Universität Regensburg Juli, 2007

Dissertation

Gruppe 11 und 12 Halogenide als präparatives Hilfsmittel

Michael Bräu

aus Bogen

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

Meinen Lieben gewidmet

Vor der Chemie sind alle gleich.
Prof. em. Dr. Dr.h.c.mult. Rudolf Hoppe, Hemdsärmelkolloquium Bonn 2007.

Mein Dank gebührt an erster Stelle Prof. Dr. Arno Pfitzner, der mir die Möglichkeit gegeben hat ein interessantes Forschungsgebiet zu bearbeiten. Er bot mir große Freiheiten in denen ich mich nicht nur fachlich verwirklichen konnte.
Mein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis, der mich sehr unterstützte und damit zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Im besonderen möchte ich mich bei meinen Kollegen (in alphabetischer Reihenfolge) Irina Anuscă, Thomas Bernert, Anatoli Esch, Diana Hoppe, Lecker Alois, Michael Leitl, Iris Luber, Patrik Pohla, Anton Pointner, Thomas Rödl, Stefan Seidlmayer, Matthias Übler, Marta Walczak, Karolina Warzycha und Richard Weihrich für die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken.
Für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit möchte ich mich bei den Angestellten (in alphabetischer Reihenfolge) Martina Andratschke, Manuele Avola, Daniela Garcia, Katharina Kaschura, Freya von Krzivanek, Kurt Lange, Franz Rau, Ulrike Schießl und Florian Truksa bedanken.
Zu Dank bin ich den studentischen Hilfskräften Monika Maier, Julia Schneider und Sonja Benke verpflichtet, die einige präparative Arbeiten zu dieser Arbeit beigesteuert haben.
Ganz besonders möchte ich Manfred Zabel und Sabine Stempfhuber danken, die mir stets Messzeit am IPDS zur Verfügung stellten und mir großes Vertrauen bei Benutzung Ihres Diffraktometer entgegen brachten.
Regina Stötzel bin ich zu Dank verplichtet wegen der Aufnahme einiger Raman Spektren.
Bei Bernhard Wahl und Thomas Doert, der Universität Dresden und Josef Breu der Universität Bayreuth konnte ich einige Male die Einkristalldiffraktometer benutzen. Dafür, die Hilfe und fruchtbaren Diskussionen möchte ich mich herzlich bedanken.
Desweiteren danke ich allen Mitgliedern des JungChemikerForum Regensburg, mit deren Hilfe ich viele Experimentalvorlesungen veranstalten durfte.
Nicht zu letzt möchte ich mich bei meiner Familie, besonders bei meinen Eltern Irmgard und Alois Bräu, meinen Brüdern Andreas und Alois Bräu und meiner langjährigen Lebensgefährtin Simone Strunz bedanken, die mich während meiner Studien- und Promotionszeit begleitet und unterstützt haben.

Die praktischen Arbeiten wurden von Juni 2004 bis Dezember 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Arbeitskreis Prof. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.
Einreichung des Promotionsgesuchs: Juli 2007
Tag der mündlichen Prüfung:

Prüfungsausschuss:
Vorsitzender: Herr Prof. Dr. R. Winter
1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. N. Korber
Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. G. Schmeer

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, Juli 2007

Michael Bräu

Abstract

The thesis "Group 11 and 12 Halides as Preparative Tool" deals with a series of adduct compounds of metal halides with group 15 and 16 molecules. The synthesis and crystallographic characterization of the new compounds is the main topic of the work.

The first compounds of this kind were copper halide adducts of phosphorus or chalcogen polymers like $(CuI)_8P_{12}$ and CuITe. These compounds can be described by a neutral molecule fragment that is embedded in a metal halide framework.

The synthesis of the new compounds is based on solid state and gas phase transport reactions. Besides these also solvothermal synthesis in water and CS_2 is used. Air sensitive compounds are prepared in inert atmosphere.

In this work new adduct compounds with gold-, mercury- and cadmium halides are presented. The new compounds $AuIP_4S_4$, $AuIP_4Q_3X_2$ (Q = S, Se; X = I, Br) and $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ are the first examples where gold(I) is coordinated to neutral phosphorus chalcogen cages. The gold iodine sub structures vary from double chains in $AuIP_4S_4$ and single chains in $AuIP_4Q_3X_2$ to isolated gold iodine dumbbells in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Gold is solely coordinated to the phosphorus atoms of the cages. The embedded phosphorus chalcogen and phosphorus chalcogen halide cages differ only minor from the isolated cages.

The mercury halide adduct compounds $HgI_2As_4S_4$, $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$, $(HgBr_2)_3$-$(As_4S_4)_2$ and $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ are the first adducts with neutral arsenic chalcogen cages. The cage compounds As_4S_4 and As_4Se_4 are well known in isolated form and also as minerals. Here the cages are embedded in a network of HgX_2 units. The sulfur atoms of the cages coordinate to mercury with only minor interactions. Raman spectroscopy proofs only small deformation of the cages, therefore the description of neutral cages in a mercury halide framework is confirmed. Besides these adducts some further compounds $Hg_3Q_2X_2$ (Q = S, Se; X = Cl, Br) were obtained. The two new compounds δ-$Hg_3S_2Cl_2$ and δ-$Hg_3S_2Br_2$ are new members of the big family of polycationic compounds. Connected QHg_3-pyramids form different archetypes of cationic networks which host the anions.

The cadmium halide adduct $Cd_7I_{12}SAs_4S_4$ is built of a neutral rigid framework $Cd_7I_{12}S$ that hosts As_4S_4 cages. The interactions are week and the molecules can freely rotate. The single crystal structure determination results in a rigid, well ordered host system with completely disordered guest molecules. The host structure seems to be flexible for the incorporation of different guests.

The structures of $(CuI)_8P_{12}$ and $(CuI)_3P_{12}$ were reinvestigated to improve the description of the twinning in these compounds. In the case of $(CuI)_8$P12 the twin

refinement results in an ordered structure in contrast to the disordered structure that was published before. The compounds $(CuI)_5P_{16}Q$ (Q = S, Se) exist in various polymorphs. They are built of $P_{16}Q$-polymers that arrange in layers which are separated by copper iodide. Two different packing types are observed. The arrangements of different packing assemblies result in twinned and disordered structures. $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ (Q = S, Se) have very complicated diffraction patterns. A final indexation is missing to date. The analysis gives different possibilities to index most of the reflections. A detailed model gives rise for a chemical interpretation, but the final description is still lacking.

In addition to these different adduct compounds the new family M_2AsQ_3X (M = Sn, Pb; Q = S, Se; X = Cl, Br, I) has been investigated. Pb_2AsS_3I is the orthorhombic aristo type of the family. The other compounds are monoclinic and related by group-subgroup relations. Some of the compounds like Pb_2AsS_3Br and Pb_2AsSe_3I are prepared in high temperature reaction. Thermal analysis shows a phase transition from the orthorhombic to the monoclinic form. The phase transition leads to a domain structure, which has to be described by twin laws that are derived from the analysis of the group sub-group relations.

Different crystallographic problems appear in the various structure types. Many examples of complicated twinning are examined and explained in detail. From the systematic analysis of the symmetry relations the twin laws of merohedral twins are derived. Partial merohedral twins are analyzed by their diffraction pattern. The thesis gives insight in different methods of integration and refinement of twinned crystals.

Pseudo symmetry in the case of δ-$Hg_3S_2Cl_2$, $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$, $(CuI)_5P_{16}Se$ and symmetry reduction due to phase transitions in M_2AsQ_3X are described with group subgroup relations in the Bärnighausen formalism. This analysis discovers twin laws and helps refining and understanding complicated structures. The description of the symmetry relations of different compounds in the families M_2AsQ_3X, and $FeSbQ_2X$ discovers structural relations.

The description of disordered atoms with anharmonic tensors in the compounds $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ and $Cd_7I_{12}SAs_4S_4$ is favored to the conventional treatment of disorder with partial occupied sites. The results are interpreted with the joint probability density function (*jpdf*). Extraction of isosurfaces from the *jpdf* allows to interpret the shape of the disordered structures. This method gives a deeper insight into the averaged structure of disordered compounds.

In $AuIP_4S_{10}$ very strong diffuse scattering is observed between the sharp bragg reflections. Based on the main reflections a partly ordered model can be refined. A rigid arrangement of P_4S_{10} cages hosts channels that are occupied with disordered gold iodide. The structure description remains unsatisfying without a quantitative examination of the diffuse scattering.

Among the analyzed structures some aperiodic crystals are determined in detail. Aperiodic crystals are well ordered crystals that lack translational symmetry in three dimensions. They have to be analyzed in four up to six dimensions. Missing conventions in the crystallographic description require a structure alignment by trial and error. In the case of $FeSb\,Q_2X$ (Q = S, Se; X = Cl, Br), $RE\,Pt_2O_4$ (RE = La, Nd) and $KLa(WO_4)_2$ the problems in data collection and structure determination of aperiodic crystals are explained. Further examples among the adduct compounds are $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ and $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$. Group subgroup relations and twinning also takes effect in incommensurate modulated structures and are discussed for some examples in detail.

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung

Die Verwendung von Kupfer(I)-halogeniden als präparatives Hilfsmittel zur Synthese von Addukten mit neutralen und niedrig geladenen Molekülen von Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe konnte in den letzten Jahren etabliert werden [59]. Ausgehend von Arbeiten von Rabenau et al [91], sowie Möller und Jeitschko [65] konnte gezeigt werden, dass sich eine ganze Reihe von Phosphor-, Phosphorchalkogenid- und heteroatomaren Chalkogenmolekülen in einer Kupferhalogenidmatrix synthetisieren lassen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, dieses Synthesekonzept weiterzuführen. Zunächst sollten die Arbeiten der vorangegangenen Dissertationen [66] und [97] aufgegriffen werden und die noch nicht vollständig charakterisierten Verbindungen $(CuI)_5P_{16}S$ und $(CuI)_5P_{16}Se$ dargestellt und charakterisiert werden. Die genaue Analyse der komplex verzwillingten Strukturen gibt Anlass auch die bekannten Verbindungen $(CuI)_8P_{12}$ und $(CuI)_3P_{12}$ neu zu bestimmen. Daneben werden die Verbindungen $(CuI)_2P_{4-x}Q_y$, (Q = S, Se) aus [66] untersucht. Die genaue Analyse zeigt, dass die beiden Verbindungen als aperiodische Strukturen beschrieben werden müssen. Obwohl es sich bei aperiodischen Strukturen um geordnete Kristallstrukturen handelt, haben diese keine Translationssymmetrie in drei Dimensionen. Durch die Beschreibung in vier und mehr Dimensionen können gute Modelle für aperiodische Strukturen erstellt werden. Um einen tieferen Einblick in aperiodische Strukturen zu erhalten werden einige Verbindungen abseits des eigentlichen Themas behandelt.

	11	12	
28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga
46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In
78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl

Neben den Kupferhalogenidaddukten wird das Synthesekonzept auf andere Übergangsmetallhalogenide ausgeweitet. Ein wesentlicher Grund für die Bildung von Adduktverbindungen mit Phosphor- oder Phosphorchalkogenidmolekülen scheint das Vorliegen von d^{10}-Ionen zu sein. Die Substitution von Kupfer durch das schwerere Silber misslingt, was in vorangegangenen Arbeiten bereits gezeigt wurde. Nach nebenstehendem Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente kommt noch das schwerere Homologe Gold in Frage. Trotz des sehr edlen Charakters können eine Reihe von Goldiodidaddukten mit Phosphorchalkogeniden dargestellt und charakterisiert werden. Ein Zinkhalogenidaddukt wurde in einer weiteren vorangegangenen Dissertation beschrieben [191]. Ausgehend von dieser Verbindung wurde die Gruppe 12 auf Adduktbildung untersucht. Mit Cadmium konnte ein dem Zink isotypes Addukt synthetisiert und charakterisiert werden. Das höhere homologe Quecksilber bildet keine Addukte mit Phosphorchalkogeniden. Dagegen können eine Reihe von Addukten mit Arsenchalkogeniden dargestellt und charakterisiert werden. Neben den Adduktverbindungen des Quecksilbers fallen bei der Synthese polykationischen Verbindungen der Zu-

sammensetzung $Hg_3Q_2X_2$ (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) als Nebenprodukte an, von denen zahlreiche Polymorphe bekannt sind. Bei den Synthesen konnten zwei neue Polymorphe dargestellt und charakterisert werden.
Nach den Gruppe 11 und 12 Halogeniden wurden auch Bleihalogenide mit Arsenchalkogeniden umgesetzt und führten zu der Verbindungsfamilie M_2AsQ_3X (M = Pb, Sn; Q = S, Se; X = Cl, Br, I). Diese sind keine Addukte, sind aber wegen der Vielfalt der beteiligten Elemente sehr interessant.
In der vorliegenden Arbeit werden eine Reihe von neuen Verbindungen vorgestellt. Bei der Charakterisierung steht die Einkristallstrukturanaylse im Vordergrund. Wegen den verschiedenen Problemen wie Verzwilligungen, Pseudosymmetrien oder aperiodischen Strukturen ist es nötig einen tieferen Einblick in die Kristallographie zu nehmen. Mit der vorliegenden Arbeit soll damit nicht nur das Synthesekonzept von Halogeniden der Gruppe 11 und 12 als präparatives Hilfsmittel erweitert werden, sondern auch die Beschreibung von Verzwilligten und aperiodischen Strukturen verbessert werden.

2. Experimentelles

2.1. Edukte

2.1.1. Reinigung von Kupfer(I)-halogeniden

Käufliches Kupferiodid und Kupferbromid sind oft durch elementares Kupfer und Oxidationsprodukte verunreinigt. Durch Lagerung an feuchter Luft zersetzen sich Kupferhalogenide langsam. Kupferiodid hat daher meist eine leicht rosa Färbung, was von elementarem Kupfer oder Cu_2O herrührt. Kupferbromid ist durch Oxidationsprodukte, wie etwa basisches Kupfercarbonat, leicht grün bis blau gefärbt. Elementares Kupfer oder auch die Oxidationsprodukte verändern das Oxidationspotential in den Ansätzen und können sehr störend auf die Bildung von reinen Produkten wirken. Zur Reinigung werden diese in den entsprechenden konzentrierten Halogensäuren bis zur Sättigung gelöst. Das Kupferhalogenid bildet nach folgender Gleichung einen gut löslichen Komplex.

$$\mathrm{Cu}X(\mathrm{s}) + \mathrm{H}X(\mathrm{aq}, \mathrm{conc.}) \rightleftharpoons \mathrm{Cu}X \cdot \mathrm{H}X(\mathrm{aq}), (X = \mathrm{Br}, \mathrm{I})$$

Nichtlösliche Verunreinigungen werden über einer Glasfritte abgesaugt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt reines Kupferhalogenid aus. Um eine vollständige Fällung zu erhalten, muss die Lösung stark verdünnt werden. Da die Kupferhalogenide teilweise sehr feinkristallin anfallen, kann die Trennung von der Lösung sehr langwierig sein. In manchen Fällen führt das Erwärmen der Suspension zu besser kristallinen Produkten, die sich leichter absaugen lassen.

2.1.2. Recycling von Gold und Darstellung von AuI

Es erscheint lohnenswert, eingesetztes Gold aus Ansätzen rückzugewinnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Goldiodid mit Phosphor, Arsen, Schwefel, Selen und Brom umgesetzt. Neben den neuen Verbindungen, die im Abschnitt 4 beschrieben werden, wurden vor allem elementares Gold, verschiedene Phosphorchalkogenide und Arsenchalkogenide erhalten. Die Aufarbeitung der misslungenen und nicht mehr benötigten Ansätze beginnt mit dem Auflösen in Königswasser. Dabei bilden sich vor allem folgende Spezies: $HAuCl_4$, H_3AsO_4, H_3PO_4, H_2SO_4 und H_2SeO_4. Die Rückgewinnung des Golds erfolgt durch Reduktion mit Hydrazin. Dabei führt folgende Reaktionsgleichung zur Abscheidung von elementarem Gold:

$$4\ \mathrm{HAuCl_4} + 3\ \mathrm{H_2N - NH_2} \rightarrow 4\ \mathrm{Au} + 16\ \mathrm{HCl} + 3\ \mathrm{N_2}$$

Gold fällt bei der Reduktion als fein verteilter Schwamm an. Längeres Kochen der Lösung führt zur Zusammenballung des Niederschlages. Ein Problem bei der Reduktion stellt die Anwesenheit von Selensäure dar. Bei Zugabe des Hydrazins fällt

nicht elementares Gold aus, sondern schwarzes Au_2Se. Zur Umsetzung zu reinem Gold wird der Niederschlag abgesaugt und gewaschen. Anschließend verascht man den Filter mit dem Niederschlag. Das Goldselenid zersetzt sich an Luft oberhalb von 300 °C zu Gold und Selen, das abraucht, oder zu Selendioxid verbrennt.
Zur Präparation der Verbindungen aus Abschnitt 4 wurde Goldiodid eingesetzt. Um dieses aus dem wiedergewonnenen Gold zu bereiten, wird es zunächst in Königswasser aufgelöst und die erhaltene Goldsäure mit Kaliumiodid umgesetzt:

$$HAuCl_4 + 3\ KI \rightarrow AuI + I_2 + 3\ KCl + HCl$$

Das gebildete Goldiodid fällt zusammen mit elementarem Iod aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrfach mit Wasser und Ethanol gewaschen, um das Iod zu entfernen, anschließend wird im Vakuum getrocknet. Das reine Goldiodid ist gelb und sollte unter Licht- und Luftausschluss aufbewahrt werden. Es zersetzt sich langsam zu Gold und Iod.

Tabelle 2.1.: Aufstellung der verwendeten Edukte, deren Reinheit und Hersteller.

Edukt	Reinheit	Hersteller
P(rot)	99.999+ %	Hoechst
CuI	> 98 %; gereinigt	Fluka
CdI_2	p.A.	Merck
AuI	unbekannt	frisch bereitet
Gold	unbekannt	aus Resten recycelt
KI	p.A.	Merck
HCl	p.A.	Merck
HNO_3	p.A.	Merck
HgI_2	p.A.	Merck
$HgBr_2$	p.A.	Merck
S	99.999 %	Chempur
Se	99.999 %	Chempur
As	p.A.; subl.	Chempur
PbI_2	99.999 %	ABCR
$PbBr_2$	99.999 %	ABCR
$PbCl_2$	99 %	Riedel-de Haën
Pb	p.A.	Merck
CS_2	≥ 99.5 %	Merck
Hydrazinhydrat	p.A.	Merck
Ethanol	p.A.	Hochschullieferung

2.2. Präparationsmethoden

2.2.1. Präparation in Ampullen

Die Präparation der Proben erfolgte in evakuierten Kieselglasampullen, die im Laborjargon meist Quarzglasampullen oder kurz Quarzampullen genannt werden. Die

Ampullenrohlinge werden vor Gebrauch bei 160 °C ausgeheizt, um anhaftendes Wasser zu entfernen, und die Edukte unter Luft eingewogen. Die Ampulle wird dann mehrmals mit Argon gespült, um die Luft restlos zu entfernen, und schließlich bis zu einem Druck $< 0.2 \cdot 10^{-3}$ bar evakuiert. Anschließend werden die Ampullen mit einem Wasserstoff-Sauerstoff Gebläsebrenner abgeschmolzen. Das Tempern der Proben erfolgt in Röhrenöfen nach den angegebenen Temperaturprofilen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Ampullen angeritzt und gegebenfalls unter Schutzgas aufgebrochen.

2.2.2. Präparation von Einkristallen

Einkristalle werden, soweit diese nicht luftempfindlich sind, unter einem Stereolichtmikroskop ausgesucht, in Toluol gewaschen und auf einem Quarzglasfaden mit passendem Durchmesser montiert. Zur Befestigung des Kristalls wird ein Polymerkleber benutzt, der in Aceton gelöst wird. Die Montage sollte so erfolgen, dass an der Spitze des Glasfadens ein Kleberfaden hängt, in dessen Spitze der Kristall eingebettet ist. Diese Montage hat den Vorteil, dass nur wenig Volumen des Glasfadens und des Klebers im Röntgenstrahl sind, und somit möglichst wenig störender Untergrund durch diffuse Streuung von Glas oder Kleber entsteht. Durch die Einhüllung des Kristalls in Kleber ist dieser vor oberflächlicher Verwitterung geschützt.
Luftempfindliche Kristalle müssen unter Schutzgas in einer Glovebox präpariert werden. Sie werden mit möglichst wenig Siliconfett oder perflouriertem Öl an der Spitze eines dünnen Glasfaden befestigt, der in ein Markröhrchen passenden Durchmessers geführt wird. Das Markröhrchen wird anschließend abgeschmolzen.
Sind die Kristalle auf diese Weise montiert, werden sie durch Schwenkaufnahmen auf ihre Streukraft getestet. Unschöne Reflexe und offensichtliche Verwachsungen können auf diese Weise erkannt werden.

2.2.3. Solvothermalsynthesen

Zur Solvothermalsynthese werden die Edukte, wie oben beschrieben in Quarzglasampullen eingewogen. Das Lösungsmittel wird zugegeben und durch vorsichtiges Spülen mit Argon entgast. Um die Ampulle unter Vakuum abschmelzen zu können, muss das Lösungsmittel in flüssigen Stickstoff eingefroren werden. Da beim Tempern der Proben über der Siedetemperatur des Lösungsmittels erhebliche Drücke entstehen, werden die Ampullen in Stahlautoklaven eingebracht, in denen zum Druckausgleich ein geeignetes Lösungsmittel vorgelegt wird. Nach dem Abkühlen des Autoklaven können in der Ampulle noch erhebliche Drücke verbleiben. Gegebenenfalls kann das Lösungsmittel zum Öffnen der Ampulle eingefroren werden, um Explosionen zu vermeiden.

Tabelle 2.2.: Synthesebedingungen der neuen Verbindungen

Verbindung	Edukte[a]	Synthesebedingungen
$(CuI)_5P_{16}S$	CuI, P(rot), S	Tempern, 410 °C, 14 d
$(CuI)_5P_{16}Se$	CuI, P(rot), Se	Tempern, 420 °C, 14-50 d
$(CuI)_8(P_{14}S)_x$	CuI, P(rot), S	Tempern, 550 °C, 10 d
$(CuI)_8(P_{14}Se)_x$	CuI, P(rot), Se	Tempern, 550 °C, 10 d
$AuIP_4S_4$	AuI, P(rot), S	Tempern, 120 °C, 3 d
$AuIP_4S_3I_2$	AuI, P(rot), S, I_2	Tempern, 200 °C, 5 d
$AuIP_4Se_3I_2$	AuI, P(rot), Se, I_2	Tempern, 200 °C, 5 d
$AuIP_4S_3Br_2$	AuI, P_4S_3, Br_2	Tempern, 100 °C, 5 d
$(AuI)_{1/2}P_4Se_4$	AuI, P(rot), Se	Tempern, 180 °C, 14 d
$AuIP_4S_{10}$	AuI, P(rot), S	Tempern, 120 °C, 7 d
$HgI_2{\cdot}As_4S_4$	HgI_2, As, S	Tempern, 200 °C, 7 d
$(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$	$HgBr_2$, As , S	Tempern, 200 °C, 7 d
$(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$	HgI_2, As, Se	Tempern, 210 °C, 14-21 d
$(HgIBr)_2HgBr_2As_4S_4$	HgI_2, $HgBr_2$, As, S	Solvothermal, CS_2, 160 °C, 14 d
$Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$	CdI_2, As, S	Tempern, 400 °C, 7 d
Pb_2AsS_3I	PbI_2, Pb, As, S	Tempern, 400 °C, 5 d
Pb_2AsSe_3I	PbI_2, Pb, As, Se	Tempern, 280 °C, 7 d
Pb_2AsS_3Br	$PbBr_2$, Pb, As, S	Tempern, 350 °C, 7 d
Pb_2AsS_3Cl	$PbCl_2$, As_4S_4	Hydrothermal, 160 °C, 14 d
Sn_2AsSe_3I	SnI_2, Sn, As, Se	Tempern, 280 °C, 14 d

[a]Die Edukte werden jeweils in der Zusammensetzung des gewünschten Produkts eingesetzt.

2.3. Charakterisierungsmethoden

2.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Phasenanalyse und Charakterisierung wurde standardmäßig Röntgenbeugung an Pulverproben durchgeführt. Alle Messungen wurden an einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer durchgeführt. Als Röntgenstahlung dient bei allen Pulvermessungen $CuK_{\alpha 1}$ Strahlung, die mittels eines Germanium-Einkristalls monochromatisiert wurde. Zur Sammlung der Intensitäten wird ein linearer ortsempfindlicher Detektor (PSD) genutzt. Die Proben wurden in Transmission vermessen und auf Flachbettträgern präpariert. Dazu werden die Proben zunächst in einem Achatmörser fein vermahlen und anschließend zwischen zwei Polyethylenfolien unter Verwendung von wenig Siliconfett fixiert. Bei der Präparation muss darauf geachtet werden, eine geeignete Schichtdicke der Probe zu präparieren, da bei Transmissionsmessungen leicht Absorbtionseffekte auftreten. Außerdem treten besonders bei plättchenförmigen oder faserigen Proben oft Textureffekte auf, die die Intensitäten des Diffraktogramms verfälschen. Zersetzt sich die Probe an Luft, muss unter Schutzgas in Markröhrchen präpariert werden. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem Programmpacket Win X^{POW} [242]. Zur Phasenanalyse steht die *pdf*-Datenbank zur Verfügung, mit deren Hilfe das Diffraktogramm mit Literaturdaten verglichen werden kann. Zur eindeutigen Identifizierung und Bestimmung der genauen Zellkonstanten wird ein Peak-File an die gemessenen Rohdaten mittels Patternfitting angepasst und die Zellkonstanten nach der Indizierung bis zur Konvergenz verfeinert. Die Zellkonstanten aus Pulvermessungen sind wesentlich besser reproduzierbar und genauer als die aus Einkristallmessungen gewonnen. Daher wurden die Einkristallstrukturen in dieser Arbeit, soweit die Proben phasenrein präpariert werden können, mit den Zellkonstanten aus Pulvermessungen verfeinert. Zum Vergleich kann aus Einkristallstrukturdaten ein Pulverdiffraktogramm simuliert werden. Der Vergleich des gemessenen mit dem simulierten Diffraktogramm kann helfen, das Strukturmodell zu verifizieren. Zu jeder Verbindung, deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt und ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden konnte, wird ein solcher Vergleich im Anhang angefügt.

2.3.2. Allgemeines zur Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallstrukturanalyse wurde ein Stoe IPDS I genutzt. Als Röntgenstrahlung diente $MoK\alpha$ Strahlung, die mittels eines Graphitkristalls monochromatisiert wurde. Zur Sammlung der Intensitäten wird eine Bildplatte mit einem Durchmesser von 200 mm genutzt, die bei einem Abstand von 70 mm einen Θ-Bereich bis 25° abdeckt. Der Abstand kann bis 50 mm verkürzt werden, was etwas bessere Auflösung ergibt, aber nur bei relativ kleinen Zellen möglich ist. Zur Kühlung der Kristalle steht ein Oxford Cryosystem zur Verfügung, das die Kristalle in einem Bereich von 100 K bis 450 K kühlen bzw. heizen kann.
Zur Analyse und Integration der Daten wird das Programmpaket *X-Area* von Stoe [229] genutzt. Die Standardanalyse umfasst die Inspektion des reziproken Raumes mittels des Programmes *Recipe*, Verfeinerung der Zellkonstanten zur Inte-

gration und die Inspektion des gemessenen reziproken Raumes durch Rekonstruktion der reziproken Schichten mittels des Programmes *Build* bzw. *View reciprocal space*. Verwachsungen und partiell meroedrische Verzwilligung können auf diese Weise gut erkannt werden.
Die Absorptionskorrektur erfolgt mit den Programmen *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]. Dazu muss die exakte Zusammensetzung und Symmetrie bekannt sein. Dann werden mit *X-RED* bis zu 5000 starke Reflexe aus der Reflexdatei entnommen und in symmetrieäquivalente Gruppen eingeteilt. *X-SHAPE* passt ein Kristallhabitus so an, dass die symmetrieäquivalenten Reflexe möglichst gleiche Intensität haben. Anhand des Kristallhabitus werden die Intensitäten der Reflexe numerisch korrigiert.
Die Ausführliche Analyse der Daten wird routinemäßig mit dem Programm *XPREP* [235] durchgeführt. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgt, wenn möglich, mit dem Programmpacket *WINGX* [236]. Darin wird die Struktur mit einem der Programme *SIR*92 [232], *SIR*97 [233], *SIR*2004 [234], *SHELXS*86 oder *SHELXS*97 [237] gelöst. Besonders bei schwer zu lösenden Strukturen ist es wichtig, die verschiedenen Programme mit verschiedenen Startparametern zu nutzen. Die Verfeinerung der Strukturen erfolgt routinemäßig mit *SHELXL*97 [237], das bei einfachen Strukturen gute Dienste leistet. Anharmonische Verfeinerung oder inkommensurable Überstrukturen können nur mit dem Verfeinerungsprogramm *JANA*2000 [239] behandelt werden. Die Strukturanalyse erfolgt auf verschiedenen Wegen. Alle Strukturen werden mit dem Programmpaket *PLATON* [241] analysiert. Hervorzuheben sind dabei die Programme *ADDSYM* und *STRUCTURETIDY*, die übersehene Symmetrien finden und die Struktur in die Standardaufstellung überführen. *TWINROTMAT* hilft, merodrische Verzwilligungen zu finden. Die graphische Analyse der Strukturen sowie die Visualisierung wird mit dem Programmen Diamond [244] oder Endeavour [243] durchgeführt. Besonders nützlich zur Darstellung von modulierten Strukturen ist Drawxtl [245].

2.3.3. Thermische Analysen

Zur thermischen Analyse DTA (Differentialthermoanalyse), DSC (Differential Scanning Calometry) und TG (Thermogravimetrie) wurden Prben am SETARAM TG-DTA 92-16 und Mettler Toledo DSC 30 vermessen. DTA-Proben wurden in evakuierte Quarzampullen von etwa 3 mm Außendurchmesser und 10 mm Länge eingeschmolzen und ohne Referenz in einem Temperaturbereich von 25 bis zu 1000 °C vermessen. Zur DSC-Analyse wurden die mikrokristallinen Proben in Aluminiumtiegel eingewogen und gegen einen leeren Tiegel als Referenz von -170 bis zu 600 °C vermessen. Die TG-Analysen wurden in offenen Al_2O_3-Tiegeln im Argonstrom von 25 bis zu 1000 °C vermessen.

2.3.4. EDX

Qualitative und quantitative Analysen der Proben konnten an einem DSM 950 Gerät der Fa. Zeiss, ausgestattet mit einem EDX Detektorsystem ZAF-4/FLS SE durchgeführt werden.

2.3.5. Ramanspektroskopie

Mit der Ramanspektroskopie lassen sich Bindungsverhältnisse im Festkörper analysieren. Die mikrokristallinen Proben wurden in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen eingeschmolzen und an einem Bruker RFS100/S-Fouriertransform- Ramanspektrometer mit einem Nd-YAG Laser ($\lambda = 1064\,\mathrm{nm}$) an der Universität Siegen vermessen.

2.4. Gruppe-Untergruppe Beziehungen

Die Einkristallstrukturanalyse liefert seit nahezu hundert Jahren zuverlässige Erkenntnisse über den Aufbau von Verbindungen. Wichtigste Eigenschaft bei der Analyse und Interpretation der Strukturen ist die Symmetrie, die durch die Raumgruppe beschrieben wird. Die Sortierung der immensen Anzahl von Strukturen, die bisher charakterisiert werden konnten, erfolgt in Datenbanken meist nach chemischen Gesichtspunkten.
Um die Verwandschaft von Verbindungen fundiert zu beschreiben und Phänomene wie Phasenumwandlungen oder Domänenbildung verstehen zu können, sind die Gruppe-Untergruppe Beziehungen besonders wertvoll. Basierend auf die mathematische Gruppentheorie bilden die 230 Raumgruppen eine geschlossen Gruppe. Jede der Raumgruppen beinhaltet eine Reihe von Symmetrieelementen, die wieder eine geschlossene Gruppe darstellen, siehe [2]. Die Beziehungen zwischen den Raumgruppen sind aus mathematischer Sicht sehr einfach, für chemische Aspekte wurden diese aber erst durch Bärnighausen brauchbar formuliert [6]. Schließlich sind sowohl theoretische Grundlagen, als auch alle Gruppe-Untergruppe Beziehungen in den International Tables verzeichnet [1].

In der vorliegenden Arbeit ist besonders die Darstellung in den so genannten Bärnighausen-Stammbäumen mit Lagenfortführung wertvoll, da auf anschauliche Weise die Verwandschaft zwischen Strukturen erklärt werden kann. Ein Stammbaum besteht immer aus einem Aristotyp, der mit dem vollständigen Raumgruppensymbol abgebildet wird und einem Subtyp, ebenfalls mit dem vollständigen Raumgruppensymbol. Der Übergang wird mit einem Pfeil gekennzeichnet und eventuelle Zelltransformationen werden dazwischen angegeben. Die Übergänge teilen sich in drei Gruppen ein. Bei *translationengleichen Übergängen* (t) bleiben alle Translationen erhalten. Bleiben die Translationen nicht gleich, spricht man von *klassengleichen Übergängen* (k), von denen *isomorphe Übergänge* (i) ein Spezialfall sind. Da an dieser Stelle nicht auf alle Facetten der Gruppe-Untergruppe Beziehungen eingegangen werden kann, soll auf die International Tables A1 verwiesen sein [1]. Mit Hilfe der Gruppe-Untergruppe Beziehungen lassen sich nicht nur Verwandschaften zwischen verschiedenen Verbindungen erkennen. Sie sind ein wertvolles Hilfsmittel bei Zwillingsproblemen. Oftmals täuscht ein Kristall höhere Symmetrie vor, als tatsächlich in der Struktur enthalten ist. Der Symmetrieabbau kann mit Hilfe eines Bärnighausen-Stammbaumes verstanden werden. Auch die Ableitung der Zwillingsgesetze ist mit Hilfe der Gruppe-Untergruppe Beziehungen möglich.

2.5. Verzwilligungen

> Definition nach Friedel (1904):
> "A twin is a complex crystalline edifice built up of two or more homogeneous portions of the same crystal species in contact (juxtaposition) and oriented with respect to each other according to well-defined laws." [7]

Seit der genauen Betrachtung von Mineralien sind Verwachsungen von Kristallen bekannt. Sind zwei Einkristalle nach einem definierten Gesetz verwachsen, so spricht man von einem Zwilling. Sind mehrere Individuen beteiligt, so spricht man von Drillingen, Vierlingen oder Mehrlingen. Da in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von verzwilligten Strukturen behandelt werden, soll im Folgenden ein kurzer Überblick über die verschiedenen Arten von Zwillingen gegeben werden.

2.5.1. Einteilung der Zwillinge

Zwillinge können anhand verschiedener Kriterien eingeteilt werden. Die Charakterisierung anhand der Morphologie von Kristallen ist die älteste Einteilung. Einige Beispiele sind Kontaktzwillinge, polysynthetische (Lamellare) Zwillinge, Durchdringungszwillinge, zyklische Zwillinge (Drillinge) und mimetische Zwillinge (täuschen höhere Symmetrie vor). Diese Beschreibung sagt nichts über die Strukturen der Verbindungen aus, die auf diese Weise verzwillingt auftreten. Daher ist die morphologische Beschreibung für strukturelle Analysen wenig nützlich. Für viele Verzwilligungen sind eine Reihe von Trivialnamen geprägt worden, die zum größten Teil auf morphologische Aspekte zurückzuführen sind. Beispiele sind Schwalbenschwanzzwillinge, Ellbogenzwillinge, Pfeilspitzenzwillinge, Eisernes-Kreuzzwillinge und Schmetterlingszwillinge. Wenn auch die zum Teil sehr anschaulichen Namen im Laboralltag immer wieder gebraucht werden, so sind die Bezeichnungen nur wenig eindeutig. Eine weitere Einteilung der Zwillinge kann auf die Entstehung zurück geführt werden. Beispiele sind Verwachsungszwillinge, Verzwilligung nach Phasenumwandlungen und mechanische Zwillinge.
In der vorliegenden Arbeit wird nur die Beschreibung verwendet, die vom reziproken Gitter ausgeht. Die Zwillinge werden nach dem Auftreten von Reflexen der Individuen in Schichten des reziproken Gitters zu erhalten.

Meroedrische Zwillinge (twinning by merohedry) werden Zwillinge genannt, wenn sich alle Reflexe der Individuen vollständig überlagern. Damit kann die Verzwilligung am Beugungsbild nicht erkannt werden. Bei der Bestimmung der Laue Symmetrie wird höhere Symmetrie vorgetäuscht als in der Struktur tatsächlich gefunden wird. Nicht immer kann eindeutig geklärt werden, ob meroedrische Verzwilligung vorliegt, da es grundsätzlich immer möglich ist, die Symmetrie schrittweise abzubauen und diese als Zwillingssymmetrie einzubringen.

Pseudomeroedrische Zwillinge (twinning by pseudo-merohedry) täuschen eine vollständige Überlagerung nur vor. Im Beugungsbild ist die langsame Aufspaltung der Reflexe hin zu größeren Beugungswinkeln zu beobachten. Das Aufspalten der Reflexe ist aber keine eindeutige Bedingung für das Vorliegen eines Pseudomeroe-

ders, da auch das teilweise Zerbrechen eines Kristalls zur Reflexaufspaltung führen kann.
Als Partiell meroedrische Zwillinge (twinning by reticular merohedry) werden Zwillinge bezeichnet, deren Gitter nur nahezu vollständig überlagern. Bei der Indizierung werden Reflexe gefunden, die ausschließlich von einem Individuum stammen und Reflexe, die von beiden stammen. Überlagern die Reflexe von beiden Individuen nicht vollständig, so bezeichnet man diese als partiell pseudomeroedrische Zwillinge (twinning by reticular pseudo-merohedry).

Von den Zwillingsbetrachtungen sollen Verwachsungen ausgeschlossen werden, die nicht systematisch sind. Durch mangelhafte Präparation werden nicht Einkristalle präpariert, sondern mehrere, verwachsene Individuen. Besonders bei sehr anisotropen Kristallformen wie Nadeln oder Plättchen kommt es häufig zum Zerbrechen der Kristalle, was zu zwei oder mehreren Individuen im Beugungsbild führt. In solchen Fällen ist es immer möglich, einen nicht verwachsenen Kristall zu finden. Bei einer Verzwilligung liegt eine Systematik und eine strukturelle Ursache zu Grunde, so dass in der Regel alle Kristalle verzwillingt sind und man praktisch keinen nicht verzwillingten Kristall finden kann.

2.5.2. Integration und Verfeinerung von Zwillingen

Die verschiedenen Arten von Verzwilligungen müssen grundsätzlich unterschiedlich behandelt werden [8, 9, 10, 11]. Meroedrische Zwillinge werden wie gewöhnliche Strukturen indiziert und integriert. Bei der Bestimmung der Symmetrie wird höhere Laue Symmetrie gefunden, als in der Struktur tatsächlich vorliegt. In den meisten Fällen kann die Struktur in der höheren gefunden Symmetrie gelöst und verfeinert werden. Die Struktur weist dann aber oft Splitpositionen und ungewöhnliche Auslenkungsparamter auf. In den meisten Fällen kann die Symmetriereduktion nach einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung erfolgen. Die Symmetrieelemente, die durch den Abstieg abgebaut werden, müssen als Zwillingselement verfeinert werden. Dieses Vorgehen wird an einigen Beispielen in der vorliegenden Arbeit in den Kapiteln 5.4, 5.5, 5.7.2, 6 und 7 verdeutlicht. Erfolgt der Symmetrieabbau über mehrere Schritte, so multipliziert sich die Anzahl der Individuen mit jedem Schritt. Nach einen Übergang vom Index $t2$ werden zwei Individuen erhalten, die über eine Zwillingsmatrix verbunden sind. Folgt darauf ein weiterer Übergang vom Index $t2$, so müssen Vierlinge verfeinert werden, die über drei Zwillingsmatrizen verbunden sind. Nach einem weiteren Übergang $t2$ sind Achtlinge zu verfeinern. Durch die Übergänge $t3$ werden Drillinge, durch $t4$ Vierlinge erhalten.

Einige aktuelle Arbeiten beschäftigen sich unter dem Stichwort *Geminologie* damit solche offensichtlich systematisch verzwilligten Strukturen mit erweiterten Raumgruppen zu beschreiben [12, 13, 14]. Dabei soll das Zwillingselement in die Raumgruppensymmetrie mitaufgenommen werden und die Verfeinerung mit weniger Parametern wäre möglich. Dieses Konzept ist aber noch nicht praktisch anwendbar, daher wurden die Strukturen in der vorliegenden Arbeit konventionell verfeinert.

Partiell meroedrische Zwillinge können bereits an den Beugungsbildern erkannt werden. Einige Beispiele sind in den Kapiteln 3.2, 3.3, 3.4 und 4.2 zu finden. Ge-

wöhnlich wird ein Individuum integriert und die Reflexe, die von beiden Individuen stammen nach dem Zwillingsgesetz umindiziert und verdoppelt. Mit einer entsprechenden Steuerzahl dem sogenannten *flag* wird eine Reflexdatei im .hklf5-Format erzeugt. Die Steuerzahl gibt an, zu welchem Individuum der entsprechende Reflex gehört. Überlappende Reflexe müssen mehrfach mit unterschiedlichen Steuerzahlen aufgeführt werden. Mit der Reflexdatei im .hklf5-Format kann die Zwillingsverfeinerung in *SHELX*97 oder *JANA*2000 vorgenommen werden. Dies wird so in Kapitel 4.2 angewendet. Da bei diesem Verfahren die Reflexe, die ausschließlich vom zweiten Individuum stammen, nicht mit in die Verfeinerung einbezogen werden, wurde in den Kapiteln 3.2, 3.3 und 3.4 eine andere Strategie verfolgt. Im reziproken Raum wird eine Superzelle gesucht, mit deren Hilfe sich alle Reflexe indizieren lassen. Dabei ist es oft nötig eine Vielzahl nicht beobachteter Reflexe zu akzeptieren, die in der folgenden Diskussion als "überflüssige"bezeichnet werden. Nach der Integration erhält man eine Reflexdatei, die Reflexe von beiden, nur vom einen, nur vom anderen Individuum und überflüssige Reflexe enthält. Nach entsprechender Umindizierung und Verdopplung erhält man eine Reflexdatei, die alle Reflexe enthält, die überflüssigen Reflexe werden verworfen. Ein ausführlicher Vergleich der Verfeinerungsmethode ist in den entsprechenden Kapiteln gegeben. Der offensichtliche Vorteil dieser Methode ist es alle beobachteten Reflexe zur Verfeinerung zu nutzen. Außerdem ist es aber auch möglich, die Absorptionskorrektur in der Superzelle durchzuführen, was in manchen Fällen nur so sinnvoll ist. Auch das Mitteln von symmetrieäquivalenten Reflexen in der Superzelle ist in manchen Fällen wünschenswert. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit in drei Fällen angewendet und mit den herkömmlichen verglichen. Vermutlich, da es relativ aufwendig ist, konnte aber noch kein Beispiel in der Literatur gefunden werden, in der Strukturen auf die gleiche Weise verfeinert wurden.
Pseudomeroedrische und partiell pseudomeroedrische Zwillinge zeichnen sich dadurch aus, dass die Reflexe nicht perfekt überlappen, sondern mit steigendem Θ auseinanderlaufen. Ob mit vergrößerten Profilboxen bei der Integration die Reflexe noch als ein Reflex behandelt werden können, oder sie getrennt integriert werden, muss von Fall zu Fall entschieden werden.

2.6. Aperiodische Strukturen

Kristalline Strukturen zeichnen sich durch eine weitreichende dreidimensionale Ordnung der Atome im Kristall aus. Durch die geordnete Struktur kommt es zu scharfen Reflexen im Beugungsexperiment. Bei gewöhnlichen periodischen Strukturen lassen sich die Beugungsbilder in der etablierten Weise mit drei Basisvektoren indizieren. Die Basisvektoren spannen eine Elementarzelle auf. Der Kristall setzt sich aus einer sehr großen Zahl dieser Elementarzellen zusammen. Die Beschreibung der Struktur erfolgt über den Inhalt einer Elementarzelle, die durch Translationssymmetrie den gesamten Kristall erfüllt. In aperiodischen Strukturen ist die 3-dimensionale Translationsperiodizität nicht mehr gegeben. Da im Beugungsexperiment scharfe Reflexe beobachtet werden handelt es sich um einen geordneten Kristall. Die Indizierung aller Reflexe mit drei Basisvektoren ist aber nicht möglich. 1974 stellt De Wolff

ein Konzept zur Indizierung mit zusätzlichen Basisvektoren vor [15]. In weiteren wichtigen Publikationen wurde das Konzept der mehrdimensionalen Strukturen etabliert und erste Konventionen festgelegt [16, 17, 18]. Die Indizierung geht von drei Basisvektoren aus, mit denen ein Teil der Reflexe, die so genannten Hauptreflexe beschrieben werden können. Mit bis zu drei weiteren Vektoren, die jeweils an die Hauptreflexe angetragen werden, werden alle übrigen Reflexe, die so genannten Satellitenreflexe indiziert. Die Dimensionalität der Struktur: $(3+d)$D, $d =$ Anzahl zusätzlicher Basisvektoren, ist drei für konventionelle Strukturen und kann vier, fünf und sechs für aperiodische Strukturen sein. Die Ursprüngliche Idee von De Wolff war, die verlorene dreidimensionale Translationsperiodidzität in aperiodischen Kristallen durch die Einführung weiterer Dimensionen zu erhalten.

Drei grundlegend verschiedene Arten von aperiodischen Strukturen können unterschieden werden. Die ersten Beispiele von aperiodischen Kristallen waren inkommensurabel modulierte Strukturen. Sie können durch eine periodische Basisstruktur beschrieben werden, wobei die wahren Atompositionen durch Auslenkungen aus den translationsymmetrischen Positionen erhalten werden. Diese Abweichungen sind nicht wie die Auslenkungsparamter gemittelt, sondern werden durch mathematische Funktionen beschrieben. Diese so genannten Modulationsfunktionen beschreiben eine geordnete Struktur, die aber keine 3D Translationsperiodizität hat. Als Sonderfall dieser Beschreibung kann eine periodische Überstruktur angesehen werden. Wird das Volumen der Zelle verdoppelt, so sind im Beugungsexperiment zusätzliche Reflexe zwischen den Hauptreflexen zu beobachten. Die Indizierung erfolgt für gewöhnlich durch Halbierung eines reziproken Basisvektors. In der Struktur sind doppelt so viele Atome in der Elementarzelle und oft treten starke Korrelationen zwischen den Paaren von Atomen auf. Eine alternative Beschreibung geht von der Basiszelle aus und beschreibt die zusätzlichen Reflexe mit einem weiteren Basisvektor. Da der Basisvektor in diesem Fall durch eine ganze Zahl geteilt werden kann, spricht man von einer kommensurablen Überstruktur.

Inkommensurable Komposit-Kristalle können als Verwachsung von zwei periodischen Strukturen beschrieben werden. Das einfachste Beispiel einer solchen Struktur stellt eine Schichtverbindung dar, die aus zwei verschiedenen Schichten aufgebaut ist, die sich in einer Translationsperiodizität unterscheiden. Das Beugungsbild lässt sich dann mit zwei 3D Zellen beschreiben, die einen oder zwei Basisvektoren gemeinsam haben. Neben diesen Basisvektoren der beiden Subsysteme können sich noch Satellitenreflexe befinden, die mit zusätzlichen Basisvektoren beschrieben werden müssen. Diese Satellitenreflexe sind in dem Maße deutlich zu sehen, in dem die Subsysteme miteinander interagieren. Der Extremfall von unsystematisch verwachsenen Substysteme würde sich in komplett isolierten Beugungsbildern äußern. Die Beschreibung dieser Strukturen ist noch ausgesprochen selten und sehr schwierig. Es muss eine Superraumgruppe gefunden werden, die eine Übergruppe zu den Raumgruppen der Subsysteme darstellt. Zur Verfeinerung werden die Subsysteme getrennt behandelt.

Die dritte Art von aperiodischen Kristallen sind Quasikristalle. Das auffälligste Merkmal von Quasikristallen ist das Auftreten von kristallographisch unmöglichen Symmetrieelementen, wie fünf- oder zehnzähligen Drehachsen. Da im Rahmen die-

ser Arbeit keine Quasikristalle behandelt werden, wird an dieser Stelle nicht näher auf diese eingegangen, sondern auf weiterführende Literatur verwiesen [19, 20, 21].

Die Superraumsymmetrie von aperiodischen Strukturen wird wie bei 3D Strukturen anhand von Auslöschungsbedingungen bestimmt. Spiegelebenen und Rotationsachsen sind am Beugungsbild anhand von gleichen Intensitäten zu erkennen. Die Symmetrieoperatoren sind aber stets (3+d)D und auch die Auslöschungsbedingungen müssen (3+d)D analysiert werden. Auch Zentrierungen in aperiodischen Strukturen sind (3+d)D. In 3D Strukturen gibt es die unterschiedlichen Zentrierungen A, B, C, I, F, R. In (3+d)D werden für die Zentrierungen, die keinen Anteil der zusätzlichen Dimensionen hat bleiben die Symbole der 3D Strukturen beibehalten. Alle Zentrierungen, deren Zentrierungsvektor Anteile der zusätzlichen Dimensionen hat, mit X bezeichnet. Da mit X eine Vielzahl verschiedener Zentrierungen zusammengefasst werden, müssen stets alle Zentrierungsvektoren explizit erwähnt werden.

Die Symmetrieoperatoren aus den 3D Strukturen werden für die (3+d)D zum größten Teil übernommen und bezeichnen die gleiche Operationen wie in 3D Strukturen. Symmetrieoperationen mit Translationsanteilen in den zusätzlichen Dimensionen werden mit s oder 0 angegeben. Da es bis jetzt keine Konvention zur Nomenklatur der Superraumgruppen gibt, werden vor allem zwei verschiedene Schreibweisen in der Literatur verwendet. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Nomenklatur verwendet, die auch in den International Tables [3] und der Symmetriesammlung von Yamamoto [5] verwendet wird. Hier ein Beispiel einer (3+1)D Raumgruppe: $C2/m(\alpha 0\gamma)0s$. Der erste Teil des Symbols $C2/m$ beschreibt die Zentrierung und die Symmetrieoperatoren, wie für eine gewöhnliche 3D Raumgruppe. Der Teil in Klammern gibt die Metrik des q-Vektors, hier hat er Anteile in a^* und c^*. Der letzte Teil des Symbols gibt an, welche Anteile die vorne erwähnten Symmetrieoperaten entlang der zusätzlichen Dimension haben. Hier gibt es an, dass die $m \perp b$ eine Gleitung entlang der vierten Dimension ausführt. Ein alternatives Raumgruppensymbol, das häufig für aperiodische Strukturen angegeben wird, ist $P^{C2/m}_{\bar{1}s}$, welches die selbe Raumgruppe beschreibt. Die Metrik des q-Vektors wird mit einem Buchstaben am Anfang angegeben. Die Zentrierung und die Symmetrieoperatoren werden hochgestellt und die zugehörigen Symbole für die Anteile entlang der zusätzlichen Dimension werden tiefgestellt. Zum Teil werden aber auch unterschiedlichen Symbole verwendet, so dass die 0 im ersten Beispiel, das für eine Phaseninversion steht, hier durch eine $\bar{1}$ ausgedrückt wird.

Bei der Datensammlung muss beachtet werden, dass die q-Vektoren oft klein und die Satelliten besonders höherer Ordnung oft sehr schwach sind. Daher sollte die Messung mit ausreichender Auflösung durchgeführt werden und ein Detektor verwendet werden, der einen großen dynamischen Bereich hat. Bei der Integration kommt es oft zu überlappenden Reflexen. Die optimalen Parameter zur Datensammlung müssen von Fall zu Fall entschieden werden und kann eine große Herausforderung für ein Bildplattendiffraktometer sein. Grundsätzlich ist die Messung an einem Vierkreisdiffraktometer mit Punktdetektor auch möglich. Wegen der meist sehr großen Anzahl von zu sammelnden Reflexen und der daraus resultierenden langen Messzeit werden aperiodische Strukturen bevorzugt an Diffraktometern

mit Flächendetektoren vermessen.

Die Absorptionskorrektur von aperiodischen Strukturen ist wie bei periodischen Strukturen möglich. Die Kristallform kann anhand von symmetrieequivalenten Reflexen optimiert werden und die Intensitäten werden numerisch korrigiert. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kristallform mit *X-SHAPE* [231] anhand der Hauptreflexe optimiert. Die numerische Absorptionskorrektur wurde dann mit *JANA*2000 bei der Datenreduktion vorgenommen.

Die Lösung und Verfeinerung einer inkommensurabel modulierten Struktur kann sehr langwierig und mühsam sein. Ein sinnvolles Vorgehen ist es zunächst die Basisstruktur anhand der Hauptreflexe zu lösen und zu verfeinern. Ist dies möglich, so wird die gemittelte Struktur erhalten, in der Splitpositionen und oftmals ungewöhnlich große Auslenkungsparameter beobachtet werden. Ausgehend von dieser werden dann die Satellitenreflexe mit in die Verfeinerung einbezogen. Schrittweise werden Modulationswellen eingeführt, die die Position oder die Besetzung der Lagen entlang der zusätzlichen Dimensionen beschreiben. Dazu können sin- oder cos-, aber auch Sägezahn- (sawtooth) und Dachzinnenfunktionen (crenel) eingesetzt werden. Die erhaltenen Modelle stellen nur Näherungen der tatsächlichen Funktion dar, die eine unendliche Fourierreihe ist und damit eine beliebige Form haben kann. Die Beschreibung mit harmonischen Funktionen erweist sich in vielen Fällen als völlig ausreichend, wenn auch Abbrucheffekte auftreten können. Die Beurteilung der Güte der Anpassung erfolgt nur zum Teil über die Gütefaktoren. Ein zweidimensionaler Schnitt durch den mehrdimensionalen Fourierraum entlang einer modulierten Atomposition zeigt die Elektronendichte. Der Vergleich der Atomposition mit der Elektronendichte zeigt, wie gut die Anpassung der Modulationsfunktion an die tatsächliche Fourierfunktion ist. Eine deutliche Verbesserung der Strukturlösung bringt der Charge-flipping Algorithmus [240]. Mit diesem ist es möglich, mehrdimensionale Strukturen ohne Vorgabe von Symmetrie zu lösen. Das Ergebnis ist eine komplette mehrdimensionale Fourierkarte. Durch geeignete Analyse ist eine direkte Beschreibung mit Modulationswellen möglich, ohne vorher die Basisstruktur zu verfeinern. Da das Programm erst seit Ende dieser Arbeit vorliegt wurden alle Strukturen noch ohne *SUPERFLIP* gelöst [240].

Zur Strukturinterpretation können Modelle erstellt werden, die einen Ausschnitt aus der Struktur darstellen. Da keine 3D Translationsperiodizität vorhanden ist, muss das Visualisierungsprogramm die Atompositionen jeder generierten Lage mit der Modulationsfunktion verändern. Bis zum Ende der vorliegenden Arbeit ist dies nur mit dem Programm *Drawxtl* möglich [245]. Für gewöhnliche Visualisierungsprogramme können approximative Struktur über einige Elementarzellen mit *JANA*2000 generiert werden [239].

Die Analyse von Bindungsabständen und -winkeln muss berücksichtigen, dass sich die Atompositionen über den gesamten Kristall verändern. Daher können nur durchschnittliche Abstände und Winkel und deren minimaler bzw. maximaler Wert angegeben werden. Die Abstände entlang der Modulationsrichtung lassen sich in den Auftragungen gegen t, der reziproken Richtung der Modulation, darstellen. Bei der Interpretation muss aber beachtet werden, dass sich benachbarte Sektionen nicht unmittelbar benachbart in der Struktur befinden.

Im folgenden werden einige Beispiele für modulierte Strukturen gezeigt, die neben den Arbeiten zu Adduktverbindungen bearbeitet wurden. Es handelt sich um Verbindungen, die am Arbeitskreis zum Teil schon vor langer Zeit synthetisiert wurden. Die finale Analyse dieser aperiodischen Strukturen war aber erst im Rahmen dieser Arbeit möglich.

2.6.1. Die inkommensurabel modulierten Strukturen von $FeSbS_2Cl$ und $FeSbSe_2Br$

Ausgehend von den so genannten Sulfosalzen [23] wird am Arbeitskreis seit einiger Zeit an der Verbindungsfamilie MPn_2Q_4 (M = Fe, Mn; Pn = Sb Bi; Q = S, Se) gearbeitet [24,25]. In diesen Verbindungen lässt sich ein Teil der Chalkogene durch Halogene substituieren, was zu der neuen Verbindungsfamilie $MPnQ_2X$ (M = Mn, Cd; Pn = Sb, Bi; Q = S, Se; X = Cl, Br, I) führt [26,27,30,28,29]. Diese niederdimensionalen Strukturen lassen auf interessante magnetische Eigenschaften hoffen, die in einigen Beispielen bereits untersucht wurden [31,32]. Die bisher bekannten Verbindungen dieser Familie lassen sich in zwei Gruppen einordnen. Tabelle 2.3 gibt einen Überblick über die bekannten Verbindungen und deren Raumgruppen. Sie kristallisieren entweder in $Pnma$, oder in $C2/m$. Der strukturelle Zusammenhang ist zwar offensichtlich, wurde aber bis jetzt noch nicht beschrieben. In weiteren Untersuchungen zu den Eisenverbindungen konnten unter anderem Kristalle der Zusammensetzung $FeSbS_2Cl$ und $FeSbSe_2Br$ dargestellt werden. Sie wurden nach einer üblichen Synthesemethode aus FeX_2, FeQ und Sb_2Q_3 (Q = S, Se; X = Cl, Br) bei 500 °C in einer evakuierten Quarzglasampulle synthetisiert. Die Produkte sind mit einer Vielzahl von binären und ternären Nebenprodukten verunreinigt. Die Kristalle wurden schon vor einigen Jahren vermessen, aber die Datensätze konnten nicht ausgewertet werden. Die Aufklärung dieser inkommensurabel modulierten Strukturen konnte im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

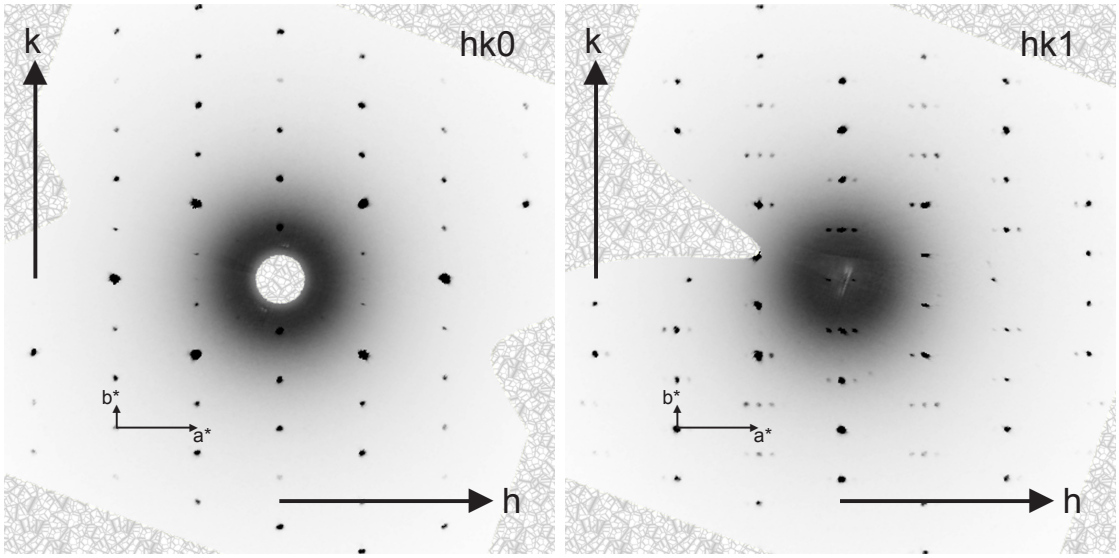


Abbildung 2.1.:
Schichten im reziproken Raum berechnet aus der Messung von $FeSbS_2Cl$. Die starken Satelliten neben den Hauptreflexen können mit einem q-Vektor beschrieben werden, $q = 0.1534(5)\, a^\star$.

Das Beugungsbild lässt sich mit einer orthorhombisch C-zentrierten Zelle indizieren. Neben den Hauptreflexen werden noch Satelliten beobachtet, die mit dem q-Vektor $q = \{0.1534(5)\ 0\ 0\}$ beschrieben werden. Zunächst wird die Basisstruktur

Tabelle 2.3.:
Übersicht über die bekannten Verbindungen der Familie $MPnQ_2X$ (M = Mn, Cd; Pn = Sb, Bi; Q = S, Se; X = Cl, Br, I).

Verbindung	a	b	b	β	RG	Lit.
$FeSbS_2Br$	12.560(2)	3.809(5)	9.497(19)	91.52(2)	$C2/m$	diese Arbeit
$MnSbS_2Br$	12.669(3)	3.851(8)	9.585(2)	91.00(3)	$C2/m$	[26]
$MnBiS_2Br$	12.767(2)	3.947(4)	9.574(1)	90.87(2)	$C2/m$	[30]
$CdSbS_2Br$	12.938(3)	3.931(8)	9.661(19)	91.11(3)	$C2/m$	[28]
$CdBiS_2Br$	12.977(3)	4.0120(8)	9.584(2)	91.07(3)	$C2/m$	[28]
$MnSbSe_2I$	13.319(3)	4.036(8)	10.105(2)	91.27(3)	$C2/m$	[30]
$MnBiSe_2I$	13.428(2)	4.112(1)	10.130(2)	90.97(2)	$C2/m$	[29]
$CdBiSe_2I$	13.659(3)	4.192(8)	10.193(2)	90.88(3)	$C2/m$	[28]
$MnBiS_2Cl$	9.502(2)	3.8802(8)	12.305(3)		$Pnma$	[31]
$MnSbS_2Cl$	9.535(2)	3.816(8)	12.245(2)		$Pnma$	[32]
$CdBiS_2Cl$	9.541(2)	3.970(8)	12.545(3)		$Pnma$	[28]
$CdSbS_2Cl$	9.585(2)	3.991(8)	12.443(3)		$Pnma$	[28]
$MnBiSe_2Br$	9.995(2)	4.028(8)	12.928(3)		$Pnma$	[26]
$MnSbSe_2Br$	10.005(2)	3.972(8)	12.871(3)		$Pnma$	[26]
β-$MnSbSe_2Br$	10.046(2)	25.994(5)	3.969(8)[a]		$Pbam$	[26]
$CdBiSe_2Br$	10.025(2)	4.119(8)	13.143(3)		$Pnma$	[28]
$FeSbS_2Cl$	3.731(8)	12.371(2)	9.459(2)		$Cmcm$[b]	diese Arbeit
$FeSbSe_2Br$	3.903(7)	12.960(2)	9.897(2)		$Cmcm$	diese Arbeit

[a] β-$MnSbSe_2Br$ ist eine Hochtemperaturmodifikation, die sich aus der Aufstellung in $Pnma$ nach der Zelltransformation a, $2c$, b ergibt.
[b] Der Vergleich erfolgt über die Basisstruktur. Die Verbindung kristallisiert inkommensurabel moduliert in der Superraumgruppe $Cmcm(\alpha00)0ss$ (Nr. 422) [5].

analysiert. Die Auslöschungen für $b \perp a$, $c \perp b$, $n \perp b$, $n \perp c$, $2_1 \parallel a$, $2_1 \parallel b$ und $2_1 \parallel c$ sind erfüllt. Dies deutet auf die Raumgruppe $Cmcm$ hin, lässt aber auch die Raumgruppen $C222_1$, $C222$, $Cmmm$, $Cmm2$, $Amm2$, $Cmc2_1$, $Ama2$ zu, die aufgrund ihrer Auslöschungen nicht zu unterscheiden sind. Die Basisstruktur lässt sich in $Cmcm$ mit direkten Methoden problemlos lösen und verfeinern. Dabei zeigt sich, dass die Antimon auf der speziellen Lage $8f$ nur halbbesetzt sein kann. Durch die $m \perp c$ werden zwei symmetrieäquivalente Positionen im Abstand von 1 Å generiert. Abhilfe könnte hier ein Symmetrieabbau schaffen. Um unabhängige Antimonpositionen zu erhalten, müssten die $m \perp c$ und $2 \parallel b$ abgebaut werden, was in der Raumgruppen $C2/m$ möglich wäre. Tatsächlich ist jedoch die höhere Symmetrie die richtige. Ein weiteres Problem stellt die Mischbesetzung der Schwefel- und Chlorlagen dar, die angenommen werden muss, um auf die chemisch sinnvolle Summenformel $FeSbS_2Cl$ zu kommen. Da Schwefel- und Chloratome im Beugungsexperiment nur schwer zu unterscheiden sind, muss die Zuordnung der Atome anhand von chemischen Argumenten erfolgen. Zwei Positionen werden zunächst mit Schwefel besetzt verfeinert, S1 auf $4c$ und S2 auf $8f$. Um zu einem Verhältnis von zwei Schwefel zu einem Chlor zu kommen, könnte nun die $8f$-Lage mit Schwefel und

die $4c$-Lage mit Chlor besetzt werden. In diesem Strukturmodell würde dann aber im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen dieser Familie die Spitzenverknüpfung der FeS_4Cl_2-Oktaeder ausschließlich über die Chloratome stattfinden, während üblicherweise diese Verknüpfung über die Chalkogenatome realisiert wird. Außerdem sind die Positionen der Oktaederecken, die nicht von Antimon koordiniert sind, üblicherweise mit Halogen besetzt. Daher wird die $4c$-Lage, welche die Oktaeder über Spitzen verknüpft, mit Schwefel besetzt, während die $8f$-Lage mit Schwefel und Chlor mischbesetzt wird. Das Besetzungsverhältnis wird aufgrund der nahezu identischen Atomformfaktoren und dem zu erwartenden Verhältnis von 50 : 50 nicht verfeinert. Schließlich belegen auch die Gruppe-Untergruppe Beziehungen, dass die Atomzuordnung richtig ist, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Die Basisstruktur wird mit den Antimonsplitpositionen und der Mischbesetztung der S/Cl-Lage in $Cmcm$ zu den Gütefaktoren R_1, wR_2 für alle Daten = 0.0145, 0.0377 verfeinert.

Zur weiteren Analyse werden die Satelliten mit in die Rechnung einbezogen. Zunächst muss die Superraumsymmetrie bestimmt werden. Ausgehend von den Ergebnissen der Verfeinerung in $Cmcm$, dem q-Vektor: $q = 0.1534(5)\,a^\star$ und den Auslöschungsbedingungen $(hklm, h + k = 2n)$ und $(00l0, l = 2n)$ werden die Superraumgruppen $Cmcm(\alpha00)000$ (Nr. 418), $Cmcm(\alpha00)0ss$ (Nr. 422), $Cmcm(\alpha00)0s0$ (Nr. 434) und $Cmcm(\alpha00)00s$ (Nr. 438) in Betracht gezogen. Die erfüllten Auslöschungsbedingungen $(hk0m, m = 2n)$ und $(h0lm, l + m = 2n)$ bestätigen $Cmcm(\alpha00)0ss$ als die richtige Raumgruppe. Ungeachtet dessen wurde auch in den übrigen in Frage kommenden Raumgruppen verfeinert. Es zeigt sich aber, dass allein die Verfeinerung in $Cmcm(\alpha00)0ss$ konvergiert.

Die Basisstruktur wird als Startmodell eingesetzt und zunächst die Besetzung der Antimonposition mit einer Modulationswelle erster Ordnung beschrieben. Durch die Superraumsymmetrie mit Translationssymmetrie entlang der vierten Dimension für $c \perp b$ und $m \perp c$ wird die Splitbesetzung der Antimonlage aufgelöst. Mit einem zusätzlichen Parameter wird die Ordnung der Antimonatome im Superraum beschrieben. Dabei verbessern sich die Gütefaktoren insbesondere für die Satellitenreflexe drastisch. Anschließend werden alle Lagen mit einer Modulationswelle erster Ordnung lagemoduliert. Dies führt zu einer weiteren Verbesserung der Gütefaktoren. Die Fourierkarten in den Abbildungen 2.2 und 2.3 belegen, dass die Elektronendichte durch die Modulationsparameter sehr gut beschrieben werden und keine weiteren Modulationswellen nötig sind. Naheliegend ist nun der Gedanke, die Teilbesetzung der S/Cl Position an die Lagemodulation des Antimons zu koppeln, so dass, wie man es ausgehend von den übrigen Strukturen erwarten würde, an das Antimon jeweils Schwefel gebunden ist, während an den Stellen, an denen kein Antimon ist, die Lage von Chlor besetzt wird. Leider konnte das Modell nicht soweit angepasst werden, dass diese Bedingung erfüllt wird. Da im Röntgenexperiment kein großer Unterschied zwischen Schwefel und Chlor zu erkennen ist, wird auch keine wesentliche Verbesserung des Modells erwartet. Daher wird der weiteren Behandlung eine ungeordnete Teilbesetzung von Schwefel und Chlor zu Grunde gelegt.

Neben $FeSbS_2Cl$ konnte auch die isotype Verbindung $FeSbSe_2Br$ synthetisiert und charakterisiert werden. Die Ergebnisse der Verfeinerung für die beiden Verbin-

dungen können Tabelle 2.4 entnommen werden. Die Lageparameter und isotropen Auslenkungsparamter, sowie die Modulationsparameter und die anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A.1, A.6, A.2 und A.8 auf Seite 2 im Anhang aufgeführt. In Abbildung 2.4 sind die Abstände in $FeSbS_2Cl$ entlang der Modulationswelle zwischen Eisen bzw. Antimon und Schwefel bzw. Chlor dargestellt.

