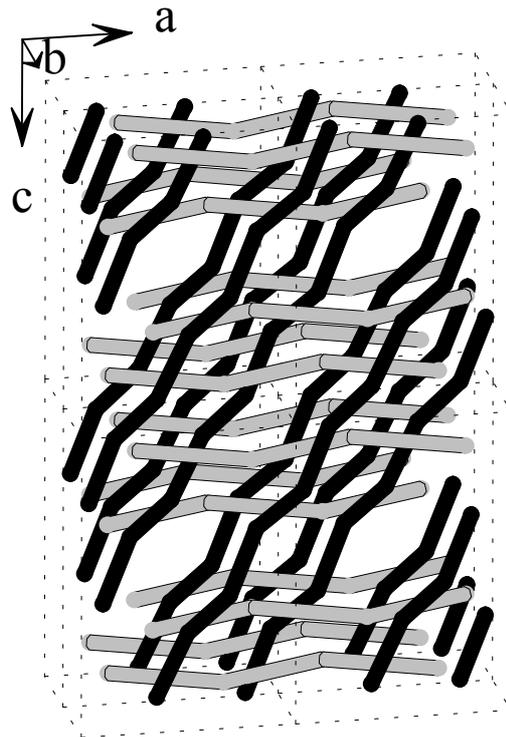
Die Iodide  $Ml_3$  der fünften Hauptgruppe besitzen von Bismut in Richtung der leichteren Homologen einen zunehmend molekulartigen Charakter. Abbildung 115 zeigt die Koordinationspolyeder von  $AsI_3$ ,  $SbI_3$  und  $BiI_3$ . Man erkennt, daß in  $AsI_3$  isolierte trigonal pyramidale  $AsI_3$ -Moleküle mit drei kurzen Bindungen vorliegen. Die Iodatome in der zweiten Koordinationssphäre sind für bindende Wechselwirkungen zum As bereits zu weit entfernt. Von  $SbI_3$  zu  $BiI_3$  werden die Abstände in der ersten Iod-Koordination wegen des Ionenradius von Sb und Bi kontinuierlich länger. Die Abstände der zweiten Iodkoordinationssphäre nehmen von As über Sb zu Bi stetig ab (3,502 Å – 3,315 Å – 3,121 Å), worin sich die Abnahme des Molekülcharakters ausdrückt.



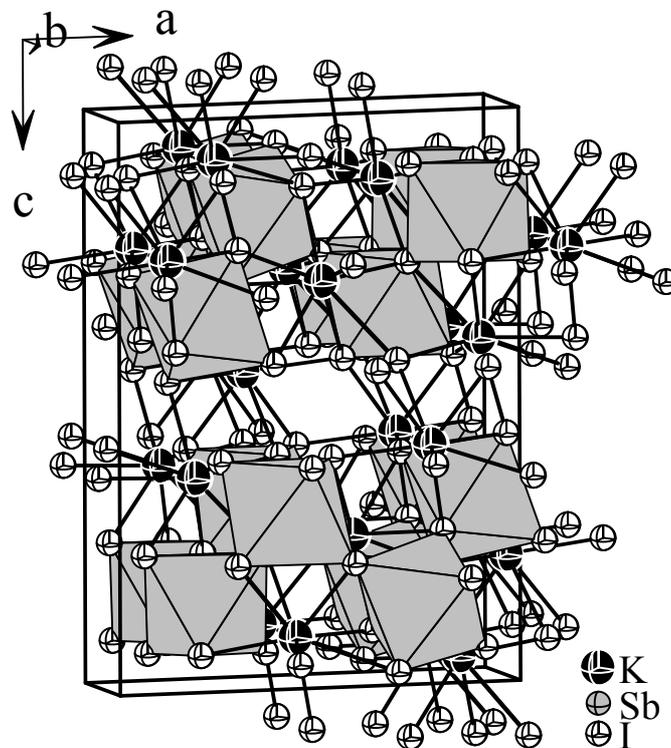
**Abbildung 115:** Vergleich der Koordinationspolyeder von  $AsI_3$  (links),  $SbI_3$  (Mitte) und  $BiI_3$  (rechts) [Trotter 1965] [Trotter 1966]. Abstände in Å.

Bei  $BiI_3$  liegt im Gegensatz zu  $AsI_3$  ein nahezu regelmäßiges  $BiI_6$ -Polyeder mit beinahe identischen Bi-I-Abständen vor. Die in  $SbI_3$  und  $BiI_3$  vorliegenden Bindungsverhältnisse stimmen gut mit den in  $K_3Sb_2I_9$  und  $K_3Bi_2I_9$  beobachteten Abständen überein. Der molekulartige Bindungscharakter bedeutet aber auch, daß die mit diesen Kationen gebildeten ternären Halogenide eine immer geringere Stabilität von Bismut zu Arsen besitzen. Der Schmelzpunkt nimmt von  $BiI_3$  (408 °C) über  $SbI_3$  (170 °C) zu  $AsI_3$  (140 °C) kontinuierlich ab [Holleman 1995]. Ähnlich verhalten sich auch die Schmelzpunkte von  $K_3Sb_2I_9$  und  $K_3Bi_2I_9$  (Näheres hierzu siehe im jeweiligen Kapitel „Thermische Analyse und Massenspektrometrie“ dieser Arbeit!).

K1, K2 und K3 werden jeweils von acht Iodatomen in Form doppelt überkappter trigonaler Prismen koordiniert. Die K-I-Abstände liegen für K1 im Bereich von 3,484(2) Å bis 3,986(3) Å, für K2 im Bereich von 3,533(2) Å bis 4,141(5) Å und für K3 im Bereich von 3,536(3) Å bis 3,986(2) Å. Die hier beobachteten K-I-Abstände stimmen größtenteils mit denen in der Hochdruckmodifikation von KI [Piermarini 1962] ( $8 \times 3,545$  Å) relativ gut überein. Die K1-, K2- und K3-Polyeder sind untereinander über Ecken und Kanten zu „Zick-Zack-Ketten“ verknüpft, die parallel zueinander diagonal in der ac-Ebene verlaufen. In einem Winkel von ca. 125 ° werden diese „Kalium-Stränge“ von einem zu [100] parallel verlaufenden Arrangement von ebenfalls zickzack eckenverknüpften Sb1-Sb2-Oktaeder-Bändern durchdrungen. Diese Beschreibung der Struktur trifft auf alle hier vorgestellten ternären Iodidverbindungen zu. Abbildung 116 zeigt schematisch den Verlauf der Zickzack-Ketten in  $K_3Sb_2I_9$ , und Abbildung 117 gibt einen Überblick über die Gesamtstruktur von  $K_3Sb_2I_9$ . Tabelle 60 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von  $K_3Sb_2I_9$ .



**Abbildung 116:** Schematische Darstellung der „Zick-Zack“-Konnektivitäten in  $K_3Sb_2I_9$ . Schwarze Stränge: K1-K2-K3-Verbindungslinie; graue Stränge: Sb1-Sb2-Verbindungslinie. Die Iodatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



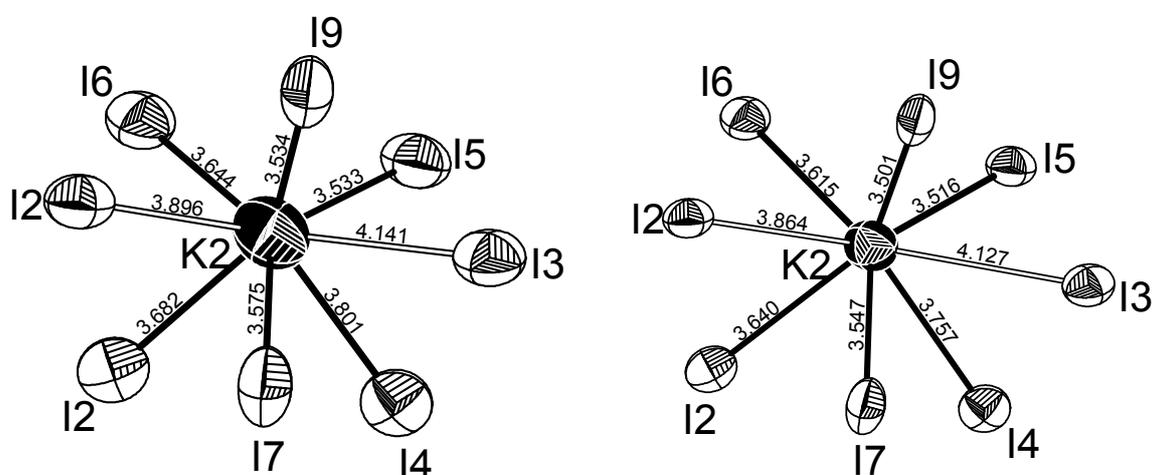
**Abbildung 117:** Überblick über die Gesamtstruktur von  $K_3Sb_2I_9$ .

**Tabelle 60:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $K_3Sb_2I_9$  bei 293 K.

Sb1-I4	2,875(1)	Sb2-I6	2,878(1)		
Sb1-I3	2,885(1)	Sb2-I7	2,881(1)		
Sb1-I8	2,873(1)	Sb2-I1	2,861(1)		
Sb1-I9	3,182(1)	Sb2-I9	3,174(1)		
Sb1-I5	3,196(1)	Sb2-I2 2x	3,212(1)		
Sb1-I5	3,223(1)				
I4-Sb1-I3	91,78(3)	I6-Sb2-I7	94,23(2)		
I4-Sb1-I8	93,72(3)	I6-Sb2-I1	93,04(3)		
I3-Sb1-I8	93,01(3)	I7-Sb2-I1	93,04(3)		
I4-Sb1-I9	93,35(3)	I6-Sb2-I9	92,02(2)		
I3-Sb1-I9	87,98(2)	I7-Sb2-I9	173,46(2)		
I8-Sb1-I9	172,82(3)	I1-Sb2-I9	88,54(3)		
I4-Sb1-I5	88,73(3)	I6-Sb2-I2 2x	174,56(2)		
I3-Sb1-I5	174,74(2)	I1-Sb2-I2 2x	90,79(3)		
I8-Sb1-I5	92,19(3)	I9-Sb2-I2 2x	84,20(2)		
I9-Sb1-I5	86,76(2)	I7-Sb2-I2 2x	89,43(2)		
I4-Sb1-I5	173,69(2)				
I3-Sb1-I5	94,33(3)				
I8-Sb1-I5	87,55(3)				
I9-Sb1-I5	85,29(2)				
I5-Sb1-I5	85,05(2)				
K1-I1	3,859(3)	K2-I2	3,682(2)	K3-I1	3,692(3)
K1-I2	3,484(2)	K2-I2	3,896(3)	K3-I1	4,042(3)
K1-I3	3,730(3)	K2-I3	4,141(5)	K3-I3	3,562(2)
K1-I4	3,674(3)	K2-I4	3,801(3)	K3-I5	3,776(3)
K1-I4	3,963(3)	K2-I5	3,533(2)	K3-I5	3,895(3)
K1-I6	3,986(3)	K2-I6	3,644(3)	K3-I6	3,797(3)
K1-I7	3,578(3)	K2-I7	3,575(2)	K3-I8	3,632(3)
K1-I8	3,567(3)	K2-I9	3,534(3)	K3-I9	3,536(3)

### 3.2.2.6.4 Tieftemperaturuntersuchung an $K_3Sb_2I_9$

Wie bei den bereits vorgestellten ternären Iodo-Bismutaten, so fallen auch beim Kalium-Iodo-Antimonat die relativ hohen Auslenkungsparameter auf. Um zu überprüfen, ob es sich hier ebenfalls um ein temperaturabhängiges Phänomen handelt, wurde eine Tieftemperatur-Einkristallmessung durchgeführt. Die Reflexintensitäten und –lagen wurden bei einer Meßtemperatur von 173 K mit einem Stoe IDPS gesammelt. Tabelle 61 enthält die wichtigsten Meßparameter und kristallographischen Daten der Tieftemperaturmessung. Die Lageparameter aller Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 62 und 63 zusammengefaßt. Tabelle 64 enthält ausgewählte Bindungsabstände und –winkel der 173 K-Messung. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturbestimmung finden sich im Anhang (Ist-File). Da in der Tieftemperatur-DSC keinerlei Phasenumwandlungen detektiert werden konnte, dienten als Startwerte für eine Strukturverfeinerung die Ergebnisse der Raumtemperatur-Messung.  $K_3Sb_2I_9$  kristallisiert sowohl bei 293 K als auch bei 173 K in derselben Raumgruppe. Die Änderung der Gitterkonstanten und Bindungsabstände sind temperaturbedingt und liegen im erwarteten Trend. Nach Extrapolation aller Auslenkungsparameter in Richtung 0 K konnte ebenfalls gezeigt werden, daß diese ein temperaturabhängiges Verhalten zeigen und trendgemäß mit abnehmender Temperatur stetig kleiner werden. Abbildung 118 zeigt das  $K_2I$ -Polyeder bei 293 K und bei 173 K. Man erkennt deutlich kleinere Schwingungsellipsoide und kürzere Bindungsabstände bei der Tieftemperaturmessung.



**Abbildung 118:**  $K_2I_8$ -Koordinationspolyeder von  $K_3Sb_2I_9$  im Vergleich bei 293 K und 173 K. Ellipsoide im 90 %-Level. Abstände in Å.

**Tabelle 61:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $K_3Sb_2I_9$  (173 K).

Summenformel	$K_3Sb_2I_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1502,90
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,03 x 0,03 x 0,11; orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter ( $\text{\AA}$ )	$a = 14,327(1)$ $b = 7,942(1)$ $\beta = 92,877(8)^\circ$ $c = 20,573(1)$
Zellvolumen, Z	$2339,6(2) \text{\AA}^3$ ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	4,267
Meßanordnung	STOE IPDS, $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{\AA}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 360,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 16 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ ( $\text{MoK}\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	14,70
Anzahl der gemessenen Platten	360
Belichtungszeit/Platte (Min.)	8
Temperatur (K)	173
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,8 \leq 2\theta \leq 55,9$
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 10$ $-27 \leq l \leq 27$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	39194; 0,0508
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5456
Anzahl der Parameter	127
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0336; 0,0802
R/wR (alle Reflexe)	0,0445; 0,0833
Goof	0,960
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ )	2,695; -1,883

**Tabelle 62:** Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren von  $K_3Sb_2I_9$  bei 173 K.

Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
K1	0,1941(1)	0,5273(3)	0,0571(1)	0,040(1)
K2	0,0381(1)	0,9676(2)	0,2207(1)	0,036(1)
K3	0,3554(1)	0,9656(3)	0,8848(1)	0,038(1)
Sb1	0,1673(1)	0,4928(1)	0,8435(1)	0,019(1)
Sb2	0,3351(1)	0,0088(1)	0,1547(1)	0,019(1)
I1	0,4062(1)	0,8139(1)	0,0503(1)	0,027(1)
I2	0,2361(1)	0,6819(1)	0,2131(1)	0,025(1)
I3	0,1331(1)	0,7959(1)	0,9163(1)	0,027(1)
I4	0,9603(1)	0,6954(1)	0,0797(1)	0,027(1)
I5	0,8089(1)	0,8306(1)	0,2463(1)	0,025(1)
I6	0,0693(1)	0,8086(1)	0,3846(1)	0,027(1)
I7	0,1649(1)	0,0895(1)	0,0831(1)	0,030(1)
I8	0,3278(1)	0,4032(1)	0,9238(1)	0,029(1)
I9	0,0086(1)	0,6112(1)	0,7422(1)	0,030(1)

**Tabelle 63:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $K_3Sb_2I_9$  bei 173 K.

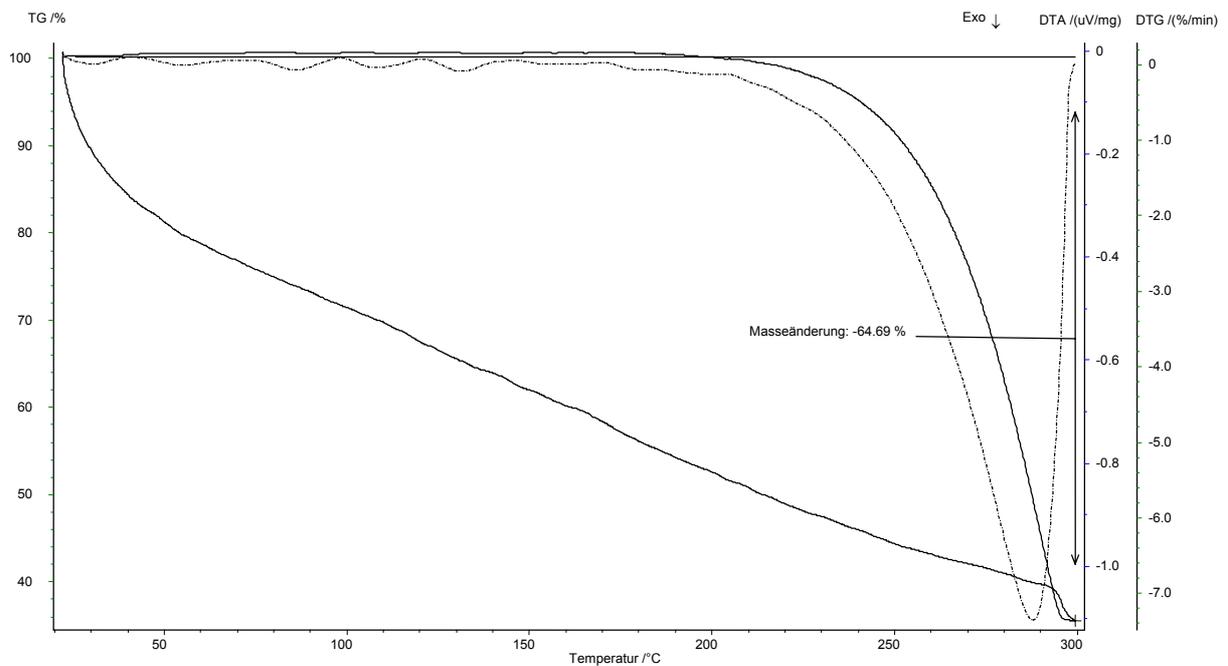
Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
K1	0,049(1)	0,044(1)	0,027(1)	-0,003(1)	0,002(1)	0,001(1)
K2	0,033(1)	0,038(1)	0,036(1)	-0,001(1)	0,005(1)	-0,001(1)
K3	0,039(1)	0,043(1)	0,032(1)	0,001(1)	0,003(1)	-0,004(1)
Sb1	0,021(1)	0,021(1)	0,015(1)	-0,001(1)	0(1)	0(1)
Sb2	0,021(1)	0,021(1)	0,015(1)	0(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
I1	0,034(1)	0,028(1)	0,019(1)	-0,004(1)	0,003(1)	0,003(1)
I2	0,031(1)	0,024(1)	0,021(1)	0,004(1)	0,003(1)	-0,004(1)
I3	0,032(1)	0,024(1)	0,026(1)	-0,006(1)	0,002(1)	0,001(1)
I4	0,028(1)	0,029(1)	0,024(1)	0,004(1)	0,005(1)	-0,004(1)
I5	0,027(1)	0,025(1)	0,024(1)	-0,006(1)	0,004(1)	0,002(1)
I6	0,031(1)	0,024(1)	0,025(1)	-0,004(1)	0,001(1)	0,006(1)
I7	0,025(1)	0,037(1)	0,027(1)	0,006(1)	-0,008(1)	0(1)
I8	0,025(1)	0,037(1)	0,024(1)	-0,001(1)	-0,007(1)	0,005(1)
I9	0,026(1)	0,036(1)	0,028(1)	-0,006(1)	-0,011(1)	0,005(1)

**Tabelle 64:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $K_3Sb_2I_9$  bei 173 K.

Sb1-I4	2,874(1)	Sb2-I6	2,876(1)		
Sb1-I3	2,885(1)	Sb2-I7	2,880(1)		
Sb1-I8	2,877(1)	Sb2-I1	2,861(1)		
Sb1-I9	3,175(1)	Sb2-I9	3,168(1)		
Sb1-I5	3,189(1)	Sb2-I2 2x	3,211(1)		
Sb1-I5	3,216(1)				
I4-Sb1-I3	91,54(2)	I6-Sb2-I7	94,31(2)		
I4-Sb1-I8	93,80(2)	I6-Sb2-I1	93,01(2)		
I3-Sb1-I8	93,13(2)	I7-Sb2-I1	93,04(2)		
I4-Sb1-I9	93,45(2)	I6-Sb2-I9	92,11(2)		
I3-Sb1-I9	87,90(2)	I7-Sb2-I9	173,34(2)		
I8-Sb1-I9	172,65(2)	I1-Sb2-I9	88,39(2)		
I4-Sb1-I5	88,96(2)	I6-Sb2-I2 2x	174,25(2)		
I3-Sb1-I5	174,83(2)	I1-Sb2-I2 2x	90,91(2)		
I8-Sb1-I5	91,98(2)	I9-Sb2-I2 2x	83,80(2)		
I9-Sb1-I5	86,93(2)	I7-Sb2-I2 2x	89,68(2)		
I4-Sb1-I5	173,65(2)				
I3-Sb1-I5	94,59(2)				
I8-Sb1-I5	87,52(2)				
I9-Sb1-I5	86,93(2)				
I5-Sb1-I5	84,79(1)				
K1-I1	3,803(2)	K2-I2	3,640(2)	K3-I1	3,662(2)
K1-I2	3,470(2)	K2-I2	3,864(2)	K3-I1	4,026(2)
K1-I3	3,681(2)	K2-I3	4,127(1)	K3-I3	3,538(2)
K1-I4	3,650(2)	K2-I4	3,757(2)	K3-I5	3,738(2)
K1-I4	3,942(2)	K2-I5	3,516(2)	K3-I5	3,876(2)
K1-I6	3,960(2)	K2-I6	3,615(2)	K3-I6	3,759(2)
K1-I7	3,544(2)	K2-I7	3,547(2)	K3-I8	3,591(2)
K1-I8	3,536(2)	K2-I9	3,501(2)	K3-I9	3,506(2)

### 3.2.2.6.5 Thermischer Abbau von $K_3Sb_2I_9$ und Massenspektrometrie

Abbildung 119 zeigt die DTA-, TG- und DTG-Kurve für  $K_3Sb_2I_9$ . Man erkennt einen einstufigen thermischen Abbau. Die Verbindung emittiert nur  $SbI_3$  ( $\Delta H_{\text{Subl}} = 14,6$  kcal/mol), entsprechend einem Masseverlust von 64,69 %. Zurück bleibt ein farbloses Pulver, das röntgenographisch eindeutig als KI identifiziert werden konnte.



**Abbildung 119:** DTA-, TG- und DTG-Kurve von  $K_3Sb_2I_9$ .

DTA-Messungen bis 500 °C zeigen, daß sich  $K_3Sb_2I_9$  peritektisch bei 376 °C zersetzt. Abbildung 120 zeigt den gesamten Analog-Massen-Scan.

**Abbildung 120:**  
Analog-Scan von  
 $K_3Sb_2I_9$  ( $m/z > 33$ ).

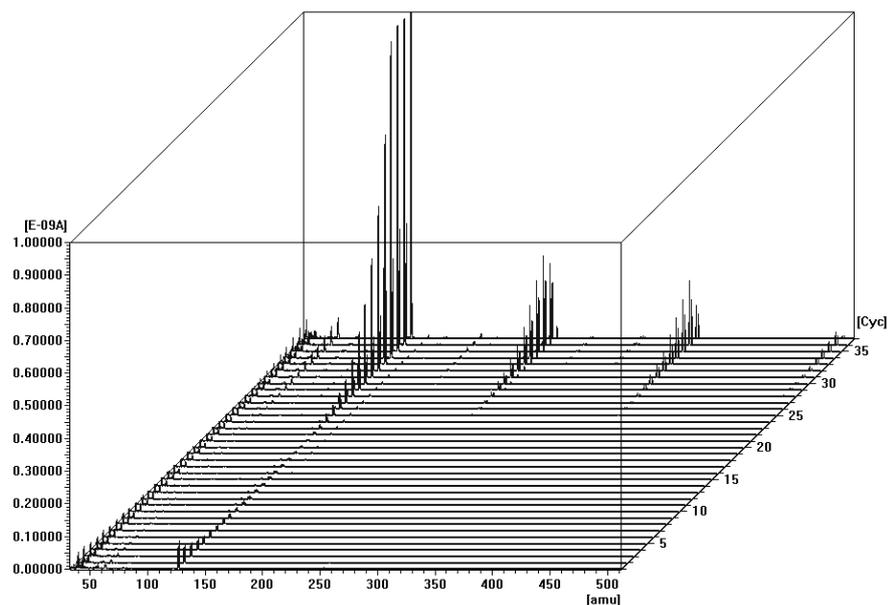
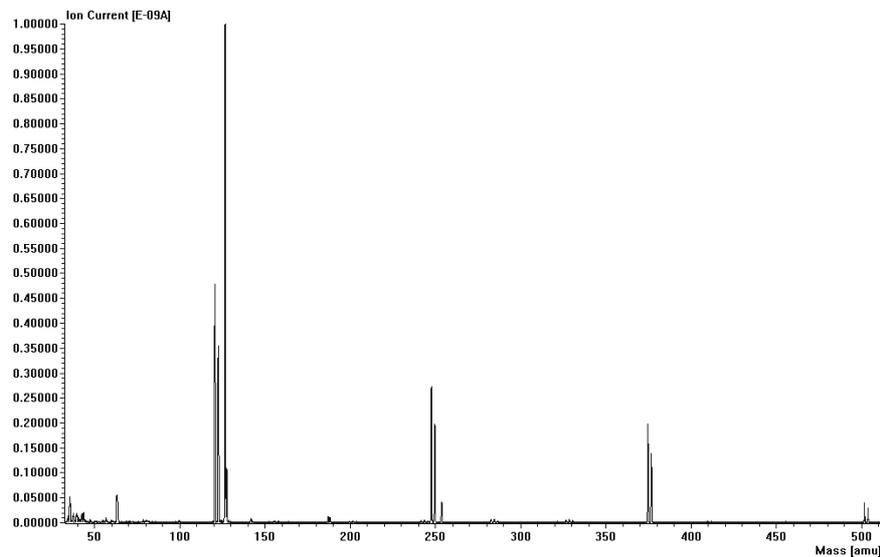


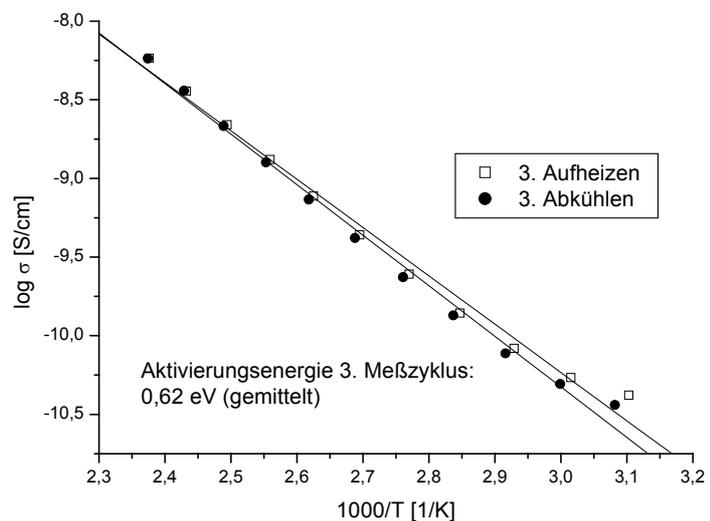
Abbildung 121 zeigt das simultan aufgezeichnete Massenspektrum von Zyklus 37 von  $K_3Sb_2I_9$ . Bei  $m/z = 121, 123, 258, 250, 375, 377, 502$  und  $504$  können Sb bzw. Sb-I-Fragmente beobachtet werden.  $M/z = 127$  repräsentiert den Iod-Massenpeak. Kalium konnte über die gesamte Meßdauer nur in minimalen Mengen detektiert werden.



**Abbildung 121:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von Zyklus 37 von  $K_3Sb_2I_9$ .

### 3.2.2.6.6 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $K_3Sb_2I_9$

$K_3Sb_2I_9$  zeigt ein rein elektronisches Leitungsverhalten; die Impedanzplots in der Nyquist-Auftragung sind Halbkreise. Aus der Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 122) resultiert eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,62 eV.



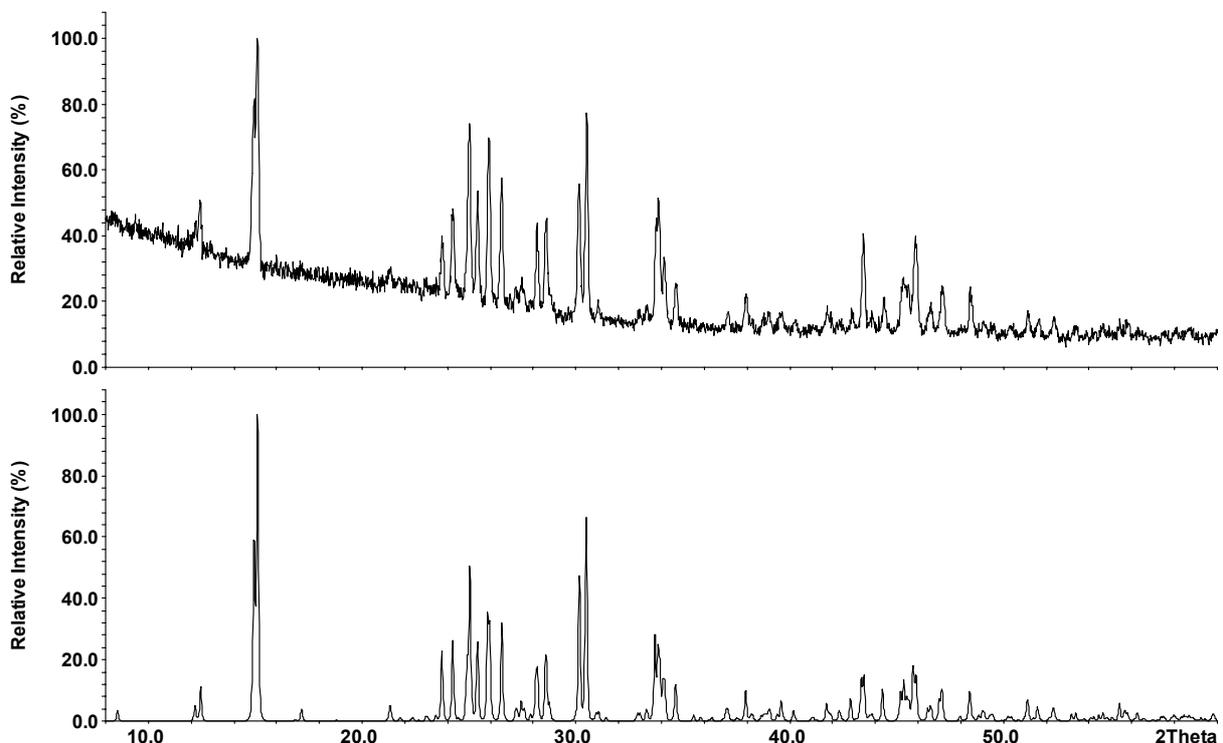
**Abbildung 122:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $K_3Sb_2I_9$ .

Die typischen Leitfähigkeiten liegen bei  $7,72 \cdot 10^{-10}$  S/cm (371 K),  $2,19 \cdot 10^{-9}$  S/cm (401 K) und  $5,80 \cdot 10^{-9}$  S/cm (470 K).  $K_3Sb_2I_9$  ist ein (schlechter) Halbleiter.

### 3.2.2.7 $(NH_4)_3Sb_2I_9$

#### 3.2.2.7.1 Phasenanalyse von $(NH_4)_3Sb_2I_9$

Eine Pulverprobe von  $(NH_4)_3Sb_2I_9$  wurde einer pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse unterzogen. Abbildung 123 zeigt eine Gegenüberstellung zwischen dem gemessenen Diffraktogramm und einem auf der Basis von Einkristallstrukturdaten berechnetem Diffraktogramm von  $(NH_4)_3Sb_2I_9$ . Man erkennt hinsichtlich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Diffraktogrammen. Die Unterschiede in den Reflexintensitäten sind wegen der plättchenförmigen Gestalt der Kristallite auf Textur zurückzuführen.



**Abbildung 123:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $(NH_4)_3Sb_2I_9$  (**oben**) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $(NH_4)_3Sb_2I_9$  (**unten**). Man erkennt gute Übereinstimmung bei den Reflexlagen zwischen Theorie und Messung. Intensitätsunterschiede sind texturbedingt.

Das Diffraktogramm konnte auf der Basis eines monoklinen Zellvorschlages vollständig indiziert werden. Die Gitterkonstanten lauten:  $a = 14,432(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,260(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,587(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,47(4)^\circ$ ,  $V = 2454,1(3) \text{ \AA}^3$ .

### 3.2.2.7.2 Strukturbestimmung

$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 14,516(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,151(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,649(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,33(1)^\circ$ ,  $V = 2443,0(4) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS unter Verwendung von Mo  $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 65 zusammengefaßt.

Direkte Methoden wurden zur Strukturlösung angewandt und lieferten die Positionen für die schweren Atome Iod und Antimon. Die Stickstoffatome wurden mittels Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die Lagen der Wasserstoffatome konnte röntgenographisch nicht bestimmt werden. Die drei kristallographischen Stickstoff-, zwei Antimon- und neuen Iodlagen sind jeweils voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0527$  bzw.  $wR2 = 0,1167$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 6327 symmetrieunabhängige Reflexe und 127 Parameter. Die Lageparameter aller N-, Bi- und I-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 66 und 67. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (lst-File) von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  befinden sich im Anhang.

### 3.2.2.7.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Auch  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  kristallisiert isotyp zu den bereits vorgestellten ternären Halogeniden. Die dreiwertigen Antimon-Kationen werden jeweils verzerrt oktaedrisch von Iod in einer (3 + 3)-Koordination umgeben. Für Sb1 liegen drei kürzeren Sb-I-Abstände im Bereich von  $2,866(2) \text{ \AA} - 2,882(2) \text{ \AA}$  und für Sb2 im Bereich von  $2,856(2) \text{ \AA} - 2,876(2) \text{ \AA}$ .

**Tabelle 65:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (293 K).

Summenformel	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1439,73
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,05 x 0,05 x 0,16; orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Gitterparameter (Å)	a = 14,516(1) b = 8,151(1) $\beta$ = 90,33(1) ° c = 20,649(2)
Zellvolumen, Z	2443,0(4) Å <sup>3</sup> ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,914
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda$ = 0,71073 Å, Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich (°), $\Delta\varphi$ (°)	0,0 ≤ $\varphi$ ≤ 123,0; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 13 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	13,57
Anzahl der gemessenen Platten	123
Belichtungszeit/Platte (Min.)	8
Temperatur (K)	293
2 $\theta$ -Bereich (°)	5,6 ≤ 2 $\theta$ ≤ 57,9
hkl-Bereich	-19 ≤ h ≤ 19 -10 ≤ k ≤ 11 -25 ≤ l ≤ 28
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	15337; 0,0942
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6327
Anzahl der Parameter	127
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0527; 0,1167
R/wR (alle Reflexe)	0,1497; 0,1401*
Goof	0,711
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	1,885; -1,344

\* Die rel. hohen R-Werte sind auf die Kristallqualität zurückzuführen!

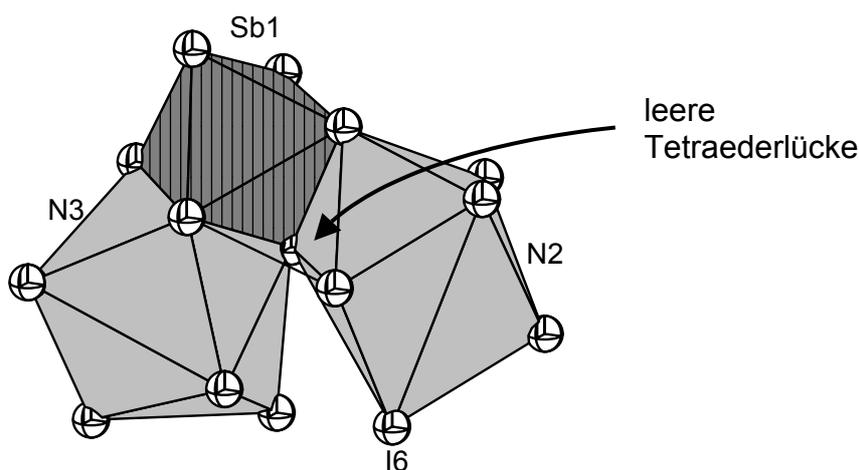
**Tabelle 67:** Ortsparameter u. isotrope Auslenkungsparam. von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (293 K).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$
N1	0,184(2)	0,523(3)	0,064(1)	0,085(6)
N2	0,031(1)	0,980(3)	0,226(1)	0,086(7)
N3	0,348(1)	0,969(3)	0,891(1)	0,090(7)
Sb1	0,1666(1)	0,4917(2)	0,8445(1)	0,040(1)
Sb2	0,3369(1)	0,0079(2)	0,1541(1)	0,039(1)
I1	0,4149(1)	0,8054(2)	0,0558(1)	0,059(1)
I2	0,2423(1)	0,6947(2)	0,2194(1)	0,057(1)
I3	0,1222(1)	0,7860(2)	0,9151(1)	0,059(1)
I4	0,9522(1)	0,7060(2)	0,0767(1)	0,057(1)
I5	0,7996(1)	0,8217(2)	0,2447(1)	0,058(1)
I6	0,0731(1)	0,8008(2)	0,3905(1)	0,058(1)
I7	0,1722(1)	0,0654(2)	0,0796(1)	0,066(1)
I8	0,3273(1)	0,4256(2)	0,9215(1)	0,064(1)
I9	0,0040(1)	0,5815(2)	0,7470(1)	0,069(1)

**Tabelle 68:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  bei 293 K.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N1	0,10(1)	0,09(2)	0,06(1)	-0,02(1)	-0,02(1)	0,02(1)
N2	0,026(7)	0,11(2)	0,12(2)	-0,01(2)	0,012(8)	-0,002(9)
N3	0,07(1)	0,09(2)	0,12(2)	0,04(1)	-0,02(1)	0(1)
Sb1	0,037(1)	0,046(1)	0,036(1)	-0,001(1)	0,001(1)	-0,002(1)
Sb2	0,038(1)	0,046(1)	0,034(1)	0(1)	0(1)	-0,002(1)
I1	0,070(1)	0,060(1)	0,048(1)	-0,011(1)	0,010(1)	0,006(1)
I2	0,064(1)	0,052(1)	0,054(1)	0,010(1)	0,011(1)	-0,010(1)
I3	0,065(1)	0,053(1)	0,059(1)	-0,014(1)	0,009(1)	0,003(1)
I4	0,056(1)	0,061(1)	0,053(1)	0,010(1)	0,012(1)	-0,010(1)
I5	0,053(1)	0,057(1)	0,063(1)	-0,014(1)	0,012(1)	0,005(1)
I6	0,063(1)	0,051(1)	0,058(1)	-0,009(1)	0,007(1)	0,011(1)
I7	0,051(1)	0,082(1)	0,063(1)	0,009(1)	-0,021(1)	-0,02(1)
I8	0,048(1)	0,084(1)	0,059(1)	0(1)	-0,018(1)	0,006(1)
I9	0,051(1)	0,085(1)	0,071(1)	-0,012(1)	-0,026(1)	0,011(1)

Die drei längeren Abstände von Sb zu den Iodatomen in der zweiten Koordinationssphäre betragen für Sb1 3,179(2) Å – 3,214(2) Å und für Sb2 3,168(2) Å – 3,200(2) Å. Im Vergleich hierzu liegen die drei kürzeren Abstände in  $\text{SbI}_3$  [Trotter 1966] bei 2,867 Å und die drei längeren bei 3,315 Å. Die Sb1- und Sb2-Oktaeder werden untereinander über Ecken zu zweidimensional unendlichen Oktaederdoppelschichten verknüpft. Die Stickstoffatome bilden jeweils mit acht Iodatomen doppelt überkappte trigonale Prismen. Die N-I-Abstände liegen für N1 im Bereich von 3,59(2) Å – 4,07(3) Å, für N2 im Bereich von 3,62(2) Å – 4,13(2) Å und für N3 im Bereich von 3,63(2) Å – 4,05(2) Å. Die Stickstoff-Iod-Polyeder sind untereinander über Ecken und Kanten zu einem dreidimensionalen Netz verknüpft. Abbildung 124 zeigt zwei eckenverknüpfte  $\text{NI}_8$ -Polyeder. Das  $\text{SbI}_6$ -Oktaeder ist dabei mit  $\text{N3I}_8$  flächen- und mit  $\text{N2I}_8$  kantenverknüpft. Die Iodatome der beiden  $\text{NH}_4$ -Polyeder bilden dabei eine leere Tetraederlücke.



**Abbildung 124:** Strukturdetail aus  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Dargestellt sind zwei  $\text{NI}_8$ -Polyeder, die untereinander eckenverknüpft sind und eine leere Tetraederlücke bilden. Das  $\text{N2I}_8$ -Polyeder befindet sich in einem Ring aus sechs eckenverknüpften  $\text{SbI}_6$ -Oktaedern.

Tabelle 69 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und –winkel in  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

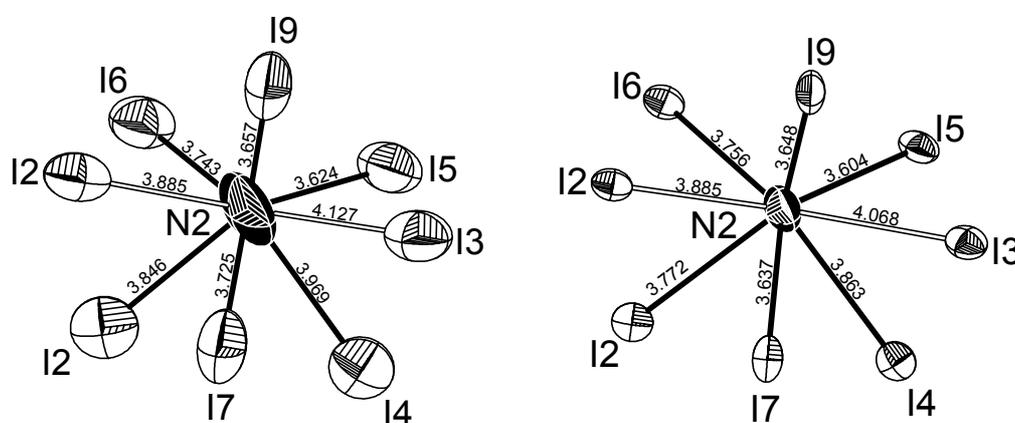
**Tabelle 69:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  bei 293 K.

Sb1-I4	2,872(2)	Sb2-I6	2,876(2)		
Sb1-I3	2,882(2)	Sb2-I7	2,875(2)		
Sb1-I8	2,866(2)	Sb2-I1	2,856(2)		
Sb1-I9	3,179(2)	Sb2-I9	3,168(2)		
Sb1-I5	3,214(2)	Sb2-I2 2x	3,200(2)		
Sb1-I5	3,189(2)				
I4-Sb1-I3	92,49(6)	I6-Sb2-I7	94,06(6)		
I4-Sb1-I8	94,01(6)	I6-Sb2-I1	93,96(6)		
I3-Sb1-I8	93,42(6)	I7-Sb2-I1	92,59(6)		
I4-Sb1-I9	92,40(6)	I6-Sb2-I9	92,15(5)		
I3-Sb1-I9	87,77(5)	I7-Sb2-I9	173,27(7)		
I8-Sb1-I9	173,42(8)	I1-Sb2-I9	89,58(6)		
I4-Sb1-I5	88,45(6)	I6-Sb2-I2	173,81(6)		
I3-Sb1-I5	173,98(6)	I1-Sb2-I2	90,63(5)		
I8-Sb1-I5	92,44(5)	I9-Sb2-I2	83,72(5)		
I9-Sb1-I5	86,25(5)	I7-Sb2-I2	89,88(5)		
I4-Sb1-I5	173,42(7)				
I3-Sb1-I5	93,85(6)				
I8-Sb1-I5	87,38(5)				
I9-Sb1-I5	86,09(6)				
I5-Sb1-I5	85,06(3)				
N1-I1	4,07(3)	N2-I2	3,85(2)	N3-I1	3,77(2)
N1-I2	3,59(2)	N2-I2	3,86(2)	N3-I1	4,05(2)
N1-I3	3,86(2)	N2-I3	4,13(2)	N3-I3	3,63(2)
N1-I4	3,69(2)	N2-I4	3,97(2)	N3-I5	3,90(3)
N1-I4	3,97(2)	N2-I5	3,62(2)	N3-I5	3,91(2)
N1-I6	4,07(2)	N2-I6	3,74(3)	N3-I6	3,94(2)
N1-I7	3,74(3)	N2-I7	3,72(2)	N3-I8	3,79(2)
N1-I8	3,70(3)	N2-I9	3,66(2)	N3-I9	3,70(3)

### 3.2.2.7.4 Tieftemperaturuntersuchung an $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

Da auch bei dieser Verbindung besonders hohe Auslenkungsparameter, v. a. bei den Stickstoffatomen und den damit verbundenen Iodatomen, auffallen, wurde eine Tieftemperatur-Einkristall-Messung durchgeführt. Die Reflexintensitäten und –lagen wurden bei einer Meßtemperatur von 120 K mit einem Stoe IPDS gesammelt. Tabelle 70 faßt die wichtigsten Meßparameter und kristallographischen Daten der Tieftemperaturmessung zusammen. Die Lageparameter aller Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 71 und 72 zusammengefaßt. Tabelle 73 enthält ausgewählte Bindungsabstände und –winkel der 120 K-Messung. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturbestimmung finden sich im Anhang (Ist-File). Als Startwerte für eine Verfeinerung der Tieftemperaturmessung dienen die Lageparameter und die Raumgruppe der 293 K-Messung.  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  kristallisiert bei 293 K und bei 120 K isostrukturell in der Raumgruppe  $P 2_1/n$ . Es konnte gezeigt werden, daß die anisotropen Auslenkungsparameter mit Abnahme der Meßtemperatur immer kleiner werden und nach Extrapolation in Richtung 0 K gegen 0 streben. Der unten angeführte Überblick über die Auslenkungsparameter (in  $\text{Å}^2$ ) in des N2-Atoms verdeutlicht diesen Trend im direkten Vergleich. Abbildung 125 gibt die Zahlenwerte graphisch wieder.

N2	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
293 K	0,026(7)	0,11(2)	0,12(2)	-0,01(2)	0,012(8)	-0,002(9)
120 K	0,019(4)	0,042(6)	0,033(5)	0,005(4)	0,001(4)	0,001(4)



**Abbildung 125:**  $\text{N}_2\text{I}_8$ -Polyeder von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  bei 293 K (links) und bei 120 K (rechts). Bindungslängen in Å. Ellipsoide im 90 %-Level.

**Tabelle 70:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (120 K).

Summenformel	$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1439,73
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,09 x 0,08 x 0,11; orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P $2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter (Å)	a = 14,404(1) b = 8,084(1) $\beta = 90,570(8)^\circ$ c = 20,565(2)
Zellvolumen, Z	2394,4(3) Å <sup>3</sup> ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3,994
Meßanordnung	STOE IPDS, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0,71073$ Å, Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 241,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 13 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	13,84
Anzahl der gemessenen Platten	241
Belichtungszeit/Platte (Min.)	8
Temperatur (K)	120
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,7 \leq 2\theta \leq 58,1$
hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-10 \leq k \leq 11$ $-28 \leq l \leq 28$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	29825; 0,0956
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6371
Anzahl der Parameter	127
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0415; 0,956
R/wR (alle Reflexe)	0,0737; 0,1031
Goof	0,877
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	2,091; -1,524

**Tabelle 71:** Ortsparameter u. isotrope Auslenkungsparam. von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (120 K).

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$
N1	0,1882(7)	0,520(1)	0,0620(5)	0,0034(2)
N2	0,0328(6)	0,976(1)	0,2218(5)	0,0031(2)
N3	0,3513(6)	0,970(1)	0,8896(5)	0,0030(2)
Sb1	0,1666(1)	0,4918(1)	0,8445(1)	0,0014(1)
Sb2	0,3365(1)	0,0092(1)	0,1535(1)	0,0014(1)
I1	0,4141(1)	0,8068(1)	0,0542(1)	0,0021(1)
I2	0,2415(1)	0,6938(1)	0,2189(1)	0,0019(1)
I3	0,1233(1)	0,7891(1)	0,9157(1)	0,0021(1)
I4	0,9539(1)	0,7045(1)	0,0767(1)	0,0020(1)
I5	0,8005(1)	0,8218(1)	0,2446(1)	0,0020(1)
I6	0,0721(1)	0,8042(1)	0,3896(1)	0,0020(1)
I7	0,1699(1)	0,0695(1)	0,0789(1)	0,0023(1)
I8	0,3291(1)	0,4226(1)	0,9218(1)	0,0023(1)
I9	0,0044(1)	0,5856(1)	0,7463(1)	0,0025(1)

**Tabelle 72:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  bei 120 K.

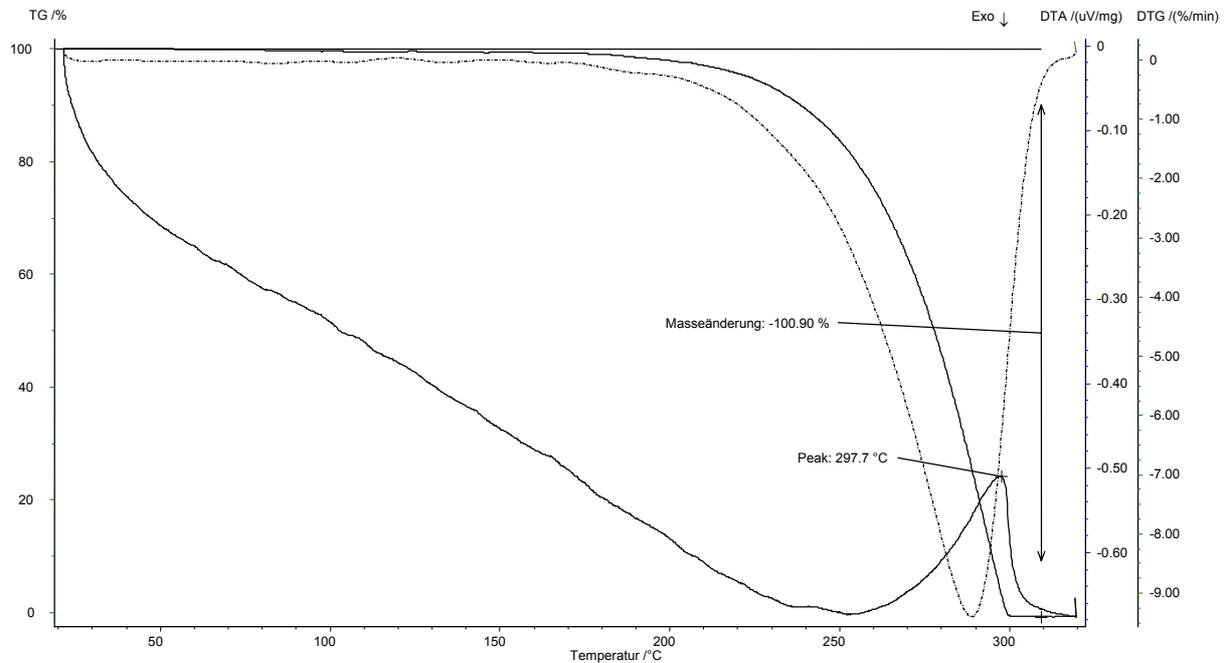
Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N1	0,030(5)	0,032(6)	0,039(6)	-0,005(5)	-0,008(4)	0,004(4)
N2	0,019(4)	0,042(6)	0,033(5)	0,005(4)	0,001(4)	0,002(4)
N3	0,027(4)	0,034(6)	0,030(5)	0,007(4)	-0,003(4)	-0,004(4)
Sb1	0,012(1)	0,014(1)	0,015(1)	0(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
Sb2	0,013(1)	0,014(1)	0,014(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	-0,001(1)
I1	0,024(1)	0,019(1)	0,019(1)	-0,004(1)	0,003(1)	0,003(1)
I2	0,022(1)	0,016(1)	0,021(1)	0,003(1)	0,003(1)	-0,003(1)
I3	0,022(1)	0,016(1)	0,023(1)	-0,005(1)	0,003(1)	0,001(1)
I4	0,019(1)	0,019(1)	0,021(1)	0,004(1)	0,004(1)	-0,003(1)
I5	0,018(1)	0,018(1)	0,025(1)	-0,006(1)	0,004(1)	0,002(1)
I6	0,022(1)	0,015(1)	0,023(1)	-0,003(1)	0,002(1)	0,004(1)
I7	0,018(1)	0,027(1)	0,025(1)	0,003(1)	-0,008(1)	0(1)
I8	0,017(1)	0,028(1)	0,024(1)	0(1)	-0,007(1)	0,002(1)
I9	0,018(1)	0,029(1)	0,028(1)	-0,005(1)	-0,010(1)	0,005(1)

**Tabelle 73:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  bei 120 K.

Sb1-I4	2,866(1)	Sb2-I6	2,868(1)		
Sb1-I3	2,886(1)	Sb2-I7	2,877(1)		
Sb1-I8	2,871(1)	Sb2-I1	2,854(1)		
Sb1-I9	3,165(1)	Sb2-I9	3,161(1)		
Sb1-I5	3,207(1)	Sb2-I2	3,230(1)		
Sb1-I5	3,167(1)	Sb2-I2	3,198(1)		
I4-Sb1-I3	92,49(6)	I6-Sb2-I7	94,44(3)		
I4-Sb1-I8	94,01(6)	I6-Sb2-I1	94,09(3)		
I3-Sb1-I8	93,42(6)	I7-Sb2-I1	92,65(3)		
I4-Sb1-I9	92,40(6)	I6-Sb2-I9	92,16(2)		
I3-Sb1-I9	87,77(5)	I7-Sb2-I9	172,92(3)		
I8-Sb1-I9	173,42(8)	I1-Sb2-I9	89,45(3)		
I4-Sb1-I5	88,45(6)	I6-Sb2-I2	173,08(3)		
I3-Sb1-I5	173,98(6)	I1-Sb2-I2	90,93(2)		
I8-Sb1-I5	92,44(5)	I9-Sb2-I2	83,14(2)		
I9-Sb1-I5	86,25(5)	I7-Sb2-I2	90,06(2)		
I4-Sb1-I5	173,42(7)				
I3-Sb1-I5	93,85(6)				
I8-Sb1-I5	87,38(5)				
I9-Sb1-I5	86,09(6)				
I5-Sb1-I5	85,06(3)				
N1-I1	4,00(1)	N2-I2	3,77(1)	N3-I1	3,73(1)
N1-I2	3,60(1)	N2-I2	3,89(1)	N3-I1	3,99(1)
N1-I3	3,82(1)	N2-I3	4,07(1)	N3-I3	3,64(1)
N1-I4	3,71(1)	N2-I4	3,86(1)	N3-I5	3,87(1)
N1-I4	3,94(1)	N2-I5	3,60(1)	N3-I5	3,89(1)
N1-I6	3,99(1)	N2-I6	3,76(1)	N3-I6	3,88(1)
N1-I7	3,67(1)	N2-I7	3,64(1)	N3-I8	3,73(1)
N1-I8	3,63(1)	N2-I9	3,65(1)	N3-I9	3,62(1)

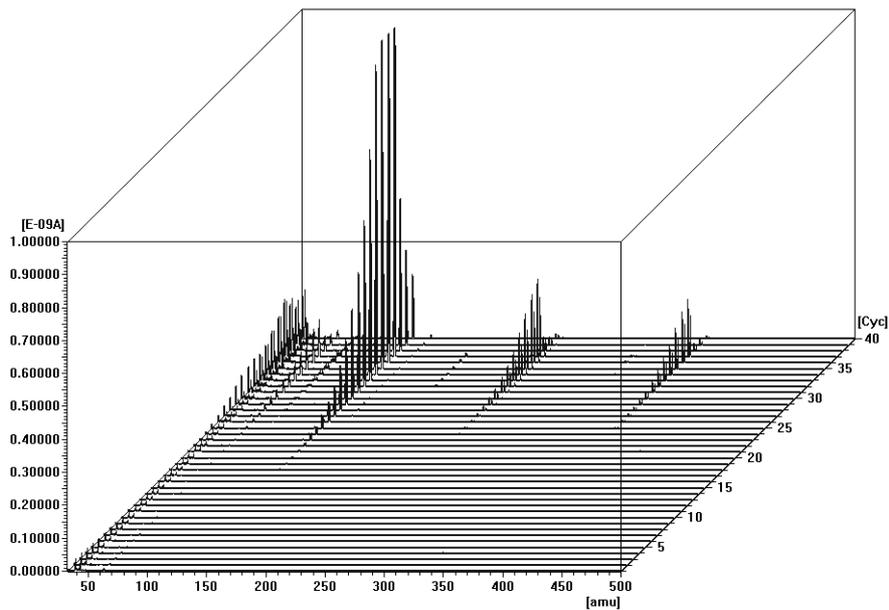
### 3.2.2.7.5 Thermischer Abbau von $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ und Massenspektrometrie

Abbildung 126 zeigt die DTA-, TG- und DTG-Kurve für  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ . Man kann erkennen, daß die Verbindung ohne Zersetzung vollständig sublimierbar ist.

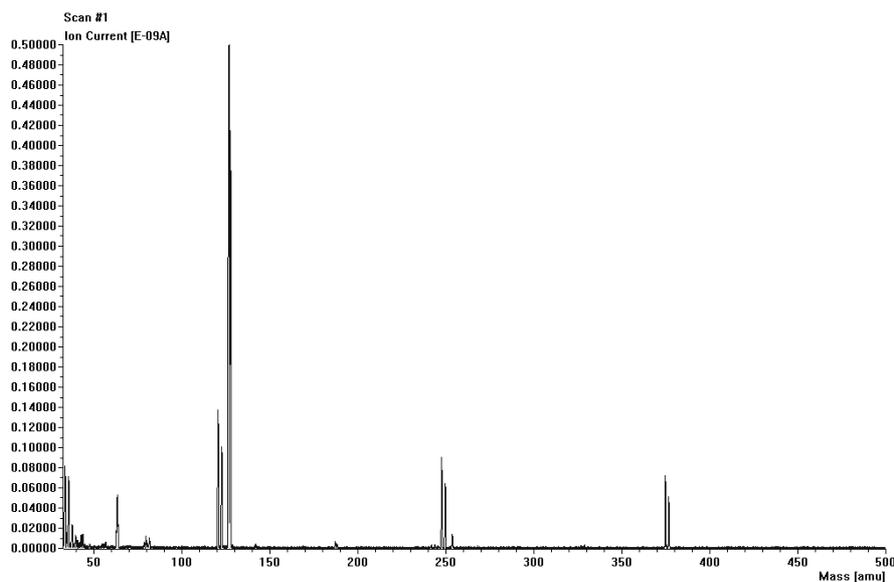


**Abbildung 126:** DTA-, TG- und DTG-Kurve von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

Die Masseänderung beträgt 100 %. Im DTA-Experiment zeigt das Antimonat nach wiederholtem Aufheizen und Abkühlen ein kongruentes Schmelzverhalten. Der ermittelte Schmelzpunkt liegt bei 298 °C (endothermer Effekt in der DTA-Kurve). Abbildung 127 stellt den Analog-Massen-Scan ( $m/z > 33$ ) über die gesamte Meßdauer dar. Dabei deutet sich ab Zyklus 23 die Entstehung mehrerer Massepeaks an, die im 35. Zyklus in Maxima gipfeln. Abbildung 128 zeigt das Massenspektrum von Zyklus 33, dem Maximum in der Massenscankurve. Dabei können folgende Massen detektiert und eindeutig den aufgeführten Bruchstücken zugeordnet werden:  $M/z = 121, 123$  (Sb);  $m/z = 248, 250, 375, 377, 502, 504$  (Sb-I-Fragmente);  $m/z = 127, 254$  (I-Fragmente bzw.  $\text{I}_2$ );  $m/z = 14, 16, 17, 18$  (N bzw. N-H-Fragmente).



**Abbildung 127:** Analog-Scan ( $m/z > 33$ ) von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

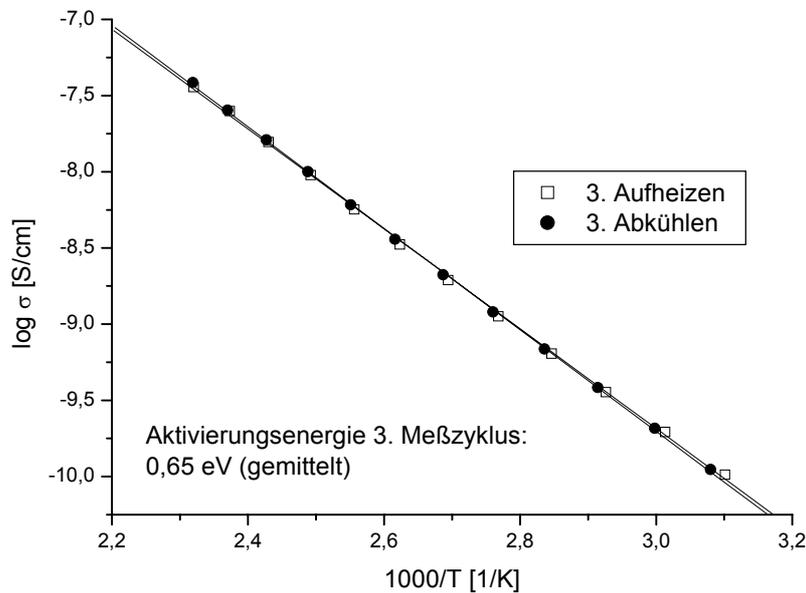


**Abbildung 128:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) von Zyklus 33 von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

### 3.2.2.7.6 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

Stellt man die Impedanzspektren von  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  in Nyquist-Diagrammen dar, so erkennt man die typischen Halbkreise. Somit ist das untersuchte Antimonat ebenfalls eine rein elektronisch leitende Verbindung. Da mit steigender Meßtemperatur die spezifische Leitfähigkeit zunimmt, handelt es sich bei  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  um einen Halblei-

ter. Aus der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 129) konnte eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,65 eV bei typischen Leitfähigkeiten von  $3,34 \cdot 10^{-9}$  S/cm (383 K),  $1,57 \cdot 10^{-8}$  S/cm (411 K) und  $3,59 \cdot 10^{-8}$  S/cm (431 K) ermittelt werden.

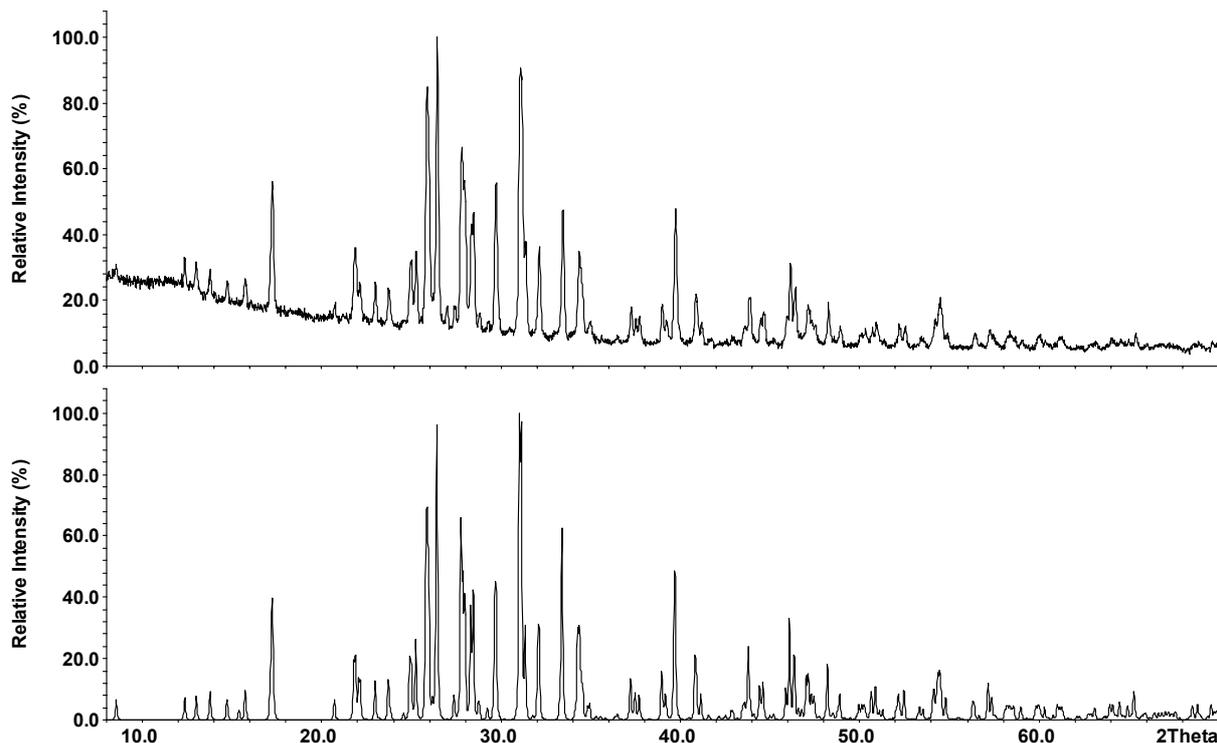


**Abbildung 129:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . Der Übersichtlichkeit halber sind hier nur das 3. Aufheizen und das 3. Abkühlen der 3. Probenplatte dargestellt.

### 3.2.2.8 $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

#### 3.2.2.8.1 Phasenanalyse von $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$

Auf der Basis von Einkristallstrukturdaten von  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  berechnete Pulverdiffraktogramme zeigen hinsichtlich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Diffraktogrammen von  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (siehe Abbildung 130). Unterschiede in den Reflexintensitäten sind wegen des plättchenförmigen Habitus auf Textur zurückzuführen. Auf Basis eines monoklinen Zellvorschlages konnte das Pulverdiffraktogramm in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit  $a = 14,380(2)$  Å,  $b = 7,615(2)$  Å,  $c = 20,826(2)$  Å,  $\beta = 92,61(5)^\circ$  und  $V = 2278,2(3)$  Å<sup>3</sup>. eindeutig indiziert werden. Die so ermittelten Gitterkonstanten stimmen gut mit den Daten aus der Einkristalluntersuchung überein (vgl. Tabelle 74) und sind ein Indiz für die Phasenreinheit der Probe.



**Abbildung 130:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $Ti_3Sb_2I_9$  (**oben**) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $Ti_3Sb_2I_9$  (**unten**). Man erkennt gute Übereinstimmung bei den Reflexlagen zwischen Theorie und Messung.

### 3.2.2.8.2 Strukturbestimmung

Orange-rotes  $Ti_3Sb_2I_9$  ist leicht feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an Luft im Laufe der Zeit. Für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur wurden die Einkristalle in der Glovebox unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon in Markröhrchen gefüllt und anschließend zugeschmolzen. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS unter Verwendung von Mo  $K\alpha$ -Strahlung gesammelt. Die Absorption wurde numerisch korrigiert. Die Beschreibung und Optimierung der Kristallform erfolgte mit X-SHAPE. Die wichtigsten Meß- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 74 zusammengefaßt.  $Ti_3Sb_2I_9$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P 2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 14,321(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,735(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 20,722(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,639(7)^\circ$ ,  $V = 2293,0(2) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt und mittels Full-Matrix-Least-Squares-Rechnungen verfeinert. Alle drei kristallographischen Thallium-, zwei Antimon- und neuen Iodlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R =$

0,0341 bzw.  $wR2 = 0,0698$  ( $I > 2\sigma_I$ ) für 5471 symmetrieunabhängige Reflexe und 128 Parameter. Die Lageparameter aller Tl-, Sb- und I-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 75 und 76. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $Tl_3Sb_2I_9$  befinden sich im Anhang.

### 3.2.2.8.3 Strukturbeschreibung und Diskussion

Neben der Präparation von  $Tl_3Bi_2I_9$  gelang auch die Synthese von  $Tl_3Sb_2I_9$ . Beide Verbindungen kristallisieren isotyp zueinander und zu den bereits in dieser Arbeit vorgestellten ternären Halogeniden. Eine ausführliche Strukturbeschreibung findet sich im Kapitel 3.2.2.3.3. Die Antimon-Atome werden wieder in Form einer (3 + 3)-Koordination verzerrt oktaedrisch von Iod koordiniert. Innerhalb des Oktaeders sind drei Sb-I-Abstände kürzer und drei Sb-I-Abstände länger. Die Koordinationspolyeder der Thallium-Atome können als doppelt überkappte trigonale Prismen beschrieben werden. Thallium wird darin von acht Iodatomen koordiniert. Die folgende Übersicht gibt einen vergleichenden Überblick über die Bindungslängen ausgewählter Koordinationspolyeder von  $Tl_3Sb_2I_9$ ,  $(NH_4)_3Sb_2I_9$  und  $K_3Sb_2I_9$  ( $A = Tl, NH_4^+, K$ ), Abstände [Å]:

	$Tl_3Sb_2I_9$	$(NH_4)_3Sb_2I_9$	$K_3Sb_2I_9$
Sb1-I4	2,876(1)	2,872(2)	2,875(1)
Sb1-I3	2,880(1)	2,882(2)	2,885(1)
Sb1-I8	2,878(1)	2,866(2)	2,873(1)
Sb1-I9	3,170(1)	3,179(2)	3,182(1)
Sb1-I5	3,212(1)	3,214(2)	3,196(1)
Sb1-I5	3,224(1)	3,189(2)	3,223(1)
A2-I2	3,597(1)	3,85(2)	3,682(2)
A2-I2	3,804(1)	3,86(2)	3,896(3)
A2-I3	4,037(1)	4,13(2)	4,141(5)
A2-I4	3,710(1)	3,97(2)	3,801(3)
A2-I5	3,510(1)	3,62(2)	3,533(2)
A2-I6	3,583(1)	3,74(3)	3,644(3)
A2-I7	3,532(1)	3,72(2)	3,575(2)
A2-I9	3,490(1)	3,66(2)	3,534(3)

**Tabelle 74:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $Tl_3Sb_2I_9$  (293 K).

Summenformel	$Tl_3Sb_2I_9$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1998,71
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,05 x 0,03 x 0,13; orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterparameter ( $\text{Å}$ )	$a = 14,321(1)$ $b = 7,735(1)$ $\beta = 92,639(7)^\circ$ $c = 20,722(1)$
Zellvolumen, Z	$2293,0(2) \text{ Å}^3$ ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	5,790
Meßanordnung	STOE IPDS, $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 185,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 17 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ ( $\text{MoK}\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	35,43
Anzahl der gemessenen Platten	185
Belichtungszeit/Platte (Min.)	10
Temperatur (K)	293
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,4 \leq 2\theta \leq 55,8$
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-9 \leq k \leq 10$ $-27 \leq l \leq 27$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	19631; 0,0593
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5471
Anzahl der Parameter	128
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0341; 0,0698
R/wR (alle Reflexe)	0,0839; 0,0793
Goof	0,748
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	1,795; -1,059

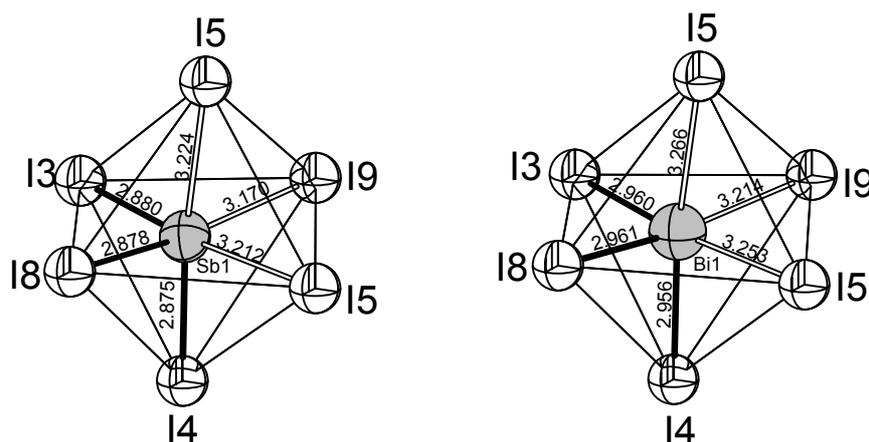
**Tabelle 75:** Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparam. von  $Tl_3Sb_2I_9$  bei 293 K.

Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
Tl1	0,1973(1)	0,5402(1)	0,0532(1)	0,067(1)
Tl2	0,0407(1)	0,9566(1)	0,2183(1)	0,062(1)
Tl3	0,3606(1)	0,9571(1)	0,8799(1)	0,069(1)
Sb1	0,1669(1)	0,4957(1)	0,8445(1)	0,033(1)
Sb2	0,3340(1)	0,0104(1)	0,1540(1)	0,034(1)
I1	0,4070(1)	0,8198(1)	0,0492(1)	0,045(1)
I2	0,2378(1)	0,6701(1)	0,2117(1)	0,041(1)
I3	0,1335(1)	0,8110(1)	0,9136(1)	0,044(1)
I4	0,9613(1)	0,6885(1)	0,0778(1)	0,044(1)
I5	0,8092(1)	0,8378(1)	0,2456(1)	0,042(1)
I6	0,0720(1)	0,8212(1)	0,3832(1)	0,044(1)
I7	0,1628(1)	0,0935(2)	0,0832(1)	0,051(1)
I8	0,3290(1)	0,4029(2)	0,9243(1)	0,048(1)
I9	0,0084(1)	0,6153(1)	0,7423(1)	0,053(1)

**Tabelle 76:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{\AA}^2$  für  $Tl_3Sb_2I_9$  bei 293 K.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Tl1	0,071(1)	0,078(1)	0,054(1)	-0,006(1)	0,006(1)	-0,001(1)
Tl2	0,053(1)	0,069(1)	0,066(1)	-0,001(1)	0,011(1)	-0,001(1)
Tl3	0,062(1)	0,079(1)	0,066(1)	-0,001(1)	0,011(1)	-0,006(1)
Sb1	0,031(1)	0,036(1)	0,033(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0(1)
Sb2	0,032(1)	0,036(1)	0,033(1)	0(1)	0,002(1)	-0,001(1)
I1	0,050(1)	0,045(1)	0,039(1)	-0,007(1)	0,009(1)	0,001(1)
I2	0,046(1)	0,038(1)	0,041(1)	0,005(1)	0,008(1)	-0,003(1)
I3	0,048(1)	0,035(1)	0,049(1)	-0,008(1)	0,005(1)	0,003(1)
I4	0,041(1)	0,047(1)	0,045(1)	0,003(1)	0,010(1)	-0,007(1)
I5	0,041(1)	0,040(1)	0,046(1)	-0,006(1)	0,009(1)	0,003(1)
I6	0,046(1)	0,036(1)	0,049(1)	-0,006(1)	0,004(1)	0,007(1)
I7	0,037(1)	0,064(1)	0,053(1)	0,013(1)	-0,009(1)	-0,002(1)
I8	0,038(1)	0,062(1)	0,045(1)	-0,006(1)	-0,007(1)	0,010(1)
I9	0,038(1)	0,067(1)	0,053(1)	-0,014(1)	-0,014(1)	0,010(1)

Anhand der Übersicht über die Bindungslängen bei den Antimonaten kann man erkennen, daß sich die Sb-I-Abstände bei allen drei Verbindungen kaum ändern. Die Sb-I-Bindungsabstände stimmen mit denen in  $\text{SbI}_3$  ( $3 \times 2,867 \text{ \AA}$ ,  $3 \times 3,315 \text{ \AA}$ ) v. a. in der ersten Koordinationssphäre gut überein. Die Bindungsabstände der einwertigen Kationen zum Iod verhalten sich trendgemäß. Das Ammonium-Ion hat im Vergleich zum Kalium den größeren Ionenradius, weshalb auch die Abstände zu Iod länger sind. Bei Thallium hat, obwohl es den größten Radius der drei einwertigen Kationen aufweist, wahrscheinlich zusätzlich noch die Elektronegativität einen wesentlichen Einfluß auf den Tl-I-Abstand. Abbildung 131 zeigt einen Vergleich der Sb1- und Bi1-Polyeder von  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  und  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . Auch hier macht sich der Unterschied im Radius von Sb und Bi in den Bindungslängen zum Iod, besonders in der ersten Koordination, bemerkbar (Sb1-I3  $2,880 \text{ \AA}$ , Bi1-I3  $2,960 \text{ \AA}$ ).



**Abbildung 131:** Vergleich zweier Iod-Oktaeder aus  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (links) und  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (rechts). Die verschiedenen Ionenradien von Sb ( $0,76 \text{ \AA}$ ) und Bi ( $1,17 \text{ \AA}$ ) machen sich besonders in der ersten Iod-Koordinationssphäre bemerkbar. Abstände in  $\text{Å}$ .

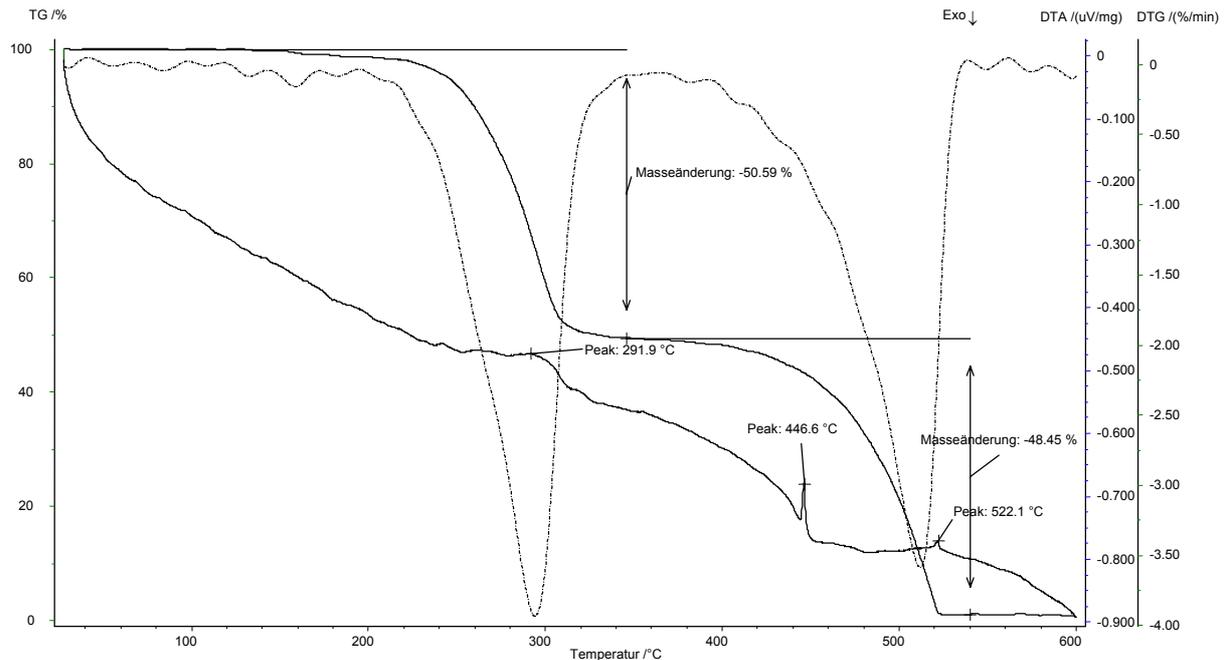
Die Tl2-I-Abstände in  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  ( $3,490 \text{ \AA} - 4,037 \text{ \AA}$ ) ändern sich im Vergleich zu den Tl2-I-Bindungsabständen in  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  ( $3,473 \text{ \AA} - 3,997 \text{ \AA}$ ) nicht nennenswert. Tabelle 77 enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ .

**Tabelle 77:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $Tl_3Sb_2I_9$  bei 293 K.

Sb1-I4	2,876(1)	Sb2-I6	2,878(1)		
Sb1-I3	2,880(1)	Sb2-I7	2,873(1)		
Sb1-I8	2,878(1)	Sb2-I1	2,863(1)		
Sb1-I9	3,170(1)	Sb2-I9	3,179(1)		
Sb1-I5	3,212(1)	Sb2-I2	2x 3,226(1)		
Sb1-I5	3,224(1)				
I4-Sb1-I3	90,90(4)	I6-Sb2-I7	94,29(4)		
I4-Sb1-I8	94,21(4)	I6-Sb2-I1	92,00(4)		
I3-Sb1-I8	94,22(4)	I7-Sb2-I1	93,43(4)		
I4-Sb1-I9	93,59(4)	I6-Sb2-I9	92,59(3)		
I3-Sb1-I9	87,42(3)	I7-Sb2-I9	172,76(4)		
I8-Sb1-I9	172,01(4)	I1-Sb2-I9	88,56(4)		
I4-Sb1-I5	90,87(4)	I6-Sb2-I2	173,71(4)		
I3-Sb1-I5	173,73(4)	I1-Sb2-I2	92,16(4)		
I8-Sb1-I5	91,64(4)	I9-Sb2-I2	82,81(3)		
I9-Sb1-I5	86,47(3)	I7-Sb2-I2	90,16(4)		
I4-Sb1-I5	173,00(4)				
I3-Sb1-I5	95,88(4)				
I8-Sb1-I5	87,03(3)				
I9-Sb1-I5	85,02(3)				
I5-Sb1-I5	82,20(2)				
Tl1-I1	3,705(1)	Tl2-I2	3,597(1)	Tl3-I1	3,695(1)
Tl1-I2	3,458(1)	Tl2-I2	3,804(1)	Tl3-I1	3,971(1)
Tl1-I3	3,654(1)	Tl2-I3	4,037(1)	Tl3-I3	3,542(1)
Tl1-I4	3,884(1)	Tl2-I4	3,710(1)	Tl3-I5	3,648(1)
Tl1-I4	3,628(1)	Tl2-I5	3,510(1)	Tl3-I5	3,822(1)
Tl1-I6	3,889(1)	Tl2-I6	3,583(1)	Tl3-I6	3,712(1)
Tl1-I7	3,549(2)	Tl2-I7	3,532(1)	Tl3-I8	3,602(1)
Tl1-I8	3,506(1)	Tl2-I9	3,490(1)	Tl3-I9	3,446(1)

### 3.2.2.8.4 Thermischer Abbau von $Tl_3Sb_2I_9$ und Massenspektrometrie

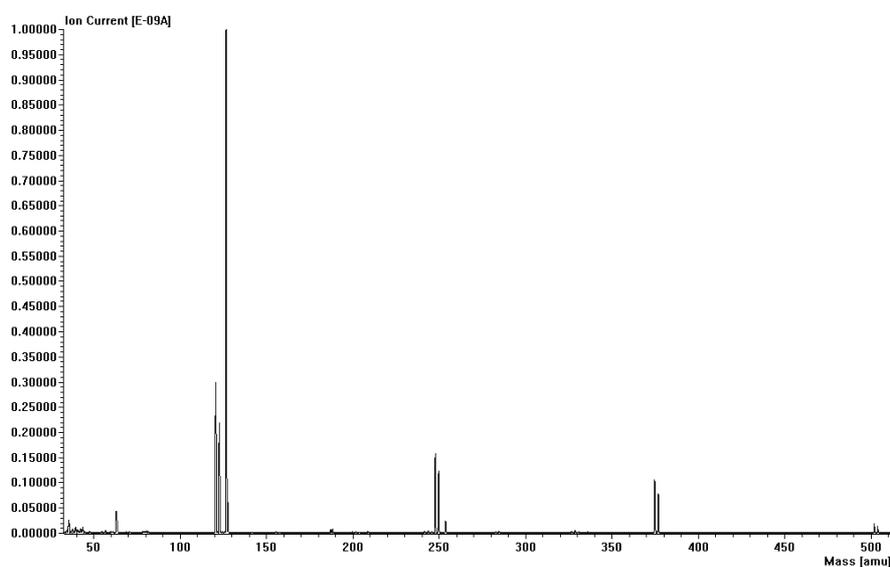
Abbildung 132 zeigt die DTA-, TG- und DTG-Kurve von  $Tl_3Sb_2I_9$ . Während des Aufheizens von  $Tl_3Sb_2I_9$  auf ca. 600 °C sind in der DTA-Kurve drei endotherme Effekte erkennbar. Der erste Peak bei ca. 292 °C erstreckt sich über einen Bereich von mehreren °C und zeigt die peritektische Zersetzung.



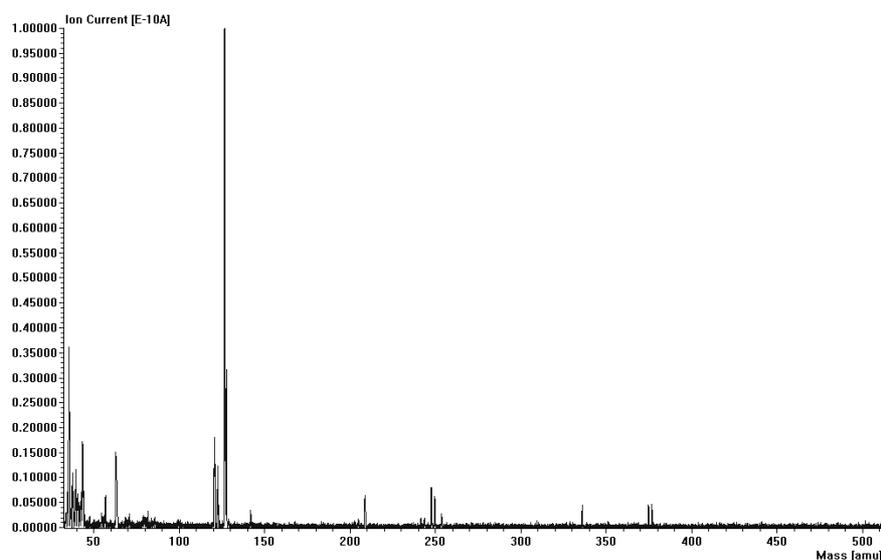
**Abbildung 132:** DTA-, TG- und DTG-Kurve von  $Tl_3Sb_2I_9$ .

Die endothermen Effekte werden von zwei Emissionsstufen in der TG begleitet. Der totale Massenverlust beider Stufen beträgt nahezu 100 %. Die Masseänderung von 50,59 % in der ersten Stufe entspricht  $SbI_3$ . Die Masseänderung von 48,54 % in der zweiten Stufe entspricht  $TlI$ . Nach der Emission von 2  $SbI_3$  (1. Stufe) bleibt  $TlI$  zurück, deutlich am ausgeprägten horizontalen Verlauf (Schulter) der TG-Kurve nach der ersten Emissionsstufe erkennbar. Der zweite endotherme Effekt bei 446,6 °C repräsentiert den Schmelzpunkt von  $TlI$  (Schmp.  $TlI$ : 440 °C). Der dritte Effekt bei 522,1 °C steht offenbar im Zusammenhang mit der Verdampfung von  $TlI$  (= endothermes Ereignis). Abbildung 133 und 134 zeigen die Massenspektren von Zyklus 37 bzw. von Zyklus 67, der gegen Ende der Messung aufgenommen wurde. Dabei können folgende Massepeaks detektiert werden:  $M/z = 121, 123, 375, 377, 502, 504$  ( $Sb$

bzw. Sb-I-Fragmente);  $m/z = 127$  (I);  $m/z = 203$  (TI). Vergleicht man beide Massenspektren, so erkennt man ganz deutlich, daß von Zyklus 37 zu Zyklus 67 die Massepeaks von Sb und den Sb-I-Fragmenten kleiner werden, während hingegen der TI-Massepeak bei 203 deutlich hervortritt. Diese Beobachtung unterstützt die eingangs geäußerte Vermutung, daß zuerst  $SbI_3$  und dann in einer zweiten Stufe  $TI$  emittiert wird. Die molare Sublimationsenthalpie von  $SbI_3$  beträgt 14,6 kcal/mol, die von  $TI$  24,8 kcal/mol [Lide 2002]. Diese Literaturwerte stehen im Einklang mit der Beobachtung, daß  $SbI_3$  zuerst emittiert wird.



**Abbildung 133:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) vom Zyklus 37 von  $TI_3Sb_2I_9$ .



**Abbildung 134:** Massenspektrum ( $> m/z = 33$ ) vom Zyklus 67 von  $TI_3Sb_2I_9$ .

Tabelle 78 gibt einen Überblick über die Schmelzpunkte aller sechs im Zuge dieser Arbeit hergestellten ternären Bismutate und Antimonate.

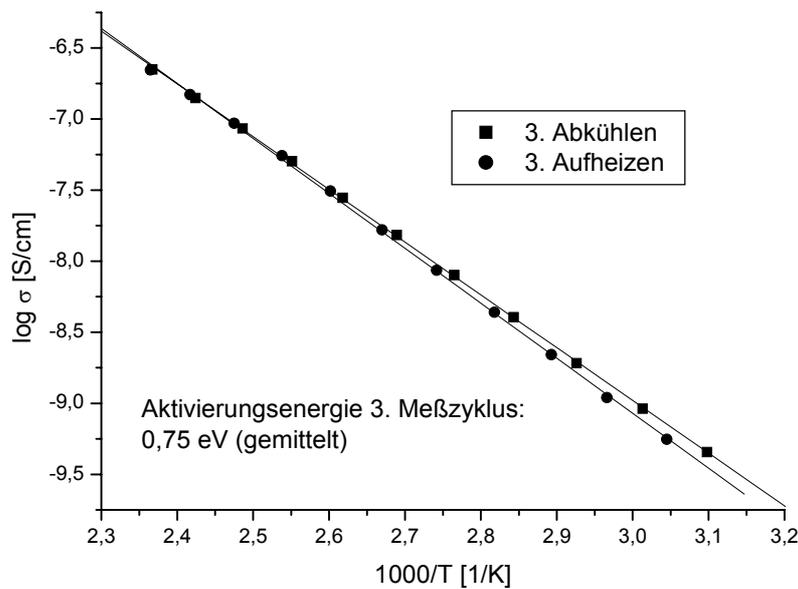
**Tabelle 78:** Überblick über die Schmelzpunkte der ternären Halogenide.

<b>K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>	<b>K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>
413,3 °C	376,7 °C
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>	<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>
318,2 °C	297,7 °C
<b>Tl<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>	<b>Tl<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub></b>
357,8 °C	291,9 °C

Vergleicht man die Schmelzpunkte der Halogenide untereinander, so fällt auf, daß die Bismutate höher schmelzen als die Antimonate. Die binären Edukte zeigen ähnliches Verhalten. SbI<sub>3</sub> besitzt mehr Molekülcharakter als BiI<sub>3</sub> und schmilzt bei 170 °C, BiI<sub>3</sub> bei 408 °C. Der Molekülcharakter von SbI<sub>3</sub> beruht v. a. auf den kürzeren Sb-I-Bindungsabständen (2,867 Å) in der I-Primärkoordination (vgl. Abbildung 115). Die Iodatome in der sekundären Koordinationssphäre sind mit 3,315 Å deutlich weiter entfernt. In BiI<sub>3</sub> ist die Differenz zwischen den I-Abständen zur ersten und zweiten Koordinationssphäre erheblich geringer (3,045 Å und 3,121 Å). Ebenso verhalten sich die Sb-I- und Bi-I-Abstände innerhalb der ternären Halogenide. Die Bismutate sind deshalb gegenüber den Antimonaten stabiler. Weiterhin fällt auf, daß jeweils die Kalium-Verbindungen am höchsten innerhalb ihrer Reihe schmelzen. Dieser Effekt kann auf den ausgeprägten ionischen Charakter (Elektronegativitätsunterschiede!) und damit der Stabilität von KI gegenüber NH<sub>4</sub>I und TlI zurückgeführt werden. Die höhere thermische Stabilität der Bismutate drückt sich auch in der Temperatur aus, bei der in thermischen Analysen (TG!) der erste Massenverlust einsetzt. Bei K<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> liegt z. B. die Temperatur der beginnenden Zersetzung bei ca. 280 °C gegenüber 220 °C bei K<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei den Ammonium- bzw. Thallium-Verbindungen. In allen Fällen zersetzen sich die Antimonverbindungen früher (bei niedrigerer Temperatur) als die analogen Bismutverbindungen. Entgegen der Erwartung (größere Molmasse bedingt höheren Schmelzpunkt) schmelzen (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> und Tl<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> fast bei der gleichen Temperatur.

### 3.2.2.8.5 Impedanzspektroskopische Untersuchung an $Tl_3Sb_2I_9$

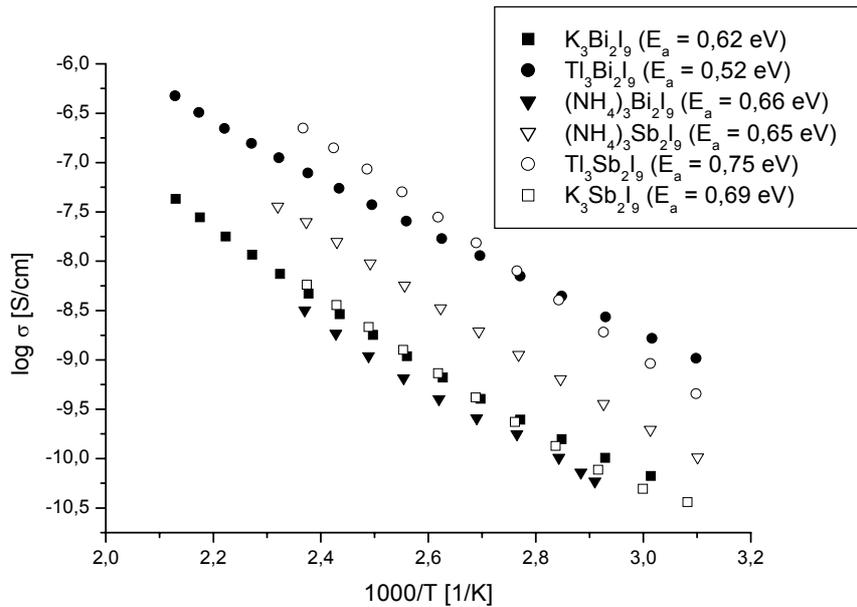
Die Darstellung der Impedanzplots in der Nyquist-Darstellung zeigt wie bei  $Tl_3Bi_2I_9$  Halbkreise mit Spikes. Daraus kann gefolgert werden, daß  $Tl_3Sb_2I_9$  signifikante TI-Mobilität zeigt. Aus der Arrhenius-Auftragung (siehe Abbildung 135) resultiert eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,75 eV bei typischen Leitfähigkeiten von  $4,04 \cdot 10^{-9}$  S/cm (351 K),  $2,79 \cdot 10^{-8}$  S/cm (383 K) und  $2,23 \cdot 10^{-7}$  S/cm (422 K).



**Abbildung 135:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $Tl_3Sb_2I_9$ .

Abbildung 136 gibt einen Überblick über die Leitfähigkeiten aller hier beschriebenen ternären Antimonate und Bismutate. Dabei fällt auf, daß die Absolutleitfähigkeiten der Antimonate in der Regel höher als die der Bismutate liegen. Die Bismutate zeigen allerdings eine geringere Aktivierungsenergie. Die hier gefundenen experimentellen Ergebnisse stimmen recht gut mit den Daten aus der Literatur überein. So besitzt reines  $SbI_3$  eine Aktivierungsenergie von 0,94 eV [Mady 1987] und reines  $BiI_3$  eine Aktivierungsenergie von 1,1 eV [Darnell 1969].  $Tl_3Sb_2I_9$  und  $Tl_3Bi_2I_9$  zeigen die höchsten Leitfähigkeitswerte aller untersuchten ternärer Halogenide. In der Literatur werden Thalliumhalogenide als gute Ionenleiter beschrieben. Secco [Secco 1999] konnte für reines TlI eine Aktivierungsenergie von ca. 0,60 eV bestimmen. Dieser Wert liegt zwischen den hier ermittelten Aktivierungsenergien für  $Tl_3Bi_2I_9$  und  $Tl_3Sb_2I_9$ . Die leitenden Eigenschaften bei den TI-Halogeniden werden auf das weiche  $Tl^+$  ( $5d^{10} 6s^2$ ) und die Struktur der Thallium-Halogenide zurückgeführt. Die Chemie

des  $Tl^+$  zeige einige Ähnlichkeiten zur  $Ag^+$  ( $4d^{10}$ )-Chemie, dem allerdings das lone pair fehle [Secco 1999]. Auch die publizierte Aktivierungsenergie von reinem KI mit 0,63 eV [Chandra 1970] stimmt gut mit den hier experimentell ermittelten Werten überein. Entsprechende Literaturdaten für  $NH_4I$  waren nicht zugänglich. Anhand eigener Leitfähigkeitsmessungen an reinem  $NH_4I$  konnte eine Aktivierungsenergie von 0,71 eV bestimmt werden.



**Abbildung 136:** Vergleich der Leitfähigkeiten von  $A_3B_2I_9$  ( $A = K, NH_4, Tl, B = Sb, Bi$ ).

### 3.2.3 Anmerkungen zu $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ , einem Lithium-trithio-arsenat(III)

#### 3.2.3.1 Einleitung und Literaturüberblick

Von den ternären Chalkogeniden des Arsens, Antimons und Bismuts der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{MQ}_3$  mit  $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  oder  $\text{Cs}$  und  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$  oder  $\text{Te}$  sind eine Reihe von Verbindungen bekannt. Sommer [Sommer 1977] gelang die Darstellung von  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{K}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{K}_3\text{SbS}_3$ . Bereits ein Jahr zuvor berichtet Palazzi [Palazzi 1976] ebenfalls über die Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$ . Bronger berichtet über die Synthese einiger Alkaliselenobismutate wie  $\text{K}_3\text{BiSe}_3$ ,  $\text{Rb}_3\text{BiSe}_3$  oder  $\text{Cs}_3\text{BiSe}_3$  [Bronger 1996] [Bronger 1997]. Außerdem konnte Bronger  $\text{Na}_3\text{AsSe}_3$  und  $\text{K}_3\text{AsSe}_3$  [Bronger 1998] sowie  $\text{K}_3\text{SbSe}_3$ ,  $\text{Rb}_3\text{SbSe}_3$  und  $\text{Cs}_3\text{SbSe}_3$  [Bronger 1999] herstellen. An Alkalimetall-Telluriden kennt man z. B.  $\text{K}_3\text{SbTe}_3$  [Eisenmann 1991a] oder  $\text{K}_3\text{BiTe}_3$  [Eisenmann 1991b]. Die Selenide, Telluride und einige der Sulfide kristallisieren im  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$ -Typ, der sich über ein Gruppe-Untergruppe-Schema vom  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Strukturtyp ableiten läßt [Bronger 1999]. Charakteristisch für alle Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{MQ}_3$  ist das Auftreten mehr oder weniger isolierter charakteristischer  $[\text{MQ}_3]^{3-}$ -Einheiten. Neben Verbindungen mit Alkalimetallen sind auch Substitutionsvarianten mit Silber, wie z. B.  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  [Harker 1936] [Engel 1968],  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  [Harker 1936],  $\text{Ag}_3\text{AsSe}_3$  [Sakai 1978] [Kihara 1986] [Kanatzidis 1996],  $\text{PbAgAsS}_3$  [Wuensch 1967] oder Thallium, wie z. B.  $\text{Tl}_3\text{SbS}_3$  [Rey 1984] [Olsen 1985],  $\text{Tl}_3\text{SbSe}_3$  [Olsen 1985],  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  [Yang 1994] [Gostojic 1980],  $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$  [Hong 1974] oder  $\text{HgTlAsS}_3$  [Brown 1976] bekannt.

Im Jahr 1998 berichtet Seung [Seung 1998] erstmals über eine Verbindung mit der Summenformel  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ . Dabei handelt es sich um das erste beschriebene Lithium-trithio-arsenat. Auch mit Bor und Schwefel geht Lithium eine ternäre Verbindung ein, z. B.  $\text{Li}_3\text{BS}_3$  [Vinatier 1994].

$\text{Li}_3\text{AsS}_3$ , welches auch im Zuge dieser Arbeit hergestellt werden konnte und über das im Folgenden berichtet wird, wurde aus Ansätzen der Zusammensetzung  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{AsS}_3$  erhalten. In Anlehnung an das Pfitzner'sche Synthesekonzept zur Darstellung neuer Adduktverbindungen aus Kupfer- bzw. Silberhalogeniden und Thio-metallateinheiten, sollte nach erfolgreicher Synthese von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  [Pfitzner 2003] versucht werden, das darin erhaltene Sb durch Arsen zu substituieren. Anhaltspunkt hierfür war die bereits geglückte Synthese von  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  [Nilges 2000]. Leider

gelang die Synthese des gewünschten  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{AsS}_3$  nicht. Statt dessen bildete sich stets ein zweiphasiges Produkt aus  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  und  $\text{LiI}$ . Interessanterweise berichtet Seung über das von ihm präparierte  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ , daß die Kristalle grüne Farbe hätten. Die Kristalle aus unseren Ansätzen waren durchwegs farblos. Beide  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ -Verbindungen kristallisieren in der azentrischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  (Nr. 33). Kristallstrukturanalysen zeigten, daß es sich bei dem Arsenat von Seung um das eine der beiden Spiegelbildisomeren, bei dem Arsenat aus dieser Arbeit um das andere Isomer handelt (Flack-Parameter!). Vielleicht steht die unterschiedliche Farbe im Zusammenhang mit diesen beiden Spiegelbildisomeren (anisotroper Dichroismus)? Mittels Bandstrukturrechnungen zu  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  aus dieser Arbeit konnte eine Bandlücke von 2,80 eV bestimmt werden, siehe unten. Die Größe der Bandlücke von 2,80 eV stimmt mit farblosen  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  überein und bestätigt somit die erhaltenen Ergebnisse. Eine grüne Farbe hingegen entspräche einer Bandlücke von ca. 2,30 eV. Bandstrukturrechnungen am  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  von Seung zeigen eine Bandlücke von ca. 2,84, d. h., die Verbindung müßte ebenfalls farblos sein. Vielleicht handelt es sich in der Publikation von Seung um einen Druckfehler oder die Kristalle sind eigentlich farblos mit einem leichten grünlichen Schimmer? Alle Versuche, nach exakt der Präparationsvorschrift von Seung das grüne  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  herzustellen, scheiterten und lieferten stets ein polykristallines Gemisch aus  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Das farblose  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  dieser Arbeit konnte nur durch Umsetzung von  $\text{LiI}$  mit elementarem  $\text{Li}$ ,  $\text{As}$  und  $\text{S}$  im stöchiometrischen Verhältnis  $X : 3 : 1 : 3$  ( $X = 1, 2, 3$ ) erhalten werden. Gezielte Versuche, direkt  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  aus  $\text{Li}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{S}$  bzw.  $\text{Li}$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$  im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis herzustellen, führten immer wieder zu  $\text{Li}_2\text{S}$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Offenbar wirkt das zugesetzte  $\text{LiI}$  nur als Flux und wird in die Kristallstruktur nicht eingebaut. Es war letztendlich nicht möglich, für weitere Untersuchungen (Impedanzspektroskopie etc.)  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  in größeren Mengen phasenrein herzustellen.

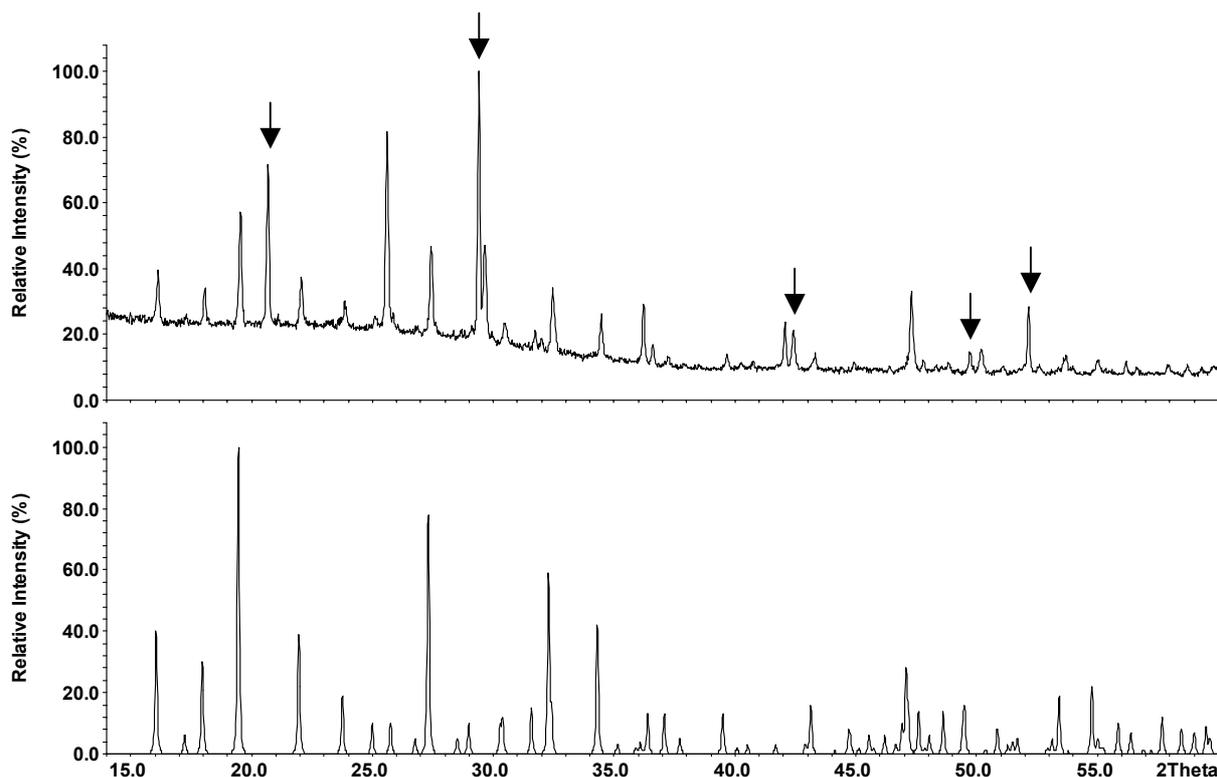
Die Struktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  ist vergleichbar mit der von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  [Pfitzner 1994] [Pfitzner 1998c] bzw.  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  [Pfitzner 1995]. Einzelheiten über die ternären Kupfer-Antimon-Chalkogenide können in den genannten Publikationen sowie in der Habilitationsschrift von Pfitzner [Pfitzner 2000b] nachgeschlagen werden. Das Lithium-Arsenat kristallisiert wie die Kupfer-Antimonate als Auffüllungsvariante des sog.  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Strukturtyps und läßt sich über ein Gruppe-Untergruppe-Schema von diesem ableiten.

### 3.2.3.2 Darstellung von $\text{Li}_3\text{AsS}_3$

Kristalle von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  konnten nur aus Ansätzen mit Lil erhalten werden. Dementsprechend erfolgte die Herstellung von  $(\text{Lil})_2\text{Li}_3\text{AsS}_3$  nach dem unter Kapitel 3.1.2 dieser Arbeit genannten Verfahren. Hierzu wurde Lil mit metallischem Li, elementarem As und Schwefel im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt. Bei der Probenpräparation ist wiederum besondere Aufmerksamkeit geboten. Da Lil sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, müssen alle präparativen Maßnahmen in der Glovebox unter einer Argon-Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt werden. Die Edukte werden nach Homogenisierung in einen Graphittiegel gefüllt, der seinerseits in einer Quarzglasampulle platziert wird. Die Kieselglasampulle kann dann unter Vakuum verschlossen werden. Die so vorbereiteten Ansätze werden anschließend in Muffelöfen gestellt, innerhalb 12 h auf 200 °C und dann zügig auf 450 °C erhitzt. Um eine gute Kristallisation zu gewährleisten, wurden die Proben eine Woche lang bei 350 °C getempert.

### 3.2.3.3 Phasenanalyse von $\text{Li}_3\text{AsS}_3$

Abbildung 137 zeigt die Gegenüberstellung eines gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  und einem auf Basis von Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ . Die Pulveraufnahme erfolgte nach Verdünnung der Probe mit Quarzpulver in einem Markröhrchen. Die Messung in einem unter Argon verschlossenen Markröhrchen ist nötig, da die Probe extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist. Im Diffraktogramm finden sich neben den Reflexen des Lil auch Reflexe, die vom Graphit des Reaktionsgefäßes stammen. Unter Ausschluß dieser Fremdreﬂexe kann das Pulverdiffraktogramm auf der Basis eines orthorhombisch primitiven Zellvorschlages mit  $a = 8,134(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,528(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,921(2) \text{ \AA}$  und  $V = 526,8(3) \text{ \AA}^3$  indiziert werden.



**Abbildung 137:** Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammes von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  (oben) mit einem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Diagramm von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  (unten). Die mit „Pfeilen“ gekennzeichneten Reflexe stammen vom Graphit des Graphittiegels bzw. von nicht umgesetztem LiI. Intensitätsunterschiede sind texturbedingt.

### 3.2.3.4 Strukturbestimmung

Die Strukturbestimmung von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  erfolgte auf Basis von Einkristallmessungen. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS gesammelt. Weitere Details können der Tabelle 79 entnommen werden.

$\text{Li}_3\text{AsS}_3$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  (Nr. 33) mit den Gitterkonstanten  $a = 8,090(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,658(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,868(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 531,5(1) \text{ \AA}^3$ . In der Elementarzelle befinden sich vier Formeleinheiten. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt. Sie lieferten die Positionen für die schweren Atome Arsen und Schwefel. Die Lithiumatome wurden durch Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Alle Atomlagen sind voll besetzt. Die Strukturverfeinerung führte nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen zu Gütefaktoren von  $R = 0,0140$  bzw.  $wR2 = 0,0325$  ( $I > 2\sigma$ ) für 1354 symmetrieunabhängige Reflexe und 64 Parameter. Die Lagereparameter aller Li-, As- und S-Atome sowie die isotropen bzw. anisotropen Aus-

lenkungsparameter finden sich in den Tabellen 80 und 81. Die vollständigen Daten zur Einkristallstrukturanalyse (Ist-File) von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  finden sich im Anhang.

### 3.2.3.5 Strukturbeschreibung und Diskussion

Zentrale Bestandteile der Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  stellen isolierte, trigonal-pyramidale ( $\psi$ -tetraedrische)  $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten dar, siehe Abbildung 138. Die As-S-Gruppen bilden dabei ein dreidimensionales Netzwerk, in welches die Lithium-Ionen eingelagert sind. Arsen ist innerhalb dieser Baugruppe mit S1 im Abstand von 2,252(1) Å, mit S2 im Abstand von 2,261(1) Å und mit S3 im Abstand von 2,275(1) Å koordiniert. Die nächsten Schwefelnachbarn des Arsens befinden sich im Mittel 3,800 Å entfernt, zu weit für eine bindende Wechselwirkung. Die beobachteten As-S-Bindungsabstände stimmen mit denen in  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  (2,25 Å) [Harker 1936] oder  $\text{Tl}_3\text{AsS}_3$  (2,25 Å) [Yang 1994] recht gut überein.



**Abbildung 138:** Trigonal-pyramidale  $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Gruppen in  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ . Abstände in Å. Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome 90 %.

In der Struktur ordnen sich die  $[\text{AsS}_3]$ -Gruppen in Ketten parallel zur b-Achse an. Die pseudo-dreizähligen Achsen der Thioarsenat-Einheiten erstrecken sich entlang [100]. Die sterische Anordnung der freien Elektronenpaare am Arsen ist innerhalb Kette synperiplanar, wobei die Richtung aufeinander folgender Ketten in der ac-Ebene alterniert, siehe Abbildung 139.

**Tabelle 79:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  (293 K).

Summenformel	$\text{Li}_3\text{AsS}_3$
Molmasse ( $\text{g mol}^{-1}$ )	191,92
Kristallabmessungen ( $\text{mm}^3$ ) und Farbe	0,04 x 0,18 x 0,10; farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$\text{Pna}2_1$ (Nr. 33)
Gitterparameter (Å)	$a = 8,090(1)$ $b = 6,658(1)$ $c = 9,868(1)$
Zellvolumen, Z	$531,5(1) \text{ Å}^3$ ; 4
$\rho_{\text{ber}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,398
Meßanordnung	STOE IPDS, $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0,71073 \text{ Å}$ , Graphitmonochromator
$\varphi$ -Bereich ( $^\circ$ ), $\Delta\varphi$ ( $^\circ$ )	$0,0 \leq \varphi \leq 276,0$ ; 1,0
Absorptionskorrektur	numerisch, Kristallbeschreibung mit 13 Flächen; Größe mit X-SHAPE optimiert
$\mu$ ( $\text{MoK}\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	7,39
Anzahl der gemessenen Platten	247
Belichtungszeit/Platte (Min.)	5
Temperatur ( $^\circ\text{C}$ )	20
$2\theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	$5,1 \leq 2\theta \leq 58,1$
hkl-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 8$ $-13 \leq l \leq 13$
Zahl gemessener Reflexe, $R_{\text{int}}$	7095; 0,0260
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1354
Anzahl der Parameter	64
Strukturverfeinerung	SHELX 97
R/wR ( $I > 2\sigma_I$ )	0,0140; 0,0325
R/wR (alle Reflexe)	0,0146; 0,0326
Goof	1,049
Restelektronendichte $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e Å}^{-3}$ )	0,353; -0,270

**Tabelle 80:** Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren  $U_{eq}/\text{Å}^2$  von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ .

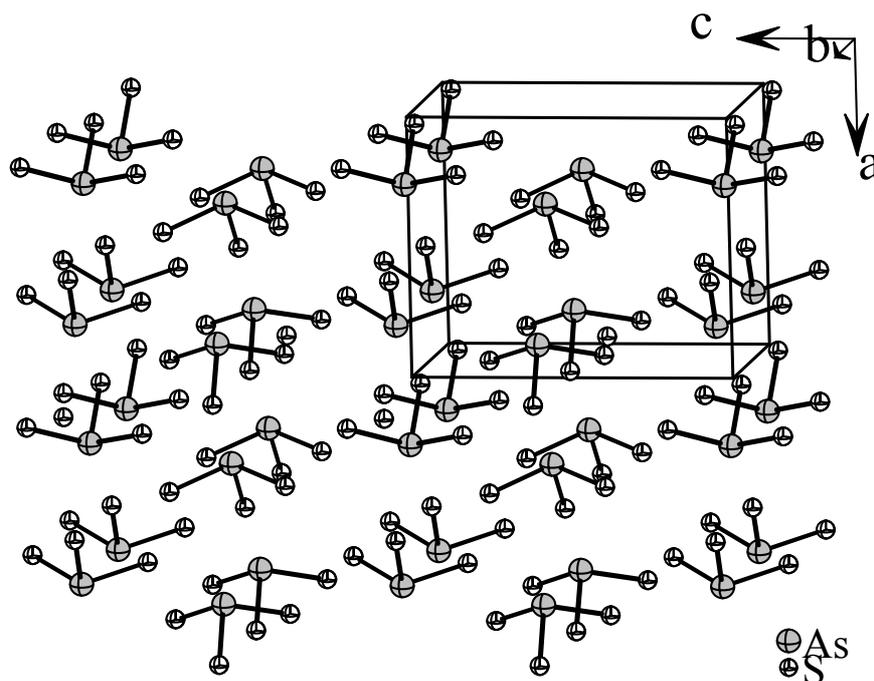
Atom	x	y	z	$U_{eq}^a$
Li1	0,9342(4)	0,0498(6)	0,2185(4)	0,030(1)
Li2	0,0783(4)	0,6462(5)	0,1889(3)	0,026(1)
Li3	0,2514(4)	0,6154(6)	0,8891(5)	0,029(1)
As1	0,2467(1)	0,0972(1)	0	0,015(1)
S1	0,1607(1)	0,2909(1)	0,1732(1)	0,017(1)
S2	0,0445(1)	0,8601(1)	0,9902(1)	0,017(1)
S3	0,1847(1)	0,2803(1)	0,8139(1)	0,018(1)

<sup>a</sup> Die  $U_{eq}$ -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U^{ij}$ .

**Tabelle 81:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U^{ij}/\text{Å}^2$  für  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ .

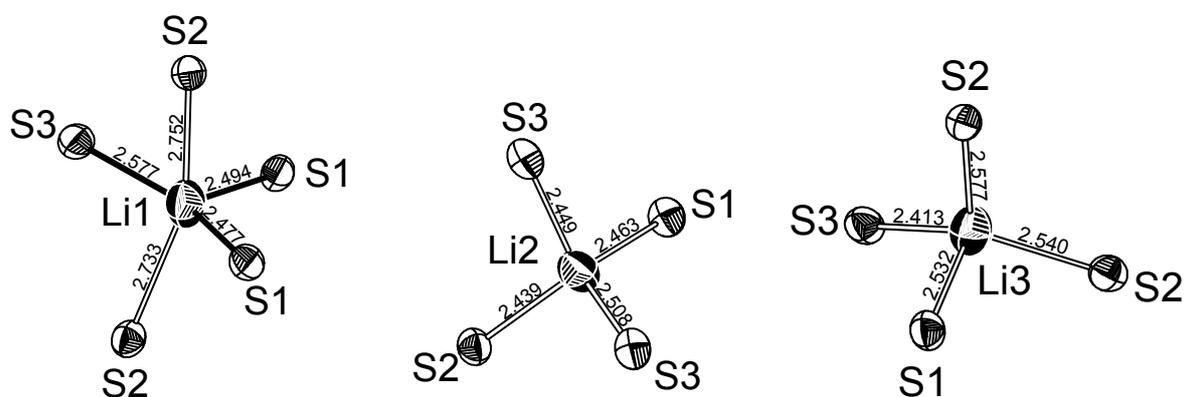
Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Li1	0,030(2)	0,022(2)	0,038(2)	0,003(1)	0,004(1)	-0,001(1)
Li2	0,027(1)	0,025(2)	0,027(2)	0,004(1)	0,001(1)	0,005(1)
Li3	0,031(2)	0,022(2)	0,032(2)	-0,002(1)	0,003(1)	0(1)
As1	0,015(1)	0,015(1)	0,015(1)	0(1)	-0,001(1)	0,001(1)
S1	0,021(1)	0,015(1)	0,016(1)	-0,002(1)	0(1)	0(1)
S2	0,020(1)	0,014(1)	0,016(1)	0,001(1)	-0,002(1)	-0,001(1)
S3	0,023(1)	0,016(1)	0,015(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,001(1)

Die trigonalen Arsen-Pyramiden  $\text{AsS}_3$  werden untereinander über  $[\text{LiS}_x]$ -Polyeder verbunden. Dabei ist Li2 und Li3 jeweils verzerrt tetraedrisch von vier Schwefelatomen koordiniert. Die Li2-S-Abstände liegen im Bereich von 2,439(3) Å – 2,508(3) Å, und die Li3-S-Abstände im Bereich von 2,413(4) Å – 2,577(3) Å. Li1 wird in Form einer stark verzerrten trigonalen Bipyramide von 5 Schwefelatomen umgeben. Drei der fünf S-Atome mit kürzerem Li1-S-Abstand (2,477(3) Å, 2,494(3) Å, 2,577(4) Å) sind in einer Ebene angeordnet und bilden die Basis der Bipyramide.



**Abbildung 139:** Anordnung der  $[AsS_3]^{3-}$ -Einheiten in  $Li_3AsS_3$ . Lithium ist der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

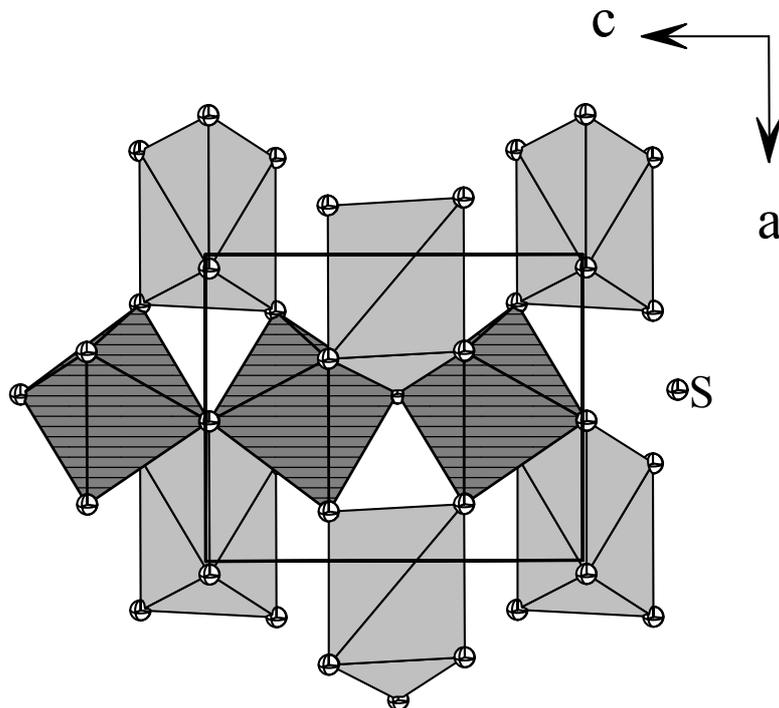
Ober- und unterhalb dieser Ebene befinden sich im Abstand von 2,733(4) Å und 2,752(4) Å die beiden anderen, weiter vom Li1 entfernten Schwefelatome und bilden die Spitzen der Bipyramide (siehe Abbildung 140). Die Li1-Koordination sollte demnach besser als (3+2)-Koordinat beschrieben werden.



**Abbildung 140:** Lithium-Polyeder in  $Li_3AsS_3$ . **Links:**  $Li1S_{3+2}$  trigonale Bipyramide. Die schwarzen Li-S-Bindungen (drei kurze Li-S-Bindungen) spannen eine Ebene auf. Darunter und darüber befinden sich weiter vom Li1 entfernt (helle Bindungen), die beiden S-Atome, welche die Pyramidenspitzen darstellen. **Mitte:**  $Li2S_4$ -Tetraeder. **Rechts:**  $Li3S_4$ -Tetraeder. Bindungslängen in Å.

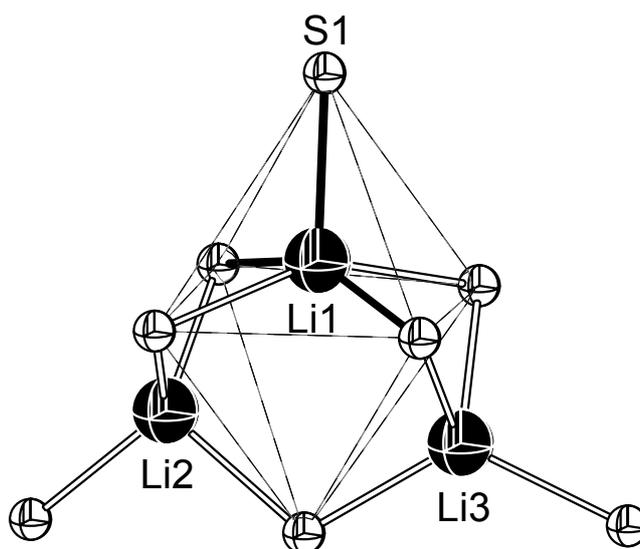
Die Li-S-Abstände sind mit denen in  $\text{Li}_3\text{BS}_3$  (2,49 Å) [Vinatier 1994] oder  $\text{Li}_2\text{S}$  (2,47 Å) [Zintl 1934] vergleichbar. Die  $\text{Li}_2\text{S}_4^-$  und  $\text{Li}_3\text{S}_4^-$ -Tetraeder sind in der Kristallstruktur untereinander über Ecken verknüpft.

Die Struktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  kann wie die Struktur von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  von einer gemeinsamen Grundstruktur, dem Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), abgeleitet werden. In  $\text{Fe}_3\text{C}$  liegen aus Eisenatomen gebildete, nicht besetzte  $\text{Fe}_6$ -Oktaederlücken sowie durch Kohlenstoff zentrierte trigonale  $\text{Fe}_6$ -Prismen vor, die abwechselnd entlang [001] angeordnet sind. Zusätzlich sind noch Tetraederlücken sowie tetragonal-pyramidale Lücken vorhanden, die allerdings nicht besetzt sind. In  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  werden die Lagen der Eisenatome durch die Schwefelatome eingenommen, und Arsen besetzt die Position des Kohlenstoffs in den trigonalen Prismen. Es ist jedoch aus dem Zentrum zu einer der beiden Dreiecksflächen hin verschoben, so daß nur drei kurze As-S-Abstände resultieren, siehe Abbildung 141. Lithium besetzt zusätzliche, im  $\text{Fe}_3\text{C}$  nicht besetzte Lagen („aufgefüllter  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Typ“).



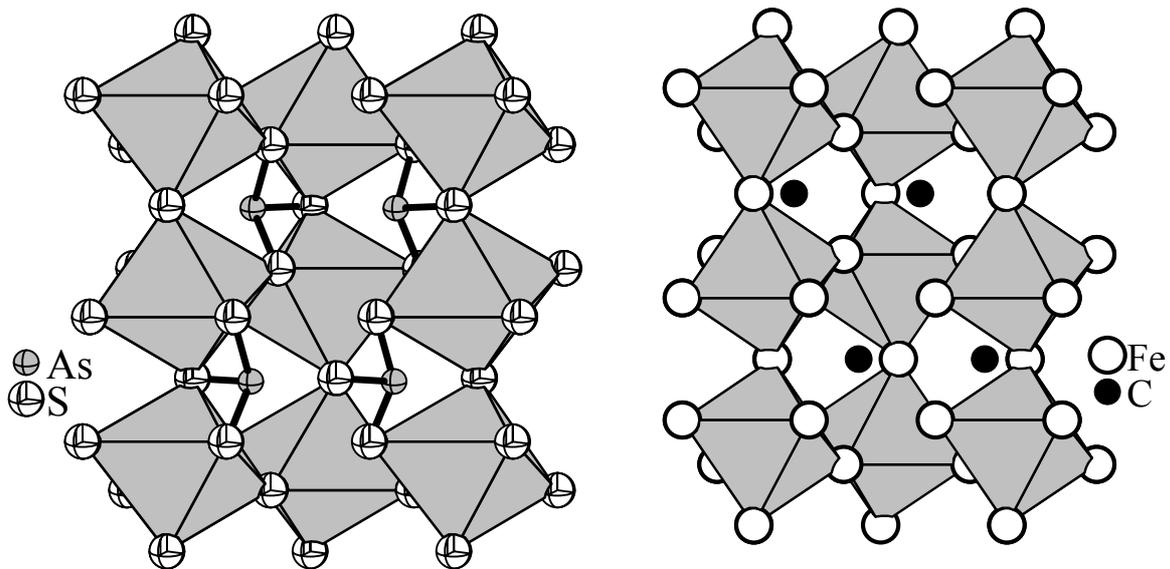
**Abbildung 141:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zur Verdeutlichung der Strukturbeziehung zum  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Die As-Atome befinden sich in den trigonalen Prismen, sind jedoch aus dem Zentrum zu einer der beiden Dreiecksflächen hin verschoben. Es resultieren  $[\text{AsS}_3]$ -Pyramiden. Li1 ist in den  $\text{S}_6$ -Oktaedern lokalisiert und ebenfalls aus dem Zentrum in Richtung einer Oktaederspitze verschoben, so daß für Li1 eine trigonal bipyramidale  $\text{S}_5$ -Koordination resultiert. Der Abstand zur sechsten Koordinationsstelle im  $\text{S}_6$ -Oktaeder ist mit einem Li1-S-Abstand von 3,689(0) Å für bindende Wechselwirkungen zu weit entfernt.

Die einwertigen Metall-Kationen können sehr unterschiedlich in der Kristallstruktur angeordnet sein. Pfitzner und Mitarbeiter führen die Unterschiede zwischen den einzelnen Modifikationen von  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  einzig auf die Verteilung der Kupferatome in den verschiedenen Lücken zurück. Dabei lassen sich die auftretenden Strukturen anhand der Belegung der Oktaederflächen gut unterscheiden. Es gibt vier verschiedene Möglichkeiten, die Kupferatome auf acht Flächen dieser Oktaederlücken anzuordnen: Belegung zweier gegenüberliegender Flächen, Belegung zweier Flächen mit einer gemeinsamen Ecke, Belegung zweier Flächen mit einer gemeinsamen Kante und die Belegung von vier Flächen (Diese Möglichkeit wird aus der vorletzten Variante durch ein Symmetriezentrum generiert.). Dabei muß beachtet werden, daß alle Oktaederlücken stets unbesetzt bleiben! [Pfitzner 2000b]. In  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  wird die Möglichkeit der Belegung zweier Flächen mit einer gemeinsamen Ecke durch Li2 und Li3 realisiert. Im Gegensatz zu den Cu-Verbindungen und zu  $\text{Fe}_3\text{C}$ , finden sich auch im  $\text{S}_6$ -Oktaeder Lithium-Atome (Li1). Li1 befindet sich aber nicht genau im Zentrum der Oktaederlücke, sondern ist in Richtung einer Ecke verschoben, so daß für Li1 eine stark verzerrte trigonal bipyramidale Schwefelkoordination resultiert. Der Abstand des Li1 zum sechsten S im  $\text{S}_6$ -Oktaeder ist mit  $3,689(0)$  Å für eine bindende Wechselwirkung und somit für eine oktaedrische Koordination groß. Siehe hierzu Abbildung 141 und 142.



**Abbildung 142:** Belegung zweier Flächen mit einer gemeinsamen Ecke durch jeweils tetraedrisch koordiniertes Li2 ( $\text{Li}_2\text{S}_4$ ) und Li3 ( $\text{Li}_3\text{S}_4$ ). Li1 befindet sich im  $\text{S}_6$ -Oktaeder, ist jedoch so stark verschoben, daß keine oktaedrische Koordination sondern eine trigonal bipyramidale Koordination  $\text{Li}_1\text{S}_{3+2}$  durch fünf Schwefel resultiert. Siehe auch Abbildung 140, links!

Im Falle von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$ , das als feste Lösung von  $\text{Li}_3\text{SbS}_3$  in  $\text{LiI}$  verstanden werden kann, werden jeweils vier Flächen vergleichbarer, leerer  $\text{S}_6$ -Oktader von Li besetzt. Siehe hierzu Kapitel 3.1.3 und Abbildung 20 dieser Arbeit. Abbildung 143 zeigt die Verwandtschaft von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  [Fasiska 1965].

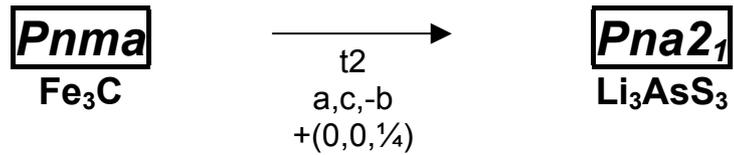


**Abbildung 143:** Verwandtschaft von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  (links) zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  (rechts). Li ist nicht gezeigt.

Pfützner führt weiter aus, daß die Kupferatome in  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  unabhängig von der jeweiligen Modifikation vollständig oder nahezu vollständig in den Schichten der Oktaederlücken lokalisiert seien. Auf Elementarzellebene fände also eine Trennung von Bereichen statt, in denen entweder  $[\text{CuS}_3]$ - oder aber  $[\text{SbS}_3]$ -Einheiten vorlägen. In  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  findet man, wie in  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ , die einwertigen Metallkationen sowohl in den Oktaederschichten als auch in den Bereichen der trigonalen Prismen.

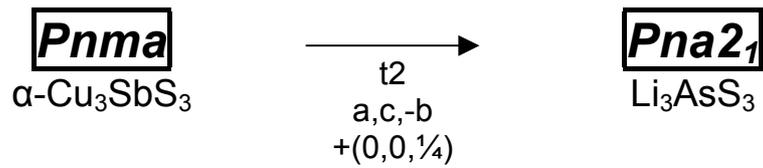
Abbildung 144 und 145 zeigt die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  bzw.  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ . Anhand der guten Übereinstimmung der Lageparameter zwischen den betrachteten Verbindungen kann auch auf die Verwandtschaft der Strukturen zueinander geschlossen werden.

Wie bereits erwähnt, wurde die Struktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  erstmals 1998 von Seung veröffentlicht. Tabelle 81 gibt vergleichend die wichtigsten Parameter der Verbindung von Seung und von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  dieser Arbeit wieder.



<b>Pnma</b> a,b,c <b>Fe<sub>3</sub>C</b>	→	<b>Pnam</b> a,c,-b <b>Fe<sub>3</sub>C</b>	→	<b>Pna2<sub>1</sub></b> +(0,0,1/4)	→	<b>Pna2<sub>1</sub></b> <b>Li<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub></b>
<b>8d: Fe1</b> 1 0,1815 0,0666 0,3375		<b>8d: Fe1</b> 1 0,1815 0,3375 0,9334		<b>4a: soll</b> 1 0,1815 0,3375 0,1834		<b>4a: S1</b> 1 0,1607 0,2909 0,1732
$\left[ \begin{array}{l} \text{8d: Fe1} \\ 1 \\ 0,8185 \\ 0,9334 \\ 0,6625 \end{array} \right]$		$\left[ \begin{array}{l} \text{8d: Fe1} \\ 1 \\ 0,8185 \\ 0,6625 \\ 0,0666 \end{array} \right]$		<b>4a: soll</b> 1 0,8185 0,6625 0,3166		<b>4a: S3</b> 1 0,8153 0,7197 0,3139
<b>4c: Fe2</b> .m. 0,0367 1/4 0,8402		<b>4c: Fe2</b> .m. 0,0367 0,8402 3/4		<b>4a: soll</b> 1 0,0367 0,8402 0		<b>4a: S2</b> 1 0,0445 0,8601 0,9902
<b>4c: C</b> .m. 0,8770 1/4 0,4440		<b>4c: C</b> .m. 0,8770 0,4440 3/4		<b>4a: soll</b> 1 0,8770 0,4440 0		<b>4a: As1</b> 1 0,7467 0,4028 0

**Abbildung 144:** Gruppe-Untergruppe-Beziehung für  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  in Form eines „Bärnighausen-Diagrammes“. Beim Übergang von  $\text{Pnam}$  nach  $\text{Pna2}_1$  spaltet die Lage 8d zwei 4a-Lagen auf.



Pnma a,b,c $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	Pnam a,c,-b $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$	Pna2 <sub>1</sub> +(0,0,1/4)	Pna2 <sub>1</sub> Li <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>
<b>8d: S2</b> 1 0,1715 0,0686 0,3276	<b>8d: S2</b> 1 0,1715 0,3276 0,9314	<b>4a: soll</b> 1 0,1715 0,3276 0,1814	<b>4a: S1</b> 1 0,1607 0,2909 0,1732
[ 8d: S2 1 0,8285 0,9314 0,6724 ]	[ 8d: S2 1 0,8285 0,6724 0,0686 ]	<b>4a: soll</b> 1 0,8285 0,6724 0,3186	<b>4a: S3</b> 1 0,8153 0,7197 0,3139
<b>4c: S1</b> .m. 0,0485 1/4 0,8572	<b>4c: S1</b> .m. 0,0485 0,8572 3/4	<b>4a: soll</b> 1 0,0485 0,8572 0	<b>4a: S2</b> 1 0,0445 0,8601 0,9902
<b>4c: Sb1</b> .m. 0,7756 1/4 0,3832	<b>4c: Sb1</b> .m. 0,7756 0,3832 3/4	<b>4a: soll</b> 1 0,7756 0,3832 0	<b>4a: As1</b> 1 0,7467 0,4028 0

**Abbildung 144:** Gruppe-Untergruppe-Beziehung für  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zu  $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$  in Form eines „Bärnighausen-Diagrammes“. Beim Übergang von Pnam nach Pna2<sub>1</sub> spaltet die Lage 8d in zwei 4a-Lagen auf.

**Tabelle 81:** Überblick über wichtige Parameter beider  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ -Verbindungen.

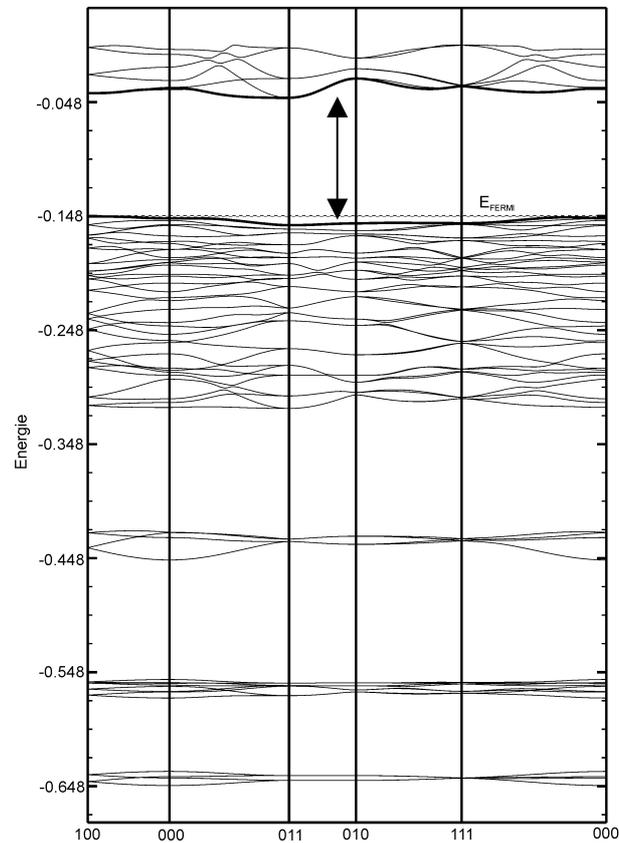
	$\text{Li}_3\text{AsS}_3$ [Seung 1998]	$\text{Li}_3\text{AsS}_3$ [diese Arbeit]
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$\text{Pna}2_1$ (Nr. 33), 4	$\text{Pna}2_1$ (Nr. 33), 4
a	8,052(3) Å	8,090(1) Å
b	6,632(5) Å	6,6658(1) Å
c	9,815(2) Å	9,868(1) Å
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	524,1(5)	531,5(1) Å
<b>Farbe</b>	<b>grün</b>	<b>farblos</b>
R/wR (alle Reflexe)	0,051/0,102	0,0146/0,0326
Restelektronendichte		
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	2,06, -1,31	0,353, -0,270

Wie man der Tabelle 81 entnehmen kann, sind beide Verbindungen hinsichtlich der Gitterkonstanten nahezu identisch. Bei der Farbe unterscheiden sich beide Arsenate jedoch deutlich: grün und farblos. Um die theoretisch erwartete Farbe von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zu bestimmen, wurden vom Arsenat dieser Arbeit Bandstrukturrechnungen durchgeführt. Aufgrund der Größe der Bandlücke kann auf die Farbe der Verbindung geschlossen werden. Abbildung 145 zeigt die Bandstruktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ . Es konnte eine Bandlücke von ca. 2,90 eV bestimmt werden. Dementsprechend müßte  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  farblos sein. Dies deckt sich mit unseren experimentellen Ergebnissen. Anhand Bandstrukturrechnungen am  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  von Seung wurde eine Bandlücke von ca. 2,94 eV bestimmt, siehe Abbildung 146. Auch diese Verbindung sollte farblos (und nicht grün) sein. Ob es sich somit um einen Druckfehler in der Publikation von Seung, eine Fehlinterpretation der Farben oder um einen Zusammenhang der Farben mit den beiden Spiegelbildisomeren handelt, konnte letztenendes nicht geklärt werden.

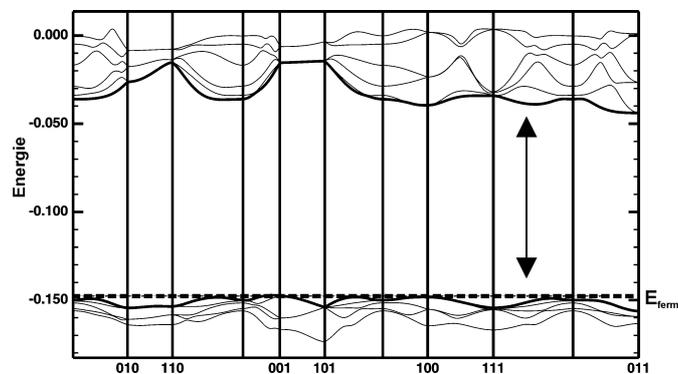
Seung beschreibt, daß er  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  aus  $\text{Li}_2\text{S}$  und  $\text{As}_2\text{S}_3$  im stöchiometrischen Verhältnis 3 : 1 hergestellt hat. Er fand grüne Kristalle in einem Block polykristallinen Materials. Ihm war es scheinbar auch nicht gelungen, phasenreine Proben von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  herzustellen. Alle Versuche, nach exakt der Beschreibung von Seung grünes  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  herzustellen, führten nie zum gewünschten Produkt. Es wurde bei pulverdiffraktometrischer Analyse immer  $\text{Li}_2\text{S}$  neben  $\text{As}_2\text{S}_3$  gefunden. Versuche,  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  aus Li, As und S im Verhältnis 3 : 1 : 3 herzustellen, scheiterten ebenfalls. Farbloses  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ ,

wie es im Zuge dieser Arbeit hergestellt werden konnte, bildet sich nur nach Zusatz von LiI, siehe oben.

Eine genau Analyse beider Kristallstrukturen von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zeigte, daß es sich um zueinander spiegelbildliche Strukturen handelt.

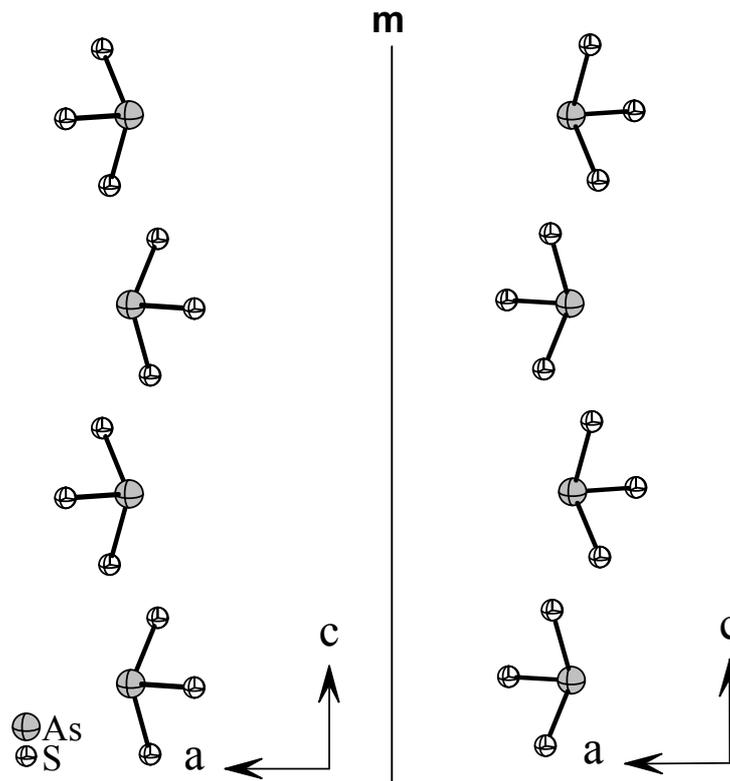


**Abbildung 145:** Teilbandstruktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  aus dieser Arbeit. Die Größe der theoretischen Bandlücke beträgt ca. 2,90 eV und stimmt mit dem farblosen Erscheinungsbild der Verbindung überein. Energie in (H).



**Abbildung 146:** Teilbandstruktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  von Seung et al. Die Größe der theoretischen Bandlücke beträgt ca. 2,94 eV. Die Verbindung müßte somit farblos und nicht, wie publiziert, grün sein. Energie in (H).

Spiegelbildisomere sind möglich, wenn es sich bei der Raumgruppe, in welcher die Verbindung kristallisiert, um eine nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe handelt. Da beide  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ -Formen in der azentrischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$  kristallisieren, ist das Auftreten von Spiegelbildisomeren nicht unwahrscheinlich. Abbildung 147 zeigt zur Verdeutlichung der Spiegelbildlichkeit die Anordnung der  $[\text{AsS}_3]$ -Einheiten entlang der  $2_1$ -Schraubenachse in  $[001]$ -Richtung. Blickt man vom Ursprung der Elementarzelle aus entlang der  $2_1$ -Achse in  $c$ -Richtung, erkennt man, daß sich die  $[\text{AsS}_3]$ -Einheiten im  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  von Seung im Uhrzeigersinn, also rechts herum schrauben („Rechts-Schraube“). Dementsprechend schrauben sich die  $[\text{AsS}_3]$ -Einheiten im  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  dieser Arbeit bei gleicher Betrachtungsweise entgegen des Uhrzeigersinnes, also links herum („Links-Schraube“). Somit könnte man das  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  von Seung als „D- $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ “, das  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  aus dieser Arbeit als „L- $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ “ bezeichnen. Vielleicht ist die unterschiedliche Farbe beider Verbindungen auf die Spiegelbildisomerie zurückzuführen (anisotroper Dichroismus).



**Abbildung 146:** Anordnung der  $[\text{AsS}_3]$ -Einheiten entlang der  $2_1$ -Schraubenachse. **Links:**  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  [diese Arbeit]. Es handelt sich um eine Links-Schraube: „L- $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ “. **Rechts:**  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  [Seung 1998]. Es liegt eine Rechtsschraube vor: „D- $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ “. Die Spiegelebene  $m$  ist nur zur Verdeutlichung der Spiegelbildlichkeit beider Arsenate eingezeichnet und existiert nicht in den jeweiligen realen Strukturen.

Tabelle 82 beinhaltet ausgewählte Bindungsabstände und –winkel in  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ .

**Tabelle 82:** Ausgewählte interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$ .

Li1-S1	2,477(3)	S1-Li1-S1	110,4(1)	S3-Li1-S2	91,7(1)
Li1-S1	2,494(3)	S1-Li1-S3	153,5(2)	S1-Li1-S2	89,3(1)
Li1-S3	2,577(4)	S1-Li1-S3	97,6(1)	S1-Li1-S2	97,9(1)
Li1-S2	2,733(4)	S1-Li1-S2	84,8(1)	S3-Li1-S2	81,6(1)
Li1-S2	2,752(4)	S1-Li1-S2	109,8(1)	S2-Li1-S2	152,1(1)
Li2-S2	2,439(3)	S2-Li2-S3	106,3(1)	S3-Li2-S3	110,2(1)
Li2-S3	2,449(3)	S2-Li2-S1	122,8(1)	S1-Li2-S3	116,6(1)
Li2-S1	2,463(4)	S3-Li2-S1	99,8(1)		
Li2-S3	2,508(3)	S2-Li2-S3	100,8(1)		
Li3-S3	2,413(4)	S3-Li3-S1	103,4(2)	S1-Li3-S2	92,2(1)
Li3-S1	2,532(4)	S3-Li3-S2	124,5(1)	S2-Li3-S2	114,5(2)
Li3-S2	2,540(4)	S1-Li3-S2	102,7(1)		
Li3-S2	2,577(3)	S3-Li3-S2	112,6(1)		
As1-S1	2,252(1)	S1-As1-S3	103,84(2)		
As1-S3	2,261(1)	S1-As1-S2	102,00(2)		
As1-S2	2,275(1)	S3-As1-S2	100,37(2)		



#### 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Kristallstrukturen einer Reihe neuer quaternärer und ternärer Materialien vorgestellt. Ferner wurde über die elektrischen Eigenschaften sowie den thermischen Abbau der meisten vorgestellten Verbindungen berichtet.

Diese Arbeit gliedert sich in vier kristallchemische Teile. Im ersten Abschnitt wird eine neuartige Lithium-halogenid-Thiometallat-Adduktverbindung mit der Summenformel  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  vorgestellt. Der zweite Teil beschäftigt sich mit Alkalimetalltelluraten der Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{TeQ}_3$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ). Im dritten Teil wird von einer Reihe neuer ternärer Halogenide der Zusammensetzung  $\text{A}_3\text{B}_2\text{I}_9$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4^+, \text{Tl}$ ;  $\text{B} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) berichtet, und im vierten Abschnitt werden neue Ergebnisse über das bereits bekannte  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  präsentiert.

Ausgehend vom Synthesekonzept zur Stabilisierung neutraler und geladener Moleküle bzw. Ionen unter der Verwendung von Kupfer(I)-Halogeniden als präparatives Werkzeug sollte untersucht werden, inwiefern sich Alkalimetall-Halogenide, besonders Lithium-Halogenide, als Matrix zur Herstellung von Adduktverbindungen eignen. Durch Substitution von Kupfer in  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  bzw. Silber in  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  konnte  **$(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$**  erhalten werden.  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnm. Die Kristallstruktur von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  ist eng mit der Struktur von  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  und  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  verwandt, jedoch nicht völlig identisch. Lediglich die Atompositionen von Iod, Antimon und Schwefel sind in allen drei Verbindungen annähernd äquivalent. Die Iodid-Ionen bilden ein eutaktisches Netzwerk sechsgliedriger Ringe in Sessel- und Wannenkongformation. Im Iodid-Gitter sind einige Positionen durch trigonal-pyramidale  $[\text{SbS}_3]^{3-}$ -Einheiten substituiert. In  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  liegt ein bisher nicht bekanntes dreidimensionales Netzwerk kantenverknüpfter Li-Tetraeder vor. Achtgliedrige Ringe kantenverknüpfter Li-Tetraeder sind untereinander über Ecken zu Bändern verknüpft. Diese Bänder sind durch kantenverknüpfte Li-Doppeltetraeder untereinander verbunden.

$(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle Präparationsschritte erfolgten in (nahezu) atmosphärenfreien Gloveboxen. Da sich die Verbindung aber dennoch besonders leicht zersetzt, war es auch nicht möglich, mit Hilfe der Impedanzspektroskopie deren Leitfähigkeit zu bestimmen. Reines LiI stellt einen guten Io-

nenleiter dar, deshalb sollte die Leitfähigkeit der Adduktverbindung erwartungsgemäß ebenfalls hoch sein.

Um den Adduktcharakter von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  eindeutig nachzuweisen, müßten noch Raman- bzw. IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Wegen der Empfindlichkeit der Probe stellen sowohl die spektroskopischen Messungen als auch die Bestimmung der Leitfähigkeit eine präparative Herausforderung für zukünftige Arbeiten dar.

Das gleiche Synthesekonzept wie zur Darstellung von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  fand bei der Herstellung der Alkalimetall-Tellurate Verwendung. Grundlage für die Präparation der Tellurate bildete diesmal allerdings die Vorschrift zur Darstellung von  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ . Ein quaternäres Produkt, wie z. B.  $(\text{LiI})_3\text{Li}_2\text{TeS}_3$ , wurde nie erhalten. Statt dessen bildeten sich stets die ternären Phasen, z. B.  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ , neben dem nicht umgesetzten Alkalimetall-Halogenid. Nach umfangreichen Substitutionsversuchen konnten insgesamt vier neue ternäre Thio- bzw. Selenidotellurate synthetisiert werden:  **$\text{Li}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$** .

Mit der Darstellung und Strukturbestimmung von  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  und  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  gelang die Charakterisierung der ersten Lithium- bzw. Natriumchalkogenide mit komplexen Thiotellurat bzw. Selenidotellurat-Ionen. Die Tellurate sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle präparativen Maßnahmen mußten daher in einer Glovebox unter Argonatmosphäre durchgeführt werden. Die vier vorgestellten Tellurate kristallisieren isostrukturell zueinander in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ . In der Kristallstruktur von  $\text{A}_2\text{TeQ}_3$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) liegen in Schichten angeordnete, isolierte trigonal-pyramidale  $[\text{TeQ}_3]^{3-}$ -Einheiten vor. A ist von sechs Q-Atomen oktaedrisch koordiniert, welche jeweils von vier oder fünf verschiedenen Thiotellurat- bzw. Selenidotellurateinheiten stammen.

Eine Verbindung mit der Summenformel  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  wurde bereits 1988 erstmals strukturell charakterisiert. Das in dieser Arbeit vorgestellt  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  unterscheidet sich in Farbe und Anordnung der  $[\text{TeSe}_3]^{3-}$ -Einheiten jedoch signifikant von dem bereits literaturbekannten Tellurat, und kann daher als weitere Modifikation angesehen werden. Bandstrukturrechnungen am literaturbekannten  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  haben eindeutig gezeigt, daß die Verbindung rot und nicht, wie publiziert, gelb sein sollte. Es gelang allerdings nicht, nach der veröffentlichten Synthesevorschrift „gelbes“  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  herzustellen. Es wurde stets das rote  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  aus dieser Arbeit erhalten.

Impedanzspektroskopische Messungen zeigten, daß es sich bei den Telluraten um schlechte Halbleiter handelt. Aus Arrhenius-Auftragungen konnten Aktivierungsenergien im Bereich von 0,68 eV bis 1,12 eV bei durchschnittlichen spezifischen Leitfähigkeiten von  $10^{-8}$  S/cm (470 K) ermittelt werden. Die Leitfähigkeit ist bei  $\text{Li}_2\text{TeS}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{TeS}_3$  und  $\text{Na}_2\text{TeSe}_3$  überwiegend elektrischer Natur.  $\text{Li}_2\text{TeSe}_3$  zeigt dagegen eine signifikante Lithium-Ionenleitung neben einer hohen elektronischen Leitfähigkeit.

Anhand Bandstrukturrechnungen an den Telluraten konnte die Größe der theoretischen Bandlücken bestimmt werden. Sie liegen im Bereich von 1,05 eV bis 1,90 eV und korrelieren mit der beobachteten Farbe der Verbindungen sowie dem halbleitenden Verhalten.

Da die bereits vorgestellten Materialien entweder aus Elementen der 1. (Li), 5. (Sb), 6. (S) und 7. Hauptgruppe (I) oder aus einem Alkalimetall (Li, Na) und zwei Chalkogeniden (S, Se, Te) bestehen, entstand die Idee, neue ternäre Verbindungen aus einem einwertigen Metall-Kation, einem Element der 5. Hauptgruppe und einem Halogenid herzustellen. Ursprünglich sollte eine Verbindung mit den Elementen Li, Sb und I hergestellt werden. Im System  $\text{LiI-SbI}_3$  konnte allerdings keine Verbindungsbildung beobachtet werden. Umfangreiche Syntheseveruche lieferten schließlich drei neue Iodo-Antimonate und nach Substitution von Antimon gegen Bismut ebenfalls drei neue Iodo-Bismutate:  **$K_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ ,  $K_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .**

Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Strukturaufklärung der neuen Halogenide. Die Gewinnung geeigneter Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gestaltete sich wegen des plättchenförmigen Habitus und der damit verbundenen Verwachsung der Kristalle besonders schwierig.

Alle sechs Halogenide kristallisieren isostrukturell zueinander in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Sb bzw. Bi werden von jeweils sechs Iodatomen in Form einer (3 + 3)-Koordination verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die einwertigen Metallkationen sind in erster Koordination von acht Iodatomen unregelmäßig in Form eines doppelt bekappten trigonalen Prismas koordiniert.

Die Kristallstrukturen der Verbindungen zeigen eine bislang noch nicht beschriebene Verzerrungsvariante des  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ -Typs, die sich in der  $\alpha'$ -Stapelfolge von isolierten Oktaederdoppelschichten in Kombination mit dem beobachteten Raumgruppentyp deutlich von den bereits bekannten Verbindungen unterscheidet.

An den Strukturen der ternären Halogenide dieser Arbeit fällt auf, daß die isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren der einzelnen Atome, besonders der einwertigen Kationen und der Iodid-Ionen relativ zu hoch sind. In der Literatur finden sich in nahezu allen Publikationen Hinweise auf zu hohe Temperaturfaktoren. Die Autoren machen hierfür den schichtartigen Charakter der Verbindungen verantwortlich. Um die Temperaturabhängigkeit der Auslenkungsparameter zu überprüfen, wurden von einigen Verbindungen dieser Arbeit Tieftemperatur-Einkristall-Messungen durchgeführt. Es galt zu überprüfen, inwiefern sich mit abnehmender Temperatur die Bewegungen der Atome „einfrieren“ lassen. Die Vermutung, daß mit abnehmender Temperatur ein Kleinerwerden der Auslenkungsparameter beobachtet werden könne, konnte experimentell bestätigt werden.

Mittels Thermogravimetrie wurde die thermische Beständigkeit der Halogenide untersucht. Anhand simultaner Aufzeichnung von Massenspektren zur TG konnte gezeigt werden, daß die Iodobismutate bei der Zersetzung zuerst  $\text{Bi}_3$  emittieren. Die Iodoantimonate lassen sich hingegen entweder vollständig sublimieren oder emittieren zuerst  $\text{Sb}_3$ .

In der Literatur werden die ternären Halogenide mit der allgemeinen Summenformel  $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_9$  (z. B.  $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}$ ;  $\text{B} = \text{Bi}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) als Halbleiter beschrieben. Anhand impedanzspektroskopischer Messungen konnte dieses Verhalten auch für die ternären Halogenide dieser Arbeit festgestellt werden. Außerdem zeigten  $\text{Tl}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  und  $\text{Tl}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  eine signifikante  $\text{Tl}$ -Ionenleitung neben einer hohen elektronischen Leitung.

Das  **$\text{Li}_3\text{AsS}_3$** , welches im Zuge dieser Arbeit hergestellt werden konnte, wurde aus Ansätzen der Zusammensetzung  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{AsS}_3$  erhalten. In Anlehnung an das Pfitzner'sche Synthesekonzept zur Darstellung neuer Adduktverbindungen aus Kupfer- bzw. Silberhalogeniden und Thiometallateinheiten, sollte nach erfolgreicher Synthese von  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{SbS}_3$  versucht werden, das darin erhaltene  $\text{Sb}$  durch Arsen zu substituieren. Anhaltspunkt hierfür war die bereits geglückte Synthese von  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Leider gelang die Synthese des gewünschten  $(\text{LiI})_2\text{Li}_3\text{AsS}_3$  nicht. Statt dessen bildete sich stets ein zweiphasiges Produkt aus  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  und  $\text{LiI}$ . Die Struktur von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  wurde bereits 1998 erstmalig publiziert.  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ . In der Kristallstruktur liegen trigonal-pyramidale  $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Einheiten vor, die in jeweils parallelen Strängen entlang  $[100]$  zueinander

orientiert sind. Die Li-Atome werden von Schwefel entweder verzerrt tetraedrisch oder verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert.

$\text{Li}_3\text{AsS}_3$  kristallisiert als Variante des  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Strukturtyps. Über ein Gruppe-Untergruppe-Schema konnte die Verwandtschaftsbeziehung von  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{C}$  hergeleitet werden.

Bei dem im Zuge dieser Arbeit hergestellten Arsenat handelt es sich um das Spiegelbildisomer des bereits literaturbekannten Arsenats. Das bekannte  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  soll grün gefärbt sein, das andere ist farblos. Anhand Bandstrukturrechnungen konnte über die Bestimmung der Größe der Bandlücke das farblose Erscheinungsbild des Arsenats aus dieser Arbeit bestätigt werden. Bandstrukturrechnungen am  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  von Seung zeigen aufgrund der Größe der Bandlücke, daß die Verbindung ebenfalls farblos (und nicht grün) sein müßte. Es konnte letztenendes nicht geklärt werden, ob die unterschiedliche Farbe mit der Spiegelbildisomerie im Zusammenhang steht bzw. ob es sich in der Veröffentlichung von Seung um einen Druckfehler oder eine Fehlinterpretation der Farbe handelt.

Leider gelang es nicht, phasenreine Proben des extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  für weitere Untersuchungen herzustellen. Ebenso scheiterten alle Versuche, das grüne  $\text{Li}_3\text{AsS}_3$  nach der publizierten Synthesvorschrift erneut zu präparieren.

Es zeigte sich, daß zum Verständnis der hier beschriebenen Materialien und ihrer physikalischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Farbe etc.) die Kombination verschiedener Methoden notwendig ist. Vor allem der Vergleich homologer Verbindungen trägt maßgeblich zum umfassenden Verständnis der Strukturen bei.



## 5 Literaturverzeichnis

- [Adams 1962] L. H. Adams, B. L. Davis, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1962, 48, 983.
- [Aleksandrova 1998] I. P. Aleksandrova, A. A. Sukhovsky, K. S. Aleksandrov, Solid State Commun. 1998, 105, 5, 323.
- [Arakcheeva 1999a] A. V. Arakcheeva, M. S. Novikova, A. I. Zaitsev, G. U. Lubman, J. Struc. Chem. 1999, 40, 572.
- [Arakcheeva 1999b] A. V. Arakcheeva, M. Bonin, G. Chapuis, A. I. Zaitsev, Z. Kristallogr. 1999, 214, 279.
- [Arakcheeva 2001] A. V. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Meyer, Z. Kristallogr. 2001, 216, 199.
- [Aurivillius 1978] B. Aurivillius, C. Stalhandske, Acta Chem. Scand. 1978, A32, 715.
- [Barth 1925] T. Barth, Norsk Geologisk Tidsskrift 1925, 8, 201.
- [Bauerle 1969] J. E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids 1969, 30, 2657.
- [Bertheville 1997] B. Bertheville, D. Lovy, H. Bill, F. Kubel, J. Phys. Chem. Solids 1997, 58(10), 1569.
- [Björgvinsson 1991] M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 1991, 30, 4238.
- [Blackman 1961] M. Blackman, I. H. Khan, Proc. Phys. Soc. London 1961, 77, 471.
- [Brauer 1981] W. Brauer, Enke Verlag Stuttgart, 3. Auflage, 1981.
- [Bronger 1996] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, Z. anorg. allg. Chem. 1996, 622, 1003.
- [Bronger 1997] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, Z. anorg. allg. Chem. 1997, 623, 1715.
- [Bronger 1998] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, Z. anorg. allg. Chem. 1998, 624, 553.
- [Bronger 1999] W. Bronger, A. Donike, D. Schmitz, Z. anorg. allg. Chem. 1999, 625, 435.
- [Brown 1976] K. L. Brown, F. W. Dickson, Z. Kristallogr. 1976, 144, 367.

- [Brown 1988] M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Chapman & Hall, London, 1988.
- [Bubenheim 1994] W. Bubenheim, G. Frenzen, U. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 1994, 620, 1046.
- [Budzikiewicz 1998] H. Budzikiewicz, Massenspektrometrie, VCH-Verlag Weinheim, 4. Auflage, 1998.
- [Cava 1981] R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch, Solid State Ionics 1981, 5, 501.
- [Chabot 1978] B. Chabot, E. Parthé, Acta Crystallogr. 1978, B34, 645.
- [Chandra 1970] S. Chandra, J. Rolfe, Can. J. Phys. 1970, 48(4), 397.
- [Charsley 1992] E. L. Charsley, S. B. Warrington, Thermal Analysis – Techniques and Applications, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain, 1992.
- [Darnell 1969] A. J. Darnell, W. A. McCollum, S. J. Yosim, J. Phys. Chem. 1969, 73, 4116.
- [Dittmar 1978] G. Dittmar, H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 1978, 439, 212.
- [Eisenmann 1969] B. Eisenmann, H. Katzer, H. Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. 1969, 24b, 456.
- [Eisenmann 1988] B. Eisenmann, R. Zagler, Z. Kristallogr. 1988, 185, 473.
- [Eisenmann 1991a] B. Eisenmann, R. Zagler, Z. Kristallogr. 1991, 197, 255.
- [Eisenmann 1991b] B. Eisenmann, R. Zagler, Z. Kristallogr. 1991, 197, 257.
- [Engel 1968] P. Engel, W. Nowacki, Acta Crystallogr. 1968, B24, 77.
- [Fasiska 1965] E. J. Fasiska, G. A. Jeffrey, Acta Crystallogr. 1965, 19, 463.
- [Freudenthaler 1996] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, D. C. Sinclair, Mater. Res. Bull. 1996, 31(2), 171.
- [Freudenthaler 1997a] E. Freudenthaler, Dissertation, Siegen 1997.
- [Freudenthaler 1997b] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, Solid State Ionics 1997, 101, 1053.
- [Funke 1987] K. Funke, Z. Phys. Chem. 1987, 154, 251.

- [Funke 1993] K. Funke, Progr. Solid State Chem. 1993, 22, 111.
- [Gallagher 1992] P. K. Gallagher in R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, Characterization of Materials, Part I, Materials Science and Technology, Vol 2A, VCH-Verlag Weinheim, 1992.
- [Gerl 1972] H. Gerl, H. Schäfer, Z. Naturforsch. 1972, 27 b, 1421.
- [Gerl 1974] H. Gerl, B. Eisenmann, P. Roth, H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem. 1974, 407, 135.
- [Gmelin 1970] J. Gmelin, R. J. Meyer, Verlag Chemie Leipzig, 6. Auflage, 1970.
- [Gostojic 1980] M. Gostojic, Z. Kristallogr. 1980, 151, 249.
- [Gutbier 1902] A. Gutbier, F. Flury, Z. anorg. allg. Chem. 1902, 32, 272.
- [Hagemann 1995] M. Hagemann, Dissertation, Köln 1995.
- [Hagemann 1997] M. Hagemann, H.-J. Weber, Mater. Res. Bull. 1997, 32, 5, 531.
- [Harker 1936] D. Harker, J. Chem. Phys. 1936, 4, 381.
- [Hemminger 1989] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag Berlin, 1989.
- [Hesse 2002] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Thieme Verlag Stuttgart, 6. Auflage, 2002.
- [Hoard 1935] J. L. Hoard, L. Goldstein, J. Chem. Phys. 1935, 3, 117.
- [Holleman 1995] A. F. Holleman, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, de Gruyter Verlag, 101. Auflage, 1995.
- [Hong 1974] H. Y.-P. Hong, J. C. Mikkelsen, G. W. Roland, Mater. Res. Bull. 1974, 9, 365.
- [Ibach 1995] H. Ibach, H. Lüth, Springer Verlag Berlin, 4. Auflage, 1995.
- [Jaeger 1912] F. M. Jaeger, J. B. Menke, Z. anorg. allg. Chem. 1912, 75, 241.
- [Jumas 1976] P. J.-C. Jumas, M. Ribes, M. Maurin, E. Philippot, Acta Crystallogr. 1976, B32, 444.
- [Kallel 1985] A. Kallel, J. W. Bats, Acta Crystallogr. 1985, C41, 1022

- [Kanatzidis 1996] M. G. Kanatzidis, J.-H. Chou, *J. Solid State Chem.* 1996, 127, 186.
- [Kihara 1971] K. Kihara, T. Sudo, *Z. Kristallogr.* 1971, 134, 142.
- [Kihara 1974] K. Kihara, T. Sudo, *Acta Crystallogr.* 1974, B30, 1088.
- [Kihara 1986] K. Kihara, T. Matsumoto, *Z. Kristallogr.* 1986, 177, 211.
- [Krischner 1994] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg Verlag Braunschweig, 5. Auflage, 1994.
- [Lauque 1999] P. Lauque, M. Bendahan, J.-L. Seguin, M. Pasquinelli, P. Knauth, *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999, 19, 823.
- [Lazarini 1977] F. Lazarini, *Acta Crystallogr.* 1977, B33, 2961.
- [Lide 2002] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC-Press New York, 83. Edition, 2002.
- [Lindqvist 1968] O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* 1968, 22, 9, 2943.
- [Lutz 1989] H. D. Lutz, A. Pfitzner, *Z. Naturforsch.* 1989, 44b, 1047.
- [Macdonald 1987] J. R. Macdonald, John Wiley & Sons Verlag, 1. Edition, 1987.
- [Mady 1987] Kh. A. Mady, A. H. Eid, W. Z. Soliman, *J. Mater. Sci. Lett.* 1987, 6(3), 251.
- [Massa 2002] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Verlag Stuttgart, 3. Auflage, 2002.
- [McNaughton 1975] J. L. McNaughton, C. T. Mortimer, *Physical Chemistry Series 2, Vol. 2*, Butterworths, London 1975.
- [Meyer 1978] G. Meyer, *Z. anorg. allg. Chem.* 1978, 445, 140.
- [Meyer 1980] G. Meyer, A. Schönemund, *Z. anorg. allg. Chem.* 1980, 468, 185.
- [Meyer 1983] G. Meyer, R. Blachnik, *Z. anorg. allg. Chem.* 1983, 503, 126.
- [Möller 1986] M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* 1986, 65, 178.