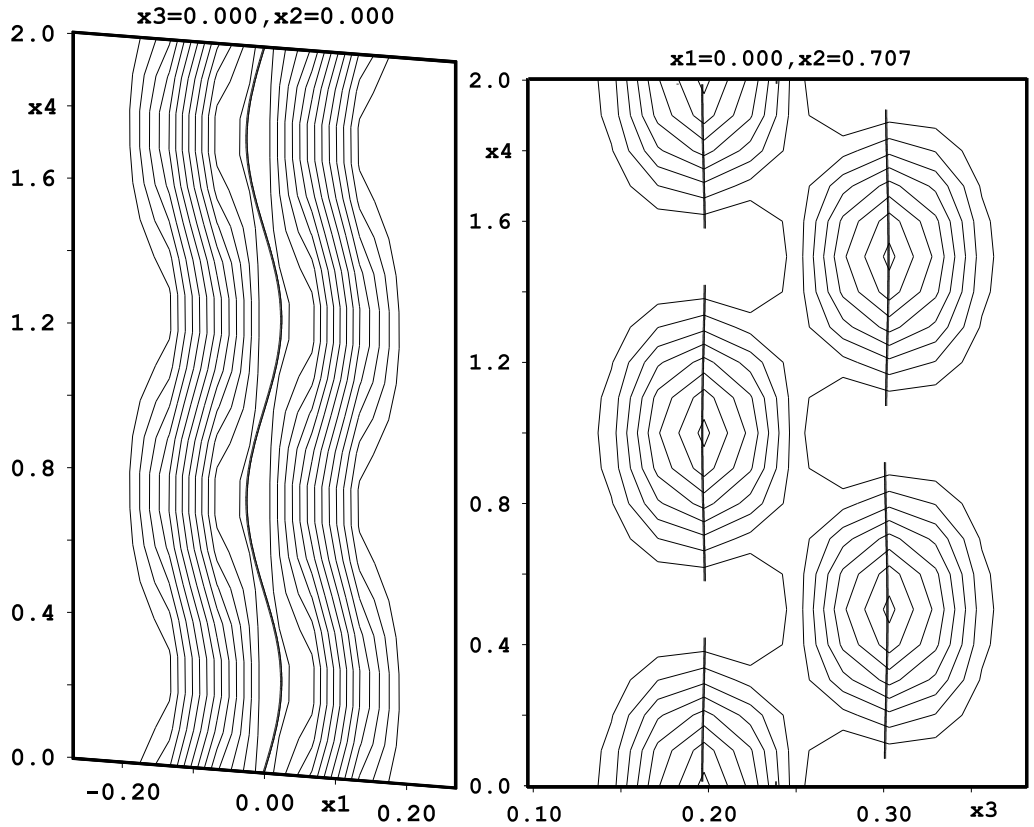


Abbildung 2.2.:
Ausgewählte Fourierkarten um Fe (links) und Sb (rechts). Die zweidimensionalen Schnitte zeigen die Elektronendichte anhand von Höhenlinien. Die Atompositionen werden durch dicke Linien dargestellt. Die gute Übereinstimmung von Elektronendichte mit den Atompositionen belegt die Güte der Verfeinerung. Fe ist durch eine harmonische Funktion moduliert, die Besetzungsmodulation des Sb wird durch die Unstetigkeit der Funktion dargestellt.

Die beiden Strukturen $FeSbS_2Cl$ und $FeSbSe_2Br$ stellen den Aristotyp zu den übrigen Verbindungen der Strukturfamilie $MPnQ_2X$ (M = Fe, Mn, Cd; Pn = Sb, Bi; Q = S, Se; X = Cl, Br, I) dar. Die Herleitung der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen wird anhand der Basisstruktur in $Cmcm$ diskutiert. Tatsächlich kristallieren diese in einer aperiodischen Struktur. Wie die Verfeinerungsergebnisse zeigen, beschreibt die Basisstruktur das Beugungsbild gut. Die Superraumsymmetrie löst die Antimonsplitposition auf, die in der Basisstruktur vorhanden ist. Die Lagemodulation aller Atompositionen variiert die Lageparameter der Atome nur wenig, so dass das Basismodell als gutes Modell für die tatsächliche Struktur angesehen werden

Tabelle 2.4.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $FeSbS_2Cl$ und $FeSbSe_2Br$

Verbindung	$FeSbS_2Cl$	$FeSbSe_2Br$
Molmasse	1108.73 g /mol	1161.68 g /mol
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Cmcm(\alpha 00)0ss$ (Nr. 422) [5]	
a	3.7313(8) Å	3.9062(7) Å
b	12.371(2) Å	12.960(2) Å
c	9.459(2) Å	9.897(2) Å
q-Vektor	0.1534(5) 0 0	0.1161(5) 0 0
Volumen, Z	437.8(1) $Å^3$, 4	500.6(2) $Å^3$, 4
Absorptionskoeffizient	10.8 mm^{-1}	30.6 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	4.20 g /cm^3	5.51 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	
Θ-Bereich	2.31 – 26.39 °	2.51 – 25.41 °
$hklm$-Bereich	$-4 \leq h \leq 4$	$-4 \leq h \leq 4$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-11 \leq l \leq 11$
	$-1 \leq m \leq 1$	$-1 \leq m \leq 1$
Reflexe:		
gesammelt, unabhängig	8239, 695	5636, 708
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.203, 0.288	0.032, 0.084
R_{int}, R_σ	0.0282, 0.0128	0.0382, 0.0201
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *JANA*2000 [239]	
Parameter	31	31
Goof	1.08	1.46
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0181, 0.0530	0.0307, 0.0772
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0205, 0.0542	0.0388, 0.0815
Hauptreflexe:	274 (269 $> 3\sigma$)	281 (256 $> 3\sigma$)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0135, 0.0362	0.0296, 0.0764
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0138, 0.0365	0.0316, 0.0772
Satelliten:	421 (363 $> 3\sigma$)	427 (314 $> 3\sigma$)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0255, 0.0653	0.0328, 0.0781
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0310, 0.0671	0.0530, 0.0864
Restelektronendichte	0.47, -0.54 e$Å^{-3}$	1.54, -2.04 e$Å^{-3}$

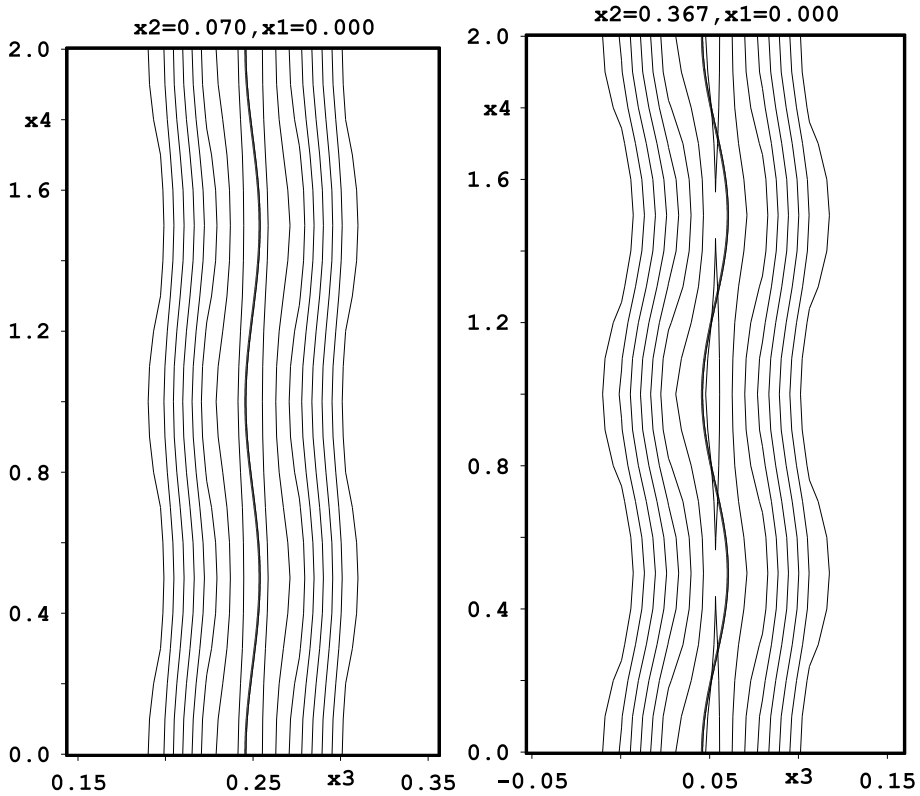


Abbildung 2.3.: Ausgewählte Fourierkarten um S1 (links) und S/Cl (rechts).

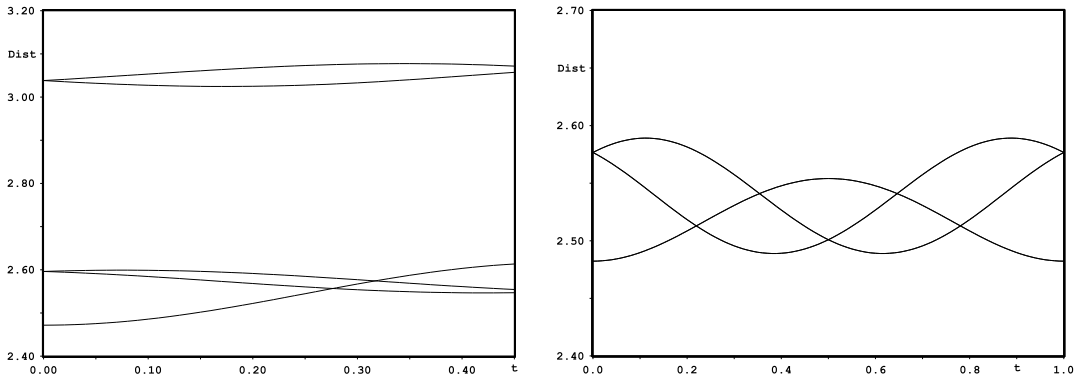


Abbildung 2.4.:
Die Abstände entlang t für Sb-S (links) und Fe-S (rechts). d(Sb-S1) = ave : 2.575(1) Å, min : 2.547(1) Å, max : 2.599(1) Å; d(Sb-S/Cl) = ave : 2.539(1) Å, min : 2.472(2) Å, max : 2.615(2) Å; in zweiter Koordinationssphäre um Sb: d(Sb-S/Cl) = ave : 3.050(1) Å, min : 3.025(1) Å, max : 3.078(1) Å; Abstände um Fe: d(Fe-S1) = ave : 2.5186(7) Å, min : 2.482(1) Å, max : 2.554(1) Å; d(Fe-S/Cl) = ave : 2.5388(8) Å, min : 2.4889(7) Å, max : 2.5891(7) Å.

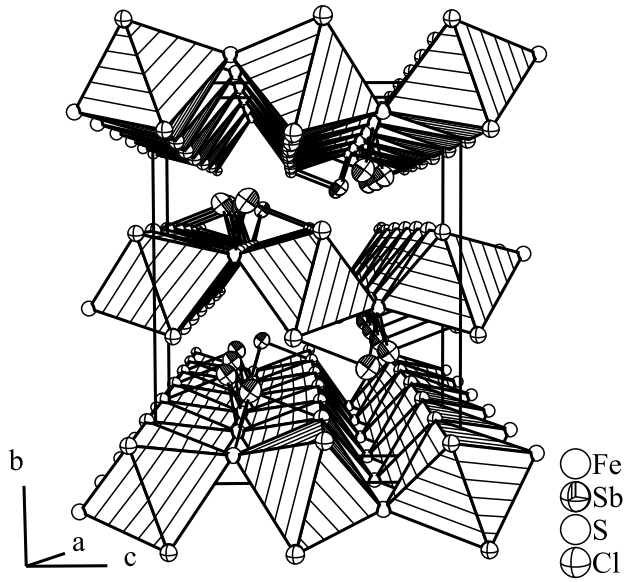


Abbildung 2.5.:
Struktur von $FeSbS_2Cl$. Zur Vereinfachung sind FeS_4Cl_2 Oktaeder eingezeichnet. Ellipsoide sind mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

kann. Die Übersicht über die bekannten Verbindungen in Tabelle 2.3 zeigt, dass nahezu alle Verbindungen entweder in $C2/m$ oder $Pnma$ kristallisieren. Nach den Gruppe-Untergruppebeziehungen ist $Cmcm$ eine isomorphe Übergruppe für beide Raumgruppen. Die Ableitung der Atomkoordinaten wird in den Bärnighausen-Stammbäumen in Abbildung 2.7 aufgezeigt. Dabei ist $MnSbSe_2Br$ in $Pmcn$, einer nicht Standardaufstellung von $Pnma$ aufgestellt, aus welcher es durch die Zelltransformation c, a, b und der Koordinatentransformation z, x, y transformiert werden kann. $FeSbS_2Br$ ist in $C2/m11$, der nicht Stadardaufstellung von $C12/m1$, aufgestellt, aus der es durch die Zelltransformation b, -a, c und die Koordinatentransformation y, -x, z transformiert werden kann. Hier bestätigt sich die Mischbesetzung für die S/Cl-Lage, da sich hiervon jeweils eine Halogen- und eine Chalkogenlage ableitet. Die Chalkogenlage $4c$ führt jeweils wieder zu einer Chalkogenlage. Bei der Ableitung der Antimonpositon fällt auf, dass zur Ableitung einmal die eine und einmal die andere symmetrieäquivalente Position herangezogen wird. Dies belegt, dass die Struktur in $Cmcm$ den Aristotyp für die Strukturfamilie darstellt. Bemerkenswert ist die Verwandschaft der Eisen- bzw. Manganlagen. Für die Ableitung nach $C2/m$ lassen sich aus der einen Lage mit den Koordinaten 0, 0, 0 die beiden Lagen 0, 0, 0 und 0, 0, $1/2$ problemlos ableiten. Für die Ableitung nach $Pnma$ sollten aus der Lage 0, 0, 0 nach der Koordinatentransformation $x + 1/4, y + 1/4, z$ etwa Koordinaten $1/4$, 0.25, 0.00 für die Manganlage entstehen. Tatsächlich befindet sich Mangan aber auf der um $1/2$ in y verschobenen Position $1/4$, 0.766, 0.007. Dies scheint kein Artefakt der Herleitung des Stammbaumes zu sein, sondern deutet auf die unterschiedliche Ordnung der Oktaeder in den Strukturen hin. Dies zeigt sich

auch in dem Überblick der Strukturen in Abbildung 2.6. Die Oktaeder sind in identischen Schichten in (101) angeordnet. Sie sind aber in [010] um $1/2$ gegeneinander verschoben. Damit lässt sich die Verwandschaft in der Strukturfamilie $MPnQ_2X$ ausgehend von $FeSbS_2Cl$ und $FeSbSe_2Br$ als Aristotypen beschreiben.

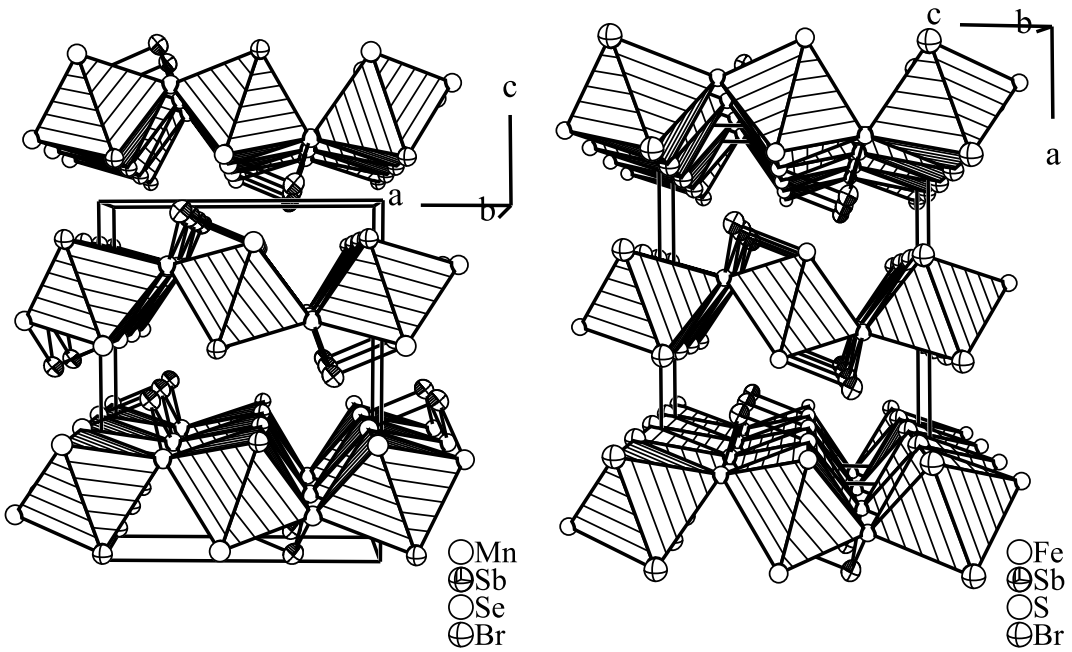


Abbildung 2.6.:
Die Strukturen $MnSbSe_2Br$ (links) und $FeSbS_2Br$ (rechts). Ellipsoide sind mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

$C2/m\,2/c\,2_1/m$

$\boxed{FeSbS_2Cl}$

Fe:4a	Sb:8f	S:4c	S/Cl:8f
$2/m..$	$m..$	$m2m$	$m..$
0	0	0	0
0	0.709	0.070	0.367
0	0.197	$1/4$	0.053

k2

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$

$x + 1/4, y + 1/4, z$

$P2_1/m\,2_1/c\,2_1/n$

$\boxed{MnSbSe_2Br}$

Mn:4c	Sb:4c	Se1:4c	Se2:4c	Br:4c
$.m.$	$.m.$	$.m.$	$.m.$	$.m.$
$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$	$1/4$
0.766	0.039	0.676	0.383	0.391
0.007	0.313	0.249	0.053	0.429

$C2/m\,2/c\,2_1/m$

$\boxed{FeSbS_2Cl}$

Fe:4a	Sb:8f	S:4c	S/Cl:8f
$2/m..$	$m..$	$m2m$	$m..$
0	0	0	0
0	0.291	0.070	0.367
0	0.697	$1/4$	0.053

t2

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$

$C2/m\,1\,1$

$\boxed{FeSbS_2Br}$

Fe1:2b	Fe2:2d	Sb:4i	S1:4i	S2:4i	Br:4i
$2/m$	$2/m$	m	m	m	m
0	0	0	0	0	0
0	0	0.294	0.069	0.363	0.366
0	$1/2$	0.695	0.256	0.452	0.0642

Abbildung 2.7.:
Bärnighausen-Stammbäume für die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von $FeSbS_2Cl$ zu den Verbindungen $MnSbSe_2Br$ und $FeSbS_2Br$. Zur Vereinfachung ist $MnSbSe_2Br$ in $Pmcn$, der nicht Standardaufstellung von $Pnma$ aufgelistet. $FeSbS_2Br$ ist in $C2/m11$ und nicht in der Standardaufstellung $C12/m1$ abgebildet. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse von $MnSbSe_2Br$ und $FeSbS_2Br$ in der jeweiligen Standardaufstellung können den Tabellen A.5 auf Seite 3 entnommen werden. Die Lagen und anisotropen Auslenkungsparameter für $FeSbS_2Br$ sind in den Tabellen A.6 und A.8, für $MnSbSe_2Br$ den Tabellen A.7 und A.9 auf der Seite 4 hinterlegt.

2.6.2. Die inkommensurabel modulierten Strukturen von $LaPt_2O_4$ und $NdPt_2O_4$

Mischoxide waren lange Zeit im Fokus der Forschung, da man nach der Entdeckung des Hochtemperatursupraleiteres $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ weitere Supraleiter erhoffte. Vor 15 Jahren forschte auch der Arbeitskreis von Prof. Range an verschiedenen Mischoxiden, besonders der Seltenen Erden (RE) und Edelmetalle. Zur Synthese bediente man sich hoher Drücke und Temperaturen in einer Beltpresse. Dabei konnte eine Hochdruckmodifikation von PtO_2 [34], das Oxid-peroxid des Neodym [35] und verschiedene gemischte Oxide wie etwa $Nd_2Pt_2O_7$ erstmals synthetisiert und charakterisiert werden. [33]. Bei diesen Untersuchungen fielen Kristalle der Zusammensetzung $NdPt_2O_4$ und $LaPt_2O_4$ an, die aber nicht strukturell charakterisiert werden konnten. Die Synthese erfolgte aus RE_2O_3, Pt und $KClO_3$ im Verhältnis 1 : 4 : 3 bei 20 kbar und 1600 °C in einem Platintiegel. Die Präparationsmethode mit einer festen Sauerstoffquelle, der bei hohen Drücken Sauerstoff freisetzt, dient zur Darstellung der Oxide von edlen Metallen. Vermutlich führt die Synthese mit den Selten-Erd-Metallen Lanthan bis Neodym zu den hier beschriebenen Strukturen, während Samarium bis Lutetium die Zusammensetzung $RE_2Pt_2O_7$ mit der Pyrochlor Struktur ($(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$) bevorzugen [36, 37]. Die Kristalle wurden vor etwa 15 Jahren an einem Vierkreis Diffraktometer vermessen, aber die Strukturlösung war nicht möglich. Heute sind Strukturlösungen von inkommensurabel modulierten Strukturen möglich, daher wurden die Kristalle erneut gemessen und die Strukturen bestimmt.

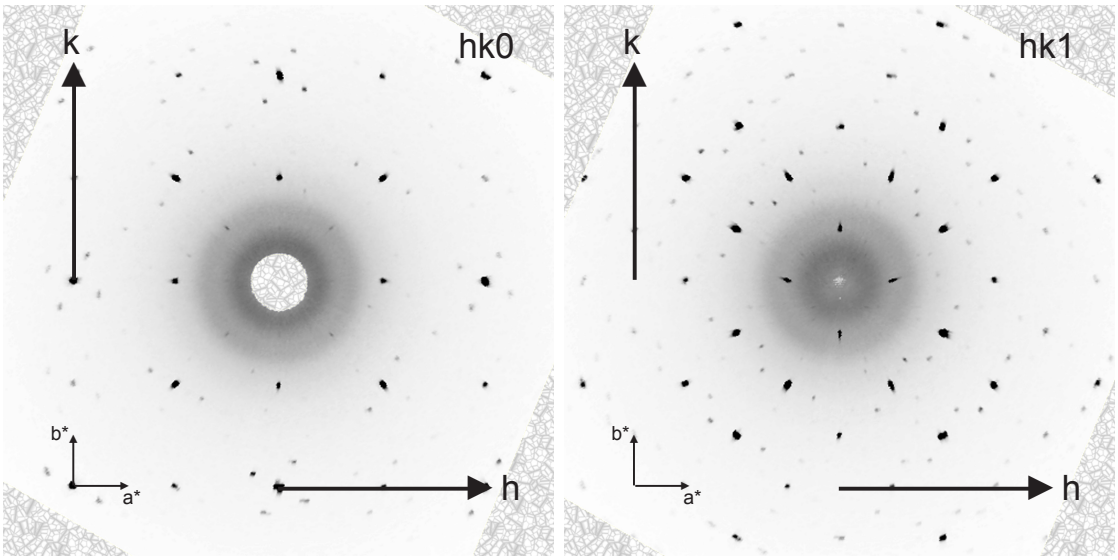


Abbildung 2.8.:
Schichten im reziproken Raum von $LaPt_4O_4$. Die Satelliten-Reflexe lassen sich mit den q-Vektoren: $q_1 = \{0.264(1)\ 0.496(1)\ 0\}$ und $q_2 = \{0.492(1)\ -0.263(1)\ 0\}$ indizieren.

Das Beugungsbild lässt sich mit einer tetragonal innenzentrierten Zelle indizieren. Neben den Hauptreflexen werden starke Satelliten beobachtet, die sich mit

$I4_1/a\,2/m\,2/d$

La:4a	Pt:8d	O:32i
$\bar{4}m2$	$.2/m.$	1
0	$^1/_2$	0.201
$^3/_4$	0	0.102
$^1/_8$	0	0.078

t2

$x, y + {}^1/_2, z$

$I4_1/a$

La:4a	Pt:8d	O:16f	□:16f
$\bar{4}..$	$\bar{1}$	1	1
0	$^1/_2$	0.198	0.198
$^1/_4$	$^1/_2$	0.595	0.595
$^1/_8$	0	0.076	0.524

Abbildung 2.9.: Symmetrieabbau in $LaPt_2O_4$.

zwei q-Vektoren beschreiben lassen, siehe Abbildung 2.8. Die Auslöschungen für $4_1 \parallel c$, $a \perp c$ und $d \perp [110]$ für die Basisstruktur lassen die Raumgruppen $I\bar{4}$, $I4/m$, $I4$, $I4_1/a$, $I\bar{4}2m$, $I4/mmm$, $I\bar{4}m2$, $I422$, $I4mm$ und $I4_1/amd$ zu. Zunächst wird die höchstsymmetrische Raumgruppe $I4_1/amd$ für die Basisstruktur ausgewählt. Die Lösung und Verfeinerung in dieser Symmetrie ist möglich, führt aber zu der Summenformel $LaPt_2O_8$ mit einem Sauerstoffatom auf der 32i-Lage. Durch Halbbesetzung erhält man die richtige Summenformel $LaPt_2O_4$. Die Koordination der Lanthan- und Platinatome ist aber unsinnig. Die richtige Raumgruppe wird mit dem Symmetrieabbau nach $I4_1/a$ gefunden, siehe Abbildung 2.9. Die Sauerstoffposition spaltet in eine besetzte und eine unbesetzte Lage auf. Damit wird die höhere Laueklasse $4/mmm$ nur vorgetäuscht. Die Pseudosymmetrie bleibt wegen der entstehenden Verzwilligung erhalten. Zur Verfeinerung muss eines der folgenden Zwillingselemente berücksichtigt werden.

$$2 \parallel a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad m \perp a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$2 \parallel [110] = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad m \perp [110] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Die Verfeinerung für die Basisstruktur in $I4_1/a$ unter Berücksichtigung der Verzwilligung liefert zufriedenstellende Gütefaktoren für $LaPt_2O_4$: R_1, wR_2 für alle Reflexe = 0.0535, 0.1513; für $NdPt_2O_4$: R_1, wR_2 für alle Reflexe = 0.0428, 0.1144.

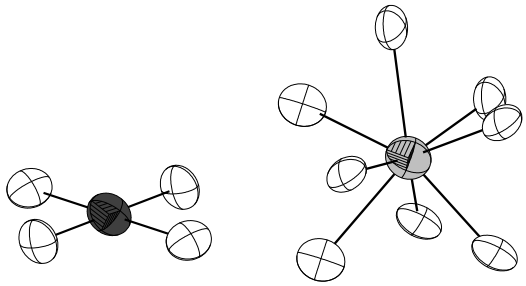


Abbildung 2.10.: Baueinheiten in $LaPt_2O_4$. Links PtO_4, rechts LaO_8.

Die Basisstruktur der Verbindungen $LaPt_2O_4$ und $NdPt_2O_4$ ist isotyp zur $LaPd_2O_4$-Familie. [38, 39]. Sie ist aus nahezu planaren PtO_4-Quadraten und regelmäßigen LaO_8-Einheiten aufgebaut, siehe Abbildung 2.10. Die Struktur ähnelt im Aufbau den Platinbronzen $M_xPt_3O_4$ (M = Na, Cd, Ca, Ni) [40, 41, 42, 43]. Die PtO_4-Einheiten sind entlang a und b gestapelt. Die Quadrate sind leicht gegeneinander geneigt, so dass die d_{z^2}-Orbitale benachbarter Platinatome nicht zueinander ausgerichtet sind, sondern leicht gegeneinander verkippt, siehe Abbildung 2.11. Innerhalb der Säulen ist jede der PtO_4-Einheiten um 45° gegenüber dem Nachbarn verdreht. Ähnliche Bauprinzipien finden sich in Bi_2PdO_4 [44, 45], $La_4Au_2O_9$ [46], $Bi_4Au_2O_9$ und Bi_2AuO_5 [47]. Die isotypen Verbindungen REPd$_2$O$_4$ werden nicht moduliert beschrieben. In der Literatur finden sich auch keine Hinweise, dass die Verbindungen daraufhin untersucht worden wären.

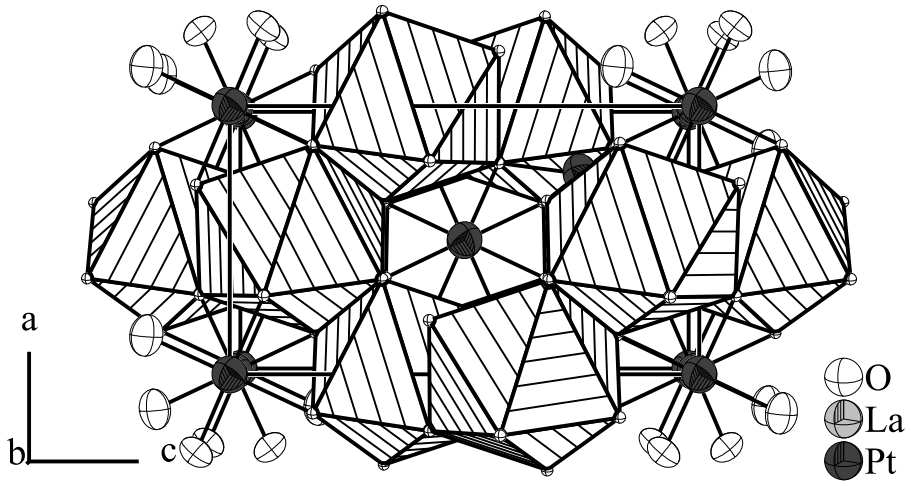


Abbildung 2.11.:
Basisstruktur von $LaPt_2O_4$. Die PtO_4-Quadrate sind entlang a und b gestapelt. LaO_8 sind als Polyeder gezeichnet. Ellipsoide sind mit 90% Auenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Ausgehend von der Basisstruktur wird die Struktur unter Einbeziehung der Satellitenreflexe verfeinert. Die Laueklasse $4/m$ gibt dabei vor, dass die q-Vektoren die Form $q_1 = \{\alpha\ \beta\ 0\}$ und $q_2 = \{\beta\ -\alpha\ 0\}$ haben müssen. Die freie Verfeinerung

der q-Vektoren ergibt $q_1 = \{0.264(1)\ 0.496(1)\ 0\}$ und $q_2 = \{0.492(1)\ -0.263(1)\ 0\}$, was in guter Übereinstimmung mit $4/m$ ist. Für die Laueklasse $4/mmm$ müssten die q-Vektoren die Form $q_1 = \{\alpha\ \frac{1}{2}\ 0\}$ und $q_2 = \{\frac{1}{2}\ -\alpha\ 0\}$ haben. Auch diese Bedingung ist recht gut erfüllt. Damit täuschen auch die Satelliten die höhere Laueklasse vor. Die Auslöschungsbedingungen $hklmn, h+k+l = 2n$, $00l00, l = 4n$ und $hk0mn, k = 2n$ ergeben, ausgehend von der 3D Raumgruppe $I4_1/a$, die 5D Raumgruppe $I4_1/a(\alpha\beta0)(\beta-\alpha0)00$ (Nr. 2601) [5]. Zur Verfeinerung werden zwei Modulationswellen einbezogen, mit deren Hilfe die Positionsparameter aller Lagen in 2. Ordnung moduliert werden. Die Verfeinerung konvergiert unter Berücksichtigung der Verzwilligung zu guten Gütefaktoren, siehe Tabelle 2.5. Die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A.10, A.11, A.12 und A.13 auf der Seite 5 im Anhang zu finden. Strukturell verändert sich durch die Modulation nichts im Vergleich zur Basisstruktur. Die Selten-Erdatome verändern ihre Positionen relativ stark in der 4. und 5. Dimension, was sich in den Fourierkarten in Abbildung 2.12 zeigt. Auch die Platin Atome verändern ihre Positionen stark, siehe Abbildung 2.13, was dazu führt, dass die gesamte Struktur stark moduliert ist. Neben den schweren Atomen reagieren auch die leichteren Sauerstoffatome mit einer starken Modulation. Die Fourierkarten in Abbildung 2.14 zeigen, dass sich die Elektronendichte des Sauerstoffs wegen den übrigen schweren Elementen nur schlecht beschreiben lässt. In den Abbildungen 2.15 und 2.16 sind die Abstände d(La-O) und d(Pt-O) entlang der vierten und fünften Dimension aufgetragen.

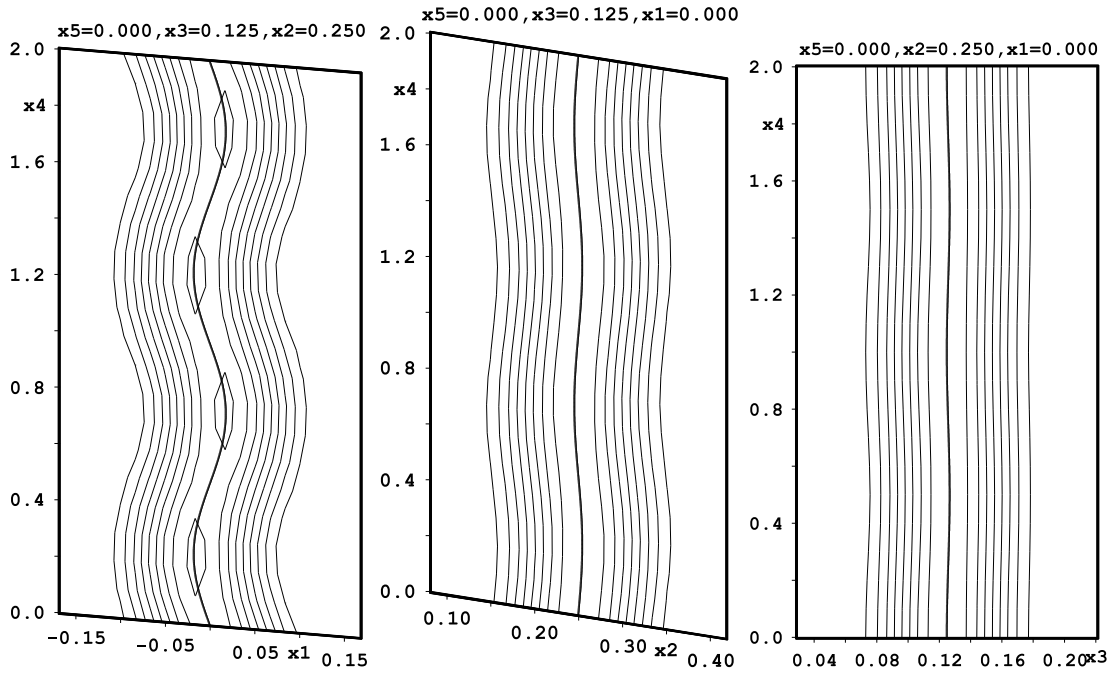


Abbildung 2.12.: Ausgewählte Fourierkarten um La in $LaPt_2O_4$.

Tabelle 2.5.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $LaPt_2O_4$ und $NdPt_2O_4$

Verbindung	$LaPt_2O_4$	$NdPt_2O_4$
Molmasse	593.1 g /mol	598.4 g /mol
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$I4_1/a(\alpha\beta 0)(\beta-\alpha 0)00$ (Nr. 2601) [5]	
a=b	5.968(1) Å	5.9069(8) Å
c	10.434(3) Å	10.288(2) Å
q-Vektoren:q_1	0.264(1) 0.496(1) 0	0.261(1) 0.499(1) 0
q_2	0.492(1) −0.263(1) 0	0.499(1) −0.261(1) 0
Volumen, Z	371.6(1) Å^3, 4	359.1(1) Å^3, 4
Absorptionskoeffizient	42.95 mm^{-1}	45.75 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	5.30 g /cm^3	5.53 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Strahlung	MoK$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	
Θ-Bereich	3.93 – 27.54 °	2.30 – 27.68 °
$hklm$-Bereich	$-7 \leq h \leq 7$	$-5 \leq h \leq 5$
	$-7 \leq k \leq 7$	$-8 \leq k \leq 8$
	$-13 \leq l \leq 13$	$-13 \leq l \leq 13$
	$-1 \leq m \leq 1$	$-1 \leq m \leq 1$
	$-1 \leq n \leq 1$	$-1 \leq n \leq 1$
Reflexe:		
gesammelt, unabhängig	20430, 1984	17181, 1868
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.002, 0.015	0.003, 0.020
R_{int}, R_σ	0.1336, 0.0619	0.0382, 0.0201
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *JANA*2000 [239]	
Parameter	41	41
Goof	1.38	1.46
Extinktion	0.003(1)	0.085(8)
BASF	0.91(1) : 0.09(1)	0.89(1) : 0.10(1)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0598, 0.1477	0.0418, 0.0985
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.1088, 0.1682	0.1148, 0.1233
Hauptreflexe:	212 (200 > 3σ)	209 (195 > 3σ)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0555, 0.1412	0.0407, 0.0958
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0589, 0.1678	0.0442, 0.1008
Satelliten 1. Ordnung:	860 (534 > 3σ)	828 (398 > 3σ)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0647, 0.1482	0.0448, 0.1012
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0922, 0.1537	0.1075, 0.1189
Satelliten 2. Ordnung:	912 (38 > 3σ)	831 (0 > 3σ)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.1709, 0.3232	–, –
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.5276, 0.5078	0.7202, 0.8580
Restelektronendichte	5.44, $-3,08$ eÅ^{-3}	3.44, -2.46 eÅ^{-3}

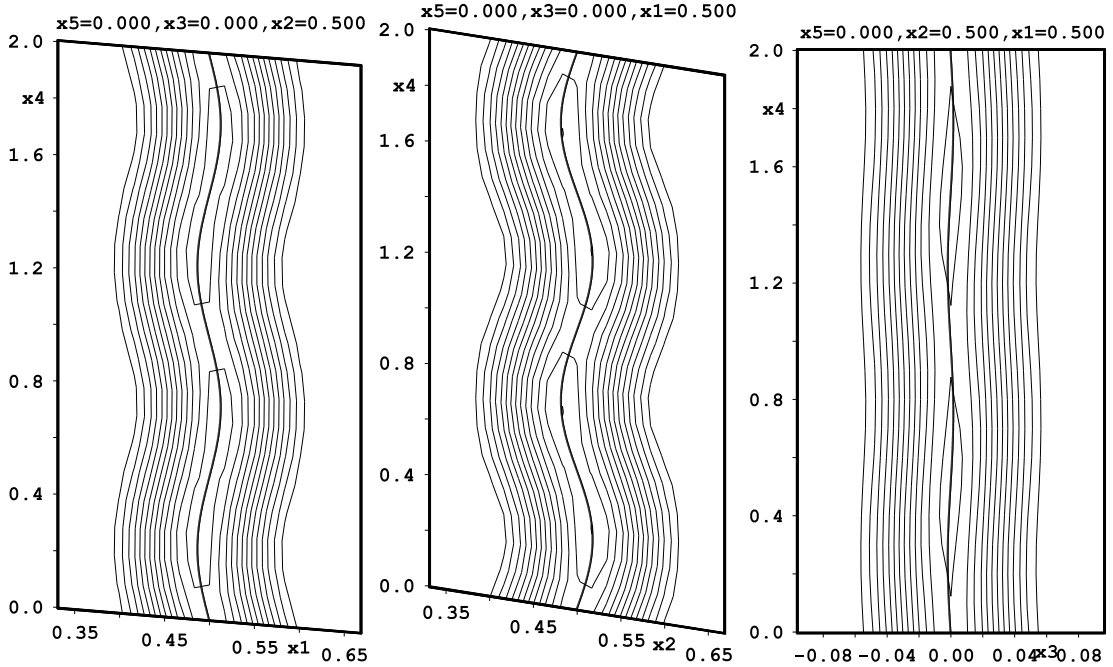


Abbildung 2.13.: Ausgewählte Fourierkarten um Pt in $LaPt_2O_4$.

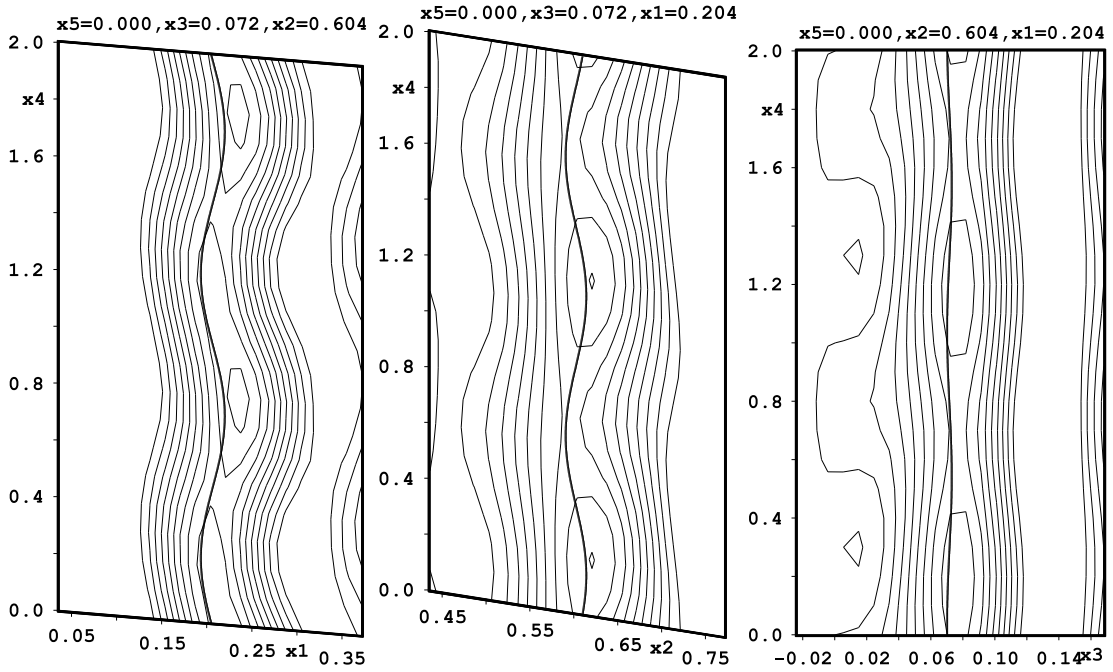


Abbildung 2.14.: Ausgewählte Fourierkarten um O in $LaPt_2O_4$.

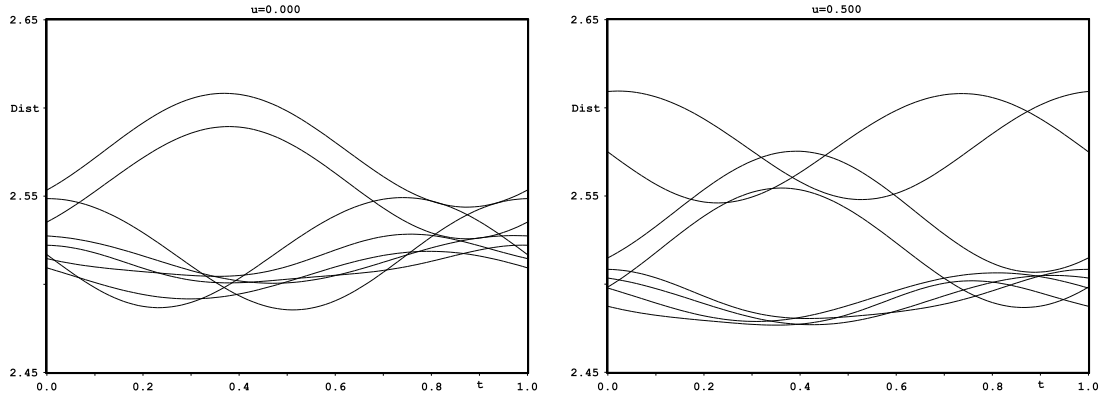


Abbildung 2.15.:
Auftragung der Abstände La–O in $LaPt_2O_4$ entlang t bei u = 0 und u = 0.5. d(La-O) = ave : 2.50(1), min : 2.47(1), max : 2.53(1)

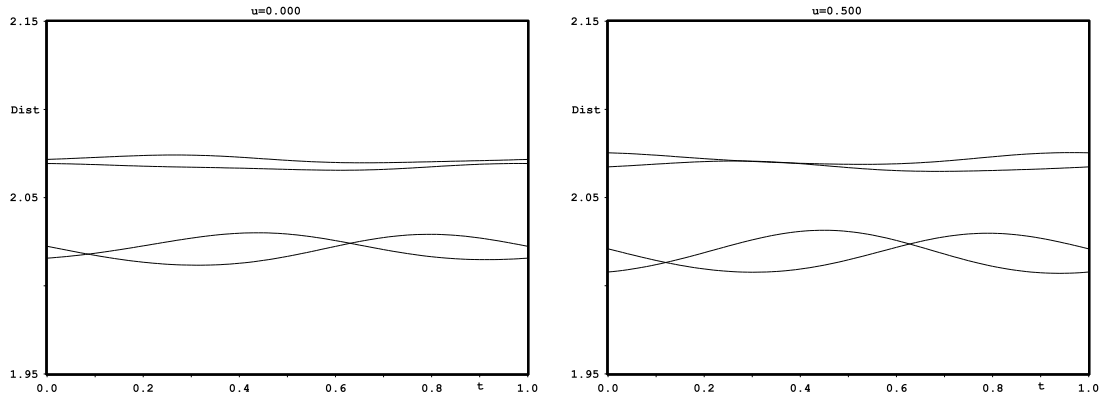


Abbildung 2.16.:
Auftragung der Abstände Pt–O in $LaPt_4O_4$ entlang t bei u = 0 und u = 0.5. d(Pt-O) = ave : 2.02(1), min : 2.00(1), max : 2.03(1)

2.6.3. Die inkommensurabel modulierte Struktur $KLa(WO_4)_2$

Hampel hat in ihrer Dissertation strukturelle Untersuchungen an den Verbindungen ALa$(WO_4)_2$ (A = Li, Na, K) vorgenommen [48]. Diese kristallisieren im Scheelittyp, benannt nach dem Mineral Scheelit $CaWO_4$ [49]. Die darin beschriebene Struktur $KLa(WO_4)_2$ war offensichtlich inkommensurabel moduliert und konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelöst werden.

In den letzten Jahren ist das Interesse an Lasermaterialien, die sich mit Laserdioden pumpen lassen, stark gestiegen. Die Alkali-Seltenerdwolframate eignen sich gut als Wirtsstrukturen, die sich gezielt dotieren lassen. Eine Reihe von Untersuchungen zeigt das besondere Interesse an $KLa(WO_4)_2$ für solche Anwendungen [51, 52]. Die Struktur von $KLa(WO_4)_2$ wurde schließlich nach Beendigung der eingangs erwähnten Dissertation von anderen einer anderen Arbeitsgruppe veröffentlicht [53]. Darin wird $KLa(WO_4)_2$ in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ mit einer Kalium-Lanthan-Mischbesetzung beschrieben. Die Datensammlung erfolgte an einem Vierkreisdiffraktometer mit Punktdetektor. Damit war es nur schwer möglich, die Satellitenreflexe zu erkennen. Die publizierte Struktur stellt die Basisstruktur zur wirklichen Struktur von $KLa(WO_4)_2$ dar, die im Folgenden beschrieben werden soll. Wie in [48] wurde $KLa(WO_4)_2$ aus K_2CO_3, WO_3 und La_2O_3 im Verhältnis 3 : 6 : 1 bei 1200 °C im offenen Platintiegel hergestellt. Durch den Überschuss an K_2WO_4, der sich wegen dem Überschuss von K_2CO_3 und WO_3 bildet, das bei 1000 °C flüssig ist, erfolgt die Synthese im Flux. $KLa(WO_4)_2$ entsteht in großen, farblosen, gut ausgebildeten Kristallen, K_2WO_4 bleibt als erstarrte Schmelze zurück.

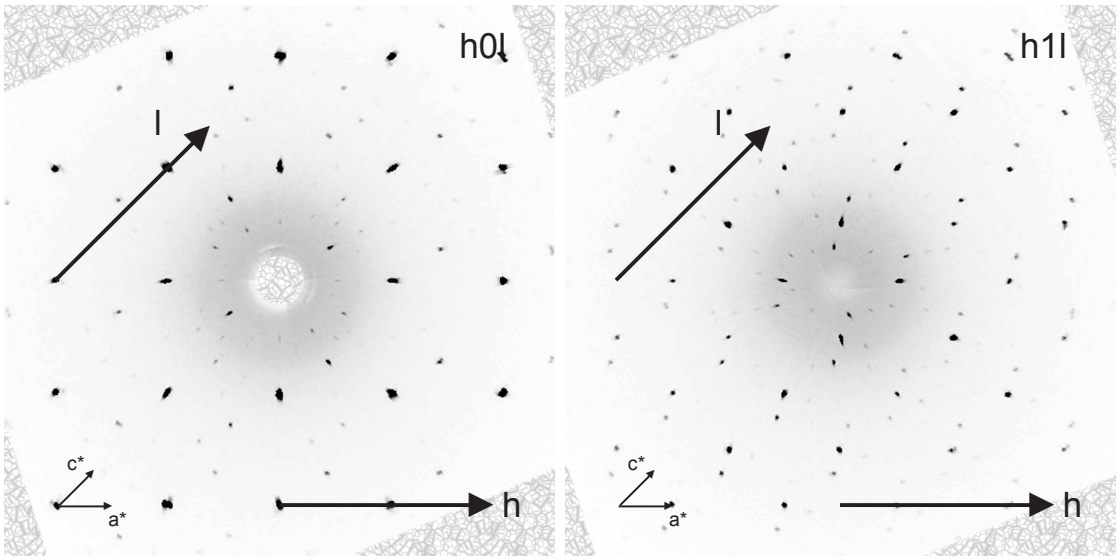


Abbildung 2.17.:
Schichten im reziproken Raum, berechnet aus der Messung von $KLa(WO_4)_2$. Die starken Satelliten neben den Hauptreflexen können mit einem q-Vektor beschrieben werden, $q = \{0.300(1)\ 0\ 0.4304(8)\}$.

Wie die reziproken Schichten in Abbildung 2.17 zeigen, sind zwischen den Haupt-

reflexen Satellitenreflexe zu erkennen, die sich mit einem q-Vektor beschreiben lassen. In der innenzentrierten pseudotetragonalen Aufstellung hat der q-Vektor die Form $\{0.133(2)\,0.437(2)\,0\}$. Wegen der tetragonalen Symmetrie und der Metrik des q-Vektors muss die Struktur (3+2)D sein und der zweite q-Vektor muss die Form $\{0.437\,\text{-}0.133\,0\}$ haben. Die weitere Analyse ergibt, dass die Symmetrie reduziert werden muss und die Struktur tatsächlich monoklin und (3+1)D moduliert ist. Der Beweis ist in den Sattelitenreflexen zu suchen. Wäre die Struktur tetragonal, müssten zusätzliche Reflexe zu beobachten sein, die durch den oben genannten q-Vektor generiert werden. Da alle Satelliten mit einem q-Vektor beschrieben werden können, muss die Struktur monoklin sein. Die tetragonale Pseudosymmetrie findet sich, zumindest in dem untersuchten Kristall, auch nicht in einer etwaigen Verzwilligung wieder, da sonst ebenfalls zusätzliche Satellitenreflexe gemäß der Zwillingsmatix zu beobachten sein müssten. Bei der genauen Analyse des reziproken Raumes können wenige Reflexe mit geringer Intensität indiziert werden, die von einer Verzwilligung stammen könnten. Da die Integrationssoftware derzeit eine Verzwilligung, in der die Hauptreflexe überlagern, aber die Satelliten separiert sind, nicht unterstützt, wurde die Verzwilligung bei der Integration und Verfeinerung nicht berücksichtigt. Der Symmetrieabbau der pseudotetragonalen zur monoklinen Zelle ist bereits in [48] richtig beschrieben worden und soll daher an dieser Stelle nicht weiter beschrieben werden.

In der C-zentrierten Aufstellung sind die Auslöschungsbedingungen für $c \perp b$ erfüllt, was zu $C2/c$ als Raumgruppe für die Basisstruktur führt. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein vollständiges Strukturmodell, bestehend aus einer Lanthan-, einer Wolfram- und zwei Sauerstofflagen. Die Verfeinerung zeigt, dass die Lanthanposition unterbesetzt zu sein scheint. Durch die Mischbesetzung mit Kalium ergibt sich ein vergleichbares Strukturmodell zu der für $KLa(WO_4)_2$ publizierten, siehe Abbildung 2.18 [53].

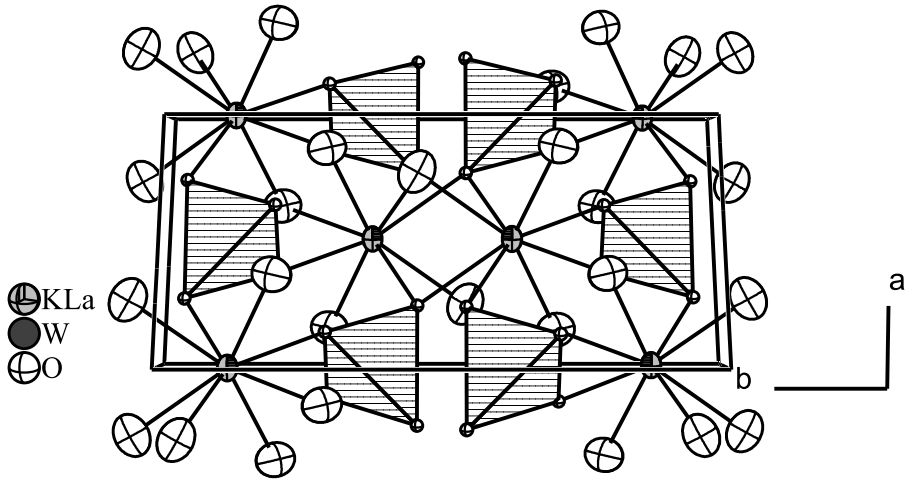


Abbildung 2.18.:
Basisstruktur von $KLa(WO_4)_2$. Zur Vereinfachung sind WO_4-Tetraeder eingezeichnet. Ellipsoide sind mit 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die (3+1)D Auslöschungsbedingung $h0lm : l = 2n$ führt schließlich zu der Superraumgruppe $C2/c(\alpha 0\gamma)0s$. Zur Verfeinerung werden die Satellitenreflexe mit einbezogen. Die Kalium-Lanthanmischbesetzung wird durch die Gleitspiegelebene in der vierten Dimension näher beschrieben. Durch die Modulation kommt es zu einer inkommensurablen Ausordnung der beiden Atomsorten. Die freie Verfeinerung ergibt schließlich die Zusammensetzung $K_{1.144(1)}La_{0.856(1)}(WO_4)_2$ in diesem Kristall. Da der Kristall farblos ist muss die Summe der Positiven Ladungen aber vier sein, da Wolfram offensichtlich in der Oxidationsstufe sechs vorliegt. Wäre die Oxidationszahl davon abweichend, so müsste die Verbindung intensiv gefärbt sein. Der Einfachheit halber wird im Folgenden von der idealisierten Zusammensetzung $KLa(WO_4)_2$ gesprochen. Alle Lagen sind mit einer harmonischen Welle lagemoduliert und die Verfeinerung konvergiert zu den Gütefaktoren R_1, $wR2$ 0.0557, 0.1540 für alle Reflexe, siehe Tabelle 2.6. Die Lagen und anisotropen Auslenkungsparameter, sowie die Modulationsparameter sind in den Tabellen A.14 und A.15 auf der Seite 6 im Anhang. Ausgewählte Fourierkarten um Lanthan und Wolfram in den Abbildungen 2.21 und 2.22 dargestellt.

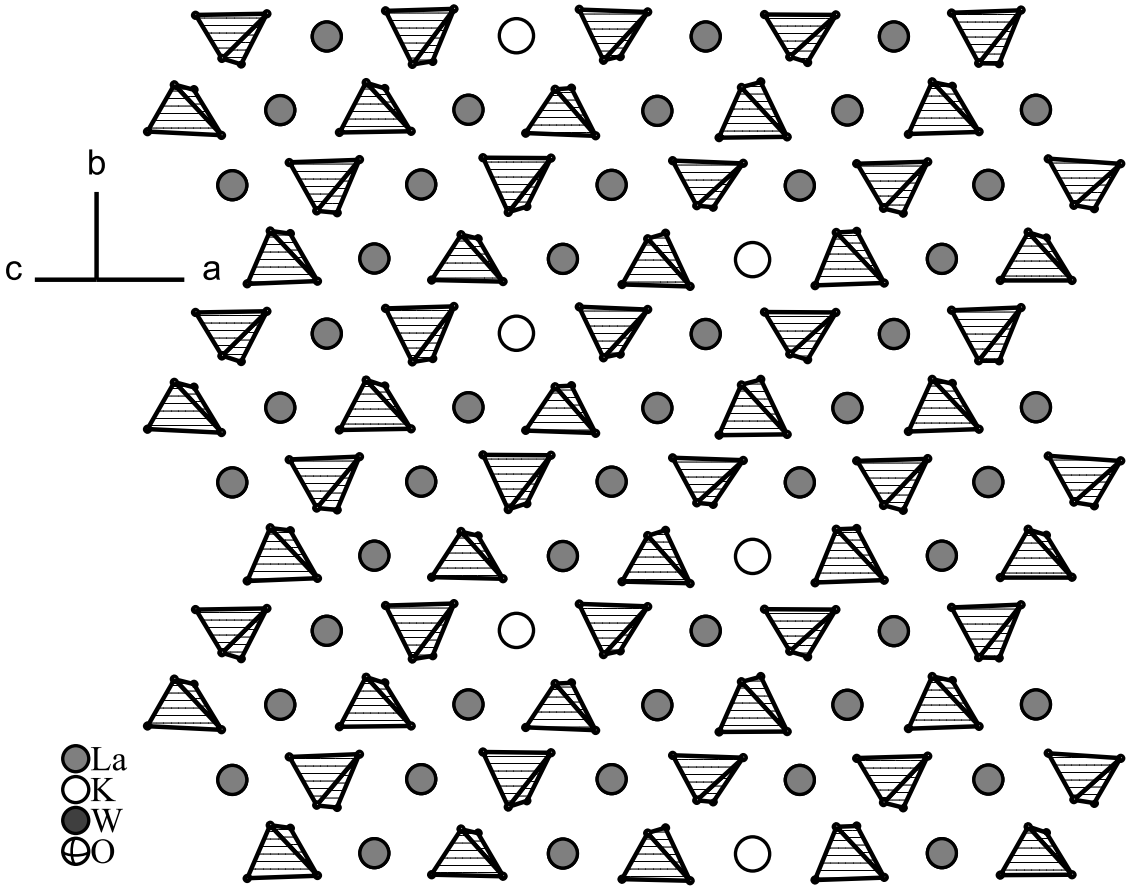


Abbildung 2.19.:
Ordnung der Kalium- und Lanthanatome in $KLa(WO_4)_2$. Zur Vereinfachung sind WO_4 Tetraeder eingezeichnet.

Die Struktur von $KLa(WO_4)_2$ wird in [53] richtig beschrieben. Wolfram wird

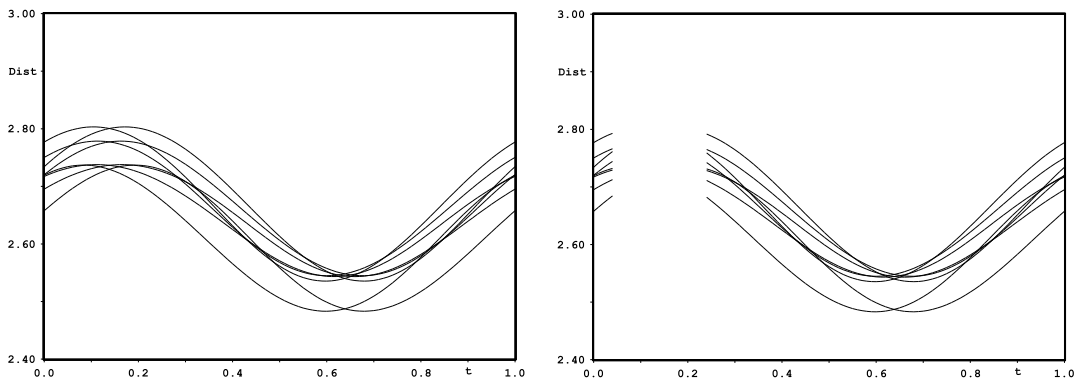


Abbildung 2.20.:
Die Abstände entlang t für K-O (links) und La-S (rechts) in $KLa(WO_4)_2$. d(La-O1) = ave : 2.58(1) Å, min : 2.48(1) Å, max : 2.73(1) Å; d(La-O2) = ave : 2.62(1) Å, min : 2.54(1) Å, max : 2.73(1) Å; d(K-O1) = ave : 2.61(1) Å, min : 2.48(1) Å, max : 2.73(1) Å; d(K-O2) = ave : 2.67(1) Å, min : 2.54(1) Å, max : 2.80(1) Å.

von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch koordiniert. Lanthan bzw. Kalium wird von acht Sauerstoffatomen koordiniert. In [53] wird von einer ungeordneten Mischbesetzung von Kalium und Lanthan ausgegangen. Willkürlich wird das Verhältnis dieser beiden Atome als 1 : 1 angenommen. Offenbar liegt aber in $KLa(WO_4)_2$ eine Phasenbreite vor. Der hier gemessene Kristall hat ein Verhältnis K : La von 1.144(1) : 0.856(1). Die Modulation führt zu einer Ausordnung der Splitbesetzung in der vierten Dimension. In Abbildung 2.19 ist ein approximativer Ausschnitt aus der realen Struktur dargestellt und gibt die Verhältnisse in einem willkürlichen Teil des realen Kristalls wieder. In Abbildung 2.20 sind die Abstände entlang t d(La-O) und d(K-O) angegeben. Dabei wird deutlich, dass Lanthan kürzere Abstände zu Sauerstoff hat und die Position bei langen Abständen nur von Kalium besetzt wird. Wegen des größeren Ionenradius des Kaliums werden die Abstände bei Besetzung mit Lanthan deutlich kürzer. Insgesamt ist eine große Varianz der Abstände zu erkennen.

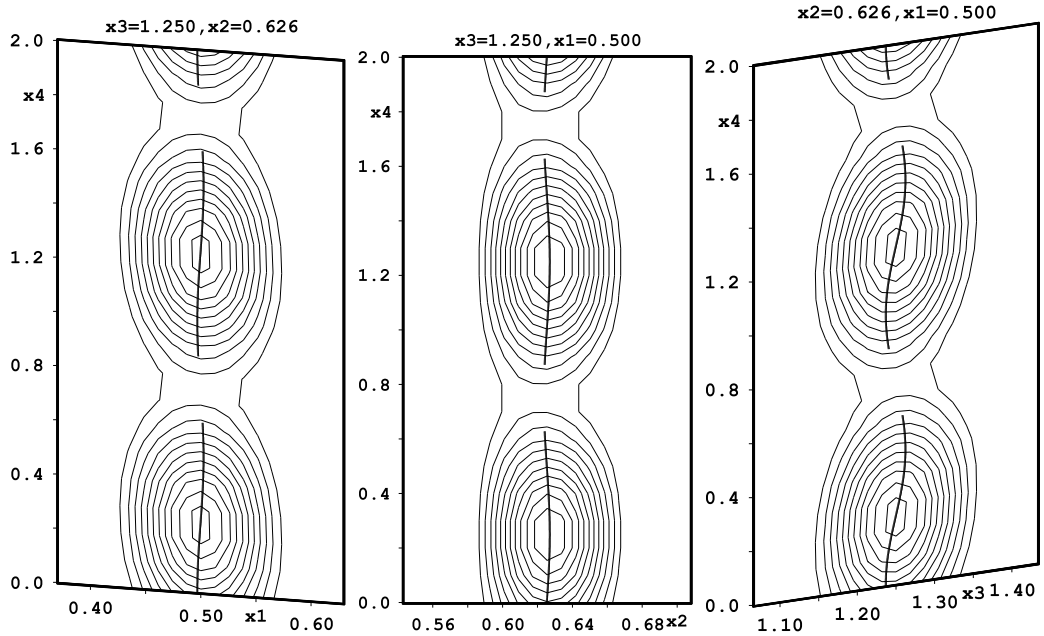


Abbildung 2.21.: Ausgewählte Fourierkarten um La in $KLa(WO_4)_2$.

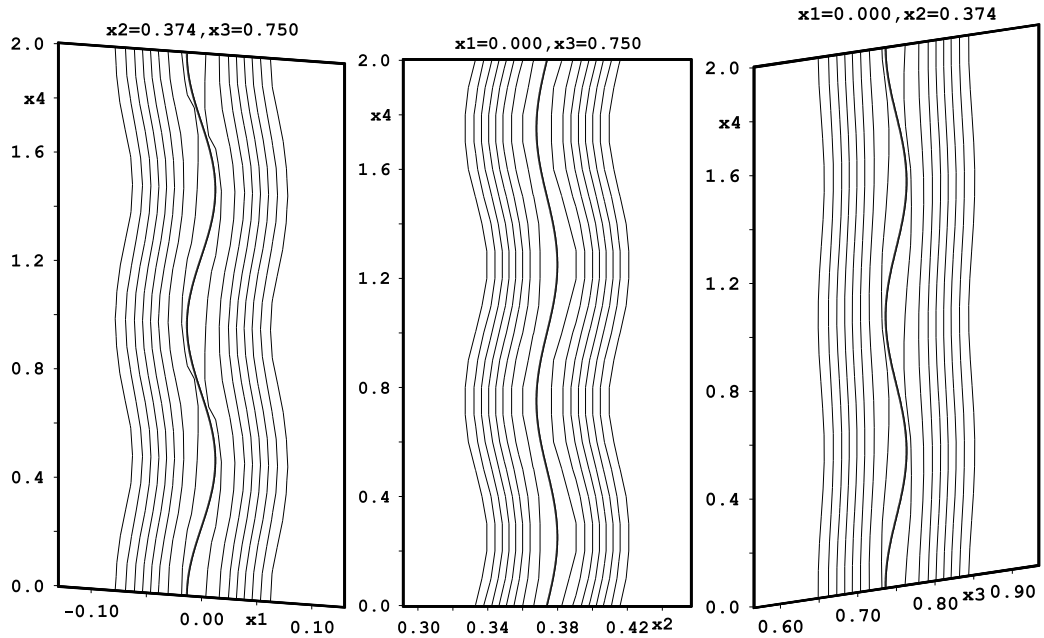


Abbildung 2.22.: Ausgewählte Fourierkarten um W in $KLa(WO_4)_2$.

Tabelle 2.6.: Kristallographische Daten und Messparameter für $KLa(WO_4)_2$

Verbindung	$K_{1.144(1)}La_{0.856(1)}(WO_4)_2$
Molmasse	593.1 g /mol
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c(\alpha 0\gamma)0s$ (Nr. 55) [5]
a	7.756(2) Å
b	12.193(2) Å
c	5.463(1) Å
q-Vektor	0.300(1) 0 0.4304(8)
Volumen, Z	366.1(1) $Å^3$, 4
Absorptionskoeffizient	37.57 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	5.57 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	293 K
Θ-Bereich	2.00 – 26.48 °
$hklm$-Bereich	$-10 \leq h \leq 10$
	$-15 \leq k \leq 15$
	$-7 \leq l \leq 7$
	$-1 \leq m \leq 1$
Reflexe:	
gesammelt, unabhängig	9145, 950
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.014, 0.052
R_{int}, R_σ	0.0484, 0.0086
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *JANA*2000 [239]
Parameter	48
Goof	2.76
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0490, 0.1511
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0557, 0.1540
Hauptreflexe:	376 (335 > 3σ)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0360, 0.0986
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0387, 0.1004
Satelliten 1. Ordnung:	749 (615 > 3σ)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0787, 0.1891
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0930, 0.1927
Restelektronendichte	3.67, $-5,80$ e$Å^{-3}$

3. Kupferhalogenidaddukte

3.1. Einleitung

Kupfer(I)-halogenide wurden in den vergangenen Jahren als präparatives Hilfsmittel zur Synthese von neutralen und niedrig geladenen Molekülen von Elementen der fünften und sechsten Hauptgruppe genutzt [59]. Ausgehend von Arbeiten von Rabenau et al [91], sowie Möller und Jeitschko [65] konnte gezeigt werden, dass sich eine ganze Reihe von Phosphor-, Phosphorchalkogenid- und heteroatomaren Chalkogenmolekülen in einer Kupferhalogenidmatrix synthetisieren lässt. Maßgeblich verantwortlich für den Erfolg dieses Synthesewegs sind die katalytische Wirkung von Cu^+ und die strukturelle Flexibilität der Kupferhalogenide. Auch ein stabilisierender Einfluss auf die eingelagerten Moleküle kann nicht ausgeschlossen werden. Im folgenden Kapitel werden zunächst die Kupferhalogenide kurz vorgestellt und anschließend ein Überblick über die bereits bekannten Kupferhalogenidaddukte gegeben. Danach wird ein Vorschlag zur besseren Behandlung der Verzwilligung in den Verbindungen $(CuI)_8P_{12}$ und $(CuI)_3P_{12}$ gemacht und die Strukturen werden neu bestimmt. Die Verbindungen $(CuI)_5P_{16}Q$ (Q = S, Se) wurden bereits in einer früheren Arbeit erwähnt [66], konnten aber nur zum Teil strukturell charakterisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Strukturen bestimmt werden. Schließlich werden die Verbindungen $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ (Q = S, Se) vorgestellt, die aperiodisch kristallisieren.
Zur Nomenklatur der Phosphorteilstrukturen wird im Folgenden oft die Notation nach Häser verwendet [60, 61]. Nach dieser werden die Phosphorpolymere in Teilstücke zerlegt, der Phosphorstrang in Hittorfschen Phosphor $^1_\infty[P_{21}]$ wird beispielsweise $^1_\infty$(]P2[P8]P2[P9]) bezeichnet. Konsequent werden die Käfigeinheiten in eckigen Klammern geschrieben und verbindende Einheiten dazwischen. Damit wird der Unterschied zwischen den Strängen in $(CuI)_8P_{12}$, $^1_\infty$(]P4(4)[P8]) und $(CuI)_3P_{12}$, $^1_\infty$(]P2[P10]) deutlich.

3.1.1. Kupferhalogenide

Vom Kupfer sind die Halogenide CuX und CuX_2 bekannt. $CuCl_2$ und $CuBr_2$ entstehen beim Auflösen von CuO mit HCl oder HBr. Im Festkörper ist Kupfer(II) quadratisch planar von vier Halogenen koordiniert. CuI_2 ist nicht beständig und zerfällt sehr schnell in CuI und Cu. Die Kupfer(I)-halogenide kristallisieren bei Raumtemperatur in der Zinkblende-Struktur. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Schmelzpunkte der Kupferhalogenide. Um Kupferhalogenide erfolgreich in der Synthese einzusetzen, sollten die Tempertemperaturen unter den Schmelzpunkten liegen. Für Kupferiodid und Kupferbromid ergibt sich damit ein weites Temperaturfenster zur Synthese der Adduktverbindungen.

Tabelle 3.1.: Halogenide des Kupfers

Cu(I)-halogenide	–	CuCl, farblos Smp. 430 °C Sdp. 1490 °C	CuBr, farblos Smp. 504 °C Sdp. 1345 °C	CuI, farblos Smp. 606 °C Sdp. 1290 °C
Cu(II)-halogenide	CuF_2, farblos Smp. 785 °C	$CuCl_2$, braun Zers. 300 °C	$CuBr_2$, schwarz Smp. 498 °C Sdp. 900 °C	–

3.1.2. Übersicht über die bisher bekannten Verbindungen

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, war eine Reihe von Kufperhalogenidaddukten bereits zu Beginn dieser Arbeit bekannt. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über diese Verbindungen.

Tabelle 3.2.: Bekannte Verbindungen mit Kupferhalogeniden.

Verbindung	stabilisierte Baueinheit	Literatur
Phosphorpolymere		
$(CuI)_2P_{14}$	${}^1_\infty[P_{14}]$	[63]
$(CuI)_3P_{12}$	${}^1_\infty[P_{12}]$	[64, 247]
$(CuX)_8P_{12}$ (X = I, Br)	${}^1_\infty[P_{12}]$	[65, 66, 247]
$(CuI)_8P_{7.2}As_{4.8}$	${}^1_\infty[P_{7.2}As_{4.8}]$	[67]
$(CuI)_2CuP_{15}$	${}^1_\infty[P_{15}]^-$	[69]
$(CuBr)_{10}Cu_2P_{20}$	${}^1_\infty[P_{20}]^{2-}$	[70]
Phosphorchalkogenide		
$(CuI)_3P_4Q_4$ (Q=S, Se)	P_4Q_4	[71, 72]
$(CuBr)_3P_4Se_4$	P_4Se_4	[73]
$(CuI)P_4Se_4$	${}^1_\infty P_4Se_4$	[74]
$(CuX)_2P_8Se_3$ (X=Br, I)	P_8Se_3	[75, 76]
$(CuI)_5P_{16}Q$ (Q = S, Se)	$P_{16}Q$	diese Arbeit
$(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ (Q = S, Se)	$P_{14}Q$	diese Arbeit
Polychalkogene		
$CuXTe$ (X = Cl, Br, I)	${}^1_\infty[Te]$	[77, 78, 79, 80, 81]
$CuXSe_2$ (X = Cl, Br)	${}^1_\infty[Se]$	[82, 83]
$CuXTe_2$ (X = Cl, Br, I)	${}^1_\infty[Te]$	[84, 85]
$CuXSTe$ (X = Cl, Br)	${}^1_\infty[STe]$	[86]
$CuXSeTe$ (X = Cl, Br, I)	${}^1_\infty[SeTe]$	[87, 88]
$CuXSe_3$ (X = Br, I)	Se_6	[89, 90, 91]
$CuX(Q1/Q2)_3$	$(Q1/Q2)_6$	[92]
(X = Br, I, $Q1$ =Se, $Q2$ = S, Te)		
Thiometalate		
$(CuI)_3Cu_2TeS_3$	TeS_3^{2-}	[93]
$(CuI)_2Cu_3SbS_3$	SbS_3^{2-}	[94]
$(CuCl)Cu_2TeS_3$	TeS_3^{2-}	[95]
$(CuBr)Cu_{1,2}TeS_2$	$TeS_2^{\cdot-}$	[96]

3.2. Neubestimmung der Struktur von $(CuI)_8P_{12}$

3.2.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Erstmals wurde $(CuI)_8P_{12}$ von Möller und Jeitschko beim Transport von binären Kupferphosphiden mit Iod gefunden [65]. Sie berichten, dass es aus Kupfer, Iod und rotem Phosphor in verschiedenen Verhältnissen zwischen 500 und 650 °C in evakuierten Quarzglasampullen erhalten wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Synthese aus Kupferiodid und rotem Phosphor im Verhältnis 2 : 3 bei 500 °C optimiert. Bei diesen Bedingungen werden röntgenographisch phasenreine und gut kristalline Proben erhalten. $(CuI)_8P_{12}$ kristallisiert in schwarzen Nadeln, die oft zu Büscheln verwachsen sind. In [65] wird berichtet, dass bei Behandlung von $(CuI)_8P_{12}$ mit wässriger Silbernitratlösung die Kupferionen nahezu vollständig durch Silberionen ausgetauscht werden und sich so $(AgI)_8P_{12}$ bildet. Die ausgetauschten Kupfer(I)-ionen reduzieren überschüssige Silberionen zu Silber. Elementares Silber scheidet sich an den Kristallen ab, während das Kupfer als Kupfer(II) in Lösung geht. Ob die Verbindung $(AgI)_8P_{12}$ wirklich existiert, oder sich ein amorphes Gemisch von AgI und P_{12} bildet, muss allerdings in Frage gestellt werden, da die Versuche nicht reproduziert werden konnten. Das Kupferiodid lässt sich aber vollständig durch Extraktion mit Kaliumcyanid entfernen. Es bildet den sehr stabilen und gut wasserlöslichen Komplex $[Cu(CN)_4]^{3-}$, die Phosphorstränge verbleiben amorph zurück [247].

3.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Auf Grund der relativ alten Strukturbestimmung von Möller und Jeitschko wurde die Struktur neu bestimmt. Bei der Durchsicht der publizierten Daten [65] fielen einige Ungereimtheiten ins Auge. Möller und Jeitschko berichten über Verwachsungen an den Kristallen, die tetragonale Metrik vortäuschen. Die Begründung für die Verwachsungen suchen die Autoren richtigerweise in den nahezu gleich langen a und c Achsen. Im Artikel wird berichtet, dass die tetragonale Zelle aus der Überlagerung von zwei pseudoorthorhombischen Zellen entsteht, die durch 90 °Drehung in einander überführt werden können. Sie geben aber keinen Hinweis darauf, ob die Verzwilligung in die Verfeinerung miteinbezogen wurde. Statt dessen berichten sie über Probleme bei der Verfeinerung. So ergibt die anisotrope Verfeinerung der Phosphor- und Kupferlagen unsinnige Auslenkungsparameter. Die Gütefaktoren sind nur teilweise aussagekräftig, da nicht ganz geklärt werden kann, wie die Verfeinerung vorgenommen wurde. Die publizierten Daten sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Schließlich kommen die Autoren nach freier Verfeinerung der Besetzungsparameter für alle Kupferpositionen zur Summenformel $Cu_{1.98}P_3I_2$.

Im Folgenden soll ein Lösungvorschlag für das Zwillingsproblem gegeben werden. Ein Kristall von $(CuI)_8P_{12}$ wurde bei Raumtemperatur und 130 K am IPDS vermessen. Zunächst wird die Tieftemperaturmessung ausgewertet. In Abbildung 3.1 werden einige rekonstruierte Schichten im reziproken Raum, berechnet aus der Tieftemperaturmessung von $(CuI)_8P_{12}$, gezeigt. Die $h0l$ Schicht zeigt die Reflexe, die sich alle mit einer Zelle monokliner Metrik indizieren lassen. Die $h0.5l$ Schicht

Tabelle 3.3.: Kristallographische Daten für $(CuI)_8P_{12}$, entnommen aus [65]

Verbindung	$Cu_{1.98}P_3I_2$
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin, primitiv
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a	15.343(2) Å
b	12.925(2) Å
c	15.260(2) Å
β	116.38(1) °
Volumen, Z	2711(1) Å^3, 16
Diffraktometer	Vier-Kreis-Diffraktometer
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	empirisch
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	0 – 40 °
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-15 \leq l \leq 15$
Anzahl Reflexe	17919
unabhängige Reflexe	9389
	davon offenbar 4330 $I > 7 \cdot \sigma_I$ zur Verfeinerung benutzt
Parameter	197
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	unklar, welches Programm benutzt wurde
R	0.068
Restelektronendichte	5.4 eÅ^{-3}

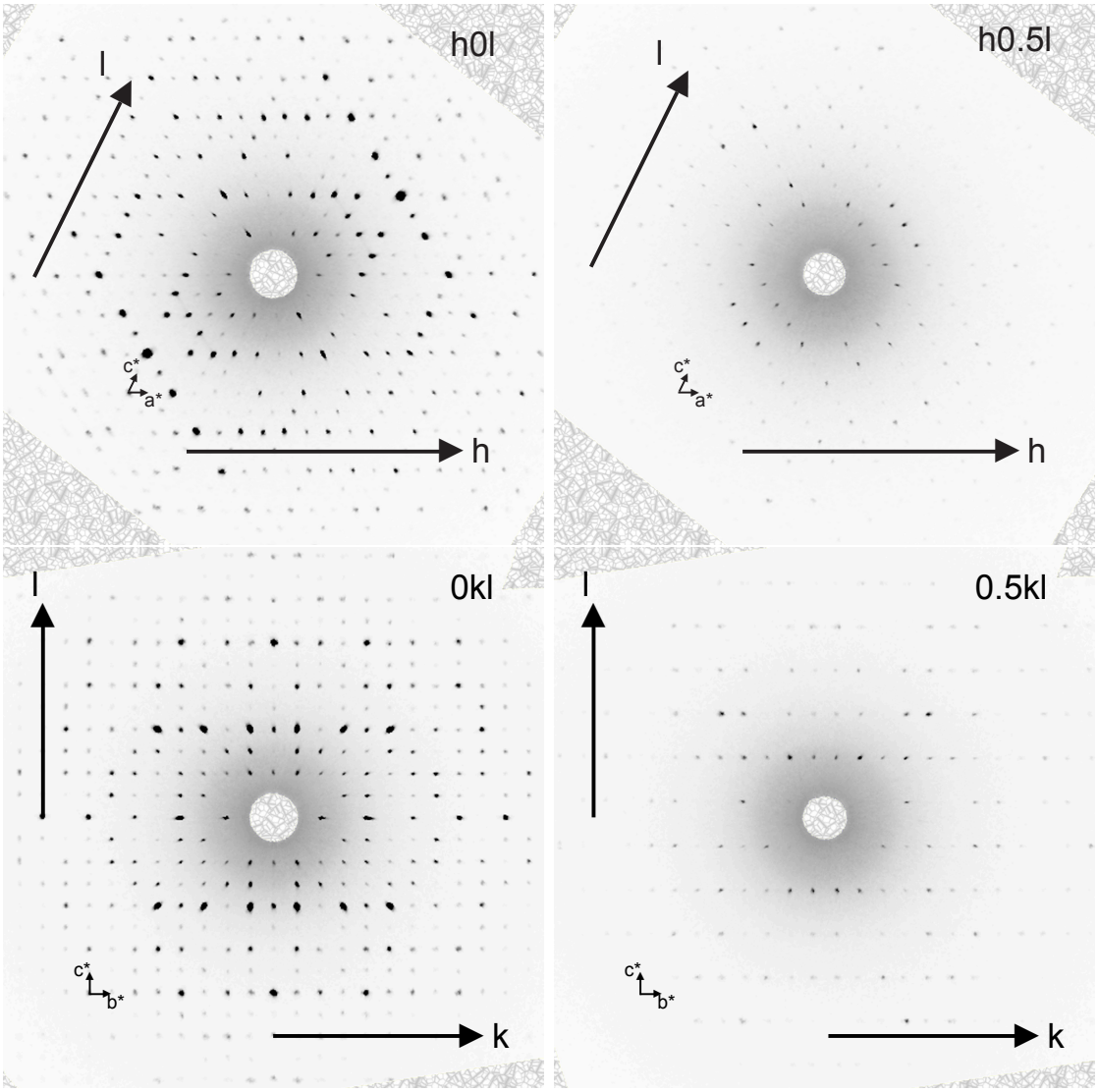
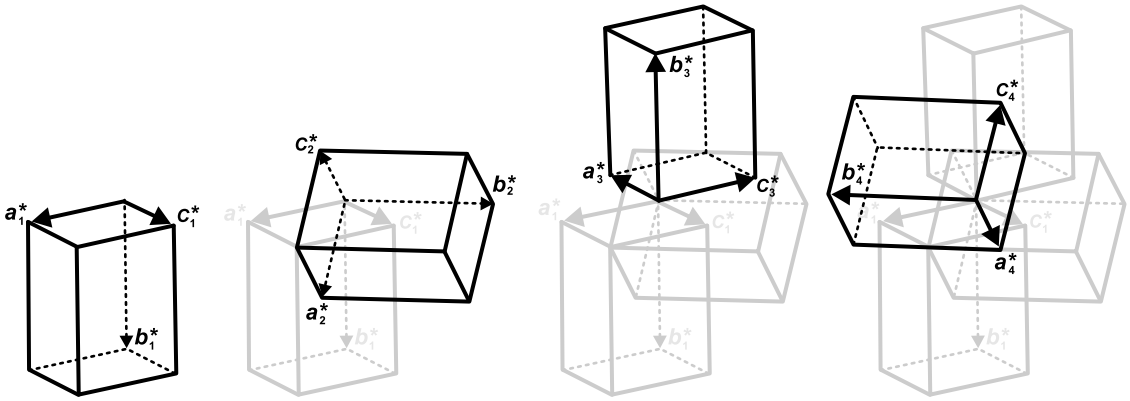


Abbildung 3.1.:
Schichten im reziproken Raum, berechnet aus der Tieftemperaturmessung von $(CuI)_8P_{12}$.

zeigt Reflexe, die bei der Indizierung gebrochene Indizes haben und damit mit dieser Elementarzelle nicht indiziert werden können. Gleiches gilt für die Schichten $0kl$ und $0.5kl$. Die nicht indizierten Reflexe haben bezüglich der monoklinen Zelle die Indizes $h =$ halbzahlig, $k =$ halbzahlig und $l =$ halbzahlig. Die Indizierung mit einer Zelle monokliner Metrik berücksichtigt etwa $^2/_3$ der beobachteten Reflexe. Die genaue Analyse des reziproken Raumes ergibt schließlich, dass sich nur dann alle Reflexe indizieren lassen, wenn mindestens zwei Zellen gleicher Metrik zur Indizierung heran gezogen werden, die teilweise überlappen. In Abbildung 3.2 sind die Zellen im reziproken Raum dargestellt. Zum besseren Verständnis der Lage der Zellen zueinander sind die Zellen der übrigen Individuen dahinter gezeichnet. Die Zwillingselemente, $2 \parallel [12\bar{1}]$, $2 \parallel [10\bar{1}]$ und $2 \parallel [\bar{1}\bar{2}1]$ sind ebenfalls in Abbildung 3.2

notiert.

Diese Verzwilligung täuscht eine tetragonale Metrik für alle Reflexe vor. In der



$$M_1 : 2 \parallel [12\overline{1}] = \begin{pmatrix} 0.5 & -1 & 0.5 \\ 0.5 & 0 & -0.5 \\ 0.5 & 1 & 0.5 \end{pmatrix}$$

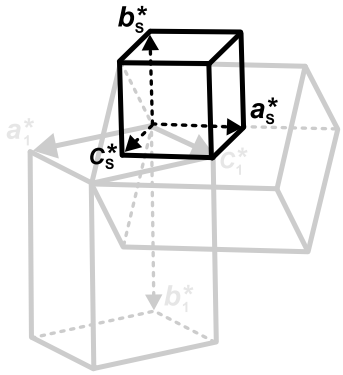
$$M_2 : 2 \parallel [10\overline{1}] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M_3 : 2 \parallel [\overline{1}\overline{2}1] = \begin{pmatrix} -0.5 & 1 & -0.5 \\ 0.5 & 0 & -0.5 \\ -0.5 & -1 & -0.5 \end{pmatrix}$$

Abbildung 3.2.:
Verzwilligung in $(CuI)_8P_{12}$ im reziproken Raum. In schwarz sind die vier Zellen der Individuen gezeichnet. Zur Verdeutlichung der Lage zueinander sind die Zellen der übrigen Individuen grau dahintergezeichnet und die Matrizen zur Generierung der einzelnen Individuen darunter notiert.

pseudotetragonalen Zelle werden 50 % der Reflexe nicht beobachtet, was zu einer Pseudoinnenzentrierung der Zelle führt. In Abbildung 3.3 ist diese pseudotetragonale Zelle über den monoklinen Zellen eingezeichnet. Darunter stehen die Matrizen, mit denen die Superzelle in die Zellen der Einzelindividuen transformiert werden kann.

Dieses Zwillingsproblem kann auf verschiedene Weise behandelt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten werden an diesem Beispiel miteinander verglichen. Zunächst kann ein Individuum integriert werden und die Reflexe der Übrigen werden nicht berücksichtigt. Anschließend müssen mit Hilfe der Zwillingsmatrizen aus Abbildung 3.2 die Reflexe ermittelt werden, die Beiträge von mehreren Individuen haben. Diese werden dann umindiziert, verdoppelt und schließlich eine Reflexdatei im .hklf5-Format generiert. Mit dieser ist die Zwillingsverfeinerung möglich. Wie aus Abbildung 3.2 deutlich wird, ist die Transformation von Individuum eins zu



$$\begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & 0.5 & 0 \\ \overline{0.5} & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0.5 & 0.5 \\ \overline{0.5} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{0.5} & 0.5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & \overline{0.5} \\ 0 & \overline{0.5} & 0 \\ \overline{0.5} & 0 & \overline{0.5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0.5 & \overline{0.5} \\ 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & \overline{0.5} & \overline{0.5} \end{pmatrix}$$

Abbildung 3.3.:
Pseudosymmetrie in $(CuI)_8P_{12}$. Mit einer pseudotetragonalen Zelle (schwarz) können alle Reflexe im reziproken Raum indiziert werden. Die Matrizen geben die Transformation von der Superzelle zu den Einzelindividuen wieder.

drei, genau wie von Individuum zwei zu vier eine Inversion. Da das Inversionszentrum Teil der Raumgruppe $P2_1/c$ ist, die sich bei der weiteren Analyse noch als die richtige herausstellen wird, könnte angenommen werden, dass dieses Zwillingselement nicht berücksichtigt zu werden braucht. Dann ist die Umindizierung mit der Matrix M_1 ausreichend, da die beiden übrigen Individuen über die Inversion generiert werden. Die weitere Analyse wird zeigen, dass im partiell meroedrischen Fall die Inversion als Zwillingselement unterschiedlich zur Inversion als Teil der Raumgruppe ist. Der Vergleich in Tabelle 3.4 belegt, dass die Berücksichtigung von zwei Individuen nicht ausreichend ist, sondern die Struktur als Vierling behandelt werden muss.

Eine weitere Integrationsmethode geht von der Integration aller Reflexe aus. Dazu wird die Indizierung mit der pseudotetragonalen Superzelle vorgenommen. Die Metrik der Zelle sollte dabei nicht tetragonal vorgegeben werden, sondern ebenso monoklin wie die tatsächliche Struktur sein. Eine Absorptionskorrektur kann ebenfalls in der pseudotetragonalen Metrik vorgenommen werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass Reflexe nur symmetrieäquivalente für eine monokline Basiszelle sein können. Daher wird die Zellachse als monokline Achse gewählt, die parallel zur monoklinen Achse des stärksten Individuums ist. Wegen Überlagerung sind nicht alle Reflexe symmetrieäquivalent, daher wird bei der Absorptionskorrektur ein erheblicher Fehler gemacht. Da aber im Moment keine bessere Möglichkeit zur Verfügung steht muss damit Vorlieb genommen werden. Anschließend müssen die Reflexe nach den vier in Abbildung 3.3 genannten Matrizen umindiziert werden. Gegebenfalls müssen die Reflexe dabei verdoppelt werden, wenn diese von mehreren Individuen stammen. Sodann wird eine Reflexdatei erhalten, die Reflexe aller Individuen enthält. Für die Verfeinerung der Zwillingsverhältnisse ist dies besonders günstig, da symmetrieäquivalente Reflexe der verschiedenen Individuen auftreten,

die keine Beiträge der übrigen Individuen haben. Damit entspricht das Zwillingsverhältnis genau dem Intensitätsverhältnis. Für die Integrationsmethode, in der nur ein Individuum integriert wird muss das Zwillingsverhältnis aus den überlappenden Reflexen verfeinert werden, was mit wesentlich größerem Fehler behaftet ist.

Tabelle 3.4.:
Vergleich der Verfeinerungsergebnisse der Tieftemperaturmessung von $(CuI)_8P_{12}$ bei Berücksichtigung verschiedener Verzwilligungen. Aufgeführt sind keine Verzwilligung, Verzwilligung unter Berücksichtigung einer Verzwilligung nach Matrix M_1 aus Abbildung 3.2, Verzwilligung nach einem Vierling mit den drei Matrizen aus Abbildung 3.2 und der Integration in einer Superzelle und der Umindizierung der Reflexe nach Abbildung 3.3.

Verzwilligung	keine	Zwilling	Vierling	Superzelle
Θ-Bereich	2.15 – 25.03°	2.15 – 25.03°	2.15 – 25.03°	2.15 – 25.03°
Reflexe (merged):				
integriert	25334(5330)	25334 (5330)	25334 (5330)	101361 (20837)
Individuum 1, 3		12693 (2664)	12693 (2664)	12689 (2541)
Individuum 2, 4		0	0	12692 (2660)
überlappende		12641 (2666)	12641 (2666)	12636 (2663)
überflüssige	0	0	0	63344 (12982)
R, wR ($I > 3\sigma_I$)	0.2611, 0.5579	0.2016, 0.5412	0.0577, 0.1656	0.0578, 0.1648
R, wR (alle)	0.2678, 0.5605	0.2162, 0.5457	0.0663, 0.1714	0.0709, 0.1706
Parameter	196	242	256	256
Goof (alle)	1.249	1.352	0.956	0.914
Zwillinsanteile		0.363(8)	0.394(1):0.280(1): 0.160(1):0.166(1)	0.173(1):0.164(1): 0.310(1):0.353(1)
Restelektronen	6.85, -7.62 eÅ^3	5.43, -6.44 eÅ^3	2.34, -2.30 eÅ^3	2.13, -1.94 eÅ^3
Kupferpositionen	15 x teilbesetzt	12 x teilbesetzt	8 x vollbesetzt	8 x vollbesetzt

Zur weiteren Analyse wird zunächst die Raumgruppe bestimmt. Die Auslöschungsbedingungen können wegen der teilweisen Überlagerung verfälscht sein, sind aber für $c \perp b$ und $2_1 \parallel b$ erfüllt und deuten so auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin. Zur Lösung muss eine Reflexdatei im .hklf4-Format herangezogen werden, die am besten Reflexe enthält, die nur von einem Individuum stammen. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein Strukturmodell, aus dem acht Iod- und zwölf Phosphorlagen entnommen werden können. Aus Fouriersynthesen nach einigen Verfeinerungszyklen können dann die Kupferlagen erhalten werden. Bei der Verfeinerung ohne Berücksichtigung der Verzwilligung ergeben sich eine Vielzahl von gering besetzten Kupferpositionen, die sich bei Verfeinerung der Zwillingsverhältnisse auflösen.

Für jede der verschiedenen Integrationsmöglichkeiten muss die Verfeinerung mit einer Reflexdatei im .hklf5-Format vorgenommen werden unter Berücksichtigung des Zwillingsverhältnisses. In Tabelle 3.4 werden die Ergebnisse der verschiedenen Verfeinerungsmöglichkeiten mit der Verfeinerung ohne Berücksichtigung der Verzwilligung verglichen. Die Verfeinerungen, die keine oder nur eine Verzwilligung berücksichtigen, sind nicht konvergiert. Die Kupfer- und teilweise auch die Phos-

phorpositionen konnten nicht anisotrop verfeinert werden, da die Auslenkungsparameter unsinnige Werte annehmen. Die Verfeinerung unter Berücksichtigung des Vierlings konvergiert sowohl bei Integration der monoklinen Zelle, als auch der Superzelle gut und alle Positionen können anisotrop verfeinert werden. Wie aus Tabelle 3.4 hervorgeht, werden unter Vernachlässigung der Verzwilliung eine Reihe von teilbesetzten Kupferlagen erhalten. Wird eine Verzwilligung nach Matrix M_1 oder M_3 aus Abbildung 3.2 berücksichtigt, so reduziert sich die Anzahl der teilbesetzten Kupferpositionen und die Gütefaktoren verbessern sich. Erst bei Verfeinerung aller vier Individuen konvergiert die Rechnung zu guten Gütefaktoren und die teilbesetzten Kupferpositionen lösen sich auf. Schließlich wird bei der Verfeinerung der Integration mit nur einem Individuum, wie auch der Integration der Superzelle gleichermaßen ein gutes Ergebnis erhalten. Damit sollte das Modell mit vier Individuen, die nach Abbildung 3.2 systematisch verwachsen sind, die Verhältnisse im Kristall gut beschrieben.

Der Befund, dass bei Nichtberücksichtigung der Verzwilligung sich eine große Anzahl an teilbesetzten Kupferpositionen verfeinern lässt, während bei korrekter Beschreibung keine teilbesetzten Positionen mehr verfeinert werden, spricht dafür, dass die Strukturbeschreibung in [65] nur teilweise richtig ist. Die Ergebnisse der Tieftemperaturmessung können zum größten Teil auch für die Raumtemperaturmessung reproduziert werden. Es wird die gleiche Verzwilligung beobachtet und lässt sich auch auf die gleiche Weise verfeinern. Es verbleiben noch etwas erhöhte Restelektronendichten, zu deren Beschreibung elf Kupfersplitpositionen verfeinert werden, deren Besetzung sich zu acht vollbesetzen Atomlagen addiert, damit die Summenformel $(CuI)_8P_{12}$ erfüllt ist, die sich aus der Verfeinerung der Tieftemperaturmessung ergibt. Die Ergebnisse der Verfeinerung der Raum- sowie der Tieftemperaturmessung können Tabelle 3.5 entommen werden. Die Lageparamter und anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A.16 und A.17 im Anhang Seite 7 nachzulesen.

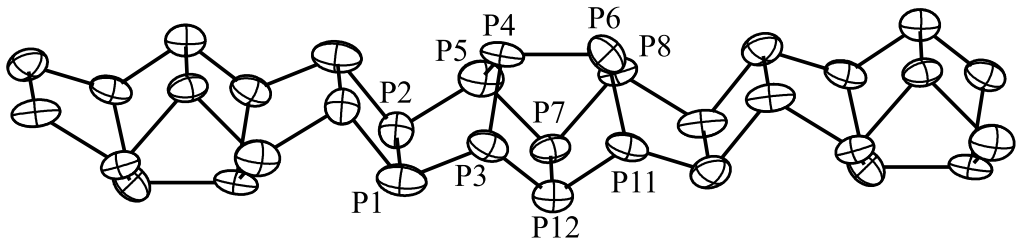


Abbildung 3.4.:
Phosphorstrang in $(CuI)_8P_{12}$. Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

In $(CuI)_8P_{12}$ sind P_{12}-Stränge in einer Kupferiodidmatrix eingebettet. Die Stränge $^1_\infty$(]P4(4)[P8]) sind aus Realgar analog aufgebauten P_8-Käfigen aufgebaut, die sich quadratische P_4-Einheiten verknüpft sind, siehe Abbildung 3.4. Die Stränge ordnen sich in einer pseudotetragonalen Stabpackung parallel zu [101] an, siehe Abbildung 3.5. In erster Koordinationssphäre sind die Phosphorstränge nur von Kupfer umgeben. Entgegen der originalen Strukturbeschreibung aus [65] sind die

Tabelle 3.5.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $(CuI)_8P_{12}$ der Tieftemperaturmessung und der Raumtemperaturmessung.

Verbindung	$(CuI)_8P_{12}$	
Molmasse	1108.73 g /mol	
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	
a	15.359(4) Å[a]	15.340(1) Å
b	13.038(4) Å	13.013(1) Å
c	15.257(4) Å	15.343(1) Å
β	116.31(1) °	116.128(6) °
Volumen, Z	2738(1) Å^3, 4	2749.8(4) Å^3, 4
Absorptionskoeffizient	15.6 mm^{-1}	15.7 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	4.29 g /cm^3	4.58 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS	
Strahlung	MoK$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	130 K
Θ-Bereich	2.15 – 25.02 °	2.15 – 25.03 °
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 18$	$-15 \leq h \leq 18$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-15 \leq k \leq 15$
	$-18 \leq l \leq 18$	$-18 \leq l \leq 15$
Reflexe:(merged)		
integrierte	109990 (20934)	101361 (20837)
Individuum 1 und 3	13777 (2549)	12689 (2541)
Individuum 2 und 4	13782 (2675)	12692 (2660)
überlappende	13726 (2679)	12636 (2663)
überflüssige	68705 (13031)	63344 (12982)
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]	
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.044, 0.193	0.047, 0.181
R_{int}, R_σ	0.0611, 0.0453	0.1037, 0.0557
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]	
Parameter, Restrains	294, 1	256, 0
Goof	0.787	9.14
Zwillingsverhältnisse	0.357(1):0.334(1): 0.154(1):0.155(1)	0.173(1):0.164(1): 0.310(1):0.353(1)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0460, 0.1113	0.0578, 0.1648
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0684, 0.1181	0.0709, 0.1706
Restelektronendichte	2.45, -1.06 e Å^{-3}	2.14, -1.95 e Å^{-3}

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.2

Abstände zwischen den Kupferpositionen sinnvoll und es werden keine besonders kurzen Abstände zwischen Kupferatomen beobachtet. Jedes Kuperatom ist verzerrt tetraedrisch von einem Phosphor und drei Iodatomen koordiniert. Die Iodatome sind in Reihen entlang [101] zwischen den Phosphorsträngen angeordnet. Die Pseudotetragonalität der Phosphor- und Iodteilstruktur wird nur durch die Kupferatome durchbrochen. Dieser Umstand dürfte letztlich auch für die Verzwilligung verantwortlich sein. Impedanzspektroskopische Untersuchungen belegen, dass die Kuperatome besonders bei höheren Temperaturen sehr mobil sind. Da die Ausordnung bei Raumtemperatur offenbar nicht vollständig ist, wird teilweise Fehlordnung beobachtet.

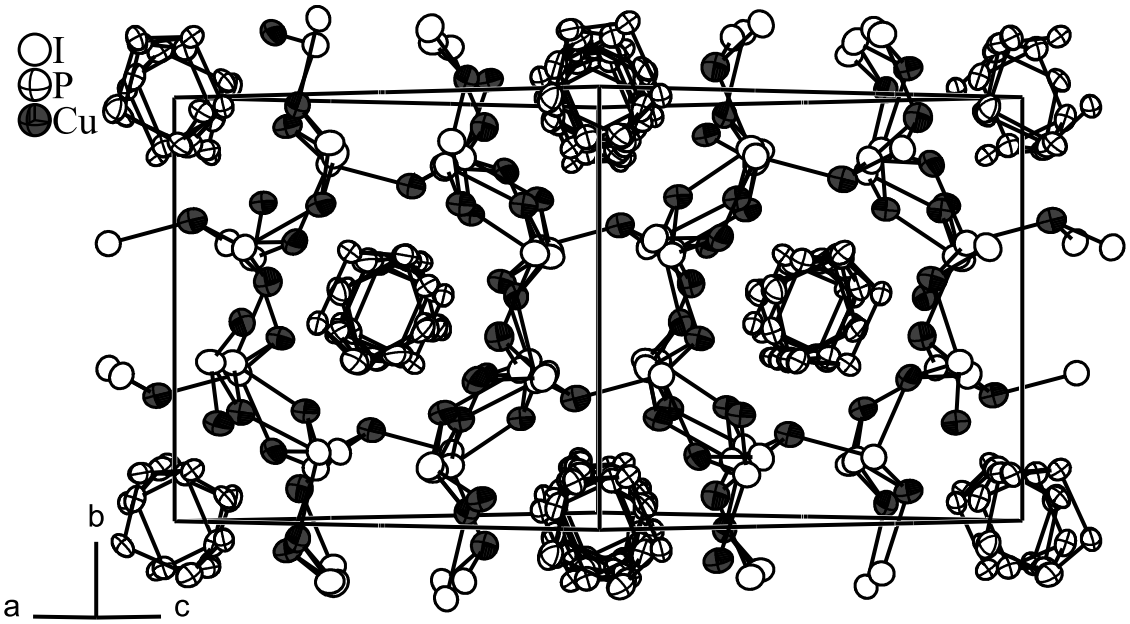


Abbildung 3.5.: Strukturausschnitt aus $(CuI)_8P_{12}$.

3.3. Neubestimmung der Struktur von $(CuI)_3P_{12}$

3.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Nachdem die interessanten ionenleitenden Eigenschaften von $(CuI)_8P_{12}$ aufgeklärt wurden, sollte das pseudobinäre System CuI – P näher untersucht werden. So wurden die Verbindungen $(CuI)_2CuP_{15}$, $(CuI)_3P_{12}$ und $(CuI)_2P_{14}$ gefunden [69, 64, 63]. Zur Darstellung von $(CuI)_3P_{12}$ wird Kupferiodid mit Phosphor im Verhältnis 1 : 4 bei 500 °C eine Woche getempert. Auf diese Weise werden phasenreine Proben von schwarzem $(CuI)_3P_{12}$ erhalten. Die nadelförmigen Kristalle sind stets stark verwachsen. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle werden durch Tempern mit etwas PI_3 als Transportmittel erhalten.

3.3.2. Einkristallstrukturanalyse

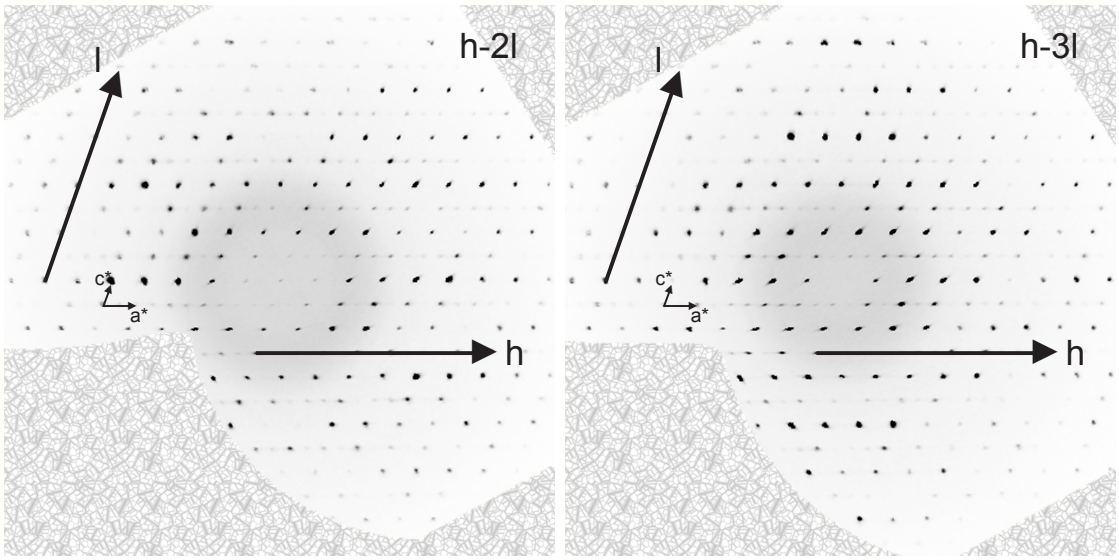
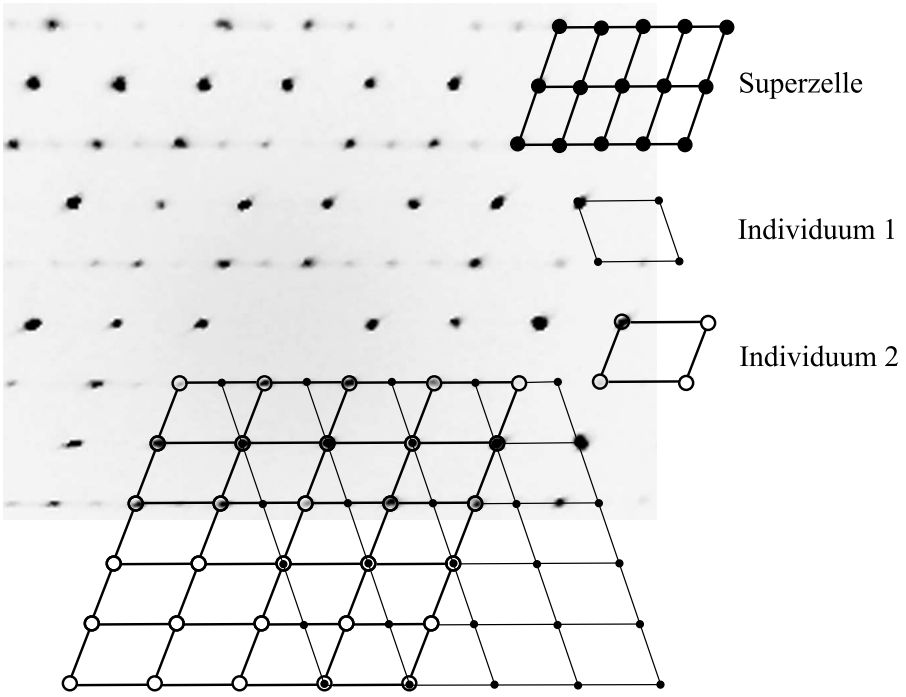


Abbildung 3.6.: Rekonstruierte reziproke Schichten der Messung von $(CuI)_3P_{12}$.

Wegen dem aktuellen Interesse an $(CuI)_3P_{12}$ und der neuen Behandlung von Zwillingen wurde die Struktur neu bestimmt. In Abbildung 3.6 sind rekonstruierte Schichten des reziproken Raumes gezeigt, die belegen, dass der Kristall partiell meroedrisch verwachsen ist. Eine Reihe von Messungen ergeben, dass die Verzwilligung systematisch ist und keine Kristalle gefunden werden können, die nicht verzwilligt sind. Die Art der Verzwilligung wurde bereits in [64] richtig erkannt und die Struktur gelöst. Hier soll eine weitere Integrationsmethode vorgestellt werden, die bessere Verfeinerungsergebnisse liefert. In Abbildung 3.7 sind die Zellen der beiden einzelnen Individuen eingezeichnet, die zum beobachteten Beugungsbild führen. Die übliche Integrationsmethode geht von einem Individuum aus. Die überlappenden Reflexe müssen anschließend anhand der Zwillingsmatrix ermittelt, umindiziert und doppelt in der Reflexdatei aufgeführt werden. Die hier vorgestellte Methode geht

von einer Superzelle aus, die alle Reflexe im reziproken Raum beschreibt. Nach der Integration werden die Reflexe in die beiden Individuen umindiziert und die überlappenden Reflexe werden doppelt aufgeführt. Damit ist es möglich, alle Reflexe in einer Reflexdatei zu erhalten.



$$\text{Zwillingsmatrix} : m \perp a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -0.5 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_1 = \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad M_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -0.5 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Abbildung 3.7.:
Verzwilligung in $(CuI)_3P_{12}$. Eingezeichnet sind die simulierten reziproken Zellen der beiden Individuen sowie die Superzelle, die zur Integration beider Individuen genutzt werden kann. Die Matrizen M_1 und M_2 geben die Transformation von der Superzelle in die beiden Individuen an.

Zur weiteren Analyse wird zunächst die Raumgruppe bestimmt. Die Auslöschungen für die $2_1 \parallel b$ ist eindeutig erfüllt, während die Auslöschungen für $c \perp b$ durchbrochen sind. Auch das $|E^2 - 1|$-Kriterium von 0.778 deutet auf die azentrische Raumgruppe $P2_1$ hin, die für $(CuI)_3P_{12}$ publiziert wurde. Zur Lösung wird ein Datensatz verwendet, der nur Reflexe von einem Individuum enthält. Mit Direkten Methoden wird ein Strukturmodell erhalten, dem sechs Iod- und 24 Phosphorlagen entnommen werden können. Die große Anzahl an teilbesetzten Kupferpositionen,

die sich aus der Fouriersynthese ergeben, lösen sich bei Berücksichtigung der Verzwilligung schnell in sechs vollbesetzte Lagen auf. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern ergibt im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie in [64]. Da $P2_1$ eine azentrische Raumgruppe ist, muss bei der Verfeinerung die Inversionsverzwilligung beachtet werden. Bei partiell meroedrisch verzwilligten Kristallen muss dazu in der Reflexdatei im .hklf5-Format jeder Reflex verdoppelt und die *hkl*-Indizes invertiert werden. Aus den überlappenden Reflexen entstehen auf diese Weise vier Reflexe, aus den nicht überlappenden Reflexe zwei Reflexe. In Tabelle 3.6 werden die verschiedenen Verfeinerungsergebnisse verglichen. Die Unterschiede der Verfeinerung sind nicht besonders groß und drücken sich nur in wenigen Standardabweichungen aus. Augenscheinlich am auffälligsten ist der deutlich geringere Fehler in den Zwillingsverhältnissen. Der Flackparamter von 0.05(1) und die geringen Zwillingsanteile bei der Verfeinerung des Inversionszwillings belegen, dass dieser Kristall keinen Inversionszwillingsanteil hat. Der weiteren Diskussion wird daher das Modell zugrunde gelegt, das aus der Verfeinerung eines Zwillings aus der Superzelle erhalten wird. Die Ergebnisse der Verfeinerung werden in Tabelle 3.7 mit den publizierten Daten verglichen. Die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A.18 und A.19 aufgelistet.

Tabelle 3.6.:
Vergleich der Verfeinerungsergebnisse von $(CuI)_3P_{12}$ bei Berücksichtigung verschiedener Verzwilligungen.

Verzwilligung	keine	Zwilling	Vierling	Superzelle
Θ-Bereich	2.23 – 27.56 °	2.23 – 27.56 °	2.23 – 27.56 °	2.23 – 27.56 °
Reflexe (merged):				
integriert	13733 (7306)	13733 (7306)	13733 (7306)	27479 (14609)
Individuum 1, 3		6865 (3647)	6865 (3647)	6867 (3649)
Individuum 2, 4		0	0	6862 (3643)
überlappende		6868 (3659)	6868 (3659)	6868 (3659)
überflüssige	0	0	0	6882 (3658)
R, wR ($I > 3\sigma_I$)	0.0600, 0.1669	0.0277, 0.0693	0.0277, 0.0692	0.0335, 0.0776
R, wR (alle)	0.0619, 0.1682	0.0299, 0.0701	0.0299, 0.0700	0.0437, 0.0812
Parameter	326	326	328	328
Goof (alle)	1.308	0.987	0.985	0.905
Flack	0.07(2)	0.36(13)	0.000(14)	0.028(13)
Zwillinsanteile		0.837(1):0.163(1)	0.82(1):0.13(1): 0.02(1):0.03(1)	0.880(1):0.076(6): 0.002(1):0.042(6)
Restelektronend.	3.48, -2.68 eÅ^3	1.88, -0.90 eÅ^3	1.88, -0.90 eÅ^3	2.48, -1.23 eÅ^3
Kupferpositionen	11 x teilbesetzt	6 x teilbesetzt	6 x vollbesetzt	6 x vollbesetzt

In der Struktur von $(CuI)_3P_{12}$ liegen zwei symmetrieunabhängige, jedoch topologisch äquivalente, chirale Phosphorpolymere P_{12} vor, die sich lediglich durch ihre Umgebung unterscheiden. Die Stränge bestehen aus P_{10}-Käfigen, die über P_2-Hanteln verknüpft sind, siehe Abbildung 3.8. Jeder Phosphorstrang ist nur von Kupferatomen umgeben, die Kupferatome sind je von einem Phosphor und drei

Tabelle 3.7.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $(CuI)_3P_{12}$ entnommen aus [64] in die Standardaufstellung gebracht durch Vertauschen von a und c und einer Messung.

Verbindung	$(CuI)_3P_{12}$	
Molmasse	3771.8 g /mol	
Kristallfarbe	schwarz	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)	
a	9.651(3) Å[a]	9.645(2) Å
b	13.857(3) Å	13.848(2) Å
c	12.846(4) Å	12.848(2) Å
β	109.43(2) °	109.35(2) °
Volumen, Z	1620(1) Å^3, 4	1618.8(4) Å^3, 4
Absorptionskoeffizient		10.8 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	3.86 g /cm^3	3.87 g /cm^3
Diffraktometer	Syntex P21	STOE IPDS I
Strahlung	MoK$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	293 K
Θ-Bereich	1.5 – 27 °	2.23 – 27.62 °
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$
	$-17 \leq k \leq 0$	$-18 \leq k \leq 18$
	$-16 \leq l \leq 0$	$-15 \leq l \leq 16$
Reflexe (merged)	(5678)	27479 (14609)
Individuum 1		6867 (3649)
Individuum 2		6862 (3643)
überlappende		6862 (3659)
überflüssige		6882 (3658)
Absorptionskorrektur	empirisch	numerisch, *X-RED* [230]
		X-SHAPE [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.138, 0.305	
R_{int}, R_σ		0.0691, 0.0598
Strukturlösung	*NRCVAX*	*SHELX*97 [237]
Strukturverfeinerung	*SHELX*93	*SHELX*97 [237]
Parameter	372	326
Goof		0.907
Flack		0.053(12)
Zwillingsverhältnisse		0.882(1):0.118(1)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0348, 0.0945	0.0336, 0.0779
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0364, 0.0971	0.0439, 0.0815
Restelektronendichte	2.044, −1.462 eÅ^{-3}	2.42, −1.27 eÅ^{-3}

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.4

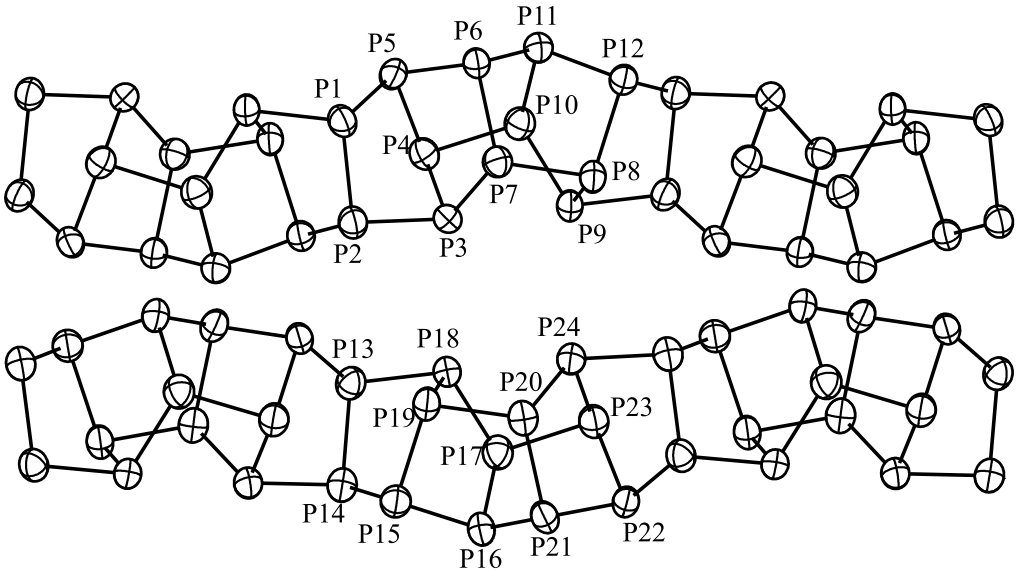


Abbildung 3.8.:
Phosphorstränge in $(CuI)_3P_{12}$. Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Iodatomen umgeben. Die Stränge ordnen sich entlang [010] an. Abwechselnd ordnen sich die beiden Stränge in Schichten in (110) an. Zwischen den Schichten liegt das Kupferiodid, das die Schichten miteinander verbindet, siehe Abbildung 3.9. Die weitere Strukturbeschreibung kann [64] entnommen werden.

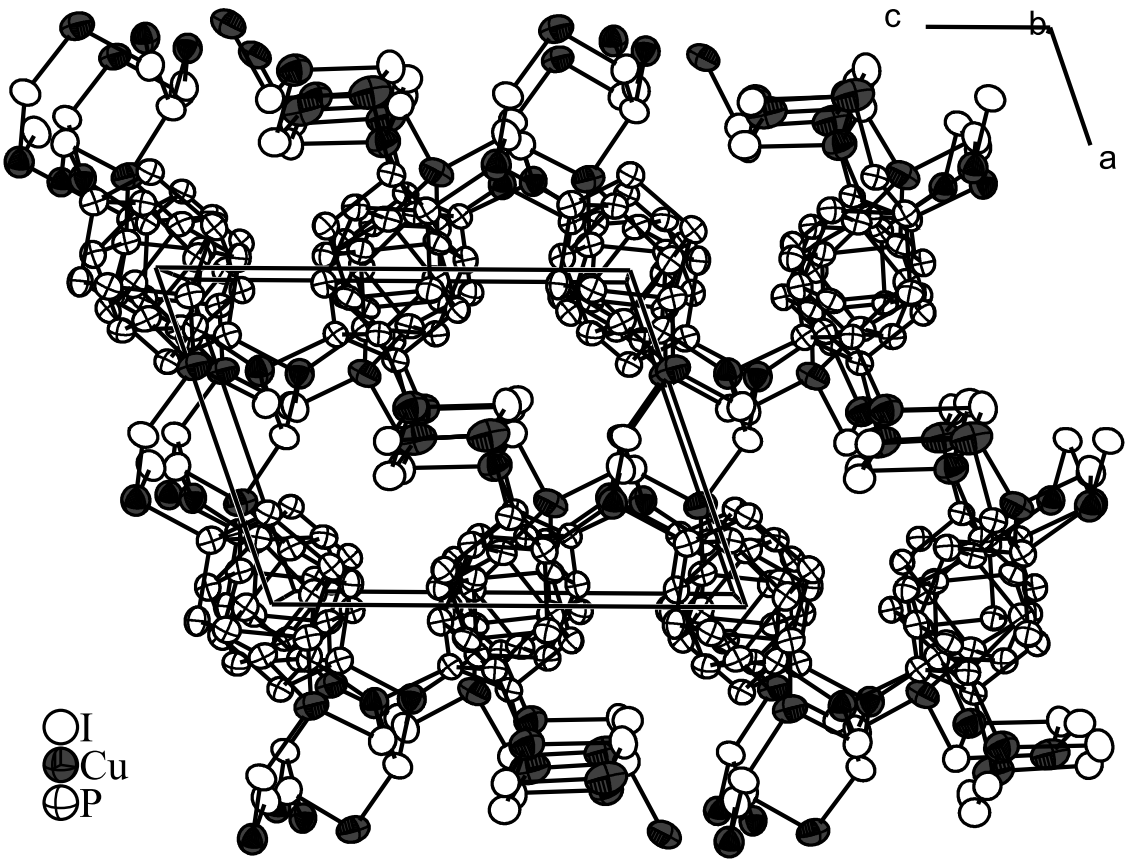


Abbildung 3.9.:
Strukturausschnitt aus $(CuI)_3P_{12}$. Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

3.4. $(CuI)_5P_{16}S$

3.4.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Über eine Verbindung mit der Zusammensetzung $(CuI)_5P_{16}S$ wurde bereits in [66] berichtet. Die Synthese erfolgt, wie dort beschrieben, aus Kupferiodid, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 5 : 16 : 1 bei 450 °C. Die schwarzen Proben sind gut kristallin und homogen. Die Kristalle sind meist nadelförmig und stark verwachsen. Bei Berührung brechen die Kristalle zu faserigen Büscheln auf. Es ist ausgesprochen schwierig, einen gut streuenden und nicht verwachsenen Kristall zu finden. $(CuI)_5P_{16}S$ ist an Luft lange beständig und zersetzt sich nur sehr langsam an feuchter Luft. Die Präparation und Messung wurde an Luft durchgeführt.

3.4.2. Einkristallstrukturanalyse

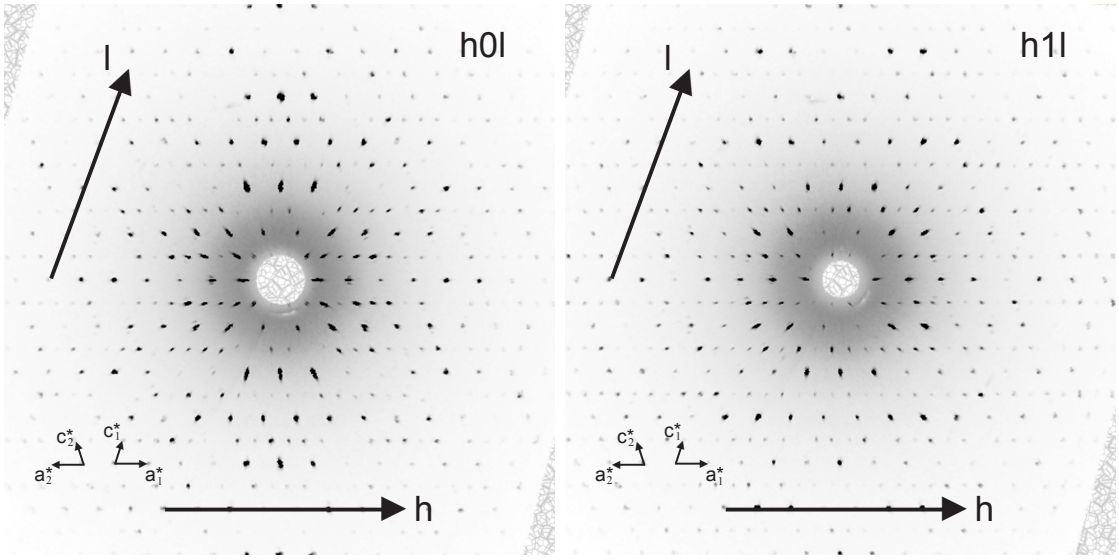


Abbildung 3.10.:
Rekonstruierte Schichten der Messung von $(CuI)_5P_{16}S$. Eingezeichnet sind die Basisvektoren der reziproken Zellen beider Zwillingsindividuen.

Ein Strukturvorschlag für $(CuI)_5P_{16}S$ wurde erstmals von Freudenthaler [66] gegeben. Die Ergebnisse der Verfeinerung konnten aber an den neu vermessenen Kristallen nicht reproduziert werden. Die Schichten in Abbildung 3.10 zeigen deutlich die partiell meroedrische Verzwilligung, die äquivalent zu der für $(CuI)_3P_{12}$ in Kapitel 3.3 berichteten ist. Die Analyse der Auslöschungsbedingen zeigt eindeutig, dass diese für $2_1 \parallel b$ erfüllt sind, während die für $c \perp b$ durchbrochen sind. Daher wird die Lösung und Verfeinerung in der Raumgruppe $P2_1$ vorgenommen. In [66] wird die Struktur in $P2_1/c$ beschrieben. Das dort angegebene Strukturmodell kann nicht reproduziert werden, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Verbindung polymorph ist. Zur Integration wurden die gleichen Verfahren angewendet, wie sie für $(CuI)_3P_{12}$ beschrieben wurden. Die Lösung in $P2_1$ mit direkten

Methoden liefert ein sehr umfangreiches Modell, aus dem zehn Iod-, 32 Phosphor- und zwei Schwefellagen entnommen werden können. Die Kupferlagen werden aus Fouriersynthesen nach einigen Verfeinerungszyklen erhalten. Ohne Verfeinerung eines Zwillingsanteils werden mehr als 20 Kupferpositionen erhalten, die nur teilbesetzt sind. Unter Verfeinerung mit der Reflexdatei im .hklf5 Format lösen sich die teilbesetzten Kupferlagen auf. Lediglich die Lagen Cu9, Cu10 und Cu11 bleiben teilbesetzt und werden so verfeinert, dass sie zusammen zwei volle Kupferatomen entsprechen, damit die Summenformel $(CuI)_5P_{16}S$ erfüllt ist. In Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse für verschiedene Verfeinerungsmethoden aufgelistet. Unter Verfeinerung eines Zwillings mit den Reflexen von einem Individuum sind die Gütefaktoren gut und die Splitpositionen haben sich aufgelöst. Da der Flackparamter von 0.46(2) eindeutig auf einen Inversionszwilling hinweist muss die Inversion als zusätzliches Zwillingselement verfeinert werden. Die Gütefaktoren sinken dabei deutlich. Diese Ergebnisse werden in Tabelle 3.8 mit denen für die Verfeinerung mit allen Reflexen von beiden Individuen verglichen. Unter Annahme eines Zwillings ergeben sich vergleichbare Werte wie bei Berücksichtigung nur eines Individuums. Schließlich wird auch die Inversion als zusätzliches Zwillingselement eingefügt und die Verfeinerung konvergiert zu vergleichbaren, wenn auch etwas schlechteren Gütefaktoren. Da bei der Verfeinerung aus der Superzelle alle Reflexe berücksichtigt werden wird dieses Verfeinerung als zuverlässigere angesehen und der weiteren Diskussion zu Grunde gelegt. In Tabelle 3.9 sind die Verfeinerungsergebnisse aufgelistet, die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen A.20 und A.21 im Anhang auf Seite 14.

Tabelle 3.8.:
Vergleich der Verfeinerungsergebnisse von $(CuI)_5P_{16}S$ bei Berücksichtigung verschiedener Verzwilligungen. S-Zwilling und S-Vierling stehen für die Verfeinerung mit einem Datensatz der durch Integration mit der Superzelle erhalten wurde.

Verzwilligung	Zwilling	Vierling	S-Zwilling	S-Vierling
Θ-Bereich	1.89 – 26.69 °	1.89 – 26.69 °	1.89 – 26.69 °	1.89 – 26.69 °
Reflexe (merged):				
integriert	21041 (10502)	21041 (10502)	61723 (21041)	61723 (21041)
Individuum 1, 3	10515 (5243)	10515 (5243)	15363 (5246)	15363 (5246)
Individuum 2, 4	0	0	15387 (5241)	15387 (5241)
überlappende	10526 (5259)	10526 (5259)	15493 (5285)	15493 (5285)
überflüssige	0	0	15480 (5269)	15480 (5269)
R, wR ($I > 3\sigma_I$)	0.0324, 0.0725	0.0305, 0.0672	0.0352, 0.0817	0.0336, 0.0775
R, wR (alle)	0.0399, 0.0741	0.0379, 0.0686	0.0424, 0.0842	0.0407, 0.0797
Parameter	500	502	500	502
Goof (alle)	0.920	0.915	0.938	0.932
Flack	0.46(2)	0.00(4)	0.39(1)	0.00(3)
Zwillinsanteile	0.760(1):0.240(1)	0.53(1):0.19(1) 0.23(1):0.05(1)	0.759(1):0.241(1)	0.530(8):0.199(8): 0.228(8):0.043(8)
Restelektronend.	3.58, -2.67 eÅ^3	3.58, -1.71 eÅ^3	3.85, -1.62 eÅ^3	3.84, -1.64 eÅ^3

Tabelle 3.9.: Kristallographische Daten und Messparameter für $(CuI)_5P_{16}S$.

Verbindung	$(CuI)_5P_{16}S$
Molmasse	1479.78 g /mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
a	9.801(5) Å[a]
b	20.395(7) Å
c	13.509(7) Å
β	109.62(3) °
Volumen, Z	3.864 Å^3, 4
Absorptionskoeffizient	11.26 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	3.86 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	293 K
Θ-Bereich	1.89 – 26.69 °
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 12$
	$-25 \leq k \leq 25$
	$-16 \leq l \leq 16$
Reflexe (merged)	
integrierte	61723 (21041)
Individuum 1 und 3	15363 (5246)
Individuum 2 und 4	15387 (5241)
überlappende	15493 (5285)
überflüssige	15480 (5269)
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.162, 0.247
R_{int}, R_σ	0.0309, 0.0317
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
Parameter, Restrains	502, 2
Goof	0.932
Flack	0.00(1)
Zwillingsverhältnisse	0.530(8):0.199(8):0.228(8):0.043(8)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0336, 0.0775
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0407, 0.0797
Restelektronendichte	3.843, −1.639 eÅ^{-3}

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.6

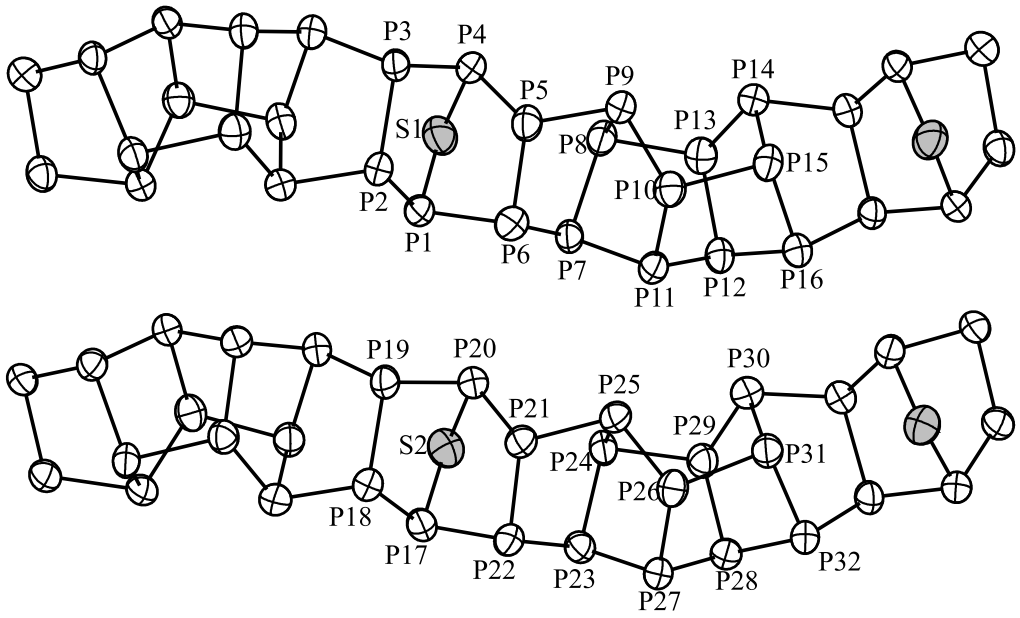


Abbildung 3.11.:
Phosphorstränge in $(CuI)_5P_{16}S$. Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die hier vorgestellte Verbindung $(CuI)_5P_{16}S$ ist isomorph zu der in [66] vorgestellten. Wie in der vorher beschriebenen Struktur von $(CuI)_3P_{12}$ handelt es sich um ein Addukt einer Kupferiodid mit neutralen, in diesem Fall schwefelhaltigen Phosphorpolymeren. Nach der Notation nach Häser ist das Polymer $P_{16}S$ als $^1_\infty$(]P2[P2S]P2[P10]) zu beschreiben, siehe Abbildung 3.11. Der P_{10}-Käfig ist isotyp zu dem im P_{12}-Strang in $(CuI)_3P_{12}$. Die norbornananaloge Einheit P_6S ist aus dem freien Polymer $P_{14}Se$ bekannt [122]. Die Verknüpfung dieser beiden Baueinheiten ist in isolierter Form bisher nicht bekannt. Der Strang ist schraubenartig gewunden und damit chiral. In Abbildung 3.13 sind Ausschnitte aus den Strukturen der beiden Polymorphen von $(CuI)_5P_{16}S$ abgebildet. Die Symmetrie des in [66] beschriebene Polymorphs beinhaltet ein Inversionszentrum. In der Struktur sind beide enantiomeren Stränge nebeneineander. In Abbildung 3.13 (b) sind drei Stränge in einer Ebene (011) gezeigt. Der erste Strang wird durch eine Inversion auf den zweiten und der zweite durch eine weitere Inversion auf den dritten abgebildet. In Abbildung 3.13 (a) sind drei Stränge aus $(CuI)_5P_{16}S$ in (110) gezeichnet. Hier werden die Stränge nicht durch eine Inversion aufeinander abgebildet. Die Stränge sind um etwa 13 ° gegeneinander gekippt, haben aber den gleichen Drehsinn. Damit ist die gesamte Struktur chiral. Als Konsequenz finden sich im Strukturmodell zwei unabhängige Stränge, die aber gleiche Konformation haben, siehe Abbildung 3.11. Die systematische Verzwilligung überführt durch eine Spiegelung $\perp a$ ein Enantiotrop ins entsprechende über, so dass ein systematisch verzwilligter Kristall nicht mehr chiral ist. Offensichtlich kommt es noch zusätzlich zur Bildung von Inversionszwillingen, die bei der Verfeinerung berücksichtigt werden müssen.

Wie in $(CuI)_3P_{12}$ ordnen sich die Stränge entlang [010] in Schichten in (011)

an, siehe Abbildung 3.12. Die Schichten werden durch Kupferiodid von einander getrennt. Die Topologie der Kupferiodidschichten ist für beide Polymorphe von $(CuI)_5P_{16}S$ gleich. Allein die Ordnung der Kupferatome unterscheidet sich. Die Phosphoratome werden allein von Kupferatomen koordiniert. Jedes Kupferatom ist verzerrt tetraedrisch von Iod- und Phosphoratomen koordiniert. Es ist anzunehmen, dass die verschiedenen Polymorphe ähnlich häufig gebildet werden. Aufgrund des schichtartigen Aufbaus ist es auch nicht auszuschließen, dass es zu verschiedenen Stapelvarianten der beiden polymorphen Anordnungen der Stränge kommt. Dies würde die großen Probleme bei der Einkristallpräparation erklären. Das gemessene Pulverdiffraktogramm in Abbildung A.5 stammt vermutlich von einem Gemisch der verschiedenen Polymorphe und stimmt deshalb nicht mit dem für diese Struktur berechneten überein.

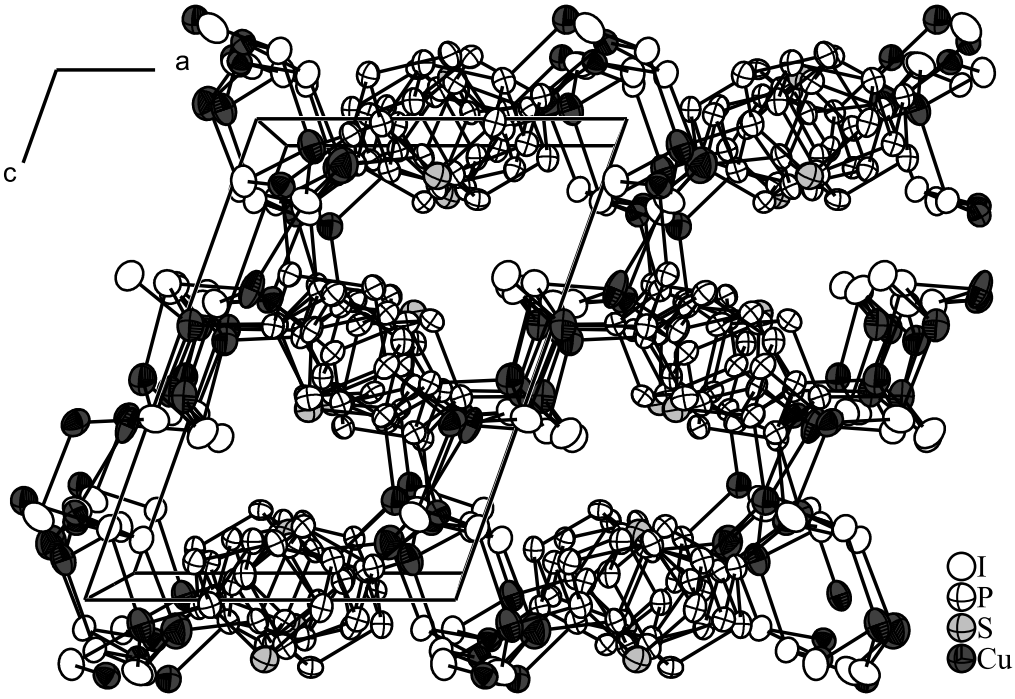
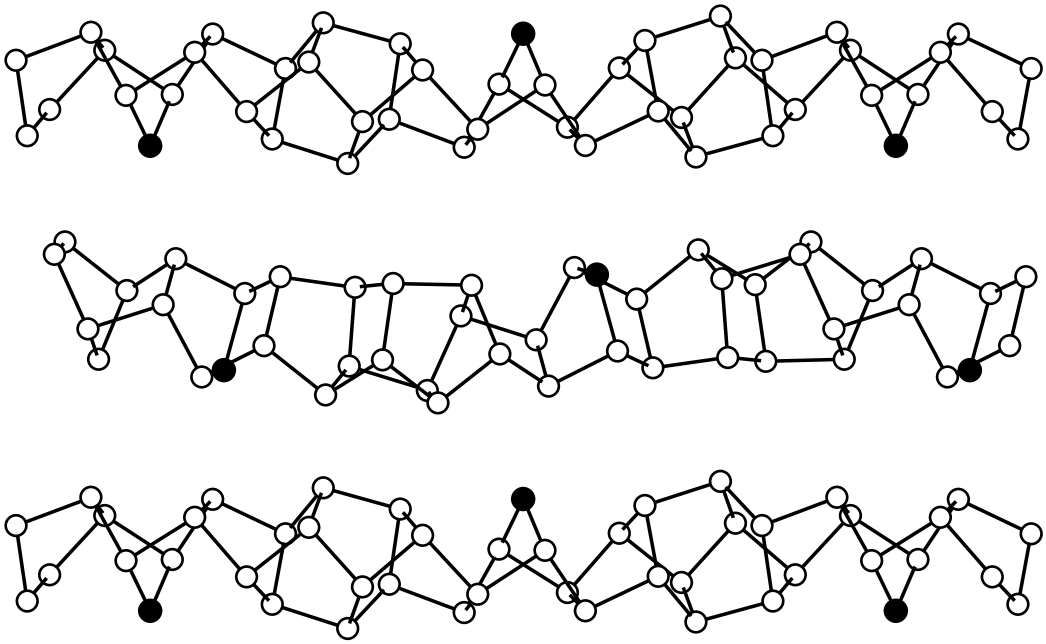
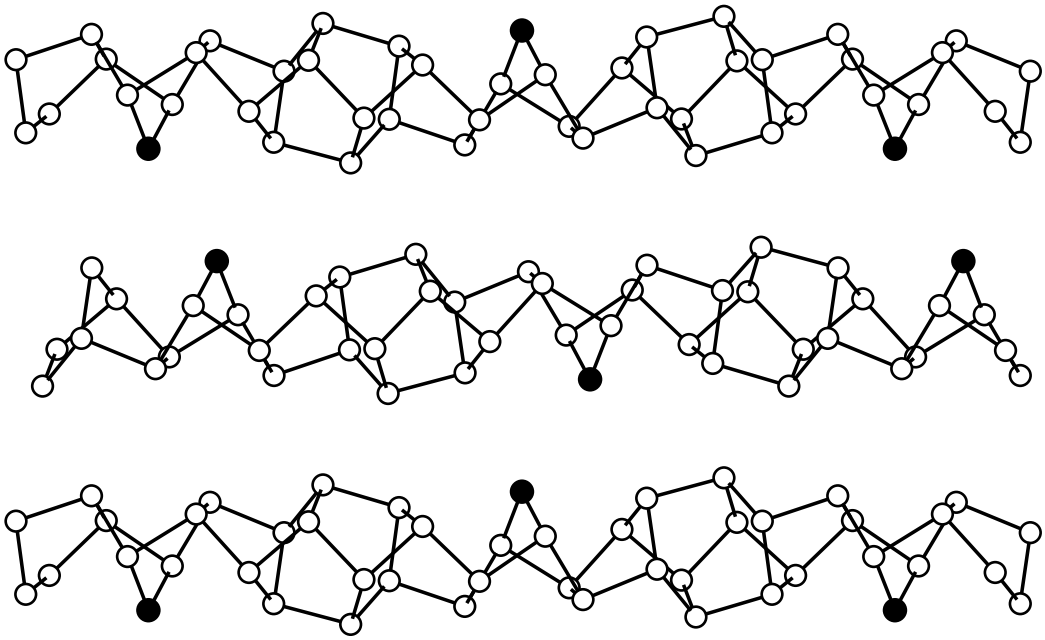


Abbildung 3.12.:
Strukturausschnitt aus $(CuI)_5P_{16}S$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.