- [Mortimer 1982] C. T. Mortimer in M. A. V. Ribeiro da Silva, *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*, NATO ASI Series, 1982.
- [Müller 1996] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Teubner Verlag Stuttgart, 3. Auflage, 1996.
- [Nilges 2000] T. Nilges, Dissertation, Siegen 2000.
- [Nilges 2002] T. Nilges, S. Reiser, J. H. Hong, E. Gaudin, A. Pfitzner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 5888.
- [Olsen 1985] A. Olsen, P. Goodman, H. J. Whitfield, *J. Solid State Chem.* 1985, 60, 305.
- [Palazzi 1976] M. Palazzi, *Acta Crystallogr.* 1976, B32, 3175.
- [Pertlik 1997] F. Pertlik, *Monatsh. Chem.* 1997, 128, 157.
- [Pfitzner 1994] A. Pfitzner, *Z. anorg. allg. Chem.* 1994, 620, 1992.
- [Pfitzner 1995] A. Pfitzner, *Z. anorg. allg. Chem.* 1995, 621, 685.
- [Pfitzner 1997a] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* 1997, 3, 12, 2032.
- [Pfitzner 1997b] A. Pfitzner, S. Zimmerer, *Angew. Chem.* 1997, 109, 9, 1031.
- [Pfitzner 1998a] A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* 1998, 37, 5164.
- [Pfitzner 1998b] A. Pfitzner, F. Baumann, W. Kaim, *Angew. Chem.* 1998, 110, 2057; *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* 1998, 37, 1955.
- [Pfitzner 1998c] A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* 1998, 213, 228.
- [Pfitzner 1999a] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, W. Kockelmann, *J. Solid State Chem.* 1999, 147, 170.
- [Pfitzner 1999b] A. Pfitzner, S. Reiser, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2451.
- [Pfitzner 2000a] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 11, 1891.
- [Pfitzner 2000b] A. Pfitzner, *Habilitationsschrift*, Siegen 2000.
- [Piermarini 1962] G. J. Piermarini, C. E. Weir, *J. Res. Nat. B. Stand.* 1962, 66A, 325.
- [Poepfelmeier 1980] K. R. Poepfelmeier, J. D. Corbett, T. P. McMullen, D. R. Torgeson, R. G. Barnes, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1, 129.

- [Powell 1935] H. M. Powell, A. F. Wells, J. Chem. Soc. 1935, 1008.
- [Rey 1984] N. Rey, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, Acta Crystallogr. 1984, C40, 1655.
- [Rohe 1986] K.-H. Rohe, Teubner Verlag Suttgart, 4. Auflage, 1986.
- [Röling 1997] B. Röling, A. Happe, K. Funke, M. D. Ingram, Phys. Rev. Lett. 1997, 78, 2160.
- [Roth 1971] P. Roth, Herbert Schäfer, A. Weiss, Z. Naturforsch. 1971, 26 b, 371.
- [Rumpf 1999] C. Rumpf, C. Näther, W. Bensch, Acta Crystallogr. 1999, C55, 1046.
- [Saillant 1971] R. Saillant, R. B. Jackson, W. E. Streib, K. Folting, R. A. D. Wentworth, Inorg. Chem. 1971, 10, 7, 1453.
- [Sakai 1978] K. Sakai, T. Koide, T. Matsumoto, Acta Crystallogr. 1978, B34, 3326.
- [Saßmannshausen 2001] M. Saßmannshausen, H. D. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 2001, 627, 1071.
- [Schröder 1991] E. Schröder, Springer Verlag Berlin, 1991.
- [Secco 1999] E. A. Secco, R. A. Secco, Solid State Ionics 1999, 118, 37.
- [Seung 1998] Do-Young Seung, P. Gravereau, L. Trut, A. Levasseur, Acta Crystallogr. 1998, C54, 900.
- [Shannon 1976] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. 1976, A32, 751.
- [Shelx 1997] SHELX 1997, „Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen“, Universität Göttingen, 1997.
- [Sidey 2000] V. I. Sidey, Yu. V. Voroshilov, S. V. Kun, E. Yu. Peresh, J. Alloys Compd. 2000, 296, 53.
- [Smart 1995] L. Smart, E. Moore, Einführung in die Festkörperchemie, Vieweg Verlag Braunschweig, 2. Auflage, 1995.
- [Sobczyk 1997] L. Sobczyk, R. Jakubas, J. Zaleski, Polish J. Chem. 1997, 71, 265.
- [Solinas 1993] I. Solinas, Dissertation, Universität Siegen, 1993.

- [Sommer 1977] H. Sommer, R. Hoppe, Z. anorg. allg. Chem. 1977, 430, 199.
- [Spinnler 1967] M. A. Spinnler, L. N. Becka, J. Chem. Soc. A 1967, 1194.
- [Stoe 1999a] X-SHAPE, „Programm für die Optimierung der Kristallform zur numerischen Absorptionskorrektur“, Ver. 1.06, Stoe GmbH, Darmstadt, 1999.
- [Stoe 1999b] X-RED, „Datenreduktionsprogramm“, Stoe Powder Diffraction Software, Ver. 1.19, Stoe GmbH Darmstadt, 1999.
- [Stoe 2000] Win-X<sup>POW</sup>, Stoe Powder Diffraction Software, Ver. 1.08, Stoe GmbH Darmstadt, 2000.
- [Stranger 1987] R. Stranger, I. E. Grey, I. C. Madsen, P. W. Smith, J. Solid State Chem. 1987, 69, 162.
- [Trotter 1965] J. Trotter, Z. Kristallogr. 1965, 121, 81.
- [Trotter 1966] J. Trotter, T. Zobel, Z. Kristallogr. 1966, 123, 67.
- [Truthe 1912] W. Truthe, Z. anorg. Chem. 1912, 76, 161.
- [Vinatier 1994] P. Vinatier, P. Gravereau, M. Ménétrier, L. Trut, A. Levasseur, Acta Crystallogr. 1994, C50, 1180.
- [Wagner 1957] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 1957, 26, 6, 1597.
- [Watson 1958] W. H. Watson, J. Waser, Acta Crystallogr. 1958, 11, 689.
- [Weißmantel 1995] C. Weißmantel, C. Hamann, Johann Ambrosius Barth Verlag Heidelberg, 4. Auflage, 1995.
- [Wendland 1974] W. Wendland, Thermal Methods of Analysis, Chemical Analysis Volume 19, Wiley New York, 1974.
- [Wessel 1957] G. J. Wessel, D. J. W. Ijdo, Acta Crystallogr. 1957, 10, 466.
- [West 1995] A. R. West, Solid State Chemistry and its applications, Wiley New York, 6. Edition, 1984.
- [Wuensch 1967] B. J. Wuensch, W. Nowacki, Z. Kristallogr. 1967, 125, 459.
- [Wunderlich 1990] B. Wunderlich, Thermal Analysis, Academic Press, Inc., San Diego, CA, USA, 1990.

- [Yamada 1997] K. Yamada, H. Sera, S. Sawada, H. Tada, T. Okuda, H. Tanaka, *J. Solid State Chem.* 1997, 134, 319.
- [Yamatera 1954] H. Yamatera, K. Nakatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1954, 27, 244.
- [Yang 1994] Zhu-Ming Yang, F. Pertlik, *J. Alloys Compd.* 1994, 216, 155.
- [Zagler 1988] R. Zagler, B. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* 1988, 183, 193.
- [Zahner 1995] THALES, Programm zur Steuerung und Auswertung von Impedanzmessungen, Zahner Meßtechnik, Kronach, 1995.
- [Zaleski 1996] J. Zaleski, A. Pietraszko, *Acta Crystallogr.* 1996, B52, 287.
- [Zemann 1962] A. Zemann, J. Zemann, *Acta Crystallogr.* 1962, 15, 698.
- [Zemann 1971] J. Zemann, *Monatsh. Chem.* 1971, 102, 1209.
- [Zhang 1994a] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 1238.
- [Zhang 1994b] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 1890.
- [Zintl 1934] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1934, 40, 588.

## 6 Kristallographische Daten (Ist-Files) der Einkristallröntgenstrukturanalysen

### 6.1 Definitionen

Um beurteilen zu können, wie gut ein Strukturmodell mit der „Wirklichkeit“ übereinstimmt, berechnet man sogenannte Zuverlässigkeitsfaktoren („residuals“) oder R-Werte.

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{\text{O}}|^2 - |\bar{F}_{\text{O}}|^2}{\sum |F_{\text{O}}|^2}$$

$$R = \frac{\sum ||F_{\text{O}}| - |F_{\text{C}}||}{\sum |F_{\text{O}}|}$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{\text{O}}^2 - F_{\text{C}}^2)^2]}{\sum [w \cdot (F_{\text{O}}^2)^2]}}$$

$$\text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum [w(F_{\text{O}}^2 - F_{\text{C}}^2)^2]}{n - p}}$$

$n$  = Anzahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter

$$w = \frac{1}{\left( \sigma^2(F_{\text{O}}^2) + (0,01 \cdot u \cdot F_{\text{O}}^2)^2 \right)} \quad u = \text{Wichtungsfaktor}$$

$U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$ -Tensors.

$U^{ij}$  ist der anisotrope Temperaturfaktorexponent und hat die Form:

$$-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12} + \dots)$$

6.2 (LiI)<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

TITL (LI1)2LI3SBS3 IN PNNM

```

CELL 0.71073 10.4364 13.5085 7.5299 90.00 90.00 90.00
ZERR 4.00 0.0006 0.0010 0.0004 0.00 0.00 0.00
LATT 1
SYMM -X, -Y, Z
SYMM .5-X, .5+Y, .5-Z
SYMM .5+X, .5-Y, .5-Z
SFAC LI S SB I
UNIT 20 12 4 8

```

V = 1061.57 F(000) = 880.0 Mu = 8.93 mm<sup>-1</sup> Cell Wt = 2025.72 Rho = 3.169

L.S. 8

CONN 4 3.2 Li1 Li2 Li3

CONN 3 3. Sb

acta

WGHT 0.032900

EXTI 0.000684

FVAR 0.19344

```

LI1 1 0.058773 0.097820 0.230342 11.00000 0.02460 0.03841 =
0.04634 -0.00877 0.00584 -0.00519
LI2 1 0.187214 0.461159 0.000000 10.50000 0.02823 0.05489 =
0.02601 0.00000 0.00000 0.00202
LI3 1 0.305279 0.252243 0.242433 11.00000 0.07722 0.02184 =
0.05663 -0.00120 -0.03292 -0.00230
SB 3 0.301057 -0.005192 0.000000 10.50000 0.01574 0.01888 =
0.02209 0.00000 0.00000 -0.00029
I1 4 0.568608 0.262037 0.000000 10.50000 0.02722 0.02575 =
0.02394 0.00000 0.00000 0.00303
I2 4 0.057649 0.642623 0.000000 10.50000 0.02708 0.02466 =
0.03830 0.00000 0.00000 -0.00133
S1 2 0.201838 0.159152 0.000000 10.50000 0.02352 0.01548 =
0.02191 0.00000 0.00000 -0.00257
S2 2 0.327107 0.433148 0.253010 11.00000 0.02230 0.01962 =
0.02044 -0.00252 0.00031 0.00075

```

HKLF 4

Covalent radii and connectivity table for (LiI)2Li3SbS3 in Pnnm

```

LI 1.520
S 1.030
SB 1.410
I 1.330

```

Li1 - S1 S2 \$15 S2 \$10 I1\_\$24

Li2 - S2 S2\_\$7 I2 I2\_\$3

Li3 - S2 S1 I2\_\$10 I1\_\$24

Sb - S2\_\$17 S2\_\$10 S1

I1 - Li1\_\$16 Li1\_\$12 Li3\_\$16 Li3\_\$12 Li3\_\$7 Li3\_Sb\_\$25 Li2\_\$21 Sb Li2 Li2\_\$12 Li2\_\$13

I2 - Li2 Li3\_\$11 Li3\_\$18 Li2\_\$3 Li1\_\$6 Li1\_\$3 Li3\_\$6 Sb\_\$9 Sb\_\$11 Li1\_\$11 Li1\_\$18

S1 - Li1\_\$7 Li1\_Sb Li3 Li3\_\$7 Li2 Li3\_\$23 Li3\_\$15

S2 - Li2\_Sb\_\$11 Li3 Li1\_\$16 Li1\_\$11 Li1\_\$13 Li1\_\$19 Li3\_\$7 Li3\_\$8 Li3\_\$11 Li1\_\$12 Li1\_\$18

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x, y, z-1
$2 -x, -y, -z
$3 -x, -y+1, -z
$4 -x, -y, -z+1
$5 -x, -y, z
$6 -x, -y+1, z
$7 x, y, -z
$8 x, y, -z+1
$9 -x+1/2, y+1/2, -z-1/2
$10 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$11 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$12 x+1/2, -y+1/2, z-1/2
$13 x+1/2, -y+1/2, z+1/2
$14 x+1/2, -y+1/2, -z-1/2
$15 x-1/2, -y+1/2, -z+1/2
$16 x+1/2, -y+1/2, -z+1/2
$17 -x+1/2, y-1/2, z-1/2
$18 -x+1/2, y+1/2, z-1/2
$19 -x+1/2, y+1/2, z+1/2
$20 x, y, z+1
$21 -x+1, -y+1, -z
$22 -x+1/2, y-1/2, -z-1/2
$23 x-1/2, -y+1/2, z-1/2
$24 x-1/2, -y+1/2, z+1/2
$25 -x+1, -y, -z
$26 -x+1, -y, z
$27 -x+1, -y+1, z
$28 -x+1/2, y-1/2, z+1/2

```

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma	Why rejected
0	8	1	188.17	13.59	observed but should be systematically absent
0	8	1	183.67	12.40	observed but should be systematically absent

16263 Reflections read, of which 802 rejected

-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -10 ≤ l ≤ 10, Max. 2-theta = 57.82

2 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
8	0	0	4113.23	26.35	2	426.45
4	3	0	1130.78	12.47	5	100.52
8	0	2	1950.03	14.74	4	100.84
0	0	4	9449.22	39.24	3	318.51
8	0	4	2586.05	13.80	6	82.55

5 Inconsistent equivalents

1504 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0648 R(sigma) = 0.0406 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 2873 / 14929

Special position constraints for Li2

z = 0.0000 U23 = 0 U13 = 0 sof = 0.50000  
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for Sb

z = 0.0000 U23 = 0 U13 = 0 sof = 0.50000  
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for I1

z = 0.0000 U23 = 0 U13 = 0 sof = 0.50000  
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for I2

z = 0.0000 U23 = 0 U13 = 0 sof = 0.50000  
Input constraints retained (at least in part) for sof

Special position constraints for S1

z = 0.0000 U23 = 0 U13 = 0 sof = 0.50000  
Input constraints retained (at least in part) for sof

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181

wR2 = 0.0569 before cycle 1 for 1504 data and 59 / 59 parameters

GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0329 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.19342	0.00036	-0.053	OSF
2	0.00068	0.00013	-0.017	EXTI

Mean shift/esd = 0.009 Maximum = -0.053 for OSF

Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li2

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181

wR2 = 0.0568 before cycle 2 for 1504 data and 59 / 59 parameters

GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0329 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.19342	0.00036	-0.015	OSF
2	0.00068	0.00013	-0.005	EXTI

Mean shift/esd = 0.003 Maximum = -0.015 for OSF

Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li3

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181

wR2 = 0.0569 before cycle 3 for 1504 data and 59 / 59 parameters

GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0329 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.19342	0.00036	-0.001	OSF
2	0.00068	0.00013	-0.001	EXTI

```

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for OSF
Max. shift = 0.000 A for Li3 Max. dU = 0.000 for Li3

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181
WR2 = 0.0569 before cycle 4 for 1504 data and 59 / 59 parameters
GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0329 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd      parameter
  1      0.19341      0.00036      0.000      OSF
  2      0.00068      0.00013      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for OSF
Max. shift = 0.000 A for Li3 Max. dU = 0.000 for Li3

Least-squares cycle 5 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181
WR2 = 0.0568 before cycle 5 for 1504 data and 59 / 59 parameters
GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0329 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd      parameter
  1      0.19342      0.00036      0.001      OSF
  2      0.00068      0.00013      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for OSF
Max. shift = 0.000 A for Li3 Max. dU = 0.000 for Li3

Least-squares cycle 6 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181
WR2 = 0.0569 before cycle 6 for 1504 data and 59 / 59 parameters
GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0329 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd      parameter
  1      0.19342      0.00036      0.000      OSF
  2      0.00068      0.00013      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x I1
Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for Li2

Least-squares cycle 7 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181
WR2 = 0.0568 before cycle 7 for 1504 data and 59 / 59 parameters
GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0329 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd      parameter
  1      0.19341      0.00036      0.000      OSF
  2      0.00068      0.00013      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for OSF
Max. shift = 0.000 A for Li3 Max. dU = 0.000 for Li3

Least-squares cycle 8 Maximum vector length = 511 Memory required = 3028 / 85181
WR2 = 0.0568 before cycle 8 for 1504 data and 59 / 59 parameters
GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0329 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd      parameter
  1      0.19342      0.00036      0.001      OSF
  2      0.00068      0.00013      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for OSF
Max. shift = 0.000 A for Li3 Max. dU = 0.000 for Li2

Largest correlation matrix elements

0.569 EXTI / OSF

```

(LiI)2Li3SbS3 in Pnnm

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Li1 0.01626	0.05876 0.00093	0.09783 0.00069	0.23034 0.00131	1.00000 0.00000	0.02459 0.00465	0.03839 0.00440	0.04632 0.00550	-0.00877 0.00419	0.00586 0.00433	-0.00518 0.00398	0.03643 0.00209
Li2 0.02033	0.18721 0.00136	0.46117 0.00105	0.00000 0.00000	0.50000 0.00000	0.02822 0.00692	0.05485 0.00762	0.02598 0.00654	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00200 0.00599	0.03635 0.00296
Li3 0.01755	0.30528 0.00134	0.25224 0.00065	0.24245 0.00147	1.00000 0.00000	0.07728 0.00840	0.02182 0.00381	0.05666 0.00668	-0.00123 0.00428	-0.03291 0.00639	-0.00233 0.00462	0.05192 0.00313
Sb 0.00058	0.30106 0.00004	-0.00519 0.00003	0.00000 0.00000	0.50000 0.00000	0.01573 0.00020	0.01887 0.00019	0.02208 0.00021	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	-0.00029 0.00017	0.01890 0.00011
I1 0.00065	0.56861 0.00005	0.26204 0.00003	0.00000 0.00000	0.50000 0.00000	0.02721 0.00024	0.02574 0.00021	0.02393 0.00023	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	0.00303 0.00018	0.02563 0.00012
I2 0.00065	0.05765 0.00005	0.64262 0.00003	0.00000 0.00000	0.50000 0.00000	0.02707 0.00025	0.02465 0.00021	0.03830 0.00028	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	-0.00133 0.00019	0.03001 0.00013
S1 0.00212	0.20184 0.00016	0.15915 0.00010	0.00000 0.00000	0.50000 0.00000	0.02352 0.00080	0.01548 0.00066	0.02190 0.00078	0.00000 0.00000	0.00000 0.00000	-0.00257 0.00060	0.02030 0.00032
S2 0.00194	0.32711 0.00011	0.43315 0.00008	0.25301 0.00015	1.00000 0.00000	0.02230 0.00055	0.01961 0.00046	0.02042 0.00055	-0.00253 0.00039	0.00032 0.00047	0.00075 0.00043	0.02078 0.00023

Final Structure Factor Calculation for (LiI)2Li3SbS3 in Pnnm

Total number of l.s. parameters = 59 Maximum vector length = 511 Memory required = 2969 / 22995

wR2 = 0.0569 before cycle 9 for 1504 data and 0 / 59 parameters

GooF = S = 0.885; Restrained GooF = 0.885 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0329 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0293 for 1102 Fo > 4sig(Fo) and 0.0441 for all 1504 data  
wR2 = 0.0569, GooF = S = 0.885, Restrained GooF = 0.885 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 5.50 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0540	0.0329	0.0224	Li1
0.0550	0.0281	0.0260	Li2
0.1015	0.0330	0.0213	Li3
0.0221	0.0189	0.0157	Sb
0.0296	0.0239	0.0234	I1
0.0383	0.0277	0.0241	I2
0.0243	0.0219	0.0147	S1
0.0228	0.0222	0.0173	S2

Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo^2] / Mean[Fc^2] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.013	0.025	0.040	0.058	0.076	0.095	0.122	0.155	0.224	1.000
Number in group	163.	140.	148.	160.	151.	149.	142.	150.	151.	150.	
GooF	0.528	0.453	0.607	0.670	0.915	1.074	1.136	1.075	1.074	0.995	
K	2.616	1.117	1.018	0.962	0.948	0.956	0.977	0.998	1.017	1.005	

Resolution(A)	0.73	0.76	0.79	0.83	0.88	0.93	1.01	1.11	1.28	1.63	inf
Number in group	151.	150.	151.	151.	149.	153.	150.	148.	151.	150.	
GooF	1.131	0.882	0.818	0.667	0.643	0.951	0.890	1.006	0.851	0.903	
K	0.856	0.939	0.970	0.999	1.005	1.058	1.036	1.038	0.976	1.000	
R1	0.153	0.084	0.079	0.054	0.043	0.046	0.030	0.033	0.026	0.019	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0329 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo^2	Fc^2	Delta(F^2)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
9	14	1	2340.88	3434.53	4.47	0.114	0.74
1	3	6	551.95	11.12	4.06	0.007	1.20
7	7	8	1296.85	3499.18	3.89	0.115	0.74
2	11	1	1682.18	904.28	3.71	0.059	1.18
7	5	0	2107.24	394.24	3.67	0.039	1.31
2	8	4	3473.94	1882.55	3.66	0.085	1.22
5	9	7	2748.51	3355.73	3.50	0.113	0.81
12	5	4	3979.60	4843.79	3.49	0.136	0.76
4	7	6	8144.73	7250.41	3.45	0.166	0.98
4	10	0	1488.04	522.69	3.42	0.045	1.20
2	3	3	2404.94	1181.80	3.30	0.067	2.02

12	6	4	5351.65	6313.62	3.22	0.155	0.75
2	7	2	1859.58	1218.88	3.18	0.068	1.63
9	5	2	6862.30	5281.74	3.17	0.142	1.03
4	13	6	1076.40	1541.32	3.03	0.077	0.77
2	13	7	4169.03	4873.57	3.01	0.136	0.74
4	16	3	2327.78	2798.10	2.92	0.103	0.77
5	14	5	2308.68	2852.86	2.90	0.104	0.76
1	5	1	3730.78	4117.19	2.89	0.125	2.47
7	3	1	1399.61	243.33	2.89	0.030	1.39
2	3	2	7952.89	8697.35	2.82	0.182	2.53
13	1	4	862.61	1550.77	2.80	0.077	0.74
0	5	1	17135.52	18680.87	2.80	0.266	2.54
1	12	7	1333.60	1743.38	2.79	0.081	0.78
0	11	5	28820.97	26402.73	2.75	0.317	0.95
10	1	3	14413.92	13059.07	2.74	0.223	0.96
3	6	6	290.90	0.59	2.73	0.002	1.05
9	12	0	1672.02	2192.08	2.70	0.091	0.81
3	17	2	5105.27	5782.44	2.68	0.148	0.76
7	12	5	2669.35	3208.95	2.67	0.110	0.77
5	17	0	2554.44	3242.87	2.64	0.111	0.74
11	9	4	666.40	1214.91	2.57	0.068	0.74
7	4	8	1127.52	1630.84	2.56	0.079	0.77
5	9	8	5041.21	5753.87	2.56	0.148	0.74
1	15	4	4189.58	4623.99	2.55	0.133	0.81
3	9	8	4750.12	5323.92	2.55	0.142	0.78
9	9	6	2095.96	2716.15	2.53	0.102	0.74
0	16	4	2591.11	3134.34	2.51	0.109	0.77
8	15	1	602.03	1102.18	2.51	0.065	0.74
8	8	3	1008.88	516.55	2.50	0.044	0.95
10	4	2	7141.15	6552.96	2.50	0.158	0.96
4	3	0	30516.21	24441.02	2.46	0.305	2.26
8	4	8	970.66	1516.11	2.44	0.076	0.74
3	2	1	25940.94	27925.20	2.40	0.326	2.86
0	6	6	12951.59	11978.03	2.38	0.213	1.10
1	14	5	1687.42	2018.90	2.38	0.088	0.81
3	1	2	19286.37	20721.17	2.38	0.281	2.51
13	1	3	1738.46	2127.77	2.37	0.090	0.76
11	3	6	1447.37	1974.75	2.37	0.087	0.75
5	4	4	833.02	305.27	2.36	0.034	1.29

## Bond lengths and angles

Li1 -	Distance	Angles
S1	2.4340 (0.0096)	
S2_\$15	2.4568 (0.0097)	134.27 (0.45)
S2_\$10	2.5265 (0.0098)	92.63 (0.32) 108.15 (0.34)
I1_\$24	2.7780 (0.0092)	105.44 (0.32) 96.61 (0.31) 123.11 (0.39)
Li1 -		S1 S2_\$15 S2_\$10
Li2 -	Distance	Angles
S2	2.4299 (0.0088)	
S2_\$7	2.4299 (0.0088)	103.26 (0.52)
I2	2.7994 (0.0140)	115.25 (0.37) 115.25 (0.37)
I2_\$3	2.9148 (0.0144)	116.86 (0.37) 116.86 (0.37) 89.87 (0.40)
Li2 -		S2 S2_\$7 I2
Li3 -	Distance	Angles
S2	2.4556 (0.0091)	
S1	2.4657 (0.0099)	124.90 (0.42)
I2_\$10	2.8285 (0.0102)	116.86 (0.38) 117.52 (0.33)
I1_\$24	3.1463 (0.0143)	96.54 (0.39) 94.67 (0.41) 86.69 (0.31)
Li3 -		S2 S1 I2_\$10
Sb -	Distance	Angles
S2_\$17	2.4376 (0.0012)	
S2_\$10	2.4376 (0.0012)	99.45 (0.06)
S1	2.4497 (0.0015)	94.46 (0.04) 94.46 (0.04)
Sb -		S2_\$17 S2_\$10
I1 -	Distance	Angles
Li1_\$16	2.7780 (0.0092)	
Li1_\$12	2.7780 (0.0092)	93.93 (0.41)
Li3_\$16	3.1463 (0.0144)	67.68 (0.27) 121.42 (0.27)
Li3_\$12	3.1463 (0.0144)	121.42 (0.27) 67.68 (0.27) 76.11 (0.38)
Li3_\$7	3.3020 (0.0145)	113.62 (0.26) 65.95 (0.27) 172.63 (0.23) 108.07 (0.02)
Li3	3.3020 (0.0145)	65.95 (0.27) 113.62 (0.26) 108.07 (0.02) 172.63 (0.23) 67.13 (0.36)
Sb_\$25	3.7267 (0.0066)	130.39 (0.20) 130.39 (0.20) 69.90 (0.16) 69.90 (0.16) 105.45 (0.16) 105.45 (0.16)
Li2_\$21	4.5250 (0.0144)	57.16 (0.23) 57.16 (0.23) 66.95 (0.22) 66.95 (0.22) 120.12 (0.21) 120.12 (0.21) 124.32 (0.18)
Sb	4.5638 (0.0007)	121.09 (0.21) 121.09 (0.21) 115.58 (0.17) 115.58 (0.17) 57.25 (0.16) 57.25 (0.16) 59.13 (0.01)
Li2	4.8041 (0.0140)	65.66 (0.22) 65.66 (0.22) 133.22 (0.20) 133.22 (0.20) 48.15 (0.21) 48.15 (0.21) 145.46 (0.17)
Li2_\$12	4.9797 (0.0094)	167.01 (0.26) 82.48 (0.24) 103.52 (0.23) 45.71 (0.24) 76.39 (0.23) 126.91 (0.23) 49.12 (0.12)
Li2_\$13	4.9797 (0.0094)	82.48 (0.24) 167.01 (0.26) 45.71 (0.24) 103.52 (0.23) 126.91 (0.23) 76.39 (0.23) 49.12 (0.12)
I1 -		Li1_\$16 Li1_\$12 Li3_\$16 Li3_\$12 Li3_\$7 Li3 Sb_\$25 Li2_\$21 Sb Li2 Li2_\$12 Li2_\$13
I2 -	Distance	Angles
Li2	2.7994 (0.0140)	
Li3_\$11	2.8285 (0.0102)	102.36 (0.30)
Li3_\$18	2.8285 (0.0102)	102.36 (0.30) 86.57 (0.51)
Li2_\$3	2.9148 (0.0144)	90.13 (0.40) 134.05 (0.30) 134.05 (0.30)
Li1_\$6	4.0960 (0.0100)	153.23 (0.17) 53.95 (0.28) 89.55 (0.23) 98.72 (0.28)
Li1_\$3	4.0960 (0.0100)	153.23 (0.17) 89.55 (0.23) 53.95 (0.28) 98.72 (0.28) 50.10 (0.26)
Li3_\$3	4.4380 (0.0121)	133.82 (0.27) 123.10 (0.22) 88.97 (0.15) 53.54 (0.28) 69.34 (0.18) 45.47 (0.19)
Li3_\$6	4.4380 (0.0121)	133.82 (0.27) 88.97 (0.15) 123.10 (0.22) 53.54 (0.28) 45.47 (0.19) 69.34 (0.18) 48.58 (0.33)
Sb_\$9	4.5096 (0.0004)	56.93 (0.03) 129.71 (0.29) 59.60 (0.19) 94.23 (0.15) 146.05 (0.13) 97.04 (0.13) 94.44 (0.15)
Sb_\$11	4.5096 (0.0004)	56.93 (0.03) 59.60 (0.19) 129.71 (0.29) 94.23 (0.15) 97.04 (0.13) 146.05 (0.13) 139.84 (0.17)
Li1_\$11	4.5294 (0.0099)	57.05 (0.27) 46.81 (0.27) 86.00 (0.31) 100.76 (0.14) 124.50 (0.16) 168.96 (0.17)
Li1_\$18	4.5294 (0.0099)	57.05 (0.27) 86.00 (0.31) 46.81 (0.27) 135.29 (0.24) 124.50 (0.16) 100.76 (0.14) 127.78 (0.21)
I2 -		Li2 Li3_\$11 Li3_\$18 Li2_\$3 Li1_\$6 Li1_\$3 Li3_\$3



6.3 Li<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL LI2TES3 IN P2(1)/C
CELL 0.71073 5.43700 11.55900 7.90700 90.00000 91.57000 90.00000
ZERR 4 0.00100 0.00100 0.00100 0.00000 0.01000 0.00000
LATT 1
SYMM -X, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC LI S TE
UNIT 8 12 4

```

```

V = 496.74 F(000) = 424.0 Mu = 7.05 mm-1 Cell Wt = 950.64 Rho = 3.178

```

```

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 8
BOND
CONF
ACTA
FVAR 0.69217
WGHT 0.03570 0.00000
LI1 1 1.237796 -0.085142 0.368145 11.000000 0.032560 0.041910 =
0.039110 0.002790 -0.001030 0.000050
LI2 1 0.739272 -0.228864 0.143119 11.000000 0.038070 0.028600 =
0.035970 0.000760 0.000750 -0.000190
TE1 3 0.717318 0.087071 0.183866 11.000000 0.013880 0.014770 =
0.015430 -0.000520 0.000270 -0.000090
S1 2 0.770398 0.242603 0.378347 11.000000 0.022960 0.017800 =
0.019180 -0.004060 0.000340 -0.000780
S2 2 0.744800 -0.072974 0.368126 11.000000 0.024570 0.017990 =
0.019910 0.003240 -0.000080 0.000630
S3 2 0.285918 0.098273 0.138378 11.000000 0.014260 0.022560 =
0.021560 -0.000830 -0.000240 0.000300
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for LI2TES3 IN P2(1)/C

```

LI 1.520
S 1.030
TE 1.370

```

```

Li1 - S2 S1_$2 S2_$8 S2_$2 S1_$7 S3_$8
Li2 - S2 S3_$6 S3_$4 S1_$7 S1_$6
Te1 - S2 S3 S1
S1 - Te1 Li2_$3 Li1_$2 Li1_$3 Li2_$5
S2 - Te1 Li2_Li1 Li1_$1 Li1_$2
S3 - Te1 Li2_$5 Li2_$4 Li1_$1

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x-1, y, z
$2 -x+2, -y, -z+1
$3 -x+2, y+1/2, -z+1/2
$4 -x+1, -y, -z
$5 -x+1, y+1/2, -z+1/2
$6 -x+1, y-1/2, -z+1/2
$7 -x+2, y-1/2, -z+1/2
$8 x+1, y, z

```

8599 Reflections read, of which 179 rejected

-7 <= h <= 7, -16 <= k <= 16, -11 <= l <= 11, Max. 2-theta = 60.48

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
4	6	0	6387.89	12.09	4	68.60
0	12	0	5873.23	10.05	3	103.54
-1	5	1	6490.53	14.22	3	98.24
-3	7	1	4413.33	7.05	7	35.40
-2	8	1	4789.69	6.70	7	40.61
0	9	2	8189.58	7.84	7	68.33
2	9	2	8639.31	8.51	7	48.99
-3	1	3	3872.39	8.23	6	46.73
-1	2	3	5507.47	16.43	2	102.10
-1	4	3	5897.04	10.66	4	100.83
4	0	4	7235.44	16.00	3	115.55
-2	3	4	6697.38	8.84	6	72.06
2	3	4	6931.47	8.42	7	74.24
4	3	4	2311.07	6.16	7	32.15
0	6	4	3743.85	6.09	6	32.16
2	6	4	5758.80	7.55	6	55.05
2	7	4	2587.77	5.01	7	27.08
-3	9	4	2590.26	5.23	7	31.93
0	9	4	4009.99	5.86	7	52.43
2	9	4	2749.43	5.08	7	34.60
-1	2	5	5216.54	7.01	7	37.84
0	7	5	2936.74	5.34	6	36.18
-3	8	5	3220.55	5.67	7	37.89
-5	0	6	4817.38	11.42	3	70.21
-1	0	6	9867.85	13.13	3	94.63
2	0	6	5731.84	10.60	3	53.68

-2	6	6	1109.27	3.71	6	22.32
-1	6	6	6178.65	7.25	6	56.48
0	6	6	3181.04	5.32	6	39.25
1	6	6	3249.61	5.54	6	38.34
2	6	6	3869.33	6.04	6	40.30
-3	12	6	2080.13	5.71	7	34.54
0	4	7	2875.58	5.03	7	25.73
2	4	7	2654.43	4.99	7	25.83
-1	5	7	2489.36	4.83	7	26.05
1	5	7	2422.31	4.78	7	33.79
-1	3	8	6507.05	7.37	6	47.11
1	3	8	5362.08	6.87	6	49.92
-3	9	8	2240.58	5.70	6	46.19
-1	9	8	3305.77	6.19	6	51.82
1	0	10	3040.26	7.94	3	40.38
1	6	10	2144.01	4.98	7	27.15

## 42 Inconsistent equivalents

1366 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0202 R(sigma) = 0.0104 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 1419 / 13582

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833

wR2 = 0.0505 before cycle 1 for 1366 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.69218	0.00123	0.006	OSF

Mean shift/esd = 0.008 Maximum = 0.090 for U23 Te1

Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833

wR2 = 0.0505 before cycle 2 for 1366 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.69217	0.00123	-0.004	OSF

Mean shift/esd = 0.003 Maximum = 0.031 for U23 Te1

Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833

wR2 = 0.0504 before cycle 3 for 1366 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.69217	0.00123	0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for OSF

Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for S3

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833

wR2 = 0.0504 before cycle 4 for 1366 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.69217	0.00123	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for x Te1

Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for S3

Least-squares cycle 5 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833

wR2 = 0.0504 before cycle 5 for 1366 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N value esd shift/esd parameter  
 1 0.69217 0.00123 0.000 OSF  
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for x Te1  
 Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for Li2  
  
 Least-squares cycle 6 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833  
 wR2 = 0.0505 before cycle 6 for 1366 data and 55 / 55 parameters  
 GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N value esd shift/esd parameter  
 1 0.69217 0.00123 0.001 OSF  
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for x Te1  
 Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li1  
  
 Least-squares cycle 7 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833  
 wR2 = 0.0504 before cycle 7 for 1366 data and 55 / 55 parameters  
 GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N value esd shift/esd parameter  
 1 0.69217 0.00123 0.000 OSF  
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for x Te1  
 Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for Li1  
  
 Least-squares cycle 8 Maximum vector length = 511 Memory required = 1546 / 79833  
 wR2 = 0.0505 before cycle 8 for 1366 data and 55 / 55 parameters  
 GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N value esd shift/esd parameter  
 1 0.69217 0.00123 0.000 OSF  
 Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for x Te1  
 Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li1  
  
 Largest correlation matrix elements  
 0.677 U33 Te1 / OSF 0.669 U22 Te1 / OSF 0.618 U11 Te1 / OSF

## LI2TES3 IN P2(1)/C

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Li1	1.23780	-0.08514	0.36815	1.00000	0.03255	0.04191	0.03910	0.00278	-0.00103	0.00005	0.03789
	0.01132	0.00132	0.00046	0.00000	0.00368	0.00316	0.00293	0.00200	0.00241	0.00192	0.00131
Li2	0.73927	-0.22886	0.14312	1.00000	0.03806	0.02860	0.03597	0.00076	0.00076	-0.00019	0.03422
	0.00991	0.00114	0.00047	0.00000	0.00334	0.00233	0.00225	0.00200	-0.00197	0.00196	0.00107
Te1	0.71732	0.08707	0.18387	1.00000	0.01388	0.01477	0.01543	-0.00052	0.00027	-0.00009	0.01469
	0.00023	0.00003	0.00001	0.00000	0.00011	0.00009	0.00009	0.00004	0.00006	0.00004	0.00007
S1	0.77040	0.24260	0.37835	1.00000	0.02296	0.01780	0.01918	-0.00406	0.00034	-0.00078	0.01998
	0.00101	0.00012	0.00005	0.00000	0.00033	0.00023	0.00024	0.00017	0.00019	0.00019	0.00012
S2	0.74480	-0.07297	0.36813	1.00000	0.02457	0.01799	0.01991	0.00324	-0.00008	0.00063	0.02084
	0.00112	0.00013	0.00005	0.00000	0.00035	0.00023	0.00026	0.00018	0.00021	0.00019	0.00013
S3	0.28592	0.09827	0.13838	1.00000	0.01426	0.02256	0.02156	-0.00083	-0.00024	0.00030	0.01948
	0.00105	0.00012	0.00005	0.00000	0.00033	0.00025	0.00025	0.00017	0.00020	0.00018	0.00013

## Final Structure Factor Calculation for LI2TES3 IN P2(1)/C

Total number of l.s. parameters = 55 Maximum vector length = 511 Memory required = 1491 / 21973  
 wR2 = 0.0504 before cycle 9 for 1366 data and 0 / 55 parameters  
 GooF = S = 1.158; Restrained GooF = 1.158 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0357 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3  
 R1 = 0.0187 for 1275 Fo > 4sig(Fo) and 0.0203 for all 1366 data  
 wR2 = 0.0504, GooF = S = 1.158, Restrained GooF = 1.158 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 6.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0437	0.0380	0.0320	Li1
0.0381	0.0360	0.0285	Li2
0.0157	0.0145	0.0139	Te1
0.0232	0.0225	0.0143	S1
0.0247	0.0223	0.0155	S2
0.0231	0.0211	0.0142	S3

Analysis of variance for reflections employed in refinement  $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.031	0.063	0.097	0.134	0.175	0.228	0.288	0.364	0.466	1.000
Number in group	138.	137.	137.	134.	141.	132.	137.	136.	137.	137.	
Goof	0.881	0.898	0.944	0.984	0.824	1.448	0.941	0.952	1.792	1.492	
K	1.471	1.092	1.029	1.014	1.001	1.010	0.996	0.995	1.006	0.987	
Resolution(A)	0.71	0.73	0.76	0.80	0.84	0.89	0.96	1.05	1.20	1.47	inf
Number in group	139.	138.	135.	138.	133.	137.	137.	136.	137.	136.	
Goof	0.914	0.685	0.722	0.610	0.712	0.740	0.984	1.059	0.880	2.705	
K	1.027	1.019	1.010	1.000	0.982	0.974	0.965	0.964	0.973	1.053	
R1	0.022	0.018	0.014	0.013	0.015	0.015	0.020	0.020	0.016	0.036	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0357 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
0	1	1	5036.08	3084.41	11.33	0.376	6.52
1	2	0	1072.81	763.23	7.91	0.187	3.96
-1	0	2	1309.38	947.25	7.38	0.208	3.24
1	2	1	9282.50	7330.61	5.85	0.579	3.51
0	3	1	403.41	293.95	5.75	0.116	3.46
0	1	2	5410.08	4288.24	5.49	0.443	3.74
0	4	1	12971.60	10677.60	4.90	0.699	2.71
0	4	0	11040.80	9186.97	4.61	0.648	2.89
0	2	2	4194.56	3476.82	4.55	0.399	3.26
-1	1	2	6500.75	5465.63	4.37	0.500	3.12
-1	4	1	1619.79	1368.86	4.08	0.250	2.44
1	4	0	1158.64	984.26	3.98	0.212	2.55
-1	2	2	2227.28	1903.90	3.89	0.295	2.83
1	2	2	4889.24	4153.75	3.88	0.436	2.77
2	0	2	5312.61	4579.68	3.59	0.458	2.21
2	2	0	4284.89	3663.52	3.53	0.410	2.46
1	4	1	9961.30	8683.53	3.35	0.630	2.42
-1	2	1	243.75	184.67	3.27	0.092	3.57
0	5	1	4651.33	4098.71	3.16	0.433	2.22
1	1	2	609.74	530.22	3.11	0.156	3.04
1	3	0	1911.51	1686.69	3.09	0.278	3.14
-1	3	1	56.27	19.34	2.93	0.030	2.94
0	4	2	4994.79	4436.70	2.93	0.451	2.33
2	3	0	2796.31	2515.03	2.64	0.339	2.22
-2	3	1	212.92	181.40	2.58	0.091	2.15
-3	5	5	274.72	226.46	2.57	0.102	1.07
1	3	2	5063.92	4568.87	2.54	0.457	2.44
2	2	3	22.88	2.07	2.51	0.010	1.78
-3	3	1	111.64	72.63	2.36	0.058	1.61
1	4	2	5555.77	5045.51	2.35	0.481	2.13
2	1	2	5195.00	4728.76	2.34	0.465	2.17
-1	4	2	2362.57	2142.53	2.32	0.313	2.16
0	3	5	30.73	14.75	2.23	0.026	1.46
-2	5	9	46.08	23.39	2.18	0.033	0.79
1	0	6	10298.80	11259.34	2.16	0.718	1.27
-2	9	8	39.88	21.20	2.15	0.031	0.76
3	9	2	49.56	21.48	2.11	0.031	1.01
0	11	3	6112.18	6666.63	2.09	0.552	0.98
1	3	1	32.31	10.53	2.07	0.022	2.91
0	5	7	148.82	131.21	2.05	0.077	1.01
1	5	0	4027.42	3707.52	2.05	0.412	2.13
1	7	3	121.15	103.23	2.05	0.069	1.35
-2	5	1	227.73	203.75	2.04	0.097	1.73
0	1	11	1850.42	1707.75	1.98	0.280	0.72
-2	13	2	275.84	247.09	1.95	0.106	0.83
-1	1	3	4896.37	4528.86	1.93	0.455	2.35
2	0	6	11963.69	12973.09	1.91	0.771	1.17
-2	1	2	1010.46	932.01	1.91	0.207	2.23
0	5	2	1172.82	1084.82	1.91	0.223	2.00
1	5	1	7345.53	6794.73	1.88	0.558	2.05

## Bond lengths and angles

Li1 -	Distance	Angles
S2	2.6841 (0.0073)	
S1_\$2	2.7088 (0.0062)	89.92 (0.21)
S2_\$8	2.7602 (0.0073)	174.08 (0.23) 94.07 (0.20)
S2_\$2	2.7725 (0.0064)	88.80 (0.20) 83.53 (0.19) 87.30 (0.19)
S1_\$7	2.7857 (0.0062)	92.33 (0.20) 92.13 (0.16) 91.90 (0.20) 175.52 (0.25)
S3_\$8	2.8089 (0.0060)	94.08 (0.19) 171.68 (0.27) 81.42 (0.18) 89.26 (0.16) 94.99 (0.21)
Li1 -	S2	S1_\$2 S2_\$8 S2_\$2 S1_\$7

Li2 -	Distance	Angles
S2	2.5318 (0.0057)	
S3_\$6	2.6475 (0.0056)	94.50 (0.19)
S3_\$4	2.6898 (0.0058)	100.45 (0.18) 163.99 (0.24)
S1_\$7	2.6962 (0.0063)	97.97 (0.19) 91.01 (0.18) 92.55 (0.19)
S1_\$6	2.7912 (0.0062)	96.86 (0.20) 83.19 (0.17) 89.31 (0.17) 164.46 (0.23)
Li2 -	S2	S3_\$6 S3_\$4 S1_\$7

Te1 -	Distance	Angles
S2	2.3570 (0.0006)	
S3	2.3667 (0.0008)	100.52 (0.02)
S1	2.3782 (0.0006)	100.90 (0.02) 99.15 (0.02)
Te1 -	S2	S3

S1 -	Distance	Angles
Te1	2.3782 (0.0006)	
Li2_\$3	2.6962 (0.0063)	98.88 (0.12)
Li1_\$2	2.7088 (0.0062)	88.07 (0.13) 99.50 (0.19)
Li1_\$3	2.7857 (0.0062)	95.08 (0.13) 82.27 (0.20) 176.12 (0.23)
Li2_\$5	2.7912 (0.0062)	86.98 (0.11) 164.46 (0.23) 95.05 (0.19) 82.89 (0.19)
S1 -	Te1	Li2_\$3 Li1_\$2 Li1_\$3

S2 -	Distance	Angles
Te1	2.3570 (0.0006)	
Li2	2.5318 (0.0057)	97.18 (0.13)
Li1	2.6841 (0.0073)	95.02 (0.13) 87.44 (0.20)
Li1_\$1	2.7602 (0.0073)	89.64 (0.12) 88.35 (0.19) 174.08 (0.23)
Li1_\$2	2.7725 (0.0064)	87.01 (0.12) 175.70 (0.20) 91.20 (0.20) 92.70 (0.19)
S2 -	Te1	Li2 Li1 Li1_\$1

S3 -	Distance	Angles
Te1	2.3667 (0.0008)	
Li2_\$5	2.6475 (0.0056)	90.62 (0.13)
Li2_\$4	2.6898 (0.0058)	100.62 (0.14) 96.55 (0.04)
Li1_\$1	2.8089 (0.0060)	88.27 (0.15) 98.06 (0.19) 162.80 (0.20)
S3 -	Te1	Li2_\$5 Li2_\$4

## FMAP and GRID set by program

```
FMAP 2 3 13
GRID -2.500 -2 -2 2.500 2 2
```

R1 = 0.0200 for 1366 unique reflections after merging for Fourier

## Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 1.11 at 0.7325 0.0982 0.0931 [ 0.74 A from TE1 ]  
 Deepest hole -0.72 at 0.7135 0.7429 0.1794 [ 0.46 A from LI2 ]

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.16 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 1701 / 13411

## Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.7325	0.0982	0.0931	1.00000	0.05	1.11	0.74	TE1	2.46	S3	2.52	S1	2.81	S1
Q2	1	0.7153	0.0942	0.2747	1.00000	0.05	1.00	0.72	TE1	1.92	S1	2.07	S2	2.55	S3
Q3	1	0.7186	0.0465	0.2467	1.00000	0.05	0.96	0.68	TE1	1.69	S2	2.51	S1	2.55	S3
Q4	1	0.5598	0.1007	0.1695	1.00000	0.05	0.61	0.88	TE1	1.50	S3	2.57	S1	2.72	S2
Q5	1	0.6125	0.0940	-0.0462	1.00000	0.05	0.37	1.89	TE1	2.17	S1	2.33	S3	2.41	S3
Q6	1	0.3131	0.1432	0.0584	1.00000	0.05	0.36	0.83	S3	1.89	LI2	2.47	TE1	2.81	LI2
Q7	1	0.6440	-0.2132	0.4089	1.00000	0.05	0.36	1.74	S2	2.02	LI2	2.19	LI2	2.25	S3
Q8	1	0.2965	0.0662	0.2207	1.00000	0.05	0.36	0.75	S3	2.13	LI1	2.33	TE1	2.61	LI2
Q9	1	0.8101	-0.1183	0.2995	1.00000	0.05	0.32	0.84	S2	1.81	LI2	2.40	LI1	2.59	TE1
Q10	1	0.8736	0.4145	0.4309	1.00000	0.05	0.32	2.10	S1	2.19	TE1	2.35	S3	2.42	LI1
Q11	1	0.8172	0.3013	0.4331	1.00000	0.05	0.30	0.84	S1	2.44	TE1	2.53	LI2	2.73	LI1
Q12	1	0.4501	0.1476	0.1021	1.00000	0.05	0.30	1.10	S3	1.72	TE1	2.36	LI2	2.70	LI2
Q13	1	0.8114	0.2988	0.3020	1.00000	0.05	0.29	0.92	S1	1.91	LI1	2.49	LI2	2.66	TE1
Q14	1	0.9131	0.0613	0.0260	1.00000	0.05	0.28	1.69	TE1	2.23	S3	2.49	S3	2.66	S1
Q15	1	0.2533	-0.0637	0.0900	1.00000	0.05	0.27	1.92	S3	2.19	TE1	2.22	LI1	2.26	S1
Q16	1	0.3043	0.0406	0.0815	1.00000	0.05	0.27	0.81	S3	2.43	TE1	2.57	TE1	2.72	LI1
Q17	1	0.8562	-0.2132	0.4222	1.00000	0.05	0.27	1.78	S2	1.99	LI2	2.29	LI2	2.36	S3
Q18	1	0.4573	0.1418	0.1670	1.00000	0.05	0.27	1.08	S3	1.55	TE1	2.39	LI2	2.63	S1
Q19	1	0.7822	-0.1257	0.4300	1.00000	0.05	0.25	0.80	S2	2.40	LI2	2.57	LI2	2.58	LI1
Q20	1	0.5707	-0.2042	-0.0334	1.00000	0.05	0.25	1.67	LI2	1.68	S3	2.33	S1	2.37	TE1
Q21	1	0.1567	0.0073	-0.0188	1.00000	0.05	0.24	1.76	S3	1.85	TE1	2.81	LI2	2.84	S3
Q22	1	0.6837	-0.0508	0.4530	1.00000	0.05	0.24	0.80	S2	2.15	LI1	2.53	LI1	2.67	TE1
Q23	1	0.7846	0.3671	0.3735	1.00000	0.05	0.24	1.44	S1	1.99	LI1	2.55	TE1	2.70	S3
Q24	1	0.6403	0.3662	0.3707	1.00000	0.05	0.24	1.59	S1	2.10	LI1	2.34	LI2	2.56	TE1
Q25	1	0.5272	0.0429	0.0288	1.00000	0.05	0.24	1.66	TE1	1.72	S3	2.35	S3	2.59	TE1
Q26	1	0.7316	-0.1989	0.0049	1.00000	0.05	0.23	1.15	LI2	1.62	S3	2.85	S2	2.92	S1
Q27	1	0.7751	-0.1766	0.3510	1.00000	0.05	0.23	1.22	S2	1.76	LI2	2.57	LI2	2.62	S3
Q28	1	1.3353	-0.1310	0.2398	1.00000	0.05	0.23	1.27	LI1	1.82	S1	2.51	S2	2.60	LI2
Q29	1	1.2943	-0.0964	0.1492	1.00000	0.05	0.23	1.77	LI1	1.91	S1	2.25	S3	2.63	TE1
Q30	1	0.9195	0.2397	0.4390	1.00000	0.05	0.23	0.93	S1	2.02	LI2	2.51	LI1	2.88	TE1

## Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

12	18	0.52	24	29	0.58	2	3	0.59	23	29	0.62	15	29	0.64	4	18	0.73	10	15	0.75
23	24	0.78	9	27	0.81	6	12	0.81	5	24	0.82	17	27	0.82	10	14	0.82	28	29	0.84

6	26	0.85	10	23	0.85	12	20	0.86	19	27	0.86	15	23	0.88	14	21	0.88	24	28	0.89
5	15	0.89	11	30	0.90	11	23	0.91	20	26	0.92	4	12	0.96	7	27	0.96	5	25	0.96
6	20	0.97	5	29	0.97	13	23	0.98	11	13	1.04	19	22	1.04	15	24	1.04	9	19	1.05
17	19	1.09	23	28	1.09	10	29	1.10	25	25	1.13	1	4	1.13	7	20	1.13	8	16	1.14
6	18	1.15	7	17	1.16	2	4	1.17	16	21	1.18	13	28	1.18	6	16	1.20	1	14	1.21
3	4	1.22	5	23	1.23	15	16	1.24	1	5	1.27	7	19	1.27	14	15	1.27	18	20	1.28
15	21	1.29	10	21	1.29	16	25	1.29	4	25	1.31	11	24	1.31	8	18	1.31	13	24	1.34
10	11	1.34	7	26	1.35	1	3	1.36	1	25	1.37	17	26	1.39	13	30	1.40	13	29	1.40
12	25	1.41	12	26	1.41	5	10	1.44	1	2	1.44	10	24	1.45	11	29	1.47	12	16	1.47
15	28	1.48	9	17	1.48	1	21	1.49	1	15	1.51	14	21	1.51	1	10	1.52	4	8	1.55
15	25	1.56	6	8	1.57	16	18	1.58	8	12	1.58	16	25	1.60	14	23	1.61	5	12	1.61
9	22	1.61	11	15	1.62	5	28	1.62	18	25	1.63	1	12	1.64	17	30	1.65	5	16	1.65
5	11	1.65	4	6	1.66	6	25	1.66	16	29	1.67	7	9	1.68	4	16	1.69	7	12	1.69
6	7	1.69	1	18	1.70	10	13	1.71	2	18	1.71	23	30	1.72	4	5	1.74	22	27	1.74
5	20	1.74	4	20	1.75	21	21	1.75	10	16	1.75	5	14	1.76	24	25	1.76	14	14	1.76
11	28	1.76	5	25	1.76	5	21	1.78	1	11	1.79	18	26	1.81	14	29	1.81	1	23	1.81
21	25	1.82	10	28	1.82	10	21	1.82	11	14	1.82	8	15	1.83	25	29	1.84	13	15	1.84
14	16	1.86	7	18	1.86	1	24	1.86	17	20	1.86	6	21	1.88	3	18	1.89	26	27	1.90
6	17	1.91	1	29	1.92	7	22	1.92	21	29	1.92	20	24	1.93	5	6	1.93	20	25	1.94
16	26	1.96	8	29	1.96	5	18	1.98	3	25	1.99	3	22	1.99	15	25	2.00	20	27	2.01
21	23	2.01	3	9	2.01	8	25	2.01	10	30	2.04	3	21	2.04	16	20	2.05	2	12	2.05
5	13	2.05	26	30	2.06	3	14	2.07	16	24	2.07	5	16	2.07	14	24	2.08	10	14	2.08
21	25	2.08	16	23	2.10	1	20	2.10	14	25	2.11	10	25	2.11	17	22	2.12	1	16	2.12
12	24	2.13	19	26	2.13	8	21	2.13	23	25	2.15	24	30	2.17	3	12	2.17	14	16	2.17
2	22	2.20	2	25	2.25	6	27	2.26	5	26	2.26	25	29	2.27	11	20	2.27	21	24	2.28
8	28	2.29	25	26	2.30	21	26	2.30	2	14	2.30	19	20	2.30	4	14	2.30	8	10	2.30
8	20	2.31	3	8	2.31	19	30	2.31	29	30	2.32	7	28	2.32	12	17	2.32	11	17	2.32
4	25	2.32	2	8	2.33	4	21	2.34	1	25	2.35	1	6	2.35	16	28	2.35	6	24	2.35
4	15	2.35	8	26	2.35	4	26	2.36	5	8	2.37	15	21	2.38	6	14	2.38	2	30	2.38
24	25	2.38	14	15	2.39	24	26	2.39	14	30	2.40	12	27	2.41	1	16	2.42	9	13	2.43
6	15	2.43	6	25	2.43	27	30	2.43	2	13	2.43	3	5	2.43	12	25	2.44	4	24	2.44
12	15	2.45	8	24	2.45	12	21	2.45	22	22	2.45	13	14	2.45	18	27	2.45	20	29	2.45
2	21	2.46	8	23	2.46	28	30	2.46	15	30	2.47	1	30	2.47	11	21	2.48	20	23	2.48
17	18	2.48	3	19	2.48	11	26	2.49	25	28	2.49	4	7	2.49	11	12	2.50	2	9	2.52
14	26	2.52	11	25	2.52	12	29	2.53	9	26	2.53	5	30	2.55	8	25	2.55	10	26	2.55
8	14	2.56	9	10	2.57	13	17	2.57	18	24	2.57	3	16	2.57	9	21	2.57	27	28	2.58
15	20	2.58	2	5	2.58	4	10	2.58	8	22	2.59	4	15	2.59	14	28	2.59	13	27	2.60
16	21	2.60	12	23	2.60	5	5	2.61	21	23	2.61	9	28	2.62	4	5	2.62	4	11	2.62
1	8	2.63	10	10	2.63	9	23	2.63	1	13	2.64	18	25	2.64	7	30	2.65	10	16	2.65
6	10	2.65	4	29	2.66	10	25	2.66	12	15	2.67	18	21	2.67	22	28	2.67	1	28	2.67
8	14	2.67	20	28	2.68	3	15	2.68	6	30	2.68	15	18	2.68	5	21	2.69	16	16	2.69
4	16	2.69	3	10	2.70	4	23	2.70	4	29	2.70	14	25	2.70	1	21	2.71	9	26	2.71
3	27	2.72	6	19	2.72	3	25	2.73	16	24	2.73	6	14	2.74	2	20	2.74	20	21	2.74
2	16	2.74	2	11	2.75	21	28	2.75	26	27	2.75	15	18	2.76	9	24	2.77	7	8	2.77
23	25	2.77	5	6	2.77	5	8	2.78	6	29	2.78	9	20	2.78	3	16	2.78	12	14	2.79
10	12	2.80	2	6	2.80	13	20	2.81	15	16	2.81	11	18	2.81	7	24	2.82	6	15	2.82
19	28	2.82	21	29	2.83	25	28	2.83	4	21	2.83	13	18	2.83	6	10	2.83	2	19	2.84
1	14	2.85	11	16	2.85	5	12	2.85	4	13	2.85	3	6	2.85	5	7	2.86	7	16	2.86
20	30	2.86	6	29	2.86	24	27	2.86	1	26	2.87	3	5	2.87	9	30	2.87	1	13	2.87
2	10	2.88	12	21	2.88	23	26	2.88	13	26	2.88	14	23	2.88	8	19	2.89	20	28	2.89
18	29	2.89	14	18	2.90	3	30	2.90	11	21	2.90	5	15	2.90	20	22	2.90	8	17	2.90
6	9	2.90	14	29	2.91	4	22	2.91	20	25	2.91	5	18	2.91	10	20	2.91	2	15	2.91
3	20	2.92	14	17	2.92	26	29	2.92	12	19	2.92	6	11	2.92	18	29	2.92	3	28	2.92
3	29	2.92	9	11	2.92	1	5	2.92	9	30	2.93	9	29	2.93	22	26	2.93	4	24	2.94
18	28	2.94	10	15	2.95	7	24	2.95	7	13	2.95	16	29	2.95	12	16	2.95	13	21	2.96
13	17	2.96	18	23	2.96	12	29	2.97	10	17	2.97	16	17	2.98	13	30	2.98	18	21	2.98
12	28	2.98	3	24	2.99	26	28	2.99	6	23	2.99	3	13	2.99	1	7	2.99			

6.4 Na<sub>2</sub>TeS<sub>3</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELLX-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL NA2TES3 IN P2(1)/C
CELL 0.71069 5.79200 12.24300 8.42700 90.00000 92.14000 90.00000
ZERR 4 0.00100 0.00200 0.00200 0.00000 0.03000 0.00000
LATT 1
SYMM -X, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC NA S TE
UNIT 8 12 4

```

V = 597.15 F(000) = 488.0 Mu = 6.02 mm<sup>-1</sup> Cell Wt = 1079.04 Rho = 3.001

```

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 8
BOND
CONF
ACTA
FVAR 0.46338
WGHT 0.03310 0.00000
NA1 1 1.245844 -0.083340 0.364348 11.000000 0.025850 0.028920 =
0.028610 0.002770 0.001050 -0.001640
NA2 1 0.740225 -0.239958 0.124014 11.000000 0.027060 0.029860 =
0.032150 0.004880 0.000280 -0.000240
TE1 3 0.709261 0.088130 0.184603 11.000000 0.017580 0.018400 =
0.018740 -0.000170 0.001100 -0.000280
S1 2 0.761141 0.233589 0.368554 11.000000 0.022580 0.019530 =
0.023340 -0.001840 0.000230 -0.001250
S2 2 0.748135 -0.064405 0.353258 11.000000 0.022880 0.020270 =
0.025320 0.002270 -0.000740 0.001550
S3 2 0.305111 0.093060 0.138976 11.000000 0.019010 0.024300 =
0.022810 0.001560 -0.001790 -0.000180
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for NA2TES3 IN P2(1)/C

```

NA 1.860
S 1.030
TE 1.370

```

```

Na1 - S2 S3 $7 S1 $2 S2 $7 S1 $4 S2 $2 Na2 Na2 $7 Na2 $11 Na1 $3 Na2 $5
Na2 - S3 $8 S3 $12 S2 S1 $4 S1 $12 S2 $13 Na1 Na1 $1 Na1 $6 Na1 $4
Te1 - S2 S3 S1
S1 - Te1 Na2 $5 Na1 $2 Na2 $9 Na1 $5
S2 - Te1 Na2 Na1 Na1 $1 Na1 $2 Na2 $10
S3 - Te1 Na2 $8 Na2 $9 Na1 $1

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x-1, y, z
$2 -x+2, -y, -z+1
$3 -x+3, -y, -z+1
$4 -x+2, y-1/2, -z+1/2
$5 -x+2, y+1/2, -z+1/2
$6 x-1, -y-1/2, z-1/2
$7 x+1, y, z
$8 -x+1, -y, -z
$9 -x+1, y+1/2, -z+1/2
$10 x, -y-1/2, z+1/2
$11 x+1, -y-1/2, z+1/2
$12 -x+1, y-1/2, -z+1/2
$13 x, -y-1/2, z-1/2

```

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma	Why rejected
0	3	0	32.08	7.97	observed but should be systematically absent

5176 Reflections read, of which 121 rejected

-7 ≤ h ≤ 7, -16 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 9, Max. 2-theta = 55.86

1 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
3	0	0	3114.32	11.16	2	71.60
5	0	0	2470.87	8.74	2	48.98
5	10	0	619.55	3.46	4	18.24
-6	7	1	545.04	3.40	4	18.96
0	14	1	1243.96	4.27	4	25.27
-4	0	2	2009.84	7.97	2	41.32
4	3	2	6520.61	10.12	4	54.82
-2	6	2	2717.37	6.54	4	34.48
5	6	2	729.18	3.90	4	22.09
6	9	2	441.76	3.57	4	22.81
-5	1	3	1496.91	4.80	4	27.10
7	1	3	682.59	4.22	4	22.67
1	4	3	2716.41	8.48	4	51.01
-5	11	3	848.71	4.42	4	22.25
-3	11	3	1772.59	4.91	4	27.94
4	11	3	667.98	3.68	4	20.04

-1	0	4	3089.58	14.62	2	83.14
-7	3	4	518.11	4.02	4	24.26
-2	3	4	3494.14	8.47	4	56.64
4	12	4	520.42	3.80	4	20.99
-1	2	5	3863.97	10.67	4	71.50
-1	4	5	1914.34	6.85	4	35.30
-1	8	5	2660.93	6.51	4	36.53
-1	14	5	834.86	4.41	4	30.37
1	14	5	480.96	3.85	4	20.61
-3	0	6	2959.71	10.43	2	127.49
-1	0	6	2965.52	14.49	2	73.48
2	4	6	1106.80	7.79	2	41.80
2	9	6	139.39	2.94	4	21.54
-3	12	6	457.06	3.66	4	26.40
2	12	6	744.77	4.48	4	23.63
-6	1	7	698.98	4.50	4	30.39
2	10	8	266.89	4.51	3	26.08

## 33 Inconsistent equivalents

1381 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0213 R(sigma) = 0.0155 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 2785 / 13697

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0463 before cycle 1 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.026; Restrained GooF = 1.026 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0331 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46328	0.00071	-0.144	OSF

Mean shift/esd = 0.257 Maximum = 1.041 for U12 Na1

Max. shift = 0.001 A for Na1 Max. dU = 0.000 for Na1

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0461 before cycle 2 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0331 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46318	0.00071	-0.140	OSF

Mean shift/esd = 0.089 Maximum = 0.347 for U12 Na1

Max. shift = 0.000 A for Na1 Max. dU = 0.000 for Na1

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0461 before cycle 3 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0331 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46318	0.00071	0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.001 Maximum = -0.005 for z Na1

Max. shift = 0.000 A for Na1 Max. dU = 0.000 for S2

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0461 before cycle 4 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0331 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46318	0.00071	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.002 for U33 Na2

Max. shift = 0.000 A for Na2 Max. dU = 0.000 for Na2

Least-squares cycle 5 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0461 before cycle 5 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0331 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46318	0.00071	0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for OSF

Max. shift = 0.000 A for Na2 Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 6 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0461 before cycle 6 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0331 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46318	0.00071	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x Te1

Max. shift = 0.000 A for Na2 Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 7 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0461 before cycle 7 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0331 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46318	0.00071	-0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for OSF

Max. shift = 0.000 A for Na2 Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 8 Maximum vector length = 511 Memory required = 2912 / 79833

wR2 = 0.0461 before cycle 8 for 1381 data and 55 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0331 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.46318	0.00071	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x Te1

Max. shift = 0.000 A for Na2 Max. dU = 0.000 for S1

Largest correlation matrix elements

0.655 U22 Te1 / OSF

0.654 U11 Te1 / OSF

0.603 U33 Te1 / OSF

NA2TES3 IN P2(1)/C

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Na1 0.00207	1.24581 0.00020	-0.08336 0.00008	0.36414 0.00016	1.00000 0.00000	0.02543 0.00052	0.02854 0.00055	0.02864 0.00066	0.00275 0.00040	0.00096 0.00046	-0.00113 0.00036	0.02754 0.00024
Na2 0.00207	0.74016 0.00019	-0.23997 0.00009	0.12400 0.00015	1.00000 0.00000	0.02706 0.00050	0.02993 0.00053	0.03198 0.00064	0.00512 0.00045	0.00029 0.00044	-0.00017 0.00041	0.02967 0.00023
Te1 0.00026	0.70928 0.00002	0.08813 0.00001	0.18461 0.00002	1.00000 0.00000	0.01757 0.00010	0.01837 0.00010	0.01864 0.00011	-0.00015 0.00005	0.00107 0.00006	-0.00028 0.00005	0.01818 0.00007
S1 0.00108	0.76117 0.00010	0.23360 0.00005	0.36856 0.00008	1.00000 0.00000	0.02249 0.00027	0.01947 0.00025	0.02339 0.00032	-0.00192 0.00022	0.00034 0.00022	-0.00130 0.00021	0.02180 0.00013
S2 0.00115	0.74816 0.00011	-0.06439 0.00005	0.35327 0.00008	1.00000 0.00000	0.02278 0.00028	0.02031 0.00025	0.02528 0.00035	0.00240 0.00023	-0.00055 0.00023	0.00157 0.00021	0.02283 0.00013
S3 0.00113	0.30509 0.00011	0.09304 0.00005	0.13898 0.00009	1.00000 0.00000	0.01915 0.00028	0.02406 0.00028	0.02286 0.00035	0.00148 0.00021	-0.00179 0.00022	-0.00005 0.00019	0.02209 0.00014

Final Structure Factor Calculation for NA2TES3 IN P2(1)/C

Total number of l.s. parameters = 55 Maximum vector length = 511 Memory required = 2857 / 21973

wR2 = 0.0461 before cycle 9 for 1381 data and 0 / 55 parameters

GooF = S = 1.022; Restrained GooF = 1.022 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0331 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

R1 = 0.0175 for 1227 Fo > 4sig(Fo) and 0.0208 for all 1381 data  
 wR2 = 0.0461, GooF = S = 1.022, Restrained GooF = 1.022 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 6.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0315	0.0264	0.0247	Na1
0.0363	0.0271	0.0257	Na2
0.0189	0.0183	0.0174	Te1
0.0242	0.0229	0.0183	S1
0.0265	0.0235	0.0185	S2
0.0255	0.0229	0.0179	S3

Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo<sup>2</sup>] / Mean[Fc<sup>2</sup>] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.019	0.041	0.064	0.091	0.122	0.158	0.206	0.254	0.340	1.000
Number in group	140.	136.	140.	140.	140.	137.	133.	139.	138.	138.	
GooF	0.688	0.866	0.944	1.026	1.143	1.170	1.070	1.215	1.052	0.943	
K	1.420	1.031	0.990	0.986	1.003	1.000	0.996	0.999	1.007	0.994	
Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.96	1.04	1.13	1.30	1.62	inf
Number in group	138.	143.	134.	138.	140.	140.	134.	138.	137.	139.	
GooF	1.700	0.895	0.916	0.784	1.202	0.752	0.585	0.621	1.144	1.116	
K	0.920	1.003	1.025	1.024	1.041	0.997	1.002	1.003	0.966	1.002	
R1	0.051	0.022	0.025	0.021	0.030	0.015	0.010	0.011	0.022	0.019	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0331 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
7	6	0	2254.65	2768.22	5.30	0.236	0.77
2	15	2	2285.13	2720.26	4.99	0.234	0.77
5	12	0	2242.79	2716.01	4.54	0.234	0.77
-5	10	5	480.02	617.77	4.31	0.112	0.76
-7	1	4	334.67	407.68	3.55	0.091	0.78
-7	5	3	1603.15	1835.04	3.52	0.192	0.76
3	1	8	20.14	102.72	3.51	0.045	0.91
5	11	3	991.33	1154.03	3.37	0.152	0.77
-5	4	8	171.64	212.75	3.14	0.065	0.77
4	13	2	501.13	581.09	3.07	0.108	0.77
3	10	7	612.74	692.85	3.07	0.118	0.78
-7	6	1	101.58	132.06	3.01	0.052	0.77
-7	5	2	156.40	190.18	2.98	0.062	0.78
7	5	2	382.63	439.76	2.96	0.094	0.77
-6	4	6	999.10	1117.05	2.96	0.150	0.78
6	9	0	1613.02	1830.24	2.91	0.192	0.79
-7	0	2	2662.00	2389.55	2.90	0.219	0.82
-6	3	2	64.29	34.17	2.86	0.026	0.92
-4	5	9	873.29	990.29	2.79	0.141	0.76
7	5	1	689.50	764.04	2.74	0.124	0.78
-4	12	2	2162.90	1968.91	2.73	0.199	0.82
1	1	1	11198.40	10128.67	2.73	0.452	4.38
-6	8	4	118.70	149.43	2.69	0.055	0.77
0	13	2	1279.87	1168.02	2.65	0.153	0.92
-4	13	2	266.89	311.72	2.64	0.079	0.78
-5	11	3	3956.08	4419.71	2.64	0.298	0.78
-4	0	2	9368.39	10362.54	2.59	0.457	1.38
-4	12	3	43.22	68.52	2.55	0.037	0.80
-5	10	4	830.17	911.63	2.54	0.135	0.79
-4	6	4	87.25	65.85	2.53	0.036	1.04
1	2	1	5809.30	5319.49	2.53	0.327	3.72
0	1	1	1751.79	1585.84	2.53	0.179	6.94
1	2	0	924.73	833.88	2.41	0.130	4.21
-4	13	1	650.60	712.30	2.40	0.120	0.79
4	10	6	1521.23	1665.96	2.40	0.183	0.77
3	1	4	2160.01	2356.95	2.37	0.218	1.39
-1	0	2	197.71	289.93	2.37	0.076	3.47
1	1	0	7297.84	6668.91	2.36	0.366	5.23
1	0	0	4836.67	4399.81	2.34	0.298	5.79
4	0	0	22721.92	24548.63	2.30	0.703	1.45
4	13	0	453.40	503.96	2.25	0.101	0.79
-6	1	7	3258.11	3671.25	2.25	0.272	0.77
-6	3	6	201.28	232.21	2.24	0.068	0.79
3	14	1	799.00	887.85	2.24	0.134	0.79
0	8	2	738.43	805.33	2.23	0.127	1.44
-6	5	6	258.39	292.39	2.22	0.077	0.77
0	2	0	5726.38	5296.63	2.22	0.327	6.12
2	10	3	121.30	97.53	2.21	0.044	1.04
2	14	4	23.34	46.96	2.18	0.031	0.78
-3	0	2	773.97	855.61	2.18	0.131	1.78

## Bond lengths and angles

Na1 -										
S2	Distance	Angles								
S3_\$7	2.8898 (0.0014)									
S1_\$2	2.9036 (0.0014)	93.53 (0.04)								
S2_\$7	2.9096 (0.0015)	91.87 (0.05)	168.97 (0.05)							
S1_\$4	2.9237 (0.0015)	170.15 (0.05)	77.19 (0.04)	96.72 (0.04)						
S2_\$2	2.9771 (0.0014)	92.90 (0.04)	97.38 (0.05)	91.94 (0.03)	91.62 (0.04)					
Na2	2.9896 (0.0015)	87.63 (0.04)	94.15 (0.04)	76.46 (0.04)	89.71 (0.04)	168.40 (0.05)				
Na2_\$7	3.9883 (0.0020)	46.36 (0.03)	97.38 (0.04)	93.31 (0.04)	137.31 (0.05)	46.55 (0.03)	132.97 (0.05)			
Na2_\$11	4.0501 (0.0020)	138.17 (0.05)	85.56 (0.04)	96.78 (0.04)	45.49 (0.03)	46.13 (0.03)	134.19 (0.05)	92.20 (0.04)		
Na1_\$3	4.1477 (0.0020)	136.61 (0.05)	129.55 (0.05)	44.84 (0.03)	52.39 (0.03)	86.98 (0.04)	84.70 (0.04)	119.77 (0.03)		
Na2_\$5	4.1923 (0.0026)	131.12 (0.05)	84.09 (0.04)	85.11 (0.05)	45.49 (0.03)	135.91 (0.05)	44.22 (0.03)	177.05 (0.06)		
Na1 -	4.2060 (0.0017)	86.49 (0.03)	43.06 (0.03)	127.90 (0.04)	84.43 (0.03)	140.16 (0.04)	51.44 (0.03)	120.38 (0.03)		
S2	Na1 -	S2	S3_\$7	S1_\$2	S2_\$7	S1_\$4	S2_\$2	Na2		
Na2 -										
S3_\$8	Distance	Angles								
S3_\$12	2.8588 (0.0015)									
S2	2.8769 (0.0014)	167.76 (0.05)								
S1_\$4	2.8896 (0.0015)	92.80 (0.04)	93.67 (0.05)							
S1_\$12	2.9047 (0.0013)	98.58 (0.05)	91.27 (0.04)	94.43 (0.04)						
S2_\$13	2.9247 (0.0013)	91.37 (0.04)	77.89 (0.04)	93.39 (0.04)	167.02 (0.05)					
Na1	3.3093 (0.0015)	85.66 (0.04)	88.18 (0.04)	177.58 (0.05)	83.96 (0.04)	88.52 (0.04)				
Na1_\$1	3.9883 (0.0020)	97.77 (0.04)	94.22 (0.04)	46.36 (0.03)	48.07 (0.03)	138.86 (0.05)	131.98 (0.04)			
Na1_\$6	4.0501 (0.0020)	92.49 (0.04)	84.55 (0.04)	46.19 (0.03)	139.72 (0.05)	47.21 (0.03)	135.68 (0.04)	92.20 (0.04)		
Na1_\$4	4.1477 (0.0019)	82.96 (0.04)	85.24 (0.04)	137.26 (0.04)	128.29 (0.04)	44.54 (0.03)	44.42 (0.03)	176.34 (0.04)		
Na2 -	4.2060 (0.0017)	130.43 (0.04)	43.56 (0.03)	136.71 (0.04)	82.52 (0.03)	84.68 (0.03)	44.94 (0.03)	117.09 (0.03)		
S3_\$8	S3_\$12	S2	S1_\$4	S1_\$12	S2_\$13	Na1				
Te1 -										
S2	Distance	Angles								
S3	2.3524 (0.0007)									
S1	2.3590 (0.0008)	101.00 (0.03)								
Te1 -	2.3729 (0.0007)	101.20 (0.03)	100.84 (0.03)							
S2	Te1 -	S2	S3							
S1 -										
Te1	Distance	Angles								
Na2_\$5	2.3729 (0.0007)									
Na1_\$2	2.9047 (0.0013)	101.49 (0.04)								
Na2_\$9	2.9096 (0.0015)	91.50 (0.03)	95.52 (0.04)							
Na1_\$5	2.9247 (0.0013)	89.74 (0.03)	167.02 (0.05)	90.62 (0.04)						
S1 -	2.9771 (0.0014)	97.84 (0.04)	85.38 (0.04)	170.25 (0.04)	86.66 (0.04)					
Te1	Na2_\$5	Na1_\$2	Na2_\$9							
S2 -										
Te1	Distance	Angles								
Na2	2.3524 (0.0007)									
Na1	2.8896 (0.0015)	100.82 (0.04)								
Na1_\$1	2.8898 (0.0014)	98.96 (0.04)	87.28 (0.04)							
Na1_\$2	2.9237 (0.0015)	90.52 (0.03)	88.32 (0.04)	170.15 (0.05)						
Na2_\$10	2.9896 (0.0015)	89.94 (0.03)	169.16 (0.04)	92.37 (0.04)	90.29 (0.04)					
S2 -	3.3093 (0.0015)	170.95 (0.03)	85.54 (0.02)	87.69 (0.04)	83.19 (0.04)	83.62 (0.04)				
Te1	Na2	Na1	Na1_\$1	Na1_\$2						
S3 -										
Te1	Distance	Angles								
Na2_\$8	2.3590 (0.0008)									
Na2_\$9	2.8588 (0.0015)	101.78 (0.04)								
Na1_\$1	2.8769 (0.0014)	91.18 (0.04)	94.76 (0.02)							
Na1 -	2.9036 (0.0014)	90.88 (0.04)	164.79 (0.04)	93.37 (0.05)						
S3 -	Te1	Na2_\$8	Na2_\$9							

## FMAP and GRID set by program

```
FMAP 2 3 13
GRID -2.500 -2 -2 2.500 2 2
```

R1 = 0.0202 for 1381 unique reflections after merging for Fourier

## Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```
Highest peak 0.55 at 0.5074 0.0820 0.1772 [ 1.17 A from TE1 ]
Deepest hole -0.43 at 0.9490 0.1372 0.0963 [ 1.71 A from TE1 ]
```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.11 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 3067 / 13463

## Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.5074	0.0820	0.1772	1.00000	0.05	0.55	1.17	TE1	1.21	S3	2.68	S2	2.83	S1
Q2	1	0.8596	0.1353	0.2160	1.00000	0.05	0.50	1.07	TE1	1.87	S1	2.73	S3	2.79	S2
Q3	1	0.5739	0.0241	0.2156	1.00000	0.05	0.49	1.15	TE1	1.86	S2	1.87	S3	2.66	NA1
Q4	1	0.7015	0.1582	0.2699	1.00000	0.05	0.49	1.12	TE1	1.28	S1	2.63	S3	2.82	S2
Q5	1	0.5207	0.1182	0.1343	1.00000	0.05	0.47	1.21	TE1	1.29	S3	2.76	S1	3.00	NA2
Q6	1	0.8573	0.0246	0.1749	1.00000	0.05	0.46	1.16	TE1	1.98	S2	2.75	S3	3.01	NA1
Q7	1	0.7207	0.0164	0.2658	1.00000	0.05	0.45	1.11	TE1	1.24	S2	2.76	S3	2.80	S1
Q8	1	0.8213	0.1195	0.0832	1.00000	0.05	0.39	1.16	TE1	2.57	S1	2.81	S1	2.84	S3
Q9	1	0.6066	0.0618	0.2984	1.00000	0.05	0.39	1.19	TE1	1.80	S2	2.20	S3	2.35	S1
Q10	1	0.7341	0.0366	0.1050	1.00000	0.05	0.39	0.94	TE1	2.43	S2	2.60	S3	2.61	S3
Q11	1	0.5742	0.1661	0.1488	1.00000	0.05	0.36	1.26	TE1	1.80	S3	2.27	S1	2.91	S1
Q12	1	0.8171	0.0577	0.0718	1.00000	0.05	0.35	1.22	TE1	2.64	S3	2.84	S2	2.89	S3
Q13	1	0.9304	0.2258	0.5765	1.00000	0.05	0.31	1.98	S1	2.09	NA1	2.63	NA2	2.73	S1
Q14	1	0.7443	0.3618	0.3537	1.00000	0.05	0.30	1.58	S1	1.96	NA1	2.85	S3	2.87	TE1
Q15	1	0.6044	-0.0806	0.3841	1.00000	0.05	0.30	0.90	S2	2.08	NA1	2.75	TE1	3.02	NA1
Q16	1	0.5308	-0.2030	0.3797	1.00000	0.05	0.29	2.13	S2	2.21	NA1	2.45	NA2	2.55	NA2
Q17	1	0.1244	-0.0471	0.1393	1.00000	0.05	0.29	2.01	S3	2.05	NA1	2.77	S1	2.89	S2
Q18	1	1.3898	-0.0849	0.1433	1.00000	0.05	0.29	2.07	NA1	2.23	S3	2.39	S1	2.69	S2
Q19	1	0.2849	0.1955	0.1074	1.00000	0.05	0.29	1.29	S3	2.02	NA2	2.41	NA2	2.84	TE1
Q20	1	1.3399	0.0790	0.4016	1.00000	0.05	0.28	2.08	NA1	2.15	S2	2.22	S3	2.27	NA2
Q21	1	0.0828	0.0807	-0.0237	1.00000	0.05	0.28	1.85	S3	2.37	NA2	2.77	TE1	2.84	TE1
Q22	1	0.6407	0.1730	0.4043	1.00000	0.05	0.27	1.07	S1	2.17	TE1	2.31	NA1	2.45	NA2
Q23	1	0.6645	-0.0419	0.4682	1.00000	0.05	0.27	1.13	S2	2.14	NA1	2.60	NA1	2.89	TE1
Q24	1	0.1403	0.0184	-0.0285	1.00000	0.05	0.27	1.91	S3	2.07	TE1	2.89	S2	2.92	NA2



6.5 Li<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL LI2TESE3 IN P2(1)/C
CELL 0.71073 5.65800 12.03200 8.27800 90.00000 92.69000 90.00000
ZERR 4 0.00100 0.00200 0.00100 0.00000 0.01000 0.00000
LATT 1
SYMM -X, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC LI SE TE
UNIT 8 12 4

```

```

V =      562.92      F(000) =      640.0      Mu =      24.51 mm-1      Cell Wt =      1513.44      Rho =      4.464

```

```

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 8
BOND
CONF
ACTA
EXTI 0.00285
FVAR 0.26026
WGHT 0.04780 0.00000
LI1 1 1.238385 -0.085476 0.366699 11.000000 0.031030 0.061360 =
0.038810 0.008640 -0.010490 0.000260
LI2 1 0.730575 -0.229249 0.146505 11.000000 0.033870 0.055570 =
0.030400 0.000150 0.001120 0.004620
TE1 3 0.710231 0.087519 0.189050 11.000000 0.019920 0.025120 =
0.022980 -0.000420 0.001900 -0.000150
SE1 2 0.769913 0.246711 0.384973 11.000000 0.029870 0.027610 =
0.026650 -0.003450 0.002450 -0.001000
SE2 2 0.744415 -0.075970 0.374650 11.000000 0.032170 0.028330 =
0.027730 0.003790 0.002040 0.000830
SE3 2 0.269346 0.097117 0.133961 11.000000 0.020330 0.033280 =
0.028460 0.000100 0.001140 0.000870
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for LI2TESE3 IN P2(1)/C

```

LI 1.520
SE 1.170
TE 1.370

```

```

Li1 - Se2 Se1_$2 Se2_$8 Se2_$2 Se1_$7 Se3_$8
Li2 - Se2 Se3_$6 Se3_$4 Se1_$6 Se1_$7
Te1 - Se2 Se3 Se1
Se1 - Te1 Li1_$2 Li2_$5 Li2_$3 Li1_$3
Se2 - Te1 Li2 Li1 Li1_$1 Li1_$2
Se3 - Te1 Li2_$5 Li2_$4 Li1_$1

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x-1, y, z
$2 -x+2, -y, -z+1
$3 -x+2, y+1/2, -z+1/2
$4 -x+1, -y, -z
$5 -x+1, y+1/2, -z+1/2
$6 -x+1, y-1/2, -z+1/2
$7 -x+2, y-1/2, -z+1/2
$8 x+1, y, z