(a)



(b)

Abbildung 3.13.:
Topologischer Vergleich $(CuI)_5P_{16}S$ (a) mit der in [66] berichteten Struktur (b). Phosphoratome sind als Kreise, Schwefelatome als schwarze Kugeln gezeichnet. Blick entlang [100], die Kupfer- und Iodatome sind zur Vereinfachung ausgeblendet.

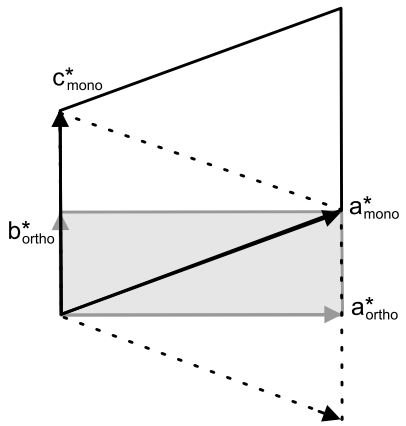
3.5. $(CuI)_5P_{16}Se$

3.5.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Über eine Verbindung mit der Zusammensetzung $(CuI)_5P_{16}Se$ wurde bereits in [66] berichtet, die Struktur konnte aber nicht gelöst werden. Die Synthese erfolgt, wie dort beschrieben, aus Kupferiodid, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 5 : 16 : 1 bei 480 °C. Die schwarzen Proben sind gut kristallin und homogen. Die Kristalle sind meist nadelförmig und stark verwachsen. Es ist ausgesprochen schwierig einen gut streuenden und nicht verwachsenen Kristall zu finden. $(CuI)_5P_{16}Se$ ist an Luft lange beständig und zersetzt sich nur sehr langsam unter feuchter Luft. Die Präparation und Messung wurde an Luft durchgeführt.

3.5.2. Einkristallstrukturanalyse

Bereits in [66] wird über eine Verbindung mit der Zusammensetzung $(CuI)_5P_{16}Se$ berichtet. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Struktur bestimmt werden. Obwohl die Kristalle äußerlich sehr gut ausgebildet sind, zeigen diese im Beugungsbild starke Verwachsungen. Aufällig ist, dass die Beugungsbilder nicht bei allen Kristallen gleich sind. Oft sind Reflexe zu diffusen Streifen ausgezogen. Ein sehr kleiner, aber augenscheinlich unverwachsener Kristall konnte schließlich für die Einkristallstrukturanalyse präpariert werden. In Abbildung 3.14 sind einige rekonstruierte Schichten des Beugungsbildes abgebildet. Deutlich sind ungewöhnliche Auslöschungen zu beobachten. Die Metrik der Zelle entspricht einer Verdopplung der Zelle von $(CuI)_5P_{16}S$. Auf den ersten Blick scheinen die Beugungsbilder dieser beiden Verbindungen gleich zu sein und damit liegt die Vermutung nahe, dass auch die partiell meroedrische Verzwilligung in $(CuI)_5P_{16}Se$ zu sehen sein sollte. Die genaue Analyse ergibt aber, dass es sich um eine Überstruktur handeln muss, da gegenüber dem Beugungsbild von $(CuI)_5P_{16}S$ noch zusätzliche Reflexe zu beobachten sind.



Das Beugungsbild kann mit einer orthorhombisch C-zentrierten Zelle indiziert werden. Diese Pseudosymmetrie findet sich aber nicht in der tatsächlichen Struktur. Daher müssen die Reflexe mit einer monoklinen Zelle mit doppeltem Volumen im Vergleich zu $(CuI)_5P_{16}S$ indiziert werden. Diese Pseudosymmetrie deutet auf meroedrische Verzwilligung hin. In nebenstehender Abbildung ist die Pseudosymmetrie im reziproken Raum dargestellt. Die orthorhombisch C-zentrierte Zelle ist grau hinterlegt, Blick entlang [001] in der orthorhombischen Aufstellung. Diese kann zu zwei verschiedenen monoklinen Zellen nach $a+b$, $2b$, c, bzw $a-b$, $2b$, $-c$ umgestellt werden, wovon die eine in schwarz, die andere gestrichelt gezeichnet ist. Die beiden monklinen Zellen entsprechen den Zwillingsindividuen im reziproken Raum. Zur Bestimmung der Raumgruppe werden die Auslöschungen eines Individuums unter-

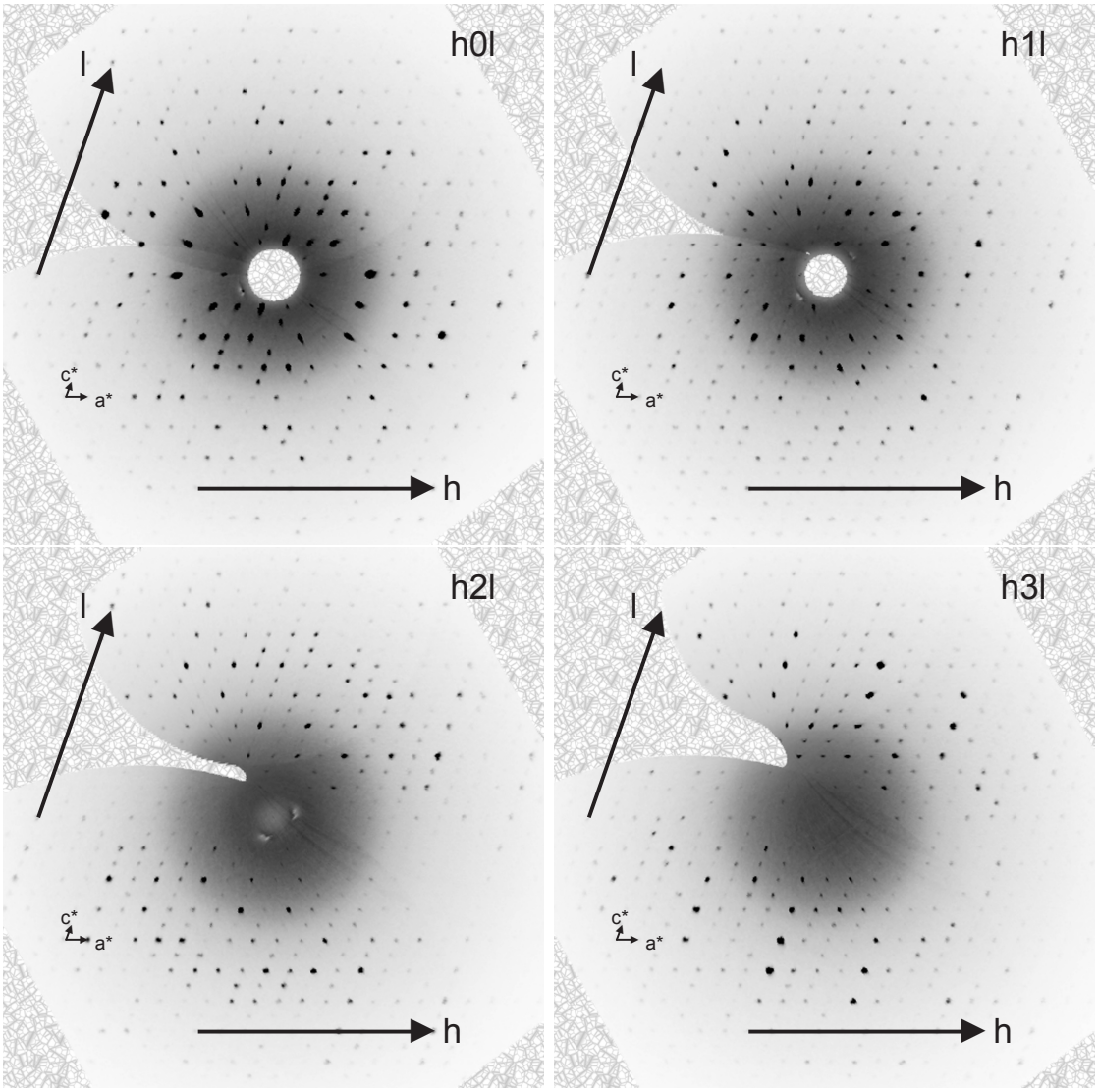


Abbildung 3.14.: Rekonstruierte Schichten der Messung von $(CuI)_5P_{16}Se$.

sucht. Die Auslöschungsbedingungen für $2_1 \parallel b$ und $c \perp b$ sind erfüllt, was auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hinweist. Die Lösung mit Direkten Methoden ist außerordentlich schwierig und ergibt nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse. Schließlich kann eine Lösung gefunden werden, der 10 Iod-, zwei Selen- und 32 Phosphorlagen entnommen werden können. Nach einigen Verfeinerungsschritten können aus der Fouriersynthese eine Reihe von Kupferlagen erhalten werden, die aber nicht vollständig besetzt sind. Wegen der pseudoorthorhombischen Metrik muss Verzwilligung in Betracht gezogen werden. Als Zwillingselemente in der monoklinen Aufstellung können beim Symmetrieabbau von der vorgetäuschten Laueklasse $2/m\,2/m\,2/m$ nach $2/m$ die folgenden Symmetrieelemente zur Verfeinerung herangezogen werden.

Die Richtung [0.5 0 1] für die Zwillingselemente ergibt sich aus der Umstellung der monoklinen Zelle aus der orthorhombischen: a, c, $\frac{1}{2}(-a+b)$. Durch die Zwillingsverfeinerung wird ein Teil der Kupfersplitpositionen aufgelöst, es verbleiben aber

$$2 \parallel a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad m \perp a = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$2 \parallel [0.5\,0\,1] = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad m \parallel [0.5\,0\,1] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

insgesamt 19 Kupferpositionen, von denen nur vier vollbesetzt sind. Die Besetzung der übrigen wird so verfeinert, dass die Summe die Zusammensetzung $(CuI)_5P_{16}Se$ ergibt. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergiert zu vernünftigen Gütefaktoren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.10 aufgelistet, die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A.22 und A.23 im Anhang auf Seite 17 entnommen werden. Um die Splitpositionen abzubauen, wurde versucht, die Symmetrie abzubauen. Dazu wurde zunächst in der Raumgruppe $P2_1$ unter Berücksichtigung eines Vierlings verfeinert. Die Verfeinerung ist dabei ausgesprochen unstabil, es werden fast 1200 Parameter verfeinert. Doch auch bei isotroper Verfeinerung ist keine Auflösung der Splitpositionen zu erkennen. Das selbe gilt für die Verfeinerung in Pc ebenfalls unter Berücksichtigung eines Vierlings. Daher muss das oben vorgestellte Modell in $P2_1/c$ als richtig angenommen werden.

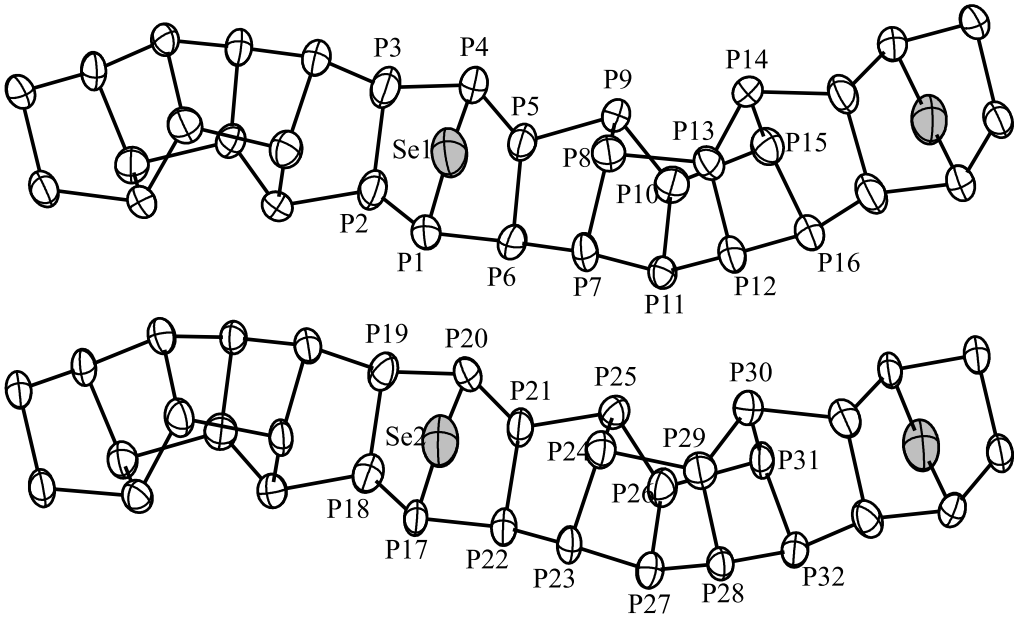


Abbildung 3.15.:
Phosphorstränge in $(CuI)_5P_{16}Se$. Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Struktur von $(CuI)_5P_{16}Se$ ist im topologisch isotyp zu $(CuI)_5P_{16}S$. Wie Abbildung 3.11 zeigt, sind die $P_{16}Se$-Stränge isotyp zu den $P_{16}S$-Strängen. Durch die Verdopplung der *a*-Achse verdoppelt sich das Zellvolumen. Durch die zentrosymmetrische Raumgruppe befinden sich wegen dem zusätzlichen Inversionszentrum aber trotzdem nur zwei unabhängige Stränge in einer Elementarzelle. In Abbildung 3.17 wird die Anordnung der Stränge in $(CuI)_5P_{16}Se$ (b) mit $(CuI)_5P_{16}S$ (a) verglichen. In einer Schicht ordnen sich die Stränge wie in der azentrischen Struktur $(CuI)_5P_{16}S$ an. Durch die Verdopplung der Zelle wird eine zweite enantiotrope Schicht von Strängen erzeugt. Damit ist diese Überstruktur als Ordnungvariante der verzwillingten Struktur von $(CuI)_5P_{16}S$ zu interpretieren. Unglücklicherweise geht die zunehmende Ordnung der Stränge mit einer geringeren Ausordnung der Kupferatome einher. Möglicherweise könnten temperaturabhängige Messungen zeigen, dass die Kupferatome bei tieferer Temperatur ausordnen. Möglicherweise ist die orthorhombische Pseudosymmetrie ein Hinweis auf eine höhersymmetrische Hochtemperaturphase mit vollständig ungeordneten Kupferatomen, die sich beim Abkühlen in verschiedene Domänen ausordnen. Zusätzlich ist es denkbar, dass es wie bei $(CuI)_5P_{16}S$ verschiedene Polymorphe gibt. Dies könnte die großen Probleme bei der Einkristallpräparation erklären.

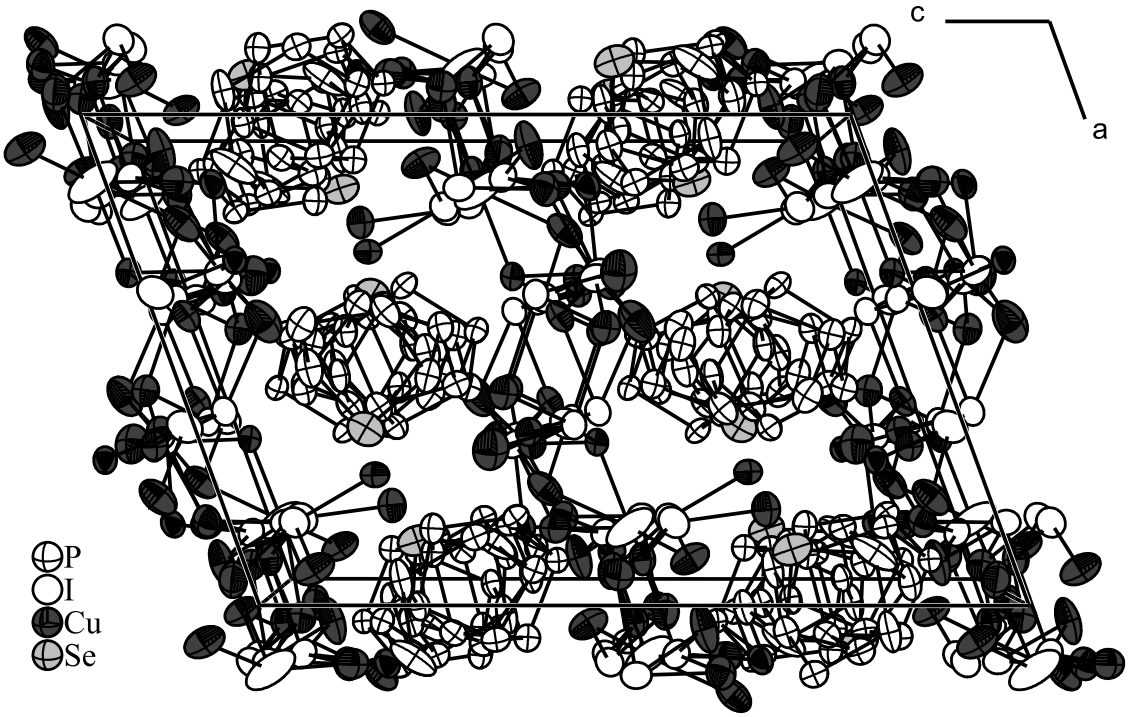
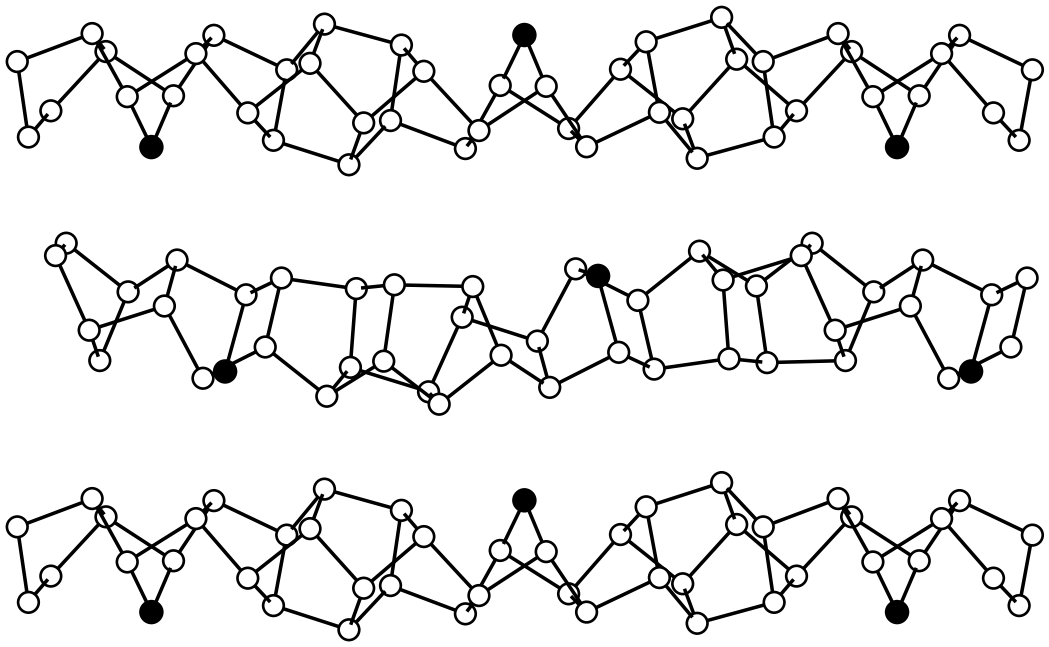
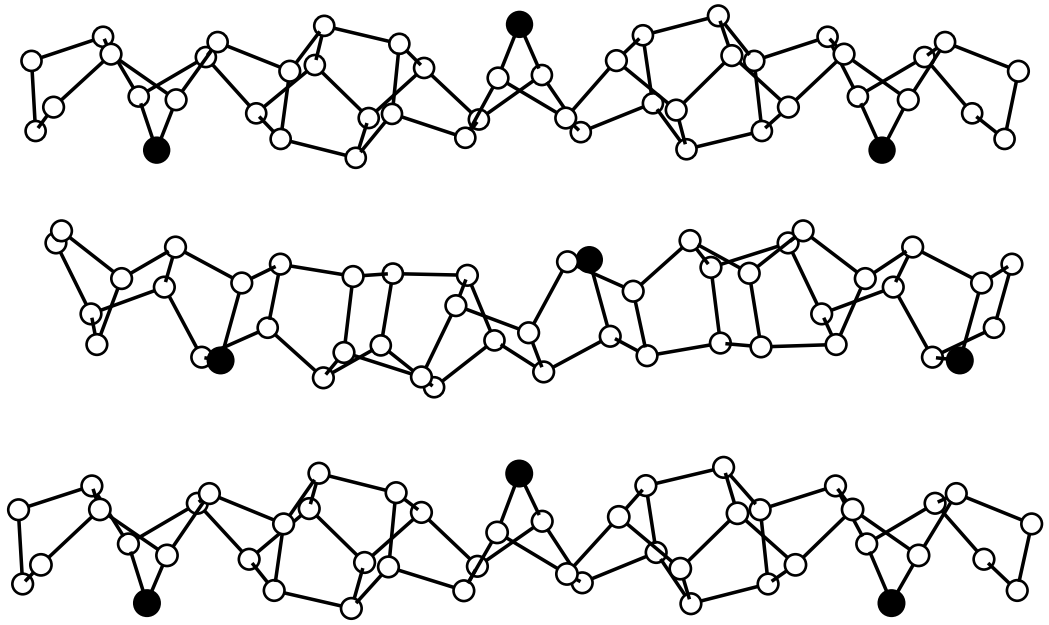


Abbildung 3.16.:
Strukturausschnitt aus $(CuI)_5P_{16}Se$. Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.



(a)



(b)

Abbildung 3.17.:
Topologischer Vergleich $(CuI)_5P_{16}S$ (a) mit $(CuI)_5P_{16}Se$ (b). Phosphoratome sind als Kreise, Schwefel- bzw. Selenatome als schwarze Kugeln gezeichnet. Blick entlang [100] (a) und [001] (b), die Kupfer- und Iodatome sind zur Vereinfachung ausgeblendet.

Tabelle 3.10.: Kristallographische Daten und Messparameter für $(CuI)_5P_{16}Se$.

Verbindung	$(CuI)_5P_{16}Se$
Molmasse	1479.78 g /mol
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a	13.351(2) Å[a]
b	20.436(5) Å
c	19.661(3) Å
β	110.006(1) °
Volumen, Z	5040(1) Å^3, 8
Absorptionskoeffizient	12.73 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	4.02 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	293 K
Θ-Bereich	2.20 – 25.03 °
hkl-Bereich	$-15 \leq h \leq 15$
	$-24 \leq k \leq 24$
	$-23 \leq l \leq 23$
Reflexe gemessen, unabhängig	37011, 8904
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.136, 0.236
R_{int}, R_σ	0.0760, 0.0790
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
Parameter, Restrains	584, 1
Goof	1.025
Zwillingsverhältnisse	0.299(1):0.701(1)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0634, 0.1440
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0894, 0.1545
Restelektronendichte	3.275, -3.504 eÅ^{-3}

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.8

3.6. Die inkommensurabel modulierten Strukturen von $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ Q=S,Se

3.6.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

In einer vorangegangenen Arbeit wurde auf zwei Verbindungen mit der ungefähren Zusammensetzung $(CuI)_2P_{4-x}Q_y$, (Q = S, Se) hingewiesen. Die Synthese der beiden isotypen Verbindungen erfolgt aus Kupferiodid, Phosphor und Schwefel bzw. Selen im Verhältnis 8 : 14 : 1 bei 500 °C. Die schwarzen gut ausgebildeten Kristalle werden aber auch bei anderen Zusammensetzungen der Edukte erhalten, sobald die Tempertemperatur über 500 °C liegt. Die Verbindungen wurden erstmals in Ansätzen von $(CuI)_5P_{16}S$ und $(CuI)_5P_{16}Se$ bei Temperversuchen über 550 °C erhalten. Da die Summenformel über die Einkristallstrukturanalyse vorerst nicht geklärt werden konnte, wurden EDX Analysen an verschiedenen Kristallen angestellt. In Tabelle 3.11 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Bei Normierung auf ein Chalkogenatom ergibt die EDX-Analyse für $(CuI)_8(P_{14}S)_x$ die Summenformel $Cu_{16.23}I_{15.64}P_{24.26}S_1$, für $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ die Summenformel $Cu_{6.59}I_{6.57}P_{10.71}Se_1$. Das Verhältnis von Kupfer zu Iod ist damit wie zu erwarten 1 : 1, was einem neutralen Kupferiodidgerüst entspricht. Das Verhältnis Kupferiodid zu Phosphor ist in beiden Fällen etwa 1 : 1.5. Allein der Chalkogengehalt ist unterschiedlich, was auf eine Phasenbreite hindeuten könnte.

Die Proben beider Verbindungen verwittern nur sehr langsam an Luft und werden

Tabelle 3.11.: EDX Ergebnisse von verschiedenen Kristallen von $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$.

Kristall	Messung	Atomprozent			
$(CuI)_8(P_{14}S)_x$		Cu	I	P	S
1	1	29.01	27.45	41.38	2.16
1	2	29.56	27.80	40.95	1.69
1	3	26.41	25.90	45.83	1.86
2	4	28.84	27.85	41.86	1.46
2	5	28.61	27.96	41.89	1.53
3	6	28.75	27.12	42.45	1.67
3	7	27.70	27.50	42.89	1.91
	Mittelwert	28.41	27.37	42.46	1.75
$(CuI)_8(P_{14}Se)_x$		Cu	I	P	Se
1	1	27.52	27.35	41.90	3.23
1	2	27.21	27.33	42.16	3.30
2	3	22.17	22.39	48.52	6.92
2	4	26.47	26.37	42.95	4.21
3	5	27.95	27.17	41.47	3.42
3	6	27.63	27.95	41.41	3.02
	Mittelwert	26.49	26.43	43.07	4.02

daher an Luft gelagert und präpariert. Die Kristalle sind deutlich spröder als die vorher besprochenen Adduktverbindungen. Die Verbindungen werden in deutlich

größer und besser ausgebildeten Kristallen als die übrigen Vertreter dieser Familie erhalten.

3.6.2. Beschreibung des Beugungsbildes

Zur Untersuchung der beiden Verbindungen $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ wurden eine Reihe von Einkristallen röngenographisch untersucht. Von den vielen untersuchten Kristallen wurden insgesamt sechs vollständige Datensätze an verschiedenen Diffraktometern und bei verschiedenen Temperaturen gesammelt, die in Tabelle 3.12 aufgelistet sind.

Tabelle 3.12.:
Durchgeführte Messungen an $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$. Alle Kristalle wurden mit MoK_α-Strahlung vermessen.

$(CuI)_8(P_{14}Q)_x$	Temperatur	Diffraktometer
$(CuI)_8(P_{14}S)_x$	293 K	Stoe IPDS I
$(CuI)_8(P_{14}S)_x$	293 K	Stoe IPDS I
$(CuI)_8(P_{14}S)_x$	293 K	Stoe IPDS II
$(CuI)_8(P_{14}S)_x$	150 K	Stoe IPDS II
$(CuI)_8(P_{14}Se)_x$	293 K	Stoe IPDS I
$(CuI)_8(P_{14}Se)_x$	293 K	Oxford Xcalibur

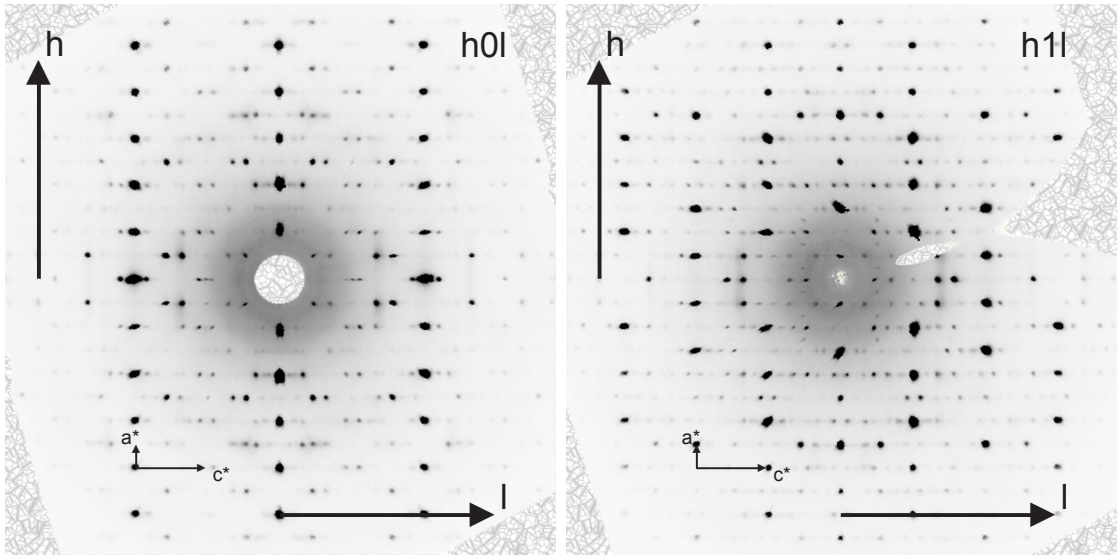


Abbildung 3.18.:
Schichten im reziproken Raum von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$. Weitere Schichten sind in der Abbildung A.9 im Anhang auf Seite 21 zu finden.

Die Beugungsbilder aller untersuchten Kristalle sind vergleichbar. Das auffälligste Merkmal der rekonstruierten reziproken Schichten ist die Vielzahl von Reflexen.

Wie Abbildung 3.18 zeigt, lassen sich stärksten Reflexe mit einer tetragonal innenzentrierten Zelle indizieren. Die zusätzlichen Reflexe finden sich zwischen den Hauptreflexen nur entlang $c^\star$. Zwischen den scharfen zusätzlichen Reflexen ist bei Messungen mit sehr langer Belichtungszeit wenig diffuse Streuung zu sehen. Im Verhältnis zu den scharfen Reflexen ist die diffuse Streuung aber zu vernachlässigen. Die Indizierung der Satellitenreflexe bereitet erhebliche Schwierigkeiten.

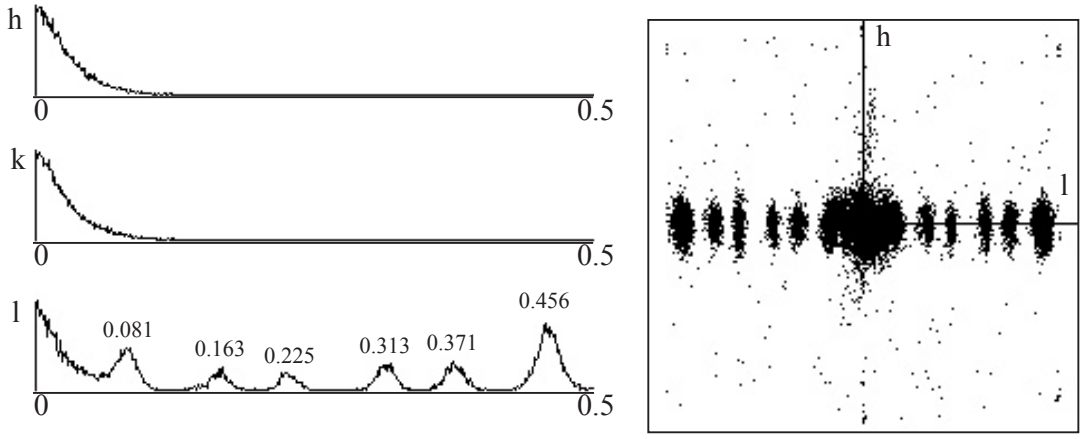


Abbildung 3.19.: Histogramm der Satellitenreflexe in $(CuI)_8(P_{14}S)_x$.

In Abbildung 3.19 sind die Intensitäten aller gemessenen Reflexe in mehreren Histogrammen aufgeführt. Durch die Indizierung der Hauptreflexe können alle Reflexe bezüglich dieser Orientierungsmatrix indiziert werden. In der Abbildung 3.19 rechts werden alle beobachteten Reflexe bezüglich dieser Indizierung gegen l und h aufgetragen. Die Hauptreflexe mit ganzzahliger Indizierung befinden sich im Zentrum, der Rahmen markiert den Abstand von 0.5 zum Hauptreflex. In den Histogrammen in Abbildung 3.19 links ist die selbe Auftragung entlang der drei Richtungen h, k und l zu sehen. Die aufgetragenen Reflexe sind intensitätsgewichtet, also erscheinen stärkere Reflexe als höherer Peak. Aus der zweidimensionalen Auftragung ist deutlich zu sehen, dass die Satellitenreflexe scharfe Abstände zu den Hauptreflexen haben und nur in Richtung [001] zu beobachten sind. Dies wird in den intensitätsgewichteten Aufragungen entlang h, k und l bestätigt. Aus dem Histogram in l-Richtung können die Abstände der Satelliten zu den Hauptreflexen abgemessen werden. Die Orientierungsmatrix wurde nur anhand der Hauptreflexe verfeinert, daher ist die Indizierung und damit der Abstand zu den Hauptreflexen fehlerbehaftet. In guter Näherung können die Werte aber für eine erste Analyse herangezogen werden. Bei den meisten inkommensurabel modulierten Strukturen nimmt die Intensität der Satellitenreflexe mit der Ordnung stark ab. Nur in wenigen Fällen werden Satelliten höherer Ordnung überhaupt beobachtet. Daher werden die intensivsten Reflexe als Satelliten erster Ordnung indiziert. Dies ergibt den ungefähren q-Vektor von $0.456\,c^\star$.

Tabelle 3.13.:
Indizierung der Satellitenreflexe in $(CuI)_8(P_{14}S)_x$. Die Abstände sind dem Histogram in Abbildung 3.19 entnommen. Die berechneten Abstände werden nach einer Indizierung mit dem q-Vektor von $0.456\,c^\star$ aufgeführt.

Abstand in $c^\star$	Indizierung	berechneter Abstand in $c^\star$
0.081	2	$2 \cdot 0.456 = 0.912 \equiv 0.088$
0.163	4	$4 \cdot 0.456 = 1.824 \equiv 0.176$
0.225	?	$5 \cdot 0.456 = 2.280 \equiv 0.280$
0.313	?	
0.371	3	$3 \cdot 0.456 = 1.368 \equiv 0.368$
0.456	1	$\equiv$ q-Vektor

Mit diesem q-Vektor wird nun versucht, die übrigen Peaks zu indizieren. In Tabelle 3.13 wird deutlich, dass Satelliten bis vierter Ordnung eindeutig zu indizieren sind. Der große q-Vektor führt dazu, dass die Reflexe höherer Ordnung benachbart zu den nächsten und übernächsten Hauptreflexen beobachtet werden. So ist etwa der Satellit zweiter Ordnung $2 \cdot 0.456 = 0.912$ vom zugehörigen, aber nur 0.088 vom nächsten Hauptreflex entfernt. Im Histogram sind die Intensitäten aller Reflexe im Abstand von 0 bis 0.5 aufgetragen, um die Indizierung zu erleichtern. Die Indizierung mit diesem q-Vektor ist sinnvoll, da die Abweichungen der berechneten zu den gemessenen Abständen nur klein sind und die Intensitäten mit der Ordnung abnehmen. Ein Problem stellen die Reflexe mit einem ungefähren Abstand von 0.225 und 0.313 dar. Die Indizierung der Satelliten fünfter Ordnung mit 0.225 oder 0.313 weicht stark von dem berechneten Wert 0.280 ab. Außerdem sollten die Intensitäten ausgesprochen gering sein. Die Satelliten sechster Ordnung $6 \cdot 0.456 = 2.736 \equiv 0.264$ sollten mit den Satelliten fünfter Ordnung nahezu zusammenfallen. Dies wird verständlich, wenn man beachtet, dass der q-Vektor annähernd $1/11$ ist. Vernünftiger Weise sollte damit angenommen werden, dass mit dem q-Vektor 0.456 Satelliten bis vierter Ordnung beobachtet werden und die Reflexe in den Abständen 0.225 und 0.313 von den Hauptreflexen anderen Ursprungs sein müssen. Um das Ergebnis zu verifizieren, müssen die rekonstruierten reziproken Schichten genau betrachtet werden. Es fällt dabei sofort auf, dass die Indizierung so nicht richtig sein kann. Im Abstand von 0.456 von den beobachteten Hauptreflexen ist kein einziger Satellitenreflex zu beobachten. Die weitere Analyse ergibt, dass die vermeintliche Innenzentrierung der Basiszelle zu einer X-zentrierung erweitert werden muss. An jedem beobachteten Hauptreflex werden nur die Satelliten zweiter und vierter Ordnung, an jedem ausgelöschten Hauptreflex werden die Satelliten erster und dritter Ordnung beobachtet. Wie Abbildung 3.20 zeigt, stimmt diese Zuordnung sehr gut mit dem beobachteten Beugungsbild überein. Durch den Wechsel zu dem neuen q_n-Vektor $= 1 - q_\mathrm{a} = 0.546$ löst sich diese X-zentrierung zu einer gewöhnlichen Innenzentrierung auf. Der Vergleich einer reziproken Schicht mit dem simulierten Beugungsbild für Satelliten vierter Ordnung mit dem q-Vektor 0.546 ist in Abbildung 3.21 zu sehen.

Bei der genauen Betrachtung fällt zunächst auf, dass die Simulation die gemes-

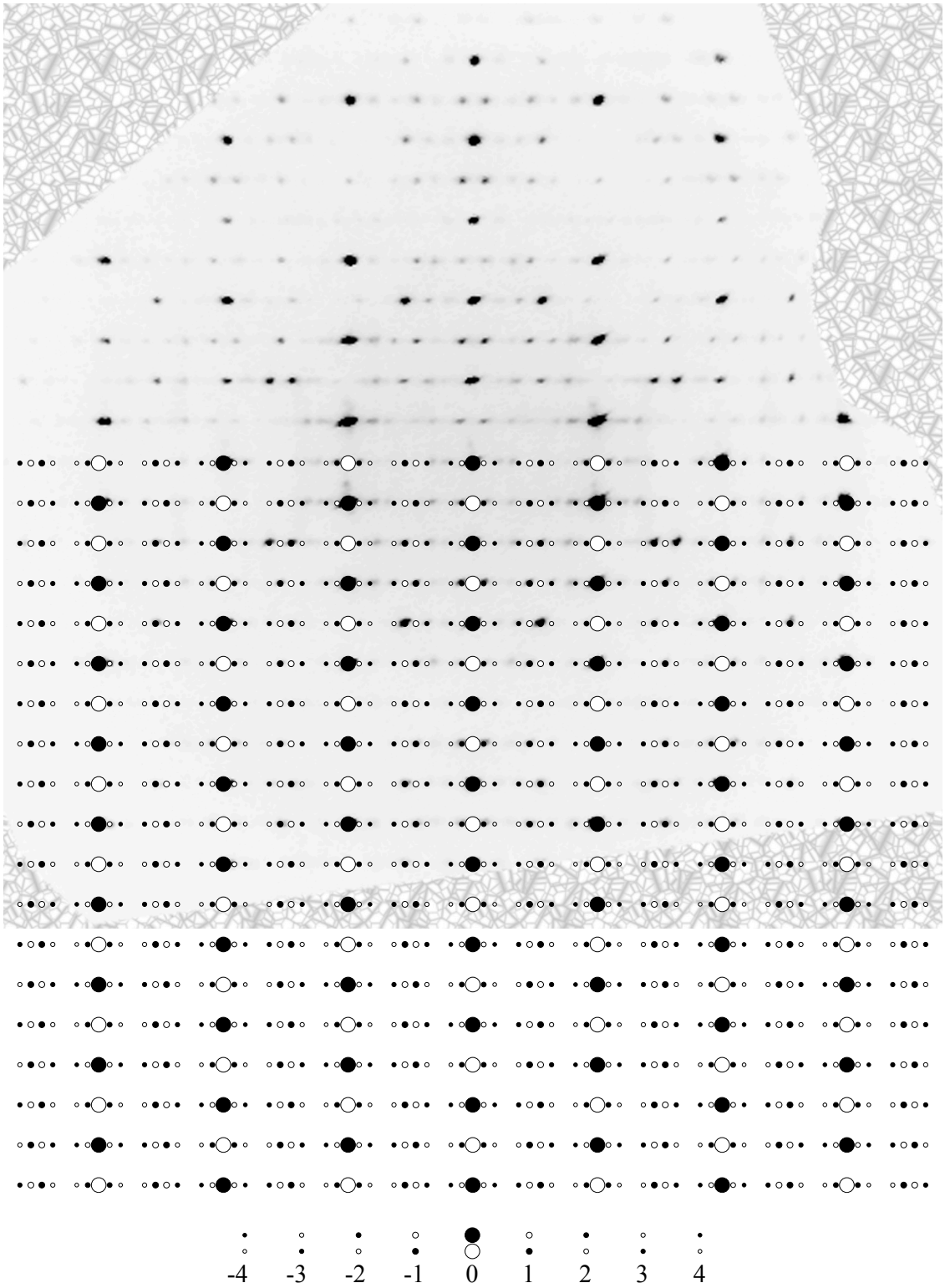


Abbildung 3.20.:
Vergleich der gemessenen reziproken Schicht von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ mit einer Simulation der X-zentrierung. Die großen Kreise symbolisieren die Hauptreflexe, die kleineren die Satellitenreflexe. Ausgefüllte Kreise symbolisieren beobachtete Reflexe, leere Kreise stehen für ausgelöschte Reflexe. Die beiden Musterreflexe am Ende der Abbildung zeigen die Satellitenreflexe eines beobachteten und ausgelöschten Hauptreflex.

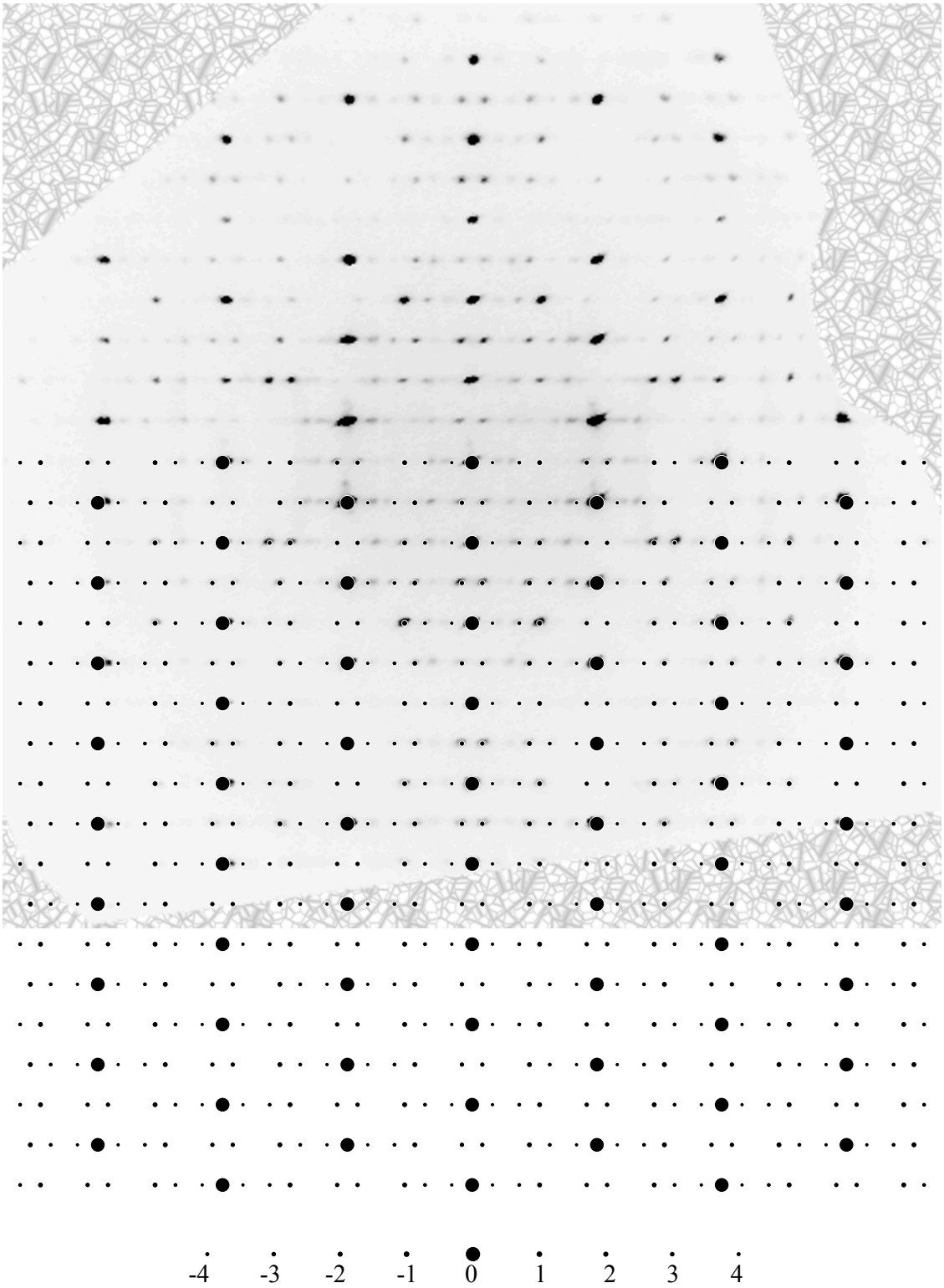


Abbildung 3.21.:
Vergleich der gemessenen reziproken Schicht von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ mit einer Simulation. Die großen Kreise symbolisieren die Hauptreflexe, die kleineren die Satellitenreflexe.

senen Reflexe sehr gut trifft. Deutlich sind aber auch die noch nicht indizierten Reflexe zu sehen. Wie aus dem Vergleich mehrerer Schichten hervor geht, haben die überschüssigen Reflexe, die im Histogramm bei 0.225 und 0.313 zu sehen sind, ein von den übrigen Satelliten unterschiedliches Muster. Sie erfüllen offensichtlich nicht die Innen- bzw. X-zentrierung, sondern sind vielmehr unregelmäßig, jeweils komplett, in l-Reihen zu sehen. Damit ist die Indizierung mit Satelliten fünfter Ordnung unsinnig. Die zusätzlichen Reflexe müssen auf anderem Wege indiziert werden.

Wie später noch beschrieben wird, liegt nach Lösung der Basisstruktur nahe, dass es sich um eine Komposit Verbindung handeln könnte. Das Beugungsbild von Kompositen ist in vier Arten von Reflexen einzuteilen. Die Hauptreflexe des einen und des anderen Subsystems unterscheiden sich in wenigstens einer Translationsrichtung. In diesem Fall sind offensichtlich die Gitterkonsten a und b gleich. Der Unterschied in den beiden Subsystemen muss also entlang [001] zu sehen sein. Jedes der beiden Subsysteme weist Satellitenreflexe auf, die umso stärker sind, je stärker die Wechselwirkung der beiden Subsysteme miteinander ist. Die Satellitenreflexe der beiden Systeme sind aber nicht unabhängig voneinander, sondern müssen zusammenfallen. Die Indizierung der Satelliten des einen Subsystems ergibt sich durch Umindizierung der Satelliten des anderen Subsystems. Als Beispiel werden zwei Reflexe mit den Indizes $hklm$ des ersten Subsystems 1234 und 2345 in die Reflexe des zweiten Subsystems 1243 und 2354 umindiziert, vorausgesetzt, dass die Translationen a und b gleich sind und sich die beiden in der Translation von c unterscheiden. Daher lassen sich die Zellkonstanten und der q-Vektor des zweiten Subsystems aus dem ersten herleiten. Die Gitterkonstante des zweiten Subsystems c_2 ergibt sich aus der Gitterkonstante c_1 und dem q-Vektor q_1 des ersten Subsystems nach $c_2 = c_1/q_1$, die q-Vektoren stehen nach $q_2 = 1/q_1$ in Beziehung. Für die Verbindung $(CuI)_8(P_{14}S)_x$ mit $c = 4.1695(5)$ Å und dem verfeinerten q-Vektor $q = 0.5408(1)\,c^\star$ für die innenzentrierte Aufstellung ergibt sich für das mögliche zweite Subsystem $c_2 = 7.710$ Å und $q_2 = 1.849\,c^\star$. Für $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ mit $c = 4.2127(7)$ Å und dem verfeinerten q-Vektor $q = 0.5445(1)\,c^\star$ ergibt, $c_2 = 7.737$ Å und $q_2 = 1.837\,c^\star$. In Abbildung 3.22 wird eine Simulation des Beugungsbildes dieses Komposits mit der realen Messung verglichen.

Das zweite Subsystem ist mit einer primitiven Zelle eingezeichnet. Durch die Innenzentrierung des ersten Subsystems ergibt sich aber eine X-Zentrierung für das zweite Subsystem, da aus dem Zentrierungsvektor $1/2\ 1/2\ 1/2\ 0$ des ersten Subsystems $1/2\ 1/2\ 0\ 1/2$ für das zweite Subsystem wird. Obwohl die Zentrierung in der Simulation noch nicht berücksichtigt ist, wird doch klar, dass die Hauptreflexe dieses hypothetischen zweiten Subsystems zum einen nicht die zusätzlichen Reflexe beschreiben und zum anderen auch nicht beobachtet werden. Damit muss dieses Indizierungsmodell verworfen werden. Durch Umindizierung des ersten Subsystems oder Wahl eines anderen q-Vektors ergeben sich andere Möglichkeiten für ein zweites Subsystem. In Tabelle 3.14 sind einige mögliche alternative q-Vektoren für das erste Subsystem und daraus resultierende zweite Subsysteme aufgelistet.

Im Sinne des Beugungsbildes ist keines der Subsysteme sinnvoll. Wie später noch besprochen wird, ist aus chemischer Sicht nur das mit 9.164 Å sinnvoll, da nur in

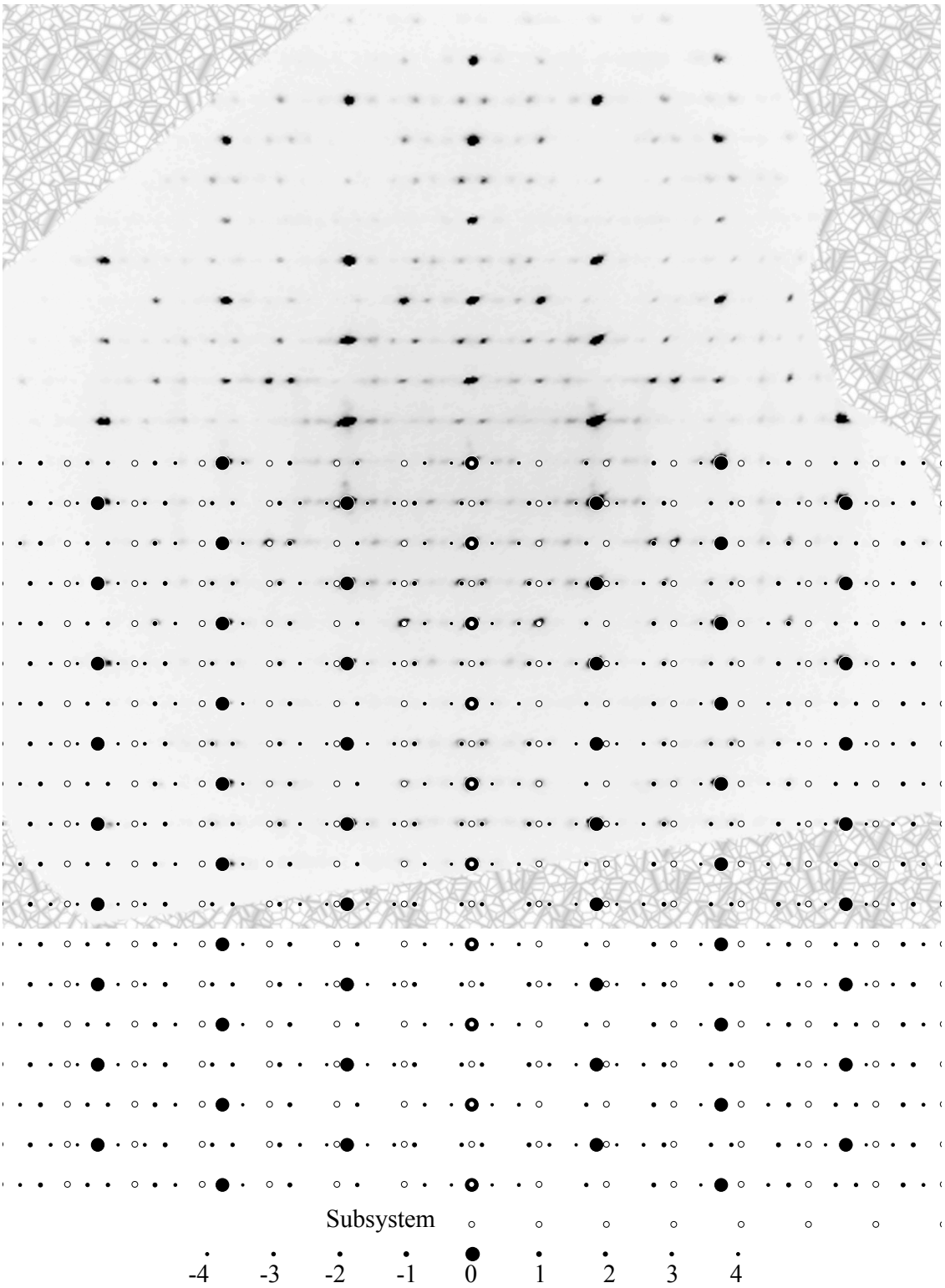


Abbildung 3.22.:
Vergleich der gemessenen reziproken Schicht von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ mit einer Simulation. Mit ausgefüllten Kreisen ist das erste Subsystem, mit leeren Kreisen das zweite Subsystem $c = 7.737\,\text{Å}$ dargestellt.

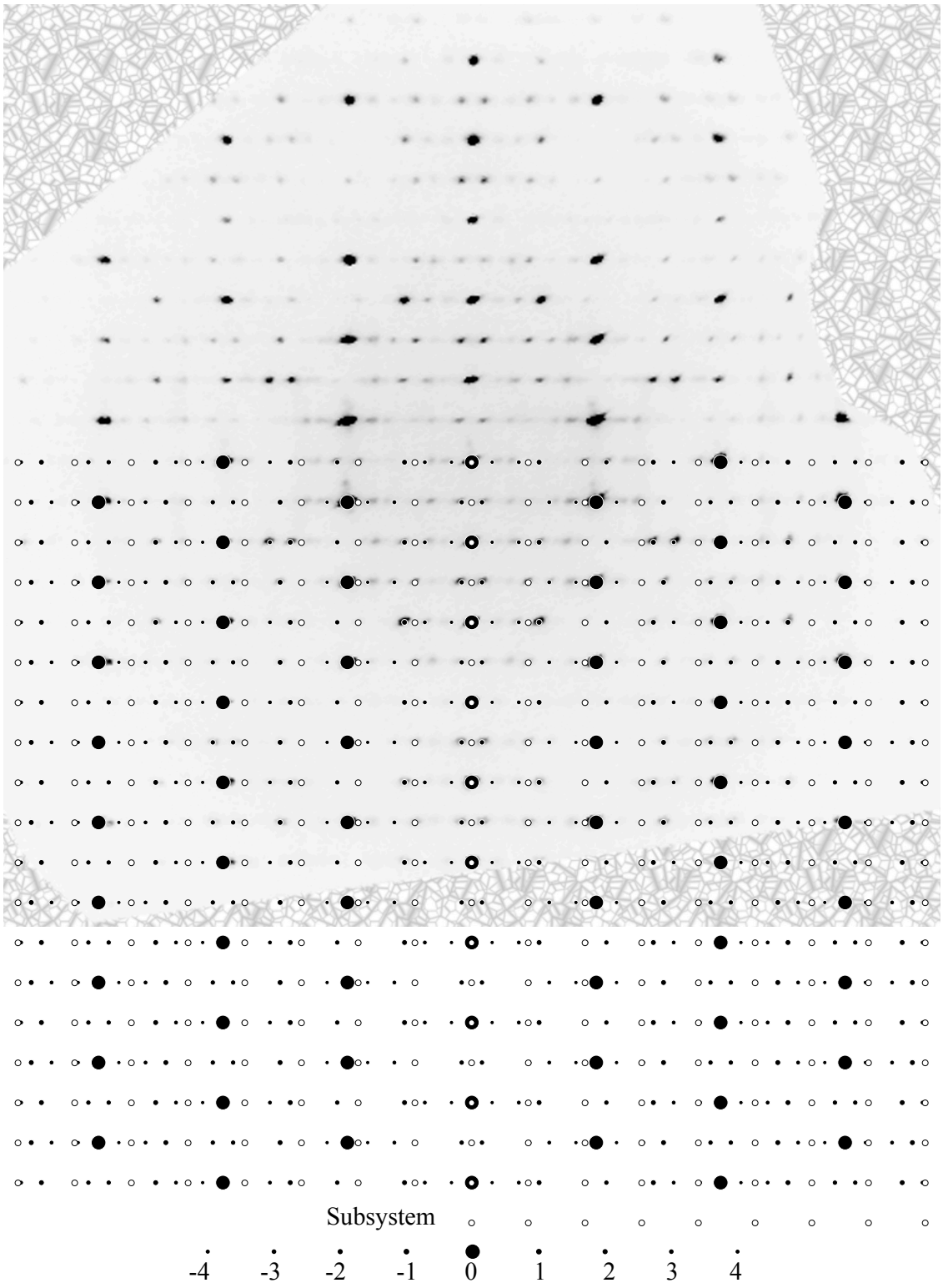


Abbildung 3.23.:
Vergleich der gemessenen reziproken Schicht von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ mit einer Simulation. Mit ausgefüllten Kreisen ist das erste Subsystem, mit leeren Kreisen das zweite Subsystem $c = 9.164\,\text{Å}$ dargestellt.

Tabelle 3.14.: Mögliche Subsysteme in $(CuI)_8(P_{14}S)_x$, $c_1 = 4.1695(5)$ Å.

q_1	$c_2 = c_1/q_1$	$q_2 = 1/q_1$
0.545	7.710	1.849
0.455	9.164	2.198
1.545	2.699	0.647
1.455	2.866	0.687
0.081	51.475	12.357
0.163	25.580	6.135
0.371	11.311	2.695
0.912	4.572	1.096

dieses ein Phosphorstrang einzupassen ist. Die Simulation dieses Subsystems zeigt im Vergleich zum gemessenen Beugungsbild in Abbildung 3.23, dass auch dieses Modell nicht mit dem beobachteten Beugungsbild übereinstimmt. Zu den Intensitätsverteilungen der Satelliten und Hauptreflexe bleibt noch zu sagen, dass das eine Subsystem die Streubeiträge des Kupferiodidgerüsts hat und andere die der Phosphorchalkogenstränge. Da Kupfer und Iod den größeren Teil der Struktur ausmachen, vermutlich relativ gut geordnet sind und sie deutlich größere Streufaktoren haben, muss dieses Subsystem die deutlich intensiveren Reflexe im Beugungsbild stellen. Das zweite Subsystem besteht aus weniger Atomen, die darüber hinaus vermutlich nicht vollständig geordnet sind und kleinere Streufaktoren haben. Daher ist es möglich, dass die Hauptreflexe des zweiten Subsystems nur wenig oder gar nicht zum Beugungsbild beitragen. Bei besonders großer Wechselwirkung kann nahezu die gesamte Streukraft in die Satellitenreflexe fließen. Eine Erklärung für die zusätzlichen Reflexe im Beugungsbild kann aber keiner der Kompositansätze bieten. Die einzige sinnvolle Erklärung für die zusätzlichen Reflexe wäre wenigstens ein zusätzlicher q-Vektor. Es ist aber unklar, wie zwei oder mehr q-Vektoren in der gleichen Richtung zu behandeln sind. Daher kann das Beugungsbild vorerst nicht vollständig indiziert werden. Zur folgenden Analyse der Basisstruktur werden allein die Hauptreflexe integriert.

3.6.3. Beschreibung des Basisstruktur

Die Basisstruktur von $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ ist für beide Chalkogenidderivate gleich. Hier soll zunächst die Basisstruktur von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ beschrieben werden. In der tetragonal innenzentrierten Aufstellung sind die Auslöschungsbedingungen für $c \perp a$ erfüllt, während die für $a \perp c$ und $d \perp [110]$ durchbrochen sind. Dies führt zu den möglichen Raumgruppen $I4/mcm$, $I4cm$ und $I\bar{4}c2$. Die Lösung und Verfeinerung ist in $I4/mcm$ möglich. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein vollständiges Strukturmodell, bestehend aus einer Iod-, zwei Kupfer- und einer Phosphorlage. Um ein sinnvolles Modell zu erhalten, können die Kupferpositionen nur zu einem Viertel besetzt sein. Bei der Verfeinerung anisotroper Parameter für alle Lagen fällt auf, dass die Iod- und Kupferpositionen groß, aber kugelförmig verfeinert werden,

während die Phosphorlage ausergewöhnlich große, in [001] ausgedehnte Auslenkungsparameter aufweist. Wie die weitere Analyse noch ergeben wird, haben der Strang und das Kupferiodidgerüst unterschiedliche Translationsperiodizitäten entlang [001]. In der Basisstruktur wird offenbar das Kupferiodidgerüst verfeinert. Damit muss der Phosphorchalkogenidstrang in [001] stark fehlgeordnet erscheinen, da die Phosphoratome unterschiedliche Abstände zu den Kupferatomen haben sollten.

Um die Fehlordnung im Basismodell annähernd zu beschreiben, wurde die Phos-

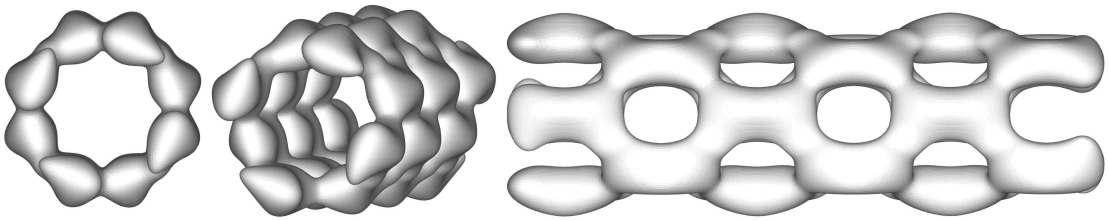


Abbildung 3.24.:
Drei Ansichten des Strangs in der Basisstruktur von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$. Die Phosphorlage wird mit anharmonischen Tensoren dritter Ordnung beschrieben. Die *jdpf* ist mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

phorlage mit anharmonischen Tensoren bis zur dritten Ordnung verfeinert, siehe Abbildung 3.24. Von diesem Modell kann man einen ungefähren Eindruck erhalten, wie der Strang in $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ aussehen sollte. Bedingt durch die vierzählige Symmetrie und die nicht berücksichtigte Modulation wird nur ein sehr grobes Modell des Strangs in diesem Modell erhalten.

Das Kupferiodidgerüst des Basismodells ist in Abbildung 3.25 abgebildet. Wie der Vergleich mit dem Kupferiodidgerüst in $(CuI)_8P_{12}$ in Abbildung 3.26 zeigt, sind die Strukturen sehr ähnlich. Abgesehen von der starken Kupferfehlordnung stellt das Basismodell von $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ auch das Basismodell von $(CuI)_8P_{12}$ dar. Selbst der P_{12}-Strang lässt sich in den fehlgeordneten Strang aus Abbildung 3.24 einpassen. Die Translationsperiodidzität des P_{12}-Strang entspricht 16.23(8) Å und damit der Flächendiagonale [10-1] in $(CuI)_8P_{12}$. Die Translationsperiode entlang [001] in $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ ist 4.1695(5) Å für Q = Schwefel und 4.2127(7) Å für Q = Selen. Nach den oben erwähnten EDX-Ergebnissen sollte sich in den Strängen neben Phosphor ein gewisser Anteil von Chalkogenatomen finden. Chemisch am sinnvollsten erscheint der Einbau der Chalkogenatome in Form von P_6Q-Gruppen neben P_8-Käfigen, so wie diese aus $P_{14}Se$ bekannt sind, siehe Abbildung 3.27 [122].

Die binäre Verbindung $P_{14}Se$ hat eine gewisse Phasenbreite bezüglich des Selengehalts. Die Struktur ist fehlgeordnet mit sich überlagernden P_8-Käfigen und P_6Se-Einheiten. Ein solcher Strang sollte sich in der realen Struktur von $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ wiederfinden. Die für $P_{14}Se$ berichtete Phasenbreite ist in gutem Einklang mit den EDX-Analysen. Von den Ausmaßen des Kupferiodidgerüsts würde ein $P_{14}Se$-Strang ebenso gut wie ein P_{12}-Strang passen. Die in den Kapiteln 3.4 und 3.5 angesprochenen $P_{16}Q$-Stränge passen wegen des P_{10}-Käfigs nicht in den Kanal, da dieser eine

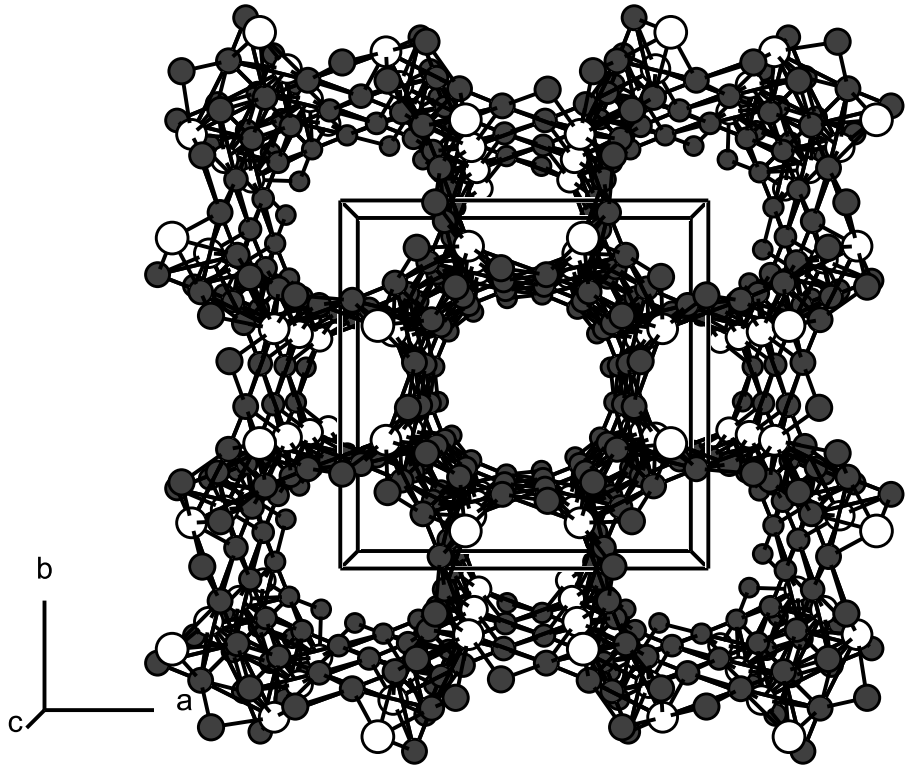


Abbildung 3.25.: Kupferiodidteilstruktur von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$.

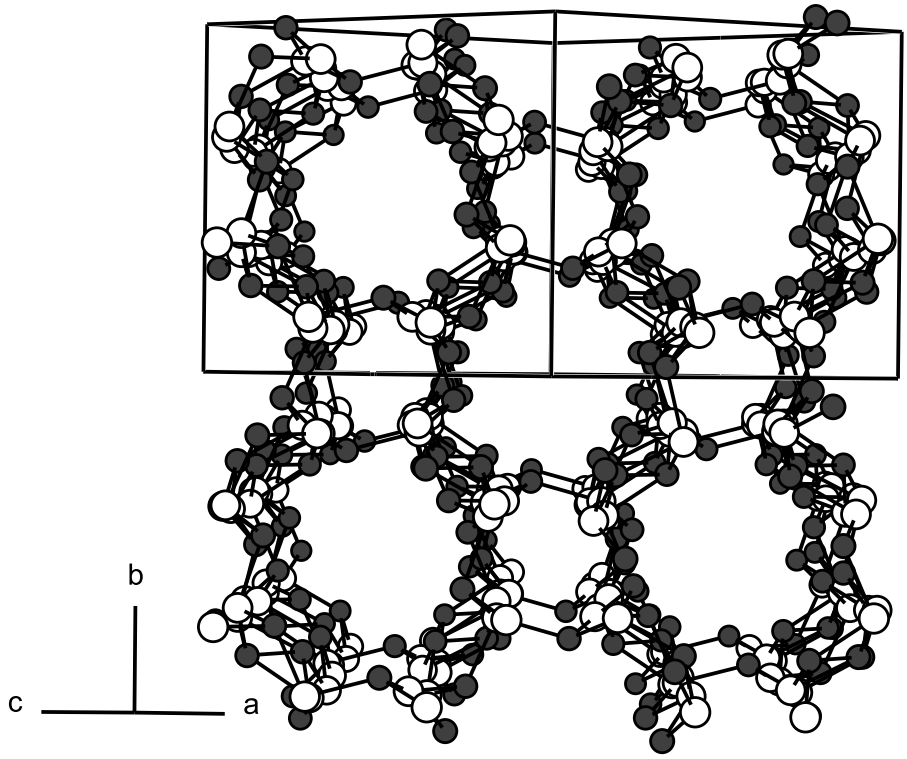


Abbildung 3.26.: Kupferiodidteilstruktur von $(CuI)_8P_{12}$.

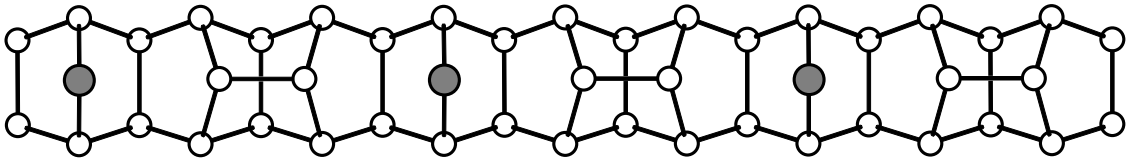


Abbildung 3.27.: $P_{14}Se$-Strang [122].

Windung des Stranges zur Folge hat. Sollte sich also ein Strang, der ähnlich dem $P_{14}Se$ ist in der Struktur finden, so passen die Translationsperiodizitäten des Kupferiodidgerüstes nicht mit denen des Stranges überein. Die Länge eines P_8-Käfigs, so wie der P_6Se-Einheit in $P_{14}Se$ ist gleich der Gitterkonstanten $b = 3.231(1)$ Å. Die Länge einer P_6Se-Einheit in $(CuI)_5P_{16}Se$ liegt zwischen 3.180(1) und 3.227(1) Å. Ein P_8-Käfig in $(CuI)_8P_{12}$ liegt zwischen 3.09(1) und 3.03(1) Å. Damit kann die Translationsperiode des Stranges nur ein Vielfaches von $\sim$ 3.1 - 3.2 Å sein. Die einzige Möglichkeit diese Periodizität im Beugungsbild wiederzufinden ist die X-zentrierte Aufstellung mit dem q-Vektor = 0.456 $c^\star$. Dabei bleiben aber nahezu alle Hauptreflexe des zweiten Subsystems unbeobachtet und es verbleiben Reflexe, die mit diesem Modell nicht indiziert werden.

Die Basisstruktur kann in der Raumgruppe $I4/mcm$ gut verfeinert werden. Die Verfeinerung konvergiert für $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ zu den Gütefaktoren R_1, wR_2 für 200 beobachtete Hauptreflexe und 40 Parameter 4.93, 18.43. Die Eigensymmetrie des Phosphorchalkogenstrangs ist $2/m$. Daher ist damit zu rechnen, dass die tetragonale Symmetrie abgebaut werden muss. Der vollständige Abbau bis zur monoklinen Metrik ist auf vielen Wegen und über unterschiedliche Zwischenstufen möglich. Für die Basisstruktur ergeben sich aber keine wesentlich besseren Verfeinerungsergebnisse, die die Beschreibung in einer niedersymmetrischeren Raumgruppe rechtfertigen.

3.6.4. Aperiodische Lösungsansätze

Ausgehend von der Basisstruktur wurden verschiedene Wege beschritten, um weiteren Einblick in die Struktur zu erhalten. Zunächst wurden die Satellitenreflexe, die sich nicht mit einem q-Vektor beschreiben lassen, ignoriert und die Verfeinerung als inkommensurabel modulierte Struktur vorgenommen mit Satelliten bis zu vierter Ordnung. Es bieten sich die beiden oben erwähnten Aufstellungsmöglichkeiten an, die beide verfolgt wurden. In der X-zentrierten Aufstellung mit $q = 0.456\,c^\star$ lässt sich die Struktur in der Superraumgruppe $X4/mcm(00\gamma)00ss$ gut verfeinern. Geht man von der innenzentrierten Aufstellung mit $q = 0.544\,c^\star$ aus, so kommt man zur Superraumgruppe $I4/mcm(00\gamma)00ss$. Beide Aufstellungen sind äquivalent und lassen sich auch gleich verfeinern. Im Folgenden soll die X-zentrierte weiter verfolgt werden. Obwohl das Modell ausgehend von der Basisstruktur stabil zu verfeinern ist, scheint keine der eingeführten Modulationsfunktionen das Modell wesentlich zu verbessern. Weder die Kupfer- noch die Phosphorpositionen können vernünftig beschrieben werden, wenn auch die Gütefaktoren stets akzeptabel sind. Verbesserung des Modells wird vom Symmetrieabbau erwartet. Da der Strang auf monokline

Symmetrie hindeutet, wird das Modell in monokline Metrik transformiert und in der Superraumgruppe $X2/m(0\beta0)00$ verfeinert. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die Zelle nach a, c, b transformiert, um die tetragonale c-Achse als monokline Achse zu haben. Da die tetragonale Symmetrie aber ohne Zweifel wenigstens vom Kupferiodidgerüst beibehalten wird, muss die Struktur als Vierling verfeinert werden. Durch die zusätzlich gewonnenen Freiheitsgrade lassen sich die teilbesetzten Kufperpositionen nun besser beschreiben. Mit einer Reihe von Sägezahnfunktionen werden die Kupferlagen sehr gut im Superraum beschrieben. Die beiden Iodlagen reagieren auf die Modulation der Kupferatome mit kräftiger Lagemodulation, die mit einer harmonischen Modulationswelle erster Ordnung gut beschrieben werden kann. Probleme bereitet aber der Phosphorchalkogenidstrang. Keines der Modelle konvergiert und auch nach sehr langem Testen ist es schließlich nicht möglich, ein vernünftiges Modell für den Strang aufzustellen. Die Gütefaktoren für ein Modell in dem nur die Kupferidodteilstruktur angepasst ist und die Phosphoratome noch weitgehend unmoduliert sind konvergiert in $X2/m(0\beta0)00$ zu den Gütefaktoren R_1, wR_2 für 711 Hauptreflexe: 5.24, 7.62 und für insgesamt 5947 unabhängige Reflexe zu 25.53, 15.25 für 179 Parameter.

Für den Lösungsansatz mit einer Kompositverbindung muss nun die Integration des zweiten Subsystems in die Verfeinerung des ersten eingearbeitet werden. Die Integration des zweiten Subsystems liefert aber nahzu keine zusätzlichen beobachteten Reflexe, weshalb auch die Verfeinerung im wesentlichen die gleichen Schwierigkeiten und Ergebnisse liefert.

3.6.5. Ramanspektroskopie

Zur weiteren Analyse der Verbindungen wurden Ramanspektren von pulverisierten Proben aufgenommen. Leider konnte von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$ kein gut aufgelöstes Spektrum erhalten werden. In Abbildung 3.28 wird das Raman-Spektrum von $(CuI)_8(P_{14}S)_x$ mit Spektren für $P_{14-x}S$ verglichen [98]. Die Messung an $P_{14-x}S$ wurde am Einkristall in verschiedenen Orientierungen vorgenommen. Die Intensitäten der Banden sind in der sehr anisotropen Struktur von der Richtung abhängig. Da eine pulverförmige Probe von $(CuI)_8(P_{14}S)_x$ vermessen wurde, wird die Summe aller Orientierungen in einem Spektrum erhalten. Die Übereinstimmung der Banden besonders im Bereich von 500 bis 300 cm^{-1} spricht dafür, dass der Phosphorchalkogenstrang ähnliche Verknüpfungsmuster aufweist, wie der freie Strang.

3.6.6. Zusammenfassung

Abschließend ist damit zu sagen, dass die Strukturen nicht endgültig verfeinert werden können. Durch die Ergebnisse der Verfeinerung der Basisstruktur, den EDX-Ergebnissen und der Ramanspektroskopie wird ein Modell aufgestellt, das aus einem neutralen Kupferiodidgerüst mit acht Kupfer- und acht Iodatomen pro Elementarzelle besteht. Das Kupferiodidgerüst hat große Ähnlichkeit mit dem Gerüst in $(CuI)_8P_{12}$. In dem Gerüst sind $P_{14}S$-Stränge eingelagert. Die ungefähre Zusammensetzung pro Elementarzelle sind also acht Kupfer-, acht Iodatome und ungefähr eine $P_{14}S$-Einheit.

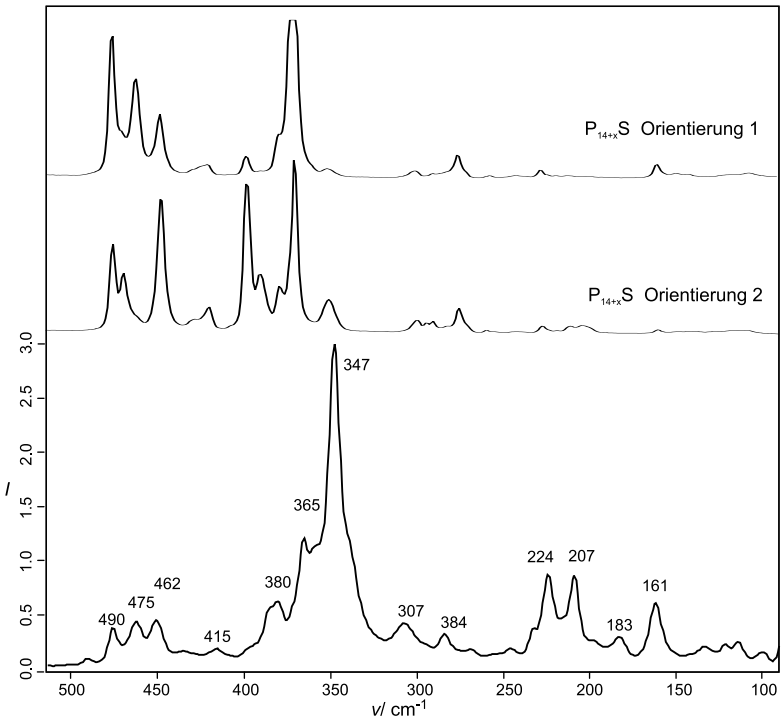


Abbildung 3.28.:
Ramanspektrum von $(CuI)_8(P_{14}S)_x$. Der Vergleich mit zwei unterschiedlichen Orientierungen einer Messung eines Einkristalls von $P_{14}S$ [98].

Die Pulverdiffraktogramme sehen erstaunlich linienarm aus. Vermutlich verschwinden die zahllosen Satellitenreflexe im Untergrund. Die Indizierung der tetragonalen Basiszellen ist möglich, siehe Abbildung A.10 und A.11 im Anhang auf Seite 22.

4. Goldhalogenidaddukte

4.1. Einleitung

Nachdem in Kapitel 3 Metallhalogenide als präparatives Hilfsmittel eingeführt wurden, sollte das Synthesekonzept auf weitere Metallhalogenide ausgeweitet werden. Vom homologen Silber konnten bisher keine Addukte wie die des Kupfers gewonnen werden. Tempert man Silberhalogenide mit Phosphor und Chalkogenen, so werden stets Argyrodite erhalten, die sich von dem Mineral Argyrodit (Ag_8GeS_6) herleiten [99]. Über diese Systeme und Addukte mit Silberhalogeniden wurde bereits in vorangegangen Arbeiten berichtet und sollte nicht Teil dieser Arbeit sein [100]. Das schwerere Homologe Gold wurde als nächstes untersucht. Neben den im Folgenden vorgestellten neuen Verbindungen sind nur wenige bekannt, in denen Gold neben Phosphor, Halogenen oder Chalkogenen vorkommt [102, 103, 104]. Um so erstaunlicher scheint es, dass Gold in der Oxidationsstuffe +1 neben den stark reduzierend wirkenden Phosphorchalkogeniden beständig ist. Im folgenden Kapitel werden zunächst die Halogenide des Goldes vorgestellt. Danach wird ein kurzer Überblick über die Phosphorchalkogenide gegeben, die in die Goldhalogenidmatrix eingebettet werden sollen. Im Anschluss werden die Adduktverbindungen behandelt, die mit Goldhalogeniden erhalten werden konnten.

4.1.1. Goldhalogenide

Vom Gold sind Halogenide der Oxidationsstufen +1 und +3 bekannt. Von den Gold(I)-halogeniden sind AuCl, AuBr und AuI isolierbar, zersetzen sich aber beim Erhitzen über 100 °C. Sie kristallisieren in Zick-Zack-Ketten mit kovalenten AuX-Bindungen. Von den Gold(III)-halogeniden sind $AuCl_3$ und $AuBr_3$ bekannt, die wesentlich stabiler sind als die entsprechenden Gold(I)-verbindungen. AuI_3 ist bisher unbekannt.

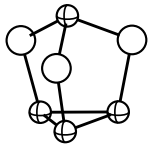
4.1.2. Polymorphie der Phosphorchalkogenide

Phosphor bildet Sulfide der Zusammensetzung P_4S_n ($n = 2-10$). In Abbildung A.12 auf Seite 23 im Anhang ist ein Phasendiagram abgebildet, entnommen aus [105]. Bis heute werden weitere binäre Verbindungen von Phosphor und Schwefel untersucht [106]. Viele der Verbindungen, wie etwa β-P_4S_4 oder P_4S_8, sind nur NMR-spektroskopisch untersucht. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die kristallographisch charakterisierten Verbindungen im System Phosphor – Chalkogen – Halogen. Neben den dort abgebildeten sind noch die weiteren Verbindungen $PSBr_3$ [124], $P_2S_6Br_2$ [125] und P_3Se_4I [123] in der ICSD zu finden [228]. Bemerkenswert ist die große Vielfalt an denkbaren Konformationen, die für die Käfige denkbar ist und

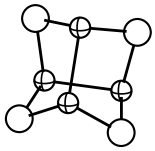
zum Teil auch bereits beobachtet wurde. Von P_4S_7 sind alleine acht verschiedene Käfigkonstitutionen denkbar, von denen bisher drei charakterisiert werden konnten [106].

Die Darstellung der Phosphorchalkogenide ist unterschiedlich schwierig. P_4S_3, P_4S_7 und P_4S_{10}, bzw. P_4Se_3 und P_2Se_5 lassen sich durch Aufschmelzen der Edukte im entsprechenden Verhältnis gewinnen. Die übrigen lassen sich durch gezielte Sulfurierung bzw. Desulfurierung aus diesen herstellen. Beim Erhitzen stellt sich meist ein Gleichgewicht aller Phosphorchalkogenide ein, so dass zur Synthese der Addukte in der vorliegenden Arbeit die binären Phosphorchalkogenide nicht isoliert dargestellt wurden. Durch Einstellen der entsprechenden Zusammensetzung von Phosphor und Chalkogen im Reaktionsgemisch bilden sich die Moleküle im Gleichgewicht, um zur Bildung der Addukte zu führen. Von den halogenierten Spezies sind alle $P_4Q_3X_2$ für Q = S, Se und X = Cl, Br, I bekannt, aber nur die aus Tabelle 4.1 sind kristallographisch charakterisiert.

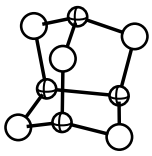
Tabelle 4.1.:
Kristallographisch charakterisierte Verbindungen im System Phosphor – Chalkogen – Halogen. Phosphor ist als durchkreuzte Kugel, Schwefel, bzw. Selen sind als leere Kugel und Iod als graue Kugel gezeichnet.



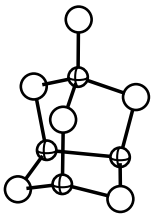
P_4S_3 [107]
P_4Se_3 [108]



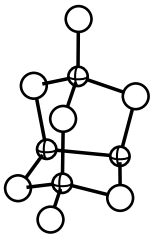
α-P_4S_4 [109]



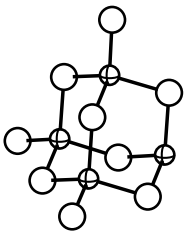
P_4S_5 [110]
P_4Se_5 [111]



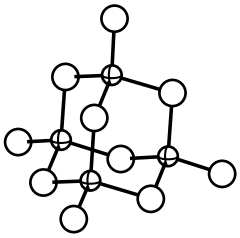
P_4S_6 [112]



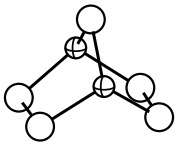
P_4S_7 [113]



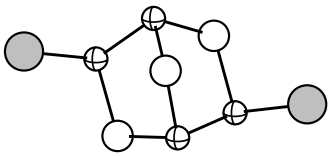
α-P_4S_9 [114]



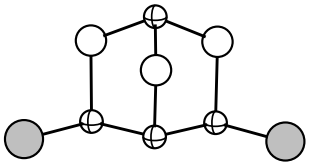
P_4S_{10} [115]



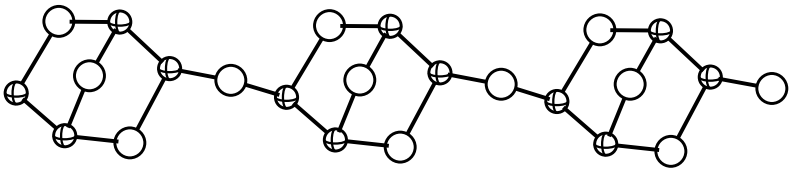
P_2Se_5 [116]



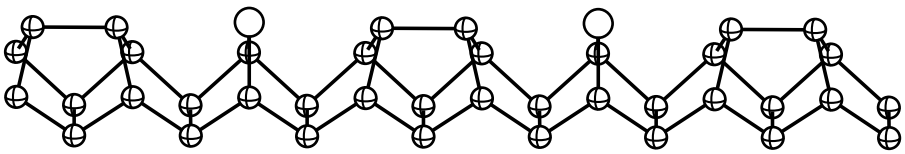
α-$P_4S_3I_2$ [117], α-$P_4Se_3I_2$ [118]



β-$P_4S_3I_2$ [119], β-$P_4Se_3I_2$ [120]



catena-P_4Se_4 [121]



$P_{14+x}Se$, (x = 1, 5) [122]

4.2. Das Moleküladdukt $AuIP_4S_4$

4.2.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

$AuIP_4S_4$ wurde erstmals aus einem Ansatz von Goldiodid mit Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 8 : 6 bei 170 °C in wenigen gelben Nadeln erhalten. Bessere Ausbeuten werden aus Goldiodid, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 4 bei 140 °C erzielt. Die Edukte sollten nur grob vermischt werden, nach zwei bis vier Tagen sind bereits gelbe Nadeln von $AuIP_4S_4$ zu beobachten. Eine vollständige Umsetzung zum Produkt konnte bisher nicht beobachtet werden, da nach und nach größere Mengen an elementarem Gold neben gelben Tröpfchen gebildet werden, die vermutlich aus Phosphor, Schwefel und Iod bestehen. Bei Tempertemperaturen über 180 °C können größere Kristalle von $AuIP_4S_4$ erhalten werden, wobei aber auch schneller Zersetzung eintritt. Bei Temperaturen unter 100 °C ist die Reaktiongeschwindigkeit so langsam, dass nach einer Woche Temperzeit noch keine sichtbaren Mengen des Produkts entstanden sind, während aber bereits merkliche Zersetzung des Goldiodids einsetzt. $AuIP_4S_4$ wird in zitronengelben Nadeln erhalten, die luftempfindlich sind und sich an Licht langsam zersetzen. Die Präparation von Einkristallen erfolgte unter Schutzgasatmosphäre.

4.2.2. Einkristallstrukturanalyse

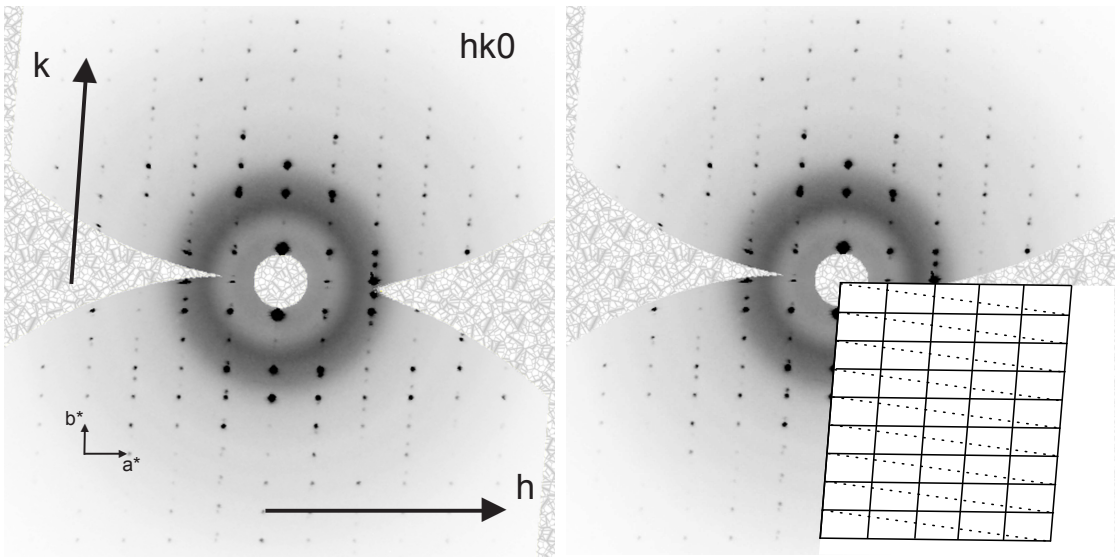


Abbildung 4.1.:
Schichten im reziproken Raum berechnet aus der Messung von $AuIP_4S_4$. Rechts ist die Simulation der überlagernden Zellen eingezeichnet. Die durchzogenen Linien simulieren die Zelle des stärkeren Individuums, das zur Verfeinerung integriert wurde. Die getrichelten Linien simulieren die Zelle das schwächeren Individuums.

Die Struktur von $AuIP_4S_4$ konnte mittels Röntgenstrukturanalyse an einem verzwilligten Einkristall bestimmt werden. Wie Abbildung 4.1 zeigt ist der Kristall par-

tiell meroedrisch nach dem folgenden Zwillingsgesetz verwachsen: Die Indizierung

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -0.152 & -1 & 0 \\ -0.137 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

aller Reflexe gelingt für zwei trikline Individuen mit identischen Gitterkonstanten. Die Indizierung mit einer Superzelle wie in Kapitel 3.2 gelingt, macht aber wegen den großen Zellkonstanten und der großen Anzahl von teilweise überlappenden Reflexen keinen Sinn. Zur Integration wurden daher zwei Strategien angewendet. Zum einen wurden die beiden Individuen getrennt integriert und mit der Integrationssoftware direkt eine Reflexdatei im .hklf5-Format erstellt. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die Behandlung von teilweise überlappenden Reflexen nur mangelhaft und außerdem die Absorptionskorrektur nur eingeschränkt möglich ist. Zum anderen wurde das stärkere Individuum einzeln integriert und anschließend eine Reflexdatei im .hklf5-Format erstellt. Dazu wurden über die Zwillingsmatrix die zu erwartenden überlagernden Reflexe ermittelt und diese dann bei vollständiger Überlagerung verdoppelt, die übrigen einzeln aufgeführt. Auf diese Weise wurden aus den 1943 integrierten unabhängigen Reflexen 239 verdoppelt, siehe Tabelle 4.2. Die zweite Integrationsmethode liefert deutlich bessere Verfeinerungsergebnisse, wenn auch alle Reflexe, die nur vom schwächeren Individuum stammen, nicht berücksichtigt wurden. Zur Absorptionskorrektur wurde die Kristallform anhand symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt. Wegen der Raumgruppe $P\overline{1}$ stehen nur wenige äquivalente Reflexe zur Verfügung und die Verzwilligung bedingt, dass die Intensitäten wegen teilweiser Überlappung nicht äquivalent sind. Diese Vorgehensweise ist stark fehlerbehaftet, jedoch stehen im Moment keine besseren Korrekturmöglichkeiten für Messungen am IPDS I zur Verfügung.

Zur Strukturlösung wurde eine Reflexdatei im .hkl-Format herangezogen, die nur Reflexe vom stärkeren Individuum enthält. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein vollständiges Modell. Zur Verfeinerung wird dann die Reflexdatei im .hklf5-Format unter Berücksichtigung des Zwillingsverhältnisses genutzt. Alle Lagen können problemlos anisotrop verfeinert werden und die Rechnung konvergiert zu vernünftigen Gütefaktoren, siehe Tabelle 4.2. Die Atomlagen und anisotropen Auslenkunsparameter können den Tabellen A.24 und A.25 im Anhang Seite 23 entnommen werden.

In $AuIP_4S_4$ sind P_4S_4-Käfige an Ketten von Goldiodid koordiniert, siehe Abbildung 4.2. Dem Gold kommt eine Koordination von zwei Phosphor- und drei Iodatomen zu. Die Abstände $d(\text{Au-I}^i) = 2.47(3)$ Å und $d(\text{Au-I}) = 2.717(2)$ Å sind entlang der Kette kürzer und senkrecht zur Kette etwas länger als in binärem AuI d(Au-I) = 2.601 Å [101]. Die Ketten laufen entlang [100], siehe Abbildung 4.3. Der P_4S_4-Käfig ist jeweils über zwei Phosphor-Gold Bindungen mit den Abständen $d(\text{Au-P1}) = 2.295(6)$ Å und $d(\text{Au-P2}) = 2.456(5)$ Å gebunden. Diese sind im Mittel vergleichbar zu denen in Au_2P_3 $d(\text{Au-I}) = 2.337$ Å, oder in $Au_7P_{10}I$, d(Au-P) = 3.321 Å- 3.339 Å [104]. Jedes Goldatom ist an zwei Käfige und jeder Käfig

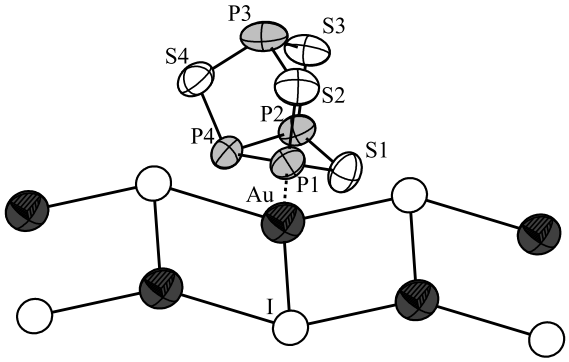


Abbildung 4.2.:
Ein Moleküladdukt in $AuIP_4S_4$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Au-P1) = 2.295(6), d(Au-P2) = 2.456(5), d(Au-I^i) = 2.47(3), d(Au-I) = 2.717(2), d(S1-P2) = 2.127(9), d(S1-P1) = 2.135(9), d(S2-P1) = 2.116(9), d(S2-P3) = 2.13(1), d(S3-P2) = 2.103(8), d(S3-P3) = 2.16(1), d(S4-P4) = 2.099(9), d(S4-P3) = 2.12(1), d(P1-P4) = 2.271(9), d(P2-P4) = 2.275(9). Symmetriecode: i : 1 + x, y, z

ist an zwei Goldatome gebunden. Auf diese Weise entstehen Schichten, aufgebaut aus zwei Schichten von P_4S_4-Käfigen, die über Goldiodidleiter verknüpft werden, siehe Abbildung 4.3. Diese stapeln sich in (101) wobei es entlang [010] nur Wechselwirkungen zwischen den P_4S_4-Käfigen kommt. Vermutlich kommt es wegen diesem schichtartigen Aufbau zur oben beschriebenen Verzwilligung.

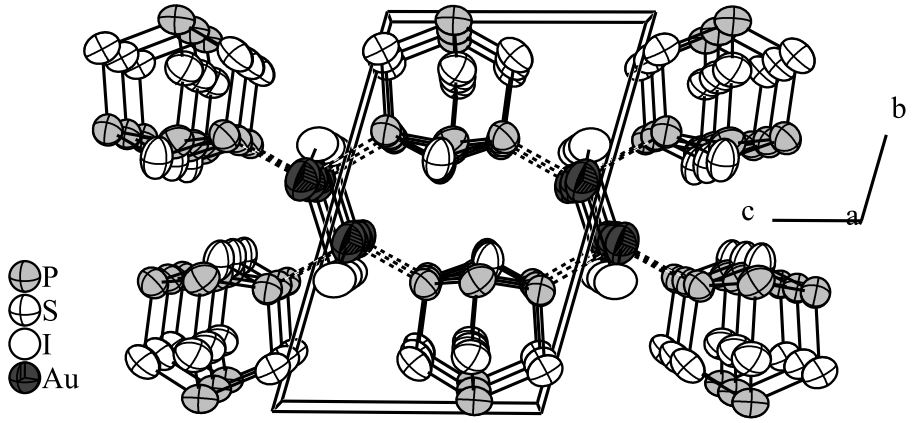


Abbildung 4.3.:
Ausschnitt aus der Struktur von $AuIP_4S_4$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Tabelle 4.2.: Kristallographische Daten und Messparameter für $AuIP_4S_4$

Verbindung	$AuIP_4S_4$
Molmasse	$575.99\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\overline{1}$ (Nr. 2)
a	6.658(2) Å
b	11.056(4) Å
c	7.141(2) Å
α	105.50(3)°
β	93.66(3)°
γ	92.65(3)°
Volumen; Z	504.4(3) $\mathrm{Å}^3$, 2
Absorptionskoeffizient	$19.03\,\mathrm{mm^{-1}}$
ρ_{calc}	$3.79\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.086, 0.131
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	2.97 – 26.51 °
hkl-Bereich	$-7 \leq h \leq 7$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-8 \leq l \leq 8$
Anzahl Reflexe, gemerged	5150, 1943
Nur von Individuum 1, gemerged	4519 , 1704
Überlappende Reflexe, gemerged	631 , 239
R_{int}, R_σ	0.1012 , 0.0927
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0758, 0.2193
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0974, 0.2295
Parameter	92
Goof	1.070
Zwillingsverhältnis	0.427(8) : 0.573(8)
Restelektronendichte	4.045, $-2.171\,\mathrm{eÅ^{-3}}$

4.3. Das Addukt $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$

4.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

$(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ wurde das erste Mal aus Goldiodid mit Phosphor und Selen im Verhältnis 1 : 4 : 4 bei 200 °C in wenigen rot-orangen Kristallen erhalten. Zur optimierten Synthese werden Goldiodid, Phosphor und Selen im Verhältnis 1 : 8 : 8 bei 220 °C aufgeschmolzen. Mehrtägiges Tempern der dunkelroten glasartigen Masse bei 200 °C führt zu phasenreinen Proben von $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Erstaunlich ist dabei die hohe Synthesetemperatur, Goldiodid zersetzt sich bei 100 °C zu Gold und Iod, bleibt aber im Addukt auch bei höheren Temperaturen stabil. $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ zersetzt sich an Luft langsam, die Kristalle können aber an Luft präpariert und röntgenographisch gemessen werden.

4.3.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ konnte an einem Einkristall mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Das Beugungsbild lässt sich orthorhombisch P indizieren. Neben den Hauptreflexen werden sehr intensive Satelliten beobachtet, die sich mit einem q-Vektor $q = 0.3679(6)c^*$ beschreiben lassen, siehe Abbildung 4.4. Satelliten zweiter Ordnung sind sehr schwach und überlagern mit Satelliten erster Ordnung, so dass nur Satelliten erster Ordnung berücksichtigt werden. Ob die Satelliten zweiter Ordnung wirklich beobachtet werden, oder sie nur ein Artefakt der schlechten Auflösung des IPDS I sind könnte nur mit einer Messung an einem Diffraktometer mit deutlich besserer Auflösung geklärt werden. Die Berücksichtigung der Satelliten ersten Ordnung ist aber eine sehr gute Näherung und wie im Folgenden gezeigt werden wird, lässt sich ein vernünftiges Strukturmodell auf diese Weise verfeinern.

Zunächst wird die Basisstruktur anhand der Hauptreflexe untersucht. Die Auslöschung für $n \perp a$, $a \perp c$, $2_1 \parallel a$, $2_1 \parallel b$ und $2_1 \parallel c$ deuten auf die Raumgruppen $Pnma$ und $Pn2_1a$ hin. Für die Basisstruktur legt das $|E^2 - 1|$-Kriterium von 0.995 die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnma$ nahe. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein sinnvolles Strukturmodell bestehend aus vier Phosphor-, vier Selen-, einer Iod und zwei Goldlagen. Aus dem kurzen Abstand d(Au1-Au2) = 2.1 Å und den übrigen Abständen ergibt sich eine Splitlage für Gold, in der die beiden Positionen Au1 und Au2 zusammen eine vollbesetzte Position ergeben. Die weitere Analyse des Models zeigt, dass die Splitpositionen nicht durch Symmetrieabbau der ohnehin symmetrieunabhängigen Lagen abgebaut werden können. Daher wird die Raumgruppe $Pnma$ als die richtige Symmetrie für die Basisstruktur angenommen. Unter Berücksichtigung der Splitposition können alle Lagen anisotrop verfeinert werden. Die Auslenkungsparameter sind besonders für die Phosphor- und Selenlagen außergewöhnlich groß und deuten bereits auf die Lagemodulation dieser Positionen hin. Die Verfeinerung für die Basisstruktur konvergiert zu den Gütefaktoren R_1, wR_2 für alle Reflexe : 0.1343, 0.3234. Die Besetzung für Au1 und Au2 wird zu 0.701(5) : 0.299(5) verfeinert.

Zur Analyse der Superraumsymmetrie werden die Satelliten mit einbezogen.

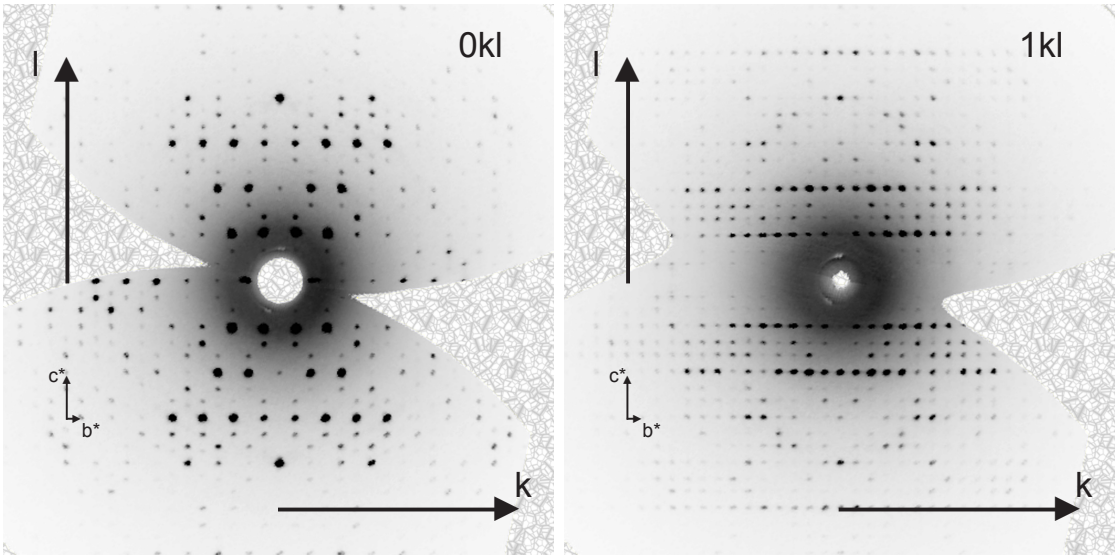


Abbildung 4.4.:
Schichten im reziproken Raum berechnet aus der Messung von $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Die starken Satelliten neben den Hauptreflexen können mit einem q-Vektor beschrieben werden, $q = 0.3679(6)c^*$.

Ausgehend von $Pnma$, dem q-Vektor $q = 0.3679(6)c^*$ und den Auslöschungen $(0klm : k + l = 2n)$ $(hk00 : h = 2n)$ ergeben sich die möglichen Raumgruppen $Pnma(00g)000$ (Nr. 354), $Pnma(00g)s00$ (eq. Nr. 354), $Pnma(00g)0s0$ (Nr. 355) und $Pnma(00g)ss0$ (eq. Nr. 355). Mit den Auslöschungen $(00lm : l = 2n)$, $(h000 : h = 2n)$, $(0l00 : k = 2n)$, $(hk00 : h = 2n)$, $(0klm : k + l + m = 2n)$ und $(h0lm : m = 2n)$ wird die Raumgruppe $Pnma(00g)0s0$ festgelegt. Die übrigen in Frage kommenden Raumgruppen wurden ebenfalls verfeinert. Die besten Gütefaktoren und das sinnvollste Strukturmodell konnte in $Pnma(00g)0s0$ erhalten werden. An dieser Stelle zeigt sich, wie uneinheitlich die Beschreibung der Superraumsymmetrie ist. In [5] werden die genannten vier Raumgruppen in nur zwei Raumgruppen Nr. 354 und Nr. 355 beschrieben. In [3] werden sechs unabhängige Raumgruppen mit unterschiedlichen Auslöschungsbedingungen und Symmetrieoperatoren aufgeführt. Da zur Verfeinerung das Programm *JANA*2000 [239] genutzt wurde, wird auf die programmeigene Symmetriebeschreibung vertraut, in der die vier oben erwähnten Raumgruppen zur Auswahl stehen. Die oben geführte Diskussion über die Ordnung der Modulation hat auf die Symmetrie keine Auswirkung, da mit Satelliten höherer Ordnung auch Modulationswellen höherer Ordnung verfeinert werden können. Wie im Weiteren gezeigt wird, ist die Beschreibung mit Modulationswellen höherer Ordnung nicht notwendig, was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass die Satelliten höherer Ordnung nicht beobachtet werden.

Ausgehend von der Basisstruktur wird zunächst versucht, einen Modulationsparameter zur Beschreibung der Splitbesetzung der beiden Goldlagen einzusetzen. Aus der Superraumsymmetrie $Pnma(00g)0s0$ ergibt sich aber keine Beziehung zwischen den beiden Lagen. Auch in den anderen in Frage kommenden Raumgruppen wird

kein sinnvoller Parameter für eine Besetzungsmodulation verfeinert. Daher muss davon ausgegangen werden, dass es sich um eine Splitposition handelt, die nicht näher durch Superraumsymmetrie beschrieben werden kann. Die Besetzung der Splitposition wird daher zunächst frei verfeinert, für die letzten Verfeinerungszyklen wird die Besetzung durch eine Restriktion festgesetzt, so dass die Summenformel $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ erfüllt ist. Anschließend werden alle Positionen mit einer Modulationswelle erster Ordnung moduliert. Dies verbessert die Gütefaktoren erheblich und in den Fourierkarten wird die Elektronendichte gut durch die Atomlagen beschrieben. Die Beschreibung der Lageparamter mit einer zweiten Modulationswelle erscheint unsinnig und die Fourierkarten geben keinen Anlass, eine Modulationswelle höherer Ordnung einzusetzen. In den Abbildungen 4.5, 4.6 und 4.7 wird deutlich, dass die Lagen der Atome gut mit einer cos- bzw. sin-Funktion beschrieben werden können. Die Fourierkarten der übrigen Atome können den Abbildungen A.13 bis A.18 im Anhang Seite 24 bis 29 entnommen werden. Die genauere Analyse ergibt, dass die anisotropen Auslenkungsparameter aber immer noch außergewöhnlich groß sind und die Elektronendichte gut, aber nicht exakt beschrieben wird. Schließlich müssen auch die anisotropen Auslenkungsparameter mit einer Modulationswelle erster Ordnung beschrieben werden. Dadurch konvergiert die Rechnung zu vernünftigen Gütefaktoren und die Restelektronendichte sinkt auf vertretbare Werte. Die Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter ist nicht ungewöhnlich in Strukturen mit kovalenten Teilstrukturen. Durch die Modulation der Bindungswinkel und Bindungslängen können die Atome in bestimmten Positionen stärker ausgelenkt sein als in anderen. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Auffällig bei der Verfeinerung ist, dass die Extinktion negative Werte annimmt, was physikalisch keinen Sinn macht. Die Lageparamter und anisotropen Auslenkungsparameter so wie alle Modulationsparameter können den Tabellen A.26 und A.27 entnommen werden. Damit ist die Struktur mit diesem Modell gut beschrieben. Eine Verbesserung in der Beschreibung der Superraumsymmetrie könnte zur Beschreibung der Goldsplitposition führen, die das Modell weiter verbessern könnte.

In $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ finden sich P_4Se_4-Stränge, isotyp zu catena-P_4Se_4 im Kupferhalogenidaddukt $(CuI)P_4Se_4$ [74], siehe Abbildung 4.8. Diese ordnen sich entlang [100] an, siehe Abbildung 4.11. Zwischen den Strängen ist Goldiodid in isolierten Hanteln eingebettet. Gold ist mit einem Abstand von d(Au1-P3) = ave : 2.350(8) Å, min : 2.319(8) Å, max : 2.371(8) Å und d(Au2-P2) = ave : 2.314(9) Å, min : 2.218(9) Å, max : 2.425(9) Å an die Phosphoratome der P_4Se_4-Stränge gebunden. Dabei sind die Winkel ∠(P-Au-P) sehr stark moduliert: ∠(P2-Au1-P3) = ave : 119.7(2)°, min : 109.7(2)°, max : 129.5(2)°; ∠(P2-Au2-P3) = ave : 118.1(2)°, min : 108.7(2)°, max : 127.2(2)°. Gold hat damit im Gegensatz zu $AuIP_4S_4$ eine trigonal planare Koordination. Jedes Goldatom ist von zwei Strängen umgeben und jedes P_4Se_4 des Strangs bindet an zwei Goldatome. Auf diese Weise bilden jeweils zwei Stränge mit den Goldiodidhanteln einen Doppelstrang, siehe Abbildung 4.9. Diese packen sich wie in Abbildung 4.11 gezeigt in Schichten in (101). Die Goldiodidhanteln sind in einer Ebene angeordnet, die P_4Se_4-Stränge liegen in Schichten darüber und darunter. Durch die inkommensurable Modulation der Lage der Atome liegen diese in

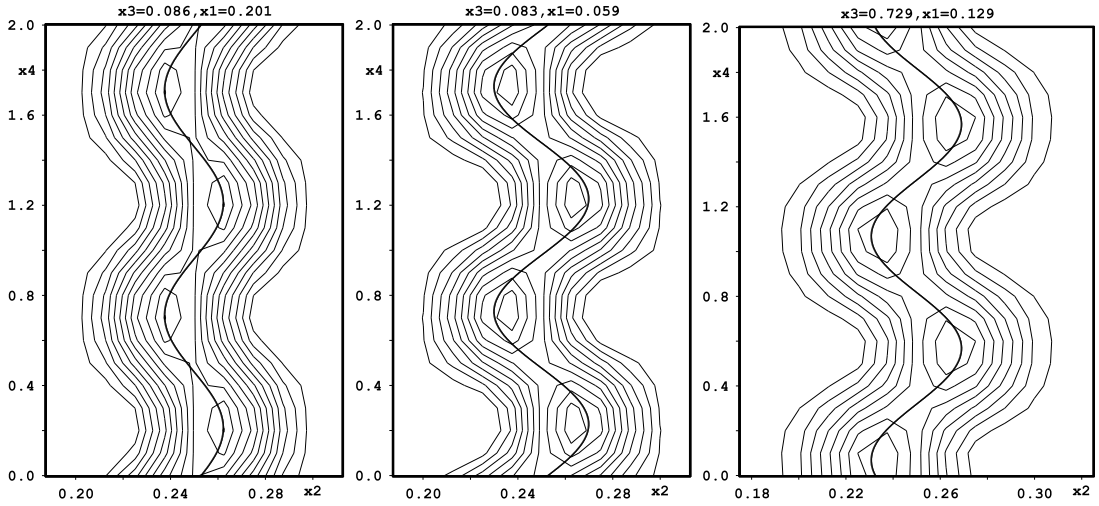


Abbildung 4.5.:
Ausgewählte Fourierkarten um Au1 (links), Au2 (Mitte) und I (rechts) in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

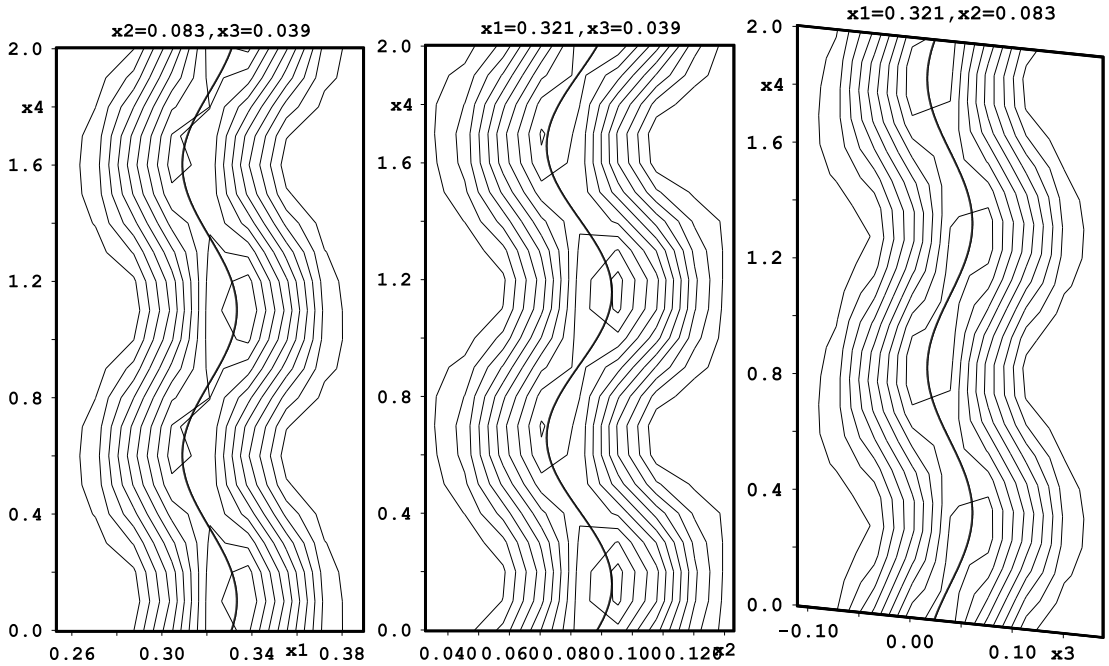


Abbildung 4.6.: Fourierkarten um P1 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

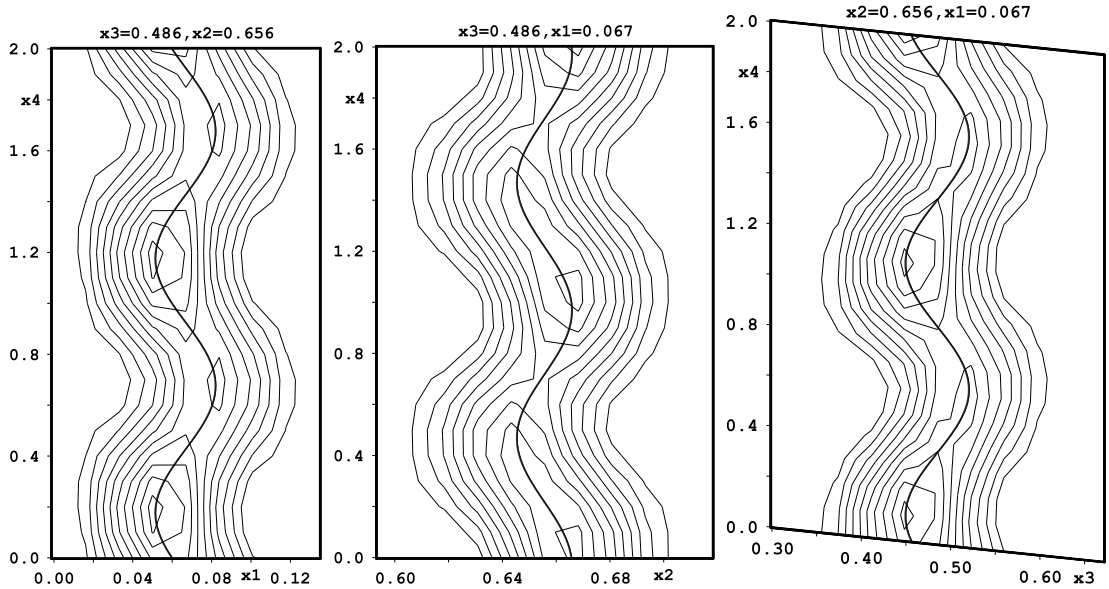


Abbildung 4.7.: Fourierkarten um Se1 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

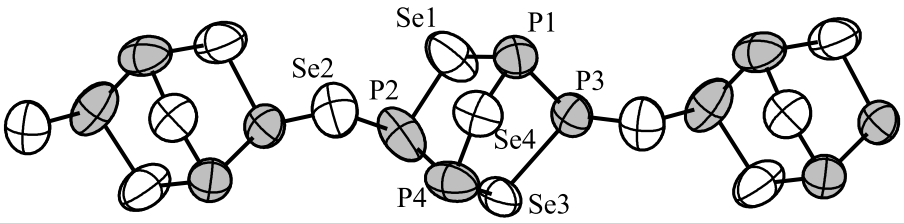


Abbildung 4.8.:
P_4Se_4-Strang in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Se1-P1) = ave : 2.249(8), min : 2.219(8), max : 2.268(8); d(Se1-P2) = ave : 2.271(8), min : 2.250(8), max : 2.303(8); d(Se2-P2) = ave : 2.269(8), min : 2.252(8), max : 2.284(8); d(Se2-P3) = ave : 2.262(8), min : 2.252(8), max : 2.273(8); d(Se4-P1) = ave : 2.249(7), min : 2.222(7), max : 2.276(8); d(Se4-P4) = ave : 2.239(9), min : 2.211(8), max : 2.270(9); d(Se3-P3) = ave : 2.277(7), min : 2.255(7), max : 2.289(7); d(Se3-P4) = ave : 2.25(1), min : 2.224(9), max : 2.27(1); d(P1-P3) = ave : 2.22(1), min : 2.21(1), max : 2.238(9); d(P2-P4) = ave : 2.21(1), min : 2.19(1), max : 2.23(1).

der Realstruktur deutlich entfernt von der symmetriebedingt idealen Position. In Abbildung 4.11 ist ein größerer Auschnitt aus der Struktur gezeichnet, in dem die Lagen moduliert dargestellt sind. Tatsächlich sind die Atome zum Teil noch weiter von ihrer Idealposition ausgelenkt. Die ausgeprägte Lagemodulation führt dazu, dass die Stränge von der idealen Symmetrie stark abweichen. Besonders deutlich wird das an den in Abbildung 4.8 angegebenen Bindungslängen, die nur wenig Varianz zeigen, während die Bindungswinkel deutlichen Spielraum haben. In Abbildung 4.10 sind einige Bindungswinkel über die Modulationswelle aufgetragen. Deutlich

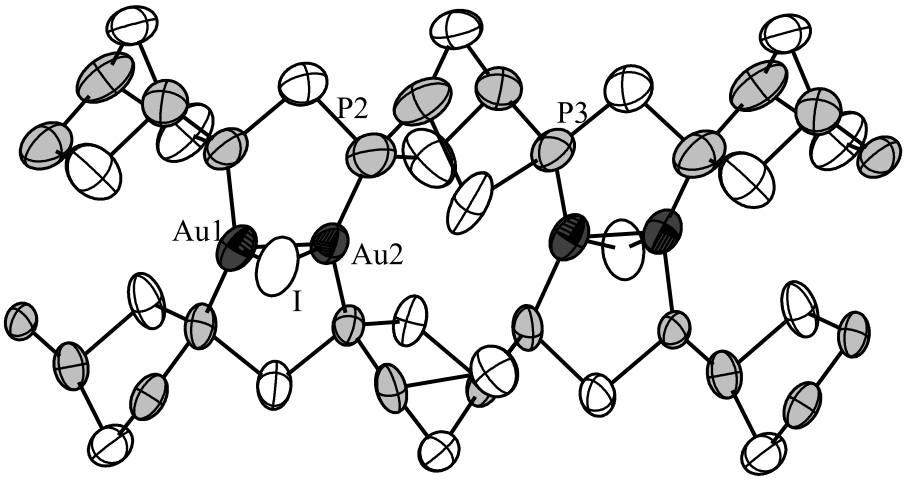


Abbildung 4.9.:
Strukturausschnitt aus $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Au1-Au2) = ave : 2.099(2), min : 2.096(2), max : 2.102(2); d(Au1-I) = ave : 2.668(2), min : 2.631(1), max : 2.706(2); d(Au1-P3) = ave : 2.350(8), min : 2.319(8), max : 2.371(8); d(Au1-P3) = ave : 2.350(8), min : 2.319(8), max : 2.371(8); d(Au2-I) = ave : 2.657(3), min : 2.599(2) max : 2.714(3); d(Au2-P2) = ave : 2.314(9), min : 2.218(9), max : 2.425(9); d(Au2-P2) = ave : 2.313(9), min : 2.218(9), max : 2.425(9).

wird, dass die Winkel an den Selenatomen weniger stark variieren, als die an den Phosphoratomen. Dadurch kann der P_4Se_4-Strang relaxieren und fügt sich zwischen die Goldiodidhanteln. Bemerkenswert bleibt, dass die Fehlordnung der Goldatome statistisch zu beschreiben bleibt, während die Lagemodulation aller Atome über die Superraumsymmetrie beschrieben werden kann. Dank der Superraumsymmetrie kann die Struktur von $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ relativ hochsymmetrisch beschrieben werden, obwohl die reale Struktur deutlich von dieser hohen Symmetrie abweicht.

Tabelle 4.3.: Kristallographische Daten und Messparameter für $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$

Verbindung	$AuIP_8Se_8$
Molmasse	$575.99\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma(00g)0s0$ (Nr. 355) [5]
a	14.748(3) Å
b	20.059(4) Å
c	6.731(1) Å
q-Vektor	0 0 0.3679(6)
Volumen, Z	1991.1(7) $Å^3$, 4
Absorptionskoeffizient	$24.19\,\mathrm{mm^{-1}}$
ρ_{calc}	$4.01\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.038, 0.077
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	$2.76 - 25.53\,^\circ$
hkl-Bereich	$-17 \leq h \leq 17$
	$-23 \leq k \leq 23$
	$-8 \leq l \leq 8$
Reflexe:	
gesammelt, unabhängig	5434, 2701
R_{int}, R_σ	0.0869 , 0.0521
Strukturlösung, Verfeinerung	$SIR92$ [232], $JANA2000$ [239]
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0736, 0.1612
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.1264, 0.1736
Hauptreflexe:	1883 (1167 $> 3\sigma$)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0656, 0.1528
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0953, 0.1596
Satelliten 1. Ordnung:	3551 (1534 $> 3\sigma$)
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0847, 0.1721
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.1621, 0.1912
Parameter	254
Goof	1.62
Extinktion	-0.51(3)
Restelektronendichte	2.62, $-2.20\,\mathrm{eÅ^{-3}}$

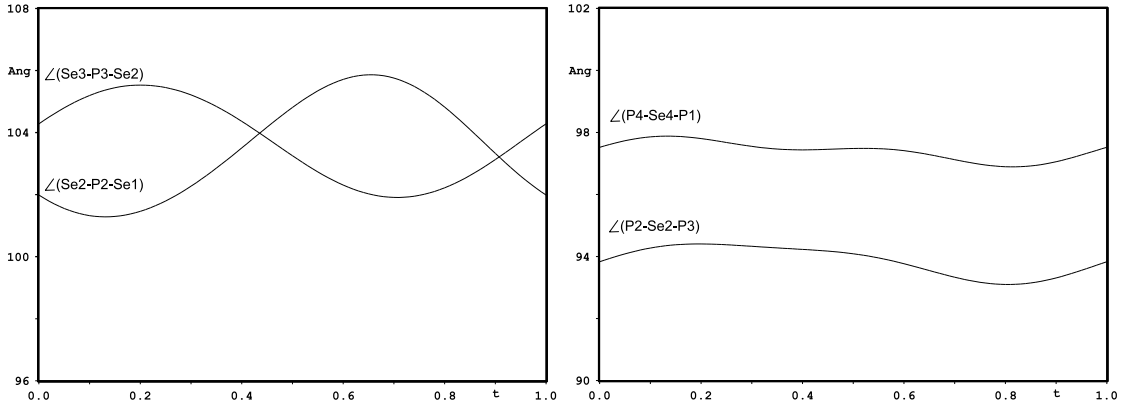


Abbildung 4.10.:
Auftragung der Winkel in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. entlang t: ∠(Se2-P2-Se1) = ave : 103.5(3), min : 101.3(3), max : 105.9(3); ∠(Se3-P3-Se2) = ave : 103.7(3), min : 101.9(3), max : 105.5(3); ∠(P2-Se2-P3) = ave : 93.9(3), min : 93.1(3), max : 94.4(3); ∠(P4-Se2-P1) = ave : 97.4(3), min : 96.9(3), max : 97.9(3).

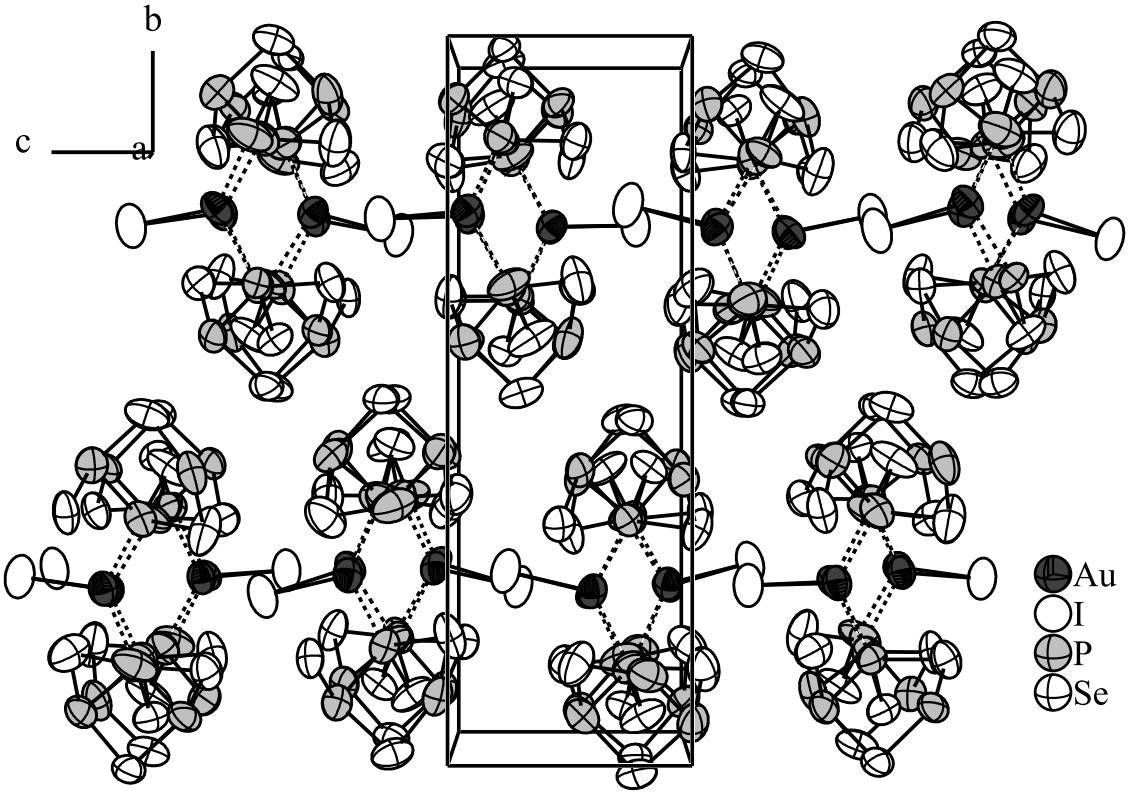


Abbildung 4.11.:
Ausschnitt aus der Struktur von $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Ellipsoide sind mit 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

4.4. Die Addukte $AuIP_4Q_3X_2$; Q = S, Se; X = Br, I

4.4.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Da sich Goldiodid bei Temperaturen über 100 °C zu Gold und Iod zersetzt und die in Kapitel 4.2 und 4.3 beschriebenen Verbindungen über Gasphasentransport gebildet werden, wurde versucht, Iod als Transportmittel einzusetzen. Dabei bildete sich $AuIP_4S_3I_2$ in dunkelroten Kristallen bei einem Ansatz, in dem Goldiodid, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 3 : 4 : 4 mit Iod als Transportmittel bei 180 °C umgesetzt wurden. Reine Produkte können aus Goldiodid, Phosphor, Schwefel und Iod im Verhältnis 1 : 4 : 3 : 2 bei 200 °C erhalten werden. Eine Woche Tempern führt zu phasenreinen Proben von $AuIP_4S_3I_2$, die von Licht und Luft nur langsam angegriffen werden, so dass die weitere Handhabung an Luft erfolgen kann. Abbildung 4.12 zeigt die DTA Messung einer Probe von $AuIP_4S_3I_2$. Der Schmelzpunkt liegt bei 246 °C. Die Verbindung erstarrt bei 229 °C. Es ist außergewöhnlich, dass die Verbindung offensichtlich kongruent schmilzt, da sich sowohl Goldiodid, als auch der $P_4S_3I_2$-Käfig beim Erhitzen leicht zersetzen.

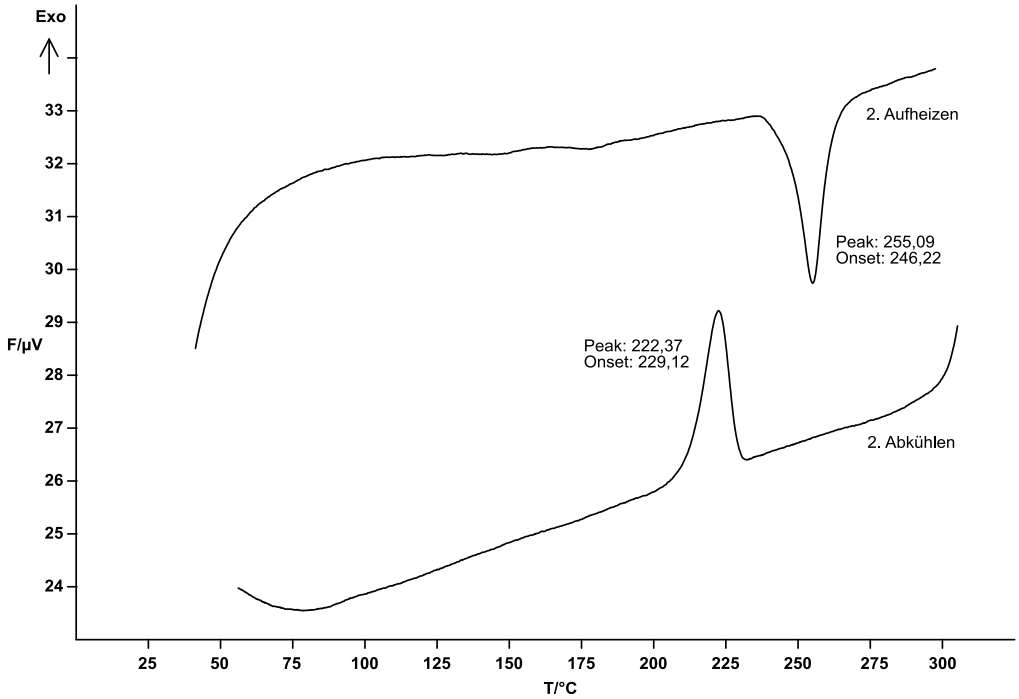


Abbildung 4.12.:
DTA-Messung einer Probe von $AuIP_4S_3I_2$. Die Messung wurde von 25 °C bis 350 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

Nachdem die Struktur und Synthese geklärt war, wurde versucht Schwefel durch Selen und Iod durch Brom, zu substituieren. Die Synthese von $AuIP_4Se_3I_2$ gelingt aus Goldiodid, Phosphor, Selen und Iod im Verhältnis 1 : 4 : 3 : 2 bei 200 °C. Die dunkelroten Proben sind gegen Licht und Luft lange Zeit stabil. Die Präparation von

$AuIP_4S_3Br_2$ gestaltet sich wesentlich schwieriger. Bei der Umsetzung von Goldiodid, Phosphor und Schwefel mit Brom entzündet sich das Gemisch sofort unter Bildung von PBr_3. Diese Reaktion kann unterdrückt werden, wenn die Edukte mit flüssigem Stickstoff gekühlt eingesetzt und die Ampulle gekühlt abgeschmolzen wird. Sobald sich die Edukte aber nur gelinde erwärmen, setzt die Reaktion ein. Auf diese Weise werden neben elementarem Gold nur flüssige Produkte erhalten, die vermutlich zu einem großen Teil aus PBr_3 bestehen. Der beste Weg, Brom einzusetzen ist, es in ein einseitig zugeschmolzenes Glasröhrchen einzufüllen. In der Ampulle werden Goldiodid, Phosphor und Schwefel vorgelegt und das Röhrchen mit Brom so zugegeben, dass das Brom keinen direkten Kontakt zu den übrigen Edukten hat. Nach Kühlen in flüssigem Stickstoff kann die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen werden. Wird diese Ampulle dann langsam auf Raumtemperaur erwärmt, so setzt sich das Brom langsam mit Phosphor und Schwefel um. Nach etwa einer Stunde ist das Brom vollständig abreagiert und hellrote zum Teil kristalline Massen sind zu beobachten. Tempern bei 100 °C für zwei bis fünf Tage ergibt schließlich hellrote Kristalle von $AuIP_4S_3Br_2$, die sich an Luft schnell zersetzen. Daneben fallen auch große Mengen von elementarem Gold und flüssigen Produkten an. Der beste Syntheseweg geht nicht von elementarem Phosphor und Schwefel aus, sondern vom binären P_4S_3. Wird Goldiodid mit P_4S_3 und Brom im Verhältnis 1 : 1 : 2 bei 100 °C umgesetzt, so wird weder elementares Gold, noch flüssige Produkte erhalten. Die Reaktion von P_4S_3 mit Brom ist weniger heftig als die mit elementarem Phosphor und führt bei langsamer Reaktionsführung zu $P_4S_3Br_2$ und nur wenig PBr_3, was sich positiv auf die Bildung des Produkts auswirkt. Leider konnten keine Kristalle der reinen Verbindung $AuIP_4S_3Br_2$ erhalten werden. Offensichtlich unterliegt $P_4S_3Br_2$ unter den hohen Tempertemperaturen einem Austausch des Broms gegen Iod aus dem Goldiodid. Je länger die Probe getempert wird, um so größer, aber auch dunkler werden die Kristalle. Vermessen wurde ein besonders gut ausgebildeter, aber auch dunkler Kristall, dessen Zusammensetzung zu $AuIP_4S_3I_{0.68(1)}Br_{1.32(1)}$ bestimmt werden konnte. Vermutlich lassen sich $AuIP_4S_3I_2$ und das noch nicht isolierte $AuIP_4S_3Br_2$ lückenlos mischen und die Farbe variiert dabei von dunkel- nach hellrot.

Von $AuIP_4Se_3Br_2$ konnten bisher noch keine Kristalle isoliert werden. Die Synthese geht wie bei $AuIP_4S_3Br_2$ von Goldiodid, P_4Se_3 und Brom im Verhältnis 1 : 1 : 2 aus. Bereits bei Raumtemperatur bilden sich rote Kristalle, die aber ausgesprochen empfindlich gegen Licht und Luft sind. Tempern der Proben über 80 °C führt zur Zersetzung.

4.4.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturen von $AuIP_4S_3I_2$, $AuIP_4Se_3I_2$ und $AuIP_4S_3I_{0.68(1)}Br_{1.32(1)}$ sind isotyp und werden daher im Folgenden gemeinsam behandelt. Das Beugungsbild lässt sich mit einer orthorhombisch C-zentrierten Zelle indizieren. Die Auslöschungen für $n \perp a$, $c \perp b$, $a \perp c$, $b \perp c$, $2_1 \parallel a$, $2_1 \parallel b$ und $2_1 \parallel c$ sind erfüllt und deuten so neben einer Vielzahl möglicher Raumgruppen auf $Cmce$ (Nr. 64) als höchstsymmetrische hin. Wie die weiteren Ergebnisse zeigen, ist diese auch die richtige Raumgruppe. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein vollständiges Strukturmodell mit einer Gold- und je zwei Iod-, Phosphor- und Chalkogenlagen. Die Verfeinerung

mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergiert problemlos zu guten Gütefaktoren. Im Falle des $AuIP_4S_3I_{0.68(1)}Br_{1.32(1)}$ muss die Br/I-Position mit Iod und Brom mischbesetzt werden. Das Verhältnis wird mit Hilfe einer freien Variablen zu 0.66(1) Brom und 0.33(1) Iod verfeinert. Die Ergebnisse der Verfeinerung für alle drei Verbindungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter können den Tabellen A.28, A.30, A.32, A.29,A.31 und A.33 auf Seite A.28 im Anhang entnommen werden.

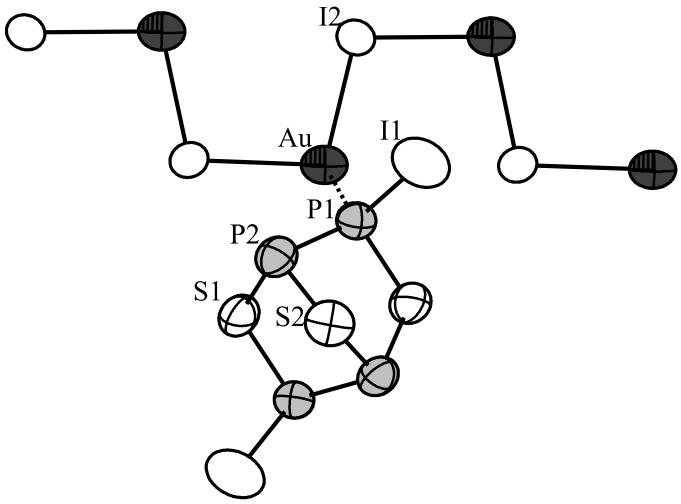


Abbildung 4.13.:
Strukturausschnitt aus $AuIP_4S_3I_2$. Ellipsoide sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Au-P) = 2.355(1), d(Au-I2) = 2.784(1), d(Au-I2^{i}) = 2.8705(9), d(I1-P1) = 2.455(1), d(I2-Au^{ii}) = 2.8705(9), d(P1-S1) = 2.108(2), d(P1-P2^{iii}) = 2.220(2), d(P2-S2^{iv}) = 2.108(2), d(P2-S1^{iv}) = 2.139(2), d(P2-P1^{v}) = 2.220(2), d(S1-P2^{iv}) = 2.139(2), d(S2-P2^{iii}) = 2.108(2). Symmetriecodes: i: x, y-½, -z+½; ii: x, y+½, -z+½; iii: -x+½, y-½, z; iv: -x+½, -y+½, -z; v: -x+½, y+½, z.