```

5100 Reflections read, of which 112 rejected

-6 <= h <= 7, -15 <= k <= 15, -10 <= l <= 10, Max. 2-theta = 55.98

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
4	6	0	2254.62	12.08	4	76.97
0	12	0	1700.27	11.25	2	68.60
2	12	0	1278.18	6.96	4	49.90
-3	0	2	3107.80	19.79	2	111.50
-1	0	2	3755.30	25.62	2	324.82
-2	3	2	5584.79	17.55	4	161.44
-1	6	2	1546.66	9.78	4	60.41
0	9	2	3062.45	11.14	4	62.97
4	9	2	1457.76	8.62	4	52.03
-2	0	4	2039.22	13.31	2	225.52
2	0	4	4276.65	21.39	2	183.48
4	0	4	2590.65	28.91	2	278.52
-5	3	4	2121.88	9.33	4	66.38
-3	3	4	4006.56	12.09	4	130.22
-1	3	4	4238.51	11.65	5	113.57
1	3	4	2178.84	10.28	4	54.29
2	6	4	2476.15	10.27	4	88.92
-5	9	4	747.99	6.41	4	40.30
-3	9	4	1497.52	7.44	4	75.49
-1	9	4	1517.64	7.12	5	69.02
1	9	4	721.96	6.45	4	43.98
0	1	5	880.34	6.96	4	43.79
5	7	5	81.54	3.93	4	30.77
-3	0	6	3278.37	13.53	2	87.88
-1	0	6	4662.27	16.70	2	340.10

5	3	6	88.36	4.68	5	25.79
-1	6	6	2886.95	9.31	4	123.92
1	6	6	1794.76	8.13	4	48.55
3	6	6	579.24	5.75	4	31.21
-1	12	6	596.25	5.44	4	28.90
-1	3	8	2253.18	7.23	5	50.50
1	3	8	1953.13	7.84	4	50.09
-1	9	8	823.57	5.98	4	40.43
1	9	8	673.06	5.51	4	32.94
-1	0	10	631.13	7.68	2	43.96

35 Inconsistent equivalents

1254 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0560 R(sigma) = 0.0407 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 1419 / 12364

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 1547 / 80913

wR2 = 0.0776 before cycle 1 for 1254 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 0.937; Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0478 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25998	0.00079	-0.354	OSF
2	0.00285	0.00037	-0.010	EXTI

Mean shift/esd = 0.132 Maximum = -0.515 for U33 Te1

Max. shift = 0.002 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li2

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 1547 / 80913

wR2 = 0.0775 before cycle 2 for 1254 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 0.937; Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0478 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25983	0.00079	-0.187	OSF
2	0.00284	0.00037	-0.009	EXTI

Mean shift/esd = 0.043 Maximum = -0.187 for OSF

Max. shift = 0.001 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 1547 / 80913

wR2 = 0.0775 before cycle 3 for 1254 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 0.937; Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0478 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25983	0.00079	-0.001	OSF
2	0.00284	0.00037	-0.002	EXTI

Mean shift/esd = 0.002 Maximum = 0.012 for U11 Li1

Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 1547 / 80913

wR2 = 0.0775 before cycle 4 for 1254 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 0.937; Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0478 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25983	0.00079	0.000	OSF
2	0.00284	0.00037	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.001 Maximum = 0.003 for U11 Li1

Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for Li2

Least-squares cycle 5 Maximum vector length = 511 Memory required = 1547 / 80913

wR2 = 0.0775 before cycle 5 for 1254 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 0.937; Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0478 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25983	0.00079	0.000	OSF
2	0.00284	0.00037	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = 0.001 for U11 Li1  
 Max. shift = 0.000 A for Li1    Max. dU = 0.000 for Li2

Least-squares cycle 6    Maximum vector length = 511    Memory required = 1547 / 80913  
 wR2 = 0.0775 before cycle 6 for 1254 data and 56 / 56 parameters  
 GooF = S = 0.937;    Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0478 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25983	0.00079	0.000	OSF
2	0.00284	0.00037	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = 0.000 for OSF  
 Max. shift = 0.000 A for Li2    Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 7    Maximum vector length = 511    Memory required = 1547 / 80913  
 wR2 = 0.0775 before cycle 7 for 1254 data and 56 / 56 parameters  
 GooF = S = 0.937;    Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0478 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25983	0.00079	0.000	OSF
2	0.00284	0.00037	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = 0.000 for x Se1  
 Max. shift = 0.000 A for Li2    Max. dU = 0.000 for Li2

Least-squares cycle 8    Maximum vector length = 511    Memory required = 1547 / 80913  
 wR2 = 0.0775 before cycle 8 for 1254 data and 56 / 56 parameters  
 GooF = S = 0.937;    Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0478 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.25983	0.00079	0.000	OSF
2	0.00284	0.00037	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = 0.000 for OSF  
 Max. shift = 0.000 A for Li2    Max. dU = 0.000 for Li1

## Largest correlation matrix elements

0.600 U33 Te1 / OSF	0.555 EXTI / OSF
0.567 U22 Te1 / OSF	0.545 U11 Te1 / OSF

## LI2TESE3 IN P2(1)/C

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Li1	1.23789	-0.08550	0.36653	1.00000	0.03341	0.05945	0.03881	0.00886	-0.00978	-0.00006	0.04425
0.02835	0.00294	0.00134	0.00177	0.00000	0.00964	0.00962	0.00727	0.00686	0.00624	0.00721	0.00364
Li2	0.73052	-0.22937	0.14666	1.00000	0.03596	0.05293	0.03056	-0.00047	0.00235	0.00381	0.03979
0.02830	0.00287	0.00138	0.00166	0.00000	0.00927	0.00822	0.00580	0.00590	0.00552	0.00627	0.00323
Te1	0.71023	0.08752	0.18906	1.00000	0.01978	0.02500	0.02284	-0.00043	0.00192	-0.00017	0.02251
0.00080	0.00008	0.00004	0.00005	0.00000	0.00028	0.00022	0.00021	0.00015	0.00015	0.00016	0.00016
Se1	0.76990	0.24671	0.38497	1.00000	0.02964	0.02752	0.02653	-0.00347	0.00239	-0.00100	0.02786
0.00133	0.00015	0.00006	0.00008	0.00000	0.00046	0.00034	0.00032	0.00023	0.00027	0.00025	0.00019
Se2	0.74442	-0.07596	0.37465	1.00000	0.03193	0.02827	0.02763	0.00379	0.00197	0.00086	0.02926
0.00137	0.00014	0.00006	0.00008	0.00000	0.00048	0.00036	0.00034	0.00025	0.00029	0.00028	0.00020
Se3	0.26934	0.09711	0.13395	1.00000	0.02011	0.03321	0.02835	0.00006	0.00110	0.00085	0.02722
0.00135	0.00013	0.00006	0.00008	0.00000	0.00041	0.00034	0.00032	0.00027	0.00026	0.00028	0.00018

## Final Structure Factor Calculation for LI2TESE3 IN P2(1)/C

Total number of l.s. parameters = 56    Maximum vector length = 511    Memory required = 1491 / 21973  
 wR2 = 0.0775 before cycle 9 for 1254 data and 0 / 56 parameters  
 GooF = S = 0.937;    Restrained GooF = 0.937 for 0 restraints

Weight =  $1 / [ \sigma^2(F_o^2) + (0.0478 * P)^2 + 0.00 * P ]$  where  $P = ( \text{Max} ( F_o^2, 0 ) + 2 * F_c^2 ) / 3$

R1 = 0.0302 for 986  $F_o > 4\text{sig}(F_o)$  and 0.0422 for all 1254 data  
 wR2 = 0.0775, GooF = S = 0.937, Restrained GooF = 0.937 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 6.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0635	0.0452	0.0240	Li1
0.0538	0.0353	0.0303	Li2
0.0251	0.0229	0.0195	Te1
0.0315	0.0286	0.0235	Se1
0.0328	0.0309	0.0241	Se2
0.0333	0.0284	0.0201	Se3

Analysis of variance for reflections employed in refinement  $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.014	0.026	0.039	0.054	0.069	0.087	0.111	0.141	0.198	1.000
Number in group	133.	121.	131.	121.	123.	124.	129.	123.	123.	126.	
GooF	0.657	0.563	0.841	0.880	1.083	1.015	1.096	1.023	1.023	1.033	
K	1.423	0.928	0.934	0.955	0.966	0.995	0.992	1.010	1.005	1.004	
Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.97	1.04	1.14	1.32	1.66	inf
Number in group	133.	120.	123.	126.	125.	126.	124.	127.	124.	126.	
GooF	1.361	0.887	0.894	0.913	0.725	0.911	0.909	0.766	0.925	0.906	
K	0.889	0.981	1.007	1.067	1.022	1.051	1.030	1.012	0.967	0.996	
R1	0.114	0.053	0.067	0.059	0.032	0.044	0.037	0.026	0.032	0.028	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0474 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
-1	15	2	758.67	1040.99	4.37	0.075	0.78
5	0	6	287.60	1445.65	4.06	0.088	0.85
-4	4	9	584.11	830.46	3.70	0.067	0.76
-2	15	2	2230.82	2679.15	3.47	0.120	0.76
-3	14	1	467.27	661.00	3.07	0.059	0.78
5	1	6	39.92	257.37	3.02	0.037	0.85
1	4	10	431.07	588.97	2.97	0.056	0.78
-5	2	1	7099.65	6170.30	2.97	0.182	1.11
-1	10	4	1584.02	1317.63	2.92	0.084	1.03
-4	7	8	451.48	622.25	2.88	0.058	0.76
-2	6	1	1849.92	2181.43	2.83	0.108	1.61
-1	5	10	551.18	721.20	2.80	0.062	0.78
1	1	7	2820.46	2450.96	2.73	0.114	1.14
1	1	1	15861.35	13986.60	2.73	0.273	4.27
1	12	4	3310.84	2905.94	2.71	0.125	0.89
1	8	9	270.48	402.20	2.60	0.046	0.77
-3	5	9	1894.37	2250.55	2.56	0.110	0.79
-2	12	4	2301.35	2026.01	2.54	0.104	0.86
-5	0	8	1244.50	1571.38	2.53	0.092	0.78
2	8	1	5681.34	6387.17	2.53	0.185	1.31
0	15	2	4701.42	5364.15	2.52	0.169	0.79
5	4	0	9715.80	8567.18	2.49	0.214	1.06
5	6	4	97.98	247.10	2.46	0.036	0.88
-1	6	10	4902.81	5546.22	2.41	0.172	0.76
1	4	5	1287.03	1497.62	2.40	0.089	1.39
2	11	0	135.48	0.75	2.39	0.002	1.02
0	0	10	1714.99	1411.19	2.37	0.087	0.83
-4	1	9	367.25	491.36	2.35	0.051	0.79
-1	12	4	2985.50	2643.74	2.33	0.119	0.89
0	10	4	111.86	2.89	2.32	0.004	1.04
1	15	2	382.76	499.93	2.31	0.052	0.78
2	12	4	8177.63	7080.97	2.25	0.195	0.85
0	15	1	512.25	643.96	2.25	0.059	0.80
1	5	10	578.67	716.07	2.22	0.062	0.77
3	2	0	7450.94	6702.40	2.22	0.189	1.80
0	10	8	713.75	920.60	2.22	0.070	0.78
1	1	9	2539.23	2271.65	2.22	0.110	0.90
-3	3	8	21197.25	19179.35	2.20	0.320	0.90
-2	9	8	536.02	663.79	2.19	0.060	0.79
-5	0	6	24704.29	22455.09	2.19	0.346	0.89
4	13	2	557.21	791.85	2.17	0.065	0.76
-4	2	9	600.39	715.90	2.16	0.062	0.78
3	13	3	766.18	896.79	2.16	0.069	0.79
0	0	4	64812.01	71372.66	2.16	0.618	2.07
-3	10	3	2133.50	1893.35	2.15	0.101	0.96
-5	11	1	393.69	515.28	2.15	0.052	0.78
-1	10	2	1026.65	851.85	2.14	0.067	1.13
1	4	0	1736.65	2053.67	2.14	0.105	2.66
5	10	3	894.08	1068.11	2.12	0.076	0.78
5	4	7	223.37	509.54	2.12	0.052	0.77

## Bond lengths and angles

Li1 -	Distance	Angles					
Se2	2.7984 (0.0167)						
Se1_\$2	2.8293 (0.0145)	87.77	(0.45)				
Se2_\$8	2.8658 (0.0167)	174.62	(0.67)	93.44	(0.44)		
Se2_\$2	2.8904 (0.0163)	87.39	(0.47)	85.59	(0.40)	87.47	(0.44)
Se1_\$7	2.8989 (0.0164)	93.68	(0.47)	92.55	(0.47)	91.50	(0.48)
Se3_\$8	2.9322 (0.0147)	94.38	(0.45)	174.05	(0.64)	83.91	(0.43)
						177.81	(0.59)
						88.97	(0.45)
						92.84	(0.42)
	Li1 -	Se2		Se1_\$2		Se2_\$8	
						Se2_\$2	
						Se1_\$7	

Li2 -	Distance	Angles					
Se2	2.6384 (0.0152)						
Se3_\$6	2.7671 (0.0155)	93.40	(0.42)				
Se3_\$4	2.8158 (0.0147)	101.16	(0.54)	165.43	(0.62)		
Se1_\$6	2.8457 (0.0164)	97.62	(0.48)	87.35	(0.45)	91.15	
Se1_\$7	2.8654 (0.0160)	98.00	(0.52)	90.82	(0.47)	86.73	
						164.35	
						81.16	
	Li2 -	Se2		Se3_\$6		Se3_\$4	
						Se1_\$6	

Te1 -	Distance	Angles		
Se2	2.4978 (0.0009)			
Se3	2.5174 (0.0010)	101.25	(0.03)	
Se1	2.5222 (0.0009)	101.44	(0.03)	100.56
	Te1 -	Se2		Se3

Se1 -	Distance	Angles				
Te1	2.5222 (0.0009)					
Li1_\$2	2.8293 (0.0145)	86.60	(0.33)			
Li2_\$5	2.8457 (0.0164)	85.13	(0.32)	94.98	(0.45)	
Li2_\$3	2.8654 (0.0161)	96.91	(0.31)	100.62	(0.46)	164.35
Li1_\$3	2.8989 (0.0164)	94.01	(0.29)	178.04	(0.64)	83.22
						81.16
						164.35
	Se1 -	Te1		Li1_\$2		Li2_\$5
						Li2_\$3

Se2 -	Distance	Angles				
Te1	2.4978 (0.0009)					
Li2	2.6384 (0.0152)	96.44	(0.33)			
Li1	2.7984 (0.0167)	93.79	(0.30)	87.16	(0.49)	
Li1_\$1	2.8658 (0.0167)	88.20	(0.30)	87.65	(0.48)	174.62
Li1_\$2	2.8904 (0.0163)	85.73	(0.29)	177.83	(0.43)	92.61
						92.53
						164.35
	Se2 -	Te1		Li2		Li1
						Li1_\$1

Se3 -	Distance	Angles			
Te1	2.5174 (0.0010)				
Li2_\$5	2.7671 (0.0155)	86.90	(0.34)		
Li2_\$4	2.8158 (0.0147)	97.86	(0.33)	96.61	(0.08)
Li1_\$1	2.9322 (0.0147)	86.38	(0.32)	97.62	(0.45)
	Se3 -	Te1		Li2_\$5	
					Li2_\$4

## FMAP and GRID set by program

```
FMAP 2 3 13
GRID -2.500 -2 -2 2.500 2 2
```

R1 = 0.0414 for 1254 unique reflections after merging for Fourier

## Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```
Highest peak 1.02 at 0.6684 0.9880 0.2220 [ 1.25 A from TE1 ]
Deepest hole -0.97 at 0.2571 0.9597 0.1236 [ 1.66 A from SE3 ]
```

Mean = 0.01, Rms deviation from mean = 0.24 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 1686 / 13255

## Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.6684	-0.0120	0.2220	1.00000	0.05	1.02	1.25	TE1	1.52	SE2	2.68	SE3	2.72	LI2
Q2	1	0.7289	0.1481	0.3117	1.00000	0.05	1.02	1.25	TE1	1.35	SE1	2.75	SE2	2.77	LI1
Q3	1	0.6806	0.1926	0.2410	1.00000	0.05	0.98	1.35	TE1	1.43	SE1	2.71	SE3	2.71	LI2
Q4	1	0.2794	0.0591	0.0013	1.00000	0.05	0.94	1.19	SE3	2.37	TE1	2.39	LI2	2.85	TE1
Q5	1	0.7034	0.0647	0.3197	1.00000	0.05	0.87	1.12	TE1	1.77	SE2	2.28	SE1	2.62	LI1
Q6	1	0.7821	0.2119	0.4978	1.00000	0.05	0.78	1.02	SE1	1.90	LI1	2.93	TE1	2.97	TE1
Q7	1	0.7043	0.1424	0.0669	1.00000	0.05	0.74	1.21	TE1	2.06	SE1	2.61	SE3	2.92	SE1
Q8	1	0.5556	0.2570	0.3061	1.00000	0.05	0.74	1.36	SE1	1.69	LI2	2.44	TE1	2.68	LI1
Q9	1	0.7782	-0.1014	0.2499	1.00000	0.05	0.73	1.10	SE2	1.78	LI2	2.36	TE1	2.74	LI1
Q10	1	0.6383	0.0253	0.0684	1.00000	0.05	0.72	1.30	TE1	2.31	SE3	2.35	SE3	2.85	SE2
Q11	1	0.8066	0.2420	0.2480	1.00000	0.05	0.72	1.16	SE1	1.99	TE1	2.29	LI1	2.74	LI2
Q12	1	0.7167	0.0359	0.0702	1.00000	0.05	0.70	1.17	TE1	2.33	SE3	2.71	SE3	2.85	SE2
Q13	1	0.5359	-0.0580	0.3030	1.00000	0.05	0.70	1.31	SE2	1.82	LI1	2.24	TE1	2.70	LI2
Q14	1	0.3000	0.1401	0.2461	1.00000	0.05	0.70	1.07	SE3	1.82	LI2	2.47	TE1	2.92	LI1
Q15	1	0.7104	-0.1008	0.5005	1.00000	0.05	0.69	1.11	SE2	2.37	LI2	2.51	LI1	2.85	LI1
Q16	1	0.8130	-0.0358	0.4739	1.00000	0.05	0.68	1.01	SE2	2.00	LI1	2.67	LI1	2.82	TE1
Q17	1	0.4986	0.1538	0.2056	1.00000	0.05	0.67	1.45	TE1	1.56	SE3	2.30	LI2	2.37	SE1
Q18	1	0.7837	-0.2512	0.0697	1.00000	0.05	0.66	0.76	LI2	2.51	SE3	2.54	SE1	2.64	SE2
Q19	1	0.5343	-0.1172	0.3084	1.00000	0.05	0.66	1.38	SE2	1.81	LI1	2.23	LI2	2.82	SE1
Q20	1	0.8538	0.2956	0.5150	1.00000	0.05	0.66	1.30	SE1	2.20	TE1	2.77	LI1	2.78	LI2
Q21	1	0.2636	0.1247	0.0029	1.00000	0.05	0.62	1.13	SE3	1.77	LI2	2.93	TE1	3.01	TE1
Q22	1	0.0166	-0.0236	0.0779	1.00000	0.05	0.61	2.08	SE3	2.41	TE1	2.49	SE3	2.75	LI1
Q23	1	0.6948	0.1008	0.0162	1.00000	0.05	0.61	1.44	TE1	2.18	SE1	2.64	SE3	2.70	SE3
Q24	1	0.9728	-0.0731	0.2695	1.00000	0.05	0.60	1.59	SE2	1.67	LI1	2.51	TE1	2.51	LI2
Q25	1	0.7384	0.0811	0.0241	1.00000	0.05	0.60	1.38	TE1	2.38	SE1	2.51	SE3	2.85	SE3
Q26	1	0.8643	0.1522	0.3778	1.00000	0.05	0.60	1.26	SE1	1.92	TE1	2.36	LI1	2.71	LI2
Q27	1	0.7054	0.2625	0.5228	1.00000	0.05	0.57	1.23	SE1	2.27	TE1	2.33	LI1	2.78	LI2
Q28	1	1.0875	-0.1001	0.5024	1.00000	0.05	0.57	1.45	LI1	2.14	SE1	2.19	SE2	2.52	SE2
Q29	1	0.7608	0.2921	0.2750	1.00000	0.05	0.56	1.06	SE1	1.88	LI1	2.57	TE1	2.90	LI2
Q30	1	1.1495	-0.0848	0.5535	1.00000	0.05	0.56	1.65	LI1	2.06	SE1	2.10	SE2	2.24	TE1

## Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

23	25	0.34	10	12	0.46	28	30	0.57	7	23	0.65	12	25	0.68	11	29	0.70	13	19	0.71
6	27	0.78	4	21	0.79	2	3	0.83	7	25	0.84	12	23	0.90	2	26	0.92	3	11	0.93

20	27	0.93	10	25	0.96	26	30	1.00	15	16	1.00	2	5	1.02	10	23	1.06	6	20	1.09
3	17	1.15	9	24	1.16	1	13	1.17	26	28	1.19	3	8	1.19	14	17	1.20	7	27	1.20
7	20	1.22	1	5	1.24	1	9	1.26	4	10	1.27	8	29	1.27	7	12	1.28	4	12	1.29
3	29	1.31	6	26	1.33	2	11	1.33	5	30	1.33	1	10	1.35	22	22	1.41	1	12	1.42
5	26	1.46	7	10	1.46	16	30	1.48	2	30	1.49	9	19	1.50	8	17	1.52	8	11	1.53
6	28	1.53	20	23	1.54	2	17	1.54	11	26	1.55	9	13	1.55	3	7	1.57	3	26	1.58
20	25	1.62	2	8	1.64	6	30	1.64	23	27	1.65	18	21	1.65	1	19	1.65	3	5	1.67
7	17	1.68	4	25	1.70	22	24	1.72	2	6	1.73	16	28	1.74	16	28	1.74	5	13	1.76
2	29	1.77	22	25	1.80	5	17	1.81	4	22	1.82	12	22	1.84	5	16	1.84	8	19	1.85
15	19	1.85	25	27	1.89	5	28	1.89	1	24	1.90	3	27	1.90	6	7	1.90	2	28	1.91
15	18	1.91	4	22	1.92	11	27	1.92	4	23	1.94	13	15	1.94	8	27	1.95	26	29	1.96
1	4	1.97	10	10	1.98	7	11	1.98	10	21	1.99	12	22	1.99	16	24	2.01	11	20	2.01
9	16	2.02	14	21	2.02	2	7	2.03	26	27	2.03	12	21	2.03	24	28	2.03	20	29	2.03
1	25	2.04	22	25	2.05	11	17	2.06	8	14	2.06	22	23	2.06	17	23	2.06	6	8	2.06
20	26	2.07	16	30	2.07	13	16	2.08	6	29	2.08	14	18	2.08	21	22	2.08	19	29	2.08
1	2	2.09	10	17	2.10	5	12	2.10	6	11	2.11	9	21	2.11	4	10	2.12	27	29	2.12
17	21	2.12	9	15	2.13	5	9	2.13	15	28	2.13	6	11	2.14	5	10	2.15	4	9	2.15
14	15	2.15	3	20	2.16	3	23	2.17	3	6	2.19	1	23	2.19	27	29	2.20	17	27	2.20
8	26	2.21	9	22	2.21	1	17	2.22	10	22	2.22	12	17	2.22	1	16	2.22	8	18	2.22
12	20	2.23	2	27	2.23	9	12	2.24	4	14	2.25	3	14	2.25	17	25	2.25	24	29	2.26
9	10	2.26	16	19	2.26	18	20	2.27	1	7	2.27	3	25	2.28	10	13	2.28	17	29	2.28
5	7	2.29	27	28	2.29	5	11	2.30	5	24	2.30	6	29	2.30	11	20	2.31	16	16	2.31
3	30	2.31	6	23	2.31	18	26	2.33	5	6	2.33	9	18	2.34	4	17	2.34	10	22	2.35
1	21	2.35	1	22	2.35	21	22	2.37	3	12	2.37	20	28	2.38	10	12	2.38	11	27	2.38
1	30	2.39	27	30	2.39	5	19	2.39	22	23	2.39	4	23	2.40	8	20	2.40	4	18	2.41
2	12	2.41	3	6	2.41	15	30	2.42	16	26	2.42	23	29	2.42	20	22	2.43	8	13	2.45
21	23	2.45	17	26	2.46	12	27	2.46	5	8	2.46	2	14	2.46	1	3	2.47	5	25	2.47
10	21	2.47	3	10	2.47	20	29	2.48	3	27	2.48	7	22	2.48	21	25	2.49	5	15	2.49
4	7	2.49	10	23	2.49	12	13	2.49	15	24	2.50	7	29	2.50	5	14	2.50	13	24	2.51
15	30	2.51	11	30	2.51	2	23	2.51	6	25	2.51	12	24	2.51	24	30	2.51	24	30	2.52
20	21	2.52	2	25	2.52	2	20	2.52	10	20	2.53	13	29	2.53	4	12	2.53	2	10	2.53
7	21	2.53	8	23	2.54	8	27	2.54	1	15	2.54	5	23	2.55	11	24	2.56	18	28	2.56
16	26	2.57	8	9	2.57	10	25	2.57	19	24	2.57	25	29	2.57	7	29	2.58	1	26	2.58
7	8	2.58	6	18	2.58	7	8	2.59	11	19	2.59	20	30	2.60	28	28	2.60	4	24	2.61
4	25	2.61	10	27	2.61	3	19	2.62	11	23	2.62	2	16	2.62	2	27	2.62	28	30	2.63
4	7	2.64	15	26	2.64	21	24	2.64	19	27	2.65	9	28	2.66	7	22	2.67	15	28	2.67
2	20	2.67	13	17	2.68	17	20	2.68	3	28	2.68	16	18	2.69	7	26	2.69	11	25	2.70
11	18	2.71	13	30	2.71	2	13	2.71	10	19	2.71	6	19	2.71	11	28	2.72	3	20	2.73
21	23	2.73	16	24	2.73	10	24	2.73	21	25	2.73	14	16	2.74	14	26	2.75	17	18	2.76
13	14	2.76	17	19	2.76	8	21	2.77	30	30	2.77	4	13	2.77	5	29	2.78	7	14	2.78
1	14	2.79	9	30	2.79	22	29	2.80	12	12	2.80	28	29	2.81	12	21	2.81	8	25	2.82
15	17	2.83	10	14	2.83	18	27	2.84	21	27	2.84	24	28	2.84	6	24	2.86	14	22	2.86
5	15	2.87	18	30	2.87	19	21	2.87	8	30	2.87	18	29	2.87	17	30	2.87	4	4	2.87
18	24	2.88	9	25	2.89	11	28	2.90	6	17	2.90	1	10	2.90	4	19	2.90	29	30	2.90
13	15	2.91	12	23	2.91	5	27	2.91	11	12	2.92	1	4	2.92	12	19	2.92	9	29	2.92
6	17	2.92	24	26	2.93	8	15	2.93	20	22	2.93	6	8	2.93	5	22	2.93	13	21	2.93
19	23	2.93	13	23	2.94	1	28	2.94	14	18	2.95	18	19	2.96	17	18	2.96	1	23	2.98
7	10	2.98	18	19	2.98	4	20	2.98	13	16	2.99	12	26	2.99	6	16	2.99	24	25	2.99

6.6 Na<sub>2</sub>TeSe<sub>3</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL NA2TESE3 IN P2(1)/C
CELL 0.71073 6.02780 12.74050 8.83210 90.00000 93.52900 90.00000
ZERR 4 0.00070 0.00130 0.00090 0.00000 0.01300 0.00000
LATT 1
SYMM -X, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC NA TE SE
UNIT 8 4 12

```

```

V = 676.99 F(000) = 704.0 Mu = 20.52 mm-1 Cell Wt = 1641.84 Rho = 4.027

```

```

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 8
BOND
CONF
ACTA
EXTI 0.00310
FVAR 0.35239
WGHT 0.04030 0.00000
NA1 1 1.245865 -0.083337 0.362628 11.000000 0.037420 0.037600 =
0.037140 0.003100 0.002740 -0.000990
NA2 1 0.738840 -0.238476 0.129705 11.000000 0.037430 0.038930 =
0.042130 0.004970 0.003190 -0.000520
TE1 2 0.702659 0.089230 0.189473 11.000000 0.027150 0.026910 =
0.027020 -0.000180 0.003030 -0.000440
SE1 3 0.761847 0.238277 0.376592 11.000000 0.031880 0.027440 =
0.031810 -0.001790 0.002780 -0.001310
SE2 3 0.748643 -0.067112 0.360030 11.000000 0.032580 0.028790 =
0.033960 0.002950 0.001510 0.001730
SE3 3 0.288050 0.092291 0.134074 11.000000 0.029300 0.033150 =
0.031290 0.001890 0.000170 -0.000090
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for NA2TESE3 IN P2(1)/C

```

NA 1.860
TE 1.370
SE 1.170

```

```

Na1 - Se2 Se3_$4 Se1_$2 Se2_$4 Se1_$9 Se2_$2 Na2 Na2_$4
Na2 - Se3_$5 Se2 Se3_$8 Se1_$9 Se1_$8 Se2_$10 Na1 Na1_$1
Te1 - Se2 Se3 Se1
Se1 - Te1 Na2_$3 Na2_$6 Na1_$2 Na1_$3
Se2 - Te1 Na2 Na1 Na1_$1 Na1_$2 Na2_$7
Se3 - Te1 Na2_$5 Na2_$6 Na1_$1

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x-1, y, z
$2 -x+2, -y, -z+1
$3 -x+2, y+1/2, -z+1/2
$4 x+1, y, z
$5 -x+1, -y, -z
$6 -x+1, y+1/2, -z+1/2
$7 x, -y-1/2, z+1/2
$8 -x+1, y-1/2, -z+1/2
$9 -x+2, y-1/2, -z+1/2
$10 x, -y-1/2, z-1/2

```

4729 Reflections read, of which 0 rejected

-7 =< h =< 7, -15 =< k =< 15, -10 =< l =< 10, Max. 2-theta = 51.84

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
4	0	0	7177.75	12.58	2	64.50
5	0	0	1773.38	6.62	2	54.99
6	0	0	764.85	4.34	2	24.83
7	3	0	389.63	2.58	4	24.62
5	4	0	997.77	3.51	4	23.83
7	4	0	327.28	2.41	4	14.85
5	10	0	576.09	3.11	4	20.94
0	12	0	2764.77	8.76	2	53.53
2	12	0	1859.66	5.09	4	32.49
-5	2	1	1154.25	3.73	4	21.81
7	4	1	371.03	2.55	4	18.99
-1	7	1	2365.18	6.74	4	38.82
-5	8	1	1101.91	3.97	4	23.53
-3	14	1	535.39	3.77	4	19.34
-3	0	2	4546.38	11.18	2	213.95
7	1	2	278.41	2.41	4	17.16
-4	3	2	2515.75	5.47	4	33.04
4	3	2	7274.75	8.54	4	45.22
-5	6	2	1506.51	4.21	4	25.66
-3	6	2	2291.34	5.78	4	54.36
-2	6	2	1519.32	5.48	4	55.40
-1	6	2	1501.03	6.16	2	31.32
-6	7	2	347.05	2.64	4	13.81

2	9	2	5303.19	8.26	4	59.05
4	9	2	2225.37	5.00	4	29.42
5	10	2	354.82	2.71	4	19.79
-2	12	2	327.59	3.39	2	21.07
0	15	2	490.77	3.52	4	22.21
-3	5	3	3111.09	6.75	4	75.51
0	5	3	2147.05	6.66	4	48.49
-6	7	3	498.52	3.03	4	16.56
-1	11	3	1476.37	5.34	2	46.18
2	11	3	1433.47	4.49	4	24.35
4	11	3	527.21	2.94	4	17.15
-3	3	4	5807.40	10.42	2	79.41
0	3	4	4083.13	10.42	2	58.23
-2	6	4	2060.24	6.25	2	57.45
2	6	4	5386.31	8.13	4	44.59
-5	9	4	936.01	4.21	4	38.98
0	9	4	1309.67	4.98	4	30.26
-4	10	4	433.77	3.67	2	37.04
0	12	4	608.87	3.01	3	148.97
-4	2	5	942.94	3.56	4	23.92
-1	2	5	2772.76	6.40	4	59.44
-6	4	5	824.09	3.54	4	24.28
0	4	5	63.58	2.51	4	16.89
-5	8	5	393.39	3.35	4	30.57
-2	10	5	365.46	3.29	2	16.63
-1	11	5	406.86	3.70	2	18.54
-2	13	5	160.49	2.91	2	20.59

\*\* etc. \*\*

86 Inconsistent equivalents

1308 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0264 R(sigma) = 0.0180 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 2135 / 12962

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 2263 / 80913

wR2 = 0.0563 before cycle 1 for 1308 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 1.007; Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.35239	0.00088	0.005	OSF
2	0.00310	0.00058	0.004	EXTI

Mean shift/esd = 0.007 Maximum = 0.032 for U12 Te1

Max. shift = 0.000 A for Na1 Max. dU = 0.000 for Na1

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 2263 / 80913

wR2 = 0.0563 before cycle 2 for 1308 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 1.007; Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.35240	0.00088	0.001	OSF
2	0.00310	0.00058	0.001	EXTI

Mean shift/esd = 0.002 Maximum = 0.011 for U12 Te1

Max. shift = 0.000 A for Se2 Max. dU = 0.000 for Na1

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 2263 / 80913

wR2 = 0.0563 before cycle 3 for 1308 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 1.007; Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.35240	0.00088	0.000	OSF
2	0.00310	0.00058	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x Se2

Max. shift = 0.000 A for Na1 Max. dU = 0.000 for Na2

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 2263 / 80913

wR2 = 0.0563 before cycle 4 for 1308 data and 56 / 56 parameters

GooF = S = 1.007; Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

```

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.35240      0.00088      0.000      OSF
      2      0.00310      0.00058      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for x Se2
Max. shift = 0.000 A for Se1      Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 5      Maximum vector length = 511      Memory required = 2263 / 80913
wR2 = 0.0563 before cycle 5 for 1308 data and 56 / 56 parameters
GooF = S = 1.007;      Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.35240      0.00088      0.000      OSF
      2      0.00310      0.00058      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for x Se2
Max. shift = 0.000 A for Na1      Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 6      Maximum vector length = 511      Memory required = 2263 / 80913
wR2 = 0.0563 before cycle 6 for 1308 data and 56 / 56 parameters
GooF = S = 1.007;      Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.35240      0.00088      0.000      OSF
      2      0.00310      0.00058      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for x Se2
Max. shift = 0.000 A for Na2      Max. dU = 0.000 for Na2

Least-squares cycle 7      Maximum vector length = 511      Memory required = 2263 / 80913
wR2 = 0.0563 before cycle 7 for 1308 data and 56 / 56 parameters
GooF = S = 1.007;      Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.35240      0.00088      0.000      OSF
      2      0.00310      0.00058      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for x Se2
Max. shift = 0.000 A for Na2      Max. dU = 0.000 for Te1

Least-squares cycle 8      Maximum vector length = 511      Memory required = 2263 / 80913
wR2 = 0.0563 before cycle 8 for 1308 data and 56 / 56 parameters
GooF = S = 1.007;      Restrained GooF = 1.007 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.35240      0.00088      0.000      OSF
      2      0.00310      0.00058      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for x Se2
Max. shift = 0.000 A for Na2      Max. dU = 0.000 for Se2

Largest correlation matrix elements

0.638 U33 Te1 / OSF      0.623 EXTI / OSF      0.506 U22 Se2 / OSF
0.635 U11 Te1 / OSF      0.555 U22 Se1 / U22 Te1
0.632 U22 Te1 / OSF      0.533 U11 Se3 / U11 Te1

NA2TESE3 IN P2(1)/C

ATOM      x      y      z      sof      U11      U22      U33      U23      U13      U12      Ueq
Na1      1.24586 -0.08334 0.36263 1.00000 0.03743 0.03760 0.03714 0.00310 0.00274 -0.00099 0.03737
0.00311 0.00029 0.00013 0.00021 0.00000 0.00095 0.00103 0.00101 0.00067 0.00079 0.00066
Na2      0.73884 -0.23848 0.12970 1.00000 0.03743 0.03894 0.04213 0.00497 0.00319 -0.00052 0.03947
0.00323 0.00029 0.00014 0.00020 0.00000 0.00086 0.00096 0.00101 0.00074 0.00075 0.00069

```

Te1	0.70266	0.08923	0.18947	1.00000	0.02715	0.02691	0.02702	-0.00018	0.00303	-0.00044	0.02697
0.00043	0.00004	0.00002	0.00003	0.00000	0.00017	0.00018	0.00018	0.00008	0.00011	0.00008	0.00013
Se1	0.76185	0.23828	0.37659	1.00000	0.03188	0.02744	0.03181	-0.00179	0.00278	-0.00131	0.03034
0.00070	0.00007	0.00003	0.00004	0.00000	0.00022	0.00023	0.00023	0.00015	0.00016	0.00014	0.00014
Se2	0.74864	-0.06711	0.36003	1.00000	0.03258	0.02880	0.03396	0.00295	0.00151	0.00173	0.03180
0.00073	0.00007	0.00003	0.00005	0.00000	0.00023	0.00024	0.00024	0.00016	0.00017	0.00016	0.00014
Se3	0.28805	0.09229	0.13407	1.00000	0.02930	0.03315	0.03130	0.00189	0.00017	-0.00009	0.03132
0.00075	0.00007	0.00003	0.00005	0.00000	0.00022	0.00025	0.00024	0.00014	0.00016	0.00014	0.00014

Final Structure Factor Calculation for NA2TESE3 IN P2(1)/C

Total number of l.s. parameters = 56 Maximum vector length = 511 Memory required = 2207 / 21973

wR2 = 0.0563 before cycle 9 for 1308 data and 0 / 56 parameters

Goof = S = 1.007; Restrained Goof = 1.007 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0403 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0193 for 1149 Fo > 4sig(Fo) and 0.0225 for all 1308 data  
wR2 = 0.0563, Goof = S = 1.007, Restrained Goof = 1.007 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 6.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0406	0.0376	0.0339	Na1
0.0458	0.0378	0.0349	Na2
0.0285	0.0268	0.0256	Te1
0.0334	0.0310	0.0266	Se1
0.0353	0.0331	0.0270	Se2
0.0346	0.0311	0.0283	Se3

Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo^2] / Mean[Fc^2] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.016	0.032	0.048	0.068	0.097	0.123	0.162	0.211	0.287	1.000
Number in group	138.	125.	131.	131.	136.	126.	128.	133.	130.	130.	
Goof	0.577	0.730	0.951	0.987	1.037	1.182	1.044	1.012	1.406	0.931	
K	1.359	0.993	0.988	0.991	0.994	1.007	1.008	1.008	1.010	0.986	
Resolution(A)	0.81	0.84	0.87	0.91	0.96	1.02	1.10	1.20	1.37	1.71	inf
Number in group	133.	131.	129.	135.	129.	129.	133.	127.	133.	129.	
Goof	1.447	0.908	0.915	1.149	0.877	0.557	0.513	0.499	0.585	1.768	
K	0.949	1.007	1.045	1.057	1.008	0.987	0.990	0.976	0.990	0.999	
R1	0.053	0.028	0.033	0.035	0.022	0.012	0.012	0.014	0.013	0.028	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0403 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo^2	Fc^2	Delta(F^2)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
1	0	0	8653.91	6343.24	7.80	0.258	6.02
0	2	0	7302.22	5469.68	7.11	0.240	6.37
0	1	1	1337.29	938.33	6.79	0.099	7.25
1	1	0	9114.15	6993.63	6.79	0.271	5.44
-1	6	10	2743.72	3670.23	6.32	0.196	0.81
2	2	10	394.91	483.87	3.86	0.071	0.83
1	1	1	11519.30	9840.81	3.78	0.321	4.52
1	3	0	10180.19	8775.46	3.77	0.303	3.47
-3	13	4	236.18	323.56	3.76	0.058	0.83
1	2	0	1934.63	1649.26	3.68	0.132	4.37
-1	2	1	3359.52	2896.42	3.60	0.174	3.99
5	10	3	615.89	734.89	3.58	0.088	0.83
0	10	7	1933.70	1684.27	3.28	0.133	0.90
1	15	2	106.17	162.16	3.26	0.041	0.82
6	6	4	5949.93	6826.23	3.21	0.268	0.82
2	14	3	863.87	999.49	3.00	0.102	0.83
3	3	8	8847.49	7899.34	2.89	0.288	0.92
0	2	2	6473.16	5778.11	2.86	0.246	3.62
-3	8	8	333.93	398.74	2.80	0.065	0.84
3	1	1	112.52	63.12	2.76	0.026	1.91
1	5	10	1029.84	904.94	2.73	0.097	0.82
-6	4	6	1994.55	2292.36	2.71	0.155	0.82
-4	7	5	900.89	1026.20	2.67	0.104	0.99
-5	10	4	669.85	766.01	2.64	0.090	0.83
-2	11	7	166.43	221.44	2.63	0.048	0.83
5	11	1	1954.27	2178.12	2.61	0.151	0.83
-1	1	2	8064.18	7262.97	2.57	0.276	3.52
1	0	2	13517.07	12031.72	2.57	0.355	3.46
-2	12	5	202.59	260.72	2.54	0.052	0.88

-3	12	5	551.39	628.39	2.53	0.081	0.84
1	2	1	5082.88	4589.33	2.53	0.219	3.85
-2	15	1	160.84	235.61	2.52	0.050	0.82
2	12	2	961.25	832.52	2.52	0.093	0.97
-3	1	10	598.68	674.86	2.51	0.084	0.82
0	12	6	2063.61	1864.48	2.43	0.140	0.86
6	2	0	206.66	243.28	2.35	0.051	0.99
1	7	9	151.65	188.89	2.32	0.045	0.85
0	1	2	1930.93	1741.58	2.30	0.135	4.17
-4	0	8	6399.09	5844.29	2.28	0.248	0.92
-2	1	1	865.63	970.33	2.25	0.101	2.83
-2	2	7	145.01	21.66	2.24	0.015	1.17
1	12	4	1424.24	1290.91	2.22	0.116	0.94
1	3	4	19157.27	20984.62	2.21	0.469	1.83
4	10	0	160.47	112.39	2.20	0.034	0.97
-6	8	3	160.16	198.34	2.20	0.046	0.83
-3	6	7	641.06	568.95	2.18	0.077	0.97
-7	3	3	37.43	64.16	2.14	0.026	0.82
-3	9	7	-2.31	38.35	2.12	0.020	0.87
-2	2	9	3196.24	2914.90	2.11	0.175	0.94
4	1	6	160.15	113.85	2.09	0.035	1.02

## Bond lengths and angles

Na1 -		Distance	Angles						
Se2		3.0030 (0.0019)							
Se3_\$4		3.0347 (0.0018)	93.93 (0.05)						
Se1_\$2		3.0359 (0.0019)	89.35 (0.05)	171.84 (0.07)					
Se2_\$4		3.0392 (0.0019)	172.10 (0.06)	79.65 (0.05)	96.42 (0.05)				
Se1_\$9		3.1015 (0.0018)	94.14 (0.05)	94.91 (0.05)	92.30 (0.04)	91.02 (0.05)			
Se2_\$2		3.1089 (0.0019)	85.74 (0.05)	94.14 (0.05)	78.64 (0.05)	90.10 (0.05)	170.94 (0.06)		
Na2		4.0872 (0.0026)	46.72 (0.04)	96.46 (0.05)	91.23 (0.05)	138.09 (0.06)	47.42 (0.04)	131.77 (0.06)	
Na2_\$4		4.2097 (0.0027)	139.71 (0.06)	86.02 (0.05)	96.30 (0.05)	45.09 (0.04)	45.93 (0.04)	134.50 (0.06)	93.18 (0.06)
	Na1 -		Se2	Se3_\$4	Se1_\$2	Se2_\$4	Se1_\$9	Se2_\$2	Na2

Na2 -		Distance	Angles						
Se3_\$5		2.9793 (0.0019)							
Se2		2.9822 (0.0019)	94.22 (0.05)						
Se3_\$8		3.0116 (0.0018)	170.62 (0.07)	92.94 (0.05)					
Se1_\$9		3.0282 (0.0018)	93.04 (0.05)	96.09 (0.05)	92.21 (0.05)				
Se1_\$8		3.0296 (0.0018)	92.33 (0.05)	93.55 (0.05)	81.18 (0.05)	168.58 (0.07)			
Se2_\$10		3.4393 (0.0019)	84.90 (0.05)	177.66 (0.06)	88.17 (0.05)	81.80 (0.04)	88.65 (0.05)		
Na1		4.0872 (0.0026)	95.41 (0.05)	47.14 (0.04)	93.90 (0.05)	48.95 (0.04)	140.33 (0.06)	130.74 (0.06)	
Na1_\$1		4.2097 (0.0027)	94.74 (0.05)	46.20 (0.04)	85.87 (0.05)	141.92 (0.06)	47.35 (0.03)	136.00 (0.06)	93.18 (0.06)
	Na2 -		Se3_\$5	Se2	Se3_\$8	Se1_\$9	Se1_\$8	Se2_\$10	Na1

Te1 -		Distance	Angles		
Se2		2.5024 (0.0005)			
Se3		2.5172 (0.0006)	101.61 (0.02)		
Se1		2.5282 (0.0005)	101.44 (0.02)	102.35 (0.02)	
	Te1 -		Se2	Se3	

Se1 -		Distance	Angles				
Te1		2.5282 (0.0005)					
Na2_\$3		3.0282 (0.0018)	99.32 (0.04)				
Na2_\$6		3.0296 (0.0018)	87.77 (0.04)	168.58 (0.07)			
Na1_\$2		3.0359 (0.0019)	89.97 (0.04)	98.00 (0.05)	90.90 (0.05)		
Na1_\$3		3.1015 (0.0018)	96.29 (0.04)	83.63 (0.05)	86.72 (0.05)	173.21 (0.05)	
	Se1 -		Te1	Na2_\$3	Na2_\$6	Na1_\$2	

Se2 -		Distance	Angles					
Te1		2.5024 (0.0005)						
Na2		2.9822 (0.0019)	100.10 (0.04)					
Na1		3.0030 (0.0019)	97.64 (0.04)	86.14 (0.05)				
Na1_\$1		3.0392 (0.0019)	89.15 (0.03)	88.71 (0.05)	172.10 (0.06)			
Na1_\$2		3.1089 (0.0019)	88.79 (0.03)	170.98 (0.05)	94.26 (0.05)	89.90 (0.05)		
Na2_\$7		3.4393 (0.0019)	169.78 (0.03)	86.83 (0.01)	90.28 (0.05)	83.46 (0.05)	84.16 (0.05)	
	Se2 -		Te1	Na2	Na1	Na1_\$1	Na1_\$2	

Se3 -		Distance	Angles			
Te1		2.5172 (0.0006)				
Na2_\$5		2.9793 (0.0019)	99.63 (0.04)			
Na2_\$6		3.0116 (0.0018)	88.37 (0.04)	95.25 (0.02)		
Na1_\$1		3.0347 (0.0018)	88.98 (0.04)	168.05 (0.05)	93.26 (0.05)	
	Se3 -		Te1	Na2_\$5	Na2_\$6	

## FMAP and GRID set by program

FMAP 2 3 13  
GRID -2.500 -2 -2 2.500 2 2

R1 = 0.0219 for 1308 unique reflections after merging for Fourier

## Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 0.55 at 0.5016 0.0932 0.1561 [ 1.23 A from TE1 ]  
Deepest hole -0.53 at 0.7813 0.6779 0.2216 [ 1.35 A from NA2 ]

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.13 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 2402 / 13307

## Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)						
Q1	1	0.5016	0.0932	0.1561	1.00000	0.05	0.55	1.23 TE1	1.29 SE3	3.05 SE1	3.05 SE2		
Q2	1	0.2506	0.0997	-0.0026	1.00000	0.05	0.51	1.22 SE3	2.10 NA2	2.94 TE1	3.12 TE1		
Q3	1	0.7653	0.1593	0.1719	1.00000	0.05	0.43	0.98 TE1	2.07 SE1	2.92 SE1	3.00 SE3		
Q4	1	0.7501	0.0173	0.1658	1.00000	0.05	0.42	0.99 TE1	2.02 SE2	2.94 SE3	2.99 SE3		
Q5	1	0.6216	0.0919	0.0970	1.00000	0.05	0.42	0.93 TE1	2.06 SE3	3.06 SE1	3.14 SE2		



6.7  $K_3Bi_2I_9$ 6.7.1  $K_3Bi_2I_9$  (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

TITL K3BI2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.47720 8.00200 20.83820 90.00000 92.11700 90.00000
ZERR 4 0.00080 0.00050 0.00130 0.00000 0.00700 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC K I BI
UNIT 12 36 8

V = 2412.39 F(000) = 2800.0 Mu = 26.58 mm-1 Cell Wt = 6709.44 Rho = 4.618

TEMP 295
PLAN 30
FMAP 2
L.S. 8
BOND
CONF
ACTA
EXTI 0.00010
FVAR 0.08414
WGHT 0.03340 0.00000
K1 1 0.195876 0.530880 0.055559 11.000000 0.089090 0.079680 =
0.058410 -0.008280 0.006110 0.000260
K2 1 0.036436 0.968214 0.218381 11.000000 0.057570 0.068400 =
0.079340 -0.001990 0.012560 -0.001410
K3 1 0.357706 0.965408 0.886676 11.000000 0.065690 0.085790 =
0.071780 0.004210 0.008120 -0.006480
BI1 3 0.167264 0.495174 0.843625 11.000000 0.036270 0.039590 =
0.033660 -0.000830 0.002920 -0.000770
BI2 3 0.334752 0.013500 0.155297 11.000000 0.036390 0.039520 =
0.034440 0.000550 0.002230 -0.001830
I1 2 0.406082 0.814935 0.049394 11.000000 0.059730 0.053660 =
0.043170 -0.008090 0.008790 0.004150
I2 2 0.234481 0.681029 0.211752 11.000000 0.057740 0.044430 =
0.043610 0.006620 0.010070 -0.006990
I3 2 0.134447 0.804567 0.916182 11.000000 0.057050 0.043350 =
0.054590 -0.011210 0.006680 0.002490
I4 2 0.963119 0.694250 0.079584 11.000000 0.049510 0.054220 =
0.053550 0.006610 0.012840 -0.008310
I5 2 0.810135 0.829674 0.246761 11.000000 0.047510 0.047140 =
0.053630 -0.012520 0.013380 0.002490
I6 2 0.067301 0.816566 0.382481 11.000000 0.056730 0.044490 =
0.055060 -0.008160 0.005190 0.010990
I7 2 0.161580 0.097567 0.084478 11.000000 0.043890 0.070890 =
0.060340 0.013600 -0.011010 -0.002010
I8 2 0.329285 0.402166 0.924923 11.000000 0.044710 0.070330 =
0.050640 -0.004540 -0.010220 0.008470
I9 2 0.010733 0.616471 0.740433 11.000000 0.047500 0.067000 =
0.057120 -0.011750 -0.017190 0.009510
HKLF 4

Covalent radii and connectivity table for K3BI2I9 IN P2(1)/N
K 2.270
I 1.330
BI 1.600

K1 - I2 I8 $8 I7 I4 $16 I3 $8 I1 I4 $3 I6 $7
K2 - I9 $6 I5 $16 I7 $14 I6 I2 I4 $16 I2 $4 I3 $6
K3 - I9 $19 I3 I8 $14 I1 $2 I6 $18 I5 $17 I5 $9 I1 $9
Bi1 - I8 I4 $13 I3 I9 I5 $13 I5 $17
Bi2 - I6 $7 I1 $5 I7 I9 $20 I2 $7 I2 $5
I1 - Bi2 $14 K3 $8 K1 K3 $9
I2 - Bi2 $4 Bi2 $14 K1 K2 K2 $7
I3 - Bi1 K3 K1 $2 K2 $6
I4 - Bi1 $13 K1 $1 K2 $1 K1 $3
I5 - Bi1 $13 Bi1 $12 K2 $1 K3 $12 K3 $9
I6 - Bi2 $4 K2 K3 $11 K1 $4
I7 - Bi2 K2 $5 K1
I8 - Bi1 K1 $2 K3 $5
I9 - Bi1 Bi2 $15 K2 $6 K3 $10

Operators for generating equivalent atoms:

$1 x+1, y, z
$2 x, y, z+1
$3 -x+1, -y+1, -z
$4 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$5 x, y-1, z
$6 -x, -y+2, -z+1
$7 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$8 x, y, z-1
$9 -x+1, -y+2, -z+1
$10 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$11 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$13 -x+1, -y+1, -z+1
$14 x, y+1, z
$15 x-1/2, -y+1/2, z+1/2

```

```

$16 x-1, y, z
$17 x-1/2, -y+3/2, z+1/2
$18 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$19 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2
$20 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

```

27179 Reflections read, of which 997 rejected

-19 <= h <= 19, -10 <= k <= 10, -27 <= l <= 27, Max. 2-theta = 55.87

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
6	0	0	4286.84	23.62	3	145.69
6	2	0	3338.48	15.87	3	140.59
3	3	0	5759.73	18.07	5	244.75
7	0	1	1792.97	16.83	3	92.16
-8	4	1	1648.48	10.67	3	69.66
-4	0	2	3075.56	24.97	2	242.55
-13	1	2	1390.05	8.74	6	45.55
-7	1	2	3971.26	14.94	5	96.87
5	1	2	3817.34	15.65	7	82.85
-1	2	2	4202.68	19.36	6	108.41
8	4	2	1394.48	10.82	3	80.74
-9	0	3	1398.37	10.78	3	60.58
0	2	3	2842.68	15.52	6	77.90
6	2	3	2429.00	10.81	7	58.07
6	3	3	2024.02	9.83	6	53.81
10	0	4	4335.96	15.44	4	101.26
1	3	4	5861.19	16.26	6	96.84
13	3	4	969.02	7.39	3	62.94
-7	0	5	2712.89	17.18	2	110.24
2	3	5	1947.68	9.85	6	51.01
-5	5	5	82.38	5.64	5	36.24
-3	1	6	8542.25	21.49	4	253.94
-6	4	6	1556.09	10.17	5	62.51
0	4	6	2007.43	8.87	6	47.08
6	4	6	1280.46	7.92	6	42.70
-11	0	7	1328.78	11.61	2	88.90
4	3	7	2126.43	9.61	6	50.76
14	0	8	876.03	8.66	3	72.53
-4	1	8	4569.85	14.43	4	88.10
-1	5	8	3267.94	10.57	5	109.65
5	5	8	1175.50	6.88	6	55.02
-3	3	12	2239.90	9.74	4	53.19
10	0	16	720.80	8.72	3	50.10

33 Inconsistent equivalents

5755 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0748 R(sigma) = 0.0641 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 3542 / 57386

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 3838 / 161301

wR2 = 0.0783 before cycle 1 for 5755 data and 128 / 128 parameters

GooF = S = 0.797; Restrained GooF = 0.797 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0334 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

Shifts scaled down to reduce maximum shift/esd from 19.36 to 15.00

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08371	0.00011	-3.720	OSF
2	0.00000	0.00002	-11.250	EXTI

Mean shift/esd = 0.321 Maximum = -11.250 for EXTI

Max. shift = 0.000 A for I9 Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 3838 / 161301

wR2 = 0.0767 before cycle 2 for 5755 data and 128 / 128 parameters

GooF = S = 0.782; Restrained GooF = 0.782 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0334 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08341	0.00011	-2.827	OSF
2	0.00000	0.00001	-11.833	EXTI

Mean shift/esd = 0.221 Maximum = -11.833 for EXTI

Max. shift = 0.000 A for I9 Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 3838 / 161301

```

wR2 = 0.0768 before cycle 3 for 5755 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.781; Restrained GooF = 0.781 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0334 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd  parameter
  1      0.08340     0.00011    -0.028    OSF
  2      0.00000     0.00001   -11.842    EXTI

Mean shift/esd = 0.096      Maximum = -11.842 for EXTI
Max. shift = 0.000 A for K2      Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 4      Maximum vector length = 511      Memory required = 3838 / 161301
wR2 = 0.0768 before cycle 4 for 5755 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.781; Restrained GooF = 0.781 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0334 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd  parameter
  1      0.08340     0.00011    -0.001    OSF
  2      0.00000     0.00001   -11.848    EXTI

Mean shift/esd = 0.093      Maximum = -11.848 for EXTI
Max. shift = 0.000 A for K1      Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 5      Maximum vector length = 511      Memory required = 3838 / 161301
wR2 = 0.0768 before cycle 5 for 5755 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.781; Restrained GooF = 0.781 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0334 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd  parameter
  1      0.08340     0.00011     0.002    OSF
  2      0.00000     0.00001   -11.847    EXTI

Mean shift/esd = 0.093      Maximum = -11.847 for EXTI
Max. shift = 0.000 A for K1      Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 6      Maximum vector length = 511      Memory required = 3838 / 161301
wR2 = 0.0768 before cycle 6 for 5755 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.781; Restrained GooF = 0.781 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0334 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd  parameter
  1      0.08340     0.00011     0.000    OSF
  2      0.00000     0.00001   -11.848    EXTI

Mean shift/esd = 0.093      Maximum = -11.848 for EXTI
Max. shift = 0.000 A for K3      Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 7      Maximum vector length = 511      Memory required = 3838 / 161301
wR2 = 0.0768 before cycle 7 for 5755 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.781; Restrained GooF = 0.781 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0334 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd  parameter
  1      0.08340     0.00011     0.000    OSF
  2      0.00000     0.00001   -11.848    EXTI

Mean shift/esd = 0.093      Maximum = -11.848 for EXTI
Max. shift = 0.000 A for K3      Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 8      Maximum vector length = 511      Memory required = 3838 / 161301
wR2 = 0.0768 before cycle 8 for 5755 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.781; Restrained GooF = 0.781 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0334 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N      value      esd      shift/esd  parameter
  1      0.08340     0.00011     0.000    OSF

```

2 0.00000 0.00001 -11.849 EXTI

Mean shift/esd = 0.093 Maximum = -11.849 for EXTI

Max. shift = 0.000 A for Bi2 Max. dU = 0.000 for I8

Largest correlation matrix elements

-0.727 U13 Bi2 / U13 Bi1 0.566 EXTI / OSF -0.520 U22 I8 / U22 I7  
 -0.723 U33 Bi2 / U33 Bi1 -0.532 U11 I8 / U11 I7  
 0.603 x Bi2 / x Bi1 0.521 y I8 / y I7

K3BI2I9 IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
K1 0.00746	0.19587 0.00032	0.53090 0.00055	0.05556 0.00018	1.00000 0.00000	0.08815 0.00267	0.07893 0.00259	0.05783 0.00194	-0.00837 0.00189	0.00624 0.00182	0.00043 0.00233	0.07488 0.00105
K2 0.00712	0.03643 0.00026	0.96816 0.00049	0.21839 0.00020	1.00000 0.00000	0.05696 0.00198	0.06781 0.00222	0.07854 0.00229	-0.00196 0.00187	0.01247 0.00174	-0.00146 0.00183	0.06752 0.00094
K3 0.00756	0.35771 0.00028	0.96537 0.00056	0.88667 0.00020	1.00000 0.00000	0.06503 0.00222	0.08517 0.00270	0.07119 0.00217	0.00442 0.00207	0.00811 0.00177	-0.00660 0.00213	0.07366 0.00103
Bi1 0.00100	0.16726 0.00004	0.49517 0.00007	0.84363 0.00002	1.00000 0.00000	0.03587 0.00023	0.03917 0.00023	0.03325 0.00029	-0.00082 0.00024	0.00288 0.00021	-0.00077 0.00021	0.03606 0.00012
Bi2 0.00101	0.33475 0.00004	0.01353 0.00007	0.15529 0.00002	1.00000 0.00000	0.03597 0.00024	0.03907 0.00025	0.03410 0.00030	0.00058 0.00024	0.00223 0.00022	-0.00182 0.00022	0.03636 0.00013
I1 0.00173	0.40609 0.00007	0.81493 0.00012	0.04939 0.00004	1.00000 0.00000	0.05932 0.00058	0.05326 0.00051	0.04271 0.00045	-0.00804 0.00038	0.00873 0.00041	0.00413 0.00045	0.05160 0.00023
I2 0.00167	0.23448 0.00007	0.68102 0.00011	0.21175 0.00004	1.00000 0.00000	0.05733 0.00056	0.04401 0.00045	0.04321 0.00044	0.00659 0.00035	0.01002 0.00039	-0.00694 0.00042	0.04798 0.00022
I3 0.00172	0.13444 0.00007	0.80456 0.00011	0.91619 0.00005	1.00000 0.00000	0.05661 0.00056	0.04295 0.00046	0.05422 0.00050	-0.01123 0.00038	0.00658 0.00042	0.00247 0.00043	0.05115 0.00022
I4 0.00180	0.96311 0.00007	0.69426 0.00012	0.07958 0.00005	1.00000 0.00000	0.04911 0.00053	0.05381 0.00052	0.05315 0.00050	0.00651 0.00040	0.01286 0.00042	-0.00830 0.00043	0.05175 0.00023
I5 0.00166	0.81014 0.00007	0.82971 0.00011	0.24676 0.00005	1.00000 0.00000	0.04709 0.00051	0.04673 0.00046	0.05327 0.00049	-0.01247 0.00038	0.01336 0.00040	0.00245 0.00040	0.04875 0.00022
I6 0.00176	0.06730 0.00007	0.81659 0.00011	0.38248 0.00005	1.00000 0.00000	0.05632 0.00057	0.04409 0.00046	0.05472 0.00051	-0.00813 0.00039	0.00521 0.00043	0.01096 0.00043	0.05163 0.00023
I7 0.00215	0.16158 0.00007	0.09753 0.00018	0.08447 0.00005	1.00000 0.00000	0.04357 0.00064	0.07052 0.00079	0.05973 0.00074	0.01361 0.00046	-0.01099 0.00052	-0.00199 0.00047	0.05826 0.00034
I8 0.00205	0.32928 0.00007	0.40220 0.00017	0.92495 0.00006	1.00000 0.00000	0.04436 0.00065	0.06988 0.00076	0.05032 0.00056	-0.00448 0.00045	-0.01019 0.00048	0.00847 0.00046	0.05515 0.00030
I9 0.00207	0.01076 0.00009	0.61650 0.00013	0.74041 0.00006	1.00000 0.00000	0.04710 0.00059	0.06658 0.00054	0.05669 0.00069	-0.01173 0.00049	-0.01711 0.00047	0.00948 0.00054	0.05726 0.00029

Final Structure Factor Calculation for K3BI2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 128 Maximum vector length = 511 Memory required = 3710 / 21973

wR2 = 0.0768 before cycle 9 for 5755 data and 0 / 128 parameters

GoF = S = 0.781; Restrained GoF = 0.781 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0334 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0343 for 2805 Fo > 4sig(Fo) and 0.0899 for all 5755 data  
 wR2 = 0.0768, GoF = S = 0.781, Restrained GoF = 0.781 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0885	0.0818	0.0544	K1
0.0825	0.0675	0.0527	K2
0.0877	0.0743	0.0590	K3
0.0396	0.0362	0.0324	Bi1
0.0399	0.0358	0.0334	Bi2
0.0619	0.0576	0.0354	I1
0.0617	0.0502	0.0320	I2
0.0623	0.0563	0.0349	I3
0.0619	0.0596	0.0338	I4
0.0660	0.0494	0.0309	I5
0.0632	0.0579	0.0338	I6
0.0823	0.0563	0.0361	I7
0.0754	0.0550	0.0350	I8
0.0850	0.0538	0.0330	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo^2] / Mean[Fc^2] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.006	0.011	0.016	0.023	0.032	0.045	0.064	0.093	0.157	1.000
Number in group	645.	599.	509.	567.	570.	573.	564.	580.	568.	580.	

Goof	0.566	0.598	0.613	0.605	0.641	0.631	0.716	0.848	0.987	1.319	
K	3.612	1.379	1.108	1.073	1.049	1.022	1.025	1.018	1.001	1.015	
Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.96	1.03	1.13	1.30	1.63	inf
Number in group	580.	575.	582.	580.	575.	571.	572.	574.	572.	574.	
Goof	0.659	0.724	0.726	0.791	0.727	0.759	0.733	0.729	0.783	1.129	
K	0.995	1.056	1.040	1.046	1.000	0.979	0.982	0.981	0.983	1.047	
R1	0.218	0.194	0.150	0.132	0.114	0.077	0.078	0.055	0.048	0.046	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0333 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

#### Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
3	1	3	1232676.63	1015186.13	7.61	0.870	3.50
4	0	0	127975.33	107199.65	5.79	0.283	3.62
4	1	1	204459.05	173585.89	5.74	0.360	3.24
3	1	2	65742.82	52878.84	5.39	0.198	3.80
2	0	0	96174.45	81561.67	4.90	0.246	7.23
-1	2	2	600433.00	512550.63	4.78	0.618	3.63
4	0	2	83766.38	71115.18	4.76	0.230	3.38
0	2	2	53944.68	45817.81	4.69	0.185	3.73
-6	2	1	4333.51	77.10	4.63	0.008	2.06
1	1	0	85574.38	75017.28	4.47	0.236	7.00
1	1	2	159541.34	134975.20	4.42	0.317	5.76
13	1	8	26947.85	32347.01	4.42	0.155	1.00
-7	5	6	36736.34	42103.03	4.40	0.177	1.20
2	2	0	137264.42	121657.63	4.32	0.301	3.50
5	1	2	545379.75	477161.25	4.32	0.596	2.61
-3	3	1	13353.27	8967.37	4.27	0.082	2.32
2	2	2	112196.48	93335.14	4.22	0.264	3.30
12	0	6	37568.64	43472.71	4.19	0.180	1.13
-16	0	8	79457.78	70593.52	4.05	0.229	0.86
-2	2	1	430256.13	384308.69	4.04	0.535	3.46
13	1	7	13997.54	16636.43	3.96	0.111	1.02
-11	7	4	15576.07	12538.39	3.84	0.097	0.85
3	1	4	193760.25	174808.13	3.82	0.361	3.19
9	7	0	27085.78	22361.64	3.81	0.129	0.93
4	2	2	104395.16	91130.38	3.81	0.261	2.58
-4	1	2	376551.13	339391.84	3.80	0.503	3.17
0	2	3	406131.22	357593.84	3.76	0.516	3.47
11	7	11	8660.17	11475.42	3.70	0.092	0.78
11	4	10	4830.69	71.95	3.69	0.007	0.96
11	7	12	3774.38	6408.25	3.65	0.069	0.77
-8	8	2	8038.77	4960.22	3.61	0.061	0.87
11	1	5	37348.00	42170.75	3.60	0.177	1.23
-4	0	14	94511.66	104457.70	3.57	0.279	1.39
-6	7	6	32545.83	37246.71	3.54	0.167	0.99
-1	7	8	16022.98	18497.79	3.53	0.117	1.05
-2	0	4	117418.45	104647.17	3.50	0.279	4.30
-5	0	1	289400.88	263347.53	3.49	0.443	2.88
-4	6	6	29636.37	33039.73	3.48	0.157	1.18
-15	3	6	40085.67	35723.39	3.44	0.163	0.89
13	3	13	7543.00	5453.06	3.42	0.064	0.85
-2	2	2	71705.24	62890.18	3.39	0.216	3.34
-4	6	5	25165.64	28286.74	3.36	0.145	1.20
4	3	1	289667.81	264403.44	3.31	0.444	2.13
-1	1	5	283089.81	255088.13	3.29	0.436	3.61
0	3	3	71777.23	65416.69	3.26	0.221	2.49
-1	4	1	5514.71	3724.05	3.21	0.053	1.97
-6	2	21	-597.58	867.03	3.17	0.025	0.91
-1	9	1	4242.80	2558.83	3.17	0.044	0.89
-7	1	17	12619.08	14569.34	3.14	0.104	1.06
-8	6	8	25184.83	28887.28	3.14	0.147	1.00

#### Bond lengths and angles

K1 -	Distance	Angles
I2	3.4950 (0.0039)	
I8_\$8	3.5478 (0.0042)	137.85 (0.14)
I7	3.5577 (0.0047)	101.29 (0.11) 86.00 (0.10)
I4_\$16	3.6659 (0.0046)	82.33 (0.09) 137.51 (0.12) 100.94 (0.11)
I3_\$8	3.7189 (0.0044)	123.39 (0.12) 72.13 (0.08) 132.48 (0.12) 72.67 (0.09)
I1	3.8044 (0.0046)	74.07 (0.08) 71.86 (0.08) 134.82 (0.13) 122.15 (0.12) 77.90 (0.09)
I4_\$3	3.9993 (0.0043)	151.48 (0.13) 69.18 (0.07) 66.41 (0.08) 75.45 (0.09) 66.46 (0.07) 133.29 (0.11)
I6_\$7	4.0046 (0.0047)	75.01 (0.08) 68.85 (0.08) 69.58 (0.08) 152.75 (0.11) 132.93 (0.12) 65.81 (0.08) 119.85 (0.11)
	K1 -	I2 I8_\$8 I7 I4_\$16 I3_\$8 I1 I4_\$3
K2 -	Distance	Angles
I9_\$6	3.5061 (0.0040)	
I5_\$16	3.5288 (0.0038)	93.79 (0.09)
I7_\$14	3.5377 (0.0040)	91.48 (0.10) 136.86 (0.13)
I6	3.6400 (0.0043)	95.98 (0.10) 79.66 (0.08) 142.17 (0.12)
I2	3.6808 (0.0040)	139.47 (0.12) 122.65 (0.11) 74.38 (0.07) 76.03 (0.08)
I4_\$16	3.7512 (0.0042)	133.67 (0.12) 73.00 (0.08) 72.62 (0.08) 123.44 (0.11) 78.75 (0.08)
I2_\$4	3.9577 (0.0041)	70.74 (0.08) 147.57 (0.12) 73.59 (0.07) 74.08 (0.08) 68.85 (0.07) 138.12 (0.10)
I3_\$6	4.0962 (0.0043)	68.20 (0.07) 73.33 (0.08) 69.14 (0.08) 147.26 (0.11) 134.67 (0.11) 65.48 (0.07) 122.51 (0.10)
	K2 -	I9_\$6 I5_\$16 I7_\$14 I6 I2 I4_\$16 I2_\$4 I3_\$6
K3 -	Distance	Angles
I9_\$19	3.5318 (0.0042)	
I3	3.5537 (0.0041)	140.60 (0.13)

I8_\$14	3.6122 (0.0047)	84.44 (0.10)	101.56 (0.11)										
I1_\$2	3.6416 (0.0044)	136.13 (0.13)	82.19 (0.09)	97.69 (0.11)									
I6_\$18	3.7848 (0.0045)	74.45 (0.08)	121.55 (0.12)	132.84 (0.12)	72.40 (0.08)								
I5_\$17	3.7950 (0.0045)	74.01 (0.08)	76.54 (0.09)	138.83 (0.13)	122.20 (0.12)	74.59 (0.08)							
I5_\$9	3.9782 (0.0045)	70.56 (0.08)	74.59 (0.08)	71.57 (0.08)	151.47 (0.12)	134.36 (0.12)	68.33 (0.07)						
I1_\$9	4.0277 (0.0043)	67.91 (0.07)	150.15 (0.13)	66.85 (0.08)	72.82 (0.08)	66.19 (0.07)	130.80 (0.11)	122.72 (0.11)					
	K3 -	I9_\$19	I3	I8_\$14	I1_\$2	I6_\$18	I5_\$17	I5_\$9					

Bi1 -		Distance	Angles										
I8	2.9381 (0.0012)												
I4_\$13	2.9400 (0.0011)	94.04 (0.04)											
I3	2.9486 (0.0010)	93.28 (0.04)	92.00 (0.03)										
I9	3.2160 (0.0014)	171.83 (0.04)	93.96 (0.03)	88.08 (0.03)									
I5_\$13	3.2340 (0.0010)	92.10 (0.03)	89.05 (0.03)	174.43 (0.04)	86.39 (0.03)								
I5_\$17	3.2597 (0.0010)	87.40 (0.03)	173.47 (0.03)	94.28 (0.03)	84.46 (0.03)	84.53 (0.02)							
	Bi1 -	I8	I4_\$13	I3	I9	I5_\$13							

Bi2 -		Distance	Angles										
I6_\$7	2.9315 (0.0010)												
I1_\$5	2.9377 (0.0010)	93.37 (0.03)											
I7	2.9397 (0.0012)	95.05 (0.04)	93.64 (0.04)										
I9_\$20	3.2229 (0.0014)	91.97 (0.03)	86.91 (0.03)	172.91 (0.04)									
I2_\$7	3.2683 (0.0010)	93.15 (0.03)	170.38 (0.03)	92.82 (0.03)	85.81 (0.03)								
I2_\$5	3.2707 (0.0010)	174.32 (0.03)	90.18 (0.03)	89.14 (0.03)	83.79 (0.03)	82.80 (0.02)							
	Bi2 -	I6_\$7	I1_\$5	I7	I9_\$20	I2_\$7							

I1 -		Distance	Angles										
Bi2_\$14	2.9377 (0.0010)												
K3_\$8	3.6416 (0.0044)	117.37 (0.08)											
K1	3.8044 (0.0046)	89.65 (0.06)	95.87 (0.09)										
K3_\$9	4.0277 (0.0043)	80.39 (0.07)	107.18 (0.08)	156.94 (0.09)									
	I1 -	Bi2_\$14	K3_\$8	K1									

I2 -		Distance	Angles										
Bi2_\$4	3.2683 (0.0010)												
Bi2_\$14	3.2707 (0.0010)	142.43 (0.03)											
K1	3.4950 (0.0039)	127.23 (0.08)	90.14 (0.08)										
K2	3.6808 (0.0040)	87.73 (0.07)	82.09 (0.06)	98.72 (0.10)									
K2_\$7	3.9577 (0.0041)	77.92 (0.06)	96.05 (0.06)	107.31 (0.10)	153.92 (0.06)								
	I2 -	Bi2_\$4	Bi2_\$14	K1	K2								

I3 -		Distance	Angles										
Bi1	2.9486 (0.0010)												
K3	3.5537 (0.0042)	92.89 (0.08)											
K1_\$2	3.7189 (0.0044)	82.39 (0.07)	98.95 (0.10)										
K2_\$6	4.0962 (0.0043)	97.26 (0.06)	104.53 (0.09)	156.50 (0.10)									
	I3 -	Bi1	K3	K1_\$2									

I4 -		Distance	Angles										
Bi1_\$13	2.9400 (0.0011)												
K1_\$1	3.6659 (0.0046)	120.15 (0.08)											
K2_\$1	3.7512 (0.0043)	92.90 (0.06)	94.49 (0.09)										
K1_\$3	3.9993 (0.0043)	77.68 (0.07)	104.55 (0.09)	160.96 (0.09)									
	I4 -	Bi1_\$13	K1_\$1	K2_\$1									

I5 -		Distance	Angles										
Bi1_\$13	3.2340 (0.0010)												
Bi1_\$12	3.2597 (0.0010)	141.85 (0.03)											
K2_\$1	3.5288 (0.0038)	92.31 (0.07)	125.66 (0.07)										
K3_\$12	3.7950 (0.0045)	85.87 (0.07)	83.86 (0.07)	100.42 (0.09)									
K3_\$9	3.9782 (0.0045)	89.80 (0.07)	82.55 (0.06)	107.48 (0.10)	151.92 (0.07)								
	I5 -	Bi1_\$13	Bi1_\$12	K2_\$1	K3_\$12								

I6 -		Distance	Angles										
Bi2_\$4	2.9315 (0.0010)												
K2	3.6400 (0.0043)	93.86 (0.07)											
K3_\$11	3.7848 (0.0045)	84.79 (0.07)	98.61 (0.09)										
K1_\$4	4.0046 (0.0047)	91.37 (0.07)	103.54 (0.09)	157.73 (0.10)									
	I6 -	Bi2_\$4	K2	K3_\$11									

I7 -		Distance	Angles										
Bi2	2.9397 (0.0012)												
K2_\$5	3.5377 (0.0040)	89.38 (0.07)											
K1	3.5577 (0.0047)	100.73 (0.08)	119.84 (0.10)										
	I7 -	Bi2	K2_\$5										

I8 -		Distance	Angles										
Bi1	2.9381 (0.0012)												
K1_\$2	3.5478 (0.0042)	85.60 (0.08)											
K3_\$5	3.6122 (0.0048)	102.28 (0.08)	121.33 (0.11)										
	I8 -	Bi1	K1_\$2										

I9 -		Distance	Angles										
Bi1	3.2160 (0.0014)												
Bi2_\$15	3.2230 (0.0014)	142.54 (0.04)											
K2_\$6	3.5061 (0.0040)	105.14 (0.08)	106.47 (0.07)										
K3_\$10	3.5318 (0.0042)	90.69 (0.08)	85.07 (0.08)	128.57 (0.10)									
	I9 -	Bi1	Bi2_\$15	K2_\$6									

FMAP and GRID set by program

FMAP 2 3 25  
GRID -1.136 -2 -2 1.136 2 2

R1 = 0.0862 for 5755 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 2.01 at 0.8231 0.5210 0.1129 [ 0.92 A from BI1 ]  
Deepest hole -0.99 at 0.3853 -0.0091 0.2116 [ 1.37 A from BI2 ]

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.26 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 3986 / 24169

Fourier peaks appended to .res file

		x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)						
Q1	1	0.1768	0.4790	0.8871	1.00000	0.05	2.01	0.92 BI1	2.40 I8	2.57 I4	2.75 I3			
Q2	1	0.3243	0.0145	0.1146	1.00000	0.05	1.98	0.86 BI2	2.43 I1	2.50 I7	2.88 I6			
Q3	1	0.1618	0.4863	0.8009	1.00000	0.05	1.98	0.89 BI1	2.69 I9	2.75 I5	2.87 I5			
Q4	1	0.3379	0.0147	0.2006	1.00000	0.05	1.98	0.94 BI2	2.52 I2	2.81 I9	3.07 I2			
Q5	1	0.1445	0.8237	0.9580	1.00000	0.05	1.44	0.89 I3	3.17 K1	3.43 I7	3.57 BI1			
Q6	1	0.0055	0.6052	0.6939	1.00000	0.05	1.43	0.97 I9	2.74 BI2	2.87 K3	3.35 I1			
Q7	1	0.3889	0.0249	0.1361	1.00000	0.05	1.35	0.90 BI2	2.45 I6	2.49 I1	2.97 I9			
Q8	1	0.2237	0.7102	0.1695	1.00000	0.05	1.34	0.92 I2	2.79 K1	2.93 BI2	3.58 K2			
Q9	1	0.2813	0.0190	0.1749	1.00000	0.05	1.29	0.89 BI2	2.59 I7	2.71 I2	2.90 I2			
Q10	1	0.8176	0.8320	0.2888	1.00000	0.05	1.29	0.88 I5	2.85 BI1	3.17 K3	3.55 I8			
Q11	1	0.1157	0.4900	0.8610	1.00000	0.05	1.28	0.84 BI1	2.26 I4	2.78 I3	3.06 I9			
Q12	1	0.0583	0.8084	0.3404	1.00000	0.05	1.24	0.88 I6	2.82 BI2	2.85 K2	3.79 K3			
Q13	1	0.3996	0.8075	0.0075	1.00000	0.05	1.23	0.88 I1	2.86 K3	3.65 BI2	3.76 I6			
Q14	1	0.2203	0.4934	0.8266	1.00000	0.05	1.22	0.86 BI1	2.57 I5	2.64 I8	3.03 I5			
Q15	1	0.3381	0.3961	0.9691	1.00000	0.05	1.22	0.93 I8	2.99 K1	3.40 I6	3.62 BI1			
Q16	1	0.1803	0.6993	0.2255	1.00000	0.05	1.20	0.86 I2	2.91 BI2	2.99 K2	3.70 BI2			
Q17	1	0.9789	0.7153	0.1154	1.00000	0.05	1.17	0.79 I4	2.86 BI1	3.04 K2	3.73 K1			
Q18	1	0.0162	0.6235	0.7863	1.00000	0.05	1.11	0.96 I9	2.66 BI1	3.36 K2	3.47 I3			
Q19	1	0.3001	0.0760	0.1795	1.00000	0.05	1.09	0.88 BI2	2.49 I2	2.77 I7	3.04 I6			
Q20	1	0.1611	0.1630	0.1099	1.00000	0.05	1.07	0.75 I7	2.91 BI2	3.20 K1	3.33 K2			
Q21	1	0.3219	0.3792	0.8846	1.00000	0.05	1.06	0.86 I8	2.54 BI1	3.35 K3	3.68 I5			
Q22	1	0.2888	0.6848	0.1890	1.00000	0.05	1.05	0.93 I2	2.81 BI2	3.28 K1	3.57 K2			
Q23	1	0.3590	0.8628	0.0770	1.00000	0.05	1.04	0.99 I1	2.07 BI2	3.43 I7	3.57 K1			
Q24	1	0.1481	0.0961	0.0450	1.00000	0.05	1.04	0.84 I7	3.44 I4	3.54 BI2	3.55 K1			
Q25	1	0.3996	0.8220	0.0948	1.00000	0.05	1.02	0.96 I1	2.21 BI2	3.42 I9	3.65 I2			
Q26	1	0.7591	0.8228	0.2627	1.00000	0.05	1.02	0.82 I5	2.63 BI1	3.56 BI1	3.64 I9			
Q27	1	0.1629	0.0892	0.1402	1.00000	0.05	1.01	1.16 I7	2.57 BI2	2.68 K2	3.45 I2			
Q28	1	0.1946	0.8032	0.9037	1.00000	0.05	1.01	0.92 I3	2.73 K3	2.79 BI1	3.77 I8			
Q29	1	0.4390	0.8257	0.0240	1.00000	0.05	1.00	0.73 I1	3.25 K3	3.51 BI2	3.72 I6			
Q30	1	0.0659	0.8396	0.4315	1.00000	0.05	0.98	1.04 I6	3.34 I8	3.51 BI2	3.65 I1			

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

9	19	0.54	13	29	0.67	23	25	0.76	4	19	0.85	20	27	0.86	4	9	0.96	3	14	0.99
10	26	0.99	1	11	1.02	2	7	1.03	8	22	1.03	8	16	1.35	5	28	1.37	2	9	1.42
1	14	1.43	3	11	1.44	20	24	1.46	2	19	1.49	2	23	1.54	4	7	1.56	25	29	1.60
13	23	1.64	7	19	1.65	23	29	1.66	11	14	1.70	15	21	1.77	16	22	1.77	7	9	1.78
2	4	1.80	1	3	1.80	13	25	1.82	7	23	1.83	7	25	1.85	12	30	1.91	9	27	1.92
6	18	1.93	2	25	1.94	24	27	1.99	14	26	2.07	14	21	2.08	19	27	2.12	10	14	2.15
4	16	2.16	11	17	2.20	16	19	2.22	3	26	2.24	1	21	2.25	6	7	2.29	11	18	2.34
3	18	2.39	7	12	2.44	9	20	2.45	2	27	2.49	15	30	2.49	19	20	2.53	9	16	2.57
6	25	2.59	8	9	2.61	4	6	2.62	1	28	2.63	2	20	2.64	9	23	2.68	9	22	2.69
3	10	2.70	1	17	2.74	4	22	2.74	22	25	2.80	12	19	2.81	5	24	2.83	4	27	2.85
4	25	2.86	4	23	2.87	11	28	2.88	19	23	2.89	9	25	2.90	1	15	2.92	4	12	2.93
7	29	2.94	22	23	2.95	2	24	2.96	7	30	2.97	2	29	2.97	3	21	2.97	14	28	2.99

6.7.2  $K_3Bi_2I_9$  (173 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright (C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL K3BI2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.43690 7.97290 20.84120 90.00000 92.34800 90.00000
ZERR 4 0.00090 0.00040 0.00130 0.00000 0.00700 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC K I BI
UNIT 12 36 8

```

```

V = 2396.89 F(000) = 2800.0 Mu = 26.75 mm-1 Cell Wt = 6709.44 Rho = 4.648

```

```

TEMP 173
PLAN 30
FMAP 2
L.S. 8
BOND
CONF
ACTA
EXTI 0.00010
FVAR 0.08183
WGHT 0.03280 0.00000
K1 1 0.196915 0.532583 0.054264 11.000000 0.047660 0.044920 =
0.033800 -0.002870 0.004840 0.001170
K2 1 0.037722 0.965349 0.217682 11.000000 0.033420 0.040540 =
0.043780 -0.000060 0.008720 0.000150
K3 1 0.358865 0.964101 0.885837 11.000000 0.041500 0.045880 =
0.041040 -0.000200 0.006820 -0.003700
BI1 3 0.167297 0.495208 0.843668 11.000000 0.020940 0.023200 =
0.022090 -0.000830 0.001720 -0.000300
BI2 3 0.334535 0.013590 0.154958 11.000000 0.020720 0.023130 =
0.022470 0.000260 0.001650 -0.000970
I1 2 0.405558 0.815394 0.048293 11.000000 0.032900 0.031190 =
0.026950 -0.004130 0.004680 0.002990
I2 2 0.234242 0.678249 0.211250 11.000000 0.032290 0.025450 =
0.027120 0.003290 0.006110 -0.003890
I3 2 0.135522 0.807327 0.916543 11.000000 0.031020 0.025350 =
0.033850 -0.006110 0.003710 0.001880
I4 2 0.964769 0.693176 0.079578 11.000000 0.027670 0.031340 =
0.032590 0.003500 0.007180 -0.004430
I5 2 0.811219 0.831630 0.246863 11.000000 0.026540 0.027400 =
0.032610 -0.006750 0.006900 0.001180
I6 2 0.066611 0.819498 0.381817 11.000000 0.032230 0.025460 =
0.033620 -0.004240 0.002260 0.005800
I7 2 0.160291 0.100536 0.084055 11.000000 0.024640 0.040540 =
0.035710 0.007450 -0.005870 -0.000920
I8 2 0.330124 0.398176 0.925541 11.000000 0.024710 0.039890 =
0.031990 -0.002220 -0.004660 0.005080
I9 2 0.011034 0.620583 0.740016 11.000000 0.026200 0.038170 =
0.034700 -0.006830 -0.009700 0.004670
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for K3BI2I9 IN P2(1)/N

```

K 2.270
I 1.330
BI 1.600

```

```

K1 - I2 I8 $8 I7 I4 $16 I3 $8 I1 I4 $3 I6 $7
K2 - I9 $6 I5 $16 I7 $14 I6 I2 I4 $16 I2 $4 I3 $6
K3 - I9 $19 I3 I8 $14 I1 $2 I6 $18 I5 $17 I5 $9 I1 $9
BI1 - I4 $13 I8 I3 I9 I5 $13 I5 $17
BI2 - I6 $7 I1 $5 I7 I9 $20 I2 $7 I2 $5
I1 - BI2 $14 K3 $8 K1 K3 $9
I2 - BI2 $4 BI2 $14 K1 K2 K2 $7
I3 - BI1 K3 K1 $2 K2 $6
I4 - BI1 $13 K1 $1 K2 $1 K1 $3
I5 - BI1 $13 BI1 $12 K2 $1 K3 $12 K3 $9
I6 - BI2 $4 K2 K3 $11 K1 $4
I7 - BI2 K2 $5 K1
I8 - BI1 K1 $2 K3 $5
I9 - BI1 BI2 $15 K2 $6 K3 $10

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x+1, y, z
$2 x, y, z+1
$3 -x+1, -y+1, -z
$4 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$5 x, y-1, z
$6 -x, -y+2, -z+1
$7 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$8 x, y, z-1
$9 -x+1, -y+2, -z+1
$10 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$11 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$13 -x+1, -y+1, -z+1
$14 x, y+1, z
$15 x-1/2, -y+1/2, z+1/2
$16 x-1, y, z
$17 x-1/2, -y+3/2, z+1/2
$18 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$19 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2
$20 x+1/2, -y+1/2, z-1/2
14234 Reflections read, of which 0 rejected

```

-17 =< h =< 17, -9 =< k =< 9, -25 =< l =< 24, Max. 2-theta = 51.72

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
3	2	0	1790.09	9.58	2	85.61
6	2	0	3471.44	19.42	2	122.57
12	2	0	750.51	6.63	2	83.23
3	5	0	1717.22	6.88	4	34.82
0	6	0	2429.54	10.34	2	160.72
6	8	0	692.71	5.03	2	46.92
-11	0	1	1583.36	7.64	2	94.68
7	0	1	1910.92	9.35	2	64.88
10	2	1	1794.59	10.11	2	116.76
4	3	1	2240.71	8.67	4	51.78
-11	4	1	152.34	3.10	2	17.25
4	5	1	848.95	5.20	4	41.60
-5	7	1	973.56	5.63	2	41.45
-8	8	1	176.17	3.86	2	19.41
-13	1	2	2308.08	6.38	4	69.32
11	1	2	936.75	6.59	2	46.15
-1	4	2	4077.03	10.59	4	74.40
2	4	2	2314.97	8.06	4	75.36
2	6	2	3707.34	9.02	4	85.49
8	6	2	1091.78	5.77	2	52.18
9	0	3	635.25	5.31	2	30.61
6	3	3	2617.42	8.36	4	44.03
3	5	3	1142.26	5.64	4	31.44
0	0	4	1204.15	21.82	2	109.42
16	0	4	595.35	5.35	2	53.16
-14	1	4	555.27	3.56	4	18.36
-8	1	4	541.61	3.68	4	20.95
-12	2	4	573.28	3.59	4	24.33
1	3	4	6837.39	14.80	4	98.61
7	3	4	1436.90	12.88	2	78.58
13	3	4	2339.27	12.55	2	88.84
7	5	4	2144.28	6.90	4	56.58
10	6	4	421.44	4.25	2	22.58
-2	8	4	1791.14	7.01	4	36.13
-7	0	5	3503.42	12.54	2	70.99
2	1	5	1460.09	9.50	4	59.96
-10	2	5	1945.91	7.92	3	46.02
-7	4	5	359.43	4.15	2	27.31
0	0	6	3336.30	24.49	2	368.72
3	1	6	3013.25	13.14	2	76.46
-12	2	6	567.61	3.71	4	19.61
-15	3	6	487.03	3.84	4	30.62
-9	3	6	1058.57	6.57	3	35.60
-6	3	6	754.20	4.75	4	25.57
-3	3	6	1040.59	12.96	2	137.89
6	4	6	1916.12	6.77	4	61.35
9	4	6	709.71	4.23	4	24.81
12	4	6	768.56	8.63	2	75.43
12	6	6	909.03	5.49	4	29.10
-11	0	7	2269.30	9.04	2	118.69

\*\* etc. \*\*

136 Inconsistent equivalents

4366 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0441 R(sigma) = 0.0373 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 3542 / 43733

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 3838 / 161301

wR2 = 0.0623 before cycle 1 for 4366 data and 128 / 128 parameters

GooF = S = 0.896; Restrained GooF = 0.896 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0328 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

Shifts scaled down to reduce maximum shift/esd from 15.09 to 15.00

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08144	0.00011	-3.442	OSF
2	0.00000	0.00002	-11.250	EXTI

Mean shift/esd = 0.409 Maximum = -11.250 for EXTI

Max. shift = 0.000 A for I9 Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 3838 / 161301

wR2 = 0.0611 before cycle 2 for 4366 data and 128 / 128 parameters

GooF = S = 0.879; Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0328 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08136	0.00011	-0.764	OSF
2	0.00000	0.00001	-7.955	EXTI

Mean shift/esd = 0.109    Maximum = -7.955 for EXTI  
Max. shift = 0.000 A for I9    Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 3    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0611 before cycle 3 for 4366 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 0.879;    Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0328 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08136	0.00011	0.000	OSF
2	0.00000	0.00001	-7.949	EXTI

Mean shift/esd = 0.062    Maximum = -7.949 for EXTI  
Max. shift = 0.000 A for K1    Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 4    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0611 before cycle 4 for 4366 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 0.879;    Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0328 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08136	0.00011	-0.001	OSF
2	0.00000	0.00001	-7.950	EXTI

Mean shift/esd = 0.062    Maximum = -7.950 for EXTI  
Max. shift = 0.000 A for K1    Max. dU = 0.000 for I7

Least-squares cycle 5    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0611 before cycle 5 for 4366 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 0.879;    Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0328 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08136	0.00011	0.002	OSF
2	0.00000	0.00001	-7.948	EXTI

Mean shift/esd = 0.062    Maximum = -7.948 for EXTI  
Max. shift = 0.000 A for K3    Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 6    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0611 before cycle 6 for 4366 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 0.879;    Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0328 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08136	0.00011	-0.001	OSF
2	0.00000	0.00001	-7.950	EXTI

Mean shift/esd = 0.062    Maximum = -7.950 for EXTI  
Max. shift = 0.000 A for K1    Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 7    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0611 before cycle 7 for 4366 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 0.879;    Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0328 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08136	0.00011	0.000	OSF
2	0.00000	0.00001	-7.950	EXTI

Mean shift/esd = 0.062    Maximum = -7.950 for EXTI  
Max. shift = 0.000 A for K3    Max. dU = 0.000 for I4

Least-squares cycle 8 Maximum vector length = 511 Memory required = 3838 / 161301  
 wR2 = 0.0611 before cycle 8 for 4366 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.879; Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0328 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08136	0.00011	0.000	OSF
2	0.00000	0.00001	-7.950	EXTI

Mean shift/esd = 0.062 Maximum = -7.950 for EXTI  
 Max. shift = 0.000 A for Bi2 Max. dU = 0.000 for K3

Largest correlation matrix elements

0.553 EXTI / OSF

K3BI2I9 IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
K1 0.00405	0.19689 0.00016	0.53259 0.00028	0.05427 0.00011	1.00000 0.00000	0.04736 0.00115	0.04466 0.00107	0.03355 0.00107	-0.00290 0.00095	0.00484 0.00087	0.00121 0.00101	0.04177 0.00047
K2 0.00397	0.03771 0.00014	0.96534 0.00027	0.21768 0.00011	1.00000 0.00000	0.03321 0.00093	0.04025 0.00102	0.04350 0.00121	-0.00006 0.00093	0.00866 0.00085	0.00011 0.00087	0.03879 0.00046
K3 0.00408	0.35885 0.00015	0.96410 0.00029	0.88584 0.00011	1.00000 0.00000	0.04121 0.00107	0.04561 0.00109	0.04075 0.00116	-0.00017 0.00098	0.00681 0.00089	-0.00375 0.00097	0.04238 0.00048
Bi1 0.00049	0.16730 0.00002	0.49520 0.00003	0.84367 0.00001	1.00000 0.00000	0.02070 0.00014	0.02294 0.00015	0.02184 0.00016	-0.00083 0.00013	0.00171 0.00011	-0.00030 0.00012	0.02181 0.00009
Bi2 0.00050	0.33454 0.00002	0.01361 0.00004	0.15495 0.00001	1.00000 0.00000	0.02048 0.00014	0.02286 0.00015	0.02223 0.00016	0.00028 0.00013	0.00165 0.00011	-0.00097 0.00012	0.02183 0.00009
I1 0.00098	0.40557 0.00004	0.81539 0.00007	0.04830 0.00003	1.00000 0.00000	0.03267 0.00027	0.03095 0.00028	0.02670 0.00028	-0.00412 0.00022	0.00466 0.00021	0.00299 0.00023	0.03001 0.00013
I2 0.00096	0.23424 0.00004	0.67824 0.00006	0.21125 0.00003	1.00000 0.00000	0.03206 0.00026	0.02521 0.00025	0.02687 0.00027	0.00329 0.00021	0.00609 0.00021	-0.00389 0.00022	0.02791 0.00013
I3 0.00098	0.13552 0.00004	0.80732 0.00007	0.91655 0.00003	1.00000 0.00000	0.03078 0.00027	0.02510 0.00025	0.03362 0.00030	-0.00610 0.00022	0.00369 0.00022	0.00187 0.00022	0.02977 0.00013
I4 0.00099	0.96476 0.00004	0.69319 0.00007	0.07957 0.00003	1.00000 0.00000	0.02742 0.00026	0.03110 0.00028	0.03235 0.00030	0.00347 0.00023	0.00717 0.00022	-0.00441 0.00022	0.03013 0.00013
I5 0.00095	0.81123 0.00004	0.83166 0.00007	0.24686 0.00003	1.00000 0.00000	0.02630 0.00026	0.02714 0.00025	0.03237 0.00029	-0.00674 0.00023	0.00689 0.00021	0.00116 0.00022	0.02845 0.00013
I6 0.00099	0.06661 0.00004	0.81950 0.00006	0.38182 0.00003	1.00000 0.00000	0.03199 0.00027	0.02522 0.00025	0.03338 0.00030	-0.00423 0.00022	0.00225 0.00022	0.00579 0.00022	0.03017 0.00013
I7 0.00104	0.16029 0.00004	0.10052 0.00008	0.08405 0.00003	1.00000 0.00000	0.02443 0.00026	0.04029 0.00032	0.03543 0.00034	0.00745 0.00024	-0.00586 0.00024	-0.00092 0.00023	0.03358 0.00015
I8 0.00104	0.33012 0.00004	0.39819 0.00008	0.92555 0.00003	1.00000 0.00000	0.02450 0.00026	0.03963 0.00031	0.03176 0.00029	-0.00221 0.00025	-0.00466 0.00021	0.00507 0.00023	0.03212 0.00014
I9 0.00097	0.01105 0.00004	0.62060 0.00007	0.74000 0.00003	1.00000 0.00000	0.02597 0.00027	0.03791 0.00028	0.03445 0.00032	-0.00681 0.00025	-0.00967 0.00023	0.00466 0.00024	0.03307 0.00014

Final Structure Factor Calculation for K3BI2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 128 Maximum vector length = 511 Memory required = 3710 / 21973  
 wR2 = 0.0611 before cycle 9 for 4366 data and 0 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.879; Restrained GooF = 0.879 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0328 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0258 for 3107 Fo > 4sig(Fo) and 0.0406 for all 4366 data  
 wR2 = 0.0611, GooF = S = 0.879, Restrained GooF = 0.879 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0481	0.0453	0.0319	K1
0.0468	0.0402	0.0293	K2
0.0488	0.0434	0.0350	K3
0.0235	0.0217	0.0202	Bi1
0.0232	0.0225	0.0198	Bi2
0.0349	0.0331	0.0220	I1
0.0352	0.0292	0.0194	I2
0.0370	0.0313	0.0210	I3
0.0362	0.0340	0.0202	I4
0.0383	0.0278	0.0193	I5
0.0364	0.0337	0.0204	I6
0.0471	0.0328	0.0209	I7
0.0428	0.0327	0.0209	I8
0.0489	0.0314	0.0189	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement  $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.009	0.017	0.026	0.036	0.049	0.069	0.099	0.146	0.219	1.000
Number in group	447.	432.	455.	419.	432.	451.	423.	437.	433.	437.	
Goof	0.578	0.597	0.573	0.619	0.653	0.738	0.894	1.060	1.178	1.448	
K	2.725	1.319	1.071	1.030	1.014	1.003	1.000	0.998	0.997	1.005	

Resolution(A)	0.81	0.85	0.88	0.92	0.97	1.03	1.11	1.22	1.39	1.75	inf
Number in group	449.	427.	453.	419.	437.	435.	437.	433.	439.	437.	
Goof	0.816	0.885	0.815	0.753	0.823	0.822	0.813	0.761	0.802	1.358	
K	0.975	1.014	1.019	1.008	1.001	0.993	0.976	0.977	0.975	1.044	
R1	0.067	0.054	0.054	0.043	0.036	0.037	0.032	0.029	0.030	0.040	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0330 0.0000  
 Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
-2	0	2	184917.72	145219.73	8.18	0.324	6.05
1	1	2	170212.47	134517.38	8.10	0.312	5.74
0	0	24	70940.46	58452.25	6.22	0.205	0.87
-2	1	4	340909.88	283472.50	6.15	0.452	3.79
-2	2	4	1113662.00	1335978.75	6.00	0.982	2.93
-3	0	3	49847.12	40457.34	5.99	0.171	4.03
-2	0	4	132795.44	111658.87	5.66	0.284	4.31
6	0	10	176862.08	208314.23	5.44	0.388	1.54
-4	0	2	481828.38	413500.66	5.37	0.546	3.45
-1	2	2	657175.13	564600.63	5.23	0.638	3.62
-3	1	3	320926.25	271941.50	5.08	0.443	3.60
-1	1	5	328934.19	283587.69	5.04	0.452	3.61
1	1	24	50423.84	42452.32	5.04	0.175	0.86
2	0	24	31830.53	26948.18	5.03	0.139	0.86
-10	6	2	99102.38	114173.72	4.69	0.287	0.98
0	2	3	464788.91	406459.81	4.69	0.542	3.46
-4	4	2	427908.72	488980.44	4.55	0.594	1.73
1	2	4	309501.00	272343.75	4.53	0.443	3.08
2	2	2	95297.48	79657.13	4.48	0.240	3.29
0	2	2	55579.76	48519.09	4.40	0.187	3.72
2	0	22	73344.09	64254.86	4.40	0.215	0.93
5	1	2	580230.63	513562.31	4.33	0.609	2.60
3	1	4	217737.56	191829.28	4.32	0.372	3.18
-4	0	4	73628.49	64452.31	4.24	0.216	3.02
0	1	21	34732.22	29104.95	4.23	0.145	0.98
-1	0	23	44175.12	38684.98	4.22	0.167	0.91
-3	1	2	44346.82	37407.14	4.19	0.164	3.88
3	1	2	64842.52	55974.67	4.17	0.201	3.78
-2	0	8	176249.16	156324.08	4.06	0.336	2.48
-1	1	22	17361.34	14899.65	3.92	0.104	0.94
0	1	6	416352.41	371189.69	3.90	0.518	3.18
2	2	5	93531.86	83505.53	3.82	0.245	2.65
-2	1	7	113585.09	101539.46	3.75	0.271	2.63
-4	1	5	117156.02	105179.52	3.74	0.276	2.63
2	2	4	64135.46	57294.97	3.70	0.203	2.87
-1	7	17	11568.00	14281.06	3.67	0.102	0.83
-1	1	24	24056.48	20931.67	3.60	0.123	0.86
-2	0	24	17212.56	14669.39	3.60	0.103	0.87
4	1	1	230744.27	207178.98	3.59	0.387	3.23
0	4	16	83918.05	96666.01	3.58	0.264	1.09
-13	5	11	22547.44	25722.49	3.58	0.136	0.83
0	0	2	51802.32	41213.74	3.55	0.172	10.41
0	4	18	33181.96	37458.91	3.53	0.164	1.00
9	5	16	20618.91	23378.96	3.50	0.130	0.84
-1	1	23	36405.99	32673.52	3.50	0.154	0.90
10	0	4	907454.94	1003340.00	3.46	0.851	1.38
-16	0	6	42999.50	38511.97	3.42	0.167	0.88
-8	2	22	22131.33	24857.93	3.41	0.134	0.83
-1	1	2	548474.19	492069.38	3.38	0.596	5.85
-12	3	15	20128.61	17292.79	3.23	0.112	0.88

Bond lengths and angles

K1 -	Distance	Angles
I2	3.4926 (0.0023)	
I8_\$8	3.5310 (0.0023)	138.13 (0.07)
I7	3.5437 (0.0024)	100.23 (0.06) 85.86 (0.05)
I4_\$16	3.6460 (0.0023)	81.68 (0.05) 138.50 (0.07) 99.88 (0.06)
I3_\$8	3.6897 (0.0024)	123.66 (0.06) 73.14 (0.04) 132.89 (0.07) 73.21 (0.05)
I1	3.7691 (0.0023)	74.88 (0.05) 72.27 (0.04) 135.43 (0.07) 122.37 (0.06) 77.64 (0.05)
I4_\$3	3.9919 (0.0024)	150.22 (0.07) 69.71 (0.04) 66.23 (0.04) 75.22 (0.05) 66.99 (0.04) 133.78 (0.06)
I6_\$7	3.9931 (0.0024)	74.45 (0.05) 68.86 (0.04) 70.10 (0.04) 151.59 (0.07) 133.38 (0.06) 65.91 (0.04) 120.57 (0.06)
	K1 -	I2 I8_\$8 I7 I4_\$16 I3_\$8 I1 I4_\$3

K2 -	Distance	Angles
I9_\$6	3.4961 (0.0022)	
I5_\$16	3.5156 (0.0021)	92.54 (0.05)
I7_\$14	3.5290 (0.0022)	91.34 (0.05) 136.81 (0.07)

I6	3.6209 (0.0024)	94.67 (0.05)	79.12 (0.04)	143.28 (0.07)					
I2	3.6523 (0.0022)	139.98 (0.07)	123.08 (0.06)	75.34 (0.04)	76.93 (0.05)				
I4_\$16	3.7221 (0.0024)	133.79 (0.07)	73.82 (0.04)	72.72 (0.04)	124.15 (0.06)	78.57 (0.04)			
I2_\$4	3.9389 (0.0023)	70.86 (0.04)	146.57 (0.07)	74.14 (0.04)	73.80 (0.04)	69.22 (0.04)	138.39 (0.06)		
I3_\$6	4.0979 (0.0024)	68.34 (0.04)	72.92 (0.04)	68.77 (0.04)	146.14 (0.06)	134.87 (0.06)	65.45 (0.04)	122.92 (0.05)	
K2 -		I9_\$6	I5_\$16	I7_\$14	I6	I2	I4_\$16	I2_\$4	
K3 -	Distance	Angles							
I9_\$19	3.5166 (0.0023)								
I3	3.5407 (0.0022)	141.09 (0.08)							
I8_\$14	3.5866 (0.0024)	84.26 (0.05)	100.61 (0.06)						
I1_\$2	3.6245 (0.0025)	136.73 (0.07)	81.47 (0.05)	96.83 (0.06)					
I6_\$18	3.7598 (0.0024)	75.28 (0.04)	121.66 (0.06)	133.27 (0.07)	72.90 (0.05)				
I5_\$17	3.7762 (0.0024)	74.66 (0.05)	77.27 (0.05)	139.50 (0.07)	122.23 (0.06)	74.20 (0.04)			
I5_\$9	3.9716 (0.0025)	70.67 (0.04)	74.28 (0.04)	72.00 (0.04)	150.54 (0.06)	134.59 (0.06)	68.53 (0.04)		
I1_\$9	4.0200 (0.0023)	68.24 (0.04)	148.94 (0.07)	66.63 (0.04)	72.64 (0.05)	66.80 (0.04)	131.29 (0.06)	123.28 (0.06)	
K3 -		I9_\$19	I3	I8_\$14	I1_\$2	I6_\$18	I5_\$17	I5_\$9	
Bi1 -	Distance	Angles							
I4_\$13	2.9496 (0.0006)								
I8	2.9508 (0.0007)	94.02 (0.02)							
I3	2.9609 (0.0006)	91.87 (0.02)	93.45 (0.02)						
I9	3.2182 (0.0007)	94.10 (0.02)	171.71 (0.02)	87.95 (0.02)					
I5_\$13	3.2396 (0.0006)	89.18 (0.02)	91.89 (0.02)	174.47 (0.02)	86.56 (0.02)				
I5_\$17	3.2615 (0.0006)	173.40 (0.02)	87.48 (0.02)	94.45 (0.02)	84.26 (0.02)	84.35 (0.01)			
Bi1 -		I4_\$13	I8	I3	I9	I5_\$13			
Bi2 -	Distance	Angles							
I6_\$7	2.9432 (0.0006)								
I1_\$5	2.9457 (0.0006)	93.47 (0.02)							
I7	2.9474 (0.0006)	95.03 (0.02)	93.68 (0.02)						
I9_\$20	3.2265 (0.0006)	92.14 (0.02)	86.85 (0.02)	172.77 (0.02)					
I2_\$7	3.2728 (0.0006)	93.26 (0.02)	170.15 (0.02)	92.89 (0.02)	85.72 (0.02)				
I2_\$5	3.2805 (0.0006)	173.94 (0.02)	90.29 (0.02)	89.47 (0.02)	83.31 (0.02)	82.44 (0.01)			
Bi2 -		I6_\$7	I1_\$5	I7	I9_\$20	I2_\$7			
I1 -	Distance	Angles							
Bi2_\$14	2.9457 (0.0006)								
K3_\$8	3.6245 (0.0025)	118.18 (0.04)							
K1	3.7691 (0.0024)	89.57 (0.04)	96.21 (0.05)						
K3_\$9	4.0200 (0.0023)	79.83 (0.04)	107.36 (0.05)	156.43 (0.05)					
I1 -		Bi2_\$14	K3_\$8	K1					
I2 -	Distance	Angles							
Bi2_\$4	3.2728 (0.0006)								
Bi2_\$14	3.2805 (0.0006)	141.76 (0.02)							
K1	3.4926 (0.0023)	128.62 (0.04)	89.40 (0.04)						
K2	3.6523 (0.0022)	87.53 (0.04)	81.79 (0.03)	98.77 (0.05)					
K2_\$7	3.9389 (0.0023)	77.58 (0.03)	96.39 (0.03)	107.67 (0.05)	153.50 (0.03)				
I2 -		Bi2_\$4	Bi2_\$14	K1	K2				
I3 -	Distance	Angles							
Bi1	2.9609 (0.0006)								
K3	3.5407 (0.0023)	92.44 (0.04)							
K1_\$2	3.6897 (0.0024)	82.11 (0.04)	99.13 (0.06)						
K2_\$6	4.0979 (0.0024)	97.16 (0.03)	104.79 (0.05)	156.07 (0.05)					
I3 -		Bi1	K3	K1_\$2					
I4 -	Distance	Angles							
Bi1_\$13	2.9496 (0.0006)								
K1_\$1	3.6460 (0.0023)	121.20 (0.04)							
K2_\$1	3.7221 (0.0024)	92.65 (0.04)	94.82 (0.05)						
K1_\$3	3.9919 (0.0024)	77.11 (0.03)	104.78 (0.05)	160.40 (0.05)					
I4 -		Bi1_\$13	K1_\$1	K2_\$1					
I5 -	Distance	Angles							
Bi1_\$13	3.2396 (0.0006)								
Bi1_\$12	3.2616 (0.0006)	141.20 (0.02)							
K2_\$1	3.5156 (0.0021)	91.79 (0.04)	126.82 (0.04)						
K3_\$12	3.7762 (0.0024)	85.74 (0.04)	83.71 (0.04)	100.40 (0.05)					
K3_\$9	3.9716 (0.0025)	89.74 (0.04)	82.29 (0.03)	107.94 (0.05)	151.42 (0.04)				
I5 -		Bi1_\$13	Bi1_\$12	K2_\$1	K3_\$12				
I6 -	Distance	Angles							
Bi2_\$4	2.9432 (0.0006)								
K2	3.6209 (0.0024)	93.35 (0.04)							
K3_\$11	3.7598 (0.0024)	84.45 (0.04)	98.80 (0.05)						
K1_\$4	3.9931 (0.0024)	91.28 (0.04)	104.02 (0.05)	156.99 (0.05)					
I6 -		Bi2_\$4	K2	K3_\$11					
I7 -	Distance	Angles							
Bi2	2.9474 (0.0006)								
K2_\$5	3.5290 (0.0022)	88.73 (0.04)							
K1	3.5437 (0.0024)	100.72 (0.04)	121.22 (0.05)						
I7 -		Bi2	K2_\$5						
I8 -	Distance	Angles							
Bi1	2.9508 (0.0007)								
K1_\$2	3.5310 (0.0023)	85.07 (0.04)							
K3_\$5	3.5866 (0.0025)	102.50 (0.04)	122.68 (0.06)						
I8 -		Bi1	K1_\$2						
I9 -	Distance	Angles							
Bi1	3.2182 (0.0007)								
Bi2_\$15	3.2265 (0.0006)	141.43 (0.02)							
K2_\$6	3.4961 (0.0022)	105.48 (0.04)	106.80 (0.04)						
K3_\$10	3.5166 (0.0023)	90.54 (0.04)	84.64 (0.04)	129.97 (0.05)					
I9 -		Bi1	Bi2_\$15	K2_\$6					

FMAP and GRID set by program

FMAP 2 3 24  
 GRID -1.190 -2 -2 1.190 2 2

R1 = 0.0390 for 4366 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 1.32 at 0.8409 0.4001 0.1525 [ 0.85 A from BI1 ]  
 Deepest hole -1.12 at 0.3841 0.0139 0.2243 [ 1.59 A from BI2 ]

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.27 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 3909 / 21381

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)							
Q1	1	0.1591	0.6000	0.8475	1.00000	0.05	1.32	0.85 BI1	2.23 I3	3.04 I9	3.15 I5			
Q2	1	0.3465	0.1190	0.1556	1.00000	0.05	1.17	0.86 BI2	2.19 I6	3.02 I7	3.09 I2			
Q3	1	0.3170	-0.0884	0.1585	1.00000	0.05	1.05	0.86 BI2	2.49 I2	2.78 I1	3.08 I7			
Q4	1	0.2861	0.0375	0.1179	1.00000	0.05	0.97	1.04 BI2	1.99 I7	2.90 I1	3.09 I6			
Q5	1	1.0032	0.5892	0.0877	1.00000	0.05	0.96	1.01 I4	2.94 K1	2.97 BI1	3.74 I3			
Q6	1	0.1995	0.3825	0.8454	1.00000	0.05	0.95	1.01 BI1	2.47 I8	2.57 I5	2.96 I4			
Q7	1	0.3416	0.0381	0.1182	1.00000	0.05	0.94	0.80 BI2	2.50 I1	2.61 I6	2.73 I7			
Q8	1	0.8210	0.9371	0.2521	1.00000	0.05	0.93	0.86 I5	3.03 BI1	3.25 K2	3.68 I5			
Q9	1	0.3226	-0.0798	0.1119	1.00000	0.05	0.91	1.17 BI2	2.00 I1	2.79 I7	3.14 I2			
Q10	1	0.0124	0.6469	0.7832	1.00000	0.05	0.89	0.92 I9	2.80 BI1	3.18 K2	3.48 I3			
Q11	1	0.0571	0.9228	0.3783	1.00000	0.05	0.89	0.84 I6	3.36 K2	3.52 I1	3.70 BI2			
Q12	1	0.3463	0.0271	0.1938	1.00000	0.05	0.88	0.83 BI2	2.63 I2	2.79 I9	3.11 I6			
Q13	1	0.8457	0.9413	0.2934	1.00000	0.05	0.87	1.38 I5	2.87 BI1	3.05 I8	3.25 K2			
Q14	1	0.2114	0.5036	0.8796	1.00000	0.05	0.87	0.97 BI1	2.10 I8	2.78 I3	3.14 I4			
Q15	1	-0.0520	0.7314	0.7342	1.00000	0.05	0.87	1.27 I9	2.62 K2	3.00 BI2	3.19 I2			
Q16	1	0.1562	0.1799	0.1065	1.00000	0.05	0.86	0.79 I7	3.03 BI2	3.08 K1	3.40 K2			
Q17	1	-0.0039	0.6574	0.7105	1.00000	0.05	0.86	0.71 I9	2.90 BI2	3.34 K3	3.40 K2			
Q18	1	0.2784	0.3669	0.9166	1.00000	0.05	0.83	0.80 I8	2.39 BI1	3.41 K1	3.48 K3			
Q19	1	0.1680	0.1389	0.1165	1.00000	0.05	0.83	0.75 I7	2.70 BI2	3.20 K2	3.43 K1			
Q20	1	-0.0029	1.0454	0.3765	1.00000	0.05	0.83	2.06 I6	2.69 I8	2.98 I1	3.45 K2			
Q21	1	0.0818	0.8315	0.8766	1.00000	0.05	0.82	1.13 I3	3.03 K2	3.04 BI1	3.43 I9			
Q22	1	0.1870	0.3946	0.8805	1.00000	0.05	0.82	1.14 BI1	2.23 I8	2.48 I4	3.21 I5			
Q23	1	0.3582	0.8239	0.0211	1.00000	0.05	0.80	0.87 I1	3.03 K3	3.20 BI2	3.38 K1			
Q24	1	0.2647	0.3325	0.9240	1.00000	0.05	0.79	1.08 I8	2.50 BI1	3.32 I4	3.33 K1			
Q25	1	0.1570	0.4964	0.8060	1.00000	0.05	0.79	0.79 BI1	2.66 I9	2.88 I5	2.93 I5			
Q26	1	0.8810	0.8340	0.2032	1.00000	0.05	0.78	1.38 I5	2.50 K2	2.88 BI1	3.10 I4			
Q27	1	0.0280	0.8211	0.3518	1.00000	0.05	0.78	0.82 I6	3.03 K2	3.16 BI2	3.43 K3			
Q28	1	0.0786	0.7928	0.7956	1.00000	0.05	0.78	2.02 I9	2.56 K2	2.62 I3	2.86 BI1			
Q29	1	0.1793	0.9039	0.9611	1.00000	0.05	0.77	1.34 I3	3.03 I7	3.12 K3	3.54 K1			
Q30	1	0.3222	0.2985	0.9175	1.00000	0.05	0.77	0.82 I8	2.80 K3	3.09 BI1	3.91 K1			

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

18	24	0.37	16	19	0.42	6	22	0.77	4	7	0.80	18	30	0.83	24	30	0.89	8	13	0.92
14	22	0.94	3	9	0.98	7	9	0.99	2	7	1.01	15	17	1.05	11	27	1.06	2	12	1.08
4	9	1.08	1	25	1.19	6	14	1.21	3	12	1.24	1	14	1.25	11	20	1.31	2	4	1.32
6	25	1.35	3	7	1.37	3	4	1.37	22	24	1.50	18	22	1.51	10	15	1.51	10	28	1.52
10	17	1.52	7	12	1.57	8	26	1.59	14	18	1.63	14	25	1.70	2	3	1.71	21	28	1.71
4	12	1.77	22	25	1.79	14	24	1.80	1	22	1.81	1	6	1.83	6	18	1.84	2	9	1.85
4	19	1.89	6	24	1.90	20	27	1.92	9	12	1.93	9	23	2.12	13	26	2.15	1	28	2.19
4	16	2.20	22	30	2.21	1	21	2.25	21	29	2.28	15	28	2.29	6	26	2.29	17	28	2.36
6	30	2.37	14	30	2.40	2	27	2.43	10	25	2.44	1	10	2.49	10	21	2.61	25	28	2.63
12	17	2.63	7	19	2.63	12	15	2.65	7	23	2.67	3	15	2.67	2	19	2.68	22	26	2.68
25	26	2.70	8	25	2.71	13	14	2.73	6	13	2.79	13	25	2.79	8	28	2.80	3	17	2.82
9	19	2.84	5	22	2.85	13	20	2.85	4	23	2.87	1	18	2.88	23	29	2.89	2	11	2.90
7	16	2.91	3	19	2.92	2	16	2.93	20	30	2.97	1	13	2.98	7	27	2.99	17	20	2.99

6.7.3  $K_3Bi_2I_9$  (120 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright (C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL K3Bi2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.39640 7.92910 20.79020 90.00000 92.37000 90.00000
ZERR 4 0.00130 0.00040 0.00200 0.00000 0.01100 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC K BI I
UNIT 12 8 36

```

```

V = 2371.18 F(000) = 2800.0 Mu = 27.04 mm-1 Cell Wt = 6709.44 Rho = 4.699

```

```

TEMP 120
PLAN 30
FMAP 2
L.S. 8
BOND
CONF
ACTA
EXTI 0.00010
FVAR 0.08294
WGHT 0.04890 0.00000
K1 1 0.197354 0.533240 0.053810 11.000000 0.033620 0.031970 =
0.025430 -0.001450 0.002840 -0.000890
K2 1 0.038453 0.964323 0.217370 11.000000 0.023580 0.028460 =
0.034990 0.000580 0.005660 -0.000410
K3 1 0.359208 0.962934 0.885194 11.000000 0.028350 0.032350 =
0.030600 0.001500 0.005590 -0.003700
BI1 2 0.167321 0.495115 0.843685 11.000000 0.014420 0.016780 =
0.019260 -0.000440 0.001340 -0.000210
BI2 2 0.334412 0.013606 0.154801 11.000000 0.014300 0.016440 =
0.019620 0.000220 0.001270 -0.000530
I1 3 0.405351 0.815595 0.047913 11.000000 0.022960 0.022060 =
0.022130 -0.002880 0.003240 0.002430
I2 3 0.234290 0.677209 0.211079 11.000000 0.022270 0.018290 =
0.022480 0.002390 0.004020 -0.002820
I3 3 0.135872 0.808230 0.916705 11.000000 0.021480 0.018130 =
0.026900 -0.004340 0.002700 0.001540
I4 3 0.965394 0.692875 0.079540 11.000000 0.018820 0.022640 =
0.025780 0.002600 0.004830 -0.003040
I5 3 0.811750 0.832408 0.246977 11.000000 0.018590 0.019350 =
0.025980 -0.004720 0.004910 0.001040
I6 3 0.066377 0.820572 0.381559 11.000000 0.022630 0.018060 =
0.026670 -0.003040 0.002170 0.003960
I7 3 0.159793 0.101511 0.083906 11.000000 0.017400 0.027780 =
0.028920 0.005060 -0.003820 -0.000690
I8 3 0.330482 0.396714 0.925701 11.000000 0.017420 0.027690 =
0.025300 -0.001690 -0.002950 0.003520
I9 3 0.011122 0.622195 0.739835 11.000000 0.018500 0.026660 =
0.027480 -0.004650 -0.006070 0.003890
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for K3Bi2I9 IN P2(1)/N

```

K 2.270
BI 1.600
I 1.330

```

```

K1 - I2 I8 $8 I7 I4 $16 I3 $8 I1 I6 $7 I4 $3
K2 - I9 $6 I5 $16 I7 $14 I6 I2 I4 $16 I2 $4 I3 $6
K3 - I9 $19 I3 I8 $14 I1 $2 I6 $18 I5 $17 I5 $9 I1 $9
BI1 - I4 $13 I8 I3 I9 I5 $13 I5 $17
BI2 - I6 $7 I1 $5 I7 I9 $20 I2 $7 I2 $5
I1 - BI2 $14 K3 $8 K1 K3 $9
I2 - BI2 $4 BI2 $14 K1 K2 K2 $7
I3 - BI1 K3 K1 $2 K2 $6
I4 - BI1 $13 K1 $1 K2 $1 K1 $3
I5 - BI1 $13 BI1 $12 K2 $1 K3 $12 K3 $9
I6 - BI2 $4 K2 K3 $11 K1 $4
I7 - BI2 K2 $5 K1
I8 - BI1 K1 $2 K3 $5
I9 - BI1 BI2 $15 K2 $6 K3 $10

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x+1, y, z
$2 x, y, z+1
$3 -x+1, -y+1, -z
$4 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$5 x, y-1, z
$6 -x, -y+2, -z+1
$7 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$8 x, y, z-1
$9 -x+1, -y+2, -z+1
$10 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$11 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$13 -x+1, -y+1, -z+1
$14 x, y+1, z
$15 x-1/2, -y+1/2, z+1/2
$16 x-1, y, z
$17 x-1/2, -y+3/2, z+1/2
$18 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$19 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2
$20 x+1/2, -y+1/2, z-1/2
22099 Reflections read, of which 0 rejected

```

-18 =< h =< 18,    -10 =< k =< 10,    -27 =< l =< 27,    Max. 2-theta = 55.87

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
4	0	0	944.61	8.61	2	50.56
12	0	0	1579.40	6.59	2	43.96
1	2	0	94.35	3.95	5	32.99
2	2	0	1034.99	8.12	3	58.11
3	2	0	1959.61	8.97	2	75.10
6	2	0	3641.72	9.83	2	109.70
7	3	0	449.07	3.77	4	20.07
3	4	0	1913.97	6.74	4	103.80
4	4	0	367.45	4.13	3	28.22
3	5	0	1953.80	6.34	4	90.21
0	6	0	3302.31	8.92	3	69.88
12	7	0	551.71	3.65	3	18.82
7	1	1	4379.59	8.59	4	81.12
7	2	1	1132.20	4.73	4	41.35
10	2	1	2363.08	6.00	4	41.90
-2	4	1	242.12	2.88	6	75.40
-13	1	2	3044.30	5.03	6	42.53
-7	1	2	4844.39	9.92	3	68.32
14	1	2	1348.49	4.26	4	29.67
-4	2	2	4052.97	11.49	2	63.95
2	2	2	577.11	6.11	4	94.99
14	2	2	553.74	3.56	4	17.93
-4	3	2	33.35	3.20	3	23.52
5	3	2	561.44	4.28	4	92.69
7	3	2	465.90	3.96	4	21.78
-16	4	2	839.18	4.12	5	43.96
-14	4	2	290.56	3.05	5	17.23
-4	4	2	3675.43	7.77	3	101.12
-1	4	2	4423.07	8.28	5	81.63
2	4	2	2632.85	7.47	4	73.85
8	4	2	2111.85	6.66	4	82.98
11	4	2	212.96	2.76	4	24.28
14	4	2	932.27	4.17	5	54.08
-7	5	2	329.63	3.45	3	19.56
2	6	2	4701.12	9.06	4	113.32
-4	8	2	842.70	4.21	5	21.58
-3	1	3	2356.05	7.48	6	109.03
9	1	3	179.71	2.78	4	23.11
-6	2	3	4908.27	9.25	3	62.62
6	3	3	3020.28	7.78	4	100.05
-12	4	3	895.79	3.78	3	23.02
-6	4	3	889.27	4.04	3	24.20
12	4	3	231.41	3.11	4	26.75
3	5	3	1498.40	5.53	4	33.53
6	5	3	1361.94	5.34	4	30.25
-9	8	3	900.73	3.82	3	19.39
-8	0	4	3078.45	7.84	3	49.69
10	0	4	8180.23	14.40	2	402.25
3	1	4	1536.98	8.45	4	43.96
10	1	4	1027.37	4.37	4	24.10

\*\* etc. \*\*

373 Inconsistent equivalents

5660 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0608    R(sigma) = 0.0396    Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 3542 / 56326

Least-squares cycle 1    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301

wR2 = 0.0876 before cycle 1 for 5660 data and 128 / 128 parameters

GooF = S = 1.005;    Restrained GooF = 1.005 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0489 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ]    where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	-0.019	OSF
2	0.00010	0.00002	-0.033	EXTI

Mean shift/esd = 0.010    Maximum = 0.038 for U11 Bi2

Max. shift = 0.000 A for K2    Max. dU = 0.000 for I6

Least-squares cycle 2    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301

wR2 = 0.0876 before cycle 2 for 5660 data and 128 / 128 parameters

GooF = S = 1.004;    Restrained GooF = 1.004 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0489 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ]    where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	0.013	OSF
2	0.00010	0.00002	-0.005	EXTI

Mean shift/esd = 0.004    Maximum = 0.016 for U11 Bi2  
Max. shift = 0.000 A for K2    Max. dU = 0.000 for I6

Least-squares cycle 3    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0876 before cycle 3 for 5660 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 1.004;    Restrained GooF = 1.004 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0489 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	0.000	OSF
2	0.00010	0.00002	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z I8  
Max. shift = 0.000 A for I6    Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 4    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0876 before cycle 4 for 5660 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 1.004;    Restrained GooF = 1.004 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0489 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	0.000	OSF
2	0.00010	0.00002	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z I3  
Max. shift = 0.000 A for I4    Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 5    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0876 before cycle 5 for 5660 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 1.004;    Restrained GooF = 1.004 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0489 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	0.000	OSF
2	0.00010	0.00002	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z I8  
Max. shift = 0.000 A for K2    Max. dU = 0.000 for I7

Least-squares cycle 6    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0876 before cycle 6 for 5660 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 1.004;    Restrained GooF = 1.004 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0489 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	0.000	OSF
2	0.00010	0.00002	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z I3  
Max. shift = 0.000 A for I9    Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 7    Maximum vector length = 511    Memory required = 3838 / 161301  
wR2 = 0.0876 before cycle 7 for 5660 data and 128 / 128 parameters  
GooF = S = 1.004;    Restrained GooF = 1.004 for 0 restraints  
Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0489 * P)^2 + 0.00 * P$  ]    where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	0.000	OSF
2	0.00010	0.00002	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z I3  
Max. shift = 0.000 A for I1    Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 8 Maximum vector length = 511 Memory required = 3838 / 161301  
 wR2 = 0.0876 before cycle 8 for 5660 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 1.005; Restrained GooF = 1.005 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0489 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.08294	0.00014	0.000	OSF
2	0.00010	0.00002	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z I3

Max. shift = 0.000 A for Bi2 Max. dU = 0.000 for K2

Largest correlation matrix elements

0.539 EXTI / OSF

K3Bi2I9 IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
K1 0.00391	0.19736 0.00015	0.53324 0.00028	0.05381 0.00011	1.00000 0.00000	0.03361 0.00100	0.03198 0.00096	0.02544 0.00097	-0.00145 0.00083	0.00285 0.00081	-0.00091 0.00082	0.03030 0.00041
K2 0.00387	0.03845 0.00014	0.96433 0.00027	0.21737 0.00011	1.00000 0.00000	0.02358 0.00084	0.02845 0.00090	0.03500 0.00109	0.00059 0.00085	0.00566 0.00079	-0.00040 0.00074	0.02889 0.00041
K3 0.00393	0.35921 0.00015	0.96293 0.00028	0.88519 0.00011	1.00000 0.00000	0.02834 0.00091	0.03236 0.00096	0.03060 0.00105	0.00150 0.00086	0.00558 0.00081	-0.00369 0.00080	0.03032 0.00042
Bi1 0.00050	0.16732 0.00002	0.49511 0.00003	0.84368 0.00001	1.00000 0.00000	0.01442 0.00014	0.01679 0.00015	0.01926 0.00016	-0.00044 0.00011	0.00134 0.00012	-0.00021 0.00010	0.01681 0.00009
Bi2 0.00050	0.33441 0.00002	0.01361 0.00004	0.15480 0.00001	1.00000 0.00000	0.01431 0.00014	0.01644 0.00014	0.01962 0.00016	0.00022 0.00011	0.00127 0.00011	-0.00053 0.00010	0.01677 0.00009
I1 0.00098	0.40535 0.00004	0.81559 0.00007	0.04791 0.00003	1.00000 0.00000	0.02296 0.00024	0.02206 0.00026	0.02214 0.00027	-0.00288 0.00020	0.00324 0.00020	0.00243 0.00019	0.02232 0.00013
I2 0.00096	0.23429 0.00004	0.67721 0.00006	0.21108 0.00003	1.00000 0.00000	0.02227 0.00024	0.01829 0.00024	0.02248 0.00026	0.00240 0.00019	0.00402 0.00020	-0.00282 0.00019	0.02093 0.00012
I3 0.00097	0.13587 0.00004	0.80823 0.00006	0.91671 0.00003	1.00000 0.00000	0.02148 0.00024	0.01813 0.00024	0.02690 0.00028	-0.00434 0.00020	0.00270 0.00021	0.00153 0.00019	0.02213 0.00013
I4 0.00098	0.96539 0.00004	0.69288 0.00007	0.07954 0.00003	1.00000 0.00000	0.01882 0.00024	0.02264 0.00026	0.02578 0.00028	0.00260 0.00021	0.00483 0.00021	-0.00304 0.00019	0.02231 0.00013
I5 0.00095	0.81175 0.00004	0.83241 0.00007	0.24698 0.00003	1.00000 0.00000	0.01859 0.00023	0.01935 0.00023	0.02598 0.00028	-0.00472 0.00020	0.00490 0.00020	0.00104 0.00018	0.02120 0.00012
I6 0.00098	0.06638 0.00004	0.82057 0.00006	0.38156 0.00003	1.00000 0.00000	0.02264 0.00024	0.01807 0.00024	0.02668 0.00028	-0.00304 0.00020	0.00217 0.00021	0.00396 0.00019	0.02243 0.00013
I7 0.00103	0.15979 0.00004	0.10151 0.00008	0.08391 0.00003	1.00000 0.00000	0.01740 0.00024	0.02778 0.00028	0.02892 0.00030	0.00506 0.00022	-0.00382 0.00022	-0.00069 0.00019	0.02483 0.00013
I8 0.00101	0.33048 0.00004	0.39671 0.00007	0.92570 0.00003	1.00000 0.00000	0.01743 0.00023	0.02769 0.00028	0.02530 0.00027	-0.00169 0.00022	-0.00295 0.00020	0.00352 0.00019	0.02358 0.00013
I9 0.00098	0.01112 0.00004	0.62219 0.00007	0.73984 0.00003	1.00000 0.00000	0.01850 0.00023	0.02667 0.00026	0.02748 0.00029	-0.00465 0.00022	-0.00607 0.00021	0.00389 0.00020	0.02441 0.00013

Final Structure Factor Calculation for K3Bi2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 128 Maximum vector length = 511 Memory required = 3710 / 21973

wR2 = 0.0876 before cycle 9 for 5660 data and 0 / 128 parameters

GooF = S = 1.004; Restrained GooF = 1.004 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0489 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0350 for 4324 Fo > 4sig(Fo) and 0.0494 for all 5660 data  
 wR2 = 0.0876, GooF = S = 1.004, Restrained GooF = 1.004 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0344	0.0316	0.0248	K1
0.0364	0.0285	0.0218	K2
0.0349	0.0330	0.0231	K3
0.0194	0.0167	0.0143	Bi1
0.0197	0.0166	0.0141	Bi2
0.0251	0.0248	0.0171	I1
0.0254	0.0225	0.0149	I2
0.0288	0.0221	0.0155	I3
0.0277	0.0243	0.0149	I4
0.0292	0.0200	0.0144	I5
0.0277	0.0248	0.0148	I6
0.0346	0.0241	0.0158	I7
0.0306	0.0247	0.0154	I8
0.0357	0.0227	0.0148	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement  $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.010	0.019	0.029	0.039	0.053	0.073	0.103	0.147	0.217	1.000
Number in group	600.	559.	598.	525.	555.	571.	557.	561.	563.	571.	
Goof	0.834	0.777	0.778	0.937	0.925	1.091	0.919	0.965	1.137	1.486	
K	3.380	1.562	1.174	1.073	1.105	1.029	1.006	0.997	1.000	1.010	
Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.96	1.03	1.13	1.30	1.62	inf
Number in group	569.	571.	573.	552.	564.	566.	574.	563.	559.	569.	
Goof	0.923	0.844	0.866	0.905	0.799	0.959	0.965	1.017	0.970	1.579	
K	1.005	1.010	1.014	1.021	1.003	0.999	0.985	0.981	0.998	1.043	
R1	0.065	0.060	0.050	0.048	0.047	0.040	0.039	0.040	0.038	0.065	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0489 0.0000  
 Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
-3	1	6	308772.78	1440241.13	21.85	1.000	2.69
8	0	2	92836.21	47764.13	11.74	0.182	1.76
-11	5	1	3299.13	2.53	10.53	0.001	1.01
-9	5	3	4727.81	1487.29	10.39	0.032	1.12
-7	5	5	11103.72	5100.11	10.15	0.060	1.21
-7	5	8	8519.15	4850.30	7.08	0.058	1.14
-8	4	4	8349.00	5195.19	6.88	0.060	1.30
12	0	12	37669.10	28969.60	4.98	0.142	0.97
-12	6	6	41080.33	31649.92	4.63	0.148	0.87
-5	3	4	10278.75	3086.26	4.49	0.046	1.84
-2	6	11	2486.01	1253.89	4.24	0.030	1.07
0	0	4	211228.02	158275.98	3.98	0.332	5.19
3	1	2	69035.85	57046.21	3.86	0.199	3.77
14	0	12	65182.40	53978.70	3.85	0.194	0.87
-4	5	5	3347.11	1899.41	3.84	0.036	1.38
-2	2	4	1588936.38	1326567.75	3.77	0.960	2.91
10	0	8	68701.32	57282.65	3.75	0.199	1.24
0	3	19	1586.59	3076.70	3.75	0.046	1.01
-3	1	2	46257.70	37725.89	3.72	0.162	3.86
-1	1	5	350631.59	294003.06	3.70	0.452	3.60
-2	1	4	349069.03	288012.13	3.68	0.447	3.78
14	6	2	62091.12	74797.66	3.64	0.228	0.81
-4	4	8	10829.68	6213.50	3.61	0.066	1.46
9	1	9	8142.53	5549.53	3.54	0.062	1.27
-5	3	1	277426.59	234094.83	3.49	0.403	1.94
5	1	2	624758.69	527575.94	3.48	0.605	2.59
0	1	6	450361.00	380755.00	3.46	0.514	3.17
0	2	3	501971.16	424839.63	3.40	0.543	3.44
6	0	2	42120.20	35435.57	3.37	0.157	2.32
-2	4	7	163353.45	123283.18	3.35	0.293	1.61
-1	5	11	18199.31	7976.66	3.35	0.074	1.21
-5	7	13	13381.12	954.89	3.30	0.026	0.89
-3	5	12	2093.52	893.63	3.30	0.025	1.14
8	4	17	17490.11	11455.16	3.27	0.089	0.89
13	7	4	29277.87	34651.68	3.24	0.155	0.78
1	1	0	83259.99	70850.51	3.24	0.222	6.94
-13	5	5	3002.32	1545.45	3.23	0.033	0.89
-3	0	15	21690.13	26224.27	3.21	0.135	1.35
1	5	13	7726.35	5155.12	3.20	0.060	1.12
8	9	5	11954.84	14444.32	3.16	0.100	0.77
4	0	2	100669.52	86336.75	3.14	0.245	3.36
-3	1	3	351117.59	282389.16	3.14	0.443	3.59
-2	4	9	1361.00	142.16	3.12	0.010	1.48
6	0	4	59738.30	50866.58	3.12	0.188	2.14
17	4	5	10506.09	13251.05	3.10	0.096	0.76
0	2	6	576644.00	485640.50	3.09	0.581	2.61
6	0	6	202051.09	173688.97	3.09	0.347	1.93
-4	1	7	8780.97	3377.34	3.03	0.048	2.24
-3	6	18	13107.13	3919.52	3.01	0.052	0.86
2	0	0	93133.09	79183.21	3.01	0.234	7.19

Bond lengths and angles

K1 -	Distance	Angles
I2	3.4832 (0.0023)	
I8_\$8	3.5158 (0.0022)	138.17 (0.07)
I7	3.5257 (0.0023)	99.80 (0.06) 85.87 (0.05)
I4_\$16	3.6315 (0.0022)	81.55 (0.05) 138.79 (0.07) 99.41 (0.05)
I3_\$8	3.6680 (0.0023)	123.86 (0.06) 73.50 (0.04) 132.94 (0.07) 73.35 (0.04)
I1	3.7448 (0.0022)	75.14 (0.05) 72.40 (0.04) 135.64 (0.07) 122.54 (0.06) 77.69 (0.05)
I6_\$7	3.9800 (0.0023)	74.14 (0.04) 68.92 (0.04) 70.36 (0.04) 151.19 (0.07) 133.60 (0.06) 65.86 (0.04)
I4_\$3	3.9816 (0.0023)	149.74 (0.06) 69.96 (0.04) 66.18 (0.04) 75.01 (0.04) 134.00 (0.06) 120.96 (0.06)
K1 -	I2	I8_\$8
I7	I4_\$16	I3_\$8
I1	I6_\$7	I4_\$3

K2 -	Distance	Angles
I9_\$6	3.4788 (0.0022)	
I5_\$16	3.5058 (0.0021)	91.95 (0.05)
I7_\$14	3.5121 (0.0022)	91.39 (0.05) 136.73 (0.07)

I6	3.6055 (0.0024)	94.12 (0.06)	78.91 (0.05)	143.73 (0.06)					
I2	3.6303 (0.0021)	140.18 (0.06)	123.31 (0.06)	75.72 (0.04)	77.26 (0.05)				
I4_\$16	3.7015 (0.0024)	133.73 (0.07)	74.08 (0.04)	72.73 (0.05)	124.48 (0.06)	78.68 (0.05)			
I2_\$4	3.9196 (0.0022)	70.97 (0.04)	146.13 (0.07)	74.44 (0.04)	73.63 (0.04)	69.29 (0.04)	138.61 (0.06)		
I3_\$6	4.0917 (0.0024)	68.43 (0.04)	72.66 (0.04)	68.68 (0.04)	145.64 (0.06)	135.01 (0.06)	65.31 (0.04)	123.20 (0.05)	
K2 -		I9_\$6	I5_\$16	I7_\$14	I6	I2	I4_\$16	I2_\$4	
K3 -	Distance	Angles							
I9_\$19	3.4982 (0.0022)								
I3	3.5279 (0.0021)	141.44 (0.07)							
I8_\$14	3.5692 (0.0024)	84.15 (0.05)	100.13 (0.06)						
I1_\$2	3.6145 (0.0024)	136.81 (0.07)	81.22 (0.05)	96.27 (0.06)					
I6_\$18	3.7380 (0.0023)	75.60 (0.04)	121.92 (0.06)	133.21 (0.06)	73.06 (0.05)				
I5_\$17	3.7478 (0.0024)	75.04 (0.05)	77.67 (0.05)	139.80 (0.07)	122.43 (0.06)	74.28 (0.04)			
I5_\$9	3.9601 (0.0024)	70.85 (0.04)	74.11 (0.04)	72.19 (0.04)	150.09 (0.06)	134.90 (0.06)	68.63 (0.04)		
I1_\$9	4.0146 (0.0023)	68.32 (0.04)	148.29 (0.07)	66.49 (0.04)	72.38 (0.04)	66.87 (0.04)	131.57 (0.06)	123.55 (0.06)	
K3 -		I9_\$19	I3	I8_\$14	I1_\$2	I6_\$18	I5_\$17	I5_\$9	
Bi1 -	Distance	Angles							
I4_\$13	2.9449 (0.0006)								
I8	2.9500 (0.0007)	94.12 (0.02)							
I3	2.9547 (0.0006)	91.73 (0.02)	93.47 (0.02)						
I9	3.2143 (0.0007)	94.08 (0.02)	171.64 (0.02)	87.93 (0.02)					
I5_\$13	3.2303 (0.0006)	89.29 (0.02)	91.91 (0.02)	174.43 (0.02)	86.54 (0.02)				
I5_\$17	3.2529 (0.0007)	173.42 (0.02)	87.39 (0.02)	94.57 (0.02)	84.28 (0.02)	84.26 (0.01)			
Bi1 -		I4_\$13	I8	I3	I9	I5_\$13			
Bi2 -	Distance	Angles							
I6_\$7	2.9368 (0.0006)								
I1_\$5	2.9384 (0.0007)	93.45 (0.02)							
I7	2.9447 (0.0007)	95.12 (0.02)	93.68 (0.02)						
I9_\$20	3.2225 (0.0007)	92.11 (0.02)	86.86 (0.02)	172.71 (0.02)					
I2_\$7	3.2656 (0.0007)	93.34 (0.02)	170.07 (0.02)	92.92 (0.02)	85.66 (0.02)				
I2_\$5	3.2712 (0.0006)	173.74 (0.02)	90.39 (0.02)	89.56 (0.02)	83.16 (0.02)	82.24 (0.01)			
Bi2 -		I6_\$7	I1_\$5	I7	I9_\$20	I2_\$7			
I1 -	Distance	Angles							
Bi2_\$14	2.9384 (0.0007)								
K3_\$8	3.6145 (0.0024)	118.62 (0.04)							
K1	3.7448 (0.0022)	89.50 (0.04)	96.18 (0.05)						
K3_\$9	4.0146 (0.0023)	79.58 (0.04)	107.62 (0.04)	156.20 (0.05)					
I1 -		Bi2_\$14	K3_\$8	K1					
I2 -	Distance	Angles							
Bi2_\$4	3.2656 (0.0007)								
Bi2_\$14	3.2712 (0.0006)	141.52 (0.02)							
K1	3.4832 (0.0023)	129.16 (0.04)	89.08 (0.04)						
K2	3.6303 (0.0021)	87.44 (0.04)	81.71 (0.04)	98.67 (0.06)					
K2_\$7	3.9196 (0.0022)	77.43 (0.03)	96.53 (0.03)	107.92 (0.05)	153.34 (0.03)				
I2 -		Bi2_\$4	Bi2_\$14	K1	K2				
I3 -	Distance	Angles							
Bi1	2.9547 (0.0006)								
K3	3.5279 (0.0022)	92.10 (0.04)							
K1_\$2	3.6680 (0.0024)	82.10 (0.04)	99.12 (0.05)						
K2_\$6	4.0917 (0.0024)	97.07 (0.04)	104.97 (0.05)	155.91 (0.05)					
I3 -		Bi1	K3	K1_\$2					
I4 -	Distance	Angles							
Bi1_\$13	2.9449 (0.0006)								
K1_\$1	3.6315 (0.0023)	121.64 (0.04)							
K2_\$1	3.7015 (0.0024)	92.56 (0.04)	94.77 (0.05)						
K1_\$3	3.9816 (0.0023)	76.89 (0.03)	104.99 (0.04)	160.23 (0.05)					
I4 -		Bi1_\$13	K1_\$1	K2_\$1					
I5 -	Distance	Angles							
Bi1_\$13	3.2303 (0.0006)								
Bi1_\$12	3.2530 (0.0007)	140.90 (0.02)							
K2_\$1	3.5058 (0.0021)	91.57 (0.04)	127.34 (0.04)						
K3_\$12	3.7478 (0.0024)	85.79 (0.04)	83.67 (0.04)	100.34 (0.05)					
K3_\$9	3.9601 (0.0024)	89.70 (0.04)	82.06 (0.03)	108.20 (0.05)	151.22 (0.04)				
I5 -		Bi1_\$13	Bi1_\$12	K2_\$1	K3_\$12				
I6 -	Distance	Angles							
Bi2_\$4	2.9368 (0.0006)								
K2	3.6055 (0.0024)	93.13 (0.04)							
K3_\$11	3.7380 (0.0023)	84.48 (0.04)	98.71 (0.05)						
K1_\$4	3.9800 (0.0023)	91.15 (0.04)	104.24 (0.05)	156.84 (0.05)					
I6 -		Bi2_\$4	K2	K3_\$11					
I7 -	Distance	Angles							
Bi2	2.9447 (0.0007)								
K2_\$5	3.5121 (0.0022)	88.48 (0.04)							
K1	3.5257 (0.0023)	100.64 (0.04)	121.73 (0.05)						
I7 -		Bi2	K2_\$5						
I8 -	Distance	Angles							
Bi1	2.9500 (0.0007)								
K1_\$2	3.5158 (0.0023)	84.86 (0.04)							
K3_\$5	3.5692 (0.0024)	102.46 (0.04)	123.20 (0.05)						
I8 -		Bi1	K1_\$2						
I9 -	Distance	Angles							
Bi1	3.2143 (0.0007)								
Bi2_\$15	3.2225 (0.0007)	141.10 (0.02)							
K2_\$6	3.4788 (0.0022)	105.60 (0.04)	106.83 (0.04)						
K3_\$10	3.4982 (0.0022)	90.34 (0.04)	84.56 (0.04)	130.67 (0.05)					
I9 -		Bi1	Bi2_\$15	K2_\$6					

FMAP and GRID set by program

FMAP 2 3 25  
 GRID -1.136 -2 -2 1.136 2 2

R1 = 0.0475 for 5660 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

Highest peak 3.55 at 0.3604 0.0886 0.1176 [ 1.06 Å from BI2 ]  
 Deepest hole -1.89 at 0.0231 0.9228 0.0142 [ 2.44 Å from I4 ]

Mean = -0.01, Rms deviation from mean = 0.66 e/Å<sup>3</sup>, Highest memory used = 3965 / 24119

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)							
Q1	1	0.3604	0.0886	0.1176	1.00000	0.05	3.55	1.06 BI2	2.12 I6	2.70 I1	2.95 I7			
Q2	1	0.1411	0.4111	0.8839	1.00000	0.05	3.09	1.14 BI1	1.92 I4	2.83 I8	3.22 I3			
Q3	1	0.1377	0.5619	0.8787	1.00000	0.05	3.04	1.01 BI1	2.11 I3	2.67 I4	3.18 I8			
Q4	1	0.3632	-0.0643	0.1217	1.00000	0.05	2.65	1.03 BI2	1.92 I1	3.22 I9	3.22 I6			
Q5	1	0.1364	0.0236	0.1188	1.00000	0.05	2.29	1.02 I7	2.58 K2	2.92 BI2	3.60 I2			
Q6	1	0.2999	-0.0731	0.1959	1.00000	0.05	2.22	1.22 BI2	2.22 I2	2.83 I2	3.16 I9			
Q7	1	0.3003	0.0991	0.1942	1.00000	0.05	2.12	1.18 BI2	2.14 I2	2.99 I7	3.08 I6			
Q8	1	0.1995	0.4068	0.8056	1.00000	0.05	2.07	1.17 BI1	2.19 I5	2.92 I5	3.07 I8			
Q9	1	0.2985	0.4693	0.9561	1.00000	0.05	2.03	0.98 I8	2.60 K1	2.95 BI1	3.64 I3			
Q10	1	0.1142	0.9298	0.1443	1.00000	0.05	2.03	1.93 K2	1.98 I7	2.95 I2	3.11 I4			
Q11	1	0.0555	0.4348	0.6899	1.00000	0.05	2.02	1.94 I9	2.04 K3	3.03 I6	3.11 I5			
Q12	1	0.1996	0.5004	0.8763	1.00000	0.05	1.97	0.81 BI1	2.26 I8	2.75 I3	3.00 I4			
Q13	1	0.2791	0.5678	0.9755	1.00000	0.05	1.95	1.88 I8	2.07 K1	3.03 I3	3.03 I1			
Q14	1	-0.0399	0.4774	0.8052	1.00000	0.05	1.90	1.95 I9	2.92 I4	3.06 BI1	3.06 I2			
Q15	1	0.0800	1.0613	0.2988	1.00000	0.05	1.85	1.93 K2	2.58 I6	2.84 I2	2.93 I9			
Q16	1	0.9359	0.6359	0.1154	1.00000	0.05	1.82	0.98 I4	2.03 BI1	3.63 K2	3.68 I5			
Q17	1	0.1037	0.4783	0.0410	1.00000	0.05	1.82	1.43 K1	2.76 I4	2.98 I4	3.21 I7			
Q18	1	0.2942	0.5104	0.1478	1.00000	0.05	1.81	2.08 I2	2.36 K1	2.60 I6	3.61 I1			
Q19	1	0.1988	0.5675	0.8074	1.00000	0.05	1.80	1.06 BI1	2.24 I5	3.02 I9	3.13 I3			
Q20	1	0.3677	0.4924	0.8750	1.00000	0.05	1.80	1.42 I8	2.93 BI1	3.08 I5	3.22 I6			
Q21	1	0.0333	0.5139	0.7063	1.00000	0.05	1.78	1.16 I9	2.53 K3	3.02 BI2	3.38 BI1			
Q22	1	0.3218	0.0328	0.0779	1.00000	0.05	1.78	1.61 BI2	2.21 I1	2.40 I7	2.90 I6			
Q23	1	0.3021	0.0143	0.1225	1.00000	0.05	1.78	0.80 BI2	2.28 I7	2.70 I1	3.08 I6			
Q24	1	0.4603	0.9647	-0.0226	1.00000	0.05	1.77	2.07 I1	2.36 K3	2.67 I1	3.42 I6			
Q25	1	1.0361	0.5503	0.0221	1.00000	0.05	1.74	1.96 I4	2.39 K1	2.86 I4	3.36 I3			
Q26	1	0.4806	0.5805	0.0718	1.00000	0.05	1.74	2.20 I1	2.39 I6	2.72 I8	3.93 I8			
Q27	1	0.0524	1.0298	0.2810	1.00000	0.05	1.74	1.43 K2	2.67 I6	2.93 I9	3.28 I2			
Q28	1	0.2187	-0.0200	0.0347	1.00000	0.05	1.72	1.66 I7	2.96 BI2	2.99 I1	3.01 I3			
Q29	1	0.4104	0.9754	0.9578	1.00000	0.05	1.71	1.65 K3	2.27 I1	3.13 I1	3.59 I8			
Q30	1	0.7083	0.8689	0.2764	1.00000	0.05	1.70	1.66 I5	1.88 BI1	2.91 I9	3.44 I3			

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

15	27	0.59	11	21	0.79	24	29	0.81	19	30	0.83	9	13	0.93	5	10	0.97	22	23	0.99
3	12	1.02	1	23	1.03	1	22	1.07	4	23	1.08	2	12	1.12	2	16	1.17	17	25	1.18
2	3	1.20	1	4	1.22	8	19	1.27	4	22	1.32	6	7	1.37	12	19	1.53	24	24	1.55
25	25	1.57	7	23	1.64	8	12	1.65	6	23	1.68	22	28	1.75	3	19	1.76	4	6	1.83
1	7	1.84	2	8	1.86	8	30	1.89	3	16	1.90	9	20	2.00	15	18	2.12	9	12	2.16
23	28	2.16	3	8	2.17	5	28	2.18	2	19	2.21	4	7	2.21	12	16	2.24	1	6	2.27
24	29	2.30	12	30	2.33	14	16	2.36	14	21	2.37	17	25	2.37	12	13	2.38	5	23	2.38
12	20	2.42	3	30	2.46	20	26	2.48	7	22	2.51	16	25	2.56	13	20	2.56	18	27	2.61
8	16	2.62	6	22	2.62	2	9	2.71	4	28	2.72	1	28	2.75	3	13	2.80	10	28	2.81
19	20	2.82	11	14	2.83	5	22	2.84	6	10	2.84	10	23	2.84	5	7	2.84	8	20	2.85
3	9	2.86	15	26	2.87	22	29	2.89	5	6	2.89	2	13	2.97	4	21	2.98	22	24	3.00

6.8 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright (C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL (NH4)3BI2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.63250 8.16360 20.95800 90.00000 90.99600 90.00000
ZERR 4 0.00120 0.00040 0.00140 0.00000 0.00900 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC N I BI H
UNIT 12 36 8 48

```

V = 2503.14 F(000) = 2704.0 Mu = 25.13 mm<sup>-1</sup> Cell Wt = 6456.74 Rho = 4.283

```

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 10
BOND
CONF
CONN 10 3.0 N1 N2 N3
ACTA
FVAR 0.09028
WGHT 0.03620 0.00000
N1 1 0.191523 0.525589 0.059437 11.000000 0.075820 0.085380 =
0.061780 -0.009380 0.002950 -0.001830
N2 1 0.031984 0.971117 0.220911 11.000000 0.063610 0.075140 =
0.072190 -0.001220 0.009530 0.002570
N3 1 0.353213 0.970638 0.890064 11.000000 0.077950 0.091600 =
0.067410 0.003590 0.015880 0.000780
BI1 3 0.166968 0.494021 0.844140 11.000000 0.036640 0.040510 =
0.035430 -0.001080 0.000500 -0.001670
BI2 3 0.335977 0.010802 0.154226 11.000000 0.038470 0.040400 =
0.034080 -0.000400 -0.000290 -0.002140
I1 2 0.412411 0.806530 0.052873 11.000000 0.064320 0.054010 =
0.046570 -0.009840 0.008170 0.005420
I2 2 0.239569 0.687392 0.216323 11.000000 0.061550 0.045780 =
0.046900 0.008490 0.008840 -0.008030
I3 2 0.125970 0.797405 0.915250 11.000000 0.061230 0.045410 =
0.057370 -0.012530 0.006760 0.003760
I4 2 0.957156 0.702746 0.077507 11.000000 0.053830 0.055200 =
0.053350 0.007650 0.011400 -0.009170
I5 2 0.803306 0.824053 0.245401 11.000000 0.051140 0.050640 =
0.059190 -0.015420 0.011940 0.003680
I6 2 0.070233 0.810258 0.387031 11.000000 0.061310 0.045530 =
0.057280 -0.007880 0.005110 0.011570
I7 2 0.166295 0.077517 0.080699 11.000000 0.048450 0.075920 =
0.062000 0.010390 -0.020090 -0.002920
I8 2 0.330752 0.418556 0.922666 11.000000 0.044980 0.076180 =
0.057450 -0.003100 -0.015070 0.006830
I9 2 0.006943 0.596136 0.744112 11.000000 0.052250 0.078410 =
0.067890 -0.015240 -0.027830 0.011790
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>BI<sub>2</sub>I<sub>9</sub> IN P2(1)/N

```

N 0.700
I 1.330
BI 1.600
H 0.320

```

```

N1 - I2 I8 I5 I7 I4 I25 I3 I5 I1 I4 I7 I6 I11 Bi1 I15 I7 I3
N2 - I5 I25 I9 I10 I7 I3 I6 I2 I4 I25 I2 I8 I3 I10 Bi2 I3 I9 I9
N3 - I9 I23 I3 I8 I3 I1 I4 I6 I12 I5 I26 I5 I17 I1 I17 I8 Bi2 I16
Bi1 - I4 I16 I8 I3 I9 I5 I16 I5 I26 N1 I4 N3 N3 I19 N2 I9
Bi2 - I1 I1 I6 I11 I7 I9 I27 I2 I1 I2 I11 N3 I16 N2 I1 N1 I1 N2 I11 N1
I1 - Bi2 I3 N3 I15 N1 N3 I17
I2 - Bi2 I3 Bi2 I8 N1 N2 N2 I11
I3 - Bi1 N3 N1 I4 N2 I10
I4 - Bi1 I16 N1 I2 N2 I2 N1 I7
I5 - Bi1 I16 Bi1 I21 N2 I2 N3 I21 N3 I17
I6 - Bi2 I8 N2 N3 I20 N1 I8
I7 - Bi2 N2 I1 N1 N1 I1
I8 - Bi1 N1 I4 N3 I1 N3
I9 - Bi1 Bi2 I24 N3 I19 N2 I10 N2 I9

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x, y-1, z
$2 x+1, y, z
$3 x, y+1, z
$4 x, y, z+1
$5 x, y+1, z+1
$6 -x, -y+1, -z
$7 -x+1, -y+1, -z
$8 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$9 -x, -y+1, -z+1
$10 -x, -y+2, -z+1
$11 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$13 x+1/2, -y+5/2, z+1/2
$14 x, y-1, z-1
$15 x, y, z-1
$16 -x+1, -y+1, -z+1
$17 -x+1, -y+2, -z+1
$18 -x+1, -y+2, -z+2
$19 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$20 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$21 x+1/2, -y+3/2, z-1/2

```

\$22 x-1/2, -y+5/2, z-1/2  
 \$23 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2  
 \$24 x-1/2, -y+1/2, z+1/2  
 \$25 x-1, y, z  
 \$26 x-1/2, -y+3/2, z+1/2  
 \$27 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

21266 Reflections read, of which 567 rejected

-19 =< h =< 19, -10 =< k =< 10, -26 =< l =< 27, Max. 2-theta = 55.79

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
3	3	0	4145.06	11.17	4	75.48
9	5	0	893.45	5.50	4	31.92
-8	4	1	2078.76	7.63	4	58.95
-4	1	2	2715.75	12.32	5	74.84
-4	8	2	799.14	6.04	3	35.03
-2	1	4	2823.29	11.66	6	127.99
0	1	6	2428.50	11.52	6	80.57
2	2	8	5125.83	16.53	3	109.03
-7	3	8	2855.06	10.14	3	59.92
-1	5	8	3831.20	9.29	4	55.20
-2	1	10	2158.15	9.65	5	65.48
-10	4	12	310.92	5.44	2	27.77
-3	7	12	470.21	8.16	2	48.01
1	0	13	1946.47	28.87	2	144.90

14 Inconsistent equivalents

5397 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0489 R(sigma) = 0.0538 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 6465 / 54816

\*\* Cell contents from UNIT instruction and atom list do not agree \*\*

Unit-cell contents from UNIT instruction and atom list resp.