In den Strukturen von $AuIP_4S_3I_2$, $AuIP_4Se_3I_2$ und $AuIP_4S_3I_{0.68(1)}Br_{1.32(1)}$ sind $P_4Q_3X_2$-Moleküle an Goldiodid Ketten gebunden, siehe Abbildung 4.13. Die Moleküle sind isotyp zu den isolierten Molekülen α-$P_4S_3I_2$ [117], α-$P_4Se_3I_2$ [118] und α-$P_4S_3Br_2$ [126]. Gold ist wie in den vorher besprochenen Verbindungen $AuIP_4S_4$ und $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ von zwei Phosphoratomen der Moleküle koordinert. Zu zwei Iodatomen hat jedes Goldatom die kürzeren Abstände d(Au-I2) = 2.784(1) Å, d(Au-I2^{i}) = 2.8705(9) Å, zu einem den längeren d(Au-I2^{vi}) = 4.112(1) Å. Die Goldiodidketten ordnen sich entlang [010] an. An jede Kette koordinieren vier Moleküle und jedes Molekül ist von zwei Ketten umgeben. So bilden sich Schichten in (011). Die exoständigen Iodatome der $P_4S_3I_2$-Moleküle bilden Kanäle entlang [010]. Ein Strukturausschnitt von $AuIP_4S_3I_2$ ist in Abbildung 4.14 dargestellt, die Verbindungen $AuIP_4Se_3I_2$ und $AuIP_4S_3I_{0.68(1)}Br_{1.32(1)}$ sind isotyp dazu. Für $AuIP_4S_3I_2$ wird das Zellvolumen erwartungsgemäß größer. Dies spiegelt sich in den Abständen in der Goldiodidkette wieder, die ebenfalls etwas größer werden, d(Au-I2) = 2.812(1) Å, d(Au-I2^{i}) = 2.906(1) Å und d(Au-I2^{vi}) = 4.328(1) Å. Der Abstand d(Au-P) =

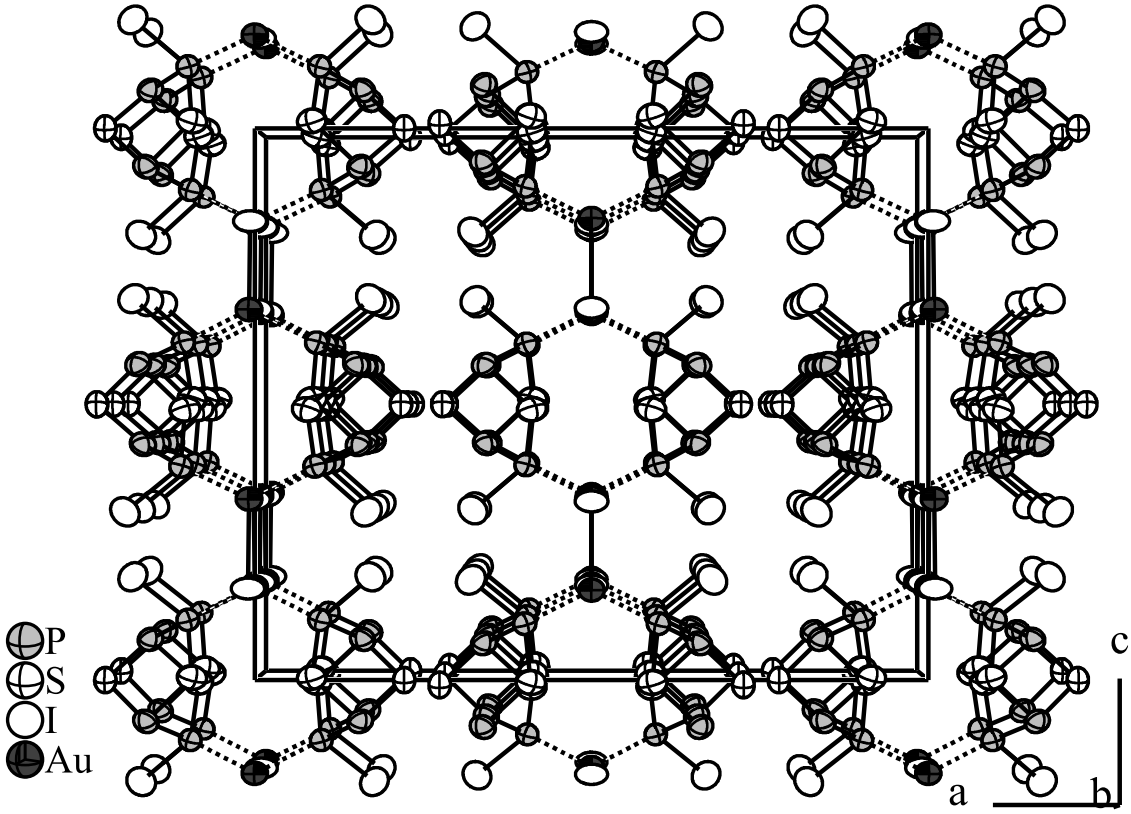


Abbildung 4.14.:
Strukturausschnitt aus $AuIP_4S_3I_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

2.376(2) Å wird nur wenig größer, während die Abstände P-Se aufgrund des größeren Ionenradius von Selen deutlich länger werden. Die Substitution von Iod durch Brom führt zu deutlich kleinerem Zellvolumen. Die Mischbesetzung bezieht sich ausschließlich auf die Halogenlage am $P_4S_3X_2$, die Iodlage in der Goldiodidkette wird nicht substituiert. Aufgrund der kleineren Zellkonstanten wird die Goldiodidkette etwas gestaucht d(Au-I2) = 2.782(1) Å, d(Au-I2^{i}) = 2.898(1) Å und d(Au-I2^{vi}) = 4.101(1) Å. Da etwa $^2/_3$ der Iodatome durch Brom ersetzt sind, ist auch der Phosphor-Halogen Abstand mit d(P1-Br) = 2.334(2) Å deutlich verkürzt im Gegensatz zu d(P1-I1) = 2.455(1) Å in $AuIP_4S_3I_2$.

4.4.3. Ramanspektroskopie

Zur näheren Analyse der Bindungsverhältnisse in $AuIP_4S_3I_2$ wurde ein Ramanspektrum aufgenommen, siehe Abbildung 4.15. Die Schwingungsfrequenzen von reinem Goldiodide $\nu_1 = 157\,\mathrm{cm}^{-1}$ (sehr stark) und $\nu_2 = 108\,\mathrm{cm}^{-1}$ (mittel) [127] werden im Addukt nicht wiedergefunden. Ein Vergleich der gemessenen Frequenzen mit denen für reines α-$P_4S_3I_2$ publizierten [117, 128] zeigt deutlich, dass die Koordination an das Gold die Bindungsverhältnisse im Molekül stärker beeinflusst, als später noch für einige Quecksilberhalogenidaddukte gezeigt wird, vergleiche Kapitel 5.2.3 und 5.2.3. Für α-$P_4S_3I_2$ sind die folgenden Ramanfrequenzen in cm^{-1} publiziert: 104 vs, 153 s, 227 m, 259 m, 309 wsh, 319 vvs, 404 w, 414 ms, 424 w, 451 vw, 464 vw, 485 w; (s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder) [117]. Da ein Vergleich mit Literaturdaten nicht möglich ist, erfordert eine exakte Interpretation des Ramanspektrums die Berechnung der Schwingungsmoden nach Strukturoptimierung. Diese Untersuchungen sind kein Gegenstand dieser Arbeit und sollen in Zukunft ausgeführt werden.

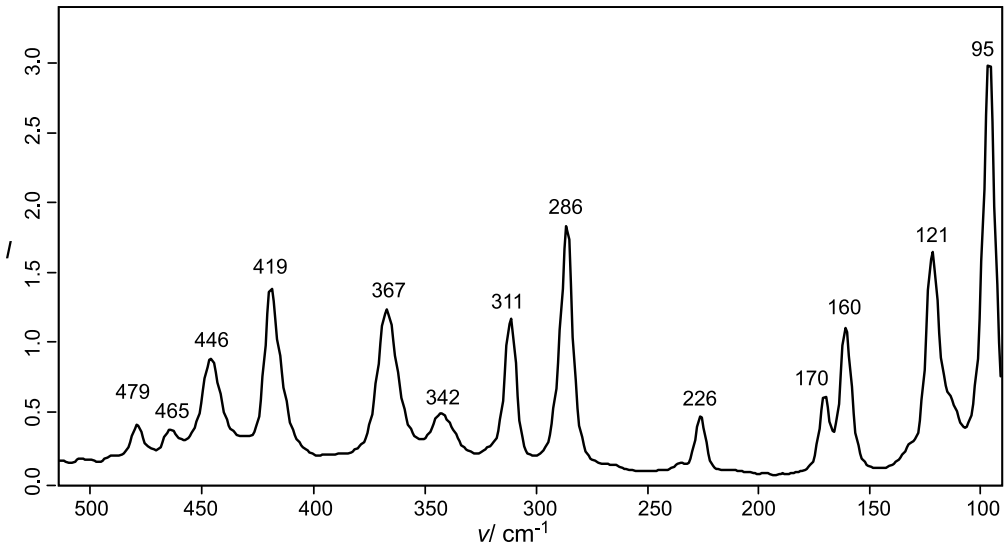


Abbildung 4.15.: Raman Spektrum von $AuIP_4S_3I_2$.

Tabelle 4.4.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $AuIP_4S_3I_2$. Das Verhältnis Br:I wurde zu 0.66(1) : 0.33(1) verfeinert.

Verbindung	$AuIP_4S_3I_2$	$AuIP_4Se_3I_2$	$AuIP_4S_3I_{0.68(1)}Br_{1.32(1)}$
Molmasse	797,73 g /mol	938.43 g /mol	703.75 g /mol
Kristallfarbe	dunkelrot	dunkelrot	rot
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	*Cmce* (Nr. 64)	*Cmce* (Nr. 64)	*Cmce* (Nr. 64)
a	20.919(4) Å[a]	21.138(4) Å	20.668(4) Å
b	6.982(2) Å	7.233(1) Å	6.999(1) Å
c	17.140(6) Å	17.359(4) Å	16.937(3) Å
Volumen, Z	2503(1) Å^3, 8	2654.1(9) Å^3, 8	2450.2(8) Å^3, 8
Absorptionskoeffizient	20.11 mm^{-1}	26.72 mm^{-1}	22.03 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	4.23 g /cm^3	4.70 g /cm^3	3.82 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I	STOE IPDS I	STOE IPDS I
Strahlung		MoK$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	293 K	293 K
Θ-Bereich	2.38 – 25.01 °	2.35 – 25.02 °	1.97 – 25.03 °
hkl-Bereich	$-24 \leq h \leq 24$	$-24 \leq h \leq 24$	$-24 \leq h \leq 24$
	$-8 \leq k \leq 8$	$-8 \leq k \leq 8$	$-7 \leq k \leq 8$
	$-20 \leq l \leq 20$	$-20 \leq l \leq 20$	$-14 \leq l \leq 20$
Anzahl Reflexe	9424	12379	5382
unabhängige Reflexe	1146	1213	1075
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]		
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.167, 0.389	0.027, 0.098	0.063, 0.117
R_{int}, R_σ	0.0295, 0.0146	0.0375, 0.0167	0.0306, 0.0215
Strukturlösung		*SIR*92 [232]	
Verfeinerung		*SHELXL*97 [237]	
Parameter	54	54	55
Goof	1.035	1.179	1.047
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0174, 0.0402	0.0265, 0.0654	0.0306, 0.0795
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0204, 0.0409	0.0285, 0.0663	0.0351, 0.0813
Restelektronendichte	1.355, -0.652 eÅ^{-3}	1.318, -1.591 eÅ^{-3}	1.582, -1.155 eÅ^{-3}

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.20 im Anhang Seite 31

4.5. Das Addukt $AuIP_4S_{10}$

4.5.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

$AuIP_4S_{10}$ wurde erstmals aus Goldiodid, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 10 bei 220 °C in wenigen großen roten Kristallen erhalten, neben großen Mengen farblosen Kristallen von P_4S_{10}, elementarem Gold und wenig $AuIP_4S_3I_2$. Deutlich bessere Ausbeuten werden erhalten, wenn Goldiodid, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 3 : 4 : 10 bei 180 °C umgesetzt werden. Auch bei diesem deutlichen Überschuss an Goldiodid wird ein Großteil an farblosem P_4S_{10} erhalten, und stets wird auch elementares Gold beobachtet. Schließlich gelingt die phasenreine Synthese nicht, $AuIP_4S_{10}$ wird aber in großen roten Kristallen erhalten, die vom übrigen Produktgemisch gut abgetrennt werden können. Die Kristalle zersetzen sich langsam an Luft, sind aber für die Isolierung von Einkristallen und die anschließende Messung lange genug beständig.

4.5.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von $AuIP_4S_{10}$ konnte nicht exakt bestimmt werden. In Abbildung 4.16 sind einige Schichten aus dem reziproken Raum abgebildet, die aus der Raumtemperaturmessung rekonstruiert wurden. Die scharfen Reflexe konnten mit einer kubisch F-zentrierten Zelle indiziert werden. Zwischen den Reflexen ist intensive diffuse Streuung zu beobachten. Bereits in den Bildplatten der Rohmessung sind diffuse Muster zu sehen, siehe Abbildung A.21 auf Seite 33 im Anhang. Darin ist die diffuse Streuung als inhomogener Untergrund zu erkennen. Die Integration und Verfeinerung von diffuser Streuung ist leider noch nicht möglich. Zur Strukturinterpretation werden daher nur die Hauptreflexe betrachtet. Die Auslöschungen deuten auf die Raumgruppen $Fd\overline{3}m$ und $Fd\overline{3}$ als höchstsymmetrische hin. Daneben sind noch eine beachtliche Anzahl von Raumgruppen möglich. Zum einen ist die Umstellung der Zelle in hexagonale oder trigonale Metrik möglich, zum anderen lassen die Auslöschungen eine Vielzahl von weniger symmetrischen Raumgruppen zu. Um sich einem solchen Problem zu nähern, ist es aber sinnvoll, zunächst die höhersymmetrische Raumgruppe $Fd\overline{3}m$ zu wählen, da diese aufgrund des $|E^2 - 1|$-Kriteriums von 0.906 der azentrischen $Fd\overline{3}$ vorzuziehen ist.

Die Lösung mit direkten Methoden ist ausgesprochen schwierig und liefert nur unsinnige Ergebnisse. Selbst nach Variation aller Parameter und Nutzung einer Reihe von verschiedenen Programmen ist eine Lösung in $Fd\overline{3}m$ letztlich nicht möglich. Daher muss die Symmetrie abgebaut werden, um zu versuchen, die Struktur in einer niedersymmetrischen Raumgruppe zu lösen. Da dieses Vorgehen sehr aufwendig und mit vielen Zelltransformationen verbunden ist, soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden. Die Lösung gelingt schließlich in der chiralen Raumgruppe $F23$ mit direkten Methoden und liefert ein Strukturmodell, bestehend aus neun Lagen, die zunächst mit Gold beziehungsweise Iod belegt werden. Daraus kann in einigen Verfeinerungsschritten ein sinnvolles Strukturmodell entwickelt werden, das aus zwei Phosphor und vier Schwefellagen besteht, die den P_4S_{10}-Käfig beschreiben. Die drei verbleibenden Lagen müssen mit Gold bzw Iod belegt sein, da

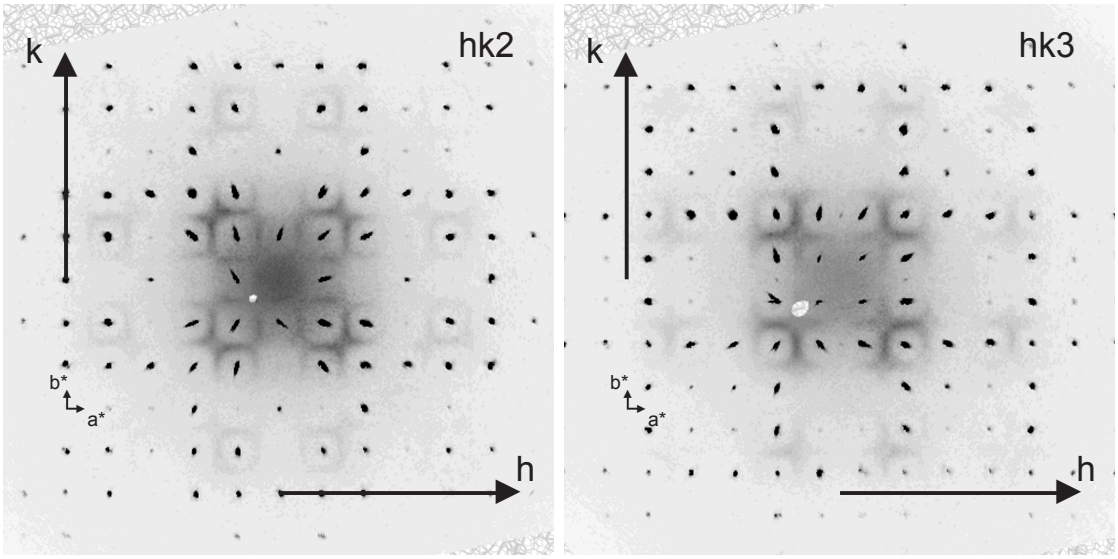


Abbildung 4.16.: Schichten im reziproken Raum von $AuIP_4S_{10}$.
Schichten im reziproken Raum berechnet aus der Raumtemperaturmessung von $AuIP_4S_{10}$.

sich sonst chemisch unsinnige Strukturen ergeben. Die drei Positionen werden vorerst mit Gold teilbesetzt. Es zeigt sich, dass diese zu weniger als 10 % besetzt sind, was von der Elektronendichte her eher für ein leichteres Atom wie Phosphor oder Schwefel sprechen würde. Die Analyse des Modells ergibt, dass es problemlos in die höhere Symmetrie $Fd\overline{3}m$ transformiert werden kann. Nach der Transformation bleiben eine Phosphor-, zwei Schwefel- und zwei weitere Lagen übrig, von denen eine mit Gold und eine mit Iod besetzt verfeinert wird. Die Besetzung der Goldlage wird frei zu 0.015(6), die von Iod auf 0.627(8) verfeinert. Dieses Ergebnis ist äußert unbefriedigend. Die Gütefaktoren für das Strukturmodell sind den Umständen entsprechend gut mit R_1, wR_2 für alle Daten = 0.0639, 0.2009. Der interne R-Wert für die hohe Symmetrie ist mit 0.0342 sehr gut und spricht für die hohe Symmetrie. Trotzdem wird zunächst versucht, die Symmetrie abzubauen, um die Teilbesetzungen der mutmaßlichen Gold- und Iodlagen aufzuheben. Dabei ergeben sich ausgesprochen viele Möglichkeiten, die hier nicht vollständig dokumentiert werden sollen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in keiner niedrigeren Symmetrie die Teilbesetzung aufgehoben werden kann und eine Ausordnung der Gold- und Iodlage zu beobachten wäre. Dafür spricht auch die diffuse Streuung, die von einer Unordnung dieser Atome stammen könnte. Im Folgenden wird von $Fd\overline{3}m$ als der richtigen Symmetrie zur Beschreibung der Basisstruktur ausgegangen. Um weiteren Einblick in die Verbindung zu erhalten, wurde eine Tieftemperaturmessung am selben Kristall vorgenommen. Erwartungsgemäß wurden die Zellkonstanten etwas kleiner und die Reflexe im Beugungsbild etwas schärfer. Die diffuse Streuung wird nach wie vor beobachtet, die Intensität der diffusen Streuung scheint nicht abzunehmen. Die Verfeinerung des Strukturmodells aus der Raumtemperaturmessung mit dem Datensatz der Tieftemperaturmessung ergibt etwas bessere Gütefaktoren, sie-

he Tabelle 4.5. Die Besetzung der Gold- und Iodlage wird zu 0.015(5) und 0.632(7) verfeinert. Auch bei der Tieftemperaturmessung ergeben sich keine Hinweise, dass ein Symmetrieabbau die Teilbesetzung aufheben könnte. Daher muss auch für die Tieftemperaturmessung $Fd\overline{3}m$ als die richtige Raumgruppe zur Beschreibung der Basisstruktur angenommen werden.

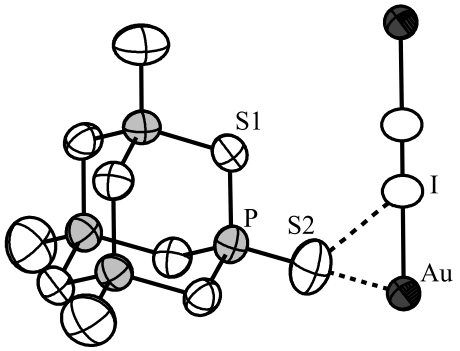


Abbildung 4.17.:
Strukturausschnitt aus $AuIP_4S_{10}$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(P-S1) = 2.109(2), d(P-S2) = 1.897(4), d(S2-Au) = 2.224(3), d(S2-I) = 2.646(3), d(Au-I) = 2.355(4), d(I-I$-i$) = 1.532(8). Symmetriecode: i: -x, -y, -z.

In der Struktur finden sich P_4S_{10}-Käfige neben zwei Positionen, die im Folgenden als Gold- bzw. Iodlagen bezeichnet werden. Wegen der hohen Symmetrie der Raumgruppe werden die P_4S_{10}-Käfige aus nur drei Atompositionen generiert, siehe Abbildung 4.17. Im Zentrum befindet sich die nicht besetzte Position 8b mit der Punktsymmetrie $\overline{4}3m$. Pro Zelle werden acht P_4S_{10}-Käfige erzeugt. Zwischen den Käfigen finden sich die Goldiodideinheiten, die aus einer Goldlage auf der Position 8a mit der Punktsymmetrie $\overline{4}3m$ und einer Iodlage 32e mit der Punktsymmetrie .3m erzeugt werden. Bemerkenswert sind die Abstände dieser Atome zum Schwefel. Die Iodlage nähert sich mit d(S2-I) = 2.646(3) Å dem Käfig in vernünftigem Abstand. Die Goldlage ist mit d(S2-Au) = 2.224(3) Å nah am P_4S_{10}. Zum Vergleich ist der Abstand in binärem Au_2S mit d(Au-S) = 2.174 Å für die kovalente Bindung etwas kürzer [129], die Bindung in K_2AuPS_4 ist mit 2.297 Å nur wenig länger [130]. Daher wird auf der 8a Position Gold gesetzt, obwohl die freie Verfeinerung der Besetzung nur 0.015(6) ergibt. Jedes dieser Goldatome ist von vier symmetriequivalenten Schwefelatomen und Iodatomen umgeben. Der Abstand d(Au-I) = 2.355(4) Å ist kürzer als in den vorher beschriebenen Verbindungen $AuIP_4S_4$, $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ und $AuIP_4S_3I_2$. Wie später noch diskutiert wird, sollten isolierte Goldiodidhanteln vorliegen. Damit muss der Abstand am ehesten mit dem in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ d(Au1-I) = ave : 2.668(2) Å, min : 2.631(1) Å, max : 2.706(2) Å verglichen werden. In sehr kurzem Abstand d(I-I$-i$) = 1.532(8) Å liegt ein zweites Iodatom. In freiem I_2 ist der Abstand im Festkörper mit d(I-I) = 2.704 Å deutlich länger [131]. Da diese beiden Positionen in der realen Struktur also nicht gleichzeitig besetzt sein können, wurde versucht, ein Iodatom auf die Lage 16c zwischen die beiden Positionen zu legen.

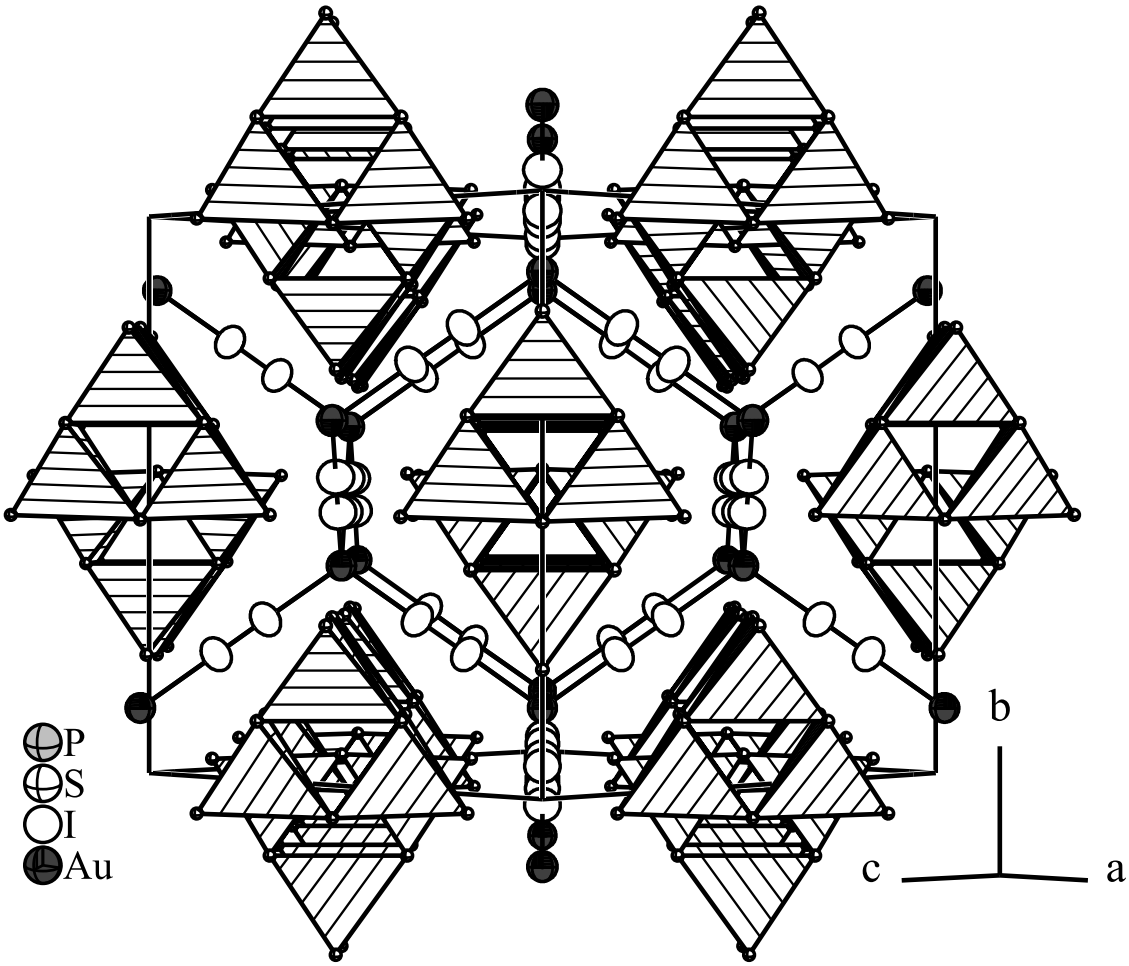


Abbildung 4.18.:
Strukturausschnitt aus $AuIP_4S_{10}$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Zur Vereinfachung sind P_4S_{10}-Käfige als Tetraeder von vier Tetraedern dargestellt.

Der Abstand von 3.119 Å zum Goldatom und die unsinnigen Auslenkungsparameter sprechen gegen die Besetzung dieser Lage.

Da dieses Modell nur das Basismodell der Verbindung darstellt, soll kurz beschrieben werden, wie die Realstruktur aufgebaut sein könnte. Leider ist es bis jetzt nicht möglich, Strukturen mit diffuser Streuung exakt zu analysieren, daher muss das Folgende Spekulation bleiben. Die P_4S_{10}-Käfige bilden offensichtlich ein starres Gerüst, siehe Abbildung 4.18, zwischen welches Goldiodid eingebettet ist. Da sich die P_4S_{10}-Käfige bereits in der Basisstruktur gut verfeinern lassen und keine besonders großen anisotropen Auslenkungsparameter zeigen, werden diese wohl auch in der Realstruktur nur wenig verändert sein. Die chemische Umgebung deutet darauf hin, dass sich die Goldatome auf der entsprechenden Position finden sollten. Unklar ist, warum die Besetzung zu so geringen Werten verfeinert wird. Möglicherweise ist dies aber auch ein Artefakt der Verfeinerung der Basisstruktur. Von den vier an das Gold gebundenen Iodatomen sollte nur eines besetzt sein, wenn

von AuI ausgegangen wird. Die Möglichkeit, dass AuI_3 vorliegen könnte, soll vorerst wegen der ungwöhnlich hohen Oxidationszahl außer Acht gelassen werden. Der Abstand müsste etwas länger, vergleichbar zu dem in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$ d(Au1-I) = ave : 2.668(2) Å, min : 2.631(1) Å, max : 2.706(2) Å sein. Damit sind von den acht Iodlagen in der näheren Umgebung jedes Goldatoms nur zwei besetzt. Eines, in kürzerem Abstand an das Gold gebunden, ein zweites in längerem Abstand an ein benachbartes Goldatom gebunden. Wäre diese Fehlordnung rein statistisch, so müsste das gemittelte Modell in der Basisstruktur zu sehen sein. Eine inkommensurable Modulation der Struktur, wie in Kapitel 2.6 angesprochen, hätte wegen der kubischen Symmetrie Satelliten zur Folge, die mit drei zueinander orthogonalen q-Vektoren beschrieben werden müssten. Zuletzt muss noch die Summenformel diskutiert werden. Pro Zelle werden acht P_4S_{10}-Käfige beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass jede Goldlage tatsächlich von einem Goldatom besetzt ist, damit werden pro Zelle acht Goldatome generiert. Setzt man nun vorraus, dass zur Elektroneutralität der Struktur jedes Goldatom mit einem Iodatom eine Goldiodidhantel bildet, ergibt sich die Summenformel $AuIP_4S_{10}$.

Tabelle 4.5.: Kristallographische Daten und Messparameter für $AuIP_4S_{10}$

Verbindung	$AuIP_4S_{10}$	$AuIP_4S_{10}$
Molmasse	768,35 g /mol	768.35 g /mol
Kristallfarbe	rot	rot
Kristallsystem	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)	$Fd\bar{3}m$ (Nr. 227)
a=b=c	14.408(2) Å	14.333(2) Å
Volumen, Z	2991.2(6) $Å^3$, 8	2944.7(7) $Å^3$, 8
Absorptionskoeffizient	13.69 mm^{-1}	13.91 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	3.41 g /cm^3	3.46 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	123 K
Θ-Bereich	2.45 – 26.53 °	2.46 – 26.50 °
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 17$	$-17 \leq h \leq 17$
	$-17 \leq k \leq 18$	$-17 \leq k \leq 17$
	$-17 \leq l \leq 17$	$-17 \leq l \leq 17$
Anzahl Reflexe	8343	9528
unabhängige Reflexe	181	178
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]	
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.130, 0.190	0.138, 0.195
R_{int}, R_σ	0.0342, 0.0081	0.0307, 0.0063
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]	
Parameter	17	17
Goof	1.291	1.175
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0624, 0.1989	0.0570, 0.1915
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0639, 0.2009	0.0584, 0.1936
Restelektronendichte	1.120, -1.727 e$Å^{-3}$	1.602, -1.772 e$Å^{-3}$

5. Quecksilberhalogenidaddukte

5.1. Einleitung

In den Kapiteln 3 und 4 wurden eine Reihe von Adduktverbindungen von Metallhalogeniden mit Phosphor, Phosphorchalkogeniden oder Chalkogeniden vorgestellt. Bisher konnten jedoch noch keine Addukte mit Arsen oder Arsenchalkogeniden dargestellt werden. Mögliche Ursache dafür ist die Bildung von stabilen binären oder ternären Verbindungen wie Enargit (Cu_3AsS_4) oder Lautit (CuAsS) bei hohen Synthesetemperaturen [132,133,134,135]. In Mischreihen wurde ein Teil des Phosphors in $(CuI)_3P_{12}$ und $(CuI)_8P_{12}$ durch Arsen ersetzt. Dabei konnte maximal einen Verhältnis von etwa 60 % As zu 40 % P phasenrein erhalten werden, die Verbindungen $(CuI)_3As_{12}$ und $(CuI)_8As_{12}$ sind unbekannt [67, 68]. Da die Synthese bei hohen Temperaturen nicht zu den gewünschten Addukten führt, könnte die Umsetzung auch bei tieferen Temperaturen stattfinden. Dazu müssen die Metallhalogenide in einem geeigneten Lösungsmittel mit den Arsenchalkogenkäfigen umgesetzt werden. Die As_4Q_4-Käfige wirken auch in Lösung reduzierend auf die Metallhalogenide, so dass die Reaktion in der Fragmentierung der Käfige endet. Fragmente der Käfige konnten als Addukte an Metallcarbonyle erhalten werden [136].

Das Syntheseprinzip der Metallhalogenide als präparatives Hilfsmittel legt d^{10}-Ionen als attraktive Koordinationspartner für Pn_4Q_n (Pn = As, P; Q = S, Se) zu Grunde. Neben den Elementen der Gruppe 11 in der Oxidationsstufe +1 liegen die Elemente der Gruppe 12 in der Oxidationsstufe +2 als d^{10}-Ionen vor. Zu Begin dieser Arbeit wurden zunächst Quecksilberhalogenide mit den bereits vorher erfolgreich eingesetzten P_4Q_n-Käfigen bei hohen Temperaturen umgesetzt. Dabei hat sich gezeigt, dass in einer Synthese bei hohen Temperaturen die Phosphorchalkogenide neben den Quecksilberhalogeniden nicht stabil sind und es zu keiner Adduktbildung kommt. Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass im Gegensatz dazu Addukte von Quecksilber(II)-halogeniden mit As_4Q_4-Käfigen darstellbar sind. Zunächst soll nun eine Übersicht über die bekannten Quecksilberhalogenide und Arsenchalkogenide gegeben werden. Danach werden fünf Quecksilberhalogenidaddukte vorgestellt.

5.1.1. Quecksilberhalogenide

Quecksilberhalogenide kommen in Form ihrer HgX_2- und Hg_2X_2-Salze vor. Von den Quecksilber(I)-salzen sind Moschelit (Hg_2I_2), Kuzminit (Hg_2Br_2) und Kalomel (Hg_2Cl_2) als Mineralien bekannt. In Lösung und in der Gasphase liegen die Quecksilber(I)-halogenide als lineare Moleküle X-Hg-Hg-X vor. Im Festkörper sind diese verknüpft, so dass nicht mehr von isolierten Molekülen gesprochen werden kann. Alle Quecksilber(I)-halogenide sind in Wasser schwerlöslich. Für mögliche

Addukte von Pn_4Q_n-Käfigen sind wegen der variablen Vernetzbarkeit der Hg_2X_2-Einheiten interessante Strukturen zu erwarten.

Von den Quecksilber(II)salzen ist das Mineral Coccinit (HgI_2) bekannt. In Lösung oder Gasphase werden die Quecksilber(II)-halogenide als lineare Moleküle X-Hg-X beobachtet. Im Festkörper liegen $HgCl_2$ und $HgBr_2$ ebenfalls als lineare Moleküle vor, die Abstände zu den nächsten HgX_2-Einheiten sind deutlich länger als die intramolekularen Abstände. Alle Quecksilber(II)-halogenide sind gut wasserlöslich. Der kovalente Charakter der Hg-X-Bindung ist für $HgBr_2$ und besonders für HgI_2 so stark, dass sie mit Alkalilauge bzw. Silbernitrat keine Reaktion auf Quecksilber- bzw. Halogenidionen ergeben. HgI_2 kommt in mehreren enantiotropen Modifikationen vor, in denen die HgI_2-Einheiten wie die leichteren Halogenide ohne weitere Kondensation kristallisieren [137, 138, 139]. Diese gelben bis orangen Modifikationen werden aus Lösung durch kontrollierte Kristallisation gewonnen. Die gelbe Hochtemperaturmodifikation erhält man quantitativ durch Erhitzen von rotem HgI_2 über 200 °C. Beim langsamen Abkühlen wandelt sich die gelbe Modifikation bei 137 °C wieder in die rote um. Bei vorsichtigem Arbeiten und längerem Tempern bei 200 °C können durch Gasphasentransport mehrere Zentimeter große Kristalle von gelbem HgI_2 erhalten werden, die bei Raumtemperatur einige Zeit metastabil sind. Bei Berührung kann der Phasenübergang unter dem Lichtmikroskop anhand von fortschreitenden roten Domänen durch den gelben Kristall eindrucksvoll beobachtet werden. Einkristalle von rotem HgI_2 werden seit einiger Zeit als Raumtemperaturdetektoren für Röntgen- und γ-Strahlen diskutiert [140].

Tabelle 5.1.:
Schmelz und Siedepunkte der Quecksilberhalogenide, entnommen aus [190]

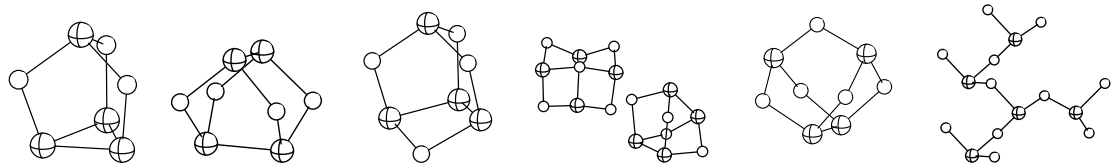
Hg(I)	Hg_2F_2, gelb	Hg_2Cl_2, farblos	Hg_2Br_2, farblos	Hg_2I_2, gelb
	Smp. 570 °C	Zers. 383 °C	Zers. 345 °C	Smp. 290 °C
Hg(II)	HgF_2, farblos	$HgCl_2$, farblos	$HgBr_2$, farblos	HgI_2, rot bzw. gelb
	Zers. 645 °C	Smp. 280 °C	Smp. 238 °C	Smp. 257 °C
		Sdp. 303 °C	Sdp. 318 °C	Sdp. 351 °C

In Tabelle 5.1 sind die Schmelz- und Siedepunkte der Quecksilberhalogenide aufgelistet. Quecksilber(I)-salze sind thermisch nicht sehr belastbar, da sie zu den entsprechenden Quecksilber(II)-salzen und elementarem Quecksilber dissoziieren. Soll ein Addukt gebildet werden in dem eine Hg_2X_2-Einheit vorkommt, so sollte bei der Synthese die Zersetzungstemperatur nicht überschritten werden. Daher sind für die Synthese generell Temperaturen unter 350 °C in Betracht zu ziehen. Bei den bisher durchgeführten Versuchen Hg_2X_2 mit Pn_4Q_n umzusetzen, wird stets elementares Quecksilber erhalten, welches von der Dissoziation oder Reduktion durch Pn_4Q_n herrührt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine Addukte mit Quecksilber(I)-halogeniden synthetisiert werden. Die Schmelzpunkte der Quecksilber(II)-halogenide liegen zwischen 240 °C und 280 °C. Ein sinnvoller Syntheseweg scheint daher eine Schmelze von HgX_2 zu sein, in der die entsprechenden Pn_4Q_n-Käfige gelöst sind. Das langsame Abkühlen könnte zu den gewünschten Ad-

dukten führen. Über diesen Syntheseweg konnten bisher Addukte von $HgBr_2$ und HgI_2 mit As_4S_4 und As_4Se_4 erhalten werden.

5.1.2. Polymorphie der Arsenchalkogenide

Tabelle 5.2.:
Bekannte binäre Arsen-Schwefel Verbindungen und deren Mineraliennamen. Arsen ist als durchkreuzte Kugel, Schwefel als leere Kugel gezeichnet.

As_4S_3	As_4S_4	As_4S_4	$As_4S_4 \cdot As_4S_5$	As_4S_5	As_2S_3
Dimorphit	Realgar	Pararealgar	Alacranit	Uzonit	Auripigment
					

In Abbildung A.22 im Anhang Seite 34 ist das binäre Phasendiagramm As-S, entnommen aus [145], abgebildet. Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über die bekannten Verbindungen und deren Mineraliennamen. Von As_4S_3 sind zwei Modifikationen bekannt, Dimorphit I und Dimorphit II, die sich aus den selben Käfigen zusammensetzen, aber unterschiedlich gepackt sind. Der As_4S_3-Käfig lässt sich von einem As_4-Tetraeder ableiten, an dem drei Kanten mit Schwefel überbrückt sind. Die Käfige besitzen C_{3v}-Symmetrie [146, 147]. Dimorphit I wandelt sich bei 137 °C in Dimorphit II um. Beide Modifikationen sind gelb. Das Mineral Realgar setzt sich aus As_4S_4-Käfigen zusammen, die D_{4d}-Symmetry haben. Sie lassen sich von einem As_4-Tetraeder ableiten, an dem vier Kanten von Schwefel überbrückt werden, die in einer Ebene liegen [148]. Beim Erhitzen geht das rote As_4S_4 in die schwarze Hochtemperaturmodifikation (Umwandlungspunkt = 252 °C) [149] über, die isotyp zum Alacranit kristallisiert. Diese schmilzt bei 318 °C und siedet bei 565 °C. Alacranit ist ein oranges Mineral und setzt sich aus As_4S_4 und As_4S_5 Käfigen zusammen [150, 151]. Bei anhaltender Bestrahlung mit Sonnenlicht an Luft wandelt sich Realgar in gelben Pararealgar um, der aus konstitutionell anderen As_4S_4-Käfigen aufgebaut ist. Bei diesem lichtinduzierten Phasenübergang ändert sich die Konstitution der As_4S_4-Käfige. Der β-As_4S_4-Käfig lässt sich vom As_4-Tetraeder durch Überbrückung von vier anderen Kanten als der α-Käfig in Realgar ableiten und hat C_s-Symmetrie. Gelbes Uzonit ist aus As_4S_5-Käfigen mit C_{2v}-Symmetrie aufgebaut [152]. Auripigment ist nicht aus Käfigen aufgebaut, sondern aus Schichten von eckenverknüpften AsS_3-Pyramiden [148]. Es geht von der gelben Modifikation bei 170 °C in eine rote über und schmilzt bei 327 °C zu einer roten Flüssigkeit, die über 710 °C siedet. Schwefelreiche As_4S_n Verbindungen mit $n > 5$ konnten bisher nicht charakterisiert werden.

In Abbildung A.23 im Anhang Seite 35 ist das binäre Phasendiagramm As-Se, entnommen aus [145,153], abgebildet. Von den darin gezeigten sind nur drei Phasen strukturell charakterisiert worden. As_4Se_3 ist istyp zu Dimorphit in zwei Modifikationen bekannt [156, 157]. Schwarzes As_4Se_4 ist wie Realgar aus Käfigen aufge-

baut [155]. Das dunkelrote Mineral Laphamit As_2Se_3 ist analog zum Auripigment aus Schichten von eckenverknüpften $AsSe_3$-Pyramiden aufgebaut [154].

Die binären Arsenchalkogenide können meist durch Schmelzen der Elemente gewonnen werden. As_4S_3, As_4S_4 und As_4S_5 werden dabei meist als glasartige oder wenig kristalline Produkte erhalten, die entweder durch Sublimation oder Umkristallisation unter hydrothermalen Bedingungen weiter aufgereinigt werden können. Bei der Synthese von As_4Se_4 aus Arsen und Selen erhält man stets ein glasartiges Produkt. Mehrwöchiges Tempern bei 250 °C führt zu einem wenig kristallinen, aber homogenen Produkt, das weiter umgesetzt werden kann. Bei den meisten Ansätzen der vorliegenden Arbeit wurde auf die Synthese der binären Phasen verzichtet. Da das Reaktionsgemisch stets bei Temperaturen von $T > 400$ °C aufgeschmolzen wurde, konnten Arsen und Schwefel bzw. Selen elementar eingesetzt werden. Die Addukte bilden sich in einer so genannten Eintopfreaktion.

5.2. Das Addukt $HgI_2As_4S_4$

5.2.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Verbindung $HgI_2As_4S_4$ kann aus HgI_2, grauem Arsen und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 4 dargestellt werden. Die Edukte werden bei 400 °C 24 h zu einer roten Schmelze aufgeheizt. Beim Abkühlen auf 220 °C bildet sich zunächst ein zum Teil glasartiges Gemisch von HgI_2 und As_4S_4. Durch mehrtägiges Tempern bei 220 °C bildet sich $HgI_2As_4S_4$ in gut ausgebildeten orangen Kristallen neben den nicht umgesetzten Edukten. Phasenreine Proben konnten bisher nicht erhalten werden, da stets ein Teil der Edukte zurückbleibt. Durch Gasphasentransport kristallisiert das Produkt gut separiert von den Edukten und kann so einfach abgetrennt werden.

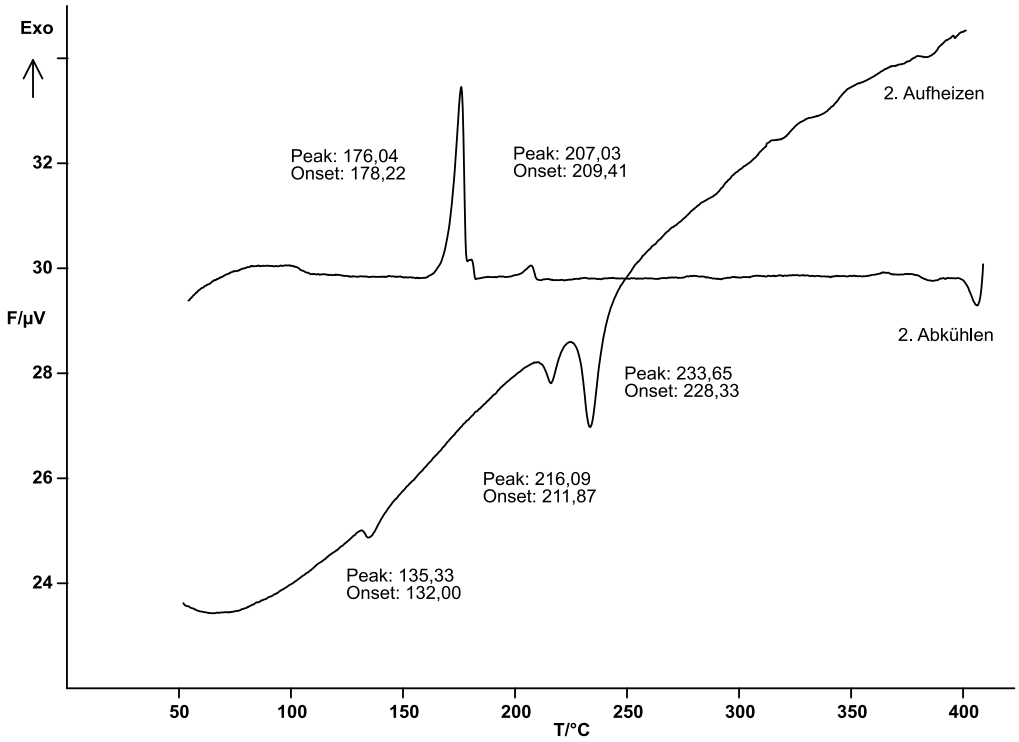


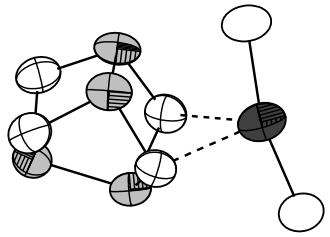
Abbildung 5.1.:
DTA-Messung einer Probe von $HgI_2As_4S_4$. Die Messung wurde von 25 °C bis 450 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

Abbildung 5.1 zeigt eine DTA-Messung an einer röntgenopraphisch phasenreinen Probe von $HgI_2As_4S_4$. Die Verbindung zersetzt sich beim Aufheizen zu HgI_2 und As_4S_4. Der erste und zweite Heizzyklus sind nahezu identisch, so dass der Zersetzungspunkt mit dem ersten endothermen Peak gleich zusetzen ist. Die beiden endothermen Peaks bei 212 °C und 229 °C sind als Schmelzpunkte eines Gemisches der beiden Edukte zu interpretieren. Der Schmelzpunkt von reinem HgI_2, 253 °C ist aufgrund der Vermischung mit As_4S_4 auf 212 °C erniedrigt. Reines As_4S_4 schmilzt bei 318 °C. Der relativ schwache Peak bei bei 132 °C ist auf den Phasenübergang der

Tieftemperaturmodifikation in die Hochtemperaturmodifikation von HgI_2 zurück zu führen (HgI_2: 143 °C).

5.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $HgI_2As_4S_4$ wurde mittels Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall bestimmt. Die Analyse des reziproken Raumes ergibt monokline Metrik und die systematischen Auslöschungen für eine $2_1 \parallel b$ und eine $c \perp b$ sind erfüllt. In der Raumgruppe $P2_1/c$ liefert die Lösung mit direkten Methoden ein vollständiges Strukturmodell bestehend aus einer Quecksilber, zwei Iod, vier Arsen und vier Schwefellagen. Alle Lagen lassen sich problemlos anisotrop verfeinern und die Gütefaktoren konvergieren zu vernünftigen Werten. Auf Grund des hohen Absorptionskoeffizienten von 27.29 mm^{-1} muss eine sorgfältige numerische Absorptionskorrektor durchgeführt werden, welche die Gütefaktoren deutlich senkt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Tabellen A.38 und A.39 im Anhang auf Seite 34 geben die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter wieder.



In der Struktur von $HgI_2As_4S_4$ ordnen sich nahezu lineare HgI_2-Einheiten und As_4S_4-Käfige zu Addukten an. Die HgI_2-Einheit entspricht denen in der Hochtemperaturmodifikation von HgI_2. Der As_4S_4-Käfig ist gleich denen in Realgar. Im Addukt koordinieren zwei Schwefelatome des Käfigs an das zentrale Quecksilberatom der HgI_2-Einheit mit den Abständen d(Hg-S4) = 2.984(3) Å und d(Hg-S1) = 3.236(4) Å. Diese Addukte ordnen sich zu zentrosymmetrischen Dimeren aus zwei HgI_2-Einheiten mit zwei As_4S_4-Käfigen an, siehe Abbildung 5.2. Die Quecksilberatome koordinieren über eine längere Bindung an den Schwefel des zweiten Käfigs, d(Hg-S1^{i}) = 3.596(2) Å. In Folge der unregelmäßigen Koordination am Quecksilber ist die HgI_2-Einheit deutlich abgewinkelt, ∠(I1-Hg-I2) = 165.92(3) °. Im Vergleich dazu ist die HgI_2-Einheit in gelbem HgI_2 mit 178.3 ° nahezu linear. Die Dimere bilden das Motiv einer kubisch dichten Kugelpackung, siehe Abbildung 5.3. Die kleinsten Abstände zwischen den Dimeren treten zwischen Schwefelatomen auf und sind größer als 3.7 Å, so dass die Wechselwirkungen zwischen den Dimeren nur sehr schwach sein sollten.

5.2.3. Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopie an einer mikrokristallinen Probe von $HgI_2As_4S_4$ belegt den Aufbau der Addukte. In Abbildung 5.4 ist ein Ramanspektrum dargestellt. In Tabelle 5.4 werden die Frequenzen mit denen von reinem Realgar verglichen. Nahezu alle Banden können entsprechenden in reinem Realgar zugeordnet werden. Die Verschiebungen sind nur gering und belegen damit, dass im Addukt sehr ähnliche Bindungsverhältnisse im Vergleich zur reinen Verbindung vorliegen. Im Addukt ist die Konstitution des As_4S_4-Käfigs nicht durch kristallographische Symmetrie vorgegeben, da alle Atome auf der freien Lage 4e liegen. Trotzdem stimmen die Abstände

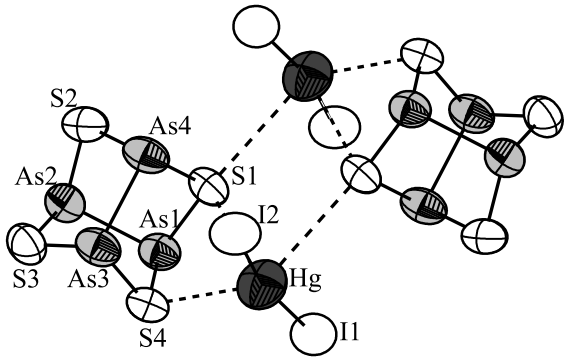


Abbildung 5.2.:
Ein Moleküladdukt in $HgI_2As_4S_4$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg-I2) = 2.600(2), d(Hg-I1) = 2.608(2), d(Hg-S4) = 2.984(3), d(Hg-S1) = 3.236(4), d(Hg-S1^{i}) = 3.596(2), d(As1-S1) = 2.242(3), d(As1-S4) = 2.254(3), d(As1-As2) = 2.548(2), d(As2-S3) = 2.232(3), d(As2-S2) = 2.243(3), d(As3-S3) = 2.229(3), d(As3-S4) = 2.263(3), d(As3-As4) = 2.560(2), d(As4-S2) = 2.224(3), d(As4-S1) = 2.254(3). Symmetriecode: i : 1-x, 1-y, 1-z.

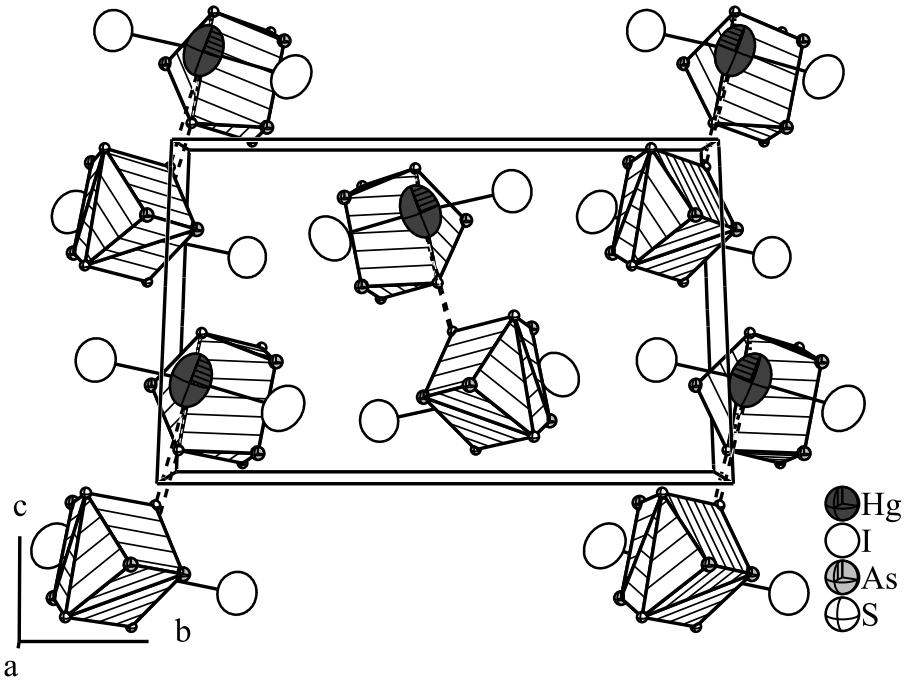


Abbildung 5.3.:
Ausschnitt aus der Struktur von $HgI_2As_4S_4$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Zur Vereinfachung sind die As_4S_4-Käfige als Polyeder dargestellt.

Tabelle 5.3.: Kristallographische Daten und Messparameter für $HgI_2As_4S_4$

Verbindung	$HgI_2As_4S_4$
Molmasse	$882.31\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P\ 1\ 2_1/c\ 1$ (Nr. 4)
a	9.433(3) Å[a]
b	14.986(9) Å
c	11.624(5) Å
β	127.72(2)°
Volumen, Z	1299(1) Å^3, 4
Absorptionskoeffizient	$27.29\,\mathrm{mm^{-1}}$
ρ_{calc}	$4.509\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.033, 0.068
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	2.60 – 25.02°
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$
	$-17 \leq k \leq 17$
	$-13 \leq l \leq 13$
Anzahl Reflexe	16111
unabhängige Reflexe	2244
R_{int}, R_σ	0.0616, 0.0310
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0380, 0.0861
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0479, 0.0899
Parameter	100
Goof	1.073
Restelektronendichte	1.675, $-1.051\,\mathrm{eÅ^{-3}}$

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.25 im Anhang Seite 36

im Rahmen des Fehler mit denen in Realgar überein. Das Ramanspektrum kann als Kombination der Spektren von Realgar und gelbem HgI_2 interpretiert werden.

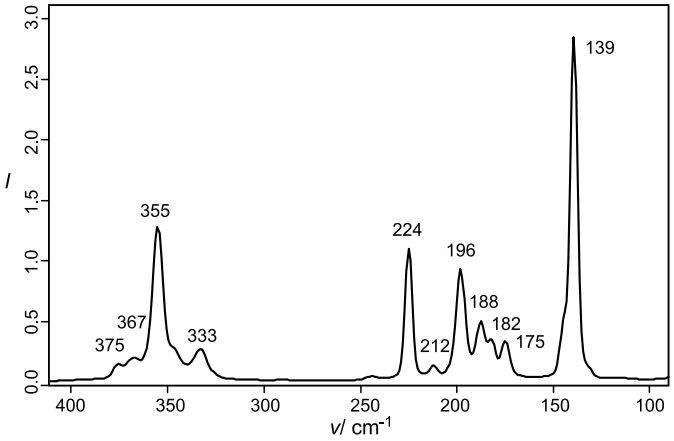


Abbildung 5.4.:
Raman Spektrum von $HgI_2As_4S_4$. Vergleich der Banden mit denen des Realgars in Tabelle 5.4

Tabelle 5.4.:
Zuordnung der Ramanfrequenzen von $HgI_2As_4S_4$. Alle Frequenzen in cm^{-1}. Frequenzen und Zuordnung entnommen aus [187]

Zuordnung	Intensität	$HgI_2As_4S_4$	Realgar
As-S stretch	sehr schwach	375	376
As-S stretch	sehr schwach	367	370
As-S stretch	stark	355	355
As-S stretch	schwach	333	330
As-S wag	stark	225	222
As-S-bend	sehr schwach	212	212
As-S-As bend	stark	196	196
As-As stretch	schwach	188	184
–	sehr schwach	182	–
As-As stretch	schwach	175	173
HgI_2-stretch	sehr stark	139	–

5.3. Das Addukt $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$

5.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

$(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$ wird aus $HgBr_2$, grauem Arsen und Schwefel in Verhältnis 3 : 8 : 8 in einer evakuierten Quarzglasampulle hergestellt. Die Edukte werden 24 h bei 400 °C aufgeschmolzen. Beim Abkühlen auf 190 °C bildet sich zunächst ein glasartiges Gemisch von $HgBr_2$ und As_4S_4. Durch mehrtägiges Tempern bei 190 °C erhält man über Gasphasentransport $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$ in gut ausgebildeten gelben Kristallen, die sich separiert von den übrigen Produkten abscheiden, so dass diese gut abgetrennt werden können. Bei der Synthese bleibt ein Teil der Edukte zurück und $Hg_3S_2Br_2$ wird als Nebenprodukt erhalten. Die Tempertemperatur beeinflusst die Bildung der Produkte erheblich. Bei Temperaturen über 250 °C wird $Hg_3S_2Br_2$ bevorzugt gebildet, während bei tieferen Temperaturen unter 180 °C nur $HgBr_2$ und As_4S_4 erhalten werden. Die besten Ausbeuten werden bei möglichst konstanter Temperatur von 190 °C erhalten. Ein anderer Syntheseweg, der zu besseren Ausbeuten führt, ist die Solvothermalsynthese in CS_2. Dazu werden $HgBr_2$ und As_4S_4 im Verhältnis 3 : 2 in CS_2 bei 160 °C mindestens zwei Wochen oder länger getempert. Dabei bilden sich große Mengen $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$ neben wenig nicht umgesetzten Edukten und $Hg_3S_2Br_2$. Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle werden am besten über die Hochtemperatursynthese gewonnen, da die Kristalle aus der Solvothermalsynthese zwar groß aber meist nicht klar sind und Einschlüsse enthalten.

5.3.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$ wurde mittels Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall aus der Hochtemperatursynthese bestimmt. Das Beugungsbild lässt sich monoklin P indizieren. Die Auslöschungen für eine $2_1 \parallel b$ und eine $c \perp b$ sind erfüllt. In der Raumgruppe $P2_1/c$ liefert die Lösung mit direkten Methoden ein vollständiges Strukturmodell, wobei die Atomlagen noch mit den falschen Elementen besetzt sind. Nach der korrekten Zuordnung lassen sich zwei Quecksilber-, drei Brom-, vier Arsen- und vier Schwefellagen anisotrop verfeinern und die Gütefaktoren konvergieren zu vernünftigen Werten. Auf Grund des hohen Absorptionskoeffizienten von 34.97 mm^{-1} muss eine sorgfältige numerische Absorptionskorrektor durchgeführt werden, welche die Gütefaktoren deutlich senkt. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 5.5 aufgelistet. In den Tabellen A.40 und A.41 auf Seite 38 im Anhang finden sind die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter.

In $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$ ordnen sich drei $HgBr_2$-Einheiten und zwei As_4S_4-Käfige zu einem linearen Addukt an. Das Quecksilberatom in der zentralen $HgBr_2$-Einheit wird von vier Schwefelatomen koordiniert, während die Quecksilberatome in den terminalen $HgBr_2$-Einheiten nur von zwei Schwefelatomen koordiniert sind, siehe Abbildung 5.5. Das zentrale Quecksilberatom (Hg1) liegt auf der speziellen Lage $2a$, mit $\bar{1}$ als Punktsymmetrie. Damit ist die $HgBr_2$-Einheit symmetriebedingt exakt linear. Die Bindungslängen d(Hg1-S1) = 3.16(3) Å, d(Hg1-S4) = 3.12(2) Å

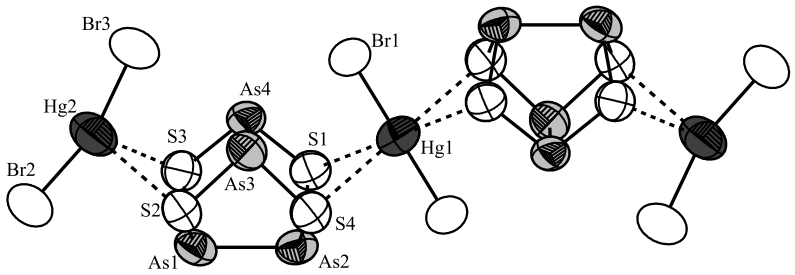


Abbildung 5.5.:
Ein Moleküladdukt in $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg1-Br1) = 2.457(2), d(Hg2-Br2) = 2.41(2), d(Hg2-Br3) = 2.415(2), d(Hg1-S1) = 3.16(3), d(Hg1-S4) = 3.12(2), d(Hg2-S2) = 3.19(6), d(Hg2-S3) = 3.07(1), d(As1-S3) = 2.245(3), d(As1-S2) = 2.250(3), d(As1-As2) = 2.552(2), d(As2-S1) = 2.244(3), d(As2-S4) = 2.247(3), d(As3-S2) = 2.239(3), d(As3-S4) = 2.244(4), d(As3-As4) = 2.572(2), d(As4-S1) = 2.241(3), d(As4-S3) = 2.249(3).

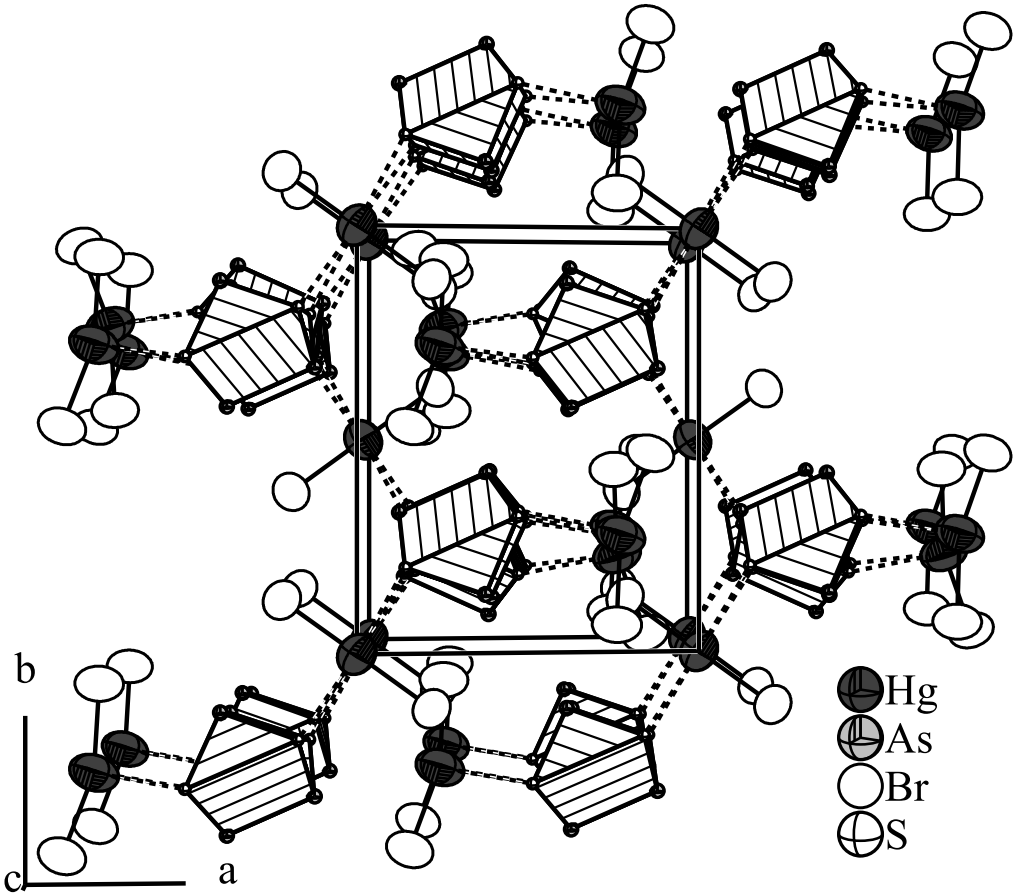


Abbildung 5.6.:
Ausschnitt aus der Struktur von $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Zur Vereinfachung sind die As_4S_4-Käfige als Polyeder dargestellt.

sind nur geringfügig länger als im vergleichbaren Addukt $HgI_2As_4S_4$, siehe Kapitel 5.2. Die beiden anderen Schwefelatome des As_4S_4-Käfigs koordinieren an ein weiteres Quecksilberatom (Hg2) der terminalen $HgBr_2$-Einheit. Durch die unsymmetrische Koordination durch zwei Brom- und zwei Schwefelatome ist diese Einheit mit $\angle$(Br2-Hg2-Br3) = 162.57(5)° deutlich abgewinkelt. Die Abstände d(Hg2-S2) = 3.19(6) Å, d(Hg2-S3) = 3.07(1) Å sind denen am Hg1 ähnlich. Die Abstände im As_4S_4-Käfig sind im Rahmen des Fehlers die gleichen wie in Realgar. Die Addukte ordnen sich im Kristall in Schichten in (110) an. Sie bilden das Motiv eines Fischgrätmusters, siehe Abbildung 5.6. Die nächsten Abstände zwischen den Addukten sind im Bereich von 3.7 Å zwischen zwei Arsenatomen. Die Schichten sind so gegeneinander verschoben, dass sich die As_4S_4-Käfige entlang [001] stapeln. Zwischen den Stapeln sind die $HgBr_2$-Einheiten eingelagert.

5.3.3. Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopie an einer röntgenographisch reinen Probe belegt den adduktthaften Charakter der Verbindung. Abbildung 5.7 zeigt ein Ramanspektrum von $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$. In Tabelle 5.6 werden die Frequenzen mit denen von reinem As_4S_4 verglichen. Die Käfige werden durch die Koordination an $HgBr_2$ offensichtlich nicht wesentlich verändert, da die Frequenzen nahezu identisch sind. Interessant ist die Schwingung der $HgBr_2$-Einheit. In reinem $HgBr_2$ ist der Bindungswinkel $\angle$(Br1-Hg-Br2) = 179.9(1)° nicht durch Symmetrierestriktionen vorgegeben. In festen $HgBr_2$ wird nur eine Ramanfrequenz $\nu_1 = 184\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet. In geschmolzenem $HgBr_2$ ist die Frequenz deutlich verschoben $\nu_1 = 195\,\mathrm{cm}^{-1}$ und eine zusätzliche Frequenz erscheint $\nu_3 = 271\,\mathrm{cm}^{-1}$. [143,144] Zwanglos könnte damit der Peak bei $191\,\mathrm{cm}^{-1}$ $HgBr_2$ zugeordnet werden. Es ist aber zu erwarten, dass mindestens zwei oder mehr Schwingungen den beiden unterschiedlichen $HgBr_2$-Einheiten zuzuordnen sind.