	N	I	BI	H
12.00	12.00	36.00	8.00	48.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 1 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0362 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	-0.041	OSF

Mean shift/esd = 0.004 Maximum = -0.041 for OSF

Max. shift = 0.000 A for N1 Max. dU = 0.000 for I5

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0726 before cycle 2 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0362 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	-0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.001 Maximum = -0.007 for U13 Bi1

Max. shift = 0.000 A for N2 Max. dU = 0.000 for I5

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 3 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0362 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	-0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for OSF  
 Max. shift = 0.000 A for N3 Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 4 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0362 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z I8

Max. shift = 0.000 A for N3 Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 5 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 5 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0362 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for OSF

Max. shift = 0.000 A for I8 Max. dU = 0.000 for N2

Least-squares cycle 6 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 6 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0362 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for y I2

Max. shift = 0.000 A for N1 Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 7 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 7 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0362 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for z I8

Max. shift = 0.000 A for I8 Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 8 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 8 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0362 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09028	0.00010	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for y I2

Max. shift = 0.000 A for N2 Max. dU = 0.000 for N2

Least-squares cycle 9 Maximum vector length = 511 Memory required = 6760 / 161171

wR2 = 0.0725 before cycle 9 for 5397 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.767; Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0362 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

```

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.09028      0.00010      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for z I8
Max. shift = 0.000 A for I8      Max. dU = 0.000 for N2

Least-squares cycle 10      Maximum vector length = 511      Memory required = 6760 / 161171
wR2 = 0.0725 before cycle 10 for 5397 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.767;      Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0362 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

```

```

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.09028      0.00010      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for OSF
Max. shift = 0.000 A for N2      Max. dU = 0.000 for N3

```

Largest correlation matrix elements

-0.517 U33 Bi2 / U33 Bi1

(NH4)3BI2I9 IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
N1	0.19152	0.52559	0.05944	1.00000	0.07582	0.08538	0.06178	-0.00938	0.00295	-0.00183	0.07431
0.02386	0.00096	0.00143	0.00065	0.00000	0.00861	0.00737	0.00852	0.00617	0.00735	0.00627	0.00349
N2	0.03198	0.97112	0.22091	1.00000	0.06360	0.07514	0.07219	-0.00122	0.00953	0.00257	0.07021
0.02362	0.00086	0.00129	0.00065	0.00000	0.00780	0.00648	0.00881	0.00592	0.00704	0.00558	0.00338
N3	0.35321	0.97064	0.89006	1.00000	0.07795	0.09160	0.06741	0.00359	0.01587	0.00078	0.07882
0.02585	0.00096	0.00149	0.00068	0.00000	0.00926	0.00790	0.00894	0.00665	0.00776	0.00659	0.00382
Bi1	0.16697	0.49402	0.84414	1.00000	0.03664	0.04051	0.03543	-0.00108	0.00050	-0.00167	0.03753
0.00078	0.00003	0.00005	0.00002	0.00000	0.00020	0.00017	0.00027	0.00018	0.00018	0.00016	0.00011
Bi2	0.33598	0.01080	0.15423	1.00000	0.03847	0.04040	0.03408	-0.00040	-0.00029	-0.00214	0.03766
0.00078	0.00003	0.00004	0.00002	0.00000	0.00021	0.00018	0.00027	0.00019	0.00019	0.00016	0.00011
I1	0.41241	0.80653	0.05287	1.00000	0.06432	0.05401	0.04657	-0.00984	0.00817	0.00542	0.05488
0.00161	0.00006	0.00008	0.00004	0.00000	0.00056	0.00040	0.00053	0.00033	0.00045	0.00035	0.00022
I2	0.23957	0.68739	0.21632	1.00000	0.06155	0.04578	0.04690	0.00849	0.00884	-0.00803	0.05132
0.00153	0.00006	0.00008	0.00004	0.00000	0.00053	0.00035	0.00049	0.00031	0.00042	0.00033	0.00021
I3	0.12597	0.79740	0.91525	1.00000	0.06123	0.04541	0.05737	-0.01253	0.00676	0.00376	0.05460
0.00157	0.00006	0.00008	0.00004	0.00000	0.00054	0.00036	0.00057	0.00032	0.00045	0.00033	0.00022
I4	0.95716	0.70275	0.07751	1.00000	0.05383	0.05520	0.05335	0.00765	0.01140	-0.00917	0.05400
0.00162	0.00006	0.00009	0.00004	0.00000	0.00050	0.00039	0.00056	0.00034	0.00044	0.00034	0.00022
I5	0.80331	0.82405	0.24540	1.00000	0.05114	0.05064	0.05919	-0.01542	0.01194	0.00368	0.05353
0.00155	0.00006	0.00008	0.00004	0.00000	0.00048	0.00036	0.00056	0.00034	0.00043	0.00032	0.00022
I6	0.07023	0.81026	0.38703	1.00000	0.06131	0.04553	0.05728	-0.00788	0.00511	0.01157	0.05466
0.00161	0.00006	0.00008	0.00005	0.00000	0.00054	0.00035	0.00057	0.00032	0.00045	0.00033	0.00022
I7	0.16630	0.07752	0.08070	1.00000	0.04845	0.07592	0.06200	0.01039	-0.02009	-0.00292	0.06237
0.00172	0.00006	0.00012	0.00005	0.00000	0.00057	0.00057	0.00076	0.00040	0.00053	0.00037	0.00028
I8	0.33075	0.41856	0.92267	1.00000	0.04498	0.07618	0.05745	-0.00310	-0.01507	0.00683	0.05972
0.00168	0.00006	0.00011	0.00005	0.00000	0.00055	0.00056	0.00070	0.00040	0.00050	0.00036	0.00026
I9	0.00694	0.59614	0.74411	1.00000	0.05225	0.07841	0.06789	-0.01524	-0.02783	0.01179	0.06652
0.00179	0.00007	0.00010	0.00006	0.00000	0.00056	0.00047	0.00070	0.00050	0.00051	0.00045	0.00026

Final Structure Factor Calculation for (NH4)3BI2I9 IN P2(1)/N

```

Total number of l.s. parameters = 127      Maximum vector length = 511      Memory required = 6633 / 22995
wR2 = 0.0725 before cycle 11 for 5397 data and 0 / 127 parameters
GooF = S = 0.767;      Restrained GooF = 0.767 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0362 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
R1 = 0.0318 for 2717 Fo > 4sig(Fo) and 0.0766 for all 5397 data
wR2 = 0.0725, GooF = S = 0.767, Restrained GooF = 0.767 for all data
Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

```

Principal mean square atomic displacements U

0.0890	0.0755	0.0584	N1
0.0772	0.0756	0.0579	N2
0.0932	0.0866	0.0567	N3
0.0413	0.0363	0.0350	Bi1
0.0418	0.0374	0.0338	Bi2

0.0672	0.0608	0.0367	I1
0.0659	0.0548	0.0332	I2
0.0670	0.0610	0.0358	I3
0.0644	0.0620	0.0356	I4
0.0730	0.0545	0.0332	I5
0.0674	0.0609	0.0356	I6
0.0872	0.0668	0.0331	I7
0.0801	0.0650	0.0340	I8
0.1048	0.0641	0.0306	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement       $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.006	0.011	0.016	0.023	0.032	0.043	0.063	0.093	0.153	1.000
Number in group	595.	568.	482.	561.	547.	486.	554.	532.	530.	542.	
Goof	0.511	0.512	0.532	0.569	0.577	0.592	0.720	0.853	1.025	1.338	
K	2.014	1.052	1.062	1.104	1.030	1.028	1.020	1.024	1.007	1.014	
Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.91	0.97	1.04	1.15	1.31	1.64	inf
Number in group	558.	521.	549.	539.	535.	534.	545.	539.	535.	542.	
Goof	0.570	0.639	0.724	0.701	0.746	0.672	0.717	0.755	0.722	1.233	
K	1.025	1.046	1.051	1.033	1.046	0.990	0.979	0.969	0.976	1.049	
R1	0.207	0.184	0.144	0.116	0.102	0.058	0.063	0.047	0.032	0.040	

Recommended weighting scheme: Wght      0.0362      0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default Wght 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
-2	0	4	84482.61	62139.55	9.15	0.235	4.29
-2	0	2	202062.58	151786.50	7.57	0.367	6.05
4	1	1	94118.00	74422.74	7.39	0.257	3.29
1	1	2	161275.14	132678.45	6.95	0.343	5.87
1	1	0	95239.61	78919.59	6.31	0.264	7.13
-4	1	5	27048.10	21686.62	6.23	0.139	2.63
-2	0	8	168771.81	142300.06	6.04	0.355	2.48
-5	1	4	137953.11	117212.63	5.88	0.322	2.45
-3	1	3	209970.80	182158.61	5.02	0.402	3.61
0	2	0	11515.37	7682.85	4.88	0.082	4.08
2	2	2	190889.61	165869.27	4.75	0.383	3.37
0	2	2	54543.38	47533.67	4.73	0.205	3.80
-3	1	9	19587.91	15578.00	4.69	0.117	2.05
-2	1	7	21422.95	17947.70	4.46	0.126	2.64
-5	1	2	129107.87	113251.17	4.45	0.317	2.67
-4	1	2	333231.06	285226.00	4.44	0.502	3.20
-11	1	10	65442.68	74632.95	4.34	0.257	1.12
3	1	0	8166.28	5044.72	4.28	0.067	4.19
-10	0	22	23487.82	20174.65	4.21	0.134	0.80
5	1	2	696376.75	613542.25	4.13	0.737	2.65
5	3	12	84856.62	96263.01	3.98	0.292	1.31
-3	6	9	3905.57	5610.31	3.97	0.070	1.14
-3	0	9	30991.18	26852.03	3.96	0.154	2.12
-5	1	1	61196.29	54322.71	3.92	0.219	2.74
1	0	7	162010.22	139950.20	3.87	0.352	2.92
6	1	0	46467.71	41146.70	3.85	0.191	2.34
-3	1	4	235178.86	209960.69	3.85	0.431	3.29
3	1	2	53372.16	47147.89	3.81	0.204	3.87
-3	2	3	15211.21	13247.17	3.80	0.108	2.87
1	1	4	6297.43	3155.33	3.79	0.053	4.20
-9	8	3	24238.76	21435.11	3.78	0.138	0.86
-7	3	3	1520.78	137.67	3.76	0.011	1.62
0	2	3	269988.16	242423.63	3.74	0.463	3.52
5	9	5	11647.10	9910.42	3.67	0.094	0.85
5	1	5	236743.53	213521.25	3.59	0.435	2.28
-5	0	1	171911.25	149827.11	3.58	0.364	2.90
-10	0	8	177303.64	196460.00	3.57	0.417	1.29
3	3	1	11835.73	10070.30	3.57	0.094	2.36
0	0	4	175777.80	151480.95	3.57	0.366	5.24
-5	1	7	12368.52	10046.37	3.50	0.094	2.04
-8	6	16	10713.19	8554.32	3.49	0.087	0.84
-3	1	2	42264.35	37897.08	3.45	0.183	3.91
-2	0	10	31713.86	27032.25	3.43	0.155	2.02
-6	4	15	27019.24	23474.67	3.41	0.144	1.05
5	1	0	42400.06	37883.64	3.39	0.183	2.75
-11	7	4	20074.24	23342.60	3.38	0.144	0.87
-12	4	9	31863.56	27702.17	3.35	0.157	0.96
6	1	3	44317.24	39858.46	3.34	0.188	2.20
1	6	7	7346.37	8481.10	3.32	0.087	1.23
-4	6	11	13467.97	11515.55	3.31	0.101	1.06

## Bond lengths and angles

N1 -		Distance	Angles	
I2	3.6014	(0.0136)		
I8_\$15	3.6515	(0.0122)	134.57	(0.42)
I7	3.7041	(0.0119)	105.70	(0.34) 85.20 (0.25)
I4_\$25	3.7471	(0.0135)	86.02	(0.25) 134.09 (0.43) 106.00 (0.32)
I3_\$15	3.8568	(0.0141)	123.11	(0.31) 69.95 (0.23) 129.68 (0.38) 68.99 (0.25)
I1	3.9675	(0.0130)	70.94	(0.24) 69.22 (0.22) 131.14 (0.38) 121.87 (0.30) 80.32 (0.23)
I4_\$7	4.0284	(0.0141)	156.15	(0.37) 68.39 (0.22) 64.85 (0.20) 76.51 (0.27) 65.43 (0.23) 132.30 (0.33)
I6_\$11	4.0455	(0.0145)	75.67	(0.28) 67.91 (0.22) 67.96 (0.22) 157.74 (0.38) 131.97 (0.33) 64.04 (0.22) 116.66 (0.28)
Bi1_\$15	4.5276	(0.0138)	160.33	(0.34) 40.51 (0.14) 93.29 (0.26) 93.77 (0.31) 40.32 (0.14) 92.80 (0.24) 39.75 (0.13)
I7_\$3	4.5433	(0.0118)	64.00	(0.18) 111.20 (0.29) 163.56 (0.34) 62.05 (0.18) 59.12 (0.17) 59.85 (0.16) 119.01 (0.34)
	N1 -		I2	I8_\$15
				I7
				I4_\$25
				I3_\$15
				I1
				I4_\$7
N2 -		Distance	Angles	
I5_\$25	3.6002	(0.0120)		
I9_\$10	3.6547	(0.0106)	98.35	(0.27)
I7_\$3	3.6678	(0.0116)	134.87	(0.43) 91.11 (0.24)
I6	3.7538	(0.0136)	82.82	(0.24) 99.98 (0.31) 138.81 (0.38)
I2	3.8224	(0.0117)	122.85	(0.29) 135.85 (0.37) 71.71 (0.20) 72.88 (0.24)
I4_\$25	3.8623	(0.0134)	70.74	(0.24) 131.40 (0.38) 70.09 (0.23) 123.98 (0.28) 81.45 (0.22)
I2_\$8	3.9836	(0.0134)	151.33	(0.38) 68.79 (0.21) 72.62 (0.21) 74.81 (0.27) 67.31 (0.22) 137.16 (0.30)
I3_\$10	4.1021	(0.0139)	74.87	(0.25) 66.82 (0.20) 68.71 (0.22) 151.58 (0.32) 134.43 (0.33) 64.61 (0.23) 119.01 (0.26)
Bi2_\$3	4.6969	(0.0116)	162.33	(0.31) 98.32 (0.24) 38.91 (0.11) 99.99 (0.29) 43.71 (0.12) 93.71 (0.23) 43.45 (0.12)
I9_\$9	4.7245	(0.0106)	62.36	(0.16) 153.73 (0.31) 115.10 (0.26) 61.94 (0.16) 60.52 (0.15) 62.06 (0.16) 119.07 (0.30)
	N2 -		I5_\$25	I9_\$10
				I7_\$3
				I6
				I2
				I4_\$25
				I2_\$8
N3 -		Distance	Angles	
I9_\$23	3.6530	(0.0121)		
I3	3.6601	(0.0132)	137.89	(0.46)
I8_\$3	3.7355	(0.0124)	85.33	(0.25) 105.59 (0.31)
I1_\$4	3.7530	(0.0147)	132.57	(0.42) 85.81 (0.26) 101.70 (0.34)
I6_\$12	3.9184	(0.0134)	71.74	(0.22) 120.98 (0.32) 130.52 (0.39) 68.38 (0.25)
I5_\$26	3.9289	(0.0142)	71.14	(0.24) 73.59 (0.26) 136.45 (0.41) 121.32 (0.32) 76.64 (0.22)
I5_\$17	3.9861	(0.0153)	69.90	(0.24) 75.70 (0.28) 70.57 (0.23) 156.68 (0.36) 133.65 (0.35) 67.11 (0.25)
I1_\$17	4.0445	(0.0146)	67.54	(0.21) 154.02 (0.40) 65.32 (0.22) 73.18 (0.28) 65.47 (0.23) 130.46 (0.32) 119.68 (0.30)
I8	4.5712	(0.0122)	115.74	(0.29) 61.94 (0.18) 158.60 (0.34) 61.85 (0.18) 59.06 (0.17) 59.92 (0.17) 118.63 (0.34)
Bi2_\$16	4.6599	(0.0132)	43.60	(0.14) 158.99 (0.34) 95.39 (0.27) 88.97 (0.30) 38.90 (0.12) 92.01 (0.24) 113.27 (0.27)
	N3 -		I9_\$23	I3
				I8_\$3
				I1_\$4
				I6_\$12
				I5_\$26
				I5_\$17
Bi1 -		Distance	Angles	
I4_\$16	2.9461	(0.0008)		
I8	2.9486	(0.0011)	94.47	(0.03)
I3	2.9574	(0.0008)	92.48	(0.03) 93.65 (0.03)
I9	3.2252	(0.0013)	93.19	(0.03) 172.16 (0.03) 87.69 (0.03)
I5_\$16	3.2375	(0.0008)	88.63	(0.02) 92.28 (0.03) 173.85 (0.03) 86.21 (0.03)
I5_\$26	3.2575	(0.0008)	173.21	(0.03) 87.08 (0.03) 94.02 (0.02) 85.12 (0.03) 84.69 (0.01)
N1_\$4	4.5276	(0.0138)	60.96	(0.16) 53.56 (0.18) 57.55 (0.15) 132.63 (0.18) 127.89 (0.15) 124.63 (0.17)
N3	4.8375	(0.0135)	132.71	(0.15) 66.88 (0.18) 49.05 (0.15) 108.76 (0.18) 132.81 (0.15) 53.88 (0.15) 73.81 (0.22)
N3_\$19	4.9159	(0.0144)	120.56	(0.16) 125.68 (0.16) 121.77 (0.15) 47.99 (0.16) 52.87 (0.14) 53.86 (0.16) 178.48 (0.24)
N2_\$9	4.9613	(0.0124)	51.05	(0.14) 117.44 (0.15) 131.01 (0.13) 66.63 (0.16) 46.45 (0.13) 122.50 (0.14) 110.70 (0.22)
	Bi1 -		I4_\$16	I8
				I3
				I9
				I5_\$16
				I5_\$26
				N1_\$4
Bi2 -		Distance	Angles	
I1_\$1	2.9371	(0.0008)		
I6_\$11	2.9408	(0.0008)	94.23	(0.03)
I7	2.9501	(0.0011)	93.13	(0.03) 94.92 (0.03)
I9_\$27	3.2257	(0.0012)	88.14	(0.03) 92.04 (0.03) 172.81 (0.03)
I2_\$1	3.2739	(0.0008)	90.10	(0.02) 173.60 (0.03) 89.54 (0.03) 83.38 (0.02)
I2_\$11	3.2810	(0.0009)	170.23	(0.03) 92.49 (0.02) 93.34 (0.03) 84.55 (0.03) 82.64 (0.01)
N3_\$16	4.6599	(0.0132)	59.28	(0.17) 56.79 (0.15) 134.86 (0.18) 51.35 (0.18) 122.29 (0.16) 119.63 (0.18)
N2_\$1	4.6969	(0.0116)	123.40	(0.15) 126.44 (0.13) 51.34 (0.17) 122.44 (0.17) 53.79 (0.13) 56.62 (0.16) 173.79 (0.26)
N1_\$1	4.8947	(0.0126)	54.14	(0.15) 138.92 (0.16) 65.41 (0.17) 110.06 (0.17) 47.37 (0.15) 122.81 (0.14) 111.19 (0.22)
N2_\$11	4.9524	(0.0124)	131.53	(0.13) 49.07 (0.14) 116.94 (0.15) 66.75 (0.15) 124.66 (0.14) 50.48 (0.13) 72.99 (0.21)
N1	5.0921	(0.0134)	110.31	(0.14) 52.55 (0.15) 45.89 (0.16) 139.79 (0.16) 129.93 (0.15) 79.42 (0.14) 107.18 (0.21)
	Bi2 -		I1_\$1	I6_\$11
				I7
				I9_\$27
				I2_\$1
				I2_\$11
				N3_\$16
				N2_\$1
				N1_\$1
				N2_\$11
				N3_\$16
I1 -		Distance	Angles	
Bi2_\$3	2.9371	(0.0009)		
N3_\$15	3.7530	(0.0147)	111.72	(0.19)
N1	3.9675	(0.0130)	88.99	(0.17) 93.59 (0.29)
N3_\$17	4.0445	(0.0147)	82.09	(0.18) 106.82 (0.28) 159.53 (0.29)
	I1 -		Bi2_\$3	N3_\$15
				N1
I2 -		Distance	Angles	
Bi2_\$3	3.2739	(0.0008)		
Bi2_\$8	3.2810	(0.0009)	146.80	(0.03)
N1	3.6014	(0.0136)	90.66	(0.19) 122.04 (0.20)
N2	3.8224	(0.0117)	82.50	(0.16) 88.06 (0.18) 95.89 (0.29)
N2_\$11	3.9836	(0.0134)	97.11	(0.16) 79.92 (0.17) 106.76 (0.28) 157.35 (0.15)
	I2 -		Bi2_\$3	Bi2_\$8
				N1
				N2
I3 -		Distance	Angles	
Bi1	2.9574	(0.0008)		
N3	3.6601	(0.0133)	93.33	(0.20)
N1_\$4	3.8568	(0.0141)	82.13	(0.18) 96.96 (0.30)
N2_\$10	4.1021	(0.0139)	98.74	(0.16) 102.94 (0.28) 159.98 (0.27)
	I3 -		Bi1	N3
				N1_\$4
I4 -		Distance	Angles	
Bi1_\$16	2.9461	(0.0008)		
N1_\$2	3.7471	(0.0135)	114.84	(0.19)
N2_\$2	3.8623	(0.0135)	92.56	(0.17) 92.87 (0.27)
N1_\$7	4.0284	(0.0141)	79.30	(0.18) 103.49 (0.27) 163.57 (0.26)
	I4 -		Bi1_\$16	N1_\$2
				N2_\$2
I5 -		Distance	Angles	
Bi1_\$16	3.2375	(0.0008)		
Bi1_\$21	3.2575	(0.0008)	145.47	(0.03)
N2_\$2	3.6002	(0.0120)	92.88	(0.18) 121.30 (0.19)
N3_\$21	3.9289	(0.0142)	86.05	(0.18) 84.07 (0.18) 98.83 (0.29)
N3_\$17	3.9861	(0.0153)	90.33	(0.19) 84.84 (0.18) 106.39 (0.28) 154.67 (0.18)
	I5 -		Bi1_\$16	Bi1_\$21
				N2_\$2
				N3_\$21

```

I6 -      Distance      Angles
Bi2_$8   2.9408 (0.0008)
N2_      3.7538 (0.0136)   94.64 (0.16)
N3_$20   3.9184 (0.0135)   84.30 (0.18)  96.43 (0.28)
N1_$8    4.0455 (0.0146)   92.20 (0.17) 102.65 (0.26) 160.82 (0.29)
          I6 -      Bi2_$8      N2      N3_$20

I7 -      Distance      Angles
Bi2       2.9501 (0.0011)
N2_$1    3.6678 (0.0116)   89.75 (0.22)
N1        3.7041 (0.0119)   99.23 (0.23) 112.72 (0.25)
N1_$1    4.5433 (0.0118)   78.41 (0.19)  83.64 (0.23) 163.56 (0.34)
          I7 -      Bi2      N2_$1      N1

I8 -      Distance      Angles
Bi1       2.9486 (0.0011)
N1_$4    3.6515 (0.0122)   85.93 (0.24)
N3_$1    3.7355 (0.0124)   100.12 (0.25) 115.46 (0.27)
N3        4.5712 (0.0123)  76.73 (0.20)  85.64 (0.25) 158.60 (0.34)
          I8 -      Bi1      N1_$4      N3_$1

I9 -      Distance      Angles
Bi1       3.2252 (0.0013)
Bi2_$24  3.2257 (0.0012)   148.93 (0.03)
N3_$19   3.6530 (0.0121)   91.02 (0.25)  85.05 (0.25)
N2_$10   3.6547 (0.0107)   103.50 (0.23) 104.88 (0.23) 121.12 (0.27)
N2_$9    4.7245 (0.0107)   74.57 (0.18)  74.39 (0.18)  85.14 (0.24) 153.73 (0.31)
          I9 -      Bi1      Bi2_$24      N3_$19      N2_$10

```

FMAP and GRID set by program

```

FMAP  2  3  26
GRID  -1.087 -2 -2  1.087  2  2

```

R1 = 0.0736 for 5397 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```

Highest peak  1.16 at 0.3293 0.1239 0.1537 [ 0.93 A from BI2 ]
Deepest hole -0.72 at 0.7775 0.4126 0.2099 [ 1.60 A from BI1 ]

```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.21 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 6909 / 25213

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)							
Q1	1	0.3293	0.1239	0.1537	1.00000	0.05	1.16	0.93 BI2	2.29 I6	2.84 I7	2.97 I2			
Q2	1	0.1485	0.5962	0.8488	1.00000	0.05	1.15	0.88 BI1	2.18 I3	2.99 I9	3.23 I5			
Q3	1	0.3179	0.0132	0.1939	1.00000	0.05	1.11	0.88 BI2	2.51 I2	2.94 I2	3.07 I9			
Q4	1	0.1845	0.4945	0.8033	1.00000	0.05	1.10	0.90 BI1	2.60 I5	2.80 I5	2.98 I9			
Q5	1	0.3305	-0.0998	0.1586	1.00000	0.05	1.09	0.91 BI2	2.51 I2	2.65 I1	3.12 I9			
Q6	1	0.1753	0.7377	0.9267	1.00000	0.05	1.06	0.90 I3	2.64 BI1	3.28 N1	3.32 N3			
Q7	1	0.2124	0.5543	0.8545	1.00000	0.05	1.03	0.85 BI1	2.49 I8	2.69 I3	2.84 I5			
Q8	1	0.1976	0.5757	0.8466	1.00000	0.05	1.03	0.80 BI1	2.55 I3	2.77 I5	2.81 I8			
Q9	1	0.3457	0.0759	0.1167	1.00000	0.05	0.99	0.96 BI2	2.28 I6	2.72 I7	2.76 I1			
Q10	1	0.1713	0.3849	0.8428	1.00000	0.05	0.96	0.89 BI1	2.55 I5	2.63 I4	2.86 I8			
Q11	1	0.1628	0.1520	0.1052	1.00000	0.05	0.96	0.80 I7	2.95 BI2	3.23 N1	3.45 N2			
Q12	1	0.1468	0.4747	0.8834	1.00000	0.05	0.95	0.89 BI1	2.26 I4	2.74 I3	2.84 I8			
Q13	1	0.9714	0.6013	0.0739	1.00000	0.05	0.93	0.86 I4	2.79 BI1	3.30 N1	3.56 I3			
Q14	1	0.4007	0.9081	0.0523	1.00000	0.05	0.93	0.85 I1	2.50 BI2	3.50 N3	3.54 I6			
Q15	1	0.0913	0.8014	0.3478	1.00000	0.05	0.92	0.89 I6	2.60 BI2	3.11 N2	3.66 I2			
Q16	1	0.1333	0.9074	0.9179	1.00000	0.05	0.90	0.91 I3	3.32 N3	3.45 I4	3.71 I7			
Q17	1	0.1248	0.4250	0.8379	1.00000	0.05	0.90	0.84 BI1	2.40 I4	2.89 I5	2.94 I9			
Q18	1	0.2118	0.4293	0.8588	1.00000	0.05	0.89	0.89 BI1	2.18 I8	3.01 I5	3.03 I4			
Q19	1	0.2992	0.3463	0.9238	1.00000	0.05	0.89	0.75 I8	2.81 BI1	3.25 N3	3.59 N1			
Q20	1	0.2860	0.0707	0.1393	1.00000	0.05	0.87	0.93 BI2	2.12 I7	2.93 I6	3.20 I2			
Q21	1	0.1484	0.8257	0.8801	1.00000	0.05	0.85	0.84 I3	2.83 BI1	3.22 N3	3.74 N2			
Q22	1	0.9834	0.8059	0.0779	1.00000	0.05	0.84	0.93 I4	3.35 N2	3.48 I7	3.62 I3			
Q23	1	0.2225	0.5998	0.2248	1.00000	0.05	0.82	0.78 I2	2.79 BI2	3.54 N1	3.63 I2			
Q24	1	0.8031	0.9373	0.2411	1.00000	0.05	0.80	0.93 I5	3.02 BI1	3.39 N2	3.53 I5			
Q25	1	0.3421	0.3684	0.8905	1.00000	0.05	0.77	0.81 I8	2.91 BI1	3.25 N3	3.86 I5			
Q26	1	-0.0222	0.6032	0.7766	1.00000	0.05	0.76	0.81 I9	3.21 BI1	3.40 BI2	3.48 N2			
Q27	1	0.0771	0.8973	0.3615	1.00000	0.05	0.74	0.90 I6	3.07 N2	3.42 BI2	3.79 I1			
Q28	1	0.0883	0.7366	0.9095	1.00000	0.05	0.74	0.75 I3	2.68 BI1	3.66 I4	3.82 I9			
Q29	1	0.9837	0.7323	0.0470	1.00000	0.05	0.73	0.79 I4	3.48 N1	3.53 I3	3.69 BI1			
Q30	1	0.2623	0.7051	0.1775	1.00000	0.05	0.69	0.90 I2	2.77 BI2	3.04 N1	3.54 I1			

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

7	8	0.32	2	8	0.74	10	17	0.76	10	18	0.77	1	20	0.82	15	27	0.86	22	29	0.88
1	9	0.90	19	25	0.96	9	20	1.00	2	7	1.00	7	18	1.02	16	21	1.06	12	17	1.08
4	8	1.14	12	18	1.15	10	12	1.18	3	5	1.20	13	29	1.22	2	12	1.23	4	10	1.24
8	18	1.24	4	7	1.24	1	3	1.25	6	21	1.27	4	17	1.28	21	28	1.30	3	20	1.31
7	12	1.31	6	28	1.32	4	18	1.33	17	18	1.34	8	12	1.36	2	4	1.38	23	30	1.44
2	17	1.46	6	16	1.53	7	10	1.53	16	28	1.55	5	20	1.59	8	10	1.61	8	17	1.64
2	18	1.66	13	22	1.68	7	17	1.69	5	9	1.70	3	9	1.75	2	10	1.76	4	12	1.78
1	5	1.83	1	15	1.86	5	30	1.92	2	28	1.94	3	23	1.95	18	19	1.97	2	21	1.99
2	6	2.03	11	20	2.04	12	13	2.06	18	25	2.07	9	14	2.09	6	8	2.17	9	15	2.18
6	7	2.20	4	24	2.26	8	21	2.28	13	17	2.35	6	12	2.36	12	28	2.37	7	21	2.47
5	14	2.47	8	28	2.47	10	19	2.52	7	25	2.53	7	19	2.56	12	19	2.59	15	20	2.61
7	28	2.63	1	11	2.63	1	27	2.64	3	30	2.66	1	23	2.68	10	25	2.68	8	24	2.72
7	24	2.74	10	13	2.75	9	11	2.75	14	20	2.83	3	15	2.85	8	25	2.85	20	23	2.86
12	21	2.87	8	19	2.87	17	26	2.88	9	27	2.89	2	26	2.90	2	13	2.90	16	22	2.90
13	28	2.92	2	16	2.93	6	18	2.95	12	29	2.95	1	14	2.96	12	25	2.99			

6.9  $Tl_3Bi_2I_9$  (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

TITL TL3BI2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.44510 7.74400 21.00620 90.00000 93.38000 90.00000
ZERR 4 0.00080 0.00050 0.00120 0.00000 0.00700 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC I TL BI
UNIT 36 12 8

V = 2345.73 F(000) = 3544.0 Mu = 47.31 mm-1 Cell Wt = 8692.68 Rho = 6.154

L.S. 10
CONN 10 3.5 TL1 TL2 TL3
ACTA
FVAR 0.07047
WGHT 0.05230 0.00000
TL1 2 0.199431 0.544751 0.049808 11.000000 0.076360 0.081390 =
0.059840 -0.004900 0.007290 -0.002710
TL2 2 0.039683 0.954100 0.214744 11.000000 0.060640 0.072490 =
0.074620 -0.001530 0.011190 -0.000810
TL3 2 0.365204 0.955863 0.882358 11.000000 0.069730 0.085580 =
0.072320 -0.001570 0.012580 -0.007260
BI1 3 0.167590 0.499162 0.844157 11.000000 0.039530 0.043080 =
0.041390 -0.001690 0.001350 -0.000230
BI2 3 0.332640 0.016425 0.155027 11.000000 0.040060 0.042800 =
0.041380 0.000540 0.001200 -0.001690
I1 1 0.405773 0.823759 0.047297 11.000000 0.055920 0.051760 =
0.047240 -0.006590 0.006680 0.000420
I2 1 0.235953 0.665347 0.209744 11.000000 0.053830 0.043560 =
0.046990 0.004990 0.007980 -0.002470
I3 1 0.137665 0.824762 0.913872 11.000000 0.054080 0.042310 =
0.056370 -0.007330 0.003690 0.003150
I4 1 0.965487 0.682314 0.077661 11.000000 0.049180 0.052950 =
0.053910 0.002560 0.008890 -0.006830
I5 1 0.811716 0.838581 0.246020 11.000000 0.048790 0.045540 =
0.053580 -0.007910 0.009990 0.002350
I6 1 0.069979 0.833310 0.380091 11.000000 0.053630 0.043040 =
0.057930 -0.005720 0.002750 0.006840
I7 1 0.156778 0.105278 0.084147 11.000000 0.044080 0.072640 =
0.062080 0.016050 -0.009450 -0.003140
I8 1 0.331926 0.396720 0.926423 11.000000 0.044530 0.070640 =
0.054480 -0.007340 -0.007470 0.011260
I9 1 0.010623 0.626633 0.739871 11.000000 0.047740 0.069960 =
0.060310 -0.014240 -0.016800 0.010540
HKLF 4

Covalent radii and connectivity table for TL3BI2I9 IN P2(1)/N

I 1.330
TL 1.640
BI 1.600

Tl1 - I2 I8 $19 I7 I4 $28 I3 $19 I1 I4 $7 I6 $15 Bi1 $19 I7 $3
Tl2 - I9 $13 I7 $3 I5 $28 I6 I2 I4 $28 I2 $11 I3 $13 Bi2 $3 I9 $12
Tl3 - I9 $22 I3 I8 $3 I1 $4 I5 $29 I6 $16 I1 $10 I5 $10 I8 Bi2 $9
Bi1 - I4 $9 I3 I8 I9 I5 $9 I5 $29 Tl1 $4 Tl3 Tl2 $12 Tl3 $21 Tl3 $1 Tl2 $13
Bi2 - I6 $15 I7 I1 $1 I9 $30 I2 $15 I2 $1 Tl3 $9 Tl2 $1 Tl1 $1 Tl2 $15 Tl1 Tl2 $14
I1 - Bi2 $3 Tl3 $19 Tl1 Tl3 $10
I2 - Bi2 $11 Bi2 $3 Tl1 Tl2 Tl2 $15
I3 - Bi1 Tl3 Tl1 $4 Tl2 $13
I4 - Bi1 $9 Tl1 $2 Tl2 $2 Tl1 $7
I5 - Bi1 $9 Bi1 $24 Tl2 $2 Tl3 $24 Tl3 $10
I6 - Bi2 $11 Tl2 Tl3 $23 Tl1 $11
I7 - Bi2 Tl2 $1 Tl1 Tl1 $1
I8 - Bi1 Tl1 $4 Tl3 $1 Tl3
I9 - Bi1 Bi2 $27 Tl2 $13 Tl3 $21 Tl2 $12

Operators for generating equivalent atoms:

$1 x, y-1, z
$2 x+1, y, z
$3 x, y+1, z
$4 x, y, z+1
$5 x, y+1, z+1
$6 -x, -y+1, -z
$7 -x+1, -y+1, -z
$8 -x, -y+2, -z
$9 -x+1, -y+1, -z+1
$10 -x+1, -y+2, -z+1
$11 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$12 -x, -y+1, -z+1
$13 -x, -y+2, -z+1
$14 -x+1/2, y-3/2, -z+1/2
$15 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$16 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$17 x+1/2, -y+5/2, z+1/2
$18 x, y-1, z-1
$19 x, y, z-1
$20 -x+1, -y+2, -z+2
$21 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$22 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2
$23 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$24 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$25 x-1/2, -y+5/2, z-1/2

```

\$26 -x+1/2, y+3/2, -z+1/2  
 \$27 x-1/2, -y+1/2, z+1/2  
 \$28 x-1, y, z  
 \$29 x-1/2, -y+3/2, z+1/2  
 \$30 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

35508 Reflections read, of which 1291 rejected

-19 =< h =< 19, -10 =< k =< 10, -27 =< l =< 27, Max. 2-theta = 55.84

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
9	3	0	938.18	4.68	4	25.21
7	2	1	1827.14	6.18	8	31.87
-7	1	2	4596.73	10.85	6	82.47
-1	4	2	3731.12	6.89	8	46.22
-9	0	3	1787.38	8.20	4	49.13
9	0	3	1622.72	7.23	4	57.60
0	2	3	4537.43	10.54	8	72.04
3	5	3	2584.95	5.33	8	35.82
10	0	4	3402.14	9.49	4	109.93
-2	2	4	6535.38	16.25	4	227.11
1	3	4	6977.98	10.28	8	73.87
-4	1	5	3198.40	9.62	7	90.12
5	1	5	1656.28	5.71	7	38.60
5	7	5	748.38	3.11	7	19.00
-6	0	6	1648.44	8.64	4	57.01
0	0	6	3419.85	19.72	2	288.35
-6	2	6	1857.16	5.78	8	37.93
0	4	6	1902.62	4.97	8	32.64
1	0	7	6415.07	22.13	2	265.34
13	0	7	69.33	2.94	3	20.70
-2	1	7	3085.11	10.12	5	57.19
4	2	7	3086.97	7.01	6	54.61
4	3	7	2282.83	5.57	7	34.48
7	5	7	1039.87	3.85	7	22.06
2	0	8	3153.24	14.39	2	124.73
-4	1	8	3722.56	10.05	5	59.23
8	2	8	2418.22	5.80	7	33.60
-7	3	8	979.23	4.33	7	24.52
5	3	8	1388.26	4.80	7	28.30
-1	5	8	1503.08	4.22	8	28.79
-9	1	9	681.48	3.79	7	19.24
3	1	9	1968.63	6.57	5	49.96
3	2	9	1804.67	5.31	6	28.76
-3	3	9	1263.03	4.78	7	30.71
-8	0	10	1923.18	9.16	3	97.74
0	0	10	958.87	8.33	2	102.39
10	0	10	1432.93	6.58	3	35.21
-5	1	10	1837.53	6.12	6	35.42
1	1	10	3360.26	8.15	5	76.62
-5	3	10	3637.06	6.57	7	109.17
-2	4	10	1353.75	4.40	7	35.25
-7	0	11	1285.59	7.22	3	44.47
-1	0	11	973.20	7.27	2	96.94
5	0	11	1607.44	6.95	3	37.22
2	1	11	1703.47	5.58	5	55.56
-10	3	11	810.35	3.47	8	26.07
-3	1	12	1382.01	5.69	5	31.08
-9	4	12	621.01	2.85	8	17.22
1	0	13	1834.46	8.11	2	144.40
4	2	13	676.81	3.74	5	24.35

\*\* etc. \*\*

74 Inconsistent equivalents

5596 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0590 R(sigma) = 0.0382 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 3231 / 56150

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 3526 / 160149

wR2 = 0.0920 before cycle 1 for 5596 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.840; Restrained GooF = 0.840 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0523 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.07108	0.00010	6.186	OSF

Mean shift/esd = 0.402 Maximum = 6.186 for OSF

Max. shift = 0.000 A for I8 Max. dU = 0.000 for T12

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 3526 / 160149

wR2 = 0.0918 before cycle 2 for 5596 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.841; Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(Fo^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.07122	0.00010	1.373	OSF

Mean shift/esd = 0.132    Maximum = 1.373 for OSF  
Max. shift = 0.000 A for I7    Max. dU = 0.000 for I9

Least-squares cycle 3    Maximum vector length = 511    Memory required = 3526 / 160149  
wR2 = 0.0918 before cycle 3 for 5596 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.841;    Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(Fo^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.07122	0.00010	0.015	OSF

Mean shift/esd = 0.002    Maximum = 0.015 for OSF  
Max. shift = 0.000 A for I7    Max. dU = 0.000 for I9

Least-squares cycle 4    Maximum vector length = 511    Memory required = 3526 / 160149  
wR2 = 0.0918 before cycle 4 for 5596 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.841;    Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(Fo^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.07122	0.00010	0.002	OSF

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.002 for x T11  
Max. shift = 0.000 A for T11    Max. dU = 0.000 for T12

Least-squares cycle 5    Maximum vector length = 511    Memory required = 3526 / 160149  
wR2 = 0.0918 before cycle 5 for 5596 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.841;    Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(Fo^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.07122	0.00010	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z Bi1  
Max. shift = 0.000 A for I5    Max. dU = 0.000 for Bi2

Least-squares cycle 6    Maximum vector length = 511    Memory required = 3526 / 160149  
wR2 = 0.0918 before cycle 6 for 5596 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.841;    Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(Fo^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.07122	0.00010	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z Bi1  
Max. shift = 0.000 A for I9    Max. dU = 0.000 for T11

Least-squares cycle 7    Maximum vector length = 511    Memory required = 3526 / 160149  
wR2 = 0.0918 before cycle 7 for 5596 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.841;    Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(Fo^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.07122	0.00010	-0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.000    Maximum = -0.001 for z Bi1  
Max. shift = 0.000 A for T13    Max. dU = 0.000 for I2

Least-squares cycle 8    Maximum vector length = 511    Memory required = 3526 / 160149  
wR2 = 0.0918 before cycle 8 for 5596 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.841;    Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$   
 N value esd shift/esd parameter  
 1 0.07122 0.00010 0.000 OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z Bi1

Max. shift = 0.000 A for T11 Max. dU = 0.000 for I8

Least-squares cycle 9 Maximum vector length = 511 Memory required = 3526 / 160149

wR2 = 0.0918 before cycle 9 for 5596 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.841; Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N value esd shift/esd parameter  
 1 0.07122 0.00010 0.001 OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z Bi1

Max. shift = 0.000 A for I5 Max. dU = 0.000 for T11

Least-squares cycle 10 Maximum vector length = 511 Memory required = 3526 / 160149

wR2 = 0.0918 before cycle 10 for 5596 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.841; Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0523 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$

N value esd shift/esd parameter  
 1 0.07122 0.00010 -0.001 OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z Bi1

Max. shift = 0.000 A for I7 Max. dU = 0.000 for Bi2

No correlation matrix elements larger than 0.500

#### TL3BI2I9 IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
T11 0.00125	0.19943 0.00005	0.54474 0.00009	0.04980 0.00003	1.00000 0.00000	0.07679 0.00041	0.08190 0.00039	0.06027 0.00033	-0.00489 0.00030	0.00731 0.00030	-0.00269 0.00034	0.07286 0.00017
T12 0.00123	0.03967 0.00005	0.95411 0.00009	0.21475 0.00003	1.00000 0.00000	0.06110 0.00034	0.07301 0.00035	0.07505 0.00039	-0.00154 0.00030	0.01124 0.00029	-0.00078 0.00029	0.06944 0.00017
T13 0.00133	0.36521 0.00005	0.95586 0.00010	0.88236 0.00004	1.00000 0.00000	0.07015 0.00039	0.08606 0.00041	0.07274 0.00040	-0.00159 0.00034	0.01264 0.00032	-0.00724 0.00034	0.07599 0.00018
Bi1 0.00077	0.16759 0.00003	0.49916 0.00005	0.84415 0.00002	1.00000 0.00000	0.04000 0.00022	0.04357 0.00021	0.04183 0.00024	-0.00168 0.00020	0.00138 0.00018	-0.00022 0.00018	0.04184 0.00011
Bi2 0.00080	0.33264 0.00003	0.01639 0.00005	0.15503 0.00002	1.00000 0.00000	0.04053 0.00022	0.04329 0.00021	0.04182 0.00024	0.00050 0.00020	0.00123 0.00018	-0.00170 0.00018	0.04193 0.00011
I1 0.00151	0.40576 0.00006	0.82379 0.00011	0.04729 0.00004	1.00000 0.00000	0.05638 0.00049	0.05215 0.00042	0.04770 0.00042	-0.00660 0.00034	0.00673 0.00036	0.00044 0.00036	0.05193 0.00020
I2 0.00148	0.23595 0.00006	0.66535 0.00010	0.20975 0.00004	1.00000 0.00000	0.05430 0.00046	0.04397 0.00036	0.04741 0.00040	0.00499 0.00031	0.00800 0.00035	-0.00248 0.00033	0.04836 0.00018
I3 0.00151	0.13767 0.00006	0.82477 0.00010	0.91387 0.00004	1.00000 0.00000	0.05447 0.00047	0.04275 0.00037	0.05683 0.00046	-0.00732 0.00033	0.00378 0.00038	0.00315 0.00033	0.05133 0.00020
I4 0.00155	0.96551 0.00006	0.68228 0.00011	0.07767 0.00004	1.00000 0.00000	0.04962 0.00045	0.05339 0.00043	0.05438 0.00045	0.00258 0.00035	0.00892 0.00037	-0.00685 0.00036	0.05223 0.00020
I5 0.00147	0.81170 0.00006	0.83856 0.00010	0.24602 0.00004	1.00000 0.00000	0.04923 0.00045	0.04597 0.00037	0.05403 0.00045	-0.00793 0.00033	0.01002 0.00036	0.00236 0.00033	0.04946 0.00019
I6 0.00153	0.06998 0.00006	0.83330 0.00010	0.38008 0.00004	1.00000 0.00000	0.05408 0.00047	0.04346 0.00037	0.05833 0.00047	-0.00571 0.00034	0.00277 0.00038	0.00683 0.00034	0.05198 0.00020
I7 0.00177	0.15678 0.00006	0.10533 0.00014	0.08416 0.00005	1.00000 0.00000	0.04449 0.00047	0.07309 0.00058	0.06263 0.00056	0.01609 0.00043	-0.00942 0.00041	-0.00315 0.00040	0.06056 0.00025
I8 0.00167	0.33192 0.00006	0.39666 0.00013	0.92641 0.00005	1.00000 0.00000	0.04498 0.00048	0.07113 0.00056	0.05490 0.00045	-0.00737 0.00041	-0.00744 0.00038	0.01128 0.00038	0.05741 0.00023
I9 0.00162	0.01060 0.00007	0.62661 0.00013	0.73989 0.00005	1.00000 0.00000	0.04818 0.00048	0.07038 0.00050	0.06084 0.00057	-0.01426 0.00043	-0.01687 0.00041	0.01055 0.00042	0.06059 0.00025

#### Final Structure Factor Calculation for TL3BI2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 127 Maximum vector length = 511 Memory required = 3399 / 21973

wR2 = 0.0918 before cycle 11 for 5596 data and 0 / 127 parameters

GooF = S = 0.841; Restrained GooF = 0.841 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0523 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3  
 R1 = 0.0363 for 3384 Fo > 4sig(Fo) and 0.0649 for all 5596 data  
 wR2 = 0.0918, GooF = S = 0.841, Restrained GooF = 0.841 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0843	0.0757	0.0586	Tl1
0.0783	0.0725	0.0576	Tl2
0.0900	0.0765	0.0615	Tl3
0.0446	0.0415	0.0394	Bi1
0.0445	0.0418	0.0394	Bi2
0.0585	0.0553	0.0420	I1
0.0566	0.0499	0.0385	I2
0.0601	0.0550	0.0389	I3
0.0592	0.0565	0.0410	I4
0.0607	0.0502	0.0375	I5
0.0618	0.0555	0.0386	I6
0.0878	0.0558	0.0381	I7
0.0806	0.0538	0.0378	I8
0.0922	0.0551	0.0346	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo<sup>2</sup>] / Mean[Fc<sup>2</sup>] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.005	0.009	0.014	0.020	0.028	0.038	0.053	0.077	0.137	1.000
Number in group	597.	554.	576.	527.	580.	546.	538.	560.	556.	562.	
GooF	0.584	0.614	0.676	0.626	0.676	0.763	0.969	1.027	0.995	1.227	
K	2.332	1.518	1.218	1.077	1.064	1.020	1.027	1.018	0.992	1.017	
Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.96	1.03	1.13	1.30	1.62	inf
Number in group	576.	543.	576.	543.	558.	573.	548.	562.	553.	564.	
GooF	0.695	0.794	0.856	0.871	0.764	0.744	0.787	0.849	0.710	1.217	
K	0.990	1.077	1.049	1.046	1.007	0.988	0.974	0.958	0.975	1.053	
R1	0.170	0.135	0.107	0.095	0.079	0.057	0.055	0.048	0.033	0.047	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0518 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
-3	3	1	6945.56	3040.25	7.61	0.040	2.27
-7	1	3	7918.60	3950.14	7.01	0.045	1.94
1	1	0	83190.92	62026.11	6.68	0.179	6.82
2	0	0	115468.96	85823.32	6.50	0.211	7.21
1	1	1	46189.07	35465.64	5.49	0.135	6.44
-3	1	3	254399.28	203356.53	5.21	0.324	3.61
-1	1	2	25186.97	18944.47	5.10	0.099	5.79
-2	1	1	199298.80	158816.70	4.93	0.287	5.17
1	1	2	151249.47	121912.66	4.81	0.251	5.65
-1	0	5	215238.92	174776.94	4.74	0.301	4.09
-3	1	4	230769.86	188568.58	4.63	0.312	3.30
-2	0	2	151275.39	123516.67	4.54	0.253	6.11
-4	0	2	626619.69	514140.59	4.45	0.516	3.47
10	2	18	8236.83	6065.53	4.41	0.056	0.86
-4	1	2	724533.19	601065.94	4.35	0.558	3.17
0	1	3	177764.95	147377.95	4.31	0.276	5.19
2	0	2	8779.28	4877.31	4.27	0.050	5.78
-1	2	2	428067.50	355930.03	4.27	0.429	3.54
3	1	0	456248.44	381345.25	4.10	0.444	4.08
5	5	11	1921.48	351.99	3.95	0.013	1.10
-2	2	2	61785.88	51948.93	3.90	0.164	3.27
-5	4	1	8135.34	6098.87	3.89	0.056	1.61
0	2	2	48345.51	40540.79	3.88	0.145	3.63
1	1	4	414112.94	350628.81	3.86	0.426	4.10
14	0	14	15676.06	12485.19	3.82	0.080	0.83
-3	1	18	24255.95	28939.40	3.79	0.122	1.14
1	3	1	14682.10	11856.39	3.73	0.078	2.52
13	0	7	13667.58	1140.07	3.68	0.024	1.02
-4	0	18	39820.91	47157.55	3.67	0.156	1.13
-1	5	2	8122.93	6356.02	3.65	0.057	1.52
0	0	4	207192.20	162327.97	3.62	0.290	5.24
8	0	22	14538.83	11811.85	3.61	0.078	0.82
5	6	5	1320.32	264.85	3.60	0.012	1.13
-2	2	1	939802.63	804558.13	3.58	0.645	3.38
1	1	25	620.96	1452.81	3.45	0.027	0.83
-1	1	17	9251.98	11179.61	3.43	0.076	1.22
3	1	3	783210.81	677958.94	3.32	0.592	3.45
-12	1	21	6412.35	4645.83	3.31	0.049	0.79
-3	1	2	36947.72	31333.46	3.26	0.127	3.87
-14	1	4	18424.69	21582.65	3.26	0.106	1.01
-13	1	3	4299.57	2870.86	3.22	0.039	1.09
2	2	2	433202.22	376242.84	3.20	0.441	3.22
-6	2	1	3543.87	2021.67	3.16	0.032	2.04
0	3	24	1234.17	466.66	3.16	0.016	0.83

-7	9	6	2105.08	3191.38	3.14	0.041	0.78
1	1	18	5176.71	6361.86	3.11	0.057	1.14
15	0	9	17524.98	14654.63	3.11	0.087	0.87
-14	4	13	11742.52	9715.70	3.09	0.071	0.81
4	0	2	109994.19	95929.23	3.09	0.223	3.35
3	7	14	8149.84	6779.01	3.08	0.059	0.87

## Bond lengths and angles

T11 -							
	Distance		Angles				
I2	3.4972	(0.0011)					
I8_\$19	3.5044	(0.0012)	137.73	(0.03)			
I7	3.5400	(0.0013)	94.53	(0.03)	86.87	(0.03)	
I4_\$28	3.6233	(0.0012)	81.70	(0.03)	140.43	(0.03)	94.27
I3_\$19	3.6541	(0.0012)	127.47	(0.03)	74.63	(0.02)	133.82
I1	3.6843	(0.0011)	77.34	(0.02)	72.77	(0.02)	135.84
I4_\$7	3.8968	(0.0011)	146.32	(0.03)	71.49	(0.02)	66.41
I6_\$15	3.9199	(0.0012)	70.97	(0.02)	69.65	(0.02)	71.10
Bi1_\$19	4.3318	(0.0009)	168.82	(0.03)	42.80	(0.02)	96.63
I7_\$3	4.4496	(0.0014)	66.30	(0.02)	121.74	(0.03)	151.32
	T11 -	I2	I8_\$19	I7	I4_\$28	I3_\$19	I1
T12 -							
	Distance		Angles				
I9_\$13	3.4727	(0.0012)					
I7_\$3	3.5078	(0.0013)	91.19	(0.03)			
I5_\$28	3.5116	(0.0011)	88.47	(0.03)	137.07	(0.03)	
I6	3.5986	(0.0012)	89.64	(0.03)	143.58	(0.03)	79.36
I2	3.6174	(0.0011)	139.72	(0.03)	76.63	(0.02)	126.38
I4_\$28	3.6752	(0.0011)	133.99	(0.03)	73.16	(0.03)	76.55
I2_\$11	3.8846	(0.0011)	71.17	(0.02)	75.49	(0.02)	143.13
I3_\$13	3.9972	(0.0012)	69.44	(0.02)	69.38	(0.02)	70.42
Bi2_\$3	4.5102	(0.0008)	101.02	(0.02)	40.81	(0.02)	170.04
I9_\$12	4.6627	(0.0013)	143.91	(0.04)	124.74	(0.03)	63.70
	T12 -	I9_\$13	I7_\$3	I5_\$28	I6	I2	I4_\$28
T13 -							
	Distance		Angles				
I9_\$22	3.4791	(0.0013)					
I3	3.5396	(0.0012)	140.53	(0.03)			
I8_\$3	3.5766	(0.0013)	84.91	(0.03)	94.87	(0.03)	
I1_\$4	3.6267	(0.0012)	138.68	(0.03)	80.79	(0.03)	92.21
I5_\$29	3.7064	(0.0012)	75.91	(0.03)	79.30	(0.02)	139.63
I6_\$16	3.7125	(0.0012)	76.93	(0.03)	125.36	(0.03)	134.30
I1_\$10	3.9324	(0.0012)	69.73	(0.02)	145.50	(0.03)	67.15
I5_\$10	3.9401	(0.0012)	71.52	(0.02)	70.85	(0.02)	72.53
I8	4.4602	(0.0014)	126.07	(0.03)	64.54	(0.02)	148.78
Bi2_\$9	4.4852	(0.0009)	45.82	(0.02)	166.03	(0.03)	98.43
	T13 -	I9_\$22	I3	I8_\$3	I1_\$4	I5_\$29	I6_\$16
Bi1 -							
	Distance		Angles				
I4_\$9	2.9563	(0.0010)					
I3	2.9605	(0.0009)	90.65	(0.03)			
I8	2.9609	(0.0010)	94.22	(0.03)	94.30	(0.03)	
I9	3.2136	(0.0010)	93.94	(0.03)	87.58	(0.03)	171.60
I5_\$9	3.2533	(0.0009)	91.52	(0.03)	173.64	(0.03)	91.50
I5_\$29	3.2662	(0.0010)	173.23	(0.03)	95.83	(0.03)	87.28
T11_\$4	4.3318	(0.0009)	61.25	(0.02)	56.45	(0.02)	53.52
T13	4.5860	(0.0009)	133.46	(0.02)	50.51	(0.02)	68.61
T12_\$12	4.7305	(0.0008)	50.98	(0.02)	130.75	(0.02)	115.27
T13_\$21	4.7655	(0.0009)	119.44	(0.02)	123.03	(0.02)	126.36
T13_\$1	5.1210	(0.0009)	84.10	(0.02)	135.93	(0.02)	42.94
T12_\$13	5.2899	(0.0009)	97.63	(0.02)	48.46	(0.02)	140.74
	Bi1 -	I4_\$9	I3	I8	I9	I5_\$9	I5_\$29
Bi2 -							
	Distance		Angles				
I6_\$15	2.9442	(0.0009)					
I7	2.9492	(0.0010)	95.10	(0.03)			
I1_\$1	2.9571	(0.0010)	91.79	(0.03)	93.86	(0.03)	
I9_\$30	3.2361	(0.0010)	92.72	(0.03)	172.14	(0.03)	86.62
I2_\$15	3.2730	(0.0009)	95.58	(0.03)	93.43	(0.03)	169.13
I2_\$1	3.2940	(0.0009)	173.72	(0.03)	89.92	(0.03)	91.65
T13_\$9	4.4852	(0.0009)	55.39	(0.02)	135.93	(0.03)	59.66
T12_\$1	4.5102	(0.0009)	128.96	(0.02)	51.02	(0.02)	122.84
T11_\$1	4.6289	(0.0009)	136.83	(0.02)	67.78	(0.03)	52.68
T12_\$15	4.6670	(0.0009)	50.45	(0.02)	115.16	(0.03)	131.93
T11	4.9828	(0.0009)	51.83	(0.02)	44.41	(0.02)	102.75
T12_\$14	5.4083	(0.0009)	130.10	(0.02)	134.53	(0.02)	81.63
	Bi2 -	I6_\$15	I7	I1_\$1	I9_\$30	I2_\$15	I2_\$1
I1 -							
	Distance		Angles				
Bi2_\$3	2.9571	(0.0010)					
T13_\$19	3.6267	(0.0012)	122.96	(0.03)			
T11	3.6843	(0.0011)	87.65	(0.03)	95.39	(0.03)	
T13_\$10	3.9324	(0.0012)	79.87	(0.02)	108.76	(0.03)	155.85
	I1 -	Bi2_\$3	T13_\$19	T11			
I2 -							
	Distance		Angles				
Bi2_\$11	3.2730	(0.0009)					
Bi2_\$3	3.2940	(0.0009)	138.59	(0.03)			
T11	3.4972	(0.0011)	134.70	(0.03)	85.88	(0.02)	
T12	3.6174	(0.0011)	85.11	(0.02)	81.32	(0.02)	96.83
T12_\$15	3.8846	(0.0011)	77.60	(0.02)	97.43	(0.02)	110.78
	I2 -	Bi2_\$11	Bi2_\$3	T11	T12		
I3 -							
	Distance		Angles				
Bi1	2.9605	(0.0009)					
T13	3.5396	(0.0012)	89.29	(0.03)			
T11_\$4	3.6541	(0.0012)	81.09	(0.02)	97.45	(0.03)	
T12_\$13	3.9972	(0.0012)	97.87	(0.03)	108.42	(0.03)	154.11
	I3 -	Bi1	T13	T11_\$4			
I4 -							
	Distance		Angles				
Bi1_\$9	2.9563	(0.0010)					
T11_\$2	3.6233	(0.0012)	126.39	(0.03)			

```

T12_$2 3.6752 (0.0011) 90.35 (0.03) 93.63 (0.03)
T11_$7 3.8968 (0.0012) 77.06 (0.02) 107.14 (0.03) 159.22 (0.03)
      I4 -          Bi1_$9          T11_$2          T12_$2

I5 -          Distance          Angles
Bi1_$9 3.2533 (0.0009)
Bi1_$24 3.2662 (0.0010) 139.52 (0.03)
T12_$2 3.5116 (0.0011) 88.65 (0.02) 131.27 (0.03)
T13_$24 3.7063 (0.0012) 86.17 (0.02) 81.99 (0.02) 98.40 (0.03)
T13_$10 3.9401 (0.0012) 90.26 (0.02) 82.22 (0.02) 110.28 (0.03) 151.01 (0.03)
      I5 -          Bi1_$9          Bi1_$24          T12_$2          T13_$24

I6 -          Distance          Angles
Bi2_$11 2.9442 (0.0009)
T12 3.5986 (0.0012) 90.44 (0.03)
T13_$23 3.7125 (0.0012) 83.87 (0.02) 96.75 (0.03)
T11_$11 3.9199 (0.0012) 91.97 (0.03) 107.84 (0.03) 155.11 (0.03)
      I6 -          Bi2_$11          T12          T13_$23

I7 -          Distance          Angles
Bi2 2.9492 (0.0010)
T12_$1 3.5078 (0.0013) 88.17 (0.03)
T11 3.5400 (0.0013) 99.92 (0.03) 125.32 (0.04)
T11_$1 4.4496 (0.0014) 74.37 (0.02) 83.04 (0.02) 151.32 (0.04)
      I7 -          Bi2          T12_$1          T11

I8 -          Distance          Angles
Bi1 2.9609 (0.0010)
T11_$4 3.5044 (0.0012) 83.68 (0.03)
T13_$1 3.5766 (0.0013) 102.73 (0.03) 126.25 (0.04)
T13 4.4602 (0.0013) 73.21 (0.02) 84.61 (0.02) 148.78 (0.04)
      I8 -          Bi1          T11_$4          T13_$1

I9 -          Distance          Angles
Bi1 3.2136 (0.0010)
Bi2_$27 3.2361 (0.0010) 140.90 (0.04)
T12_$13 3.4727 (0.0012) 104.52 (0.03) 107.39 (0.03)
T13_$21 3.4791 (0.0013) 90.71 (0.03) 83.73 (0.03) 133.09 (0.04)
T12_$12 4.6627 (0.0013) 71.13 (0.02) 69.77 (0.02) 143.91 (0.04) 82.97 (0.02)
      I9 -          Bi1          Bi2_$27          T12_$13          T13_$21

```

FMAP and GRID set by program

```

FMAP 2 3 26
GRID -1.087 -2 -2 1.087 2 2

```

R1 = 0.0620 for 5596 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```

Highest peak 2.30 at 0.8597 0.5156 0.1220 [ 0.84 A from BI1 ]
Deepest hole -0.92 at 0.3825 0.0820 0.0102 [ 2.17 A from I1 ]

```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.33 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 3675 / 24277

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.1403	0.4844	0.8780	1.00000	0.05	2.30	0.84	BI1	2.24	I4	2.74	I3	2.97	I8
Q2	1	0.2003	0.4286	0.8775	1.00000	0.05	2.22	0.99	BI1	2.12	I8	2.76	I4	3.30	I3
Q3	1	0.3595	-0.0076	0.1212	1.00000	0.05	2.06	0.85	BI2	2.16	I1	2.83	I6	3.11	I7
Q4	1	0.3049	0.0782	0.1207	1.00000	0.05	1.95	0.94	BI2	2.24	I7	2.68	I6	2.94	I1
Q5	1	0.1841	0.5152	0.0828	1.00000	0.05	1.92	0.78	TL1	2.96	I2	3.20	I7	3.41	I4
Q6	1	0.3613	0.0790	0.1855	1.00000	0.05	1.91	0.89	BI2	2.63	I6	2.76	I2	2.86	I9
Q7	1	0.3426	0.9846	0.9120	1.00000	0.05	1.90	0.75	TL3	3.19	I1	3.21	I8	3.21	I3
Q8	1	0.3835	1.0061	0.9149	1.00000	0.05	1.81	0.82	TL3	3.12	I1	3.13	I8	3.37	I1
Q9	1	0.1386	0.4301	0.8130	1.00000	0.05	1.72	0.93	BI1	2.55	I5	2.79	I9	2.95	I4
Q10	1	0.1931	0.5731	0.8786	1.00000	0.05	1.69	0.98	BI1	2.25	I3	2.58	I8	3.20	I4
Q11	1	0.1352	0.5622	0.8131	1.00000	0.05	1.65	0.92	BI1	2.35	I9	2.93	I3	3.08	I5
Q12	1	0.3001	-0.0525	0.1229	1.00000	0.05	1.58	0.96	BI2	2.46	I1	2.50	I7	3.03	I2
Q13	1	0.3788	0.9968	0.8522	1.00000	0.05	1.45	0.74	TL3	2.77	I9	3.52	I5	3.55	I8
Q14	1	0.0616	1.0183	0.2467	1.00000	0.05	1.44	0.88	TL2	2.96	I9	3.14	I6	3.22	I2
Q15	1	0.3006	-0.0040	0.1881	1.00000	0.05	1.44	0.87	BI2	2.60	I2	2.77	I2	3.04	I7
Q16	1	0.1593	0.6156	0.0226	1.00000	0.05	1.42	0.96	TL1	2.80	I3	3.13	I4	3.54	I4
Q17	1	0.0006	1.0040	0.1861	1.00000	0.05	1.41	0.89	TL2	3.11	I3	3.26	I9	3.29	I7
Q18	1	0.1780	0.6247	0.0759	1.00000	0.05	1.40	0.89	TL1	2.90	I2	3.10	I4	3.71	I1
Q19	1	0.3716	0.8615	0.8849	1.00000	0.05	1.36	0.74	TL3	3.25	I6	3.37	I5	3.43	I1
Q20	1	0.3729	-0.0456	0.1836	1.00000	0.05	1.35	0.94	BI2	2.34	I9	3.06	I2	3.10	I1

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

7	8	0.61	5	18	0.86	3	12	0.93	1	2	0.97	6	20	0.98	4	12	1.02	9	11	1.02
1	10	1.03	3	4	1.03	6	15	1.09	15	20	1.10	2	10	1.12	16	18	1.14	7	19	1.20
13	19	1.26	8	19	1.29	8	13	1.32	3	20	1.35	7	13	1.39	12	15	1.42	1	9	1.43
1	11	1.49	3	6	1.51	5	16	1.51	14	17	1.51	4	6	1.55	4	15	1.56	10	11	1.57
2	9	1.58	12	20	1.60	3	15	1.68	6	12	1.85	4	20	1.86	9	10	1.90	2	11	1.91

6.10  $K_3Sb_2I_9$ 6.10.1  $K_3Sb_2I_9$  (293 K)

```

+++++
+  SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION  +
+  Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7           Release 97-2  +
+++++

```

```

TITL K3SB2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71069 14.39800 8.00800 20.62900 90.00000 91.57000 90.00000
ZERR 4 0.00300 0.00200 0.00400 0.00000 0.03000 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC K SB I
UNIT 12 8 36

```

```

V =      2377.61      F(000) =      2544.0      Mu =      14.46 mm-1      Cell Wt =      6011.60      Rho =      4.199

```

```

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 10
BOND
CONF
ACTA
FVAR 0.13862
WGHT 0.03530 0.00000
K1 1 0.192714 0.525250 0.058741 11.000000 0.089150 0.079130 =
    0.054810 -0.009470 0.002930 0.002850
K2 1 0.036540 0.969679 0.221661 11.000000 0.058030 0.069440 =
    0.074330 0.000990 0.011880 -0.002260
K3 1 0.354136 0.967165 0.885858 11.000000 0.066820 0.078870 =
    0.068100 0.003430 0.005920 -0.007810
SB1 2 0.167238 0.492826 0.843549 11.000000 0.033540 0.037120 =
    0.030780 -0.000970 0.000830 -0.001060
SB2 2 0.335491 0.008274 0.154917 11.000000 0.033980 0.037210 =
    0.030470 -0.000350 0.000950 -0.001770
I1 3 0.407174 0.813106 0.051477 11.000000 0.057960 0.051970 =
    0.039350 -0.009030 0.008420 0.004390
I2 3 0.236547 0.684520 0.213750 11.000000 0.053900 0.042680 =
    0.042720 0.006520 0.007640 -0.006950
I3 3 0.131758 0.793227 0.915946 11.000000 0.055670 0.042150 =
    0.050320 -0.012030 0.005740 0.002420
I4 3 0.958667 0.696558 0.079529 11.000000 0.048340 0.051940 =
    0.047410 0.007070 0.011330 -0.008370
I5 3 0.807670 0.828630 0.246148 11.000000 0.045740 0.045310 =
    0.049380 -0.011040 0.009230 0.003560
I6 3 0.069882 0.805574 0.385417 11.000000 0.054160 0.041920 =
    0.049560 -0.007250 0.003910 0.010410
I7 3 0.166316 0.085770 0.083413 11.000000 0.042630 0.066870 =
    0.054110 0.010910 -0.013840 -0.000950
I8 3 0.326879 0.407321 0.923342 11.000000 0.042600 0.067330 =
    0.047390 -0.002240 -0.012250 0.008170
I9 3 0.008344 0.606807 0.742746 11.000000 0.043360 0.066000 =
    0.056130 -0.010490 -0.018680 0.008500
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for  $K_3Sb_2I_9$  IN P2(1)/N

```

K 2.270
SB 1.410
I 1.330

```

```

K1 - I2 I8 $8 I7 I4 $16 I3 $8 I1 I4 $3 I6 $7
K2 - I5 $16 I9 $6 I7 $14 I6 I2 I4 $16 I2 $4
K3 - I9 $19 I3 I8 $14 I1 $2 I5 $17 I6 $18 I5 $9 I1 $9
Sb1 - I8 I4 $13 I3 I9 I5 $13 I5 $17
Sb2 - I1 $5 I6 $7 I7 I9 $20 I2 $5
I1 - Sb2 $14 K3 $8 K1 K3 $9
I2 - Sb2 $14 K1 K2 K2 $7
I3 - Sb1 K3 K1 $2
I4 - Sb1 $13 K1 $1 K2 $1 K1 $3
I5 - Sb1 $13 Sb1 $12 K2 $1 K3 $12 K3 $9
I6 - Sb2 $4 K2 K3 $11 K1 $4
I7 - Sb2 K2 $5 K1
I8 - Sb1 K1 $2 K3 $5
I9 - Sb2 $15 Sb1 K2 $6 K3 $10

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x+1, y, z
$2 x, y, z+1
$3 -x+1, -y+1, -z
$4 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$5 x, y-1, z
$6 -x, -y+2, -z+1
$7 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$8 x, y, z-1
$9 -x+1, -y+2, -z+1
$10 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$11 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$13 -x+1, -y+1, -z+1
$14 x, y+1, z
$15 x-1/2, -y+1/2, z+1/2
$16 x-1, y, z
$17 x-1/2, -y+3/2, z+1/2
$18 x+1/2, -y+3/2, z+1/2

```

\$19 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2  
 \$20 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma	Why rejected
-8	0	1	110.63	13.50	observed but should be systematically absent
-1	0	2	145.11	18.33	observed but should be systematically absent
-1	0	2	107.86	24.52	observed but should be systematically absent
12	0	9	81.47	12.51	observed but should be systematically absent

24361 Reflections read, of which 880 rejected

-18 <= h <= 19, -10 <= k <= 10, -27 <= l <= 27, Max. 2-theta = 55.93

4 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
6	0	0	5564.46	20.12	2	102.75
-8	4	1	5007.29	11.06	5	62.21
-13	1	2	2137.78	6.30	6	41.71
-9	0	3	4692.75	13.12	3	67.32
9	0	3	1675.94	11.27	2	56.89
-9	8	3	430.22	4.97	6	39.44
10	0	4	9292.44	19.73	2	159.56
-5	5	4	8445.53	14.65	5	145.97
5	3	5	6187.18	12.03	4	61.82
6	0	6	2702.00	11.92	2	64.86
7	1	7	8116.14	13.43	3	69.56
4	3	7	5870.44	12.08	3	71.60
8	2	8	5139.45	9.68	4	55.90
-5	3	10	7691.35	12.59	4	80.58
-1	0	11	6605.52	14.61	2	84.38
5	3	11	2133.12	7.20	4	44.47
-6	0	12	4442.23	15.36	2	187.17
6	0	12	9181.82	15.24	2	163.34
-7	1	14	1670.79	7.35	4	41.35
-3	0	15	802.86	9.23	2	57.25
-2	0	16	1330.24	8.47	2	52.15

21 Inconsistent equivalents

5595 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0429 R(sigma) = 0.0398 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 3210 / 56104

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149

wR2 = 0.0692 before cycle 1 for 5595 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.835; Restrained GooF = 0.835 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0353 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.14047	0.00015	12.222	OSF

Mean shift/esd = 0.775 Maximum = 12.222 for OSF

Max. shift = 0.001 A for I9 Max. dU = 0.001 for K2

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149

wR2 = 0.0683 before cycle 2 for 5595 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.828; Restrained GooF = 0.828 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0353 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.14090	0.00015	2.911	OSF

Mean shift/esd = 0.261 Maximum = 2.911 for OSF

Max. shift = 0.000 A for I9 Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149

wR2 = 0.0682 before cycle 3 for 5595 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.827; Restrained GooF = 0.827 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0353 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

```

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.14091      0.00015      0.049      OSF
Mean shift/esd = 0.005      Maximum = 0.049 for OSF
Max. shift = 0.000 A for K2      Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 4      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0682 before cycle 4 for 5595 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.827;      Restrained GooF = 0.827 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.14091      0.00015      -0.002      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.003 for U23 I7
Max. shift = 0.000 A for K1      Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 5      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0683 before cycle 5 for 5595 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.827;      Restrained GooF = 0.827 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.14091      0.00015      -0.001      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for OSF
Max. shift = 0.000 A for K3      Max. dU = 0.000 for I3

Least-squares cycle 6      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0683 before cycle 6 for 5595 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.827;      Restrained GooF = 0.827 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.14091      0.00015      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for I8      Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 7      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0683 before cycle 7 for 5595 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.827;      Restrained GooF = 0.827 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.14091      0.00015      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for K2      Max. dU = 0.000 for I8

Least-squares cycle 8      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0683 before cycle 8 for 5595 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.827;      Restrained GooF = 0.827 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.14091      0.00015      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for K2      Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 9      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0683 before cycle 9 for 5595 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.827;      Restrained GooF = 0.827 for 0 restraints

```

Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( F_o^2, 0 ) + 2 * F_c^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.14091	0.00015	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z Sb1

Max. shift = 0.000 A for Sb2 Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 10 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149

wR2 = 0.0683 before cycle 10 for 5595 data and 127 / 127 parameters

GoF = S = 0.827; Restrained GoF = 0.827 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( F_o^2, 0 ) + 2 * F_c^2 ) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.14091	0.00015	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z Sb1

Max. shift = 0.000 A for K2 Max. dU = 0.000 for K2

Largest correlation matrix elements

-0.528 U13 Sb2 / U13 Sb1 -0.525 U33 Sb2 / U33 Sb1

K3SB2I9 IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
K1 0.00439	0.19273 0.00019	0.52533 0.00034	0.05873 0.00011	1.00000 0.00000	0.08985 0.00156	0.07997 0.00172	0.05580 0.00108	-0.00890 0.00111	0.00246 0.00105	0.00257 0.00130	0.07520 0.00063
K2 0.00423	0.03650 0.00015	0.96966 0.00031	0.22164 0.00011	1.00000 0.00000	0.05868 0.00112	0.07062 0.00154	0.07541 0.00129	0.00067 0.00109	0.01192 0.00098	-0.00220 0.00101	0.06805 0.00056
K3 0.00426	0.35415 0.00016	0.96718 0.00033	0.88587 0.00011	1.00000 0.00000	0.06751 0.00127	0.07960 0.00168	0.06917 0.00123	0.00294 0.00113	0.00592 0.00101	-0.00761 0.00113	0.07202 0.00059
Sb1 0.00083	0.16723 0.00003	0.49286 0.00007	0.84354 0.00002	1.00000 0.00000	0.03424 0.00021	0.03795 0.00025	0.03159 0.00023	-0.00101 0.00022	0.00086 0.00017	-0.00103 0.00019	0.03460 0.00011
Sb2 0.00082	0.33549 0.00003	0.00824 0.00006	0.15494 0.00002	1.00000 0.00000	0.03477 0.00021	0.03805 0.00026	0.03121 0.00023	-0.00038 0.00022	0.00097 0.00018	-0.00175 0.00019	0.03468 0.00011
I1 0.00096	0.40714 0.00004	0.81309 0.00007	0.05147 0.00002	1.00000 0.00000	0.05856 0.00030	0.05268 0.00035	0.04012 0.00024	-0.00907 0.00022	0.00846 0.00021	0.00442 0.00024	0.05032 0.00013
I2 0.00093	0.23655 0.00004	0.68455 0.00007	0.21376 0.00002	1.00000 0.00000	0.05452 0.00028	0.04349 0.00032	0.04338 0.00025	0.00649 0.00020	0.00765 0.00021	-0.00698 0.00022	0.04702 0.00013
I3 0.00097	0.13176 0.00004	0.79330 0.00007	0.91594 0.00003	1.00000 0.00000	0.05637 0.00029	0.04300 0.00031	0.05090 0.00027	-0.01200 0.00022	0.00584 0.00022	0.00250 0.00023	0.05001 0.00013
I4 0.00099	0.95872 0.00004	0.69654 0.00007	0.07955 0.00003	1.00000 0.00000	0.04901 0.00027	0.05276 0.00035	0.04806 0.00027	0.00718 0.00022	0.01130 0.00022	-0.00840 0.00023	0.04976 0.00014
I5 0.00091	0.80763 0.00004	0.82852 0.00007	0.24616 0.00003	1.00000 0.00000	0.04647 0.00027	0.04618 0.00031	0.05000 0.00027	-0.01105 0.00022	0.00924 0.00021	0.00364 0.00021	0.04740 0.00013
I6 0.00097	0.06988 0.00004	0.80558 0.00007	0.38541 0.00003	1.00000 0.00000	0.05476 0.00029	0.04266 0.00032	0.05016 0.00027	-0.00727 0.00022	0.00387 0.00022	0.01039 0.00023	0.04915 0.00013
I7 0.00107	0.16630 0.00004	0.08586 0.00009	0.08343 0.00003	1.00000 0.00000	0.04323 0.00030	0.06753 0.00043	0.05504 0.00035	0.01087 0.00025	-0.01393 0.00026	-0.00099 0.00024	0.05554 0.00016
I8 0.00103	0.32690 0.00004	0.40731 0.00009	0.92332 0.00003	1.00000 0.00000	0.04325 0.00029	0.06808 0.00043	0.04801 0.00030	-0.00230 0.00024	-0.01224 0.00023	0.00818 0.00024	0.05336 0.00016
I9 0.00103	0.00828 0.00004	0.60674 0.00008	0.74280 0.00003	1.00000 0.00000	0.04401 0.00027	0.06667 0.00037	0.05697 0.00032	-0.01050 0.00028	-0.01875 0.00023	0.00851 0.00027	0.05625 0.00015

Final Structure Factor Calculation for K3SB2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 127 Maximum vector length = 511 Memory required = 3378 / 21973

wR2 = 0.0683 before cycle 11 for 5595 data and 0 / 127 parameters

GoF = S = 0.827; Restrained GoF = 0.827 for 0 restraints

Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = ( \text{Max} ( F_o^2, 0 ) + 2 * F_c^2 ) / 3$

R1 = 0.0305 for 3362  $F_o > 4\text{sig}(F_o)$  and 0.0620 for all 5595 data  
wR2 = 0.0683, GoF = S = 0.827, Restrained GoF = 0.827 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0906	0.0822	0.0528	K1
0.0799	0.0709	0.0533	K2
0.0834	0.0720	0.0607	K3

0.0383	0.0340	0.0314	Sb1
0.0388	0.0340	0.0312	Sb2
0.0612	0.0573	0.0324	I1
0.0585	0.0499	0.0326	I2
0.0606	0.0561	0.0333	I3
0.0596	0.0575	0.0322	I4
0.0604	0.0498	0.0320	I5
0.0611	0.0532	0.0331	I6
0.0767	0.0576	0.0323	I7
0.0726	0.0559	0.0316	I8
0.0834	0.0555	0.0299	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement  $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.008	0.016	0.024	0.035	0.047	0.063	0.086	0.121	0.196	1.000
Number in group	559.	561.	558.	575.	552.	554.	568.	550.	558.	560.	
Goof	0.587	0.546	0.572	0.632	0.641	0.710	0.762	0.855	1.000	1.498	
K	4.029	1.252	1.062	1.082	1.022	1.031	1.015	1.010	0.997	1.023	
Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.96	1.03	1.13	1.29	1.60	inf
Number in group	565.	562.	560.	561.	556.	552.	563.	563.	551.	562.	
Goof	0.745	0.746	0.685	0.684	0.678	0.756	0.667	0.820	0.671	1.476	
K	1.056	1.059	1.030	1.020	1.016	0.985	0.981	0.971	1.003	1.064	
R1	0.155	0.128	0.090	0.074	0.074	0.052	0.050	0.043	0.028	0.050	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0353 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution (A)
1	1	0	52660.86	34639.23	12.28	0.271	7.00
1	1	2	84323.58	62297.75	9.70	0.364	5.75
0	0	4	81855.88	61310.42	9.50	0.361	5.16
-2	0	2	101979.48	70885.40	9.06	0.388	5.98
2	0	0	56417.40	37413.90	7.27	0.282	7.20
-3	0	3	25535.38	19371.99	6.29	0.203	3.99
4	1	1	158944.59	133436.36	6.15	0.533	3.23
3	2	0	287138.13	240893.38	6.11	0.716	3.07
-1	0	5	18628.83	14157.98	6.03	0.174	3.99
2	1	5	161724.78	135787.42	5.94	0.537	3.24
-3	1	2	13979.28	9794.04	5.86	0.144	3.85
-5	0	1	283454.25	242407.25	5.46	0.718	2.86
-3	1	4	103029.75	88215.05	5.38	0.433	3.25
2	2	0	74093.26	63515.41	5.13	0.368	3.50
3	1	2	23695.04	19618.55	5.04	0.204	3.79
0	2	2	25848.24	21613.80	5.01	0.214	3.73
4	0	0	51385.75	42882.89	4.94	0.302	3.60
1	1	4	6738.38	5049.40	4.59	0.104	4.12
5	1	2	303051.59	262671.84	4.57	0.747	2.60
3	1	4	82732.36	72564.97	4.49	0.393	3.18
-2	0	4	15867.57	11271.69	4.36	0.155	4.25
0	2	4	44917.81	39434.85	4.26	0.290	3.16
-1	1	6	72814.52	63900.58	4.07	0.369	3.10
0	2	9	416965.34	372603.13	3.94	0.890	1.99
-1	1	8	28684.09	25484.45	3.93	0.233	2.43
-4	1	5	79356.41	70856.98	3.91	0.388	2.60
-1	2	5	58081.14	51494.59	3.86	0.331	2.83
2	0	8	243099.22	218736.73	3.70	0.682	2.41
2	2	5	100280.16	89856.19	3.70	0.437	2.65
-2	3	1	63128.06	55919.64	3.66	0.345	2.49
-2	0	10	5623.36	4050.65	3.63	0.093	2.00
2	4	2	207192.63	186729.50	3.61	0.630	1.89
-5	1	4	35280.00	31671.54	3.58	0.260	2.42
1	1	7	80563.52	72549.16	3.56	0.393	2.70
-6	0	6	12911.46	8194.70	3.54	0.132	1.99
2	0	6	92607.91	82771.74	3.52	0.420	3.07
9	3	21	6505.10	5541.70	3.46	0.109	0.79
-3	1	1	4152.53	1936.58	3.44	0.064	4.05
16	0	14	3731.91	5388.41	3.38	0.107	0.76
2	3	5	231884.67	210560.03	3.36	0.669	2.13
-3	2	3	48913.09	44296.86	3.34	0.307	2.82
0	3	3	67397.45	60438.61	3.31	0.358	2.49
4	2	1	77952.24	70789.05	3.30	0.388	2.65
-1	5	8	436937.38	397929.44	3.28	0.920	1.36
-9	4	6	1486.20	600.90	3.26	0.036	1.18
11	3	20	6025.85	5092.11	3.24	0.104	0.77
5	1	5	257270.53	234735.23	3.19	0.707	2.24
-5	1	25	13509.19	12176.19	3.18	0.161	0.79
-11	2	7	36325.16	40372.96	3.16	0.293	1.16
-1	0	11	332675.19	302452.53	3.13	0.802	1.87

## Bond lengths and angles

K1 -	Distance	Angles							
I2	3.4844 (0.0024)								
I8_\$8	3.5670 (0.0026)	136.67 (0.08)							
I7	3.5778 (0.0030)	104.27 (0.06)	85.00 (0.06)						
I4_\$16	3.6737 (0.0028)	84.24 (0.06)	135.12 (0.07)	104.42 (0.07)					
I3_\$8	3.7297 (0.0026)	123.17 (0.08)	69.80 (0.05)	130.90 (0.07)	71.39 (0.05)				
I1	3.8585 (0.0029)	72.07 (0.05)	71.14 (0.05)	132.95 (0.08)	121.26 (0.08)	78.29 (0.06)			
I4_\$3	3.9633 (0.0027)	155.07 (0.08)	67.46 (0.04)	66.61 (0.05)	76.30 (0.05)	64.95 (0.04)	131.67 (0.06)		
I6_\$7	3.9864 (0.0029)	76.35 (0.05)	68.34 (0.05)	67.56 (0.05)	155.89 (0.07)	131.58 (0.07)	66.06 (0.05)	117.43 (0.07)	
	K1 -	I2	I8_\$8	I7	I4_\$16	I3_\$8	I1	I4_\$3	
K2 -	Distance	Angles							
I5_\$16	3.5332 (0.0023)								
I9_\$6	3.5337 (0.0027)	95.81 (0.06)							
I7_\$14	3.5748 (0.0024)	135.03 (0.08)	91.04 (0.06)						
I6	3.6444 (0.0025)	81.48 (0.05)	100.01 (0.06)	140.77 (0.07)					
I2	3.6825 (0.0024)	122.80 (0.07)	138.74 (0.07)	72.52 (0.05)	74.57 (0.05)				
I4_\$16	3.8013 (0.0026)	70.74 (0.05)	131.37 (0.07)	71.59 (0.05)	122.41 (0.07)	79.83 (0.05)			
I2_\$4	3.8957 (0.0025)	150.36 (0.07)	70.19 (0.05)	72.90 (0.05)	75.76 (0.05)	68.85 (0.04)	138.12 (0.06)		
	K2 -	I5_\$16	I9_\$6	I7_\$14	I6	I2	I4_\$16		
K3 -	Distance	Angles							
I9_\$19	3.5363 (0.0025)								
I3	3.5616 (0.0025)	141.16 (0.08)							
I8_\$14	3.6318 (0.0029)	85.35 (0.06)	103.86 (0.07)						
I1_\$2	3.6922 (0.0026)	133.97 (0.07)	82.66 (0.06)	98.53 (0.06)					
I5_\$17	3.7759 (0.0026)	73.53 (0.05)	75.30 (0.05)	138.85 (0.07)	121.63 (0.07)				
I6_\$18	3.7974 (0.0027)	72.84 (0.05)	120.99 (0.07)	130.69 (0.07)	70.23 (0.05)	76.43 (0.05)			
I5_\$9	3.8953 (0.0027)	71.27 (0.05)	76.27 (0.05)	71.04 (0.05)	153.10 (0.07)	68.87 (0.04)	135.50 (0.07)		
I1_\$9	4.0417 (0.0026)	67.27 (0.04)	151.07 (0.07)	66.76 (0.04)	72.38 (0.05)	130.44 (0.07)	64.07 (0.04)	121.85 (0.07)	
	K3 -	I9_\$19	I3	I8_\$14	I1_\$2	I5_\$17	I6_\$18	I5_\$9	
Sb1 -	Distance	Angles							
I8	2.8733 (0.0011)								
I4_\$13	2.8747 (0.0009)	93.72 (0.03)							
I3	2.8848 (0.0009)	93.01 (0.03)	91.78 (0.03)						
I9	3.1824 (0.0012)	172.82 (0.03)	93.35 (0.03)	87.98 (0.02)					
I5_\$13	3.1960 (0.0009)	92.19 (0.03)	88.73 (0.03)	174.74 (0.02)	86.76 (0.02)				
I5_\$17	3.2234 (0.0010)	87.55 (0.03)	173.69 (0.02)	94.33 (0.03)	85.29 (0.02)	85.05 (0.02)			
	Sb1 -	I8	I4_\$13	I3	I9	I5_\$13			
Sb2 -	Distance	Angles							
I1_\$5	2.8605 (0.0009)								
I6_\$7	2.8776 (0.0009)	93.04 (0.03)							
I7	2.8809 (0.0011)	93.04 (0.03)	94.23 (0.02)						
I9_\$20	3.1741 (0.0011)	88.54 (0.03)	92.02 (0.02)	173.46 (0.02)					
I2_\$5	3.2118 (0.0009)	90.79 (0.03)	174.56 (0.02)	89.43 (0.02)	84.20 (0.02)				
	Sb2 -	I1_\$5	I6_\$7	I7	I9_\$20				
I1 -	Distance	Angles							
Sb2_\$14	2.8605 (0.0009)								
K3_\$8	3.6922 (0.0026)	115.99 (0.05)							
K1	3.8585 (0.0029)	89.54 (0.04)	95.18 (0.06)						
K3_\$9	4.0417 (0.0026)	81.05 (0.04)	107.62 (0.05)	157.20 (0.05)					
	I1 -	Sb2_\$14	K3_\$8	K1					
I2 -	Distance	Angles							
Sb2_\$14	3.2118 (0.0009)								
K1	3.4844 (0.0024)	91.12 (0.05)							
K2	3.6825 (0.0024)	82.64 (0.04)	98.35 (0.06)						
K2_\$7	3.8957 (0.0025)	96.27 (0.04)	106.35 (0.06)	155.30 (0.04)					
	I2 -	Sb2_\$14	K1	K2					
I3 -	Distance	Angles							
Sb1	2.8848 (0.0009)								
K3	3.5616 (0.0025)	93.62 (0.05)							
K1_\$2	3.7297 (0.0027)	83.56 (0.04)	99.74 (0.06)						
	I3 -	Sb1	K3						
I4 -	Distance	Angles							
Sb1_\$13	2.8747 (0.0009)								
K1_\$1	3.6737 (0.0028)	117.52 (0.05)							
K2_\$1	3.8013 (0.0026)	93.15 (0.04)	93.04 (0.06)						
K1_\$3	3.9633 (0.0027)	79.50 (0.04)	103.70 (0.05)	163.25 (0.05)					
	I4 -	Sb1_\$13	K1_\$1	K2_\$1					
I5 -	Distance	Angles							
Sb1_\$13	3.1960 (0.0009)								
Sb1_\$12	3.2234 (0.0010)	143.23 (0.02)							
K2_\$1	3.5332 (0.0023)	93.09 (0.05)	123.40 (0.05)						
K3_\$12	3.7759 (0.0026)	85.20 (0.04)	84.48 (0.04)	99.40 (0.06)					
K3_\$9	3.8953 (0.0027)	90.48 (0.04)	82.89 (0.04)	107.92 (0.06)	152.54 (0.04)				
	I5 -	Sb1_\$13	Sb1_\$12	K2_\$1	K3_\$12				
I6 -	Distance	Angles							
Sb2_\$4	2.8776 (0.0009)								
K2	3.6444 (0.0025)	94.69 (0.04)							
K3_\$11	3.7974 (0.0027)	85.33 (0.04)	97.04 (0.06)						
K1_\$4	3.9864 (0.0029)	92.29 (0.05)	101.48 (0.06)	161.45 (0.05)					
	I6 -	Sb2_\$4	K2	K3_\$11					
I7 -	Distance	Angles							
Sb2	2.8809 (0.0011)								
K2_\$5	3.5748 (0.0024)	89.35 (0.05)							
K1	3.5778 (0.0030)	101.15 (0.05)	115.44 (0.06)						
	I7 -	Sb2	K2_\$5						
I8 -	Distance	Angles							
Sb1	2.8733 (0.0011)								
K1_\$2	3.5670 (0.0026)	86.76 (0.05)							
K3_\$5	3.6318 (0.0029)	101.47 (0.04)	119.19 (0.06)						
	I8 -	Sb1	K1_\$2						

```

I9 -          Distance      Angles
Sb2_$15      3.1742 (0.0011)
Sb1          3.1824 (0.0012) 145.91 (0.03)
K2_$6       3.5337 (0.0027) 104.62 (0.04) 105.76 (0.04)
K3_$10      3.5363 (0.0025)  85.76 (0.05)  89.54 (0.05) 124.64 (0.06)
          I9 -          Sb2_$15          Sb1          K2_$6

```

FMAP and GRID set by program

```

FMAP  2  3  25
GRID  -1.136 -2 -2  1.136  2  2