Tabelle 5.5.: Kristallographische Daten und Messparameter für $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$

Verbindung	$(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$
Molmasse	$1937.07\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 4)
a	9.593(5) Å[a]
b	11.395(5) Å
c	13.402(5) Å
β	107.27(3)°
Volumen, Z	1399(1) Å^3, 2
Absorptionskoeffizient	$34.97\,\mathrm{mm^{-1}}$
ρ_{calc}	$4.60\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.015, 0.064
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	2.22 – 25.03°
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-15 \leq l \leq 15$
Anzahl Reflexe	14504
unabhängige Reflexe	2470
R_{int}, R_σ	0.0632, 0.0423
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0348, 0.0809
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0525, 0.0863
Parameter	115
Goof	0.949
Restelektronendichte	1.358, $-1.070\,\mathrm{eÅ^{-3}}$

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.27 im Anhang Seite 37

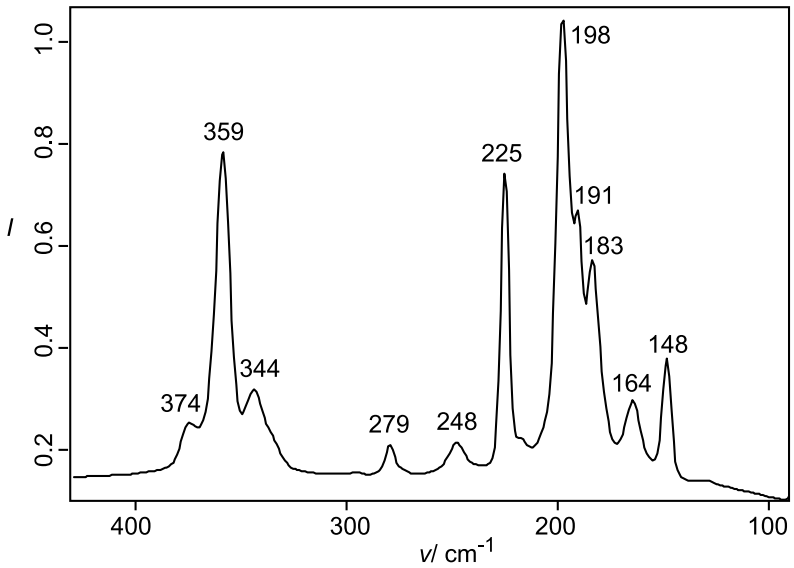


Abbildung 5.7.:
Ramanspektrum von $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$. Vergleich der Banden mit denen von Realgar in Tabelle 5.6

Tabelle 5.6.:
Zuordnung der Ramanfrequenzen von $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$. Alle Frequenzen in cm^{-1}. Frequenzen und Zuordnung entnommen aus [187]

Zuordnung	Intensität	$(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$	Realgar
As-S stretch	sehr schwach	374	376
As-S stretch	sehr stark	359	355
As-S stretch	sehr schwach	344	345
–	sehr schwach	279	–
–	sehr schwach	248	–
As-S wag	sehr stark	225	222
As-S-As bend	sehr stark	198	196
–	sehr schwach	191	–
As-As stretch	schwach	183	184
As-S-As wag	schwach	164	167
As-S-As bend	stark	148	144

5.4. Das Addukt $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$

5.4.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

$(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ wird aus HgI_2, Arsen und Selen im Verhältnis 3 : 8 : 8 hergestellt. Die Edukte werden bei 400 °C 24 h zu einer dunkelroten Schmelze umgesetzt. Beim Abkühlen auf 200 °C bildet sich ein glasartiges rotes Produkt. Bei der Synthese scheint es wichtig zu sein, das Gemisch mehrmals zu tempern und die glasartige Masse, die vermutlich aus einem Gemisch von HgI_2 und As_4Se_4 besteht einige Tage an Luft und Licht zu lagern. Möglicherweise wandelt sich dabei ein Teil des As_4Se_4 von der bekannten α- in die noch unbekannte β-Modifikation um, wie dies auch für As_4S_4 berichtet wird [158]. Erst durch maßgebliche Anteile der β-Modifikation kommt es dann wohl zur Bildung des Produkts, in welchem $^1/_4$ der Käfige in der β-Form vorliegen, wie später noch gezeigt werden wird. Sinnvoll erscheint die These, da Ansätze erst nach nochmaligem Tempern nach mehr als zwei Wochen in offenen Petrischalen am Tageslicht vollständig zum Produkt umgesetzt werden konnten. Variation der Tempertemperatur oder extreme Vorbehandlung bei noch höheren Temperaturen führt im ersten Schritt stets zu dem gleichen glasartigen Produkten. Erst mehrtägiges Tempern bei 200 °C nach ausreichender Belichtung führt zu $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ in gut ausgebildeten roten Kristallen.

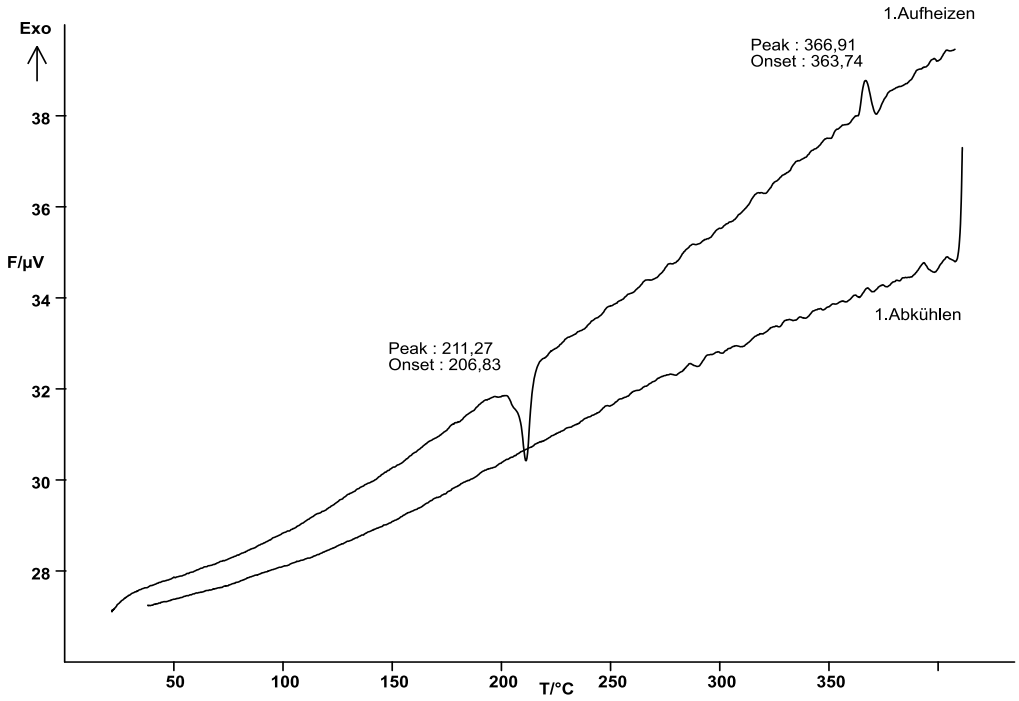
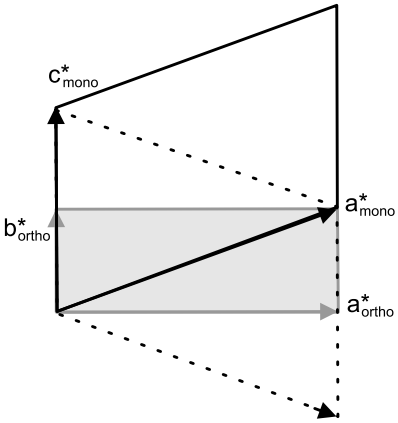


Abbildung 5.8.:
DTA-Messung einer röntgenographisch reinen Probe von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Die Messung wurde von 25 °C bis 450 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min durchgeführt, abgebildet ist der erste Heizzyklus.

In Abbildung 5.8 ist der erste Heizzyklus einer DTA-Messung abgebildet. Der

Peak bei 207 °C markiert den Zersetzungspunkt der Verbindung. Ungewöhnlich ist der exotherme Peak bei 364 °C, der von einer Zersetzung oder Phasenumwandlung stammen könnte, die Energie freisetzt. Die könnte von der Phasenumwandlung der β-As_4Se_4-Käfige in die α-As_4Se_4-Käfige stammen.

5.4.2. Einkristallstrukturanalyse



Die Struktur von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ wurde mittels Röntgenstrukturanalyse an zwei Einkristallen aus unterschiedlichen Ansätzen bestimmt. Die Analyse des reziproken Raumes ergibt, dass alle Reflexe orthorhombisch C indiziert werden können. Die weitere Analyse des Datensatzes ergibt, dass die Zelle monoklinen P aufgestellt werden muss. Erkennbar ist das daran, dass der interne R-Wert des unkorrigierten Datensatzes für die höhere Symmetrie mit 0.409 deutlich schlechter als der für die monokline Aufstellung mit 0.170 ist. In nebenstehender Abbildung ist die Pseudosymmetrie im reziproken Raum dargestellt. Die orthorhombisch C-zentrierte Zelle ist grau hinterlegt. Diese kann zu zwei verschiedenen monoklinen Zellen umgestellt werden, wovon die eine in schwarz, die andere gestrichelt dargestellt ist. Die beiden gezeichneten monklinen Zellen entsprechen den Zwillingsindividuuen im reziproken Raum. Als Zwillingselemente in der monoklinen Aufstellung können beim Symmetrieabbau von der vorgetäuschten Laueklasse $2/m\,2/m\,2/m$ nach $2/m$ die folgenden Symmetrieelemente zur Verfeinerung herangezogen werden.

$$2 \parallel a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad m \perp a = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$2 \parallel [0.5\,0\,1] = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad m \parallel [0.5\,0\,1] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Die Richtung $[0.5\,0\,1]$ für die Zwillingselemente ergibt sich aus der Umstellung der monoklinen Zelle aus der orthorhombischen: a, c, $\frac{1}{2}(-a+b)$. In der monoklinen Aufstellung sind die Auslöschungen für $2_1 \parallel b$ eindeutig erfüllt, während die für $c \perp b$ schwach durchbrochen sind. Daher scheinen die Raumgruppen $P2_1/c$ oder $P2_1$ als sinnvoll, während Pc eher unwahrscheinlich ist. Das $|E^2-1|$-Kriterium ist mit 0.871 wenig eindeutig. Die Lösung und Verfeinerung wird zunächst in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ durchgeführt. Wie die Pseudosymmetrie bereits erwarten lässt, ist die Lösung mit direkten Methoden recht schwierig. Nach einigen Verfeinerungszyklen unter Berücksichtigung der Verzwilligung kann ein sinn-

volles Strukturmodell entwickelt werden, welches aus drei HgI_2-Einheiten und zwei As_4Se_4-Käfigen besteht. Es zeigt sich, dass an einem der As_4Se_4-Käfige Restelektronendichte zu finden ist, die mit weiteren Atomlagen teilbesetzt wird.

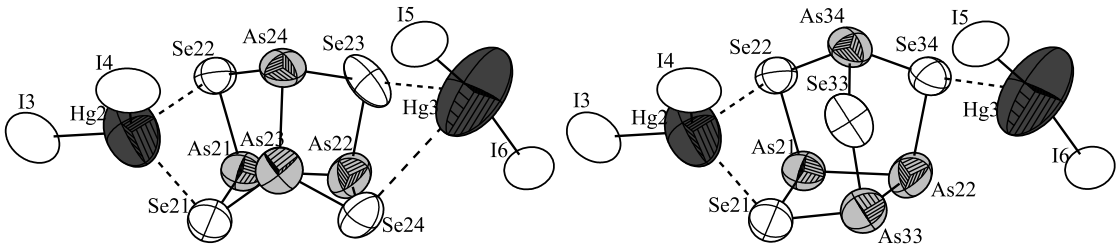


Abbildung 5.9.:
Fehlgeordnete Moleküladdukteinheiten in $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Links der α-As_4Se_4-, rechts der bisher unbekannte β-As_4Se_4-Käfig. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg2-I3) = 2.696(2), d(Hg2-I4) = 2.675(2), d(Hg2-Se21) = 2.672(14), d(Hg2-Se22) = 2.883(10), d(Hg2-Se31) = 2.85(2), d(Hg2-Se32) = 2.89(1), d(Hg3-I5) = 2.583(2), d(Hg3-I6) = 2.585(3), d(Hg3-Se23) = 3.33(1), d(Hg3-Se24) = 3.93(5), d(As21-As22) = 2.55(2), d(As21-Se21) = 2.25(2), d(As21-Se22) = 2.37(2), d(As22-Se23) = 2.32(1), d(As22-Se24) = 2.35(1), d(As23-As24) = 2.564(4), d(As23-Se21) = 2.50(1), d(As23-Se24) = 2.379(4), d(As24-Se22) = 2.44(1), d(As24-Se23) = 2.45(1), d(As31-As32) = 2.52(2), d(As31-Se31) = 2.67(2), d(As31-Se32) = 2.47(2), d(As32-As33) = 2.55(1), d(As32-Se34) = 2.41(2), d(As33-Se31) = 2.41(2), d(As33-Se33) = 2.349(5), d(As34-Se32) = 2.43(2), d(As34-Se33) = 2.378(6), d(As34-Se34) = 2.26(1).

Die Fehlordnung kann durch eine Überlagerung von zwei As_4Se_4-Käfigen beschrieben werden, die in Abbildung 5.9 einzeln dargestellt sind. Der eine entspricht der Konformation des α-As_4S_4 und umfasst die Atome: As21, As22, As23, As24, Se21, Se22, Se23 und Se24. Der andere entspricht der Konformation des β-As_4S_4 und umfasst die Atome As31, As32, As33, As34, Se31, Se32, Se33 und Se34. Zur Verfeinerung werden die Koordinaten und Auslenkungsparameter für die Atome As21, As22, Se21 und Se22 mit denen von As31, As32, Se31 und Se32 gleichgesetzt. Die übrigen Atome werden teilbesetzt. Die Besetzung der Käfige mit Hilfe eines freien Parameters zu 0.569(3) : 0.431(3) verfeinert.

An die Käfige sind, wie in den vorher genannten Verbindungen $HgI_2As_4S_4$ und $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$, HgI_2-Einheiten koordiniert, siehe Abbildung 5.10. Die anisotrope Verfeinerung verbessert die Gütefaktoren zu sinnvollen Werten. Auffällig sind außergewöhnlich große anisotrope Auslenkungsparameter an den Quecksilberatomen. Da davon ausgegangen werden muss, dass diese auf die Fehlordnung der As_4Se_4-Käfige zurück zu führen ist, werden die Quecksilberatome durch anharmonische Parameter mit *JANA*2000 beschrieben. Durch diese Beschreibung fallen die Gütefaktoren R_1, wR_2 für alle Daten von 0.0883, 0.1575 auf 0.0772, 0.1006, die Restelektronendichte fällt von +3.74, −3.65 auf +0.69, −0.71 eÅ^{-3}. Die Ergebnisse der anharmonischen Verfeinerung sind in Tabelle 5.7 angegeben. Die Lageparameter,

anisotropen Auslenkungsparameter und anharmonischen Tensoren für die Raumtemperaturmessung von Kristall 2 sind in den Tabellen A.42, A.43 und A.44 auf der Seite 41 im Anhang angegeben.

Ausgehend von diesem Modell ist es naheliegend, die Symmetrie weiter abzubauen, um die Fehlordnung aufzulösen. Da die Auslöschungsbedingung für die $c \perp b$ schwach durchbrochen sind, scheint die Raumgruppe $P2_1$ am sinnvollsten. Zur Verfeinerung muss der abgebauten Zentrosymmetrie Sorge getragen werden und zu den beschriebenen Zwillingselementen muss noch die Inversion als Zwillingselement eingeführt werden, was mit einem Vierling beschrieben werden muss. Bei der Verfeinerung in $P2_1$ fallen die Gütefaktoren aber nicht, obwohl sich die Parameter nahezu verdoppeln. Schließlich löst sich auch die Fehlordnung nicht auf, sondern zwei unabhängige fehlgeordneten Käfige müssen verfeinert werden. Das selbe gilt für die Verfeinerung in Pc oder bei dem weiteren Abstieg nach $P1$. Daher ist das Strukturmodell in $P2_1/c$ das sinnvollste und wird der weiteren Diskussion zu Grunde gelegt. Um die Verfeinerungsergebnisse zu verifizieren, wurde ein zweiter Kristall aus einem anderen Ansatz gemessen, der aber die identischen Ergebnisse liefert. Der einzige Unterschied ist, dass die Zwillingsverhältnisse für den meroedrischen Zwilling zu weniger als 5 % verfeinert werden. Das ist ein Beleg dafür, dass die Verzwilligung nicht von einem Symmetrieabbau durch eine Phasenumwandlung stammt, sondern von der pseudo orthorhombischen Metrik herrührt, die zur systematischen Verwachsung führt. Zur näheren Analyse der Fehlordnung wurde Kristall 2 auch bei 123 K gemessen. Die Auftragung der mittleren Quadrate der anisotropen Auslenkungsparameter in Abbildung A.30 auf Seite 40 im Anhang zeigt, dass die Fehlordnung zum Teil dynamisch ist, aber auch einen erheblichen statischen Anteil hat.

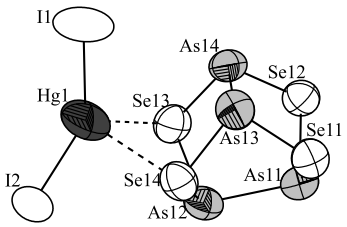


Abbildung 5.10.:
Eine Moleküladdukteinheit in $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg1-I1) = 2.617(2), d(Hg1-I2) = 2.618(2), d(Hg1-Se13) = 2.949(3), d(Hg1-Se14) = 3.16(4), d(As11-As12) = 2.570(2), d(As11-Se11) = 2.376(2), d(As11-Se12) = 2.373(2), d(As12-Se13) = 2.384(2), d(As12-Se14) = 2.414(2), d(As13-As14) = 2.545(2), d(As13-Se11) = 2.369(2), d(As13-Se14) = 2.400(2), d(As14-Se12) = 2.381(2), d(As14-Se13) = 2.409(2).

Wie in den vorher beschriebenen Strukturen $HgI_2As_4S_4$ und $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$ sind auch in $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ HgI_2-Einheiten an As_4Se_4-Käfige koordiniert. In den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind die Addukte in $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ abgebildet. Die HgI_2-Einheiten sind mit den Winkeln $\angle$(I1-Hg1-I2) = 145.65(7)°, $\angle$(I3-Hg2-I4) = 119.26(9)° und $\angle$(I5-Hg3-I6) = 160.82(8)° deutlich stärker abgewinkelt, was auf ei-

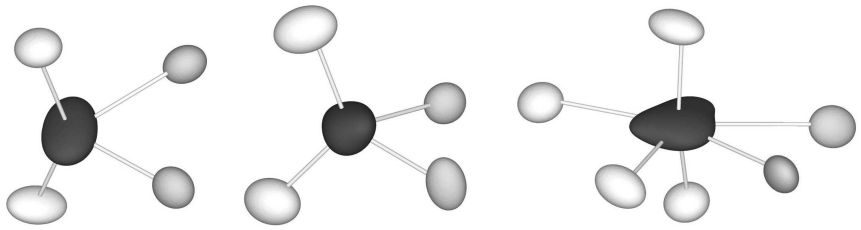


Abbildung 5.11.:
Visualisierung der anharmonischen Tensoren der Quecksilberatome in $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Hg: dunkelgrau, I: weiss, Se: hellgrau. Isoflächen der *jpdf*-Karten sind mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. [246]

ne stärkere Wechselwirkung zwischen Quecksilber- und Selenatomen hindeutet. Die Abstände d(Hg1-Se13) = 2.949(3) Å und d(Hg1-Se14) Å = 3.16(4) Å, sowie d(Hg2-Se21) = 2.672(14), d(Hg2-Se22) = 2.88(1) Å und d(Hg3-Se23) = 3.33(1) Å, d(Hg3-Se24) = 3.93(5) Å zeigen, dass die stärker abgwinkelten HgI_2-Einheiten auch deutlich kürzere Abstände zu den Selenatomen der Käfige aufweisen. Die Koordination und die unregelmäßigen Ellipsoide der anharmonischen Verfeinerung der Quecksilberatome sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Die anharmonischen Tensoren beschreiben die Fehlordnung der Quecksilberatome. Augenscheinlich sind die Quecksilberatome jeweils in der Se-Hg-Se-Ebene fehlgeordnet und die Abstände zu den Iodatomen bleiben gleich, was ein Beleg dafür ist, dass die Fehlordnung der Quecksilberatome durch die fehlgeordneten As_4Se_4-Käfige hervorgerufen wird. In einer Elementarzelle befinden sich acht As_4Se_4-Käfige, von denen vier fehlgeordnet sind. Das Verhältnis von α- zu β-Käfig wurde auf 0.569(3) zu 0.431(3) verfeinert. Danach beinhaltet eine Elementarzelle 6 α und 2 β-Käfige. Die As_4Se_4-Käfige stapeln sich entlang [110], siehe Abbildung 5.12. Diese Stapel von As_4Se_4-Käfigen ordnen sich in gewellten Schichten in (110) an. Zwischen den Schichten lagern sich die HgI_2-Einheiten in Säulen entlang [110] an.

5.4.3. Ramanspektroskopie

Ramanspektroskopie an einer röntgenographisch reinen Probe von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ belegt den Aufbau der Addukte. In Abbildung 5.13 ist ein Ramanspektrum dargestellt, in Tabelle 5.8 werden die Frequenzen der Banden mit denen von reinem As_4Se_4 verglichen. Die starke Verkippung der HgI_2-Einheiten führt offensichtlich dazu, dass die Ramanfrequenz von HgI_2 139 cm^{-1} in $HgI_2As_4S_4$ zu 136 cm^{-1} verschoben ist. Nahezu alle übrigen Banden können einer entsprechenden aus [188] zugewiesen werden. Die Verschiebungen sind stärker als bei den vorher besprochenen Addukten, belegen aber trotzdem, dass sehr ähnliche Bindungsverhältnisse im Vergleich zur reinen Verbindung herrschen. Im Addukt ist die Konstitution der As_4Se_4-Käfige nicht durch kristallographische Symmetrie vorgegeben, trotzdem stimmen die Abstände im Rahmen des Fehler mit denen in freiem As_4Se_4 überein. Nach der Einkristallstrukutranalyse liegen $1/4$ der As_4Se_4-Käfige in der β-Form vor, die im Ramanspektrum zu unterscheiden sein sollten. Da aber β-As_4Se_4 iso-

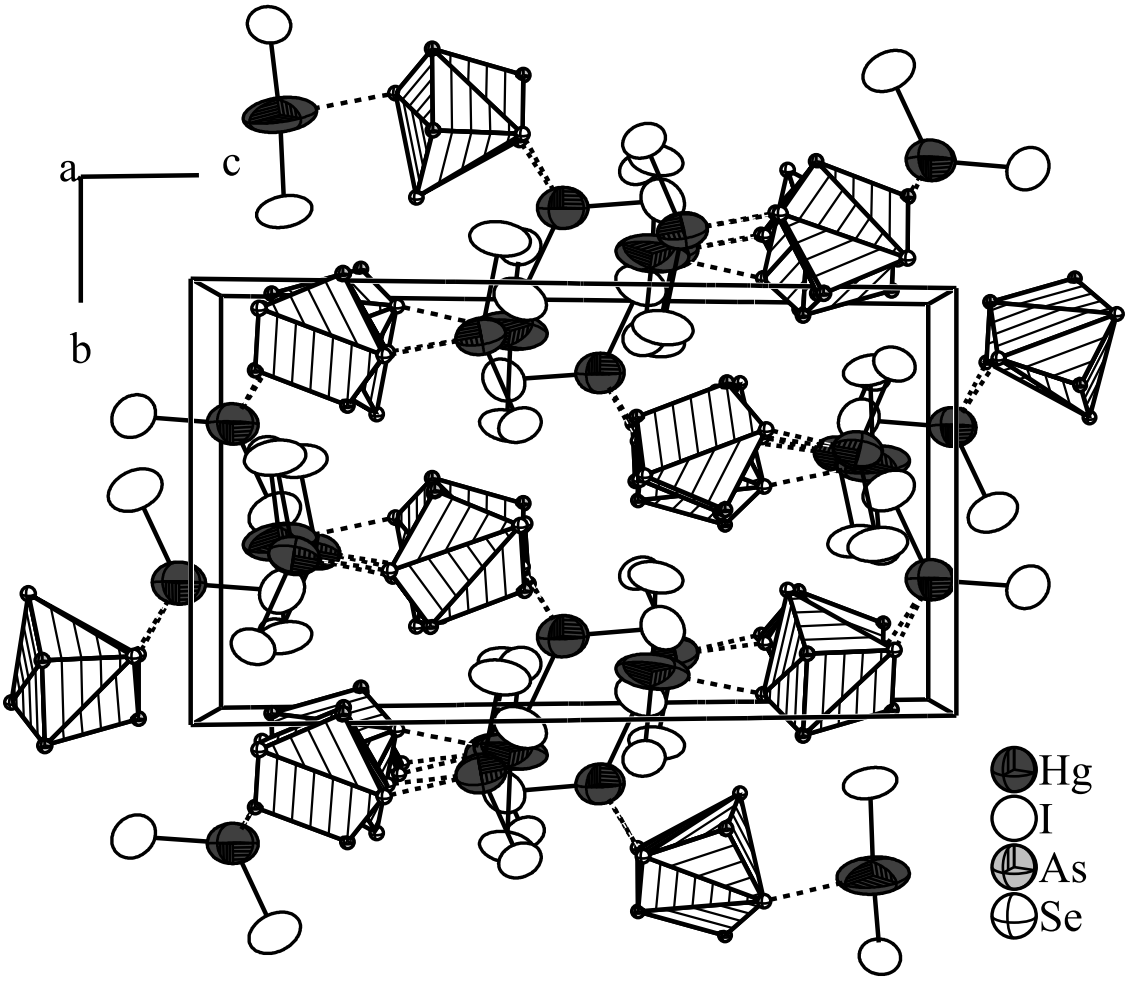


Abbildung 5.12.:
Ausschnitt aus der Struktur von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Zur Vereinfachung sind die As_4Se_4-Käfige als Polyeder dargestellt.

Tabelle 5.7.: Kristallographische Daten und Messparameter für $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$

Messung	Kristall 1	Kristall 2 RT	Kristall 2 TT
Verbindung	$(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$	$(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$	$(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$
Molmasse	2594.21 g mol^{-1}	2594.21 g mol^{-1}	2594.21 g mol^{-1}
Kristallfarbe	rot	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\ 2_1/c$ (Nr. 14)	$P\ 2_1/c$ (Nr. 14)	$P\ 2_1/c$ (Nr. 14)
a [a]	14.280(4) Å	14.280(4) Å	14.3297 Å
b	11.371(5) Å	11.371(5) Å	11.3518(8) Å
c	21.272(9) Å	21.272(9) Å	21.016(2) Å
β	110.53(2)°	110.53(2)°	110.003(7)°
Volumen, Z	3235(2) Å^3, 2	3235(2) Å^3, 2	3212.4(5) Å^3, 2
Absorptionskoeffizient	37.05 mm^{-1}	37.05 mm^{-1}	37.31 mm^{-1}
ρ_{calc}	5.32 g cm^{-3}	5.32 g cm^{-3}	5.36 g cm^{-3}
Diffraktometer		STOE IPDS I	
Strahlung		MoK$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å	
Absorptionskorrektur		numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]	
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.009, 0.072	0.013, 0.094	0.008, 0.091
Temperatur	293 K	293 K	123 K
Θ-Bereich	2.04 – 26.86 °	2.04 – 25.69 °	2.07 – 27.70 °
hkl-Bereich	$-18 \leq h \leq 18$	$-17 \leq h \leq 16$	$-18 \leq h \leq 18$
	$-14 \leq k \leq 14$	$-13 \leq k \leq 13$	$-14 \leq k \leq 14$
	$-26 \leq l \leq 26$	$-25 \leq l \leq 25$	$-27 \leq l \leq 27$
Anzahl Reflexe	35827	23266	28572
unabhängige Reflexe	6903	6013	7428
R_{int}, R_σ	0.0935, 0.0652	0.0479, 0.0417	0.0568, 0.0419
Strukturlösung		*SHELX*97 [237]	
Verfeinerung		*JANA*2000 [239]	
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0406, 0.0855	0.0356, 0.0808	0.0443, 0.1070
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0772, 0.1006	0.0642, 0.0909	0.0641, 0.1143
Parameter	344	334	334
Goof	1.03	1.18	1.57
Zwillingsverhältnis	0.8038(8):0.1962(8)	–	–
Restelektronendichte	0.69, −0.71 eÅ^{-3}	1.12, −0.92 eÅ^{-3}	1.78, −1.81 eÅ^{-3}

[a] Die Zellkonstanten der Raumtemperaturmessungen wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.29 im Anhang Seite 40

liert bisher unbekannt ist, muss die Interpretation des Ramanspektrums auf spätere Arbeiten verschoben werden.

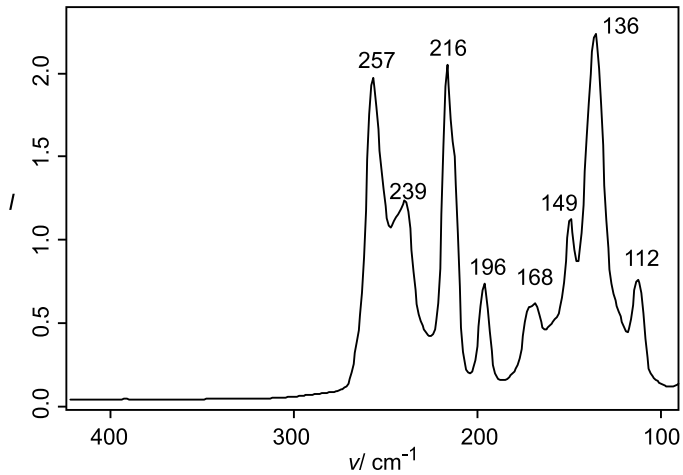


Abbildung 5.13.:
Raman Spektrum von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Vergleich der Banden mit denen des reinen Realgar in Tabelle 5.8

Tabelle 5.8.:
Zuordnung der Ramanfrequenzen von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Alle Frequenzen in cm^{-1}.

Zuordnung	Intensität	$(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$	As_4Se_4 [188]
As-Se stretch	stark	257	248
As-Se stretch	schwach	239	235
As-Se stretch	sehr stark	216	216
As-As stretch	stark	196	190
–	schwach	168	–
As-Se-As bend	schwach	149	144
Hg-I stretch	sehr stark	136	–
As-Se-As wag	schwach	112	114

5.5. Das Addukt $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$

5.5.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

$(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ wurde das erste Mal in einem Solvothermalansatz von HgI_2, $HgBr_2$ und As_4S_4 im Verhältnis 1 : 1 : 1 in CS_2 bei 160 °C dargestellt. Neben den Edukten und $Hg_3S_2Br_2$ finden sich große Anteile von $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ in gelben Kristallen. Auffällig ist aber, dass die Kristalle nach dem Entfernen des Lösungsmittel oft trüb angelaufen sind und trotz gut ausgebildetem Habitus sehr schlechte Streuqualität haben. Die Synthese gelingt auch ohne Lösungsmittel durch Einwaage von HgI_2, $HgBr_2$ und As_4S_4 im Verhältnis 1 : 2 : 1 bei 200 °C in einer evakuierten Quarzglasampulle. Allerdings ist dieser Syntheseweg nur schlecht reproduzierbar. Während bei verschiedenen Solvothermalsynthesen stets gute Ausbeuten an $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ erhalten werden konnten, scheint es nötig zu sein, 200 °C nicht zu überschreiten, da sonst kein Produkt beobachtet wird. Die brauchbarsten Kristalle konnten nach dem Tempern bei 180 °C einer vorher solvothermal umgesetzten Probe erhalten werden.

5.5.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ konnte anhand zweier Einkristalle aus verschiedenen Ansätzen mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Das Beugungsbild lässt sich monoklin C indizieren. Die Auslöschungen für eine $c \perp b$ sind eindeutig nicht erfüllt, was zu den möglichen Raumgruppen $C2/m$, $C2$ und Cm führt. Das $|E^2 - 1|$-Kriterium von 0.890 ist zwar nicht eindeutig, lässt aber eine zentrosymmetrische Raumgruppe als wahrscheinlicher erscheinen. Die Lösung in $C2/m$ mit direkten Methoden liefert ein vernünftiges Strukturmodell bestehend aus einer $HgBr_2$-, zwei HgBrI-Einheiten und einem As_4S_4-Käfig. Bei der Verfeinerung zeigt sich, dass die zwei HgBrI-Einheiten mit vier Quecksilbersplitpositionen beschrieben werden müssen, um ein chemisch sinnvolles Modell zu erhalten. Die Halogenatome sind von der Fehlordnung nicht betroffen. Jeweils zwei teilbesetzte Quecksilberlagen werden durch eine Spiegelebene $\perp$ b ineinander überführt und die Besetzungen addieren sich zu eins. Daher ist es naheliegend, dass diese Spiegelebene kein Symmetrieelement der Raumgruppe, sondern ein Zwillingselement ist. Die Splitposition müsste sich auflösen und das Besetzungsverhältnis sollte dem Zwillingsverhältnis entsprechen.

Die Verfeinerung in $C2$ mit $m \perp b$ als Zwillingselement ergibt teilbesetzte Quecksilberatome auf unabhängigen Lagen, löst aber die Fehlordnung nicht auf. In Abbildung 5.15 sind die fehlgeordneten Atome dargestellt. Für das Atom Hg1 ergeben sich durch die Spiegelung und Inversion vier Positionen, von denen aber nur zwei besetzt sein können. Daher ist die Lage zur Verfeinerung in $C2/m$ nur halb besetzt. Der Symmetrieabbau ist in dem Bärnighausen-Stammbaum in Abbildung 5.14 dargestellt. Schrittweise werden die Lagen unabhängig voneinander und die abgebauten Symmetrieelemente werden als Zwillingselemente eingeführt. In $C1$ schließlich sind alle Lagen unabhängig und die Fehlordnung könnte durch Zwillingsdomänen beschrieben werden. Dazu werden die Besetzungen der nun unabhängigen Lagen frei

$C\,2/m$

Hg1:8j	Hg2:8j	Hg3:2a
1	1	$2/m$
0.333	0.482	0
0.082	0.135	0
0.466	0.318	0

t2

$C\,2$

Hg1:4c	Hg2:4c	Hg3:4c	Hg4:4c	Hg5:4c
1	1	1	1	2
0.333	0.168	0.479	0.017	0
0.081	0.415	0.136	0.366	0.000
0.464	0.532	0.316	0.679	0

t2

$C\,1$

Hg1:1a	Hg2:1a	Hg3:1a	Hg4:1a	Hg5:1a	Hg6:1a	Hg7:1a	Hg8:1a	Hg9:1a
1	1	1	1	1	1	1	1	1
0.333	0.332	0.167	0.167	0.481	0.483	0.018	0.018	0.000
0.084	0.927	0.420	0.597	0.137	0.865	0.369	0.635	0.003
0.468	0.464	0.536	0.535	0.316	0.322	0.681	0.683	0.000

Abbildung 5.14.:
Bärnighausen-Stammbaum zum Symmetrieabbau in $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$.

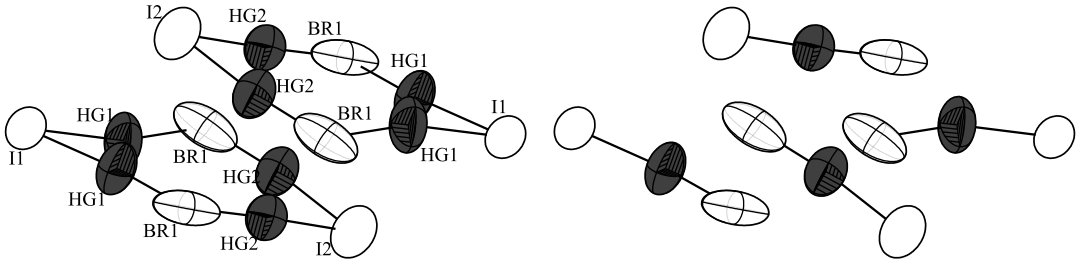


Abbildung 5.15.:
Fehlordnung in $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$. Links sind alle fehlgeordneten Positionen gezeichnet, rechts sind die HgBrI-Einheiten einer geordneten Domäne dargestellt. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg1-Hg1^{i}) = 2.371(5), d(Hg2-Hg2^{i}) = 1.444(6), d(Hg2-Hg2^{j}) = 3.57(3), d(Hg1-Hg2^{j}) = 4.81(6).Symmetriecodes: i : x, -y, z; j : 1-x, y, 1-z.

verfeinert. Leider bleibt die Besetzung auch in $C1$ auf etwa 50 % für jede Position. Daher muss davon ausgegangen werden, dass die Domänen so klein sind, dass sie im Röntgenexperiment nicht mehr aufgelöst werden können. Die Struktur wird

Tabelle 5.9.:
Vergleich der Verfeinerungsergebnisse von $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ nach Symmetrieabbau.

Raumgruppe	$C2/m$	$C2$	$C1$
Gesammelte Reflexe	8784	8784	8784
unabhängige Reflexe	1864	3975	7057
R, wR ($I > 3\sigma_I$)	0.0730, 0.2203	0.0697, 0.2110	0.0661, 0.1834
R, wR (alle)	0.0814, 0.2270	0.0836, 0.2262	0.0837, 0.2023
Parameter	89	162	322
Goof	1.115	1.076	0.992
Flack		0(2)	0.00(1)
Zwillinsanteile	–	0.49(4):0.51(4)	0.26(2):0.24(2)
			0.25(2):0.25(2)
Restelektronen	5.001, $-2.294\,e\text{Å}^3$	6.235, $-2.260\,e\text{Å}^3$	5.492, $-1.797\,e\text{Å}^3$

daher in der höheren Symmetrie in der Raumgruppe $C2/m$ beschrieben. Und das Modell mit den fehlgeordneten Quecksilberatomen wird der weiteren Diskussion zu Grunde gelegt.

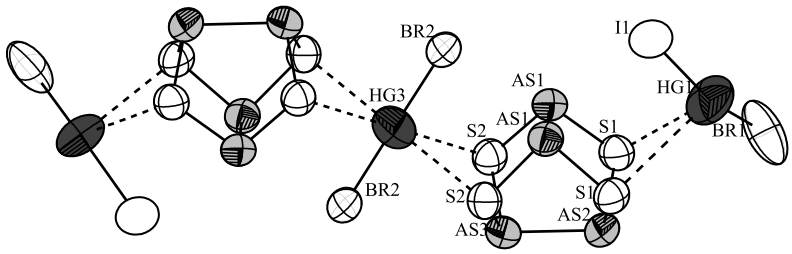


Abbildung 5.16.:
Ein Moleküladdukt in $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg1-Br1) = 2.376(4), d(Hg1-I1) = 2.559(3), d(Hg1-S1) = 3.196(46), d(Hg1-S1^i) = 3.862(38), d(Hg2-Br1) = 2.224(5), d(Hg2-I2) = 2.571(3), d(Hg3-Br2) = 2.526(3), d(Hg3-S2) = 3.246(1), d(As1-S1) = 2.267(5), d(As1-S2) = 2.278(5), d(As1-As1) = 2.583(4), d(As2-S1) = 2.264(5), d(As2-As3) = 2.569(4), d(As3-S2) = 2.257(5).

In $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ sind wie in den vorher besprochenen Addukten $HgBr_2$-Einheiten an einen As_4S_4-Käfig koordiniert. An jeden Käfig ist noch eine weitere HgBrI-Einheit koordiniert, siehe Abbildung 5.16. Da Hg3 auf der speziellen Lage $2a$ mit der Punktsymmetrie $2/m$ liegt ist die $HgBr_2$-Einheit exakt linear. Das Quecksilberatom wird von vier Schwefelatomen der benachbarten As_4S_4-Käfigen im Abstand d(Hg3-S2) = 3.246(1) Å koordiniert. In der zweiten terminal koordinierenden HgBrI-Einheit sind an ein Quecksilber- ein Brom- und ein Iodatom gebunden. Die HgBrI-Einheit ist mit ∠(I1-Hg1-Br1) = 160.22(1)° deutlich abgewinkelt. Die Abstände d(Hg1-S1) = 3.196(46) Å und d(Hg1-S1^i) = 3.86(4) Å sind sehr unterschiedlich, da die fehlgeordnete HgBrI-Einheit an der Spiegelebene, die

durch den As_4S_4-Käfig läuft, gespiegelt wird. Somit koordinieren zwei teilbesetzte Quecksilberatome an den Käfig. Die zweite HgBrI-Einheit koordiniert nicht an den As_4S_4-Käfig, sondern liegt isoliert in der Struktur vor. In Abbildung 5.15 sind die beiden HgBrI-Einheiten dargestellt, wie sie fehlgeordnet verfeinert wurden und wie sie in einer geordneten Domäne vorliegen könnten. Die nächsten Abstände $d(\text{Hg2-Hg2}^{\text{j}}) = 3.57(3)$ Å und $d(\text{Hg1-Hg2}^{\text{j}}) = 4.81(6)$ Å belegen die sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen den HgBrI-Einheiten. Die HgBrI-Einheiten ordnen sich in Schichten (110) an. Die Fehlordnung lässt sich gut mit diesem Strukturmodell vereinbaren, da die Ordnung der HgBrI-Einheiten nur geringfügigen Einfluss auf die Packung der übrigen Struktur hat, siehe Abbildung 5.17

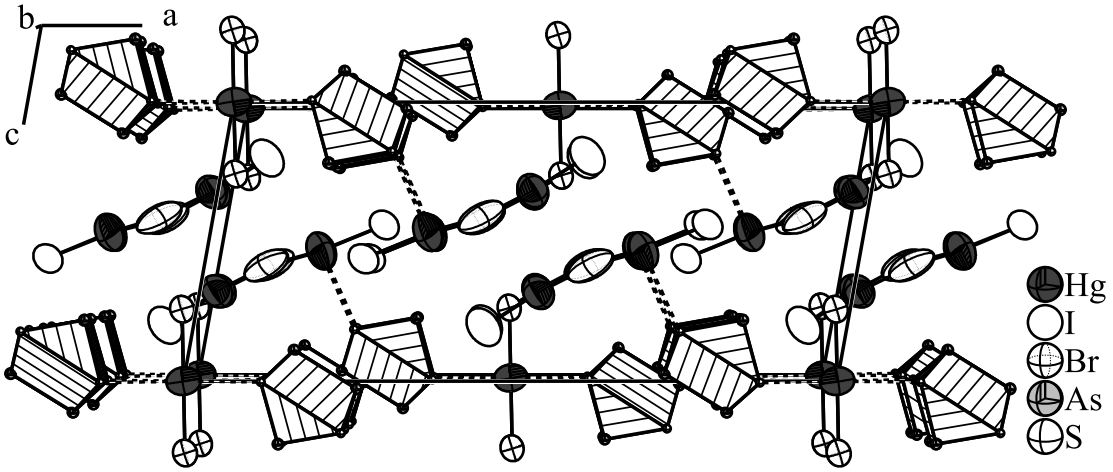


Abbildung 5.17.:
Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Tabelle 5.10.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$ von zwei verschiedenen Kristallen

	Kristall 1	Kristall 2
Verbindung	$(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$	
Molmasse	2845.85 g /mol	
Kristallfarbe	orange	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/m$	(Nr. 12)
a	22.957(5) Å	22.967(5) Å
b	8.774(2) Å	8.763(2) Å
c	9.966(2) Å	9.950(2) Å
β	100.22(3) °	100.07(3) °
Volumen, Z	1975.6(7) $Å^3$, 2	1971.6(7) $Å^3$, 2
Absorptionskoeffizient	35.63 mm^{-1}	35.70 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	4.78 g /cm^3	4.79 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS I	
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	293 K
Θ-Bereich	2.49 – 25.02 °	2.49 – 25.03 °
hkl-Bereich	$-27 \leq h \leq 27$	$-27 \leq h \leq 27$
	$-10 \leq k \leq 10$	$-10 \leq k \leq 10$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe	7907	7645
unabhängige Reflexe	1872	1864
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]	
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.010, 0.062	0.018, 0.056
R_{int}, R_σ	0.0500, 0.0357	0.0594, 0.0416
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]	
Parameter	89	89
Goof	1.064	1.115
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0740, 0.2234	0.0730, 0.2203
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0840, 0.2322	0.0814, 0.2270
Restelektronendichte	4.826, −2.180 e$Å^{-3}$	5.001, −2.294 e$Å^{-3}$

5.6. Das Addukt $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$, M = unbekanntes Element

5.6.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Von $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$, ($M$ = unbekanntes Element) konnten nur einige wenige rote Kristalle gewonnen werden. In einem Solvothermalansatz wurden HgI_2, $HgBr_2$ und As_4S_4 im Verhältnis 1 : 1 : 1 in CS_2 bei 160 °C drei Wochen umgesetzt. Da in vorherigen Versuchen die Reinheit des CS_2 offenbar keinen Einfluss auf die Bildung der Adduktverbindungen hat, wurde zu diesem Versuch ein Rest einer älteren Flasche CS_2 aufgebraucht. Neben Resten der Edukte und dem Hauptprodukt $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$, siehe Kapitel 5.5 fanden sich rote Kristalle von $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$. Eine erneute Darstellung bei gleichen Edukten und Versuchsbedingungen misslingt. Daher muss angenommen werden, dass die Bildung durch eine Verunreinigung entweder des Lösungsmittels oder ein zufällig unterlaufener Fehler bei der Probenpräparation zur Bildung geführt hat. Die Diskussion, um welche Verunreinigung es sich handeln könnte, wird im Abschnitt 5.6.2 weitergeführt. Insgesamt konnten von dieser Verbindung nur wenige Kristalle isoliert werden, daher konnten keine weiteren Untersuchungen angestellt werden.

5.6.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$ wurde anhand eines Einkristalls mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Das Beugungsbild lässt sich nur triklin indizieren. Das $|E^2 - 1|$-Kriterium von 0.945 weist eindeutig auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\overline{1}$ hin. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein vernünftiges Strukturmodell, bestehend aus zwei HgI_2-Einheiten, zwei As_4S_4-Käfigen und einer MBr_2-Einheit. Dabei liegt M auf der Lage $1b$, das mit einem halben Quecksilberatom besetzt zu sein scheint. Bei der Verfeinerung mit einem vollbesetzten Quecksilberatom sind die Auslenkungsparameter viel zu groß. Gibt man die Besetzung für diese Position zur Verfeinerung frei, so konvergiert die Besetzung zu etwa 40 %. Setzt man die Besetzung auf 50 % fest so sinken die Gütefaktoren R_1, wR_2 für alle Reflexe von 0.0857, 0.2363 für die Vollbesetzung auf 0.0598, 0.1514 für die Halbbesetzung. Dieser Befund spricht eindeutig dafür, dass entweder ein Element mit weniger Elekronen oder Quecksilber diese Position nur zum Teil besetzt. Gegen ein Quecksilberatom sprechen vor allem die Abstände zu den nächsten Atomen. Die Abstände $d(M\text{-S4}) = 2.646(3)$ Å und $d(M\text{-S1}) = 2.735(4)$ Å sind deutlich kürzer als die übrigen beobachteten Hg-S Abstände, die zwischen 3 und 3.5 Å liegen. Der Abstand $d(M\text{-Br}) = 2.608(2)$ Å ist länger als ein üblicher Hg-Br Abstand der im Bereich von 2.4 bis 2.5 Å liegt. Darüber hinaus hätte ein Splitmodell für das Quecksilberatom zur Folge, dass auch die vermeintlichen Bromatome als halbbesetzte Iodlagen beschrieben werden müssten, da nur an den Stellen, wo ein Quecksilberatom sitzt auch ein Halogenatom sitzen sollte. Daher muss davon ausgegangen werden, dass ein unbekanntes Element an dieser Position sitzt.

Um sich dem Problem zu nähern, wurden Verfeinerungen mit verschiedenen Ele-

Tabelle 5.11.:
Vergleich verschiedener Verfeinerungen für M in $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$.

Element	$_{80}$Hg/2	$_{30}$Zn	$_{31}$Ga	$_{32}$Ge	$_{33}$As	$_{34}$Se	$_{35}$Br	$_{36}$Kr
$R_1[I > 3\sigma]$	0.0527	0.0528	0.0526	0.0524	0.0524	0.0523	0.0522	0.0521
$wR_2[I > 3\sigma]$	0.1473	0.1499	0.1491	0.1484	0.1478	0.1472	0.1467	0.1463
R_1 [alle Reflexe]	0.0598	0.0600	0.0598	0.0597	0.0596	0.0595	0.0594	0.0593
wR_2 [alle Reflexe]	0.1514	0.1540	0.1532	0.1525	0.1519	0.1514	0.1508	0.1504
Goof [alle Reflexe]	1.152	1.173	1.166	1.161	1.156	1.152	1.148	1.145
Restelektronen	2.735	3.060	2.974	2.892	2.807	2.718	2.667	2.670
in e Å^{-3}	-2.182	-2.259	-2.255	-2.251	-2.247	-2.243	-2.238	-2.234

Element	$_{37}$Rb	$_{38}$Sr	$_{39}$Y	$_{40}$Zr	$_{41}$Nb	$_{42}$Mo	$_{43}$Tc*	$_{44}$Ru
$R_1[I > 3\sigma]$	0.0520	0.0520	0.0520	0.0521	0.0521	0.0523	0.0525	0.0528
$wR_2[I > 3\sigma]$	0.1460	0.1459	0.1461	0.1461	0.1456	0.1460	0.1466	0.1477
R_1 [alle Reflexe]	0.0592	0.0592	0.0592	0.0593	0.0594	0.0595	0.0597	0.0600
wR_2 [alle Reflexe]	0.1501	0.1501	0.1502	0.1503	0.1499	0.1502	0.1509	0.1520
Goof [alle Reflexe]	1.142	1.142	1.143	1.144	1.141	1.144	1.149	1.157
Restelektronen	2.676	2.677	2.669	2.689	2.708	2.724	2.738	2.756
in e Å^{-3}	-2.231	-2.229	-2.232	-2.222	-2.203	-2.188	-2.175	-2.157

menten, die von der Elektronenzahl sinnvoll erscheinen, durchgeführt. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. Obwohl der größte Teil der in Betracht gezogenen Elemente chemisch keinen Sinn machen, zeigt die Tabelle doch, dass die besten Gütefaktoren zwischen Strontium und Niob zu sein scheinen. Da aber die Varianz nicht besonders groß ist, können auch weitere Elemente über diese Tabelle hinaus in Frage kommen. Da aus dem Röntgenexperiment keine sicheren Indizien für ein bestimmtes Element erhalten werden können, muss durch chemische Argumentation das sinnvollste Element herausgefunden werden. Anhand der Koordination erscheint Niob als besonders sinnvoll. In α-$NbBr_5$ sind die Abstände zwischen d(Nb1-Br5) = 2.405(2) Å und d(Nb1-Br2) = 2.717(1) Å und stimmen damit gut mit den vorliegenden überein [189]. Andere Arbeiten am Arbeitskreis Pfitzner über Adduktverbindungen an Niob- und Tantalhalogeniden in CS_2-Lösungen belegen die interessante Koordination für das Niob an Brom und Schwefel und liefern auch eine rationale Erklärung für die Herkunft des unbekannten Metalls. Anhand des Strukturmodells sollte die Ladung des unbekannten Elementes +2 sein. Dies ist eine denkbar ungewöhnliche Oxidationsstufe für Niob. Letztlich kann nicht geklärt werden, um welches Element es sich handelt, wenn auch Niob am wahrscheinlichsten scheint. Daher wurden alle Verfeinerungen mit einem zu 50 % besetztem Quecksilberatom durchgeführt. Eine kristallographische Lösung des Problems könnte sich aus einer Verzwilligung oder Überstruktur ergeben. Nach genauer Inspektion des reziproken Raumes konnten keine Überstrukturreflexe oder Hinweise auf eine Verwachsung gefunden werden. Eine meroedrische Verzwilligung ist auf Grund der triklinen Metrik nicht möglich. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in der Tabelle 5.12 zu finden. Die Lageparameter und anisotropen Auslenkungspara-

meter sind in den Tabellen A.45 und A.46 auf der Seite 45 im Anhang hinterlegt.

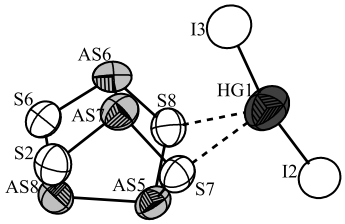


Abbildung 5.18.:
Ein Moleküladdukt in $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg1-I2) = 2.570(1), d(Hg1-I3) = 2.581(1), d(Hg1-S7) = 3.142(25), d(Hg1-S8) = 3.272(8), d(As5-S7) = 2.264(4), d(As5-S8) = 2.265(4), d(As5-As8) = 2.575(2), d(As6-S6) = 2.238(4), d(As6-S8) = 2.251(4), d(As6-As7) = 2.588(2), d(As7-S2) = 2.240(4), d(As7-S7) = 2.270(3), d(As8-S2) = 2.256(4), d(As8-S6) = 2.268(4).

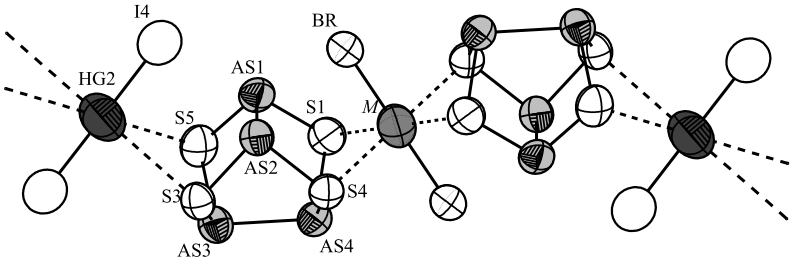


Abbildung 5.19.:
Ein Moleküladdukt in $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: dHg2-I4) = 2.537(2), d(Hg2-S3) = 3.37(3), d(Hg2-S5) = 3.47(2), d(M-Br) = 2.608(2), d(M-S4) = 2.646(3), d(M-S1) = 2.735(4), d(As1-S5) = 2.267(4), d(As1-S1) = 2.292(4), d(As1-As2) = 2.579(2), d(As2-S3) = 2.272(4), d(As2-S4) = 2.302(3), d(As3-S3) = 2.249(4), d(As3-S5) = 2.271(4), d(As3-As4) = 2.564(2), d(As4-S4) = 2.284(3), d(As4-S1) = 2.306(4)

In $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$ sind wie in den vorher besprochenen Verbindungen As_4S_4-Käfige von HgI_2-Einheiten bzw MBr_2-Einheiten koordiniert. In der Struktur liegen zwei verschiedene Addukte vor. Eines davon besteht aus einem As_4S_4-Käfig, an den eine HgI_2-Einheit ähnlich denen in $HgI_2As_4S_4$ koordiniert. Die Winkel $\angle$(I2-Hg1-I3) = 168.93(1)° sind nur etwas weniger abgewinkelt als in $HgI_2As_4S_4$, die Abstände d(Hg1-S7) = 3.14(3) Å und d(Hg1-S8) = 3.272(8) Å sind nur etwas kürzer, siehe Abbildung 5.18. Neben diesem liegt noch ein unendlicher Strang von As_4S_4-Käfigen vor, an die abwechselnd eine HgI_2 und eine MBr_2-Einheit koordiniert sind, siehe Abbildung 5.19. Hg2 liegt auf der speziellen Lage 1a mit $\overline{1}$ als Punktsymmetrie, weshalb die HgI_2-Einheit exakt linear ist. An Hg2 koordinieren vier Schwefelatome von den benachbarten As_4S_4-Käfigen mit den Abständen

d(Hg2-S3) = 3.37(3) Å und d(Hg2-S5) = 3.474(24) Å. Wie vorher beschrieben konnte bisher nicht geklärt werden, um welches Element es sich beim Atom M handelt. Als Grundlage für dieses Model wurde ein halbbesetztes Quecksilberatom genommen, was sicherlich falsch ist, aber die Elektronendichte gut beschreibt. Da M auf der Lage 1b mit der Punktsymmetrie $\bar{1}$ sitzt, ist die MBr_2-Einheit exakt linear. Die Abstände $d(M$-S4) = 2.646(3) Å und $d(M$-S1) = 2.735(4) Å sind für den $d(M$ = Hg-S)-Abstand deutlich zu kurz. Die eindimensional unendlichen Stränge aus As_4S_4-Käfigen und alternierend HgI_2 und MBr_2-Einheiten ordnen sich parallel zueinander entlang [001] in Schichten in (101) an. Zwischen diesen Schichten befinden sich pro Elementarzelle zwei Addukte aus einem As_4S_4-Käfig mit einer HgI_2-Einheit, siehe Abbildung 5.20.

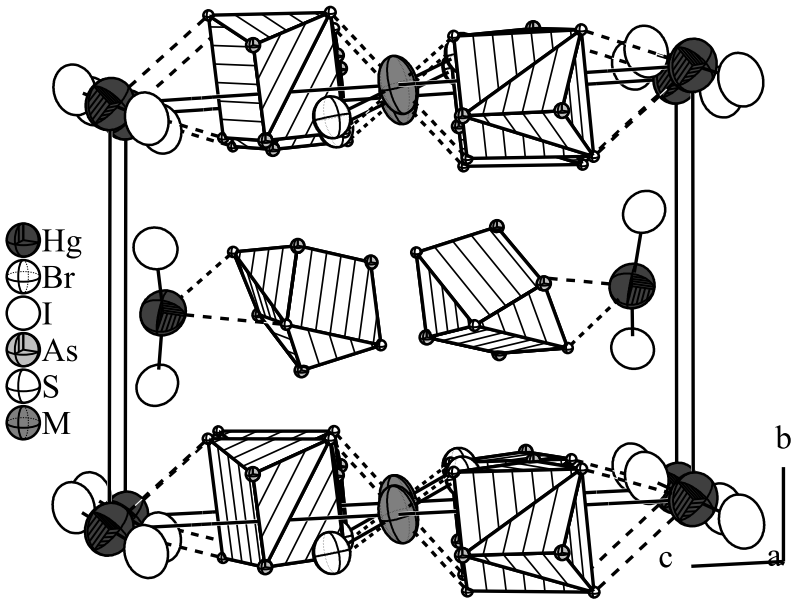


Abbildung 5.20.:
Ausschnitt aus der Struktur von $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Zur Vereinfachung sind die As_4S_4-Käfige als Polyeder dargestellt.

Tabelle 5.12.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$

Verbindung	$(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$; M = 0.5 Hg
Molmasse	1663.79 g mol^{-1}
Kristallfarbe	rot
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 161)
a	7.488(1) Å
b	11.031(2) Å
c	15.227(2) Å
α	93.03(1)°
β	99.95(1)°
γ	91.61(1)°
Volumen, Z	1236.3(3) Å^3, 2
Absorptionskoeffizient	26.19 mm^{-1}
ρ_{calc}	4.47 g cm^{-3}
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK$_\alpha$, λ = 0.71073 Å
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.007, 0.036
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	2.23 – 25.02°
hkl-Bereich	$-8 \leq h \leq 8$
	$-13 \leq k \leq 13$
	$-18 \leq l \leq 18$
Anzahl Reflexe	9478
unabhängige Reflexe	4096
R_{int}, R_σ	0.0289, 0.0314
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0527, 0.1473
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0598, 0.1514
Parameter	202
Goof (alle)	1.152
Restelektronendichte	2.735, −2.182 eÅ^{-3}

5.7. Polykationen des Quecksilbers mit Schwefel und Arsen

Bei vielen der Ansätze, in denen versucht wurde, HgX_2 oder Hg_2X_2 (X = Cl, Br, I) mit Arsen, Schwefel oder Selen umzusetzen, sind Verbindungen der Summenformel $Hg_3Q_2X_2$ (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) als Neben- oder Hauptprodukt aufgetreten. Neben dieser Strukturfamilie, in der eine Vielzahl von Verbindungen und Modifikationen bekannt sind, wurden kürzlich auch Verbindungen der Zusammensetzung Hg_3AsQ_4X (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) beschrieben. Im folgenden Kapitel wird diese Strukturfamilien vorgestellt und zwei neue Verbindungen werden beschrieben, die sich neben der Suche nach Adduktverbindungen ergeben haben.

5.7.1. Ternäre und quaternäre Verbindungen $Hg_3Q_2X_2$ und Hg_3AsQ_4X (Q = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I)

Verbindungen der Zusammensetzung $Hg_3Q_2X_2$ werden seit langem intensiv untersucht [168]. Diese Strukturfamilie zeigt eine außergewöhnliche Vielfalt an Strukturen und ungewöhnlich viele verschiedene Elementen sind zu dieser Strukturfamilie zu zählen. Allen gemeinsam ist der Aufbau aus QHg$_3$-Pyramiden, die sich über annähernd lineare Q-Hg-Q-Einheiten weiter verknüpfen. α-$Hg_3S_2Br_2$ und β-$Hg_3S_2Cl_2$ beinhalten isolierte $Hg_{12}Q_8$-Würfel, die sich aus acht verknüpften SHg$_3$-Pyramiden zusammensetzen. γ-$Hg_3S_2Cl_2$ und β-$Hg_3S_2Br_2$ wird aus zweidimensionalen Schichten der SHg$_3$-Pyramiden aufgebaut. In den kubischen Strukturen α-$Hg_3S_2Cl_2$ und $Hg_3Se_2Cl_2$ liegt ein ausgedehntes dreidimensionales Netzwerk vor.

Diese Teilstrukturen $[Hg_{n_1}Q_{n_2}]^{n_3}$ tragen $n_3 = n_1{\cdot}2+$-$n_2{\cdot}2-$ positive Ladungen. Für die Zusammensetzung $Hg_{n_1=3}Q_{n_2=2}X_{n_3=2}$ ist die Elektroneutralität gewahrt. Die Struktur wird als polykationisches Netzwerk beschrieben, in dem Quecksilber und Chalkogen kovalent verknüpft sind. Die Halogenidanionen sind zwischen die polykationischen Gerüste eingebettet. Diese polykationischen Strukturen können um Arsen erweitert werden, das kovalent in AsQ_3-Baugruppen eingebaut wird. So werden mit der Zusammensetzung Hg_3AsQ_4X (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) eine Reihe von Verbindungen in der Literatur beschrieben [178]. In einigen arsenhaltigen Verbindungen ist kein Chalcogen mehr enthalten und das polykationische Netzwerk wird aus AsHg$_3$-Einheiten aufgebaut [173, 175, 177]. Eine ganze Reihe von Verbindungen lässt sich in diese Strukturfamilie einordnen, wenn noch weitere Elemente zum Aufbau des polykationischen Netzwerkes hinzugezogen werden [179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186].

In Tabelle 5.13 sind alle bisher bekannten Verbindungen der Zusammensetzung $Hg_3Q_2X_2$, Hg_3AsQ_4X und $Hg_xAs_yX_z$ mit der zugehörigen Raumgruppe und Gitterkonstanten aufgelistet. Einige der Verbindungen sind als Mineralien bekannt: α-$Hg_3S_2Cl_2$, verschiedenfarbiges gelbes bis schwarzes Corderoit; γ-$Hg_3S_2Cl_2$, gelbes Kenhsuit; gemischt besetzte Halogenide in Hg_3S_2ClI, Radtkeit; $Hg_3S_2(Cl,Br)_2$, Lavrentievit oder Arzakit; $Hg_3S_2(Cl,Br,I)_2$, Grechishchevit.

Tabelle 5.13.:
Bisher bekannte ternäre und quarternäre Verbindungen mit Quecksilberhalogeniden.

Verbindung	RG.	a	b	c	β	Literatur
$Hg_2S_2F_2$	$I2_13$	8.14(0)	–	–	–	[159]
$Hg_2Se_2F_2$	$I2_13$	8.387	–	–	–	[159]
α-$Hg_3S_2Cl_2$	$I2_13$	8.949(2)	–	–	–	[161, 160]
β-$Hg_3S_2Cl_2$	$Pm\overline{3}n$	17.925(7)	–	–	–	[162]
γ-$Hg_3S_2Cl_2$	$Pbmm$	9.328(5)	8.410(5)	4.541(3)	–	[163]
γ-$Hg_3S_2Cl_2$	$A2mm$	4.664(3)	16.82(1)	9.081(6)	–	[163]
δ-$Hg_3S_2Cl_2$	$C2/m$	16.944(4)	9.143(1)	9.387(3)	90.19(2)°	diese Arbeit
$Hg_3Se_2Cl_2$	$I2_13$	9.0600	–	–	–	[164]
α-$Hg_3S_2Br_2$	$C2/m$	17.996(4)	9.281(4)	10.289(2)	116.14(2)°	[165]
β-$Hg_3S_2Br_2$	$C2/m$	17.273(3)	9.374(3)	9.473(3)	89.78(5)°	[165]
γ-$Hg_3S_2Br_2$	$P4_22_12$	13.14	–	8.89	–	[166]
δ-$Hg_3S_2Br_2$	$Cmcm$	18.355(3)	9.243(2)	9.286(1)		diese Arbeit
$Hg_3Se_2Br_2$	$C2/m$	17.529(6)	9.408(4)	9.775(4)	89.51(3)°	[167]
$Hg_3S_2I_2$	$Imma$	9.7992(8)	18.703(3)	9.4622(7)	–	[174]
$Hg_3Se_2I_2$	$Imma$	9.7660(9)	19.381(3)	9.6332(9)	–	[167]
$Hg_3Se_2I_2$	$C2/m$	19.392(7)	9.652(7)	10.918(3)	116.64(7)°	[174]
$Hg_3Te_2Cl_2$	$I2_13$	9.33	–	–	–	[168]
Hg_3TeCl_4	$Pbca$	11.522(4)	12.140(4)	12.683(2)	–	[169]
$Hg_3Te_2Br_2$	$I2_13$	9.54	–	–	–	[168]
Hg_3TeBr_4	$Pbca$	12.360(5)	12.523(4)	12.868(5)	–	[165]
Hg_2TeBr_3	$P2_1/c$	7.4865(8)	10.025(1)	11.7619(9)	122.677(5)	[170]
$Hg_3Te_2I_2$	$C2/c$	14.22(4)	9.70(3)	14.34(2)	79.9(2)°	[171]
$Hg_{2.5}Te_{0.8}I_{3.2}$	$F4\overline{3}m$	6.244(1)	6.244(1)	6.244(1)	–	[172]
Hg_2AsCl_2	$C2/m$	13.914(2)	8.210(1)	8.896(2)	97.61(1)°	[175]
$Hg_{7.4}As_4Cl_6$	$Pa\overline{3}$	12.178(1)	–	–	-	[176]
Hg_2As_3Br	$C2/c$	8.0914(8)	9.300(1)	8.1084(7)	99.32(1)°	[177]
$Hg_{19}As_{10}Br_{18}$	$P\overline{1}$	11.255(3)	11.348(2)	12.295(3)		[175]
		α=105.73(2)°	β=105.72(2)°	γ=109.15(2)°		
$Hg_4As_2Br_3$	$Pa\overline{3}$	12.610(1)	–	–	–	[176]
$Hg_4As_2I_3$	$Pa\overline{3}$	12.999(3)	–	–	–	[173]
Hg_3AsS_4Cl	$P6_3mc$	7.431(3)	–	9.003(4)	–	[178]
Hg_3AsS_4Br	$P6_3mc$	7.430(3)	–	9.364(4)	–	[178]
Hg_3AsSe_4Br	$P6_3mc$	7.707(8)	–	9.468(11)	–	[178]
Hg_3AsSe_4I	$P6_3mc$	7.6902(7)	–	9.9675(10)	–	[178]

5.7.2. Die neue Verbindung δ-$Hg_3S_2Cl_2$

δ-$Hg_3S_2Cl_2$ wurde als Nebenprodukt bei einem Ansatz von Hg_2Cl_2 mit Arsen und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 4 bei 160 °C in einer Quarzglasampulle erhalten. Neben einigen gelben Kristallen von δ-$Hg_3S_2Cl_2$ wurde ein vielphasiges Gemisch der oben genannten Verbindungen und elementarem Quecksilber erhalten. Eher zufällig wurden einige Kristalle isoliert, da sich diese durch regelmäßigen Habitus und gelbe Farbe von dem übrigen Gemisch unterschieden. Die gezielte Synthese von δ-$Hg_3S_2Cl_2$ wurde nicht weiter untersucht.

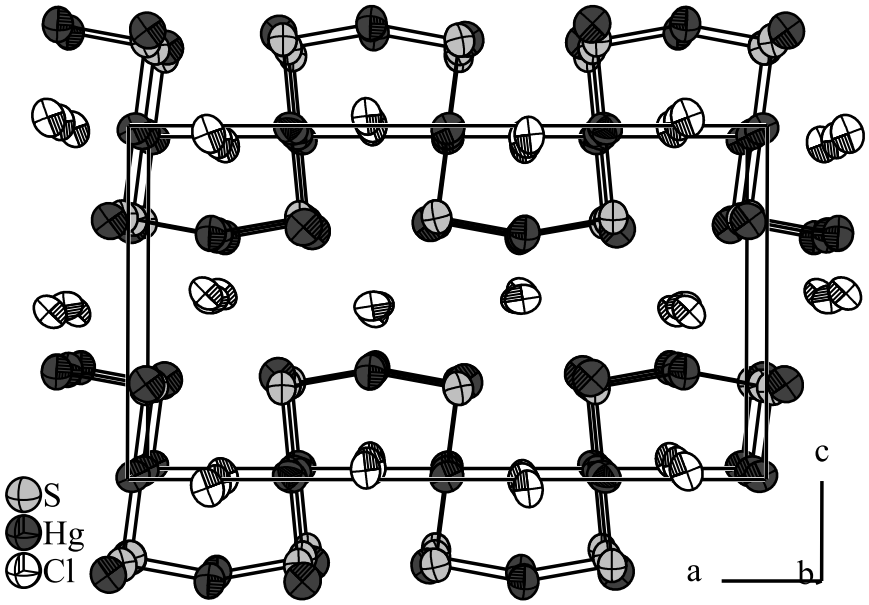


Abbildung 5.21.:
Ausschnitt aus der Struktur von δ-$Hg_3S_2Cl_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Die Struktur konnte an einem Kristall mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Das Beugungsbild lässt sich mit einer orthorhombisch C-zentrierten Zelle indizieren. Keine der Auslöschungen für Translationssymmetrieelemente scheint erfüllt zu sein, was die Raumgruppen $C222$, $Cmmm$, $Cmm2$ oder $Amm2$ in Frage kommen lässt. Die Strukturlösung mit direkten Methoden liefert ein sinnvolles Strukturmodell nur in der Raumgruppe $Cmm2$. Bei der Verfeinerung zeigt sich, dass eine der Quecksilberlagen halb besetzt verfeinert werden muss. Die teilbesetzten Quecksilberatome haben im Gegensatz zu den übrigen Strukturen dieser Familie eine ungewöhnliche Koordination von vier Schwefelatomen. Schließlich deuten auch die ungewöhnlich hohen Gütefaktoren darauf hin, dass dieses Strukturmodell nicht richtig sein kann. Zunächst werden mögliche Verzwilligungen in Betracht gezogen, die aber keine Verbesserung des Strukturmodells ergeben. Schließlich wird der Symmetrieabbau in Betracht gezogen. Da die C-Zentrierung erfüllt ist und keine Überstrukturreflexe zu finden sind, werden nur translationengleiche Übergänge in

Erwägung gezogen. Der direkte Symmetrieabbau nach einer der möglichen Raumgruppen $Cm11$, $C1m1$ oder $P112$ führt nicht zum Erfolg. Die Strukturanalyse wird daher erneut ohne Vorgaben begonnen unter der Vorraussetzung, dass die Struktur pseudoorthorhombisch ist. Für die monokline Aufstellung ergeben sich drei Möglichkeiten für die Wahl der monoklinen Achse, da keiner der Winkel signifikant von 90 ° abweicht. Für gewöhnlich sollte der interne R-Wert eine zuverlässsige Aussage über die richtige Aufstellung und Metrik liefern. Da aber bei dem sehr hohen Absorptionskoeffizienten die internen R-Werte ohne Absorptionskorrektur nur wenig aussagekräftig sind und die Absorptionskorrektur die richtige Metrik vorraussetzt, muss zunächst durch Ausprobieren die richtige Aufstellung gefunden werden. Aus der orthorhombischen Aufstellung mit a = 9.15 Å, b = 16.96 Å, c = 9.39 Å liefern die Achsen b und c als monokline Achsen bei der Verfeinerung in $C2/m$ das selbe Strukturmodell und vergleichbare R-Werte wie in $Cmm2$. Nur mit der a-Achse als neue monokline Achse in der Aufstellung a = 16.96 Å, b = 9.15 Å, c = 9.39 Å, β = 90° löst sich die Fehlordnung auf und die Gütefaktoren R_1, wR_2 für alle Reflexe fallen von 0.0861, 0.2273 auf 0.0392, 0.0945. Dabei muss der Pseudosymmetrie Rechnung getragen werden und in der monoklinen Aufstellung wird eine der folgenden Zwillingsmatrizen berücksichtigt:

$$2 \parallel c = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad m \perp c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$2 \parallel a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad m \perp a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Da von δ-$Hg_3S_2Cl_2$ keine größeren Mengen phasenreiner Proben erhalten werden konnten, war es nicht möglich, die Zellkonstanten aus einem Pulverdiffraktogramm zu verfeinern. Aus dem Einkristall ergibt sich die pseudoorthorhombische Metrik mit $\beta = 90.19(2)^\circ$. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 5.14 aufgelistet, die Lageparamter und anistropen Auslenkunsparameter finden sich in den Tabellen A.51 und A.52 auf der Seite 47 im Anhang.