```

R1 = 0.0615 for 5595 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```

Highest peak  0.96 at 0.1664 0.1484 0.1127 [ 0.78 A from I7 ]
Deepest hole -0.78 at 0.5569 0.4182 0.0161 [ 2.38 A from I1 ]

```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.19 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 3654 / 24169

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.1664	0.1484	0.1127	1.00000	0.05	0.96	0.78	I7	2.80	SB2	3.24	K1	3.29	K2
Q2	1	0.3614	0.8131	0.0425	1.00000	0.05	0.92	0.68	I1	2.83	SB2	3.37	K1	3.46	K3
Q3	1	-0.0212	0.6066	0.7719	1.00000	0.05	0.89	0.75	I9	3.19	SB1	3.26	SB2	3.40	K2
Q4	1	0.2855	0.0146	0.1282	1.00000	0.05	0.88	0.90	SB2	2.01	I7	2.89	I1	3.14	I6
Q5	1	0.1713	0.5004	0.8102	1.00000	0.05	0.86	0.69	SB1	2.76	I5	2.83	I9	2.90	I5
Q6	1	0.4030	0.9246	0.0465	1.00000	0.05	0.84	0.90	I1	2.55	SB2	3.38	I6	3.39	K3
Q7	1	0.2007	0.4901	0.8744	1.00000	0.05	0.83	0.79	SB1	2.16	I8	2.77	I3	2.92	I4
Q8	1	0.3791	0.0280	0.1815	1.00000	0.05	0.82	0.84	SB2	2.47	I9	2.73	I6	3.03	I2
Q9	1	0.1200	0.4910	0.8199	1.00000	0.05	0.81	0.83	SB1	2.42	I9	2.82	I4	3.09	I5
Q10	1	0.2036	0.1056	0.0621	1.00000	0.05	0.81	0.72	I7	2.77	SB2	3.37	K1	3.76	I1
Q11	1	0.1866	0.6998	0.2051	1.00000	0.05	0.79	0.75	I2	3.08	K2	3.29	SB2	3.33	K1
Q12	1	0.4334	0.8202	0.0207	1.00000	0.05	0.79	0.75	I1	3.20	K3	3.48	SB2	3.60	I6
Q13	1	0.2581	0.6951	0.1794	1.00000	0.05	0.78	0.79	I2	2.80	SB2	2.97	K1	3.57	I1
Q14	1	0.3417	0.3896	0.8893	1.00000	0.05	0.77	0.75	I8	2.78	SB1	3.39	K3	3.74	I5
Q15	1	0.0295	0.7762	0.3710	1.00000	0.05	0.77	0.69	I6	2.95	SB2	3.21	K3	3.45	K2
Q16	1	0.0941	0.8084	0.3531	1.00000	0.05	0.75	0.76	I6	2.62	SB2	3.10	K2	3.71	I2
Q17	1	0.3298	0.0161	0.1905	1.00000	0.05	0.75	0.74	SB2	2.60	I2	2.93	I9	3.02	I2
Q18	1	0.9821	0.6624	0.1077	1.00000	0.05	0.75	0.72	I4	2.70	SB1	3.40	K1	3.48	K2
Q19	1	0.1792	0.7620	0.9326	1.00000	0.05	0.74	0.80	I3	2.83	SB1	3.18	K3	3.22	K1
Q20	1	0.1488	0.4788	0.8884	1.00000	0.05	0.70	0.98	SB1	2.21	I4	2.59	I3	2.71	I8
Q21	1	0.3427	0.1027	0.1242	1.00000	0.05	0.61	0.99	SB2	2.07	I6	2.66	I7	2.93	I1
Q22	1	0.1398	0.5987	0.8496	1.00000	0.05	0.61	0.95	SB1	2.08	I3	2.87	I9	3.14	I4
Q23	1	0.2872	0.4394	0.9523	1.00000	0.05	0.61	0.88	I8	2.70	K1	2.83	SB1	3.68	I3
Q24	1	0.2861	0.4789	0.9442	1.00000	0.05	0.61	0.93	I8	2.66	SB1	2.77	K1	3.40	I3
Q25	1	0.3002	0.4193	0.9631	1.00000	0.05	0.60	0.92	I8	2.68	K1	3.14	SB1	3.71	I6
Q26	1	0.9945	0.7224	0.0570	1.00000	0.05	0.60	0.73	I4	3.26	K1	3.59	SB1	3.61	I3
Q27	1	0.3338	-0.0404	0.1144	1.00000	0.05	0.57	0.92	SB2	2.06	I1	2.68	I7	3.10	I6
Q28	1	0.0565	0.4124	0.0593	1.00000	0.05	0.56	2.16	K1	2.71	I4	3.00	I4	3.09	I7
Q29	1	0.1717	0.6932	0.8405	1.00000	0.05	0.56	1.61	SB1	1.86	I3	2.80	I5	3.13	I9
Q30	1	0.1449	0.8368	0.9003	1.00000	0.05	0.56	0.51	I3	3.01	SB1	3.21	K3	3.90	K2

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

23	25	0.33	23	24	0.36	24	25	0.65	8	17	0.74	5	9	0.77	7	20	0.81	4	27	0.88
22	29	0.91	19	30	1.01	15	16	1.04	2	6	1.08	4	21	1.09	6	12	1.09	9	22	1.09
2	12	1.14	18	26	1.17	21	27	1.17	11	13	1.17	5	22	1.23	1	10	1.23	20	22	1.25
7	22	1.33	5	7	1.38	8	21	1.41	4	17	1.42	9	20	1.46	17	21	1.55	14	24	1.58
14	23	1.59	7	9	1.59	8	27	1.61	17	27	1.64	5	20	1.66	5	29	1.66	14	25	1.67
4	8	1.72	29	30	1.74	6	27	1.76	7	29	1.81	9	29	1.83	7	24	1.87	4	10	1.92
16	21	1.93	2	27	1.94	19	29	1.98	20	29	2.01	1	4	2.04	7	23	2.05	22	30	2.17
7	14	2.20	18	20	2.20	19	22	2.22	20	24	2.26	15	21	2.31	6	21	2.33	10	21	2.35
7	25	2.36	20	23	2.38	8	16	2.39	3	9	2.42	10	27	2.44	9	18	2.45	19	20	2.48
18	28	2.49	7	19	2.51	4	6	2.52	3	8	2.56	1	21	2.57	11	17	2.62	8	15	2.63
26	28	2.64	2	4	2.65	20	25	2.68	12	27	2.68	26	28	2.71	16	17	2.75	19	24	2.75
13	27	2.75	13	17	2.78	3	22	2.78	4	13	2.80	1	28	2.84	1	27	2.84	3	17	2.86
14	20	2.87	20	26	2.87	20	30	2.88	2	21	2.88	18	22	2.88	8	11	2.89	6	8	2.93
7	18	2.93	4	16	2.94	7	30	2.94	3	5	2.99	22	24	2.99						

6.10.2  $K_3Sb_2I_9$  (173 K)

```

+++++
+ SHELLX-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL K3SB2I9 STOE IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.32730 7.94170 20.57290 90.00000 91.87700 90.00000
ZERR 4 0.00100 0.00040 0.00130 0.00000 0.00800 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC K SB I
UNIT 12 8 36

```

```

V = 2339.59 F(000) = 2544.0 Mu = 14.70 mm-1 Cell Wt = 6011.60 Rho = 4.267

```

```

TEMP 173
PLAN 30
FMAP 2
L.S. 10
BOND
CONF
ACTA
FVAR 0.10988
WGHT 0.05350 0.00000
K1 1 0.194071 0.527253 0.057142 11.000000 0.048700 0.043790 =
0.026130 -0.003210 0.001970 0.001010
K2 1 0.038109 0.967592 0.220663 11.000000 0.032840 0.037770 =
0.035790 -0.000690 0.004870 -0.001390
K3 1 0.355416 0.965576 0.884817 11.000000 0.038970 0.042490 =
0.032030 0.000840 0.003360 -0.003950
SB1 2 0.167295 0.492803 0.843508 11.000000 0.020210 0.020770 =
0.014660 -0.000510 -0.000460 -0.000250
SB2 2 0.335127 0.008796 0.154670 11.000000 0.020960 0.020720 =
0.014900 -0.000050 -0.000600 -0.000730
I1 3 0.406244 0.813870 0.050329 11.000000 0.033310 0.028010 =
0.019110 -0.004400 0.003120 0.002650
I2 3 0.236139 0.681871 0.213096 11.000000 0.030650 0.023330 =
0.020750 0.003590 0.002810 -0.003680
I3 3 0.133107 0.795870 0.916272 11.000000 0.031640 0.023120 =
0.025220 -0.006110 0.002000 0.001340
I4 3 0.960279 0.695391 0.079695 11.000000 0.027550 0.028700 =
0.023760 0.003670 0.004820 -0.004280
I5 3 0.808877 0.830658 0.246288 11.000000 0.026560 0.025030 =
0.024150 -0.005690 0.003870 0.002070
I6 3 0.069289 0.808582 0.384603 11.000000 0.031080 0.023200 =
0.024760 -0.003740 0.000870 0.005640
I7 3 0.164917 0.089463 0.083086 11.000000 0.024900 0.036470 =
0.026270 0.005920 -0.007700 -0.000450
I8 3 0.327750 0.403147 0.923832 11.000000 0.024880 0.036230 =
0.023720 -0.001470 -0.006950 0.004860
I9 3 0.008658 0.611229 0.742216 11.000000 0.025490 0.035850 =
0.027390 -0.005870 -0.010730 0.005070
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for K3SB2I9 STOE IN P2(1)/N

```

K 2.270
SB 1.410
I 1.330

```

```

K1 - I2 I8 $8 I7 I4 $16 I3 $8 I1 I4 $3 I6 $7
K2 - I9 $6 I5 $16 I7 $14 I6 I2 I4 $16 I2 $4
K3 - I9 $19 I3 I8 $14 I1 $2 I5 $17 I6 $18 I5 $9 I1 $9
Sb1 - I4 $13 I8 I3 I9 I5 $13 I5 $17
Sb2 - I1 $5 I6 $7 I7 I9 $20 I2 $5
I1 - Sb2 $14 K3 $8 K1 K3 $9
I2 - Sb2 $14 K1 K2 K2 $7
I3 - Sb1 K3 K1 $2
I4 - Sb1 $13 K1 $1 K2 $1 K1 $3
I5 - Sb1 $13 Sb1 $12 K2 $1 K3 $12 K3 $9
I6 - Sb2 $4 K2 K3 $11 K1 $4
I7 - Sb2 K1 K2 $5
I8 - Sb1 K1 $2 K3 $5
I9 - Sb2 $15 Sb1 K2 $6 K3 $10

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x+1, y, z
$2 x, y, z+1
$3 -x+1, -y+1, -z
$4 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$5 x, y-1, z
$6 -x, -y+2, -z+1
$7 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$8 x, y, z-1
$9 -x+1, -y+2, -z+1
$10 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$11 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$13 -x+1, -y+1, -z+1
$14 x, y+1, z
$15 x-1/2, -y+1/2, z+1/2
$16 x-1, y, z
$17 x-1/2, -y+3/2, z+1/2
$18 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$19 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2
$20 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

```

39194 Reflections read, of which 0 rejected  
 -18 ≤ h ≤ 18, -10 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 27, Max. 2-theta = 55.98

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
6	2	0	4240.75	7.33	8	43.67
3	4	0	3710.79	11.04	4	270.85
3	5	0	1942.17	8.97	4	180.79
3	6	0	1493.46	8.07	4	152.23
3	7	0	827.45	6.79	4	72.48
6	8	0	778.19	5.94	4	61.73
-11	0	1	2742.40	6.92	4	53.44
7	1	1	6519.84	8.21	8	49.19
-5	3	1	3021.28	6.83	8	64.58
-2	3	1	865.23	6.19	8	43.20
4	3	1	3293.51	8.56	6	68.40
-8	4	1	4226.45	6.52	8	43.50
4	4	1	2655.13	8.21	5	112.39
4	5	1	1923.54	8.16	4	154.98
-8	6	1	1224.55	4.51	8	33.75
-5	6	1	744.65	5.56	5	42.21
4	6	1	330.51	5.10	4	33.03
-5	7	1	1476.03	7.06	4	106.42
-5	8	1	443.41	5.12	4	30.12
7	8	1	305.58	4.81	4	25.03
7	9	1	613.14	5.85	4	42.74
-13	1	2	2470.85	4.56	8	26.63
-7	1	2	4707.62	7.20	8	48.96
5	1	2	3667.77	7.16	8	38.03
-4	2	2	2935.28	9.05	5	58.13
-1	3	2	1528.79	12.75	3	66.08
-4	4	2	2184.91	6.33	8	87.63
2	4	2	3188.30	10.67	4	186.08
5	4	2	763.58	4.01	8	29.40
8	4	2	1708.09	4.76	8	35.66
0	6	2	412.69	8.23	4	41.15
2	6	2	5209.11	15.84	3	714.97
8	6	2	1140.95	4.73	8	37.42
-6	2	3	5821.96	11.00	4	108.91
6	2	3	5021.57	8.24	6	91.16
-3	3	3	785.35	4.69	8	34.47
0	3	3	1147.35	6.55	8	35.12
6	3	3	4612.37	7.22	8	98.53
9	3	3	1862.64	4.64	8	27.36
3	5	3	821.20	6.49	4	48.69
6	5	3	2602.89	6.26	8	113.03
-9	6	3	981.88	4.00	8	23.29
6	7	3	269.29	4.57	4	24.15
9	7	3	1227.72	4.89	8	52.98
-9	8	3	817.56	5.59	5	33.80
3	9	3	970.14	9.76	4	58.21
10	0	4	8431.00	10.72	4	122.94
-2	3	4	1442.88	5.78	8	57.42
-5	4	4	1005.36	4.31	8	33.27
0	4	4	1618.06	6.90	7	80.42

\*\* etc. \*\*

153 Inconsistent equivalents

5456 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0508 R(sigma) = 0.0283 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 3210 / 54692

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149

wR2 = 0.0836 before cycle 1 for 5456 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.961; Restrained GooF = 0.961 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0535 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.11069	0.00016	5.129	OSF

Mean shift/esd = 0.416 Maximum = 5.129 for OSF

Max. shift = 0.000 A for I5 Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149

wR2 = 0.0833 before cycle 2 for 5456 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0535 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

```

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.11087      0.00016      1.137      OSF
Mean shift/esd = 0.139      Maximum = 1.137 for OSF
Max. shift = 0.000 A for I5      Max. dU = 0.000 for K2

Least-squares cycle 3      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0833 before cycle 3 for 5456 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.960;      Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0535 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.11087      0.00016      0.018      OSF
Mean shift/esd = 0.002      Maximum = 0.018 for OSF
Max. shift = 0.000 A for I9      Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 4      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0833 before cycle 4 for 5456 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.960;      Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0535 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.11087      0.00016      -0.001      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for y I6
Max. shift = 0.000 A for K2      Max. dU = 0.000 for I7

Least-squares cycle 5      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0833 before cycle 5 for 5456 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.960;      Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0535 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.11087      0.00016      -0.001      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for OSF
Max. shift = 0.000 A for Sb1      Max. dU = 0.000 for I7

Least-squares cycle 6      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0833 before cycle 6 for 5456 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.960;      Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0535 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.11087      0.00016      -0.001      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.001 for z I8
Max. shift = 0.000 A for K3      Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 7      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0833 before cycle 7 for 5456 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.960;      Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0535 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.11087      0.00016      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.001 for z I8
Max. shift = 0.000 A for I5      Max. dU = 0.000 for K3

Least-squares cycle 8      Maximum vector length = 511      Memory required = 3505 / 160149
wR2 = 0.0833 before cycle 8 for 5456 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.960;      Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints

```

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0535 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.11087	0.00016	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for z I8  
Max. shift = 0.000 A for I7 Max. dU = 0.000 for I7

Least-squares cycle 9 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149  
WR2 = 0.0833 before cycle 9 for 5456 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints  
Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0535 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.11087	0.00016	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for z I8  
Max. shift = 0.000 A for K2 Max. dU = 0.000 for K1

Least-squares cycle 10 Maximum vector length = 511 Memory required = 3505 / 160149  
WR2 = 0.0833 before cycle 10 for 5456 data and 127 / 127 parameters  
GooF = S = 0.960; Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints  
Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0535 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.11087	0.00016	0.001	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for z I8  
Max. shift = 0.000 A for Sb2 Max. dU = 0.000 for K1  
No correlation matrix elements larger than 0.500

K3SB2I9 STOE IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
K1 0.00320	0.19408 0.00013	0.52728 0.00025	0.05713 0.00008	1.00000 0.00000	0.04904 0.00091	0.04411 0.00111	0.02648 0.00068	-0.00317 0.00065	0.00196 0.00061	0.00097 0.00076	0.03986 0.00038
K2 0.00302	0.03810 0.00011	0.96759 0.00024	0.22066 0.00008	1.00000 0.00000	0.03317 0.00073	0.03808 0.00100	0.03617 0.00076	-0.00071 0.00065	0.00492 0.00059	-0.00134 0.00064	0.03572 0.00035
K3 0.00310	0.35543 0.00012	0.96559 0.00025	0.88482 0.00008	1.00000 0.00000	0.03932 0.00081	0.04280 0.00107	0.03239 0.00075	0.00079 0.00065	0.00339 0.00061	-0.00390 0.00070	0.03812 0.00037
Sb1 0.00064	0.16729 0.00003	0.49282 0.00005	0.84350 0.00002	1.00000 0.00000	0.02051 0.00018	0.02111 0.00023	0.01499 0.00016	-0.00052 0.00014	-0.00045 0.00013	-0.00025 0.00014	0.01889 0.00010
Sb2 0.00065	0.33513 0.00003	0.00878 0.00005	0.15468 0.00002	1.00000 0.00000	0.02129 0.00018	0.02105 0.00023	0.01524 0.00016	-0.00008 0.00014	-0.00061 0.00013	-0.00073 0.00014	0.01922 0.00010
I1 0.00075	0.40623 0.00003	0.81386 0.00006	0.05033 0.00002	1.00000 0.00000	0.03357 0.00021	0.02832 0.00027	0.01939 0.00018	-0.00440 0.00015	0.00313 0.00015	0.00265 0.00016	0.02704 0.00011
I2 0.00073	0.23614 0.00003	0.68189 0.00006	0.21310 0.00002	1.00000 0.00000	0.03090 0.00020	0.02366 0.00025	0.02102 0.00018	0.00359 0.00014	0.00282 0.00015	-0.00368 0.00015	0.02515 0.00010
I3 0.00075	0.13311 0.00003	0.79591 0.00006	0.91627 0.00002	1.00000 0.00000	0.03191 0.00021	0.02346 0.00025	0.02547 0.00020	-0.00611 0.00015	0.00201 0.00015	0.00135 0.00016	0.02692 0.00010
I4 0.00077	0.96030 0.00003	0.69538 0.00006	0.07970 0.00002	1.00000 0.00000	0.02785 0.00020	0.02902 0.00027	0.02402 0.00019	0.00368 0.00015	0.00482 0.00015	-0.00429 0.00016	0.02688 0.00011
I5 0.00073	0.80886 0.00003	0.83060 0.00006	0.24629 0.00002	1.00000 0.00000	0.02685 0.00019	0.02539 0.00024	0.02441 0.00019	-0.00570 0.00015	0.00386 0.00014	0.00211 0.00015	0.02548 0.00010
I6 0.00076	0.06929 0.00003	0.80859 0.00006	0.38460 0.00002	1.00000 0.00000	0.03135 0.00021	0.02353 0.00026	0.02501 0.00020	-0.00374 0.00015	0.00087 0.00015	0.00564 0.00016	0.02663 0.00010
I7 0.00078	0.16491 0.00003	0.08949 0.00006	0.08310 0.00002	1.00000 0.00000	0.02518 0.00020	0.03678 0.00029	0.02659 0.00020	0.00592 0.00016	-0.00771 0.00016	-0.00045 0.00016	0.02970 0.00011
I8 0.00076	0.32775 0.00003	0.40315 0.00006	0.92382 0.00002	1.00000 0.00000	0.02515 0.00020	0.03653 0.00028	0.02400 0.00019	-0.00149 0.00016	-0.00694 0.00015	0.00485 0.00016	0.02873 0.00011
I9 0.00075	0.00864 0.00003	0.61120 0.00006	0.74223 0.00002	1.00000 0.00000	0.02577 0.00020	0.03615 0.00029	0.02770 0.00020	-0.00588 0.00017	-0.01074 0.00016	0.00508 0.00017	0.03013 0.00011

Final Structure Factor Calculation for K3SB2I9 STOE IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 127 Maximum vector length = 511 Memory required = 3378 / 21973  
WR2 = 0.0833 before cycle 11 for 5456 data and 0 / 127 parameters

GooF = S = 0.960;      Restrained GooF = 0.960 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0535 * P)^2 + 0.00 * P$  ]      where  $P = (\text{Max}(\text{Fo}^2, 0) + 2 * \text{Fc}^2) / 3$   
 R1 = 0.0336 for 4201  $\text{Fo} > 4\text{sig}(\text{Fo})$  and 0.0445 for all 5456 data  
 wR2 = 0.0833, GooF = S = 0.960, Restrained GooF = 0.960 for all data  
 Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

## Principal mean square atomic displacements U

0.0492	0.0445	0.0259	K1
0.0397	0.0370	0.0304	K2
0.0453	0.0377	0.0313	K3
0.0212	0.0207	0.0148	Sb1
0.0221	0.0206	0.0150	Sb2
0.0347	0.0296	0.0169	I1
0.0324	0.0257	0.0173	I2
0.0321	0.0306	0.0180	I3
0.0328	0.0294	0.0185	I4
0.0307	0.0282	0.0176	I5
0.0347	0.0265	0.0187	I6
0.0410	0.0313	0.0169	I7
0.0398	0.0296	0.0168	I8
0.0455	0.0295	0.0154	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement       $K = \text{Mean}[\text{Fo}^2] / \text{Mean}[\text{Fc}^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.011	0.022	0.033	0.045	0.060	0.079	0.105	0.149	0.227	1.000
Number in group	547.	575.	533.	531.	549.	551.	533.	553.	535.	549.	
GooF	0.681	0.684	0.703	0.735	0.804	0.858	0.953	1.017	1.113	1.638	
K	3.034	1.297	1.098	1.058	1.038	1.022	0.999	0.996	0.993	1.020	

Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.96	1.04	1.14	1.30	1.62	inf
Number in group	567.	544.	531.	552.	538.	549.	536.	553.	537.	549.	
GooF	0.855	0.857	0.730	0.658	0.646	0.681	0.693	0.887	1.094	1.848	
K	1.023	1.032	1.012	1.005	0.987	0.982	0.983	0.984	1.012	1.061	
R1	0.064	0.056	0.043	0.037	0.036	0.031	0.030	0.035	0.040	0.068	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0532 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

## Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
1	1	2	102566.44	61419.87	10.28	0.294	5.71
0	0	4	92839.91	59603.26	9.03	0.290	5.14
-1	1	5	364411.19	256615.98	7.19	0.602	3.56
1	1	4	9084.83	4861.11	7.12	0.083	4.10
-1	0	5	26095.93	17320.54	6.95	0.156	3.99
2	1	5	231932.39	167229.38	6.70	0.486	3.22
1	1	0	45134.07	32390.05	6.12	0.214	6.95
0	1	6	450144.38	341068.06	5.68	0.694	3.15
-2	0	2	92591.78	70124.79	5.59	0.315	5.97
1	3	1	271056.59	206589.91	5.48	0.540	2.58
2	0	6	123350.05	94045.59	5.43	0.364	3.05
0	2	4	56921.43	43578.82	5.39	0.248	3.14
0	2	2	31332.40	23284.76	5.35	0.181	3.70
2	0	0	48078.55	36562.77	5.31	0.227	7.16
3	1	6	316368.69	244225.42	5.24	0.587	2.59
2	2	5	134550.67	103949.59	5.24	0.383	2.63
1	1	7	102786.49	80078.34	5.05	0.336	2.69
2	0	8	337535.13	264611.31	4.96	0.611	2.39
3	1	4	102551.28	80832.70	4.76	0.338	3.16
-2	0	4	17693.48	13119.21	4.74	0.136	4.24
2	2	4	44536.88	35469.85	4.56	0.224	2.86
-1	1	6	88715.95	70794.55	4.53	0.316	3.09
-2	0	10	3703.68	2362.86	4.29	0.058	1.99
6	7	6	3748.17	2263.86	4.25	0.057	0.98
2	3	5	344979.09	276636.03	4.16	0.625	2.11
-1	1	8	31429.02	25241.73	4.16	0.189	2.42
2	2	8	435752.22	354800.69	4.13	0.707	2.05
-1	2	5	77288.65	62783.85	4.11	0.298	2.81
8	1	2	2482.81	1031.74	3.93	0.038	1.71
3	1	0	5015.90	2832.57	3.83	0.063	4.09
-8	2	3	13110.25	16137.42	3.80	0.151	1.60
3	1	2	25843.75	21302.20	3.60	0.173	3.77
-17	3	8	15780.06	12934.27	3.59	0.135	0.77
-2	2	16	1900.03	822.96	3.59	0.034	1.21
1	3	7	304894.38	254120.41	3.59	0.599	1.94
1	1	10	488947.44	410471.72	3.53	0.761	1.96
-6	0	2	13617.15	16676.81	3.52	0.153	2.34
1	1	8	94641.33	79421.45	3.52	0.335	2.40
6	1	6	809.80	183.05	3.50	0.016	1.87
2	2	6	37187.55	31192.92	3.50	0.210	2.42
2	0	4	4200.44	2149.10	3.49	0.055	4.11

-2	1	7	103208.02	86743.18	3.48	0.350	2.60
-5	3	2	31180.67	37968.21	3.47	0.231	1.92
1	3	2	52612.59	43516.70	3.47	0.248	2.52
1	2	7	52911.63	44596.34	3.43	0.251	2.32
0	3	3	93338.58	76478.47	3.39	0.328	2.47
0	2	5	5466.46	4276.30	3.38	0.078	2.86
2	1	3	2745.51	1309.33	3.35	0.043	4.15
0	2	0	10484.49	6462.10	3.35	0.095	3.97
-8	2	4	45015.32	53746.88	3.35	0.275	1.57

## Bond lengths and angles

K1 -	Distance	Angles
I2	3.4700 (0.0017)	
I8_\$8	3.5362 (0.0017)	137.20 (0.06)
I7	3.5444 (0.0021)	103.03 (0.05) 85.01 (0.04)
I4_\$16	3.6495 (0.0019)	83.41 (0.04) 136.33 (0.05) 103.09 (0.05)
I3_\$8	3.6805 (0.0019)	123.54 (0.06) 70.83 (0.03) 131.39 (0.05) 72.12 (0.04)
I1	3.8035 (0.0020)	72.99 (0.04) 71.61 (0.03) 133.70 (0.06) 121.58 (0.05) 78.08 (0.04)
I4_\$3	3.9415 (0.0018)	153.58 (0.05) 68.07 (0.03) 66.51 (0.03) 76.06 (0.04) 65.45 (0.03) 132.27 (0.04)
I6_\$7	3.9600 (0.0020)	75.77 (0.04) 68.44 (0.03) 68.17 (0.04) 154.44 (0.05) 132.17 (0.05) 66.19 (0.03) 118.31 (0.05)
	K1 -	I2 I8_\$8 I7 I4_\$16 I3_\$8 I1 I4_\$3

K2 -	Distance	Angles
I9_\$6	3.5007 (0.0019)	
I5_\$16	3.5161 (0.0017)	94.40 (0.04)
I7_\$14	3.5474 (0.0017)	91.14 (0.04) 135.19 (0.05)
I6	3.6153 (0.0017)	98.57 (0.04) 80.77 (0.04) 142.06 (0.05)
I2	3.6402 (0.0018)	139.45 (0.05) 123.15 (0.05) 73.49 (0.03) 75.49 (0.04)
I4_\$16	3.7568 (0.0018)	131.62 (0.05) 71.50 (0.03) 71.82 (0.03) 122.93 (0.05) 79.65 (0.04)
I2_\$4	3.8635 (0.0017)	70.49 (0.03) 149.18 (0.05) 73.53 (0.03) 75.43 (0.03) 69.20 (0.03) 138.55 (0.04)
	K2 -	I9_\$6 I5_\$16 I7_\$14 I6 I2 I4_\$16

K3 -	Distance	Angles
I9_\$19	3.5065 (0.0017)	
I3	3.5377 (0.0018)	141.94 (0.05)
I8_\$14	3.5913 (0.0020)	85.16 (0.04) 102.77 (0.05)
I1_\$2	3.6624 (0.0017)	134.68 (0.05) 81.80 (0.04) 97.51 (0.04)
I5_\$17	3.7384 (0.0018)	74.27 (0.03) 76.14 (0.04) 139.54 (0.05) 121.79 (0.05)
I6_\$18	3.7590 (0.0019)	73.59 (0.03) 121.22 (0.06) 131.05 (0.05) 70.94 (0.03) 76.10 (0.04)
I5_\$9	3.8756 (0.0018)	71.52 (0.03) 75.90 (0.03) 71.48 (0.04) 151.90 (0.05) 69.09 (0.03) 135.85 (0.05)
I1_\$9	4.0261 (0.0018)	67.53 (0.03) 149.77 (0.05) 66.65 (0.03) 72.21 (0.03) 130.89 (0.05) 64.53 (0.03) 122.56 (0.05)
	K3 -	I9_\$19 I3 I8_\$14 I1_\$2 I5_\$17 I6_\$18 I5_\$9 I1_\$9

Sb1 -	Distance	Angles
I4_\$13	2.8742 (0.0006)	
I8	2.8765 (0.0006)	93.80 (0.02)
I3	2.8849 (0.0006)	91.54 (0.02) 93.13 (0.02)
I9	3.1751 (0.0006)	93.45 (0.02) 172.65 (0.02) 87.90 (0.02)
I5_\$13	3.1887 (0.0006)	88.96 (0.02) 91.98 (0.02) 174.82 (0.02) 86.92 (0.01)
I5_\$17	3.2164 (0.0006)	173.65 (0.02) 87.52 (0.02) 94.59 (0.02) 85.15 (0.02) 84.79 (0.01)
	Sb1 -	I4_\$13 I8 I3 I9 I5_\$13

Sb2 -	Distance	Angles
I1_\$5	2.8612 (0.0006)	
I6_\$7	2.8757 (0.0006)	93.01 (0.02)
I7	2.8795 (0.0006)	93.04 (0.02) 94.31 (0.02)
I9_\$20	3.1684 (0.0006)	88.39 (0.02) 92.11 (0.02) 173.34 (0.02)
I2_\$5	3.2105 (0.0006)	90.91 (0.02) 174.25 (0.02) 89.68 (0.02) 83.80 (0.02)
	Sb2 -	I1_\$5 I6_\$7 I7 I9_\$20 I2_\$5

I1 -	Distance	Angles
Sb2_\$14	2.8612 (0.0006)	
K3_\$8	3.6624 (0.0017)	117.05 (0.03)
K1	3.8035 (0.0020)	89.51 (0.03) 95.53 (0.04)
K3_\$9	4.0261 (0.0018)	80.50 (0.03) 107.79 (0.03) 156.67 (0.04)
	I1 -	Sb2_\$14 K3_\$8 K1

I2 -	Distance	Angles
Sb2_\$14	3.2105 (0.0006)	
K1	3.4700 (0.0017)	90.31 (0.03)
K2	3.6402 (0.0018)	82.33 (0.03) 98.51 (0.04)
K2_\$7	3.8635 (0.0017)	96.50 (0.03) 106.76 (0.04) 154.72 (0.03)
	I2 -	Sb2_\$14 K1 K2

I3 -	Distance	Angles
Sb1	2.8849 (0.0006)	
K3	3.5377 (0.0018)	93.08 (0.03)
K1_\$2	3.6805 (0.0019)	83.40 (0.03) 99.96 (0.04)
	I3 -	Sb1 K3

I4 -	Distance	Angles
Sb1_\$13	2.8742 (0.0006)	
K1_\$1	3.6495 (0.0019)	118.86 (0.03)
K2_\$1	3.7568 (0.0018)	93.03 (0.03) 93.35 (0.04)
K1_\$3	3.9415 (0.0018)	78.88 (0.03) 103.94 (0.04) 162.71 (0.04)
	I4 -	Sb1_\$13 K1_\$1 K2_\$1

I5 -	Distance	Angles
Sb1_\$13	3.1887 (0.0006)	
Sb1_\$12	3.2164 (0.0006)	142.48 (0.02)
K2_\$1	3.5161 (0.0017)	92.52 (0.03) 124.72 (0.03)
K3_\$12	3.7384 (0.0018)	85.12 (0.03) 84.31 (0.03) 99.48 (0.04)
K3_\$9	3.8756 (0.0018)	90.42 (0.03) 82.51 (0.03) 108.39 (0.04) 151.95 (0.03)
	I5 -	Sb1_\$13 Sb1_\$12 K2_\$1 K3_\$12

I6 -	Distance	Angles
Sb2_\$4	2.8757 (0.0006)	
K2	3.6153 (0.0017)	94.16 (0.03)
K3_\$11	3.7590 (0.0019)	85.21 (0.03) 97.33 (0.04)
K1_\$4	3.9600 (0.0020)	92.14 (0.03) 101.99 (0.04) 160.64 (0.04)
	I6 -	Sb2_\$4 K2 K3_\$11

```

I7 -      Distance      Angles
Sb2      2.8795 (0.0006)
K1       3.5444 (0.0021)  101.15 (0.03)
K2_$5   3.5474 (0.0017)  88.77 (0.03)  117.00 (0.04)
          I7 -          Sb2          K1

I8 -      Distance      Angles
Sb1      2.8765 (0.0006)
K1_$2   3.5362 (0.0017)  86.19 (0.03)
K3_$5   3.5913 (0.0021)  101.72 (0.03)  120.64 (0.04)
          I8 -          Sb1          K1_$2

I9 -      Distance      Angles
Sb2_$15 3.1684 (0.0006)
Sb1      3.1751 (0.0006)  144.64 (0.02)
K2_$6   3.5007 (0.0020)  105.02 (0.03)  106.13 (0.03)
K3_$10  3.5065 (0.0017)  85.51 (0.03)  89.33 (0.03)  126.34 (0.04)
          I9 -          Sb2_$15     Sb1          K2_$6

```

FMAP and GRID set by program

```

FMAP  2  3  25
GRID  -1.136 -2 -2  1.136  2  2

```

R1 = 0.0442 for 5456 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```

Highest peak  2.69 at 0.8860 0.5107 0.1473 [ 0.79 A from SB1 ]
Deepest hole -1.88 at 0.9457 0.6933 0.0393 [ 0.85 A from I4 ]

```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.37 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 3633 / 23969

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.1140	0.4893	0.8527	1.00000	0.05	2.69	0.79	SB1	2.31	I4	2.77	I3	2.86	I9
Q2	1	0.2180	0.0915	0.0770	1.00000	0.05	2.64	0.77	I7	2.37	SB2	3.50	K1	3.54	I1
Q3	1	0.3545	0.8186	0.0579	1.00000	0.05	2.58	0.76	I1	2.52	SB2	3.26	K1	3.52	I7
Q4	1	0.2218	0.4872	0.8367	1.00000	0.05	2.55	0.80	SB1	2.41	I8	2.69	I5	3.07	I5
Q5	1	0.3781	0.3958	0.9142	1.00000	0.05	2.49	0.76	I8	3.40	SB1	3.48	K3	3.56	I1
Q6	1	0.2764	0.4047	0.9340	1.00000	0.05	2.45	0.77	I8	2.49	SB1	2.99	K1	3.48	I4
Q7	1	-0.0456	0.6097	0.7533	1.00000	0.05	2.45	0.82	I9	2.77	SB2	3.40	K2	3.61	I2
Q8	1	0.0183	0.8130	0.3915	1.00000	0.05	2.36	0.75	I6	3.21	K3	3.36	SB2	3.62	I8
Q9	1	0.1829	0.6780	0.2199	1.00000	0.05	2.36	0.78	I2	2.93	SB2	3.10	K2	3.56	K1
Q10	1	0.2785	0.0096	0.1631	1.00000	0.05	2.34	0.84	SB2	2.36	I7	2.87	I2	2.90	I2
Q11	1	0.1150	0.0924	0.1008	1.00000	0.05	2.32	0.81	I7	2.91	K2	3.37	SB2	3.67	I3
Q12	1	0.3895	0.0106	0.1443	1.00000	0.05	2.20	0.82	SB2	2.50	I1	2.51	I6	2.77	I9
Q13	1	0.0591	0.5996	0.7314	1.00000	0.05	2.13	0.77	I9	2.86	SB1	2.92	K3	3.62	I5
Q14	1	0.1187	0.8106	0.3679	1.00000	0.05	2.12	0.80	I6	2.53	SB2	3.44	K2	3.50	K1
Q15	1	1.0147	0.6954	0.0713	1.00000	0.05	2.09	0.80	I4	2.92	K1	3.52	SB1	3.75	I3
Q16	1	0.4564	0.8122	0.0387	1.00000	0.05	1.98	0.76	I1	3.38	SB2	3.55	K3	3.60	I8
Q17	1	0.1866	0.7906	0.9043	1.00000	0.05	1.94	0.81	I3	2.69	SB1	2.83	K3	3.70	I8
Q18	1	0.9080	0.7026	0.0863	1.00000	0.05	1.89	0.77	I4	2.40	SB1	3.48	I8	3.73	K1
Q19	1	0.2841	0.6911	0.1972	1.00000	0.05	1.88	0.77	I2	2.78	SB2	3.38	K1	3.49	K2
Q20	1	0.0799	0.7918	0.9218	1.00000	0.05	1.85	0.77	I3	3.15	SB1	3.63	I7	3.80	I4
Q21	1	0.8580	0.8223	0.2358	1.00000	0.05	1.81	0.75	I5	2.85	K2	3.00	SB1	3.71	I4
Q22	1	0.7572	0.8220	0.2569	1.00000	0.05	1.70	0.78	I5	2.67	SB1	3.44	SB1	3.60	I9
Q23	1	0.1571	0.5998	0.8471	1.00000	0.05	0.89	0.87	SB1	2.15	I3	2.98	I9	3.10	I5
Q24	1	0.2717	0.1035	0.1141	1.00000	0.05	0.85	1.43	SB2	1.64	I7	2.80	I6	3.30	I1
Q25	1	0.9062	0.6777	0.1519	1.00000	0.05	0.84	1.70	I4	1.72	SB1	2.72	I5	3.27	K2
Q26	1	0.7576	0.8274	0.3302	1.00000	0.05	0.80	1.90	I5	1.95	SB1	2.74	I3	2.92	K3
Q27	1	0.0235	0.6675	0.9076	1.00000	0.05	0.76	1.88	I3	2.84	SB1	2.90	I4	3.33	I7
Q28	1	0.9537	0.5460	0.1368	1.00000	0.05	0.75	1.67	I4	1.82	SB1	2.82	I9	3.17	I3
Q29	1	0.2390	0.1944	0.1364	1.00000	0.05	0.73	1.72	I7	2.04	SB2	2.94	I6	3.11	I2
Q30	1	0.2041	0.1652	0.9196	1.00000	0.05	0.71	2.59	I8	2.60	I4	2.80	K3	3.07	SB1

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

24	29	0.98	1	28	1.04	2	24	1.07	1	23	1.08	10	24	1.26	25	28	1.29	20	27	1.30
4	23	1.31	1	25	1.36	18	25	1.36	2	29	1.49	22	26	1.51	21	22	1.52	3	16	1.52
5	6	1.53	8	14	1.53	9	19	1.54	4	26	1.57	15	18	1.57	2	11	1.57	17	20	1.58
7	13	1.58	1	4	1.59	23	26	1.60	10	12	1.65	10	29	1.66	18	28	1.73	18	30	1.92
12	24	1.93	17	23	1.96	27	28	1.96	23	28	2.00	1	18	2.01	15	28	2.02	2	10	2.05
11	29	2.06	17	26	2.08	6	30	2.18	21	25	2.20	4	6	2.22	14	29	2.24	1	27	2.25
11	24	2.25	4	25	2.27	14	24	2.30	4	22	2.30	15	25	2.31	23	27	2.38	3	12	2.38
23	25	2.38	12	14	2.40	20	23	2.45	21	26	2.45	25	30	2.46	22	23	2.46	17	27	2.54
1	26	2.57	7	12	2.58	4	28	2.60	12	29	2.60	10	19	2.62	10	11	2.71	13	23	2.72
1	13	2.74	11	27	2.75	9	10	2.79	6	18	2.79	4	5	2.80	1	17	2.80	3	24	2.82
4	17	2.84	1	20	2.84	8	12	2.85	2	12	2.85	1	15	2.86	7	28	2.86	12	16	2.87
6	23	2.88	3	10	2.89	10	14	2.89	1	6	2.90	4	18	2.91	18	23	2.93	13	22	2.94
2	3	2.95	13	28	2.96	11	20	2.96	15	27	2.97	20	28	2.97						

6.11 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub>6.11.1 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL (NH4)3SB2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.51600 8.15050 20.64930 90.00000 90.32500 90.00000
ZERR 4 0.00130 0.00050 0.00210 0.00000 0.01200 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC N H SB I
UNIT 12 48 8 36

```

V = 2443.03 F(000) = 2448.0 Mu = 13.57 mm<sup>-1</sup> Cell Wt = 5758.90 Rho = 3.914

```

PLAN 30
FMAP 2
TWIN
L.S. 10
BOND
CONF
CONN 10 3.0 N1 N2 N3
ACTA
FVAR 0.08373
WGHT 0.05830 0.00000
N1 1 0.184183 0.522507 0.063975 11.000000 0.097250 0.091880 =
0.061820 -0.023090 -0.024370 0.023900
N2 1 0.031283 0.979639 0.225828 11.000000 0.024230 0.105330 =
0.121670 -0.011310 0.012310 -0.002910
N3 1 0.347997 0.968450 0.890771 11.000000 0.066790 0.086100 =
0.114250 0.037780 -0.016420 -0.003240
SB1 3 0.166603 0.491636 0.844516 11.000000 0.035900 0.044350 =
0.034330 -0.000570 0.000770 -0.001440
SB2 3 0.336945 0.007925 0.154107 11.000000 0.037130 0.044270 =
0.033140 -0.000100 0.000380 -0.002270
I1 4 0.414911 0.805438 0.055768 11.000000 0.068510 0.058980 =
0.046420 -0.011040 0.010130 0.006130
I2 4 0.242347 0.694648 0.219346 11.000000 0.062520 0.051130 =
0.052410 0.010060 0.010800 -0.009470
I3 4 0.122157 0.785909 0.915077 11.000000 0.063720 0.051340 =
0.057790 -0.013320 0.008800 0.002430
I4 4 0.952133 0.706033 0.076677 11.000000 0.055170 0.059580 =
0.051340 0.009660 0.012240 -0.009470
I5 4 0.799672 0.821866 0.244716 11.000000 0.051720 0.055390 =
0.062140 -0.014200 0.012140 0.005170
I6 4 0.073059 0.800808 0.390546 11.000000 0.062000 0.049940 =
0.057120 -0.008500 0.007260 0.011150
I7 4 0.172244 0.065324 0.079595 11.000000 0.050280 0.080170 =
0.061880 0.009210 -0.020130 -0.002030
I8 4 0.327271 0.425553 0.921468 11.000000 0.047270 0.082370 =
0.057750 -0.000270 -0.017660 0.005370
I9 4 0.004057 0.581558 0.746948 11.000000 0.049680 0.083260 =
0.069910 -0.011600 -0.026120 0.010500
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>SB<sub>2</sub>I<sub>9</sub> IN P2(1)/N

```

N 0.700
H 0.320
SB 1.410
I 1.330

```

```

N1 - I2 I4 $25 I8 $15 I7 I3 $15 I4 $7 I6 $11 I1 I7 $3 Sb1 $15
N2 - I5 $25 I9 $10 I7 $3 I6 I2 I2 $8 I4 $25 I3 $10 I9 $9 Sb2 $3
N3 - I3 I9 $23 I1 $4 I8 $3 I5 $26 I5 $17 I6 $12 I1 $17 I8 Sb2 $16
Sb1 - I8 I4 $16 I3 I9 I5 $16 I5 $26 N1 $4 N3 N3 $19
Sb2 - I1 $1 I7 I6 $11 I9 $27 I2 $1 N3 $16 N2 $1 N1 $1
I1 - Sb2 $3 N3 $15 N3 $17 N1
I2 - Sb2 $3 N1 N2 N2 $11
I3 - Sb1 N3 N1 $4 N2 $10
I4 - Sb1 $16 N1 $2 N2 $2 N1 $7
I5 - Sb1 $16 Sb1 $21 N2 $2 N3 $21 N3 $17
I6 - Sb2 $8 N2 N3 $20 N1 $8
I7 - Sb2 N2 $1 N1 N1 $1 N3 $14
I8 - Sb1 N1 $4 N3 $1 N3
I9 - Sb2 $24 Sb1 N2 $10 N3 $19 N2 $9

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x, y-1, z
$2 x+1, y, z
$3 x, y+1, z
$4 x, y, z+1
$5 x, y+1, z+1
$6 -x, -y+1, -z
$7 -x+1, -y+1, -z
$8 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$9 -x, -y+1, -z+1
$10 -x, -y+2, -z+1
$11 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$13 x+1/2, -y+5/2, z+1/2
$14 x, y-1, z-1

```

```

$15 x, y, z-1
$16 -x+1, -y+1, -z+1
$17 -x+1, -y+2, -z+1
$18 -x+1, -y+2, -z+2
$19 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$20 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$21 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$22 x-1/2, -y+5/2, z-1/2
$23 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2
$24 x-1/2, -y+1/2, z+1/2
$25 x-1, y, z
$26 x-1/2, -y+3/2, z+1/2
$27 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

```

15337 Reflections read, of which 0 rejected

-19 =< h =< 19, -10 =< k =< 11, -25 =< l =< 28, Max. 2-theta = 58.16

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
7	0	1	1002.77	10.55	2	76.03
-2	2	1	1828.51	16.12	3	108.01
10	2	1	1117.01	6.39	4	47.09
-5	3	1	1963.74	11.39	3	178.49
-8	4	1	1735.47	9.26	3	52.52
-2	4	1	413.96	9.54	3	96.00
8	0	2	335.33	7.74	2	39.15
-7	1	2	3242.57	13.12	3	65.76
5	1	2	3158.19	13.17	4	145.06
5	3	2	1108.40	11.28	3	78.49
9	0	3	561.24	7.74	2	49.13
3	1	3	5328.66	23.41	2	526.86
0	2	3	1844.20	18.72	2	119.26
6	2	3	1559.83	9.01	4	54.50
6	3	3	1089.76	7.86	4	46.18
9	3	3	1070.15	6.69	4	40.52
-12	4	3	683.52	7.97	2	58.91
12	4	3	504.00	5.61	3	32.64
1	2	4	1784.42	16.46	2	114.96
4	2	4	316.55	7.95	4	43.29
1	3	4	1293.79	12.37	2	91.51
-5	5	4	2223.43	13.70	2	155.99
7	5	4	419.44	7.21	2	47.76
-7	1	5	699.10	10.27	2	153.99
11	1	5	598.48	5.45	4	28.92
5	3	5	2759.80	11.36	4	59.15
8	3	5	716.08	6.67	4	34.50
-9	1	6	384.94	7.15	2	44.14
0	1	6	1821.78	17.45	2	220.98
3	1	6	2919.89	12.30	4	160.81
9	1	6	1258.98	6.87	4	66.40
-9	3	6	805.46	8.55	2	48.79
-6	4	6	559.98	7.64	2	86.97
7	1	7	2782.26	9.30	4	78.84
4	2	7	1225.65	8.08	4	81.36
4	3	7	1200.46	8.57	3	45.37
-2	4	7	681.78	8.65	2	122.47
2	0	8	537.03	10.65	2	65.62
2	2	8	4116.95	13.97	3	242.48
8	2	8	1003.36	6.41	4	78.44
-4	4	8	343.92	8.07	2	49.41
-9	1	9	143.03	6.17	2	32.16
3	1	9	2908.39	10.09	4	176.71
0	2	9	1716.42	10.57	3	106.24
4	0	10	526.06	8.23	2	62.91
1	1	10	2648.39	11.28	3	198.02
7	1	10	1212.09	6.94	4	53.71
-1	1	11	465.00	9.22	2	99.15
5	3	11	990.73	7.20	3	103.23
2	4	11	1530.97	8.24	3	115.39

\*\* etc. \*\*

59 Inconsistent equivalents

6327 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0942 R(sigma) = 0.1353 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 5468 / 63780

\*\* Cell contents from UNIT instruction and atom list do not agree \*\*

Unit-cell contents from UNIT instruction and atom list resp.

N	12.00	12.00
H	48.00	0.00
SB	8.00	8.00
I	36.00	36.00

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 5763 / 161171

WR2 = 0.1389 before cycle 1 for 6327 data and 127 / 127 parameters

```

GooF = S = 0.657;      Restrained GooF = 0.657 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N   value      esd   shift/esd  parameter
  1   0.08956    0.00017  34.250   OSF
Mean shift/esd = 0.712      Maximum = 34.250 for OSF
Max. shift = 0.007 A for N3      Max. dU = 0.002 for N2

Least-squares cycle 2      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 2 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711;      Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N   value      esd   shift/esd  parameter
  1   0.08994    0.00017   2.198   OSF
Mean shift/esd = 0.160      Maximum = 2.198 for OSF
Max. shift = 0.003 A for N3      Max. dU = 0.000 for N2

Least-squares cycle 3      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 3 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711;      Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N   value      esd   shift/esd  parameter
  1   0.08995    0.00017   0.061   OSF
Mean shift/esd = 0.009      Maximum = 0.061 for OSF
Max. shift = 0.001 A for N2      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 4      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 4 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711;      Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N   value      esd   shift/esd  parameter
  1   0.08995    0.00017   0.003   OSF
Mean shift/esd = 0.001      Maximum = -0.013 for U22 N2
Max. shift = 0.000 A for N3      Max. dU = 0.000 for N2

Least-squares cycle 5      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 5 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711;      Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N   value      esd   shift/esd  parameter
  1   0.08995    0.00017   0.002   OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.004 for U22 N3
Max. shift = 0.000 A for N2      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 6      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 6 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711;      Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

  N   value      esd   shift/esd  parameter
  1   0.08995    0.00017   0.000   OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.001 for U13 N3
Max. shift = 0.000 A for N2      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 7      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171

```

```

wR2 = 0.1401 before cycle 7 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711; Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
  N      value      esd  shift/esd  parameter
  1      0.08995    0.00017  -0.001    OSF
Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for OSF
Max. shift = 0.000 A for N3      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 8      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 8 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711; Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
  N      value      esd  shift/esd  parameter
  1      0.08995    0.00017    0.000    OSF
Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for N3      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 9      Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 9 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711; Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
  N      value      esd  shift/esd  parameter
  1      0.08995    0.00017    0.000    OSF
Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for N1      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 10     Maximum vector length = 511      Memory required = 5763 / 161171
wR2 = 0.1401 before cycle 10 for 6327 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.711; Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
  N      value      esd  shift/esd  parameter
  1      0.08995    0.00017    0.000    OSF
Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for OSF
Max. shift = 0.000 A for N1      Max. dU = 0.000 for N3

Largest correlation matrix elements
-0.703 U33 Sb2 / U33 Sb1      -0.623 U33 I8 / U33 I7      -0.511 U13 I8 / U13 I7
-0.672 U13 Sb2 / U13 Sb1      -0.574 U13 I9 / U33 I9

(NH4)3SB2I9 IN P2(1)/N
ATOM      x      y      z      sof      U11      U22      U33      U23      U13      U12      Ueq
N1         0.18401  0.52254  0.06420  1.00000  0.09859  0.09321  0.06239  -0.02210  -0.02376  0.02295  0.08482
  0.03411  0.00152  0.00304  0.00109  0.00000  0.01386  0.01531  0.01169  0.01187  0.01138  0.01215  0.00644
N2         0.03137  0.97955  0.22600  1.00000  0.02593  0.10954  0.12240  -0.01420  0.01188  -0.00210  0.08591
  0.03629  0.00096  0.00300  0.00123  0.00000  0.00682  0.01540  0.01898  0.01479  0.00841  0.00913  0.00655
N3         0.34761  0.96857  0.89124  1.00000  0.06852  0.08650  0.11611  0.03785  -0.01475  -0.00076  0.09044
  0.04245  0.00134  0.00279  0.00144  0.00000  0.01147  0.01483  0.01944  0.01425  0.01255  0.01079  0.00719
Sb1        0.16660  0.49167  0.84448  1.00000  0.03699  0.04573  0.03571  -0.00065  0.00081  -0.00147  0.03948
  0.00204  0.00008  0.00016  0.00005  0.00000  0.00046  0.00057  0.00073  0.00057  0.00049  0.00047  0.00028
Sb2        0.33692  0.00789  0.15414  1.00000  0.03834  0.04572  0.03416  -0.00019  0.00043  -0.00234  0.03940
  0.00199  0.00008  0.00015  0.00005  0.00000  0.00049  0.00057  0.00072  0.00058  0.00050  0.00049  0.00028
I1         0.41485  0.80542  0.05577  1.00000  0.06961  0.06005  0.04763  -0.01113  0.01036  0.00619  0.05906
  0.00234  0.00010  0.00016  0.00007  0.00000  0.00077  0.00080  0.00074  0.00058  0.00062  0.00062  0.00034
I2         0.24234  0.69468  0.21936  1.00000  0.06367  0.05242  0.05362  0.01019  0.01092  -0.00967  0.05653
  0.00231  0.00009  0.00015  0.00007  0.00000  0.00071  0.00074  0.00076  0.00057  0.00060  0.00058  0.00033
I3         0.12218  0.78600  0.91506  1.00000  0.06506  0.05279  0.05877  -0.01349  0.00885  0.00264  0.05884
  0.00232  0.00010  0.00016  0.00007  0.00000  0.00073  0.00075  0.00082  0.00060  0.00062  0.00060  0.00034

```

I4	0.95222	0.70595	0.07670	1.00000	0.05637	0.06091	0.05246	0.00994	0.01225	-0.00957	0.05654
0.00240	0.00009	0.00017	0.00007	0.00000	0.00067	0.00081	0.00076	0.00058	0.00057	0.00057	0.00033
I5	0.79963	0.82170	0.24474	1.00000	0.05301	0.05685	0.06297	-0.01427	0.01209	0.00539	0.05757
0.00229	0.00009	0.00016	0.00007	0.00000	0.00064	0.00073	0.00083	0.00061	0.00058	0.00056	0.00033
I6	0.07308	0.80080	0.39053	1.00000	0.06316	0.05103	0.05832	-0.00858	0.00718	0.01123	0.05748
0.00230	0.00009	0.00016	0.00007	0.00000	0.00072	0.00073	0.00082	0.00058	0.00062	0.00058	0.00033
I7	0.17220	0.06544	0.07962	1.00000	0.05131	0.08173	0.06325	0.00927	-0.02047	-0.00218	0.06551
0.00257	0.00009	0.00023	0.00008	0.00000	0.00079	0.00109	0.00121	0.00069	0.00079	0.00064	0.00050
I8	0.32731	0.42560	0.92145	1.00000	0.04835	0.08386	0.05862	-0.00032	-0.01768	0.00546	0.06368
0.00251	0.00009	0.00022	0.00008	0.00000	0.00076	0.00111	0.00114	0.00069	0.00076	0.00064	0.00048
I9	0.00399	0.58150	0.74699	1.00000	0.05061	0.08471	0.07091	-0.01171	-0.02612	0.01054	0.06884
0.00268	0.00011	0.00017	0.00012	0.00000	0.00062	0.00083	0.00088	0.00099	0.00063	0.00083	0.00040

## Final Structure Factor Calculation for (NH4)3SB2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 127 Maximum vector length = 511 Memory required = 5636 / 22995

wR2 = 0.1401 before cycle 11 for 6327 data and 0 / 127 parameters

GooF = S = 0.711; Restrained GooF = 0.711 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0583 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0527 for 2191 Fo > 4sig(Fo) and 0.1497 for all 6327 data  
wR2 = 0.1401, GooF = S = 0.711, Restrained GooF = 0.711 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

## Principal mean square atomic displacements U

0.1342	0.0728	0.0475	N1
0.1326	0.1006	0.0245	N2
0.1443	0.0718	0.0552	N3
0.0460	0.0369	0.0355	Sb1
0.0464	0.0377	0.0341	Sb2
0.0738	0.0666	0.0368	I1
0.0710	0.0631	0.0355	I2
0.0733	0.0635	0.0397	I3
0.0685	0.0662	0.0349	I4
0.0762	0.0599	0.0366	I5
0.0701	0.0640	0.0383	I6
0.0894	0.0717	0.0354	I7
0.0852	0.0713	0.0345	I8
0.1028	0.0712	0.0325	I9

## Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo^2] / Mean[Fc^2] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.004	0.009	0.013	0.019	0.026	0.036	0.049	0.070	0.117	1.000
Number in group	651.	734.	527.	631.	640.	644.	617.	623.	635.	625.	
GooF	0.511	0.519	0.519	0.501	0.528	0.495	0.579	0.700	0.871	1.385	
K	-3.691	1.135	1.020	0.967	1.087	1.041	1.027	1.043	1.025	1.039	
Resolution(A)	0.73	0.76	0.79	0.82	0.87	0.92	0.99	1.08	1.23	1.54	inf
Number in group	633.	637.	633.	640.	631.	634.	617.	632.	638.	632.	
GooF	0.528	0.551	0.586	0.640	0.603	0.650	0.634	0.675	0.821	1.184	
K	1.011	1.075	1.056	1.061	1.039	1.036	1.018	0.983	0.971	1.080	
R1	0.398	0.347	0.278	0.246	0.192	0.153	0.113	0.098	0.078	0.075	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0562 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

## Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo^2	Fc^2	Delta(F^2)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
0	0	6	1235690.25	831670.38	10.13	1.000	3.44
1	1	0	61522.76	35203.84	10.11	0.206	7.11
2	2	2	661067.88	463718.22	8.84	0.747	3.36
6	0	6	8439.10	2182.89	7.95	0.051	1.97
-4	2	14	9379.83	4173.46	7.44	0.071	1.30
-3	1	3	180175.48	132447.22	7.42	0.399	3.57
-1	1	8	23537.31	11617.56	7.26	0.118	2.43
3	1	12	9766.79	5035.54	6.89	0.078	1.59
6	0	0	133644.75	101052.83	6.87	0.349	2.42
2	0	0	48397.14	30299.88	6.58	0.191	7.26
-5	3	13	28940.29	20727.00	6.47	0.158	1.24
-5	1	4	29229.47	18623.74	6.30	0.150	2.42
-5	1	1	65102.55	46331.85	6.17	0.236	2.71
5	0	11	51977.07	66577.99	5.62	0.283	1.57
5	1	17	2096.28	8.92	5.47	0.003	1.11

-2	2	10	34096.11	25115.88	5.44	0.174	1.79
-5	3	7	44909.48	57386.11	5.33	0.263	1.65
-1	3	11	16158.27	10468.38	5.24	0.112	1.54
0	0	4	61941.46	45741.04	5.17	0.235	5.16
3	2	0	252745.84	203507.59	5.13	0.495	3.12
-2	3	10	57131.67	71829.59	5.10	0.294	1.60
3	1	4	75729.35	61843.25	4.78	0.273	3.23
0	2	3	227908.25	167131.73	4.71	0.448	3.51
0	0	12	309237.72	256781.67	4.61	0.556	1.72
6	2	0	645152.19	536157.69	4.59	0.803	2.08
4	2	1	61673.72	44677.82	4.50	0.232	2.69
3	0	9	86118.92	105828.99	4.49	0.357	2.07
-10	0	6	23275.32	29019.12	4.43	0.187	1.34
2	2	0	67642.63	53435.76	4.32	0.253	3.55
3	1	21	2613.33	32.10	4.26	0.006	0.96
-6	3	6	63774.17	76909.98	4.24	0.304	1.60
16	4	1	12045.54	8887.81	4.09	0.103	0.83
13	3	10	3335.87	1820.49	4.08	0.047	0.92
-12	0	10	19475.19	24028.92	4.02	0.170	1.05
-4	2	2	290604.75	239697.55	4.02	0.537	2.62
7	1	19	9696.61	5674.38	4.02	0.083	0.95
4	1	1	48082.73	40217.90	3.98	0.220	3.27
6	0	2	42781.70	35596.68	3.91	0.207	2.35
-5	4	4	51551.72	62362.16	3.90	0.274	1.59
-14	0	4	20178.37	24459.46	3.84	0.171	1.02
0	0	10	97254.84	82710.66	3.72	0.315	2.06
-1	1	23	10891.36	8125.55	3.72	0.099	0.89
10	8	10	10365.05	7669.44	3.67	0.096	0.77
0	2	6	272653.66	228988.67	3.66	0.525	2.63
-4	6	11	6889.26	8891.30	3.66	0.103	1.05
5	1	2	390293.97	321464.91	3.63	0.622	2.64
11	0	1	4634.35	2558.60	3.62	0.055	1.32
-4	1	2	276118.34	233685.50	3.62	0.530	3.16
-9	2	9	21597.08	26234.31	3.62	0.178	1.26
-9	0	9	48101.59	56538.27	3.61	0.261	1.32

## Bond lengths and angles

N1 -	Distance	Angles
I2	3.5945 (0.0192)	
I4_\$25	3.6921 (0.0212)	89.42 (0.51)
I8_\$15	3.7027 (0.0251)	131.48 (0.64) 131.18 (0.55)
I7	3.7432 (0.0256)	108.87 (0.61) 110.78 (0.67) 83.20 (0.45)
I3_\$15	3.8560 (0.0232)	123.17 (0.66) 67.81 (0.33) 67.19 (0.43) 127.71 (0.51)
I4_\$7	3.9723 (0.0185)	161.74 (0.83) 77.93 (0.34) 66.20 (0.34) 64.71 (0.36)
I6_\$11	4.0664 (0.0192)	76.64 (0.32) 162.41 (0.72) 66.29 (0.37) 65.05 (0.34) 128.95 (0.71) 112.80 (0.52)
I1	4.0721 (0.0257)	68.12 (0.35) 121.61 (0.63) 67.71 (0.45) 127.25 (0.54) 80.70 (0.54) 129.83 (0.68) 63.18 (0.32)
I7_\$3	4.4397 (0.0244)	63.64 (0.35) 63.63 (0.34) 106.97 (0.66) 169.76 (0.74) 59.56 (0.35) 120.03 (0.48) 117.40 (0.51)
Sb1_\$15	4.5496 (0.0217)	157.21 (0.78) 92.67 (0.36) 38.97 (0.22) 91.57 (0.41) 39.01 (0.21) 38.65 (0.19) 104.35 (0.51)
	N1 -	I2 I4_\$25 I8_\$15 I7 I3_\$15 I4_\$7 I6_\$11
N2 -	Distance	Angles
I5_\$25	3.6244 (0.0161)	
I9_\$10	3.6575 (0.0241)	101.52 (0.43)
I7_\$3	3.7249 (0.0233)	131.86 (0.65) 91.04 (0.55)
I6	3.7428 (0.0257)	84.86 (0.50) 105.33 (0.60) 136.31 (0.43)
I2	3.8462 (0.0186)	121.95 (0.66) 135.10 (0.48) 69.13 (0.32) 70.89 (0.39)
I2_\$8	3.8852 (0.0172)	155.91 (0.74) 68.50 (0.38) 71.57 (0.32) 77.29 (0.39) 67.09 (0.23)
I4_\$25	3.9694 (0.0234)	67.59 (0.33) 128.88 (0.64) 68.48 (0.42) 122.07 (0.64) 81.97 (0.45) 136.02 (0.54)
I3_\$10	4.1268 (0.0229)	75.04 (0.30) 65.10 (0.38) 68.71 (0.43) 154.81 (0.50) 132.95 (0.65) 116.64 (0.60) 63.84 (0.34)
I9_\$9	4.6356 (0.0247)	62.19 (0.34) 158.57 (0.59) 110.16 (0.53) 61.59 (0.37) 59.84 (0.33) 120.28 (0.48) 60.49 (0.32)
Sb2_\$3	4.6906 (0.0160)	158.61 (0.66) 97.69 (0.44) 37.80 (0.15) 99.09 (0.35) 42.60 (0.16) 43.13 (0.16) 92.98 (0.43)
	N2 -	I5_\$25 I9_\$10 I7_\$3 I6 I2 I2_\$8 I4_\$25
N3 -	Distance	Angles
I3	3.6308 (0.0204)	
I9_\$23	3.7020 (0.0276)	137.32 (0.78)
I1_\$4	3.7718 (0.0247)	87.84 (0.54) 129.31 (0.51)
I8_\$3	3.7886 (0.0248)	108.04 (0.61) 85.91 (0.45) 102.61 (0.71)
I5_\$26	3.9000 (0.0296)	72.50 (0.42) 69.81 (0.55) 121.94 (0.57) 135.27 (0.62)
I5_\$17	3.9123 (0.0205)	77.71 (0.35) 69.87 (0.44) 159.73 (0.79) 69.26 (0.34) 67.29 (0.43)
I6_\$12	3.9412 (0.0212)	121.42 (0.58) 69.44 (0.44) 66.19 (0.30) 127.86 (0.53) 78.69 (0.53) 133.71 (0.84)
I1_\$17	4.0542 (0.0200)	156.27 (0.91) 66.26 (0.34) 72.65 (0.38) 64.89 (0.36) 129.26 (0.72) 117.10 (0.53) 63.20 (0.28)
I8	4.4792 (0.0219)	61.06 (0.31) 113.08 (0.69) 62.81 (0.31) 160.60 (0.83) 59.81 (0.35) 119.70 (0.57) 60.36 (0.30)
Sb2_\$16	4.6833 (0.0216)	157.96 (0.68) 42.41 (0.23) 86.92 (0.34) 94.00 (0.41) 92.30 (0.58) 111.67 (0.59) 37.73 (0.19)
	N3 -	I3 I9_\$23 I1_\$4 I8_\$3 I5_\$26 I5_\$17 I6_\$12 I1_\$17 I8
Sb1 -	Distance	Angles
I8	2.8663 (0.0017)	
I4_\$16	2.8723 (0.0018)	94.01 (0.06)
I3	2.8819 (0.0019)	93.42 (0.06) 92.49 (0.06)
I9	3.1791 (0.0020)	173.42 (0.08) 92.40 (0.06) 87.77 (0.05)
I5_\$16	3.1887 (0.0019)	92.44 (0.05) 88.45 (0.06) 173.98 (0.06) 86.25 (0.05)
I5_\$26	3.2140 (0.0018)	87.38 (0.05) 173.42 (0.07) 93.85 (0.06) 86.09 (0.06) 85.06 (0.03)
N1_\$4	4.5496 (0.0217)	54.34 (0.27) 59.74 (0.34) 57.38 (0.29) 130.96 (0.27) 127.78 (0.30) 125.64 (0.34)
N3	4.7871 (0.0226)	66.21 (0.23) 132.20 (0.37) 49.17 (0.33) 110.21 (0.24) 132.91 (0.35) 54.12 (0.37) 74.14 (0.50)
N3_\$19	4.8743 (0.0293)	125.18 (0.24) 121.47 (0.27) 121.93 (0.27) 49.42 (0.23) 52.98 (0.27) 53.17 (0.26) 178.78 (0.48)
	Sb1 -	I8 I4_\$16 I3 I9 I5_\$16 I5_\$26 N1_\$4 N3 N3_\$19
Sb2 -	Distance	Angles
I1_\$1	2.8557 (0.0018)	
I7	2.8748 (0.0017)	92.59 (0.06)
I6_\$11	2.8758 (0.0017)	93.96 (0.06) 94.06 (0.06)
I9_\$27	3.1679 (0.0020)	89.58 (0.06) 173.27 (0.07) 92.15 (0.05)
I2_\$1	3.1995 (0.0017)	90.63 (0.05) 89.88 (0.05) 173.81 (0.06) 83.72 (0.05)
N3_\$16	4.6833 (0.0216)	59.31 (0.36) 134.22 (0.32) 57.00 (0.26) 52.01 (0.31) 122.64 (0.25)
N2_\$1	4.6906 (0.0160)	125.14 (0.29) 52.57 (0.30) 125.06 (0.31) 121.28 (0.31) 54.46 (0.31) 173.08 (0.47)
N1_\$1	4.8968 (0.0226)	56.22 (0.30) 63.57 (0.23) 139.00 (0.31) 112.80 (0.23) 47.19 (0.31) 113.51 (0.47) 69.68 (0.40)
	Sb2 -	I1_\$1 I7 I6_\$11 I9_\$27 I2_\$1 N3_\$16 N2_\$1 N1_\$1
I1 -	Distance	Angles
Sb2_\$3	2.8557 (0.0018)	
N3_\$15	3.7718 (0.0247)	109.60 (0.42)

```

N3_$17  4.0542 (0.0200)  83.41 (0.44) 107.35 (0.38)
N1_     4.0721 (0.0257)  88.13 (0.32)  91.68 (0.42) 160.83 (0.52)
      I1 -           Sb2_$3           N3_$15           N3_$17

I2 -           Distance           Angles
Sb2_$3  3.1995 (0.0017)
N1_     3.5945 (0.0192)  92.05 (0.46)
N2_     3.8462 (0.0186)  82.93 (0.34)  94.81 (0.46)
N2_$11 3.8852 (0.0172)  96.79 (0.33) 106.09 (0.50) 159.09 (0.31)
      I2 -           Sb2_$3           N1_           N2_

I3 -           Distance           Angles
Sb1_     2.8819 (0.0019)
N3_     3.6308 (0.0207)  93.91 (0.46)
N1_$4   3.8560 (0.0232)  83.60 (0.33)  97.50 (0.52)
N2_$10  4.1268 (0.0229)  98.63 (0.34) 101.43 (0.44) 160.71 (0.44)
      I3 -           Sb1_           N3_           N1_$4

I4 -           Distance           Angles
Sb1_$16 2.8723 (0.0018)
N1_$2   3.6921 (0.0213) 111.28 (0.44)
N2_$2   3.9694 (0.0234)  92.70 (0.33)  91.25 (0.36)
N1_$7   3.9723 (0.0185)  81.61 (0.42) 102.07 (0.34) 166.64 (0.38)
      I4 -           Sb1_$16          N1_$2          N2_$2

I5 -           Distance           Angles
Sb1_$16 3.1887 (0.0019)
Sb1_$21 3.2140 (0.0018) 147.59 (0.05)
N2_$2   3.6244 (0.0162)  94.41 (0.38) 117.50 (0.38)
N3_$21  3.9000 (0.0296)  86.27 (0.33)  83.99 (0.35)  97.84 (0.49)
N3_$17  3.9123 (0.0205)  91.17 (0.44)  85.72 (0.45) 105.78 (0.52) 156.37 (0.27)
      I5 -           Sb1_$16          N2_$2          N3_$21

I6 -           Distance           Angles
Sb2_$8   2.8758 (0.0017)
N2_     3.7428 (0.0257)  95.94 (0.35)
N3_$20  3.9412 (0.0214)  85.27 (0.32)  95.17 (0.50)
N1_$8   4.0664 (0.0193)  92.74 (0.40)  99.86 (0.41) 164.96 (0.57)
      I6 -           Sb2_$8           N2_           N3_$20

I7 -           Distance           Angles
Sb2_     2.8748 (0.0017)
N2_$1   3.7249 (0.0233)  89.63 (0.28)
N1_     3.7432 (0.0256)  99.76 (0.27) 106.36 (0.55)
N1_$1   4.4397 (0.0245)  80.99 (0.23)  83.83 (0.51) 169.76 (0.73)
N3_$14  4.7276 (0.0307)  87.88 (0.23) 159.54 (0.45)  94.08 (0.49)  75.72 (0.41)
      I7 -           Sb2_           N2_$1           N1_           N1_$1

I8 -           Distance           Angles
Sb1_     2.8663 (0.0017)
N1_$4   3.7027 (0.0252)  86.69 (0.27)
N3_$1   3.7886 (0.0250)  99.05 (0.30) 112.67 (0.59)
N3_     4.4792 (0.0221)  77.94 (0.25)  86.43 (0.59) 160.60 (0.84)
      I8 -           Sb1_           N1_$4          N3_$1

I9 -           Distance           Angles
Sb2_$24 3.1679 (0.0020)
Sb1_     3.1791 (0.0020) 153.30 (0.06)
N2_$10  3.6575 (0.0242) 102.10 (0.29) 103.48 (0.32)
N3_$19  3.7020 (0.0277)  85.58 (0.29)  89.87 (0.35) 116.33 (0.54)
N2_$9   4.6356 (0.0249)  76.17 (0.24)  77.23 (0.24) 158.57 (0.60)  85.00 (0.48)
      I9 -           Sb2_$24          Sb1_           N2_$10          N3_$19

```

FMAP and GRID set by program

```

FMAP  2  3  26
GRID  -1.087 -2 -2  1.087  2  2

```

R1 = 0.1494 for 6327 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```

Highest peak  1.89 at 0.8348 0.1282 0.0802 [ 0.94 A from I3 ]
Deepest hole -1.34 at 0.5806 0.5072 0.0097 [ 2.02 A from I8 ]

```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.41 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 5951 / 26253

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.1652	0.8718	0.9198	1.00000	0.05	1.89	0.94	I3	2.83	N3	3.47	SB1	3.66	I7
Q2	1	0.9943	0.6385	0.0937	1.00000	0.05	1.73	0.89	I4	2.87	SB1	2.98	N1	3.75	I9
Q3	1	0.3744	0.7288	0.0823	1.00000	0.05	1.72	1.02	I1	2.77	SB2	3.25	N1	3.44	I2
Q4	1	0.8376	0.7453	0.2583	1.00000	0.05	1.71	0.88	I5	2.87	SB1	3.25	N3	3.47	N2
Q5	1	0.0464	0.7069	0.4233	1.00000	0.05	1.61	1.09	I6	2.84	SB2	3.28	N3	3.35	I1
Q6	1	-0.0395	0.6539	0.7534	1.00000	0.05	1.55	0.87	I9	3.02	SB2	3.02	N2	3.47	I2
Q7	1	0.9808	0.7995	0.0807	1.00000	0.05	1.49	0.87	I4	3.42	N2	3.52	I7	3.55	SB1
Q8	1	0.2055	0.1696	0.0784	1.00000	0.05	1.49	0.98	I7	2.79	SB2	2.91	N1	3.44	I6
Q9	1	0.1989	0.8150	0.2542	1.00000	0.05	1.48	1.37	I2	2.83	N2	3.18	SB2	3.26	I2
Q10	1	0.7592	0.7456	0.2463	1.00000	0.05	1.46	0.85	I5	2.90	SB1	3.25	SB1	3.56	I5
Q11	1	0.2994	0.5263	0.9221	1.00000	0.05	1.45	0.92	I8	2.52	SB1	3.33	I3	3.39	N1
Q12	1	0.1794	0.7615	0.2493	1.00000	0.05	1.42	1.23	I2	2.83	N2	2.88	SB2	3.32	I6
Q13	1	0.3629	-0.1049	0.1466	1.00000	0.05	1.42	1.01	SB2	2.15	I1	2.83	I2	2.91	I9
Q14	1	0.1721	0.7439	0.9295	1.00000	0.05	1.42	0.85	I3	2.70	SB1	3.24	N3	3.32	N1
Q15	1	0.2975	0.3310	0.9220	1.00000	0.05	1.40	0.88	I8	2.80	SB1	3.11	N3	3.64	I4
Q16	1	0.0370	0.6586	0.7487	1.00000	0.05	1.36	0.79	I9	3.04	SB1	3.16	N2	3.69	N3
Q17	1	0.2075	-0.0165	0.0770	1.00000	0.05	1.35	0.84	I7	2.47	SB2	3.37	I1	3.78	N1
Q18	1	0.0827	0.7056	0.9229	1.00000	0.05	1.34	0.89	I3	2.68	SB1	3.39	I4	3.58	N1
Q19	1	0.2025	0.5771	0.8440	1.00000	0.05	1.30	0.87	SB1	2.54	I3	2.63	I5	2.71	I8
Q20	1	0.2440	0.7371	0.2588	1.00000	0.05	1.26	0.88	I2	2.85	SB2	3.38	SB2	3.72	N2
Q21	1	0.1400	0.1613	0.0806	1.00000	0.05	1.25	0.91	I7	3.03	N1	3.46	SB2	3.67	I4

Q22	1	0.0243	0.4633	0.7392	1.00000	0.05	1.21	1.02	I9	3.00	SB1	3.24	SB2	3.28	N3
Q23	1	0.8168	0.9165	0.2429	1.00000	0.05	1.20	0.81	I5	3.12	SB1	3.18	N2	3.72	I5
Q24	1	0.8351	0.8581	0.2677	1.00000	0.05	1.17	0.76	I5	3.14	N2	3.17	SB1	3.63	I8
Q25	1	0.1307	0.5989	0.8534	1.00000	0.05	1.17	1.03	SB1	1.99	I3	2.86	I9	3.12	I4
Q26	1	0.2999	0.4578	0.9697	1.00000	0.05	1.17	1.11	I8	2.64	N1	3.23	SB1	3.65	I6
Q27	1	0.1195	0.7263	0.3971	1.00000	0.05	1.14	0.92	I6	2.17	SB2	3.33	I7	3.60	I1
Q28	1	0.3735	0.3631	0.9093	1.00000	0.05	1.14	0.88	I8	3.26	N3	3.44	I1	3.44	SB1
Q29	1	0.2057	0.0751	0.0458	1.00000	0.05	1.13	0.86	I7	2.98	SB2	3.68	N1	3.75	I1
Q30	1	0.3593	0.3391	0.9187	1.00000	0.05	1.12	0.85	I8	3.08	N3	3.42	SB1	3.52	I1

## Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

28	30	0.34	9	12	0.53	23	24	0.75	15	30	0.90	9	20	0.92	4	24	0.94	8	21	0.95
12	20	0.98	17	29	0.98	8	29	1.02	1	14	1.07	19	25	1.08	6	16	1.12	11	26	1.13
4	10	1.16	15	28	1.16	5	27	1.20	14	18	1.34	2	7	1.35	21	29	1.39	15	26	1.43
4	23	1.46	10	24	1.50	8	17	1.52	11	15	1.59	16	22	1.61	10	23	1.63	26	30	1.67
11	28	1.73	17	21	1.75	11	30	1.76	1	18	1.81	26	28	1.82	18	25	1.82	6	22	1.83
3	13	1.91	14	25	2.05	11	19	2.18	14	19	2.27	19	24	2.55	11	14	2.57	16	25	2.59
18	19	2.61	10	19	2.62	8	27	2.63	4	22	2.63	6	13	2.64	1	25	2.66	19	23	2.67
13	17	2.76	13	27	2.86	2	25	2.87	11	25	2.88	10	23	2.91	15	19	2.92	1	19	2.92

6.11.2 (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> (120 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL (NH4)3SB2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.40360 8.08400 20.56500 90.00000 90.57000 90.00000
ZERR 4 0.00100 0.00040 0.00040 0.00150 0.00000 0.00800 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC N H SB I
UNIT 12 48 8 36

```

```

V = 2394.44 F(000) = 2448.0 Mu = 13.84 mm-1 Cell Wt = 5758.90 Rho = 3.994

```

```

TEMP 120
PLAN 30
FMAP 2
L.S. 10
BOND
CONN 10 3.0 N1 N2 N3
CONF
ACTA
FVAR 0.09088
WGHT 0.05150 0.00000
N1 1 0.188239 0.519935 0.062022 11.000000 0.029690 0.032220 =
0.039110 -0.004910 -0.008380 0.003690
N2 1 0.032792 0.975543 0.221803 11.000000 0.019300 0.042370 =
0.032670 0.005300 0.001200 0.001500
N3 1 0.351340 0.969853 0.889638 11.000000 0.026970 0.033740 =
0.030390 0.006580 -0.002640 -0.004440
SB1 3 0.166614 0.491794 0.844509 11.000000 0.012400 0.014050 =
0.014760 -0.000440 -0.000460 -0.000860
SB2 3 0.336536 0.009228 0.153490 11.000000 0.013260 0.013740 =
0.014420 -0.001260 -0.000800 -0.000680
I1 4 0.414142 0.806792 0.054184 11.000000 0.023720 0.018820 =
0.019010 -0.003950 0.002900 0.002690
I2 4 0.241481 0.693799 0.218928 11.000000 0.022010 0.015620 =
0.020850 0.003310 0.002970 -0.003090
I3 4 0.123310 0.789125 0.915741 11.000000 0.022290 0.015970 =
0.023430 -0.004950 0.002990 0.000640
I4 4 0.953919 0.704479 0.076731 11.000000 0.018830 0.019190 =
0.021340 0.003710 0.003540 -0.003240
I5 4 0.800526 0.821829 0.244640 11.000000 0.018250 0.017580 =
0.024590 -0.005760 0.004230 0.001980
I6 4 0.072069 0.804205 0.389601 11.000000 0.022160 0.015120 =
0.023290 -0.002780 0.002170 0.004110
I7 4 0.169910 0.069542 0.078899 11.000000 0.017610 0.027070 =
0.025370 0.002630 -0.007830 -0.000430
I8 4 0.329084 0.422571 0.921775 11.000000 0.016580 0.027640 =
0.023730 0.000150 -0.006540 0.001580
I9 4 0.004412 0.585620 0.746338 11.000000 0.017840 0.028510 =
0.028050 -0.005090 -0.009940 0.004570
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>I<sub>9</sub> IN P2(1)/N

```

N 0.700
H 0.320
SB 1.410
I 1.330

```

```

N1 - I2 I8 I5 I7 I4 I25 I3 I5 I4 I7 I6 I11 I1 I7 I3 Sb1 I5
N2 - I5 I25 I7 I3 I9 I10 I6 I2 I4 I25 I2 I8 I3 I10 I9 I9 Sb2 I3
N3 - I9 I23 I3 I8 I3 I1 I4 I5 I26 I6 I12 I5 I17 I1 I17 I8 Sb2 I16
Sb1 - I4 I16 I8 I3 I9 I5 I16 I5 I26 N1 I4 N3 N3 I19
Sb2 - I1 I1 I6 I11 I7 I9 I27 I2 I1 I2 I11 N3 I16 N2 I1 N1 I1
I1 - Sb2 I3 N3 I15 N3 I17 N1
I2 - Sb2 I3 Sb2 I8 N1 N2 N2 I11
I3 - Sb1 N3 N1 I4 N2 I10
I4 - Sb1 I16 N1 I2 N2 I2 N1 I7
I5 - Sb1 I16 Sb1 I21 N2 I2 N3 I21 N3 I17
I6 - Sb2 I8 N2 N3 I20 N1 I8
I7 - Sb2 N2 I1 N1 N1 I1 N3 I14
I8 - Sb1 N1 I4 N3 I1 N3
I9 - Sb2 I24 Sb1 N3 I19 N2 I10 N2 I9

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x, y-1, z
$2 x+1, y, z
$3 x, y+1, z
$4 x, y, z+1
$5 x, y+1, z+1
$6 -x, -y+1, -z
$7 -x+1, -y+1, -z
$8 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$9 -x, -y+1, -z+1
$10 -x, -y+2, -z+1
$11 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$13 x+1/2, -y+5/2, z+1/2
$14 x, y-1, z-1
$15 x, y, z-1
$16 -x+1, -y+1, -z+1
$17 -x+1, -y+2, -z+1
$18 -x+1, -y+2, -z+2
$19 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2

```

```

$20 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$21 x+1/2, -y+3/2, z-1/2
$22 x-1/2, -y+5/2, z-1/2
$23 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2
$24 x-1/2, -y+1/2, z+1/2
$25 x-1, y, z
$26 x-1/2, -y+3/2, z+1/2
$27 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

```

29825 Reflections read, of which 0 rejected

-19 =< h =< 19, -10 =< k =< 11, -28 =< l =< 28, Max. 2-theta = 58.18

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
6	0	0	1439.08	9.93	4	52.83
12	0	0	1575.35	8.56	4	52.48
3	2	0	2489.07	11.82	7	87.79
6	2	0	6739.49	13.43	7	158.59
12	2	0	1063.96	5.43	7	39.66
3	3	0	2016.91	11.00	4	147.26
3	4	0	3838.40	13.79	4	210.60
9	5	0	1423.73	7.45	6	46.70
15	5	0	1465.85	8.28	6	49.58
3	6	0	1744.09	11.46	3	101.56
7	0	1	1692.86	8.90	4	96.86
7	1	1	4994.27	10.33	8	73.63
-14	2	1	1049.91	5.41	7	33.79
-11	2	1	1418.58	6.32	7	56.14
4	2	1	533.88	5.98	8	41.02
10	2	1	3061.13	7.73	8	78.33
-5	3	1	3501.14	10.69	7	189.92
1	3	1	2636.24	14.87	5	148.89
13	3	1	682.78	5.07	7	29.74
-8	4	1	5056.56	11.47	7	88.00
-2	4	1	777.28	7.99	7	89.73
4	5	1	1167.40	8.96	3	58.27
10	6	1	832.11	6.84	4	51.90
-2	0	2	730.60	17.74	2	142.87
-7	1	2	4788.73	10.79	7	219.45
5	1	2	3566.37	10.22	8	143.18
11	1	2	1344.73	5.47	8	28.69
17	1	2	1078.28	6.78	6	44.66
-4	2	2	2628.84	10.76	6	141.12
-1	2	2	4158.66	21.34	4	137.17
2	2	2	5695.24	23.34	3	398.04
5	3	2	1450.85	9.23	6	95.96
-10	4	2	616.37	5.04	7	45.86
-1	4	2	5294.23	15.06	7	171.65
5	4	2	1287.82	8.20	4	69.86
-1	6	2	2184.60	12.06	5	71.87
2	6	2	3949.35	15.87	3	221.68
8	6	2	883.31	8.27	3	60.00
-9	2	3	1636.84	6.52	7	42.02
-6	2	3	3603.83	9.70	7	63.04
0	2	3	2423.65	16.95	4	135.17
6	2	3	2438.59	8.27	7	103.09
9	2	3	676.41	5.16	7	29.66
-9	3	3	1261.67	5.71	7	69.37
6	3	3	2636.33	9.07	7	79.06
9	3	3	3003.53	8.90	7	51.11
-12	4	3	3303.32	9.72	6	49.08
-6	4	3	97.26	4.33	7	23.25
12	4	3	2324.18	8.51	6	43.53
6	5	3	2216.05	11.26	3	118.16

\*\* etc. \*\*

224 Inconsistent equivalents

6371 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0914 R(sigma) = 0.0700 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 5674 / 64092

\*\* Cell contents from UNIT instruction and atom list do not agree \*\*

Unit-cell contents from UNIT instruction and atom list resp.

N	12.00	12.00
H	48.00	0.00
SB	8.00	8.00
I	36.00	36.00

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 5969 / 161171

wR2 = 0.1031 before cycle 1 for 6371 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.877; Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0515 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

```

      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.09088      0.00014      -0.003      OSF
Mean shift/esd = 0.006      Maximum = 0.026 for U12 I5
Max. shift = 0.000 A for N1      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 2      Maximum vector length = 511      Memory required = 5969 / 161171
wR2 = 0.1031 before cycle 2 for 6371 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.877;      Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.09088      0.00014      0.003      OSF
Mean shift/esd = 0.002      Maximum = 0.009 for U12 I5
Max. shift = 0.000 A for N1      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 3      Maximum vector length = 511      Memory required = 5969 / 161171
wR2 = 0.1031 before cycle 3 for 6371 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.877;      Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.09088      0.00014      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.001 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for N2      Max. dU = 0.000 for N2

Least-squares cycle 4      Maximum vector length = 511      Memory required = 5969 / 161171
wR2 = 0.1031 before cycle 4 for 6371 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.877;      Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.09088      0.00014      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.001 for z I8
Max. shift = 0.000 A for I8      Max. dU = 0.000 for N1

Least-squares cycle 5      Maximum vector length = 511      Memory required = 5969 / 161171
wR2 = 0.1031 before cycle 5 for 6371 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.877;      Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.09088      0.00014      -0.001      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.001 for z Sb1
Max. shift = 0.000 A for N2      Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 6      Maximum vector length = 511      Memory required = 5969 / 161171
wR2 = 0.1031 before cycle 6 for 6371 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.877;      Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.09088      0.00014      0.000      OSF
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for z I8
Max. shift = 0.000 A for N2      Max. dU = 0.000 for N2

Least-squares cycle 7      Maximum vector length = 511      Memory required = 5969 / 161171
wR2 = 0.1031 before cycle 7 for 6371 data and 127 / 127 parameters
GooF = S = 0.877;      Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints

```

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09088	0.00014	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z I8

Max. shift = 0.000 A for N3 Max. dU = 0.000 for N1

Least-squares cycle 8 Maximum vector length = 511 Memory required = 5969 / 161171

wR2 = 0.1031 before cycle 8 for 6371 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.877; Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09088	0.00014	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z I8

Max. shift = 0.000 A for N1 Max. dU = 0.000 for N3

Least-squares cycle 9 Maximum vector length = 511 Memory required = 5969 / 161171

wR2 = 0.1031 before cycle 9 for 6371 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.877; Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09088	0.00014	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z I8

Max. shift = 0.000 A for N2 Max. dU = 0.000 for N1

Least-squares cycle 10 Maximum vector length = 511 Memory required = 5969 / 161171

wR2 = 0.1031 before cycle 10 for 6371 data and 127 / 127 parameters

GooF = S = 0.877; Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09088	0.00014	0.000	OSF

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z I8

Max. shift = 0.000 A for N1 Max. dU = 0.000 for N1

No correlation matrix elements larger than 0.500

(NH4)3SB2I9 IN P2(1)/N

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
N1	0.18824	0.51994	0.06202	1.00000	0.02968	0.03222	0.03909	-0.00489	-0.00839	0.00366	0.03372
0.01768	0.00066	0.00133	0.00054	0.00000	0.00452	0.00567	0.00580	0.00454	0.00413	0.00406	0.00224
N2	0.03279	0.97554	0.22180	1.00000	0.01926	0.04241	0.03271	0.00530	0.00118	0.00151	0.03146
0.01814	0.00060	0.00132	0.00050	0.00000	0.00385	0.00600	0.00521	0.00446	0.00354	0.00395	0.00215
N3	0.35134	0.96985	0.88964	1.00000	0.02694	0.03371	0.03040	0.00661	-0.00266	-0.00440	0.03037
0.01740	0.00062	0.00125	0.00050	0.00000	0.00437	0.00551	0.00509	0.00414	0.00368	0.00390	0.00209
Sb1	0.16661	0.49179	0.84451	1.00000	0.01240	0.01405	0.01477	-0.00044	-0.00046	-0.00086	0.01374
0.00104	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00024	0.00029	0.00031	0.00025	0.00021	0.00022	0.00013
Sb2	0.33654	0.00923	0.15349	1.00000	0.01326	0.01374	0.01443	-0.00126	-0.00080	-0.00068	0.01381
0.00103	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00025	0.00029	0.00030	0.00025	0.00021	0.00022	0.00013
I1	0.41414	0.80679	0.05418	1.00000	0.02372	0.01882	0.01902	-0.00395	0.00290	0.00269	0.02050
0.00112	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00028	0.00033	0.00030	0.00023	0.00023	0.00023	0.00014
I2	0.24148	0.69380	0.21893	1.00000	0.02201	0.01562	0.02085	0.00331	0.00297	-0.00309	0.01947
0.00109	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00028	0.00032	0.00031	0.00023	0.00022	0.00023	0.00014
I3	0.12331	0.78912	0.91574	1.00000	0.02229	0.01597	0.02344	-0.00495	0.00300	0.00064	0.02055
0.00112	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00028	0.00032	0.00033	0.00024	0.00023	0.00023	0.00014
I4	0.95392	0.70448	0.07673	1.00000	0.01883	0.01919	0.02134	0.00371	0.00354	-0.00324	0.01976
0.00113	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00026	0.00033	0.00031	0.00023	0.00022	0.00023	0.00014
I5	0.80053	0.82183	0.24464	1.00000	0.01824	0.01758	0.02459	-0.00576	0.00423	0.00199	0.02011
0.00111	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00026	0.00031	0.00032	0.00025	0.00022	0.00023	0.00014
I6	0.07207	0.80420	0.38960	1.00000	0.02216	0.01512	0.02330	-0.00278	0.00217	0.00411	0.02018
0.00112	0.00004	0.00008	0.00003	0.00000	0.00027	0.00032	0.00032	0.00023	0.00023	0.00023	0.00014

I7	0.16991	0.06954	0.07890	1.00000	0.01761	0.02707	0.02538	0.00263	-0.00783	-0.00043	0.02341
0.00116	0.00004	0.00009	0.00003	0.00000	0.00029	0.00038	0.00039	0.00026	0.00026	0.00024	0.00016
I8	0.32908	0.42257	0.92177	1.00000	0.01658	0.02764	0.02373	0.00015	-0.00654	0.00158	0.02270
0.00115	0.00004	0.00009	0.00003	0.00000	0.00028	0.00038	0.00037	0.00026	0.00025	0.00024	0.00016
I9	0.00441	0.58562	0.74634	1.00000	0.01784	0.02851	0.02805	-0.00509	-0.00994	0.00457	0.02487
0.00123	0.00005	0.00008	0.00004	0.00000	0.00026	0.00034	0.00034	0.00031	0.00022	0.00027	0.00015

Final Structure Factor Calculation for (NH4)3SB2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 127 Maximum vector length = 511 Memory required = 5842 / 22995

WR2 = 0.1031 before cycle 11 for 6371 data and 0 / 127 parameters

GooF = S = 0.877; Restrained GooF = 0.877 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0515 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0415 for 3861 Fo > 4sig(Fo) and 0.0737 for all 6371 data  
WR2 = 0.1031, GooF = S = 0.877, Restrained GooF = 0.877 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0469	0.0298	0.0245	N1
0.0449	0.0304	0.0191	N2
0.0409	0.0255	0.0247	N3
0.0150	0.0144	0.0119	Sb1
0.0155	0.0141	0.0119	Sb2
0.0251	0.0229	0.0135	I1
0.0242	0.0219	0.0123	I2
0.0270	0.0216	0.0131	I3
0.0243	0.0222	0.0128	I4
0.0285	0.0199	0.0119	I5
0.0247	0.0236	0.0122	I6
0.0318	0.0259	0.0126	I7
0.0285	0.0271	0.0125	I8
0.0389	0.0242	0.0116	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo^2] / Mean[Fc^2] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.010	0.019	0.030	0.041	0.054	0.071	0.095	0.132	0.205	1.000
Number in group	693.	600.	674.	622.	613.	623.	651.	616.	637.	642.	
GooF	0.687	0.558	0.591	0.573	1.000	0.696	0.964	0.973	1.091	1.302	
K	3.940	1.208	1.077	1.030	1.051	1.024	1.029	1.016	1.003	1.021	

Resolution(A)	0.73	0.76	0.79	0.83	0.87	0.92	0.99	1.09	1.25	1.57	inf
Number in group	638.	639.	646.	641.	630.	634.	636.	644.	622.	641.	
GooF	0.644	0.657	0.708	0.712	0.773	0.775	0.870	0.945	0.864	1.498	
K	0.987	1.018	1.021	1.012	1.018	1.014	1.003	1.000	1.010	1.046	
R1	0.147	0.111	0.093	0.086	0.080	0.060	0.066	0.055	0.049	0.058	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0515 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo^2	Fc^2	Delta(F^2)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
-2	0	10	44624.15	2042.37	21.13	0.045	1.98
6	0	6	20795.85	7583.54	14.88	0.087	1.96
5	1	17	10078.53	31.32	9.68	0.006	1.10
-1	1	2	681492.38	479441.56	8.04	0.691	5.83
3	1	21	11065.48	24.56	6.73	0.005	0.95
3	1	3	1035975.19	775368.94	6.72	0.879	3.52
-3	1	3	236468.03	177481.70	6.48	0.420	3.55
11	1	8	3302.22	843.81	4.98	0.029	1.15
3	0	9	141611.50	178546.23	4.91	0.422	2.06
9	1	15	10005.83	3108.40	4.63	0.056	1.03
8	0	12	54546.46	44074.86	4.54	0.209	1.24
6	4	12	12467.49	1958.02	4.31	0.044	1.14
8	4	17	5356.87	6.14	4.31	0.002	0.90
1	1	4	29513.90	37853.96	4.28	0.194	4.14
7	1	4	14633.99	6056.84	4.19	0.078	1.85
11	1	17	18712.06	14565.19	4.18	0.120	0.88
-2	2	1	330572.00	271183.66	4.18	0.520	3.48
3	3	2	22070.78	27332.20	4.13	0.165	2.29
4	0	0	42579.64	32067.70	4.12	0.179	3.60
14	2	2	18266.58	9013.68	4.11	0.095	0.99
0	0	6	1202789.25	1004492.00	4.10	1.000	3.43
6	0	10	109429.88	91579.21	3.95	0.302	1.55
-5	1	10	42203.76	51767.79	3.94	0.227	1.65
3	1	4	99638.33	83497.93	3.92	0.288	3.21



N2	3.7722 (0.0094)	82.51 (0.15)	89.00 (0.15)	95.00 (0.22)		
N2_\$11	3.8847 (0.0097)	97.69 (0.15)	80.34 (0.15)	105.93 (0.22)	159.05 (0.14)	
	I2 -	Sb2_\$3	Sb2_\$8	N1	N2	
I3 -	Distance	Angles				
Sb1	2.8863 (0.0009)					
N3	3.6394 (0.0091)	93.41 (0.17)				
N1_\$4	3.8214 (0.0110)	82.70 (0.16)	97.50 (0.22)			
N2_\$10	4.0681 (0.0100)	99.05 (0.16)	101.72 (0.21)	160.54 (0.19)		
	I3 -	Sb1	N3	N1_\$4		
I4 -	Distance	Angles				
Sb1_\$16	2.8655 (0.0008)					
N1_\$2	3.7052 (0.0096)	112.38 (0.17)				
N2_\$2	3.8633 (0.0108)	93.02 (0.14)	91.74 (0.21)			
N1_\$7	3.9383 (0.0103)	80.84 (0.16)	102.88 (0.18)	165.37 (0.19)		
	I4 -	Sb1_\$16	N1_\$2	N2_\$2		
I5 -	Distance	Angles				
Sb1_\$16	3.1671 (0.0009)					
Sb1_\$21	3.2074 (0.0008)	147.25 (0.03)				
N2_\$2	3.6039 (0.0089)	93.23 (0.17)	119.11 (0.17)			
N3_\$21	3.8657 (0.0106)	85.99 (0.15)	84.44 (0.14)	98.16 (0.21)		
N3_\$17	3.8892 (0.0098)	91.25 (0.16)	85.05 (0.15)	105.93 (0.21)	155.87 (0.13)	
	I5 -	Sb1_\$16	Sb1_\$21	N2_\$2	N3_\$21	
I6 -	Distance	Angles				
Sb2_\$8	2.8684 (0.0008)					
N2	3.7560 (0.0102)	95.06 (0.16)				
N3_\$20	3.8751 (0.0097)	84.48 (0.14)	95.45 (0.22)			
N1_\$8	3.9852 (0.0097)	92.40 (0.16)	100.96 (0.21)	163.51 (0.22)		
	I6 -	Sb2_\$8	N2	N3_\$20		
I7 -	Distance	Angles				
Sb2	2.8771 (0.0009)					
N2_\$1	3.6373 (0.0095)	89.46 (0.15)				
N1	3.6673 (0.0109)	99.11 (0.15)	108.91 (0.24)			
N1_\$1	4.4645 (0.0107)	79.81 (0.13)	83.56 (0.22)	167.50 (0.31)		
N3_\$14	4.7781 (0.0100)	86.88 (0.12)	158.23 (0.21)	92.86 (0.21)	74.67 (0.18)	
	I7 -	Sb2	N2_\$1	N1	N1_\$1	
I8 -	Distance	Angles				
Sb1	2.8706 (0.0009)					
N1_\$4	3.6290 (0.0107)	86.48 (0.16)				
N3_\$1	3.7334 (0.0104)	99.44 (0.15)	113.77 (0.23)			
N3	4.4852 (0.0101)	77.60 (0.12)	86.82 (0.21)	159.14 (0.28)		
	I8 -	Sb1	N1_\$4	N3_\$1		
I9 -	Distance	Angles				
Sb2_\$24	3.1605 (0.0010)					
Sb1	3.1648 (0.0010)	151.98 (0.03)				
N3_\$19	3.6232 (0.0096)	84.96 (0.15)	90.29 (0.16)			
N2_\$10	3.6481 (0.0108)	103.39 (0.15)	103.14 (0.16)	118.44 (0.22)		
N2_\$9	4.6155 (0.0107)	76.00 (0.12)	76.11 (0.12)	85.64 (0.20)	155.90 (0.26)	
	I9 -	Sb2_\$24	Sb1	N3_\$19	N2_\$10	

FMAP and GRID set by program

```
FMAP 2 3 26
GRID -1.087 -2 -2 1.087 2 2
```

R1 = 0.0736 for 6371 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```
Highest peak 2.09 at 0.4523 0.2593 0.0766 [ 0.86 A from I6 ]
Deepest hole -1.52 at 0.5238 0.5513 0.2173 [ 1.62 A from N2 ]
```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.43 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 6157 / 26149

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)
Q1	1	0.0477	0.7593	0.4234	1.00000	0.05	2.09 0.86 I6 3.07 SB2 3.36 I1 3.45 N3
Q2	1	0.3024	0.4144	0.9631	1.00000	0.05	1.99 0.94 I8 2.76 N1 3.17 SB1 3.62 I6
Q3	1	0.2184	0.7393	0.2504	1.00000	0.05	1.95 0.82 I2 2.83 SB2 3.33 N2 3.42 SB2
Q4	1	0.1395	-0.0070	0.1052	1.00000	0.05	1.86 0.93 I7 2.86 N2 3.00 SB2 3.59 I4
Q5	1	0.8015	0.8311	0.2807	1.00000	0.05	1.84 0.75 I5 2.76 SB1 3.38 N3 3.54 I8
Q6	1	0.3797	0.7301	0.0804	1.00000	0.05	1.81 0.96 I1 2.78 SB2 3.26 N1 3.50 I2
Q7	1	0.3580	0.5091	0.8944	1.00000	0.05	1.78 0.99 I8 2.93 SB1 3.44 I6 3.46 I5
Q8	1	0.1430	0.7858	0.8776	1.00000	0.05	1.77 0.84 I3 2.50 SB1 3.36 N3 3.68 I5
Q9	1	-0.0262	0.6595	0.7671	1.00000	0.05	1.74 0.86 I9 2.96 N2 3.34 SB2 3.46 SB1
Q10	1	-0.0307	0.4749	0.7806	1.00000	0.05	1.73 1.25 I9 3.12 SB1 3.23 SB2 3.33 I2
Q11	1	0.9554	0.7033	0.1063	1.00000	0.05	1.71 0.61 I4 2.58 SB1 3.42 N2 3.76 I5
Q12	1	0.1659	0.6925	0.2615	1.00000	0.05	1.66 1.40 I2 2.29 SB2 3.09 N2 3.11 I6
Q13	1	-0.0196	0.6179	0.7628	1.00000	0.05	1.65 0.55 I9 3.21 SB2 3.31 N2 3.31 SB1
Q14	1	0.2007	0.0834	0.0399	1.00000	0.05	1.64 0.93 I7 3.09 SB2 3.56 N1 3.66 I3
Q15	1	0.9763	0.7390	0.1164	1.00000	0.05	1.63 0.92 I4 2.90 SB1 3.00 N2 3.71 N1
Q16	1	0.1320	0.7719	0.9548	1.00000	0.05	1.61 0.82 I3 3.10 N1 3.25 SB1 3.55 I7
Q17	1	0.0375	0.5829	0.7023	1.00000	0.05	1.61 1.03 I9 2.65 N3 3.14 SB2 3.53 SB1
Q18	1	0.3591	0.3288	0.8958	1.00000	0.05	1.59 1.02 I8 2.91 N3 3.24 SB1 3.59 I1
Q19	1	0.1409	0.1557	0.1009	1.00000	0.05	1.56 0.93 I7 3.13 N1 3.23 SB2 3.29 N2
Q20	1	0.1609	0.5048	0.8063	1.00000	0.05	1.55 0.80 SB1 2.64 I9 2.77 I5 2.90 I5
Q21	1	0.1954	0.1853	0.0657	1.00000	0.05	1.54 1.04 I7 2.71 N1 3.06 SB2 3.59 I6
Q22	1	0.2541	0.7118	0.1798	1.00000	0.05	1.53 0.84 I2 2.74 SB2 3.02 N1 3.56 I1
Q23	1	0.4236	0.7986	0.0160	1.00000	0.05	1.52 0.80 I1 3.11 N3 3.48 I6 3.54 SB2
Q24	1	0.3221	0.0127	0.1062	1.00000	0.05	1.50 0.99 SB2 2.30 I7 2.39 I1 2.81 I1
Q25	1	0.0728	0.8075	0.3472	1.00000	0.05	1.45 0.87 I6 2.74 SB2 2.97 N2 3.72 I2
Q26	1	0.0871	0.7065	0.8726	1.00000	0.05	1.39 1.22 I3 2.16 SB1 3.01 I9 3.53 I4
Q27	1	0.3545	0.0996	0.1305	1.00000	0.05	1.39 0.91 SB2 2.01 I6 2.86 I7 2.97 I1
Q28	1	0.7817	0.7734	0.2548	1.00000	0.05	1.39 0.52 I5 3.06 SB1 3.13 SB1 3.54 N3



6.12  $\text{Ti}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$  (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

TITL TL3SB2I9 IN P2(1)/N
CELL 0.71073 14.32060 7.73510 20.72230 90.00000 92.63900 90.00000
ZERR 4 0.00080 0.00030 0.00120 0.00000 0.00700 0.00000
LATT 1
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, -Z+ 0.50000
SFAC TL SB I
UNIT 12 8 36

V = 2293.00 F(000) = 3288.0 Mu = 35.43 mm-1 Cell Wt = 7994.84 Rho = 5.790

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 10
BOND
CONN 10 3.0 TL1 TL2 TL3
ACTA
EXTI 0.00006
FVAR 0.09105
WGHT 0.03530 0.00000
TL1 1 0.197313 0.540151 0.053227 11.000000 0.070630 0.077490 =
0.053560 -0.006350 0.006420 -0.001030
TL2 1 0.040653 0.956565 0.218301 11.000000 0.053120 0.068550 =
0.066160 -0.001010 0.010630 -0.000560
TL3 1 0.360557 0.957072 0.879924 11.000000 0.061880 0.079030 =
0.066130 -0.000850 0.011070 -0.006210
SB1 2 0.166932 0.495732 0.844472 11.000000 0.031050 0.035570 =
0.033360 -0.001180 0.002060 -0.000440
SB2 2 0.334043 0.010430 0.154050 11.000000 0.031950 0.035700 =
0.033130 0.000330 0.001550 -0.001450
I1 3 0.406968 0.819800 0.049180 11.000000 0.050100 0.044810 =
0.039440 -0.007100 0.008600 0.000970
I2 3 0.237827 0.670067 0.211696 11.000000 0.045840 0.037680 =
0.041130 0.005170 0.008100 -0.002540
I3 3 0.133519 0.810989 0.913617 11.000000 0.048010 0.035090 =
0.049110 -0.007530 0.004620 0.003090
I4 3 0.961270 0.688459 0.077782 11.000000 0.041150 0.046760 =
0.045180 0.003380 0.009670 -0.006750
I5 3 0.809216 0.837828 0.245571 11.000000 0.040580 0.039850 =
0.045950 -0.005820 0.008820 0.002870
I6 3 0.071957 0.821157 0.383219 11.000000 0.046080 0.036100 =
0.049010 -0.005560 0.003670 0.006470
I7 3 0.162788 0.093552 0.083183 11.000000 0.036690 0.063460 =
0.052690 0.012780 -0.008760 -0.001960
I8 3 0.329018 0.402878 0.924248 11.000000 0.037510 0.062380 =
0.044620 -0.005790 -0.006900 0.009660
I9 3 0.008374 0.615303 0.742309 11.000000 0.038400 0.066710 =
0.053220 -0.014440 -0.013550 0.010330
HKLF 4

Covalent radii and connectivity table for TL3SB2I9 IN P2(1)/N

TL 1.640
SB 1.410
I 1.330

T11 - I2 I8 $15 I7 I4 $25 I3 $15 I1 I4 $7 I6 $11 sb1 $15 I7 $3
T12 - I9 $10 I5 $25 I7 $3 I6 I2 I4 $25 I2 $8 I3 $10 sb2 $3 I9 $9
T13 - I9 $23 I3 I8 $3 I5 $26 I1 $4 I6 $12 I5 $17 I1 $17 I8 sb2 $16
sb1 - I4 $16 I8 I3 I9 I5 $16 I5 $26 T11 $4 T13 T13 $19 T12 $9
sb2 - I1 $1 I7 I6 $11 I9 $27 I2 $1 T13 $16 T12 $1 T11 $1 T12 $11
I1 - sb2 $3 T13 $15 T11 T13 $17
I2 - sb2 $3 T11 T12 T12 $11
I3 - sb1 T13 T11 $4 T12 $10
I4 - sb1 $16 T11 $2 T12 $2 T11 $7
I5 - sb1 $16 sb1 $21 T12 $2 T13 $21 T13 $17
I6 - sb2 $8 T12 T13 $20 T11 $8
I7 - sb2 T12 $1 T11 T11 $1
I8 - sb1 T11 $4 T13 $1 T13
I9 - sb1 sb2 $24 T13 $19 T12 $10 T12 $9

Operators for generating equivalent atoms:

$1 x, y-1, z
$2 x+1, y, z
$3 x, y+1, z
$4 x, y, z+1
$5 x, y+1, z+1
$6 -x, -y+1, -z
$7 -x+1, -y+1, -z
$8 -x+1/2, y+1/2, -z+1/2
$9 -x, -y+1, -z+1
$10 -x, -y+2, -z+1
$11 -x+1/2, y-1/2, -z+1/2
$12 x+1/2, -y+3/2, z+1/2
$13 x+1/2, -y+5/2, z+1/2
$14 x, y-1, z-1
$15 x, y, z-1
$16 -x+1, -y+1, -z+1
$17 -x+1, -y+2, -z+1
$18 -x+1, -y+2, -z+2
$19 -x+1/2, y-1/2, -z+3/2
$20 x-1/2, -y+3/2, z-1/2
$21 x+1/2, -y+3/2, z-1/2

```

\$22 x-1/2, -y+5/2, z-1/2  
 \$23 -x+1/2, y+1/2, -z+3/2  
 \$24 x-1/2, -y+1/2, z+1/2  
 \$25 x-1, y, z  
 \$26 x-1/2, -y+3/2, z+1/2  
 \$27 x+1/2, -y+1/2, z-1/2

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma	Why rejected
3	0	0	67.57	14.79	observed but should be systematically absent
10	0	1	62.16	14.80	observed but should be systematically absent

20453 Reflections read, of which 822 rejected

-18 ≤ h ≤ 18, -9 ≤ k ≤ 10, -27 ≤ l ≤ 27, Max. 2-theta = 55.87

2 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
6	2	0	3535.50	13.70	4	94.75
3	3	0	7560.18	24.68	2	135.86
4	1	1	4858.75	23.18	2	136.80
-2	2	1	6257.17	30.23	3	210.72
7	2	1	3308.23	12.28	4	83.98
4	4	1	3181.39	13.86	4	77.99
-7	1	2	4597.68	13.14	4	71.01
2	2	2	7257.33	30.68	2	204.89
5	5	2	354.90	7.70	4	105.40
-3	2	3	3694.44	16.44	4	102.83
0	2	3	6260.81	39.84	2	324.12
6	2	3	4880.14	17.82	3	209.39
3	5	3	2969.71	14.40	4	93.61
1	2	4	4706.14	32.89	2	203.44
5	1	5	3011.01	15.40	4	93.56
2	4	5	3077.04	15.15	4	114.33
5	7	5	1629.12	8.61	3	98.02
0	0	6	8559.48	43.35	2	307.58
-9	1	6	3089.05	10.27	4	59.20
-11	0	7	2572.16	13.75	2	131.13
1	0	7	8063.20	37.17	2	580.63
4	2	7	4783.16	20.83	4	177.46
7	5	7	1210.90	11.82	2	71.80
-7	1	8	3166.41	10.98	4	116.75
-4	1	8	5900.91	16.18	4	84.24
2	2	8	3086.67	16.96	4	85.38
8	2	8	3389.09	13.80	4	80.03
-1	4	8	2046.73	10.47	4	52.47
-1	5	8	2631.37	11.53	4	93.82
3	2	9	3329.41	15.68	4	119.01
6	4	9	1194.27	11.73	2	71.97
-5	1	10	2349.85	10.52	4	52.90
-7	0	11	1587.67	12.71	2	113.93
5	0	11	2772.20	18.88	2	182.46
-1	2	11	2203.41	11.13	4	66.28
-10	3	11	1238.72	7.48	4	46.44
-3	1	12	3467.67	12.29	4	79.71
-9	4	12	1114.07	7.19	4	36.92
-11	0	13	601.32	8.86	2	63.92
-5	0	13	1491.35	14.60	2	97.74
-10	0	14	892.56	11.29	2	79.49
-4	0	14	1907.82	13.94	2	112.17
-7	2	14	1934.45	9.06	4	64.87
0	4	15	1257.42	8.75	4	43.97
-5	4	16	1095.38	7.62	4	47.31
-7	0	17	530.61	8.23	2	48.33
-4	3	17	1008.13	7.77	4	59.48
-6	0	18	1096.08	11.76	2	79.89
-5	0	19	765.78	10.93	2	57.46

49 Inconsistent equivalents

5471 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0593 R(sigma) = 0.0649 Friedel opposites merged

Maximum memory for data reduction = 2857 / 54814

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 3153 / 161301

wR2 = 0.0793 before cycle 1 for 5471 data and 128 / 128 parameters

Goof = S = 0.748; Restrained Goof = 0.748 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0353 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09105	0.00013	-0.033	OSF
2	0.00006	0.00001	0.148	EXTI

Mean shift/esd = 0.006 Maximum = 0.148 for EXTI

Max. shift = 0.000 A for I1 Max. dU = 0.000 for T12

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 3153 / 161301  
 wR2 = 0.0793 before cycle 2 for 5471 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.748; Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09105	0.00013	0.011	OSF
2	0.00006	0.00001	0.047	EXTI

Mean shift/esd = 0.002 Maximum = 0.047 for EXTI  
 Max. shift = 0.000 A for I5 Max. dU = 0.000 for I2

Least-squares cycle 3 Maximum vector length = 511 Memory required = 3153 / 161301  
 wR2 = 0.0793 before cycle 3 for 5471 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.748; Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09105	0.00013	-0.002	OSF
2	0.00006	0.00001	-0.002	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.002 for OSF  
 Max. shift = 0.000 A for I7 Max. dU = 0.000 for T12

Least-squares cycle 4 Maximum vector length = 511 Memory required = 3153 / 161301  
 wR2 = 0.0793 before cycle 4 for 5471 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.748; Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09105	0.00013	-0.003	OSF
2	0.00006	0.00001	-0.002	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.003 for OSF  
 Max. shift = 0.000 A for I4 Max. dU = 0.000 for I2

Least-squares cycle 5 Maximum vector length = 511 Memory required = 3153 / 161301  
 wR2 = 0.0793 before cycle 5 for 5471 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.748; Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09105	0.00013	0.001	OSF
2	0.00006	0.00001	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.001 for OSF  
 Max. shift = 0.000 A for I8 Max. dU = 0.000 for T11

Least-squares cycle 6 Maximum vector length = 511 Memory required = 3153 / 161301  
 wR2 = 0.0793 before cycle 6 for 5471 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.748; Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.09105	0.00013	0.000	OSF
2	0.00006	0.00001	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = -0.001 for z I3  
 Max. shift = 0.000 A for I4 Max. dU = 0.000 for T12

Least-squares cycle 7 Maximum vector length = 511 Memory required = 3153 / 161301  
 wR2 = 0.0793 before cycle 7 for 5471 data and 128 / 128 parameters  
 GooF = S = 0.748; Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints  
 Weight = 1 / [  $\sigma^2(F_o^2) + (0.0353 * P)^2 + 0.00 * P$  ] where  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 * F_c^2) / 3$

```

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.09105      0.00013      0.000      OSF
      2      0.00006      0.00001      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for z I3
Max. shift = 0.000 A for I9      Max. dU = 0.000 for I2

Least-squares cycle 8      Maximum vector length = 511      Memory required = 3153 / 161301
wR2 = 0.0793 before cycle 8 for 5471 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.748;      Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.09105      0.00013      0.000      OSF
      2      0.00006      0.00001      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for z I3
Max. shift = 0.000 A for I8      Max. dU = 0.000 for T11

Least-squares cycle 9      Maximum vector length = 511      Memory required = 3153 / 161301
wR2 = 0.0793 before cycle 9 for 5471 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.748;      Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.09105      0.00013      0.000      OSF
      2      0.00006      0.00001      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for z I3
Max. shift = 0.000 A for I9      Max. dU = 0.000 for I5

Least-squares cycle 10      Maximum vector length = 511      Memory required = 3153 / 161301
wR2 = 0.0793 before cycle 10 for 5471 data and 128 / 128 parameters
GooF = S = 0.748;      Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3

      N      value      esd      shift/esd  parameter
      1      0.09105      0.00013      0.000      OSF
      2      0.00006      0.00001      0.000      EXTI

Mean shift/esd = 0.000      Maximum = -0.001 for z I3
Max. shift = 0.000 A for I8      Max. dU = 0.000 for I8

Largest correlation matrix elements
0.596 EXTI / OSF      -0.516 U33 Sb2 / U33 Sb1

TL3SB2I9 IN P2(1)/N
ATOM      x      y      z      sof      U11      U22      U33      U23      U13      U12      Ueq
T11      0.19731  0.54015  0.05323  1.00000  0.07063  0.07749  0.05356  -0.00635  0.00642  -0.00103  0.06712
0.00129  0.00005  0.00010  0.00003  0.00000  0.00039  0.00051  0.00033  0.00034  0.00029  0.00037  0.00020
T12      0.04065  0.95656  0.21830  1.00000  0.05312  0.06855  0.06616  -0.00101  0.01063  -0.00056  0.06236
0.00126  0.00004  0.00010  0.00003  0.00000  0.00033  0.00047  0.00037  0.00033  0.00028  0.00030  0.00019
T13      0.36056  0.95707  0.87992  1.00000  0.06188  0.07903  0.06613  -0.00085  0.01107  -0.00621  0.06876
0.00134  0.00005  0.00011  0.00003  0.00000  0.00037  0.00052  0.00040  0.00036  0.00031  0.00035  0.00020
Sb1      0.16693  0.49573  0.84447  1.00000  0.03105  0.03557  0.03336  -0.00118  0.00206  -0.00044  0.03331
0.00151  0.00005  0.00012  0.00004  0.00000  0.00034  0.00040  0.00042  0.00041  0.00030  0.00031  0.00018
Sb2      0.33404  0.01043  0.15405  1.00000  0.03195  0.03570  0.03313  0.00033  0.00155  -0.00145  0.03359
0.00151  0.00005  0.00012  0.00004  0.00000  0.00035  0.00042  0.00042  0.00042  0.00031  0.00032  0.00018
I1      0.40697  0.81980  0.04918  1.00000  0.05010  0.04481  0.03944  -0.00710  0.00860  0.00097  0.04458
0.00165  0.00006  0.00012  0.00004  0.00000  0.00047  0.00053  0.00044  0.00038  0.00038  0.00041  0.00021
I2      0.23783  0.67007  0.21170  1.00000  0.04584  0.03768  0.04113  0.00517  0.00810  -0.00254  0.04137
0.00161  0.00006  0.00011  0.00004  0.00000  0.00045  0.00048  0.00044  0.00035  0.00037  0.00037  0.00020
I3      0.13352  0.81099  0.91362  1.00000  0.04801  0.03509  0.04911  -0.00753  0.00462  0.00309  0.04400
0.00167  0.00006  0.00012  0.00005  0.00000  0.00046  0.00046  0.00049  0.00037  0.00038  0.00038  0.00021
I4      0.96127  0.68846  0.07778  1.00000  0.04115  0.04676  0.04518  0.00338  0.00967  -0.00675  0.04413
0.00168  0.00006  0.00012  0.00004  0.00000  0.00044  0.00054  0.00047  0.00038  0.00037  0.00038  0.00022

```

I5	0.80922	0.83783	0.24557	1.00000	0.04058	0.03985	0.04595	-0.00582	0.00882	0.00287	0.04192
0.00161	0.00006	0.00011	0.00004	0.00000	0.00043	0.00046	0.00046	0.00037	0.00036	0.00036	0.00020
I6	0.07196	0.82116	0.38322	1.00000	0.04608	0.03610	0.04901	-0.00556	0.00367	0.00647	0.04369
0.00162	0.00006	0.00011	0.00005	0.00000	0.00045	0.00048	0.00049	0.00037	0.00039	0.00038	0.00021
I7	0.16279	0.09355	0.08318	1.00000	0.03669	0.06346	0.05269	0.01278	-0.00876	-0.00196	0.05128
0.00189	0.00006	0.00016	0.00005	0.00000	0.00046	0.00074	0.00061	0.00044	0.00042	0.00040	0.00028
I8	0.32902	0.40288	0.92425	1.00000	0.03751	0.06238	0.04462	-0.00579	-0.00690	0.00966	0.04844
0.00180	0.00006	0.00015	0.00005	0.00000	0.00046	0.00073	0.00051	0.00043	0.00039	0.00039	0.00026
I9	0.00837	0.61530	0.74231	1.00000	0.03840	0.06671	0.05322	-0.01444	-0.01355	0.01033	0.05326
0.00181	0.00007	0.00014	0.00006	0.00000	0.00044	0.00060	0.00057	0.00051	0.00040	0.00047	0.00026

Final Structure Factor Calculation for TL3SB2I9 IN P2(1)/N

Total number of l.s. parameters = 128 Maximum vector length = 511 Memory required = 3025 / 21973

wR2 = 0.0793 before cycle 11 for 5471 data and 0 / 128 parameters

GooF = S = 0.748; Restrained GooF = 0.748 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0353 \* P )^2 + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 \* Fc^2 ) / 3

R1 = 0.0341 for 2695 Fo > 4sig(Fo) and 0.0839 for all 5471 data  
wR2 = 0.0793, GooF = S = 0.748, Restrained GooF = 0.748 for all data

Occupancy sum of asymmetric unit = 14.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0794	0.0707	0.0513	T11
0.0703	0.0678	0.0490	T12
0.0817	0.0702	0.0544	T13
0.0361	0.0329	0.0309	Sb1
0.0362	0.0331	0.0314	Sb2
0.0536	0.0480	0.0322	I1
0.0498	0.0430	0.0313	I2
0.0526	0.0486	0.0308	I3
0.0519	0.0494	0.0312	I4
0.0514	0.0430	0.0314	I5
0.0514	0.0487	0.0309	I6
0.0740	0.0487	0.0312	I7
0.0691	0.0452	0.0311	I8
0.0835	0.0472	0.0291	I9

Analysis of variance for reflections employed in refinement K = Mean[Fo^2] / Mean[Fc^2] for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.007	0.012	0.018	0.025	0.034	0.046	0.062	0.088	0.148	1.000
Number in group	633.	502.	569.	523.	536.	559.	518.	548.	531.	552.	
GooF	0.506	0.505	0.526	0.548	0.529	0.569	0.668	0.738	0.979	1.406	
K	2.202	1.671	1.178	1.039	1.000	1.047	1.038	1.027	1.011	0.993	

Resolution(A)	0.76	0.79	0.82	0.86	0.90	0.96	1.03	1.14	1.29	1.62	inf
Number in group	564.	544.	554.	526.	552.	546.	546.	544.	543.	552.	
GooF	0.607	0.701	0.719	0.683	0.632	0.629	0.629	0.724	0.694	1.247	
K	1.069	1.082	1.052	1.050	1.009	0.986	0.986	0.960	0.966	1.017	
R1	0.217	0.191	0.133	0.125	0.117	0.080	0.062	0.054	0.041	0.044	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0353 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo^2	Fc^2	Delta(F^2)/esd	Fc/Fc(max)	Resolution(A)
2	0	0	63026.05	42940.78	9.91	0.179	7.15
0	1	3	184432.09	143215.75	8.91	0.327	5.15
-2	0	2	77369.52	54742.73	8.86	0.202	6.02
1	1	2	66437.26	46643.80	8.50	0.187	5.63
1	1	0	38238.86	25257.10	8.03	0.137	6.80
1	1	1	49929.77	34166.78	7.40	0.160	6.42
-2	1	1	181286.27	151475.42	6.65	0.336	5.13
-1	1	5	221048.48	182494.44	6.57	0.369	3.57
3	1	0	201523.75	169408.33	6.50	0.356	4.06
0	0	4	94236.55	67256.59	6.27	0.224	5.18
-1	1	2	13419.88	6534.63	5.45	0.070	5.74
-2	1	4	169455.50	143704.73	5.30	0.328	3.75
2	0	2	32005.81	20527.04	5.27	0.124	5.76
-3	1	3	206561.97	180526.91	5.12	0.367	3.56
2	2	5	275451.44	236661.75	5.08	0.420	2.60
1	1	4	190355.25	152433.67	5.06	0.337	4.08
1	1	7	81124.04	68570.78	4.99	0.226	2.69
3	1	4	102620.24	89336.26	4.68	0.258	3.13

-3	0	3	229926.73	201963.41	4.58	0.388	4.01
-2	9	4	12505.14	9788.00	4.38	0.085	0.84
3	2	24	35256.41	30855.17	4.36	0.152	0.82
0	2	0	305139.03	262722.13	4.29	0.443	3.87
-3	1	12	423535.75	481905.09	4.15	0.600	1.61
-1	2	2	363549.66	322748.94	4.11	0.491	3.53
-5	0	1	1013886.13	1129570.75	4.04	0.918	2.85
3	1	2	29293.57	24402.94	4.02	0.135	3.73
0	2	2	30128.09	25123.58	3.94	0.137	3.62
5	0	23	13431.69	10413.19	3.89	0.088	0.85
-5	1	1	68482.24	61343.15	3.89	0.214	2.68
6	0	12	461766.41	515218.56	3.87	0.620	1.37
2	2	0	88571.73	78060.14	3.86	0.241	3.40
-3	1	4	121318.30	109299.98	3.85	0.286	3.26
0	3	3	227270.08	202725.78	3.78	0.389	2.42
0	8	0	23301.17	26781.95	3.75	0.141	0.97
-15	0	3	62785.52	55950.14	3.74	0.204	0.95
0	2	6	103568.30	93425.20	3.63	0.264	2.57
-16	2	2	33021.16	28226.09	3.58	0.145	0.87
11	4	8	64596.80	71717.33	3.54	0.231	0.98
-17	0	7	16001.06	12941.48	3.52	0.098	0.82
0	3	6	140824.66	128731.98	3.34	0.310	2.07
-4	2	2	114263.91	104309.50	3.33	0.279	2.57
4	2	2	25744.81	21432.84	3.31	0.126	2.52
8	4	5	136643.09	152450.20	3.31	0.337	1.24
-2	0	4	131460.06	110017.86	3.25	0.287	4.29
-1	0	5	248298.19	214951.14	3.23	0.401	4.03
14	0	2	6831.41	4623.98	3.14	0.059	1.01
-3	3	14	14576.10	16879.96	3.13	0.112	1.25
-2	2	8	78847.81	72126.99	3.13	0.232	2.08
-5	3	10	637719.75	695060.81	3.12	0.720	1.43
-1	0	17	269742.00	293267.06	3.12	0.468	1.22

## Bond lengths and angles

T11 -	Distance	Angles
I2	3.4575 (0.0011)	
I8_\$15	3.5061 (0.0012)	137.68 (0.03)
I7	3.5485 (0.0015)	97.78 (0.03) 85.57 (0.03)
I4_\$25	3.6276 (0.0012)	83.77 (0.03) 137.74 (0.03) 98.34 (0.03)
I3_\$15	3.6537 (0.0013)	127.61 (0.03) 72.16 (0.03) 131.68 (0.03) 74.28 (0.03)
I1	3.7045 (0.0012)	75.59 (0.03) 72.22 (0.03) 133.79 (0.03) 125.45 (0.03) 79.67 (0.03)
I4_\$7	3.8842 (0.0012)	149.69 (0.03) 69.33 (0.02) 66.26 (0.02) 73.94 (0.03) 65.84 (0.03) 134.30 (0.03)
I6_\$11	3.8885 (0.0012)	72.67 (0.02) 69.37 (0.02) 68.88 (0.02) 150.81 (0.03) 134.07 (0.03) 65.49 (0.02) 119.92 (0.03)
Sb1_\$15	4.3414 (0.0011)	166.94 (0.03) 41.34 (0.02) 95.10 (0.03) 96.52 (0.03) 41.10 (0.02) 93.89 (0.02) 40.45 (0.02)
I7_\$3	4.3568 (0.0015)	66.06 (0.02) 118.34 (0.03) 156.05 (0.03) 63.69 (0.02) 61.55 (0.02) 61.77 (0.02) 118.71 (0.03)
T11 -	I2	I8_\$15
I7	I4_\$25	I3_\$15
I1	I4_\$7	I6_\$11
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11	Sb1_\$15	I7_\$3
Sb1_\$15	I7_\$3	I4_\$25
I7_\$3	I4_\$25	I3_\$15
I3_\$15	I4_\$25	I1
I1	I4_\$7	I6_\$11
I4_\$7	I6_\$11	Sb1_\$15
I6_\$11		

```

Tl3_$17  3.9712 (0.0012)  79.88 (0.03) 109.71 (0.03) 155.77 (0.03)
          I1 -           Sb2_$3           Tl3_$15           Tl1

I2 -           Distance           Angles
Sb2_$3  3.2262 (0.0012)
Tl1_    3.4575 (0.0011)           86.64 (0.03)
Tl2_    3.5970 (0.0011)           81.99 (0.03)  96.75 (0.03)
Tl2_$11 3.8041 (0.0011)           97.62 (0.03) 109.66 (0.03) 153.54 (0.03)
          I2 -           Sb2_$3           Tl1           Tl2

I3 -           Distance           Angles
Sb1_    2.8795 (0.0013)
Tl3_    3.5418 (0.0012)           89.83 (0.03)
Tl1_$4  3.6537 (0.0013)           82.37 (0.03)  98.09 (0.03)
Tl2_$10 4.0372 (0.0012)           98.73 (0.03) 105.58 (0.03) 156.30 (0.03)
          I3 -           Sb1           Tl3           Tl1_$4

I4 -           Distance           Angles
Sb1_$16 2.8755 (0.0012)
Tl1_$2  3.6276 (0.0012)           123.03 (0.04)
Tl2_$2  3.7104 (0.0012)           91.01 (0.03)  91.89 (0.03)
Tl1_$7  3.8842 (0.0012)           78.36 (0.03) 106.06 (0.03) 162.01 (0.03)
          I4 -           Sb1_$16          Tl1_$2          Tl2_$2

I5 -           Distance           Angles
Sb1_$16 3.2115 (0.0012)
Sb1_$21 3.2240 (0.0011)           141.02 (0.04)
Tl2_$2  3.5100 (0.0011)           89.44 (0.03) 128.83 (0.03)
Tl3_$21 3.6478 (0.0012)           85.29 (0.03)  82.85 (0.03)  97.35 (0.03)
Tl3_$17 3.8221 (0.0013)           91.12 (0.03)  82.29 (0.03) 110.95 (0.03) 151.45 (0.03)
          I5 -           Sb1_$16          Sb1_$21          Tl2_$2          Tl3_$21

I6 -           Distance           Angles
Sb2_$8  2.8777 (0.0012)
Tl2_    3.5827 (0.0012)           91.59 (0.03)
Tl3_$20 3.7124 (0.0012)           84.38 (0.03)  94.92 (0.03)
Tl1_$8  3.8885 (0.0012)           93.10 (0.03) 105.23 (0.03) 159.76 (0.03)
          I6 -           Sb2_$8           Tl2           Tl3_$20

I7 -           Distance           Angles
Sb2_    2.8728 (0.0012)
Tl2_$1  3.5317 (0.0012)           88.27 (0.03)
Tl1_    3.5485 (0.0015)           100.65 (0.04) 120.59 (0.04)
Tl1_$1  4.3568 (0.0015)           75.71 (0.03)  83.21 (0.03) 156.05 (0.03)
          I7 -           Sb2           Tl2_$1          Tl1

I8 -           Distance           Angles
Sb1_    2.8781 (0.0012)
Tl1_$4  3.5061 (0.0012)           85.09 (0.03)
Tl3_$1  3.6024 (0.0014)           101.52 (0.04) 124.22 (0.04)
Tl3_    4.4116 (0.0015)           74.07 (0.03)  85.89 (0.03) 149.52 (0.03)
          I8 -           Sb1           Tl1_$4          Tl3_$1

I9 -           Distance           Angles
Sb1_    3.1703 (0.0013)
Sb2_$24 3.1785 (0.0013)           144.53 (0.04)
Tl3_$19 3.4460 (0.0012)           89.40 (0.03)  84.74 (0.03)
Tl2_$10 3.4898 (0.0013)           105.44 (0.04) 105.30 (0.03) 129.14 (0.04)
Tl2_$9  4.5584 (0.0013)           73.07 (0.03)  71.50 (0.03)  83.14 (0.03) 147.64 (0.03)
          I9 -           Sb1           Sb2_$24          Tl3_$19          Tl2_$10

```

FMAP and GRID set by program

```

FMAP  2  3  25
GRID  -1.136 -2 -2  1.136  2  2

```

R1 = 0.0804 for 5471 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```

Highest peak  1.79 at 0.6341 0.0055 0.0825 [ 0.83 A from Tl3 ]
Deepest hole -1.06 at 0.9822 0.0230 0.0194 [ 2.56 A from I3 ]

```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.28 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 3280 / 23619

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)								
Q1	1	0.3659	0.9945	0.9175	1.00000	0.05	1.79	0.83	TL3	3.08	I1	3.21	I8	3.59	I1
Q2	1	0.1992	0.5163	0.0904	1.00000	0.05	1.45	0.79	TL1	2.81	I2	3.31	I7	3.63	I6
Q3	1	0.3178	0.9915	0.8947	1.00000	0.05	1.42	0.75	TL3	3.03	I3	3.24	I8	3.61	I5
Q4	1	0.1973	0.5974	0.0917	1.00000	0.05	1.33	0.91	TL1	2.59	I2	3.45	I4	3.60	I1
Q5	1	0.0367	1.0098	0.2529	1.00000	0.05	1.31	0.83	TL2	2.97	I9	3.09	I6	3.50	I2
Q6	1	0.1012	0.9932	0.2150	1.00000	0.05	1.27	0.92	TL2	3.01	I7	3.03	I2	3.18	I2
Q7	1	0.2003	0.4994	0.0125	1.00000	0.05	1.19	0.90	TL1	2.76	I8	3.25	I4	3.28	I3
Q8	1	0.3596	0.8486	0.8827	1.00000	0.05	1.19	0.84	TL3	3.24	I5	3.31	I6	3.34	I3
Q9	1	0.0378	0.8552	0.2207	1.00000	0.05	1.16	0.79	TL2	3.22	I2	3.34	I5	3.37	I4
Q10	1	0.3712	0.0528	0.1272	1.00000	0.05	1.15	0.85	SB2	2.24	I6	2.49	I1	3.10	I7
Q11	1	-0.0149	0.9763	0.2307	1.00000	0.05	1.13	0.86	TL2	2.77	I5	3.21	I9	3.55	I6
Q12	1	0.3601	0.9831	0.8390	1.00000	0.05	1.12	0.87	TL3	2.78	I9	3.21	I5	3.24	I5
Q13	1	0.3961	0.8961	0.0886	1.00000	0.05	1.11	1.03	I1	1.88	SB2	3.37	I6	3.50	I9
Q14	1	0.3405	0.0432	0.1133	1.00000	0.05	1.09	0.89	SB2	2.40	I1	2.49	I6	2.62	I7
Q15	1	0.1223	0.4322	0.8662	1.00000	0.05	1.08	0.94	SB1	1.94	I4	3.09	I3	3.15	I8
Q16	1	0.1246	0.5615	0.8718	1.00000	0.05	1.08	0.99	SB1	2.12	I3	2.54	I4	3.12	I9
Q17	1	0.9775	0.7039	0.1194	1.00000	0.05	1.07	0.89	I4	2.71	SB1	2.94	TL2	3.71	TL1
Q18	1	0.2781	-0.0006	0.1808	1.00000	0.05	1.05	1.00	SB2	2.61	I2	2.65	I7	2.70	I2
Q19	1	0.1929	0.6481	0.0550	1.00000	0.05	1.04	0.84	TL1	3.27	I3	3.28	I2	3.35	I1
Q20	1	0.1479	0.7754	0.9561	1.00000	0.05	1.04	0.94	I3	2.78	TL1	3.19	SB1	3.60	I7
Q21	1	0.3510	0.8800	0.9224	1.00000	0.05	1.04	1.08	TL3	2.75	I1	3.16	I3	3.65	I6
Q22	1	0.0524	1.0188	0.1818	1.00000	0.05	1.03	0.92	TL2	2.70	I7	3.37	I9	3.50	I3
Q23	1	0.4169	0.9668	0.8447	1.00000	0.05	1.00	1.12	TL3	2.43	I9	3.22	I6	3.44	I5

Q24	1	0.3427	0.1270	0.1502	1.00000	0.05	0.99	0.91	SB2	2.08	I6	2.88	I7	3.15	I2
Q25	1	0.0378	0.9047	0.2630	1.00000	0.05	0.99	1.01	TL2	2.60	I6	3.32	I5	3.59	I2
Q26	1	0.2210	0.4557	0.8189	1.00000	0.05	0.97	1.01	SB1	2.58	I5	2.65	I8	2.66	I5
Q27	1	0.9062	0.6791	0.0999	1.00000	0.05	0.96	0.93	I4	2.09	SB1	3.44	I8	3.60	I5
Q28	1	0.1033	0.0767	0.1152	1.00000	0.05	0.96	1.11	I7	2.53	TL2	3.40	SB2	3.52	I3
Q29	1	0.2601	0.5093	0.0408	1.00000	0.05	0.95	0.98	TL1	2.78	I8	3.17	I6	3.19	I1
Q30	1	0.2003	0.8030	0.9125	1.00000	0.05	0.95	0.96	I3	2.70	TL3	2.79	SB1	3.56	TL1

## Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)

10	14	0.52	2	4	0.63	1	3	0.82	12	23	0.83	5	25	0.84	4	19	0.85	10	24	0.86
8	21	0.87	5	11	0.89	1	21	0.92	9	25	0.96	6	22	0.98	14	24	1.00	15	16	1.01
7	29	1.02	17	27	1.10	3	21	1.13	11	25	1.13	15	27	1.19	20	30	1.22	9	11	1.23
5	6	1.25	2	19	1.26	3	8	1.29	3	12	1.33	1	8	1.34	5	9	1.37	8	12	1.38
2	29	1.38	6	9	1.41	7	19	1.46	11	22	1.47	8	23	1.48	19	29	1.48	13	14	1.49
5	22	1.50	10	13	1.50	18	24	1.51	9	22	1.52	6	25	1.54	4	29	1.57	2	7	1.62
1	12	1.63	22	28	1.65	6	11	1.71	1	23	1.72	14	18	1.73	15	26	1.77	3	23	1.81
4	7	1.81	15	17	1.81	10	18	1.82	12	21	1.91	22	25	1.92	16	26	1.98	16	27	2.01
21	23	2.02	6	28	2.17	21	30	2.24	3	30	2.27	16	30	2.30	19	20	2.34	13	24	2.34
8	30	2.42	16	20	2.42	9	17	2.52	7	20	2.53	16	17	2.53	6	18	2.66	13	18	2.73
26	27	2.74	1	30	2.79	18	28	2.86	17	22	2.94	9	28	2.96						

6.13 Li<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> (293 K)

```

+++++
+ SHELXL-97 - CRYSTAL STRUCTURE REFINEMENT - DOS/WIN95/NT VERSION +
+ Copyright(C) George M. Sheldrick 1993-7 Release 97-2 +
+++++

```

```

TITL LI3ASS3 IN PNA2(1)
CELL 0.71073 8.08990 6.65830 9.86800 90.00000 90.00000 90.00000
ZERR 4 0.00090 0.00060 0.00110 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
LATT -1
SYMM -X, -Y, Z+ 0.50000
SYMM -X+ 0.50000, Y+ 0.50000, Z+ 0.50000
SYMM X+ 0.50000, -Y+ 0.50000, Z
SFAC LI S AS
UNIT 12 12 4

```

```

V = 531.54 F(000) = 360.0 Mu = 7.39 mm-1 Cell Wt = 767.68 Rho = 2.398

```

```

PLAN 30
FMAP 2
L.S. 10
BOND
CONF
ACTA
EXTI 0.01903
FVAR 0.66357
WGHT 0.02380 0.00000
LI1 1 0.934240 0.049790 0.218517 11.000000 0.029800 0.021930 =
0.038450 0.002540 0.003540 -0.000650
LI2 1 0.078344 0.646239 0.188861 11.000000 0.027200 0.024630 =
0.027360 0.003650 0.000880 0.004860
LI3 1 0.251441 0.615420 0.889124 11.000000 0.031500 0.022480 =
0.031590 -0.001980 0.003220 0.000430
AS1 3 0.246665 0.097204 10.000000 11.000000 0.015160 0.014620 =
0.014990 -0.000430 -0.000560 0.000950
S1 2 0.160725 0.290931 0.173230 11.000000 0.021330 0.014770 =
0.016020 -0.002000 -0.000480 -0.000300
S2 2 0.044518 0.860127 0.990152 11.000000 0.019730 0.014300 =
0.016030 0.000750 -0.001680 -0.001450
S3 2 0.184658 0.280326 0.813934 11.000000 0.023030 0.015810 =
0.015210 0.000940 -0.000560 -0.001450
HKLF 4

```

Covalent radii and connectivity table for LI3ASS3 IN PNA2(1)

```

LI 1.520
S 1.030
AS 1.210

```

```

Li1 - S1 $19 S1_$12 S3 $24 S2 $22 S2_$14 Li2 $8 Li3 $16 Li3_$14 Li2_$12
Li2 - S2 $13 S3 $26 S1 S3 $25 Li1 $2 Li1_$7 Li3 $13
Li3 - S3 $1 $20 S2 S2_$23 Li1_$6 Li1_$5 Li2_$9
As1 - S1 S3 $13 S2 $21
S1 - As1 Li2 Li1_$1 Li1_$7 Li3 $15
S2 - As1 $18 Li2_$9 Li3 Li3_$17 Li1_$3 Li1_$5
S3 - As1_$9 Li3 Li2_$11 Li2_$10 Li1_$4

```

Operators for generating equivalent atoms:

```

$1 x-1, y, z
$2 x-1, y+1, z
$3 x-1, y+1, z+1
$4 -x+1, -y, z+1/2
$5 -x+1, -y+1, z+1/2
$6 -x+3/2, y+1/2, z+1/2
$7 x-1/2, -y+1/2, z
$8 x+1, y-1, z
$9 x, y, z+1
$10 -x, -y+1, z+1/2
$11 -x+1/2, y-1/2, z+1/2
$12 x+1/2, -y+1/2, z
$13 x, y, z-1
$14 -x+1, -y+1, z-1/2
$15 -x+1/2, y-1/2, z-1/2
$16 -x+3/2, y-1/2, z-1/2
$17 x-1/2, -y+3/2, z
$18 x, y+1, z+1
$19 x+1, y, z
$20 -x+1/2, y+1/2, z+1/2
$21 x, y-1, z-1
$22 x+1, y-1, z-1
$23 x+1/2, -y+3/2, z
$24 -x+1, -y, z-1/2
$25 -x, -y+1, z-1/2
$26 -x+1/2, y+1/2, z-1/2

```

7095 Reflections read, of which 0 rejected

-10 <= h <= 10, -8 <= k <= 8, -13 <= l <= 13, Max. 2-theta = 58.07

0 Systematic absence violations

Inconsistent equivalents etc.

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Sigma(Fo <sup>2</sup> )	N	Esd of mean(Fo <sup>2</sup> )
0	0	-12	1925.51	5.69	2	48.97
0	1	-11	864.92	3.02	4	16.94
2	1	-11	1194.68	2.40	8	16.54
0	0	-10	3128.28	6.84	2	51.78
6	1	-9	838.43	2.18	8	52.06
4	0	-8	2545.47	4.20	4	37.41
6	0	-8	2633.91	4.29	4	280.65
3	2	-8	2260.54	3.12	8	17.79
0	4	-8	2740.54	5.12	4	30.99
2	3	-7	2097.83	3.12	8	16.97
2	0	-6	2699.25	4.97	4	34.02
4	0	-6	1459.26	3.54	4	20.57
0	1	-5	2711.83	5.50	4	32.65
2	1	-5	4237.32	4.49	8	50.37
5	1	-5	2263.89	2.94	8	19.96
1	5	-5	3350.44	4.81	8	26.97
4	0	-4	3644.56	5.49	4	32.10
6	0	-4	2141.80	3.85	4	23.03
8	0	-4	543.67	2.49	4	30.54
7	2	-4	1561.85	2.43	8	16.82
4	3	-4	359.82	1.74	8	13.69
2	6	-4	1121.68	3.75	6	21.52
4	0	-3	2131.07	2.94	4	403.02
4	2	-3	1098.43	2.25	7	79.22
3	5	-3	1124.95	3.17	8	17.85
5	5	-3	2700.32	3.80	8	26.67
8	0	-2	1348.37	4.59	2	27.92
2	1	-2	1473.89	2.65	7	97.43
2	2	-2	2023.04	4.36	7	27.16
2	4	-2	1080.52	3.36	8	18.97
3	7	-2	582.77	3.80	4	22.09
2	0	-1	2152.47	8.76	2	49.87
5	1	-1	2823.71	4.74	4	26.12
4	3	-1	2021.96	4.50	4	25.12
6	3	-1	1855.95	3.87	4	22.66
8	4	0	681.35	2.66	4	101.68
5	1	1	2814.66	4.70	4	48.06
7	1	1	597.63	2.33	4	32.79
2	3	1	3068.66	9.13	2	52.10
4	3	1	2496.03	5.03	4	232.35
5	3	1	1059.74	3.25	4	25.28
8	3	1	1210.58	3.26	4	19.73
10	0	2	1032.07	4.57	2	32.62
4	0	3	2344.02	6.32	2	56.59
5	1	3	2215.82	4.27	4	28.95
3	2	4	3714.28	6.01	4	39.11
0	4	4	2770.86	6.53	4	52.87
4	0	5	224.53	2.56	2	13.07
0	1	5	2763.46	5.57	4	28.64
2	1	5	4226.81	4.55	8	37.17

\*\* etc. \*\*

72 Inconsistent equivalents

1354 Unique reflections, of which 0 suppressed

R(int) = 0.0260 R(sigma) = 0.0136 Friedel opposites not merged

Maximum memory for data reduction = 2169 / 13430

Least-squares cycle 1 Maximum vector length = 511 Memory required = 2317 / 89589

wR2 = 0.0326 before cycle 1 for 1354 data and 64 / 64 parameters

GooF = S = 1.048; Restrained GooF = 1.048 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0238 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.66357	0.00099	0.002	OSF
2	0.01903	0.00129	0.001	EXTI

Mean shift/esd = 0.006 Maximum = -0.037 for U23 As1

Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for Li2

Least-squares cycle 2 Maximum vector length = 511 Memory required = 2317 / 89589

wR2 = 0.0326 before cycle 2 for 1354 data and 64 / 64 parameters

GooF = S = 1.048; Restrained GooF = 1.048 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0238 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.66357	0.00099	-0.004	OSF
2	0.01903	0.00129	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.002 Maximum = -0.014 for U23 As1

Max. shift = 0.000 A for S2 Max. dU = 0.000 for Li2

```

Least-squares cycle 3      Maximum vector length = 511      Memory required = 2317 / 89589
wR2 = 0.0326 before cycle 3 for 1354 data and 64 / 64 parameters
GooF = S = 1.049;      Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0238 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.66357      0.00099      0.000      OSF
      2      0.01903      0.00129      0.000      EXTI
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for U23 As1
Max. shift = 0.000 A for Li3      Max. dU = 0.000 for Li3

Least-squares cycle 4      Maximum vector length = 511      Memory required = 2317 / 89589
wR2 = 0.0326 before cycle 4 for 1354 data and 64 / 64 parameters
GooF = S = 1.049;      Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0238 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.66357      0.00099      0.000      OSF
      2      0.01903      0.00129      0.000      EXTI
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for OSF
Max. shift = 0.000 A for S3      Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 5      Maximum vector length = 511      Memory required = 2317 / 89589
wR2 = 0.0326 before cycle 5 for 1354 data and 64 / 64 parameters
GooF = S = 1.049;      Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0238 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.66357      0.00099      0.000      OSF
      2      0.01903      0.00129      0.000      EXTI
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for OSF
Max. shift = 0.000 A for Li2      Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 6      Maximum vector length = 511      Memory required = 2317 / 89589
wR2 = 0.0326 before cycle 6 for 1354 data and 64 / 64 parameters
GooF = S = 1.049;      Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0238 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.66357      0.00099      0.000      OSF
      2      0.01903      0.00129      0.000      EXTI
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for x As1
Max. shift = 0.000 A for Li3      Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 7      Maximum vector length = 511      Memory required = 2317 / 89589
wR2 = 0.0326 before cycle 7 for 1354 data and 64 / 64 parameters
GooF = S = 1.049;      Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0238 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.66357      0.00099      0.000      OSF
      2      0.01903      0.00129      0.000      EXTI
Mean shift/esd = 0.000      Maximum = 0.000 for OSF
Max. shift = 0.000 A for S3      Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 8      Maximum vector length = 511      Memory required = 2317 / 89589
wR2 = 0.0326 before cycle 8 for 1354 data and 64 / 64 parameters
GooF = S = 1.049;      Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints
Weight = 1 / [ sigma^2(Fo^2) + ( 0.0238 * P )^2 + 0.00 * P ] where P = ( Max ( Fo^2, 0 ) + 2 * Fc^2 ) / 3
      N      value      esd      shift/esd      parameter
      1      0.66357      0.00099      0.000      OSF
      2      0.01903      0.00129      0.000      EXTI

```

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x As1

Max. shift = 0.000 A for Li2 Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 9 Maximum vector length = 511 Memory required = 2317 / 89589

wR2 = 0.0326 before cycle 9 for 1354 data and 64 / 64 parameters

GooF = S = 1.048; Restrained GooF = 1.048 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0238 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.66357	0.00099	0.000	OSF
2	0.01903	0.00129	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for x As1

Max. shift = 0.000 A for S3 Max. dU = 0.000 for Li1

Least-squares cycle 10 Maximum vector length = 511 Memory required = 2317 / 89589

wR2 = 0.0326 before cycle 10 for 1354 data and 64 / 64 parameters

GooF = S = 1.049; Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0238 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

N	value	esd	shift/esd	parameter
1	0.66357	0.00099	0.000	OSF
2	0.01903	0.00129	0.000	EXTI

Mean shift/esd = 0.000 Maximum = 0.000 for OSF

Max. shift = 0.000 A for Li1 Max. dU = 0.000 for Li2

Largest correlation matrix elements

0.678 EXTI / OSF	0.627 U33 As1 / OSF	0.600 U22 As1 / OSF
0.630 z S3 / z S1	0.626 U11 As1 / OSF	0.571 U23 S3 / U23 S1

LI3ASS3 IN PNA2(1)

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
Li1	0.93424	0.04979	0.21852	1.00000	0.02980	0.02193	0.03845	0.00254	0.00354	-0.00065	0.03006
	0.00650	0.00040	0.00059	0.00000	0.00153	0.00189	0.00168	0.00136	0.00125	0.00132	0.00067
Li2	0.07834	0.64624	0.18886	1.00000	0.02720	0.02463	0.02736	0.00365	0.00088	0.00486	0.02640
	0.00588	0.00038	0.00055	0.00000	0.00130	0.00184	0.00147	0.00130	0.00120	0.00119	0.00061
Li3	0.25144	0.61542	0.88912	1.00000	0.03150	0.02248	0.03159	-0.00198	0.00322	0.00043	0.02852
	0.00682	0.00038	0.00059	0.00000	0.00205	0.00212	0.00208	0.00130	0.00115	0.00108	0.00083
As1	0.24666	0.09720	0.00000	1.00000	0.01516	0.01462	0.01499	-0.00043	-0.00056	0.00095	0.01492
	0.00018	0.00001	0.00002	0.00000	0.00008	0.00009	0.00008	0.00008	0.00006	0.00004	0.00006
S1	0.16073	0.29093	0.17323	1.00000	0.02133	0.01477	0.01602	-0.00200	-0.00048	-0.00030	0.01737
	0.00081	0.00005	0.00008	0.00000	0.00016	0.00023	0.00017	0.00015	0.00014	0.00014	0.00010
S2	0.04452	0.86013	0.99015	1.00000	0.01973	0.01430	0.01603	0.00075	-0.00168	-0.00145	0.01669
	0.00078	0.00004	0.00006	0.00000	0.00015	0.00017	0.00013	0.00020	0.00017	0.00011	0.00008
S3	0.18466	0.28033	0.81393	1.00000	0.02303	0.01581	0.01521	0.00094	-0.00056	-0.00145	0.01802
	0.00080	0.00005	0.00008	0.00000	0.00021	0.00025	0.00017	0.00017	0.00013	0.00014	0.00010

Final Structure Factor Calculation for LI3ASS3 IN PNA2(1)

Total number of l.s. parameters = 64 Maximum vector length = 511 Memory required = 2255 / 24024

wR2 = 0.0326 before cycle 11 for 1354 data and 2 / 64 parameters

GooF = S = 1.049; Restrained GooF = 1.049 for 0 restraints

Weight = 1 / [ sigma<sup>2</sup>(Fo<sup>2</sup>) + ( 0.0238 \* P )<sup>2</sup> + 0.00 \* P ] where P = ( Max ( Fo<sup>2</sup>, 0 ) + 2 \* Fc<sup>2</sup> ) / 3

R1 = 0.0140 for 1318 Fo > 4sig(Fo) and 0.0146 for all 1354 data  
wR2 = 0.0326, GooF = S = 1.049, Restrained GooF = 1.049 for all data

Flack x parameter = 0.0015 with esd 0.0066

Expected values are 0 (within 3 esd's) for correct and +1 for inverted absolute structure.

Note that this rough estimate ignores correlation with other parameters; if the

above value differs significantly from zero, it is ESSENTIAL to test the

inverted structure or refine x as a full-matrix parameter using TWIN and BASF

Occupancy sum of asymmetric unit = 7.00 for non-hydrogen and 0.00 for hydrogen atoms

Principal mean square atomic displacements U

0.0400	0.0288	0.0214	Li1
0.0327	0.0265	0.0200	Li2
0.0349	0.0288	0.0219	Li3

0.0163 0.0146 0.0139 As1  
 0.0214 0.0175 0.0133 S1  
 0.0208 0.0154 0.0139 S2  
 0.0234 0.0162 0.0145 S3

Analysis of variance for reflections employed in refinement  $K = \text{Mean}[F_o^2] / \text{Mean}[F_c^2]$  for group

Fc/Fc(max)	0.000	0.033	0.056	0.074	0.097	0.129	0.161	0.193	0.243	0.333	1.000
Number in group	140.	133.	134.	137.	134.	136.	137.	136.	131.	136.	
Goof	0.777	0.881	0.939	1.045	0.950	0.966	1.089	1.046	1.084	1.534	
K	1.083	1.018	1.009	1.000	0.998	0.997	1.000	1.007	1.002	0.992	
Resolution(A)	0.73	0.76	0.79	0.82	0.87	0.92	0.99	1.09	1.23	1.52	inf
Number in group	137.	134.	135.	139.	137.	131.	135.	136.	138.	132.	
Goof	1.007	0.694	0.845	0.949	0.813	0.834	0.778	0.979	1.052	1.979	
K	0.984	1.004	1.005	1.022	1.012	0.995	0.993	0.979	0.987	1.006	
R1	0.019	0.015	0.013	0.016	0.011	0.011	0.010	0.012	0.014	0.021	

Recommended weighting scheme: WGHT 0.0238 0.0000

Note that in most cases convergence will be faster if fixed weights (e.g. the default WGHT 0.1) are retained until the refinement is virtually complete, and only then should the above recommended values be used.

Most Disagreeable Reflections (\* if suppressed or used for Rfree)

h	k	l	Fo <sup>2</sup>	Fc <sup>2</sup>	Delta(F <sup>2</sup> )/esd	Fc/Fc(max)	Resolution (A)
0	1	-3	4000.91	3455.11	6.02	0.351	2.95
1	1	2	1551.94	1367.08	5.13	0.221	3.56
1	1	-2	1548.48	1372.15	4.91	0.221	3.56
0	1	3	4302.45	3773.23	4.83	0.367	2.95
0	2	-2	6409.87	5702.67	4.69	0.451	2.76
1	1	0	872.30	782.20	4.06	0.167	5.14
2	0	-3	2098.88	1895.74	4.04	0.260	2.55
1	2	1	2553.71	2312.27	3.99	0.287	2.94
0	2	2	6266.78	5693.79	3.57	0.451	2.76
3	3	-9	11.14	0.98	3.53	0.006	0.92
1	2	-1	2580.06	2326.60	3.46	0.288	2.94
1	4	-12	876.36	955.81	3.41	0.185	0.73
2	1	2	3546.03	3273.76	3.28	0.342	2.83
2	3	3	13995.04	15154.88	3.19	0.736	1.67
4	2	0	2039.69	2204.06	3.09	0.281	1.73
4	1	2	183.69	203.15	3.02	0.085	1.80
2	0	3	2056.48	1899.04	2.78	0.260	2.55
2	2	1	1067.78	995.71	2.77	0.189	2.49
0	3	1	2361.41	2172.78	2.72	0.279	2.17
3	4	-1	218.21	237.84	2.71	0.092	1.40
4	2	12	255.05	277.28	2.68	0.099	0.74
2	0	-1	5298.69	4838.94	2.63	0.416	3.74
4	1	-2	192.24	208.18	2.63	0.086	1.80
5	4	1	234.43	253.37	2.62	0.095	1.15
4	0	2	13647.06	14559.08	2.61	0.721	1.87
1	2	-3	711.74	666.66	2.60	0.154	2.25
3	3	0	2991.91	3215.84	2.53	0.339	1.71
2	0	-2	2302.73	2164.76	2.52	0.278	3.13
4	2	-1	283.55	304.54	2.51	0.104	1.70
6	1	-3	5621.18	5987.09	2.49	0.462	1.23
1	4	-1	523.62	560.39	2.46	0.141	1.61
6	2	-8	129.45	109.89	2.46	0.063	0.88
4	2	-2	287.10	307.47	2.45	0.105	1.63
6	1	-1	260.71	279.22	2.43	0.100	1.31
1	2	3	716.54	673.89	2.42	0.155	2.25
6	2	0	3551.06	3772.74	2.41	0.367	1.25
0	0	-4	16865.60	15920.88	2.37	0.754	2.47
2	0	1	5168.28	4844.95	2.35	0.416	3.74
5	2	-9	52.55	43.10	2.35	0.039	0.88
4	2	10	209.70	193.58	2.33	0.083	0.86
1	4	12	844.68	898.50	2.31	0.179	0.73
1	1	4	1032.49	976.03	2.23	0.187	2.22
6	0	4	4805.98	5093.03	2.22	0.426	1.18
5	4	-1	249.25	265.71	2.21	0.097	1.15
6	1	3	5675.99	5992.08	2.16	0.463	1.23
6	3	1	4389.08	4646.63	2.16	0.407	1.14
1	2	-13	80.99	89.66	2.13	0.057	0.74
2	2	-1	1056.06	992.68	2.13	0.188	2.49
2	1	4	738.46	698.44	2.10	0.158	2.01
2	0	4	3161.09	3003.92	2.09	0.327	2.11

Bond lengths and angles

Li1 -	Distance	Angles
S1_\$19	2.4768 (0.0035)	
S1_\$12	2.4941 (0.0035)	110.38 (0.14)
S3_\$24	2.5774 (0.0037)	153.48 (0.16) 95.57 (0.11)
S2_\$22	2.7329 (0.0038)	84.79 (0.10) 109.78 (0.13) 91.66 (0.12)
S2_\$14	2.7522 (0.0038)	89.33 (0.12) 97.89 (0.12) 81.57 (0.10) 152.06 (0.14)
Li2_\$8	2.9435 (0.0053)	106.31 (0.13) 136.20 (0.16) 53.53 (0.10) 50.72 (0.09) 105.73 (0.13)
Li3_\$16	3.0808 (0.0050)	52.85 (0.11) 140.34 (0.17) 103.26 (0.14) 104.28 (0.13) 52.07 (0.10) 81.77 (0.13)
Li3_\$14	3.1717 (0.0055)	89.46 (0.13) 51.40 (0.10) 103.22 (0.13) 156.50 (0.16) 50.17 (0.10) 151.87 (0.16) 90.07 (0.14)
Li2_\$12	3.1747 (0.0045)	157.04 (0.16) 49.74 (0.09) 49.05 (0.09) 91.72 (0.12) 103.65 (0.11) 88.55 (0.11) 149.01 (0.16)
Li1 -	S1_\$19	S1_\$12
	S3_\$24	S2_\$22
	S2_\$14	Li2_\$8
	Li3_\$16	Li3_\$14

Li2 -	Distance	Angles									
S2_\$13	2.4389 (0.0032)										
S3_\$26	2.4487 (0.0033)	106.27 (0.13)									
S1	2.4627 (0.0036)	122.75 (0.13)	99.78 (0.11)								
S3_\$25	2.5079 (0.0031)	100.76 (0.11)	110.19 (0.12)	116.60 (0.14)							
Li1_\$2	2.9435 (0.0053)	60.16 (0.10)	85.82 (0.13)	172.02 (0.15)	55.74 (0.09)						
Li1_\$7	3.1747 (0.0045)	114.58 (0.12)	52.65 (0.09)	50.61 (0.09)	143.53 (0.13)	136.49 (0.15)					
Li3_\$13	3.2790 (0.0053)	50.15 (0.09)	98.23 (0.12)	76.57 (0.11)	144.93 (0.13)	108.42 (0.13)	70.74 (0.11)				
	Li2 -	S2_\$13	S3_\$26	S1	S3_\$25	Li1_\$2	Li1_\$7				

Li3 -	Distance	Angles									
S3	2.4126 (0.0040)										
S1_\$20	2.5317 (0.0044)	103.35 (0.16)									
S2	2.5399 (0.0036)	124.50 (0.13)	102.66 (0.14)								
S2_\$23	2.5772 (0.0035)	112.55 (0.14)	92.19 (0.11)	114.46 (0.16)							
Li1_\$6	3.0808 (0.0051)	83.43 (0.13)	51.24 (0.09)	148.16 (0.18)	57.39 (0.09)						
Li1_\$5	3.1717 (0.0055)	112.37 (0.16)	50.34 (0.10)	56.31 (0.10)	126.63 (0.15)	101.57 (0.16)					
Li2_\$9	3.2790 (0.0053)	103.87 (0.14)	148.22 (0.16)	47.49 (0.09)	92.29 (0.14)	148.68 (0.16)	103.45 (0.13)				
	Li3 -	S3	S1_\$20	S2	S2_\$23	Li1_\$6	Li1_\$5				

As1 -	Distance	Angles		
S1	2.2515 (0.0005)			
S3_\$13	2.2604 (0.0005)	103.84 (0.02)		
S2_\$21	2.2750 (0.0004)	102.00 (0.02)	100.37 (0.02)	
	As1 -	S1	S3_\$13	

S1 -	Distance	Angles				
As1	2.2515 (0.0005)					
Li2	2.4627 (0.0036)	132.96 (0.08)				
Li1_\$1	2.4768 (0.0035)	89.66 (0.09)	114.28 (0.12)			
Li1_\$7	2.4941 (0.0035)	96.07 (0.08)	79.65 (0.11)	154.11 (0.15)		
Li3_\$15	2.5317 (0.0044)	106.73 (0.09)	117.82 (0.12)	75.91 (0.11)	78.26 (0.12)	
	S1 -	As1	Li2	Li1_\$1	Li1_\$7	

S2 -	Distance	Angles					
As1_\$18	2.2750 (0.0004)						
Li2_\$9	2.4389 (0.0032)	106.87 (0.08)					
Li3	2.5399 (0.0036)	89.32 (0.08)	82.36 (0.13)				
Li3_\$17	2.5772 (0.0035)	129.35 (0.09)	116.82 (0.12)	119.67 (0.15)			
Li1_\$3	2.7329 (0.0038)	83.04 (0.08)	69.11 (0.11)	146.64 (0.13)	89.40 (0.12)		
Li1_\$5	2.7522 (0.0038)	81.11 (0.07)	154.60 (0.11)	73.52 (0.13)	70.54 (0.12)	136.28 (0.04)	
	S2 -	As1_\$18	Li2_\$9	Li3	Li3_\$17	Li1_\$3	

S3 -	Distance	Angles				
As1_\$9	2.2604 (0.0005)					
Li3	2.4126 (0.0041)	101.50 (0.11)				
Li2_\$11	2.4487 (0.0033)	92.23 (0.08)	108.47 (0.12)			
Li2_\$10	2.5079 (0.0031)	133.88 (0.08)	99.27 (0.12)	119.16 (0.12)		
Li1_\$4	2.5774 (0.0037)	85.39 (0.09)	169.93 (0.11)	78.30 (0.11)	70.72 (0.12)	
	S3 -	As1_\$9	Li3	Li2_\$11	Li2_\$10	

FMAP and GRID set by program

```
FMAP 2 2 11
GRID -3.125 -2 -2 3.125 2 2
```

R1 = 0.0136 for 714 unique reflections after merging for Fourier

Electron density synthesis with coefficients Fo-Fc

```
Highest peak 0.35 at 0.3384 0.0396 -0.0014 [ 0.84 A from AS1 ]
Deepest hole -0.27 at 0.2574 0.1000 -0.0072 [ 0.11 A from AS1 ]
```

Mean = 0.00, Rms deviation from mean = 0.07 e/A<sup>3</sup>, Highest memory used = 2487 / 13486

Fourier peaks appended to .res file

	x	y	z	sof	U	Peak	Distances to nearest atoms (including symmetry equivalents)						
Q1	1	0.3384	0.0396	-0.0014	1.00000	0.05	0.35	0.84 AS1	2.66 S2	2.73 S3	2.80 S1		
Q2	1	0.3464	0.0887	-0.0359	1.00000	0.05	0.33	0.88 AS1	2.35 S3	2.81 LI2	2.89 S1		
Q3	1	0.0636	0.2782	0.8122	1.00000	0.05	0.32	0.98 S3	1.75 LI2	2.37 LI1	2.66 AS1		
Q4	1	0.0577	0.2699	0.1725	1.00000	0.05	0.31	0.85 S1	1.83 LI1	2.52 LI2	2.56 AS1		
Q5	1	0.1748	-0.0406	-0.0054	1.00000	0.05	0.30	1.09 AS1	1.24 S2	2.59 LI3	2.78 S3		
Q6	1	0.1458	0.0890	0.0409	1.00000	0.05	0.26	0.91 AS1	1.80 S2	1.88 S1	2.46 LI1		
Q7	1	0.1467	0.0932	-0.0370	1.00000	0.05	0.25	0.89 AS1	1.78 S2	1.95 S3	2.46 S1		
Q8	1	0.2434	0.5882	0.9636	1.00000	0.05	0.23	0.76 LI3	2.44 S2	2.47 S2	2.57 S3		
Q9	1	0.1355	0.8618	0.9833	1.00000	0.05	0.23	0.74 S2	1.81 AS1	2.11 LI3	2.53 LI2		
Q10	1	0.2585	0.5847	1.0368	1.00000	0.05	0.22	1.47 LI3	2.13 LI2	2.39 S2	2.46 LI1		
Q11	1	0.1103	0.1612	0.1449	1.00000	0.05	0.21	0.99 S1	1.76 LI1	1.86 AS1	2.58 S2		
Q12	1	0.2592	0.1614	0.8067	1.00000	0.05	0.19	1.00 S3	1.76 LI2	1.96 AS1	2.28 LI1		
Q13	1	0.3349	0.5542	0.9795	1.00000	0.05	0.19	1.19 LI3	1.79 S2	2.59 LI1	2.73 S3		
Q14	1	0.2566	0.3757	0.1814	1.00000	0.05	0.19	0.96 S1	1.56 LI1	2.31 LI2	2.58 AS1		
Q15	1	0.3018	0.2500	0.7428	1.00000	0.05	0.18	1.20 S3	1.30 LI2	2.77 AS1	2.77 LI1		
Q16	1	0.0530	0.9754	0.9178	1.00000	0.05	0.18	1.05 S2	1.94 AS1	1.98 LI1	2.51 S3		
Q17	1	-0.0638	0.9525	0.9737	1.00000	0.05	0.17	1.08 S2	1.77 LI3	2.50 LI1	2.70 AS1		
Q18	1	0.1259	0.8771	1.0561	1.00000	0.05	0.17	0.93 S2	1.85 AS1	2.06 LI2	2.51 LI1		
Q19	1	0.2641	0.3777	0.8054	1.00000	0.05	0.17	0.92 S3	1.79 LI3	2.31 LI2	2.68 AS1		
Q20	1	-0.0951	0.8968	0.9958	1.00000	0.05	0.16	1.16 S2	1.63 LI3	2.43 LI1	2.89 LI2		
Q21	1	0.1824	0.5505	0.2958	1.00000	0.05	0.16	1.49 LI2	1.88 S3	2.12 S1	2.12 AS1		
Q22	1	0.1870	0.5645	0.7049	1.00000	0.05	0.15	1.92 LI3	1.97 S1	2.10 AS1	2.18 S3		
Q23	1	1.0127	1.0106	0.2937	1.00000	0.05	0.15	1.03 LI1	2.01 S2	2.11 S1	2.13 LI3		
Q24	1	-0.0392	0.8573	0.9407	1.00000	0.05	0.15	0.84 S2	1.78 LI3	2.43 LI1	2.87 AS1		
Q25	1	-0.0038	0.3661	0.2813	1.00000	0.05	0.15	1.78 S1	2.18 LI2	2.25 LI1	2.27 LI3		
Q26	1	1.0024	-0.0953	0.1869	1.00000	0.05	0.14	1.16 LI1	1.83 LI2	1.99 S2	2.32 S3		
Q27	1	0.9630	0.2562	0.2037	1.00000	0.05	0.14	1.40 LI1	1.64 S1	2.48 S1	2.66 LI3		
Q28	1	0.1382	0.3767	-0.0039	1.00000	0.05	0.14	1.85 S1	1.95 S3	2.06 AS1	2.12 LI3		
Q29	1	0.1767	0.4323	0.8388	1.00000	0.05	0.14	1.04 S3	1.45 LI3	2.59 LI2	2.80 AS1		
Q30	1	0.2185	0.4071	0.8549	1.00000	0.05	0.13	0.98 S3	1.45 LI3	2.52 AS1	2.90 LI2		

Shortest distances between peaks (including symmetry equivalents)





**Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere an Eides statt, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, im Jahr 2004

(Christian Preitschaft)