Wie alle Strukturen dieser Familie ist auch δ-$Hg_3S_2Cl_2$ aus $Q$$Hg_3$-Einheiten aufgebaut, siehe Abbildung 5.22, die sich hier in gewellten Schichten (110) erstrecken, siehe Abbildung 5.21. Die Struktur ist isotyp zu β-$Hg_3S_2Br_2$ [169] und $Hg_3Se_2Br_2$ [167].

Tabelle 5.14.: Kristallographische Daten und Messparameter für δ-$Hg_3S_2Cl_2$

Verbindung	$Hg_3S_2Cl_2$
Molmasse	$736.79\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
a	16.944(4) Å
b	9.143(1) Å
c	9.387(3) Å
β	$90.19(2)^\circ$
Volumen, Z	1454.3(6) $\mathrm{Å}^3$, 8
Absorptionskoeffizient	$64.37\,\mathrm{mm^{-1}}$
ρ_{calc}	$6.73\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.016, 0.291
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	$2.17 - 25.02^\circ$
hkl-Bereich	$-20 \leq h \leq 20$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe	8716
unabhängige Reflexe	1372
R_{int}, R_σ	0.0667, 0.0336
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0351, 0.0914
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0392, 0.0945
Parameter	76
Goof	1.029
Zwillingsverhältnis	0.616(2) : 0.384(2)
Restelektronendichte	2.950, $-2.307\,\mathrm{eÅ^{-3}}$

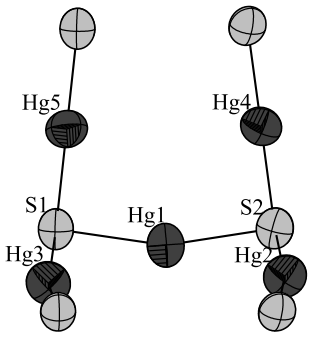


Abbildung 5.22.:
Teilausschnitt des kationischen Netzwerkes in δ-$Hg_3S_2Cl_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg1-S2) = 2.416(6), d(Hg1-S1) = 2.435(6), d(Hg2-S2) = 2.408(4), d(Hg3-S1) = 2.403(4), d(Hg4-S2) = 2.400(7), d(Hg5-S1) = 2.407(7).

5.7.3. Die neue Verbindung δ-$Hg_3S_2Br_2$

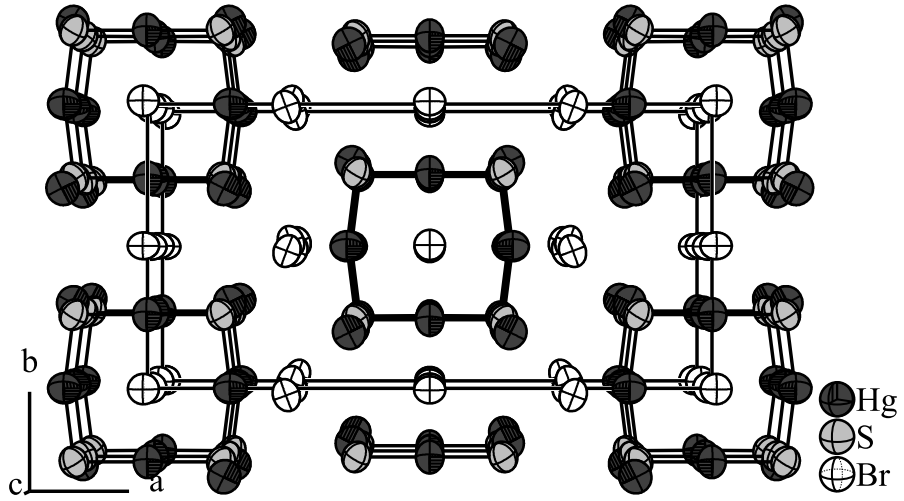


Abbildung 5.23.:
Ausschnitt aus der Struktur von δ-$Hg_3S_2Br_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

δ-$Hg_3S_2Br_2$ wurde als Nebenprodukt bei einem Ansatz von $HgBr_2$ mit Arsen und Schwefel im Verhältnis 3 : 4 : 4 bei 250 °C in einer Quarzglasampulle erhalten. Neben einigen farblosen Kristallen von δ-$Hg_3S_2Br_2$ wurde ein vielphasiges Gemisch der oben genannten Verbindungen boebachtet. Eher zufällig wurden einige Kristalle isoliert, da sich diese durch regelmäßigen Habitus und ihre merkwürdige Farbe, von dem übrigen Gemisch unterschieden. Die gezielte Synthese von δ-$Hg_3S_2Cl_2$ wurde nicht weiter untersucht.

Die Struktur konnte an einem Kristall mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Das Beugungsbild lässt sich mit einer orthorhombisch C-zentrierten Zelle indizieren. Die Auslöschungen deuten auf die Raumgruppe $Cmcm$ hin. Die Lösung mit direkten Methoden liefert ein umfangreiches Strukturmodell, aus dem nur die Quecksilberatome entnommen werden. Die übrigen Atome werden aus der Fouriersynthese weiterer Verfeinerungszyklen erhalten. Die Verfeinerung konvergiert zu einem sinnvollem Strukturmodell und alle Lagen lassen sich anisotrop verfeinern. Nach sorfältiger Absorptionskorrektur konvergieren auch die Gütefaktoren zu sinnvollen Werten. Die Ergebnisse der Verfeinerung können Tabelle 5.15 entnommen werden. Die Lageparamter und anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A.49 und A.50 auf der Seite 46 im Anhang hinterlegt.

Auch diese Struktur ist aus $Q$$Hg_3$-Einheiten aufgebaut, siehe Abbildung 5.24, die sich zu eindimensionalen Strängen entlang [001] verknüpfen, siehe Abbildung 5.23. Diese Struktur ist neu in der Strukturfamilie und isotyp zu den Strukturen von $Hg_3S_2I_2$ [174] und $Hg_3Se_2I_2$ [169].

Tabelle 5.15.: Kristallographische Daten und Messparameter für δ-$Hg_3S_2Br_2$

Verbindung	$Hg_3S_2Br_2$
Molmasse	$827.71\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Cmcm* (Nr.63)
a	18.355(3) Å
b	9.243(2) Å
c	9.286(1) Å
Volumen, Z	1575.5(5) Å^3, 8
Absorptionskoeffizient	$68.89\,\mathrm{mm^{-1}}$
ρ_{calc}	$6.96\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.002, 0.019
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	2.22 – 25.03 °
hkl-Bereich	$-21 \leq h \leq 21$
	$-10 \leq k \leq 10$
	$-10 \leq l \leq 10$
Anzahl Reflexe	5344
unabhängige Reflexe	769
R_{int}, R_σ	0.0973, 0.0413
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0385, 0.0980
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0423, 0.1006
Parameter	41
Goof	1.020
Restelektronendichte	2.235, $-2.124\,\mathrm{eÅ^{-3}}$

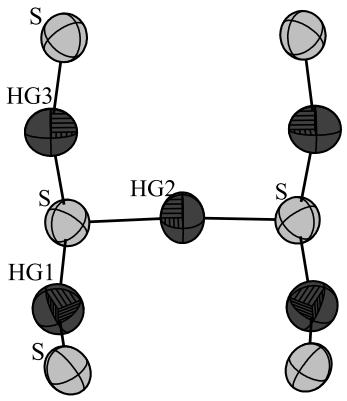


Abbildung 5.24.:
Teilausschnitt des kationischen Netzwerkes in δ-$Hg_3S_2Br_2$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Hg1-S) = 2.421(3), d(Hg2-S) = 2.398(3), d(Hg3-S) = 2.415(3), d(Hg3-S1) = 2.403(4), d(Hg4-S2) = 2.400(7), d(Hg5-S1) = 2.407(7).

6. Cadmiumhalogenidaddukte

6.1. Einleitung

In einer vorangegangenen Dissertation wurde von Hong über eine Verbindung der Zusammensetzung $Zn_7I_{12}Q{\cdot}P_4Q_4$ (Q = S, Se) berichtet [191]. Die Struktur ist verwandt zur Struktur des Minerals Boracit [192]. Neben dieser kristallisieren eine ganze Reihe von Verbindungen in dem sog. Boracittyp [193,194,195,196]. Vor kurzem konnte eine Verbindung mit einem Gerüst aus Cadmiumiodid, $Cd_7I_{12}S \cdot 3\ H_2O$ charakterisiert werden, die aber zum Zeitpunkt der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit noch nicht bekannt war [197]. Nach den Untersuchungen an Addukten mit Quecksilberhalogeniden, siehe Kapitel 5 und der oben erwähnten Verbindung mit Zinkiodid wurden Versuche zu Addukten von Cadmiumhalogenid durchgeführt. Zunächst werden nun die bekannten Cadmiumhalogenide vorgestellt, die zur Synthese der Verbindungen $Cd_7X_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$ (X = Cl, Br, I) eingesetzt wurden. Anschließend wird $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$ die als erste Verbindung dieser Strukturfamilie charakterisiert werden konnte, beschrieben.

6.1.1. Cadmiumhalogenide

Sowohl von Zink als auch von Cadmium sind Halogenide mit der Zusammensetzung MX_2 bekannt. CdF_2 kristallisiert in der Fluoritstruktur mit Koordinationszahl acht am Cd. Bei den schweren Halogeniden hat das Cadmium die Koordinationszahl sechs, aufgrund der Zunahme des Ionenradius der Halogenide mit steigender Ordnungszahl. $CdBr_2$ und CdI_2 kristallisieren im CdI_2-Strukturtyp, in welchem Cadmium die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht einer hexagonal-dichten Packung von Halogenidionen besetzt. In Tabelle 6.1 sind Schmelz- und Siedepunkte der bekannten Cadmiumhalogenide aufgelistet. Für die Synthese von Moleküladdukten

Tabelle 6.1.:
Schmelz und Siedepunkte der Cadmiumhalogenide, entnommen aus [190]

Cd(II)	CdF_2, farblos	$CdCl_2$, farblos	$CdBr_2$, hellgelb	CdI_2, farblos
	Smp. 1078 °C	Smp. 568 °C	Smp. 570 °C	Smp. 388 °C
	Sdp. 1748 °C	Sdp. 970 °C	Sdp. 863 °C	Sdp. 796 °C

wurde zunächst CdI_2 in Betracht bezogen. Der Schmelzpunkt liegt bei 388 °C, was eine Tempertemperatur von 350 °C als sinnvoll erscheinen lässt. Die oktaedrische Koordination im Cadmiumiodid lässt nicht auf eine ausgeprägte Moleküladduktverbindung hoffen. Vielmehr ist eine Cadmiumiodid Gerüststruktur zu erwarten, die Moleküle einlagern kann. Dabei sollte die vermeindlich sehr stabile oktaedrische

Umgebung erhalten bleiben, was sich aber im Folgenden nicht bestätigt hat. Für die leichteren Cadmiumhalogenide $CdBr_2$ und $CdCl_2$ sollten die Tempertemperaturen deutlich höher angesetzt werden, da die Schmelzpunkte auch höher liegen.

6.2. $Cd_7I_{12}S\cdot(As_4S_x)$

Im System CdX_2 - Pn_xQ_y (X = I, Br, Cl; Pn = P, As; Q = S, Se) wurde eine Reihe verschiedener Zusammensetzungen umgesetzt. Aus den relativ unsystematischen und auch nicht vollständigen Untersuchungen in diesem System konnten bisher nur von einer Verbindung Kristalle gewonnen werden. Die übrigen Ansätze wurden aus Zeit- und Kapazitätsgründen nicht weiter untersucht. Erste pulverdiffraktometrische Untersuchungen deuten aber darauf hin, dass in dieser Struktur sowohl das Pnikogen und das Chalkogen als auch das Halogen substituiert werden können. Daher sollte $Cd_7I_{12}S\cdot(As_4S_x)$ der erste Vertreter einer Strukturfamilie $Cd_7X_{12}Q\cdot(Pn_4Q_x)$ (X = Cl, Br, I; Pn = P, As; Q = S, Se) sein.

6.2.1. Darstellung und Eigenschaften

$Cd_7I_{12}S\cdot(As_4S_x)$ konnte erstmals aus Cadmiumiodid mit Arsen und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 4 durch Aufschmelzen bei 400 °C und langsames Abkühlen auf Zimmertemperatur gewonnen werden. Neben gelben Kristallen von $Cd_7I_{12}S\cdot(As_4S_x)$ wurden die nicht umgesetzten Edukte und CdS erhalten. Die gezielte Synthese aus Cadmiumiodid, Cadmium, Arsen und Schwefel im Verhältnis 6 : 1 : 4 : 5 durch Aufschmelzen bei 500 °C und fünftägiges Tempern bei 350 °C führt zu röntgenographisch phasenreinen Proben. Ist ein Temperaturgradient in der Ampulle bei der Synthese nicht zu vermeiden, so werden stets farblose Plättchen von CdI_2 an den kälteren Ampullenenden beobachtet.

6.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $Cd_7I_{12}S\cdot(As_4S_x)$ konnte an einem Einkristall bestimmt werden. Das Beugungsbild lässt sich kubisch F indizieren mit a = 20.15 Å. Der interne R-Wert von 0.479 für die kubische Aufstellung ist aber sehr schlecht, verglichen mit 0.070 für eine hexagonal R-zentrierte Aufstellung, mit a = 14.25 Å, c = 34.92 Å. Für die pseudokubische Metrik gibt es 4 verschiedene hexagonale Aufstellungen, in die sich die Zelle transformieren lässt. Oft führt diese Pseudometrik zu komplexen Verzwilligungen. In diesem Fall lässt sich die richtige Aufstellung anhand der deutlich besseren internen R-Werte für eine der hexagonalen Aufstellungen finden, was schon darauf hindeutet, dass die weiteren Individuen entweder sehr schwach oder gar nicht vorhanden sind. Die Auslöschungen deuten auf die Raumgruppen $R3c$ und $R\bar{3}c$ hin. Das $|E^2 - 1|$-Kriterium von 0.811 legt eine azentrische Raumgruppe nahe. Die Lösung in $R3c$ mit direkten Methoden liefert ein sinnvolles Strukturmodell. Ein starres Gerüst aus sechs Cadmium-, zwölf Iod- und einem Schwefelatom lässt sich problemlos verfeinern. Die Gerüststruktur beeinhaltet große Cavitäten und ist isotyp zu der Gerüststruktur von $Cd_7I_{12}S \cdot 3\ H_2O$. In den nahezu kugelrunden

Löchern, deren Mittelpunkt die spezielle Lage 6*a* bildet, finden sich Restelektronenmaxima, die mit vier Arsen und vier Schwefelatomen belegt werden. Sie werden durch zwei Arsen und zwei Schwefellagen erzeugt, von denen sich eine jeweils auf einer speziellen Lage 6*a* und die andere auf der allgemeinen Lage 18*b* befinden. Die anisotrope Verfeinerung dieses As_4S_4-Käfigs ergibt so große Auslenkungsparameter, dass angenommen werden muss, dass der Käfig stark fehlgeordnet ist. Wegen der Pseudosymmetrie und der azentrischen Raumgruppe $R3c$ ist mit Verzwilligung zu rechnen. Alle Zwillingsmatrizen, die sich aus dem translationengleichen Übergang von $F\bar{4}3c$ nach $R3c$ ergeben werden zu einem Zwillingsanteil von weniger als 5 % verfeinert. Der Flackparameter 0.03(7) zeigt, dass kein Inversionszwillingsanteil vorliegt und die richtige absolute Struktur bestimmt wurde. Zur besseren Beschreibung der Fehlordnung wird eine anharmonische Verfeinerung in *JANA*2000 vorgenommen. Die Verfeinerung mit anharmonischen Tensoren 3. Ordnung konvergiert zu vernünftigen Gütefaktoren R_1, wR_2 [alle Reflexe] 0.0383, 0.0774 gegenüber 0.0434, 0.1045 wobei neun Parameter hinzukommen. Die anharmonischen Tensoren sind in der Tabellen A.55 auf der Seite 49 im Anhang hinterlegt. Die Darstellung des fehlgeordneten Käfigs, der sich mit Hilfe der anharmonischen Tensoren beschreiben lässt, ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

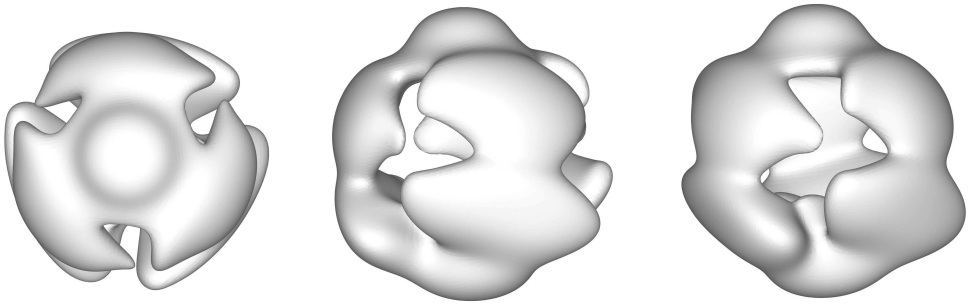


Abbildung 6.1.:
Darstellung der anharmonischen Verfeinerung der As_4S_x-Käfige in $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$. Isoflächen der *jpdf*-Karten sind mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet.

Die acht Atome verwischen zu einer Kugel. Ob es sich bei dem Käfig um As_4S_3, As_4S_4 oder As_4S_5 handelt, kann anhand der Einkristallstrukturanalyse nicht entschieden werden. Die vermeintliche dreizählige Achse, die durch den Käfig läuft ist vom starren $Cd_7I_{12}S$-Gerüst vorgegeben. Eine Erniedrigung der Symmetrie führt zu keiner besseren Beschreibung der Struktur. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Käfige bei Raumtemperatur frei rotieren können und daher nicht aufzulösen sind. Mit der abgebildeten Elektronendichte könnten die Käfige As_4S_3, α-As_4S_4, β-As_4S_4 oder As_4S_5 beschrieben werden. Denkbar ist auch, dass die Käfige statistisch gemischt sind oder sich sogar im Falle des α-As_4S_4 und β-As_4S_4 in einander umwandeln können. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. In den Tabellen A.53 und A.54 im Anhang Seite 48 finden sich die Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter.

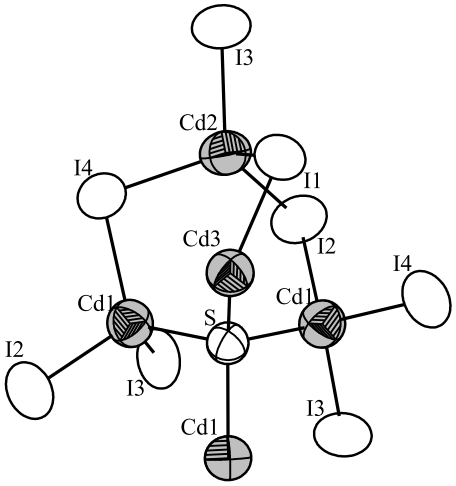


Abbildung 6.2.:
Teilausschnitt aus $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Cd1-I2) = 2.787(2), d(Cd1-I3) = 2.788(2), d(Cd1-I4) = 2.773(2), d(Cd1-S) = 2.523(2), d(Cd2-I1) = 2.795(2), d(Cd2-I2) = 2.780(2), d(Cd2-I3) = 2.772(2), d(Cd2-I4) = 2.777(2), d(Cd3-I1) = 2.780(1), d(Cd3-S) = 2.528(6).

$Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$ besteht aus einem starren Gerüst $Cd_7I_{12}S$ in das As_4S_x-Käfige eingelagert sind. Das Gerüst baut sich aus CdI_4- und CdI_3S-Tetraedern auf. Ein zentrales Schwefelatom bildet die Ecke, über die sich vier CdI_3S-Tetraeder verknüpfen, siehe Abbildung 6.2. Diese $Cd_4I_{12}S$-Tetraeder verknüpfen sich weiter über CdI_4-Tetraeder zu dem ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerk, siehe Abbildung 6.3. Die detailierte Strukturbeschreibung kann [197] entnommen werden.

6.2.3. Ramanspektroskopie

Da aus der Einkristallstrukturanalyse nicht geklärt werden kann, um welche Käfige es sich in $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$ handelt, wurde ein Ramanspektrum einer phasenreinen pulverigen Probe aufgenommen, siehe Abbildung 6.4. Zum Vergleich sind dazu sind in Abbildung 6.5 Spektren von α-As_4S_4 und β-As_4S_4, entnommen aus [158] abgebildet. Der Bereich unter 200 cm^{-1} muss den Gerüstschwingungen des $Cd_7I_{12}S$-Gerüsts zugeordnet werden. Demgegenüber sind die Schwingungen über 250 cm^{-1}, die den As_4S_x-Käfigen zugeordnet werden sollen, relativ schwach und nur schlecht aufgelöst. Eine eindeutige Zuordnung kann daher nicht erfolgen. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass sich ein Gemisch von verschiedenen Käfigen in den Hohlräumen befindet.

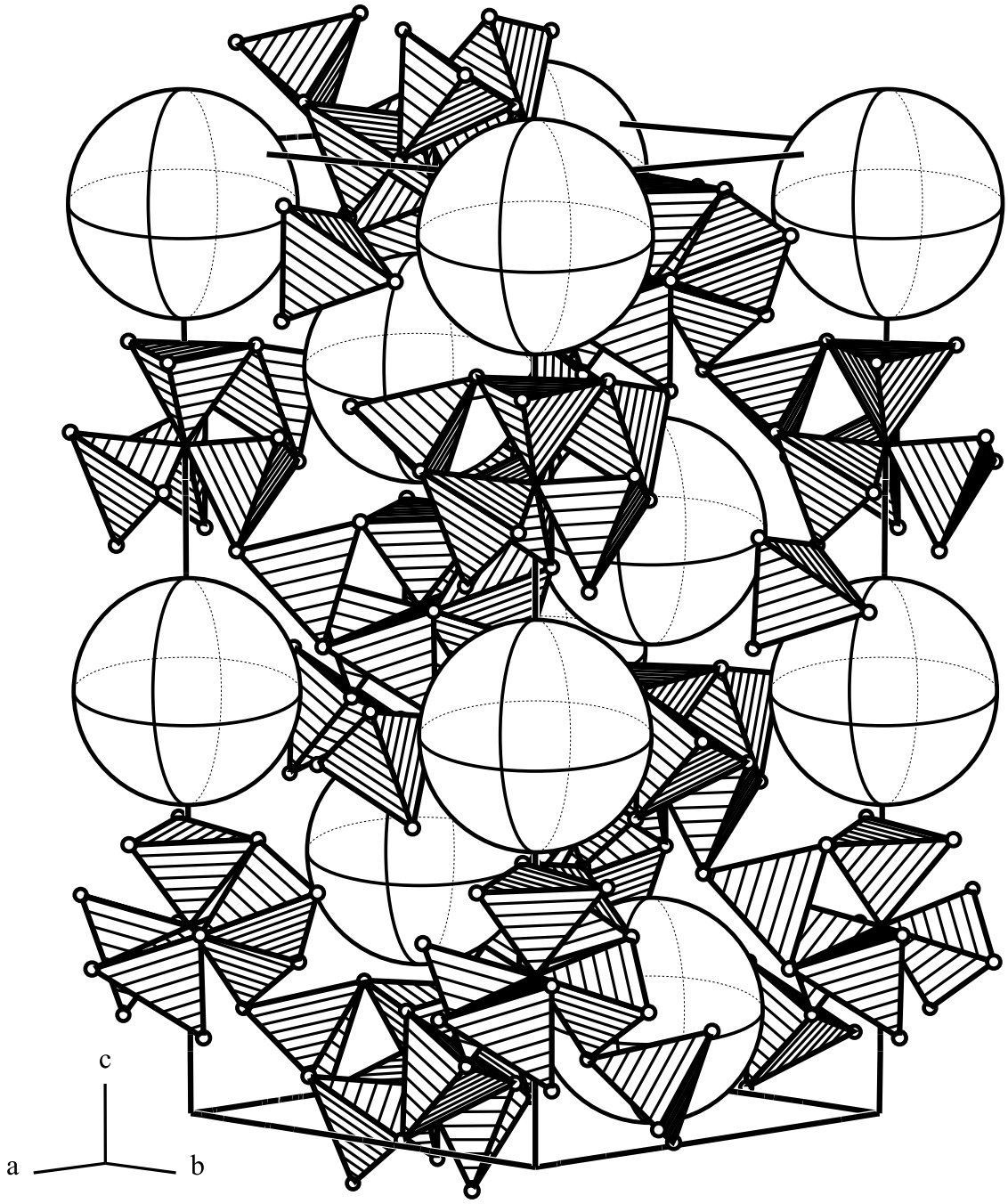


Abbildung 6.3.:
Ausschnitt aus der Struktur von $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$. Zur Vereinfachung sind die As_4S_x-Käfige als Kugeln und CdI_4 bzw. CdI_3S als Tetraeder dargestellt.

Tabelle 6.2.: Kristallographische Daten und Messparameter für $Cd_7I_{12}S\cdot(As_4S_x)$

Verbindung	$Cd_7I_{12}S\cdot(As_4S_x)$
Molmasse	$5539.16\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$
Kristallfarbe	orange
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R3c$ (Nr. 161)
$a = b$	14.201(13) Å[a]
c	34.85(4) Å
Volumen, Z	6087(11) $\mathrm{Å}^3$, 3
Absorptionskoeffizient	$16.22\,\mathrm{mm^{-1}}$
ρ_{calc}	$4.53\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α, $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.092, 0.157
Temperatur	293 K
Θ-Bereich	$2.23 - 25.59\,^\circ$
hkl-Bereich	$-17 \leq h \leq 17$
	$-17 \leq k \leq 17$
	$-42 \leq l \leq 42$
Anzahl Reflexe	26159
unabhängige Reflexe	2527
R_{int}, R_σ	0.0673, 0.0285
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *JANA*2000 [239]
R_1, wR_2 $[I > 3\sigma]$	0.0323, 0.0749
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0383, 0.0774
Parameter	95
Goof	1.18
Restelektronendichte	0.81, $-0.62\,\mathrm{eÅ^{-3}}$

[a] Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu Abbildung A.32 im Anhang Seite 50

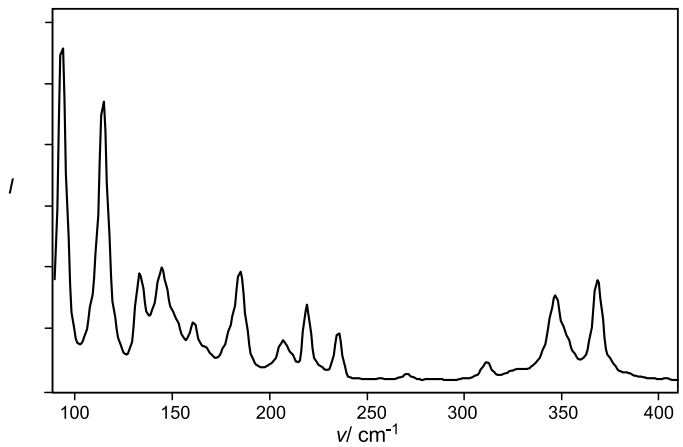


Abbildung 6.4.: Raman Spektrum von $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$.

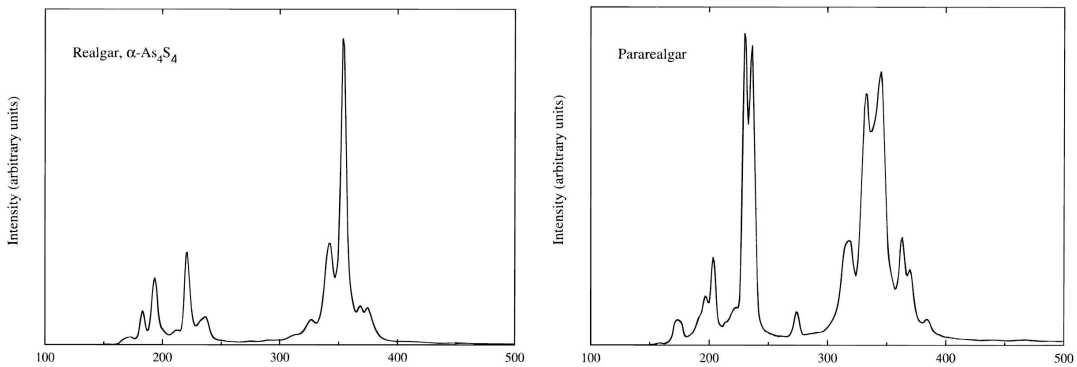


Abbildung 6.5.: Raman Spektren von α-As_4S_4 und β-As_4S_4, entnommen aus [158].

7. Bleihalogenide als präparatives Hilfsmittel

7.1. Einleitung

Mehr zufällig als gezielt wurde neben den Halogeniden den Gruppe 11 und Gruppe 12 Elementen auch Bleiiodid mit As_4S_4 umgesetzt. Dabei ist es ebenfalls dem Zufall zu zuschreiben, dass ein Kristall von Pb_2AsS_3I seinen Weg auf das Diffraktometer gefunden hat. Nachdem die Struktur gelöst war, wurde das System weiter untersucht und es konnten einige weitere Vertreter der Familie M_2AsQ_3X (M = Pb, Sn; Q = S, Se; X = Cl, Br, I) strukturell charakterisiert werden. Besonders reizvoll an dieser Strukturfamilie ist, außer der Tatsache, dass sie bisher nicht bekannt ist, ihre Zusammensetzung. Die Verbindungen bestehen aus Elementen der vierten, fünften, sechsten und siebten Hauptgruppe des PSE. Neben einer Reihe von Molekülverbindungen [198,199,200,201,202,203,204,205], gibt es nur wenige Bleimineralien, Pyromorphit ($Pb_5P_3O_{12}Cl$), Sahlnit ($Pb_5As_3O_{12}Cl$), Nadorit ($PbSbO_2Cl$) und Perit ($PbBiO_2Cl$), die sich ebenfalls aus dieser Kombination von Elementen zusammensetzen [206, 207, 208, 209, 210, 211].

Bei M_2AsQ_3X (M = Pb, Sn; Q = S, Se; X = Cl, Br, I) handelt es sich um keine Adduktverbindungen, wie in den vorangegangen Kapiteln, sondern um klassische Festkörperstrukturen. Zur Synthese wurden Bleihalogenide mit Blei, Arsen und Schwefel oder Selen umgesetzt. Im Folgenden werden die Bleihalogenide kurz vorgestellt, die sich strukturell aber nicht mehr im Produkt wiederfinden. Die Familie leitet sich formell von den Sulfosalzen des Bleis ab, die ebenfalls kurz vorgestellt werden. Anschließend wird zunächst der Aristotyp der Familie Pb_2AsS_3I beschrieben, dann die übrigen Mitglieder.

7.1.1. Bleihalogenide

Tabelle 7.1.: Schmelz und Siedepunkte der Bleihalogenide, entnommen aus [190]

Pb(II)	PbF_2, farblos	$PbCl_2$, farblos	$PbBr_2$, farblos	PbI_2, gelb
	Smp. 855 °C	Smp. 498 °C	Smp. 373 °C	Smp. 412 °C
	Sdp. 1290 °C	Sdp. 954 °C	Sdp. 916 °C	Sdp. 900 °C

Bleihalogenide sind mit den Oxidationsstufen +II und +IV am Blei bekannt. Die Schmelz- und Siedepunkte der Blei(II)-halogenide sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Von den Blei(IV)-halogeniden ist neben PbF_4 nur noch $PbCl_4$ als unbeständige ölige Flüssigkeit bekannt, die sich über 50 °C zersetzt. $PbCl_2$ und $PbBr_2$ kristallisieren

in der $PbCl_2$-Struktur, in der jedes Bleiatom von neun Chloratomen und jedes Chloratom von vier bzw. fünf Bleiatomen umgeben ist. PbI_2 kristallisiert in der CdI_2-Struktur.

7.1.2. Sulfosalze des Bleis

Neben den oben erwähnten sauerstoffhaltigen Bleimineralien kommt Blei überwiegend in schwefelhaltigen Mineralien wie Bleiglanz (PbS) und den sogenannten Sulfosalzen vor. Der Grundtyp der letztgenannten arsenhaltigen Bleimineralien ist Sartorit mit der vereinfachten Zusammensetzung $PbAs_2S_4$. Ausgehend von diesem leiten sich ein Reihe von Mineralien ab, deren Strukturen zum Teil nur wage bestimmt sind. Versuche, die Symmetriebeziehungen herzuleiten, sind noch nicht vollständig [212, 213, 214]. Hinweise auf inkommensurable Überstrukturen werden in der Literatur zwar gegeben, aber bisher sind keine strukturellen Interpretationen publiziert. Hier folgt eine Auswahl der strukturell charakterisierten Mineralien: Jordanit ($Pb_{28}As_{12}S_{46}$) [215], Rathit-II ($As_{25}S_{56}Pb_{6.5}Pb_{12}$) [216], Dufrenoysit ($Pb_2As_2S_5$) [217], Baumhauerit ($Pb_{11.62}As_{16.6}S_{36}$) [218], Gratonit ($Pb_9As_4S_{15}$) [219], Dufrenoysit II ($Pb_{16}As_{16}S_{40}$) [220], Rathit-I ($Pb_3As_5S_{10}$) [221], Liveingit ($Pb_9As_{13}S_{28}$) [222], Sartorit ($PbAs_2S_4$) [223], Rathit-II ($Pb_6As_{10}S_{20}$) [224]. Die Strukturen und Zusammensetzung müssen mit Skepsis betrachtet werden, da bereits von den Autoren selbst über Probleme bei der Strukturbestimmung berichtet wird. Trotz der ungenauen Strukturmodelle liegen allen Verbindungen gleiche Baugruppen zu Grunde. Arsen bildet zusammen mit drei Schwefe.atomen eine trigonal pyramidale AsS_3-Einheit, aus der auch das Mineral Auripigment (As_2S_3) aufgebaut ist. Blei ist unregelmäßig von Schwefel koordiniert.

7.2. Pb_2AsS_3I

Wie in Kapitel 2.6.1 für die Sulfosalze MPn_2Q_4 (M = Fe, Mn; Pn = Sb Bi; Q = S, Se) beschrieben, kann auch in den Sulfosalzen des Bleis ein Teil der Chalkogenatome durch Halogene substituiert werden.

7.2.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Pb_2AsS_3I wurde erstmals durch Reaktion von Bleiiodid, Arsen und Schwefel im Verhältnis 1 : 4 : 4 bei 500 °C und langsamen Abkühlen in einer evakuierten Quarzglasampulle gewonnen. Als Produkt wurden nur wenige dunkelrote Kristalle von Pb_2AsS_3I, neben großen Mengen von As_4S_4, PbS und PbI_2 erhalten. Nachdem die Zusammensetzung durch Röntgenstrukturanalyse an einem Kristall bestimmt werden konnte, wurde die Synthese aus Blei, Bleiiodid, Arsen und Schwefel im Verhältnis 2 : 1 : 2 : 6 optimiert. Das Reaktionsgemisch wird bei 500 °C homogenisiert und bei 400 °C eine Woche getempert. Das Produkt wird in großen dunkelroten Kristallen phasenrein erhalten. Auch die Synthese aus Bleiiodid und Realgar im Verhältnis 1 : 1 in Wasser bei 160 °C führt zu guten Ausbeuten von Pb_2AsS_3I. Bei

dieser Hydrothermalroute fallen aber aufgrund der unstöchiometrischen Einwaage zahlreiche Nebenprodukte an.

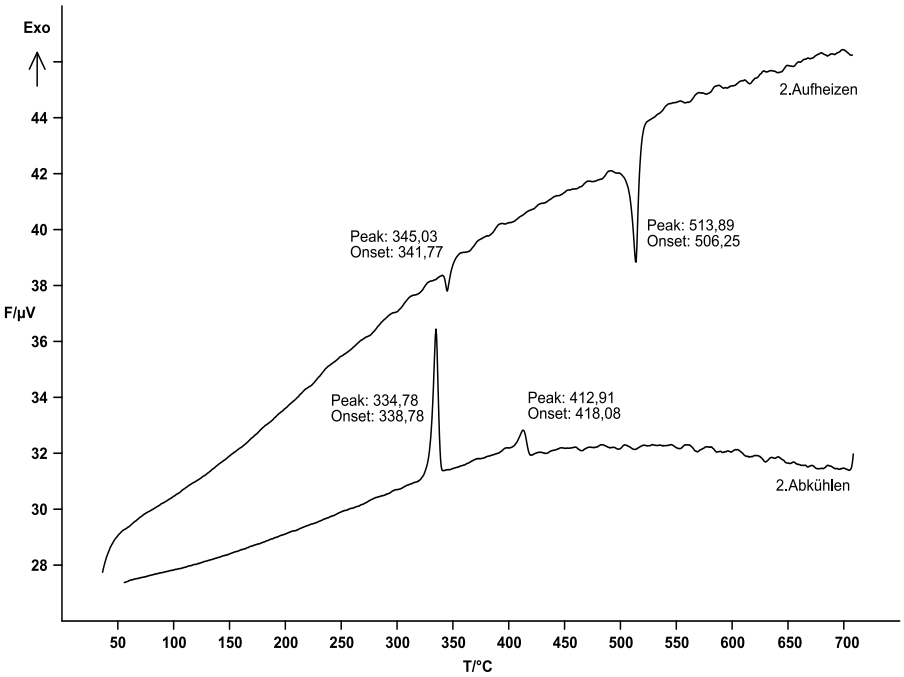


Abbildung 7.1.:
DTA-Messung einer Probe von Pb_2AsS_3I. Die Messung wurde von 25 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

In Abbildung 7.1 ist eine DTA-Messung von Pb_2AsS_3I dargestellt. Beim zweiten Aufheitzzyklus ist ein schwacher Peak bei 342 °C zu sehen, der einem Phasenübergang zuzuordnen ist. Der starke Peak bei 506 °C ist der Schmelzpunkt der Verbindung. Der kleine Peak beim Abkühlen bei 418 °C scheint der Kristallisationspunkt zu sein, während der Peak bei 339 °C von einem Phasenübergang stammen könnte. Sehr ungewöhnlich ist dabei der große Peak des Phasenübergangs und der kleine beim Kristallisationspunkt. Möglicherweise setzt die Kristallisation bei 412 °C ein, aber erst der Phasenübergang begünstigt die vollständige Kristallisation. Die Einkristallstrukturanalyse hat ergeben, dass der untersuchte Kristall in der Hochtemperaturphase vorgelegen hat, während die übrigen Verbindungen dieser Familie in der Tieftemperaturphase vermessen wurden. Die beiden Phasenübergänge von 345 °C beim Aufheizen und 335 °C beim Abkühlen deuten darauf hin, dass die Probe einen Phasenübergang durchläuft. Nach der Einkristallstrukturanalyse liegt zumindest der vermessene Kristall in der Hochtemperaturform vor. Es ist denkbar, dass ein Kristall metastabil in der Hochtemperaturphase bleibt, während der größte Teil der Probe den Phasenübergang beim Abkühlen durchläuft.

7.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von Pb_2AsS_3I konnte an einem Einkristall mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Alle Reflexe lassen sich orthorhombisch P indizieren. Die Auslöschungen für $2_1 \parallel a$, $n \perp a$, $2_1 \parallel b$, $2_1 \parallel c$ und $a \perp c$ sind erfüllt, was auf die Raumgruppen $Pnma$ und $Pnm2_1$ hindeutet. Das $|E^2 - 1|$-Kriterium von 0.924 spricht eindeutig für die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pnma$. Die Lösung mit direkten Methoden liefert nur schlecht reproduzierbare Ergebnisse. Selbst die Lagen der Schweratome Blei und Iod werden nur unter großen Problemen gefunden. Es sind außergwöhnlich viele Verfeinerungszyklen und Fouriersynthesen nötig um ein sinnvolles Strukturmodell zu entwickeln. An dem nicht absorptionskorrigierten Datensatz ist dies nahezu nicht möglich. Diesen Schwierigkeiten könnte man versuchen, durch Symmetrieabbau zu begegnen. Doch selbst der Abstieg bis zur triklinen Symmetrie führt zu keinen deutlich besseren Resultaten, weshalb die orthorhombische Metrik beibehalten wird. Die Absorptionskorrektur erweist sich als ausgesprochen schwierig. Nur durch Vorgabe einer sinnvollen Kristallform mit möglichst wenig Flächen und großer Dämpfung konvergiert die Optimierung der Kristallform. Nachdem die Summenformel Pb_2AsS_3I aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte, war es auch möglich, eine vernünftige Absorptionskorrektur mit dem Absorptionskoeffizienten von $54.20\,\mathrm{mm}^{-1}$ vorzunehmen. Mit dem absorptionskorrigierten Datensatz konnten schließlich alle Lagen anisotrop verfeinert werden und die Rechnung konvergierte zu guten Gütefaktoren. Die Ergebnisse der Verfeinerung können Tabelle 7.2 entnommen werden. Die Lageparamter und anisotropen Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A.56 und A.57 im Anhang Seite 58 aufgelistet. Obwohl die Lösung und Verfeinerung große Probleme bereitet hat und die Auslenkungsparameter für Pb1 etwas größer sind als die von Pb2, wird das Strukturmodell in $Pnma$ als richtig angenommen. Der Symmetrieabbau verbessert die Auslenkungsparameter und Gütefaktoren nicht wesentlich.

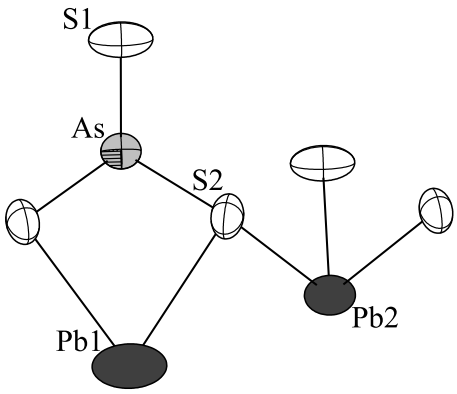


Abbildung 7.2.:
Teilausschnitt aus Pb_2AsS_3I. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Pb1-S2) = 2.918(2), d(Pb2-S1) = 2.774(3), d(Pb2-S2) = 2.837(2), d(As-S1) = 2.245(2), d(As-S2) = 2.252(2).

In Pb_2AsS_3I sind drei Schwefelatome kovalent an Arsen gebunden. Die Abstän-

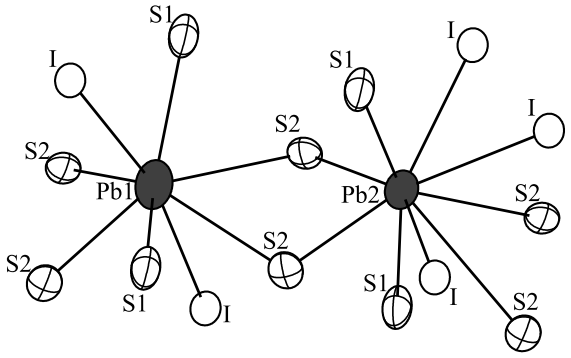


Abbildung 7.3.:
Koordinationssphäre um Pb1 und Pb2 in Pb_2AsS_3I. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Pb1-I) = 3.429(1), d(Pb1-I^{i}) = 3.146(1), d(Pb1-S1^{ii}) = 3.487(1), d(Pb2-I^{ii}) = 3.626(1), d(Pb2-I^{iii}) = 3.508(1), d(Pb2-S1) = 3.224(2), d(Pb2-S1^{iii}) = 2.774(2), d(Pb2-S2^{ii}) = 2.837(2), d(Pb2-S2^{iv}) = 3.723(2). Symmetriecodes: i: -0.5+x, y, 0.5-z; ii: 0.5-x, -y, -0.5+z, iii: 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z; iv: x, y, 1+z

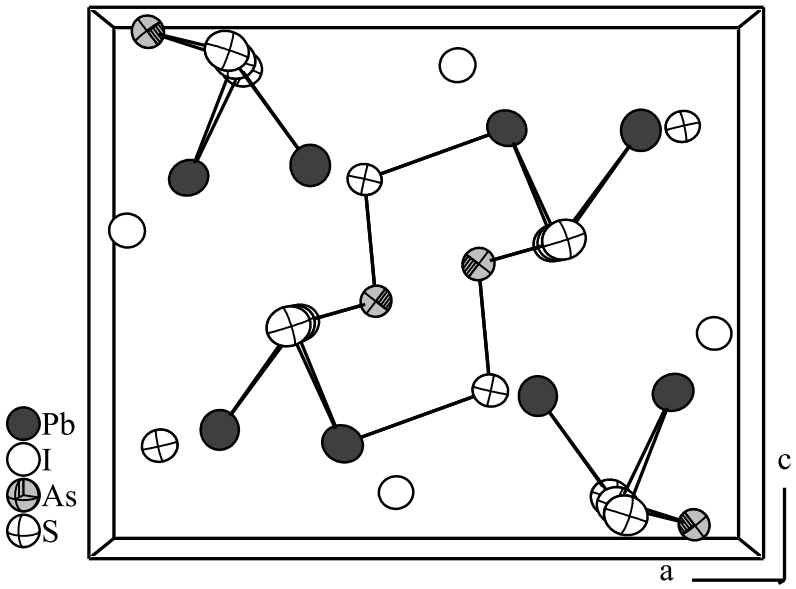


Abbildung 7.4.: Ausschnitt aus der Struktur von Pb_2AsS_3I.

de d(As-S1) = 2.245(2) Å und d(As-S2) = 2.252(2) Å sind etwas kürzer als die in As_2S_3, d(As-S) = 2.27 - 2.30 Å, aber im gleichen Bereich wie die Arsen-Schwefel-Bindungslängen in den ternären Blei-Arsen-Schwefel-Mineralien d(As-S) = 2.22 - 2.35 Å. Die AsS_3-Einheit ist über kovalente Bindungen mit Bleiatomen zu einem ausgedehnten Netz verbunden, siehe Abbildung 7.2. Die Abstände d(Pb1-S2) = 2.918(2) Å, d(Pb2-S1) = 2.774(3) Å und d(Pb2-S2) = 2.837(2) Å sind etwas kürzer als in kubischem PbS mit d(Pb-S) = 2.96 Å [226], aber länger als in $Pb_5S_2I_6$ d(Pb-S) = 2.5 - 2.7 Å [225]. In den vorher angesprochenen Bleiarsenschwefel-Mineralien finden sich Blei-Schwefel-Abstände im Bereich von d(Pb-As) = 2.5 - 3.5 Å. Neben dieser ersten Koordinationssphäre befinden sich um die Bleiatome noch weitere Schwefel- und Iodatome. Die unregelmäßige, für das Blei aber nicht untypische Koordination mit den zugehörigen Abständen ist in Abbildung 7.3 abgebildet. In der Zelle ordnen sich die AsS_3-Einheiten in Kanälen entlang [010] an, siehe Abbildung 7.4. Die freien Elektronenpaare der Arsenatome deuten in Richtung der Bleiatome, so dass es zu einem relativ kurzen Abstand d(Pb1 - As) = 3.709(1) Å kommt.

7.2.3. Ramanspektroskopie

Zur weiteren Untersuchung der Bindungszustände in Pb_2AsS_3I wurde ein Ramanspektrum aufgenommen. Die wenigen, aber intensiven Banden deuten auf kovalente Bindungen hin, die auch die Abstände aus der Einkristallstrukturanalyse nahe legen. Eine exakte Zuordnung der Banden kann nur durch theoretische Rechnung der Struktur und Simulation eines Ramanspektrums gegeben werden. Diese Berechnungen sind Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

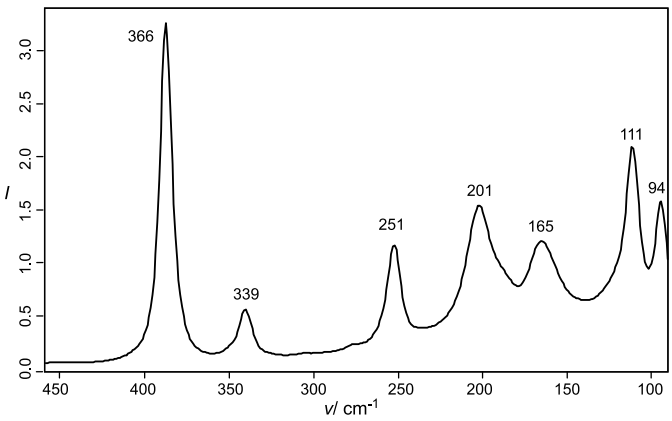


Abbildung 7.5.: Ramanspektrum von Pb_2AsS_3I.

7.3. Die Verbindungen M_2AsQ_3X (M = Pb, Sn; Q = S, Se; X = Cl, Br, I)

14	15	16	17
6 C	7 N	8 O	9 F
14 Si	15 P	16 **S**	17 **Cl**
32 Ge	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**
50 **Sn**	51 Sb	52 Te	53 **I**
82 **Pb**	83 Bi	84 Po	85 At

Nachdem die Struktur von Pb_2AsS_3I aufgeklärt werden konnte, wurde versucht in der Verbindung einige Elemente zu substituieren. Es erscheint vielversprechend, das Iod durch ein anderes Halogen zu ersetzen. Dies gelingt mit Brom und Chlor, während Flour nicht untersucht wurde. Neben den Halogenen lässt sich Schwefel in vielen Festkörperstrukturen durch Selen substituieren. Dies gelingt auch in dieser Strukturfamilie. Die Substitution durch die weiteren Chalcogene Sauerstoff und Tellur wurde nicht untersucht. Alle Versuche, Arsen durch Antimon oder Phosphor zu ersetzen, sind bis jetzt gescheitert. Dabei spricht strukturell nichts gegen eine Substitution von Arsen in den AsS_3-Einheiten, die auch vom Phosphor oder Antimon bekannt sind. Erstaunlicherweise gelingt aber die Substitution des Bleis durch Zinn mit der Verbindung Sn_2AsSe_3I. In der Strukturfamilie M_2AsQ_3X konnten bis jetzt fünf Verbindungen mit einer erstaunlichen Varianz an Elementen charakterisiert werden. Im nebenstehenden Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente sind die bereits erfolgreich eingesetzten Elemente schwarz hervorgehoben. Im Folgenden werden die Strukturen der Verbindungen Pb_2AsS_3Br, Pb_2AsS_3Cl, Pb_2AsSe_3I und Sn_2AsSe_3I besprochen.

7.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Synthese von Pb_2AsS_3I geht von Bleiiodid, Blei, Arsen und Schwefel aus, welche bei 400 °C getempert werden. Pb_2AsS_3Br kann auf die gleiche Weise dargestellt werden. Bleibromid, Blei, Arsen und Schwefel werden im Verhältnis 2 : 1 : 2 : 6 bei 500 °C homogenisiert und anschließend bei 350 °C getempert. Pb_2AsS_3Br wird phasenrein in großen roten Kristallen erhalten. Abbildung 7.6 zeigt eine DTA-Messung einer Probe von Pb_2AsS_3Br. Beim Aufheizen ist ein schwacher Peak bei 335 °C zu sehen, der von der Phasenumwandlung der monoklinen Raumtemperaturform in die orthorhombische Hochtemperaturform stammen könnte. Der intensive Peak bei 519 °C stammt offensichtlich vom Aufschmelzen der Probe. Beim Abkühlen werden zunächst zwei schwache und breite Peaks bei 506 °C und 425 °C gemessen, die vermutlich von der Kristallisation von intermediär gebildeten Nebenphasen herrühren. Die Kristallisation von Pb_2AsS_3Br setzt offensichtlich bei 377 °C ein. Die Phasenumwandlung zur Raumtemperaturphase ist bei 332 °C.

Die Synthese von Pb_2AsS_3Cl in einer evakuierten Quarzampulle aus Bleichlorid, Blei, Arsen und Schwefel im Verhältnis 2 : 1 : 2 : 6 bei hohen Temperaturen gelingt nicht. Bei verschiedenen Tempertemperaturen wird stets ein Gemisch an binären und ternären Phasen erhalten. Die Synthese gelingt in einem Solvothermalansatz von Bleichlorid und Realgar im Verhältnis 1 : 1 in Wasser bei 160 °C. Große rote Kristalle von Pb_2AsS_3Cl werden neben einem Gemisch von binären und ternären

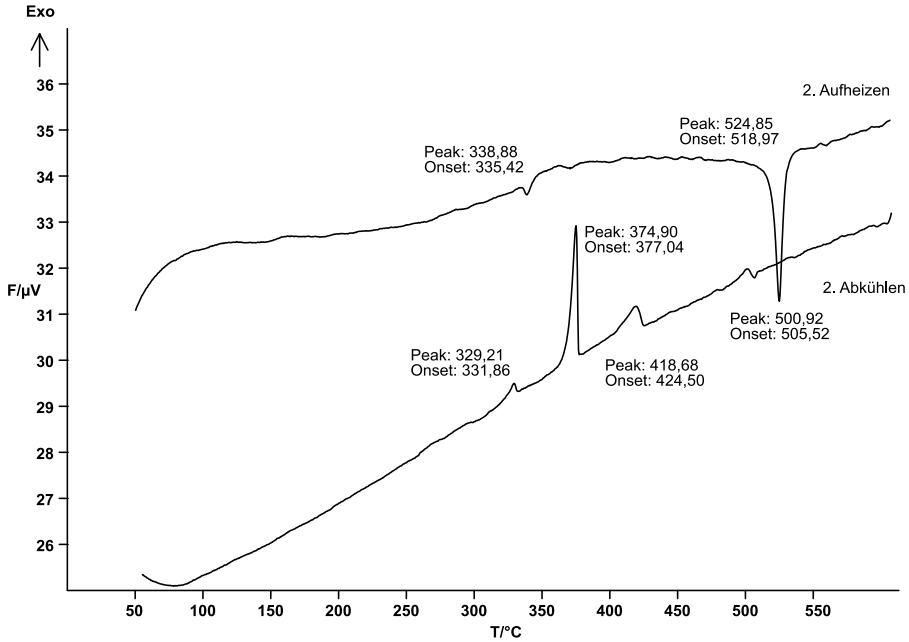


Abbildung 7.6.:
DTA-Messung einer Probe von Pb_2AsS_3Br. Die Messung wurde von 25 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

Phasen erhalten. Obgleich die Synthese mit den Edukten im unstöchiometrischem Verhältnis befremdlich erscheinen mag, können gute Ausbeuten erzielt werden. Bleichlorid und Realgar sind nur sehr schlecht in Wasser löslich. Unter solvothermalen Bedingungen aber reicht die Löslichkeit aus, um größere Mengen des Produkts zu bilden. Den eingesetzten Produkten zu Folge sollte der Überschuss an Arsen und Chlor zu Nebenprodukten führen. Neben dem erwünschten Produkt wurde das Reaktionsgemisch aber nicht weiter untersucht.

Die Synthese von Pb_2AsSe_3I aus Bleiiodid, Blei, Arsen und Selen im Verhältnis 2 : 1 : 2 : 6 bei Temperaturen über 300 °C misslingt. Beim Homogenisieren der Proben bei hohen Temperaturen wie bei Pb_2AsS_3I oder Pb_2AsS_3Br, werden nur binäre und ternäre Phasen erhalten. Die Synthese muss bei 250 °C bis 280 °C stattfinden und darf vorher 300 °C nicht überschreiten. Bei diesen relativ niedrigen Temperaturen ist die Reaktivität der Edukte so schlecht, dass sie sich auch nach langen Temperphasen von mehreren Wochen nur zum Teil umsetzen. Nach etwa einer Woche können schwarze Kristalle von Pb_2AsS_3I aus dem Gemisch separiert werden. Was sich aus den Problemen bei der Präparation bereits andeutet, bestätigt sich in einer DTA-Messung in Abbildung 7.7. Beim ersten Heizzyklus ist noch eine Zersetzung bei 329 °C zu sehen, die beim zweiten Heizzyklus nicht mehr zu beobachten ist. Beim Abkühlen ist bei 431 °C ein kleiner Peak zu beobachten, der von der Kristallisation einer der Nebenphasen herrühren mag. Die Synthese aus Bleiiodid und Arsenselenid in einem Hydrothermalansatz gleich der von Pb_2AsS_3Cl führt zu keinem Produkt. Dies mag an der zu schlechten Löslichkeit des Arsenselenids in Wasser liegen. Auch

nach mehreren Wochen können nur die Edukte identifiziert werden. Möglicherweise könnten andere Lösungsmittel zur erfolgreichen Solvothermalsynthese führen.

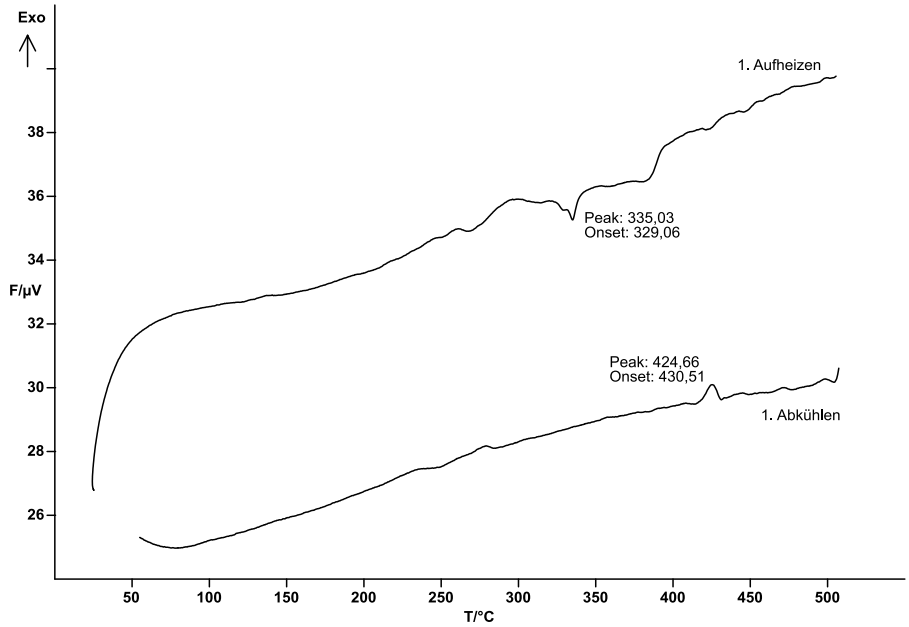


Abbildung 7.7.:
DTA-Messung einer Probe von Pb_2AsSe_3I. Die Messung wurde von 25 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min durchgeführt, abgebildet ist der erste Heizzyklus.

Die Synthese von Sn_2AsSe_3I bereitet ähnliche Schwierigkeiten wie bei Pb_2AsSe_3I. Die Präparation aus Zinniodid, Zinn, Arsen und Selen im Verhältnis 2 : 1 : 2 : 6 bei Temperaturen über 300 °C misslingt. Es werden ausschließlich die zahlreichen Zinnsulfidiodide erhalten, die in unterschiedlicher Zusammensetzung bekannt sind. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn die Synthesetemperatur zwischen 250 °C und 280 °C variiert wurde. Phasenreine Proben werden aber auch nach langen Temperzeiten nicht erhalten. Die gut ausgebildeten schwarzen Kristalle können aber von den nicht umgesetzten Edukten gut separiert werden. In Abbildung 7.8 ist eine DTA-Messung von Sn_2AsSe_3I abgebildet. Im ersten Aufheizzyklus zersetzt sich die Probe bei 325 °C. Beim Abkühlen und dem zweiten Heizzyklus werden keine Peaks mehr beobachtet.

7.3.2. Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturen von Pb_2AsS_3Br, Pb_2AsS_3Cl, Pb_2AsSe_3I und Sn_2AsSe_3I wurden jeweils an einem Einkristall mittel Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Da diese isotyp sind werden sie in der folgenden Diskussion gemeinsam behandelt. Im reziproken Raum lassen sich alle Reflexe mit einem orthorhombisch primitiven Gitter indizieren. Die Zellen können analog zu Pb_2AsS_3I aufgestellt werden. Die Auslöschungen für $2_1 \parallel a$, $n \perp a$, $2_1 \parallel b$ und $2_1 \parallel c$ sind jeweils erfüllt, während im Gegensatz zu Pb_2AsS_3I die Auslöschung für $a \perp c$ deutlich durchbrochen ist. Für diese

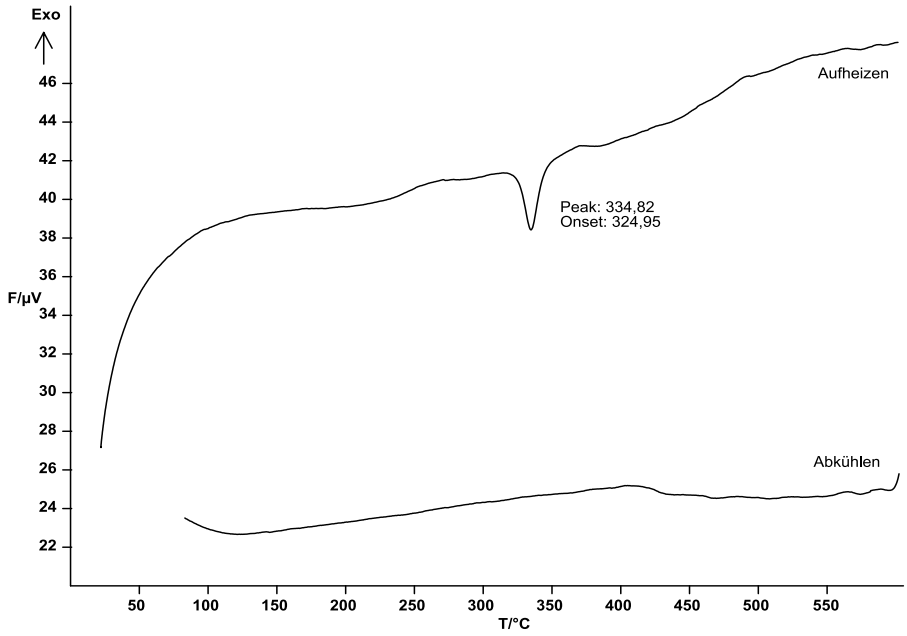


Abbildung 7.8.:
DTA-Messung einer Probe von Sn_2AsSe_3I. Die Messung wurde von 25 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min durchgeführt, abgebildet ist der erste Heizzyklus.

Kombination von Auslöschungen gibt es keine passende Raumgruppe. Ungeachtet dessen wird zunächst orthorhombisch integriert und unter der Annahme, dass die Strukturen isotyp zu Pb_2AsS_3I sind, dieses Strukturmodell eingesetzt und die entsprechenden Atome substituiert. Dabei zeigt sich schnell, dass, obwohl die Verfeinerung konvergiert, sowohl die internen R-Werte, wie auch die Gütefaktoren sehr schlecht sind. Wegen der hohen Absorptionskoeffizienten ist die Verfeinerung nur nach sorfältiger Absorptionskorrektur möglich. Das resultierende Strukturmodell ist für alle vier Verbindungen zwar sinnvoll, aber die Auslenkungsparameter der Atome sind sehr groß und anisotrop. Wegen der durchbrochenen Auslöschung und der schlechten Gütefaktoren muss davon ausgegangen werden, dass die Strukturen zwar isotyp zu Pb_2AsS_3I sind, aber die Symmetrie abgebaut werden muss.

Da es für die erfüllten Auslöschungen keine passende Raumgruppe gibt, müssen noch weitere Symmetrieelemente außer Acht gelassen werden. Ausgehend vom Aristotyp in $Pnma$ sind nach dem Gruppe-Untergruppe Beziehungen in einem translationengleichen Übergang die Raumgruppen $Pn2_1a$, $Pnm2_1$, $P2_1ma$, $P2_12_12_1$, $P2_1/n11$, $P112_1/a$ und $P12_1/m1$ möglich [1]. Von diesen Raumgruppen erscheinen $Pn2_1a$, $P2_1ma$ und $P112_1/a$ unwahrscheinlich, da die Auslöschungen für $a \perp c$ nicht erfüllt sind. Von den verbleibenden Raumgruppen erscheinen die höher symmetrischen zunächst sinnvoll, da zum einen die orthorhombische Metrik beobachtet ist und zum anderen die Auslöschung für die Schraubenachsen entlang a, b und c erfüllt sind. Eine Lösung mit direkten Methoden in $Pnm2_1$ und $P2_12_12_1$ ist nicht möglich. Daher müssen die Lageparameter aus dem Strukturmodell von Pb_2AsS_3I abgeleitet werden. Zur Verfeinerung müssen die abgebauten Symmetrieelemente als

Zwillingselemente eingesetzt werden. Die Verfeinerung konvergiert in beiden Raumgruppen, aber die Gütefaktoren und Auslenkungsparameter sind vergleichbar zu denen in $Pnma$.

$P2_1/n\,2_1/m\,2_1/a$

$\boxed{Pb_2AsS_3I}$

Pb1:4c	Pb2:4c	As:4c	S1:4c	S2:8d	I:4c
m	m	m	m	1	m
0.324	0.373	0.079	0.097	0.204	0.047
1/4	1/4	1/4	1/4	0.002	1/4
0.282	0.797	0.035	0.801	0.079	0.402

t2

$P2_1/n\,1\,1$

$\boxed{Pb_2AsS_3Br}$

Pb1:4e	Pb2:4e	As:4e	S1:4e	S2:4e	S3:4e	Br:4e
1	1	1	1	1	1	1
0.328	0.376	0.078	0.099	0.198	0.207	0.061
0.230	0.243	0.258	0.265	-0.004	0.500	0.250
0.285	0.813	0.035	0.795	0.079	0.084	0.447

Abbildung 7.9.:
Gruppe-Untergruppe Beziehung vom Aristotyp Pb_2AsS_3I zu Pb_2AsS_3Br. Zur Vereinfachung ist Pb_2AsS_3Br in $P2_1/n11$ aufgestellt. Die Koordinaten in der Standardaufstellung $P12_1/n1$ können der Tabelle A.58 entnommen werden.

Schließlich muss noch weniger Symmetrie angenommen werden und die Raumgruppen $P2_1/n11$ und $P12_1/m1$ werden näher untersucht. Auch in der nunmehr monoklinen Metrik mit dem β-Winkel nahe 90° ist keine Lösung mit direkten Methoden möglich. Wieder muss das Strukturmodell jeweils aus dem von Pb_2AsS_3I abgeleitet werden. Für die Raumgruppe $P12_1/m1$ konvergiert die Verfeinerung, aber eine Verbesserung der Gütefaktoren oder Auslenkungsparameter ist nicht zu beobachten. Die Richtige Raumgruppe ist $P2_1/n11$, die in die Standardaufstellung $P12_1/n1$ über die Zelltransformation c, a, b und die Koordinatentransformation z, x, y gebracht werden kann. Die Ableitung der Atomkoordinaten aus Pb_2AsS_3I ist für Pb_2AsS_3Br in Abbildung 7.9 in Form eines Bärnighausenstammbaumes dargestellt. Die Stammbäume der Verbindungen Pb_2AsS_3Cl, Pb_2AsSe_3I und Sn_2AsSe_3I können den Abbildungen A.43, A.44 und A.45 im Anhang Seite 57 entnommen werden. In Pb_2AsS_3I liegen z.B. die beiden Bleiatome auf der Lage 4c mit m als Punktsymmetrie auf den Koordinaten $x, 1/4, z$, während diese in $P2_1/n$ auf der allgemeinen Lage 4e mit den Koordinaten x, y, z liegen. Die beiden y-Parameter weichen mit 0.230 und 0.243 deutlich von 1/4 ab. Die Abweichungen bei den übrigen Atomen ist nicht so ausgeprägt, aber auch vorhanden. In diesen Abweichungen ist der Grund zu sehen, warum die Struktur nicht in der höheren Symmetrie kristallisiert. Es ist davon auszugehen, dass die Verbindungen in einer Hochtemperaturmodifikation, in $Pnma$ kristallisieren und beim Abkühlen einen Phasenübergang

zur monoklinen Struktur durchlaufen wird. Für Pb_2AsS_3Br kann dieser Phasenübergang in der DTA-Messung beobachtet werden. Für die übrigen Verbindungen konnte wegen Zersetzung leider kein Phasenübergang in der DTA gemessen werden. Es muss daher angenommen werden, dass diese Verbindungen bereits in der monoklinen Struktur kristallisieren. Ein Hinweis darauf könnte das Zwillingsverhältnis sein, dass bei Verzwilligung bedingt durch einen Phasenübergang nahe 50 : 50 sein sollte, während es bei einer Verwachsung deutlich abweichen kann. Bei den beiden Verbindungen Pb_2AsSe_3I und Sn_2AsSe_3I ist das Verhältnis etwa 65 : 35, bei Pb_2AsS_3Br 50 : 50.

Durch den Symmetrieabbau beim Phasenübergang kommt es zur Zwillingsbildung. Beim Symmetrieabbau von der Laueklasse $2/m\,2/m\,2/m$ zu $2/m$ muss eines der folgenden Symmetrieelemente als Zwillingselement verfeinert werden. Bei der

$$2 \parallel c = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad m \perp c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$2 \parallel a = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad m \perp a = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Absorptionskorrektur ergeben sich ähnliche Schwierigkeiten, wie vorher beschrieben. Im monoklinen stehen weniger symmetrieäquvivalente Reflexe zur Optimierung der Kristallform zur Verfügung, weswegen die Optimierung wohl etwas leichter konvergiert. Die endgültige Verfeinerung in $P2_1/n$ liefert für alle Verbindungen vernünftigen Gütefaktoren, siehe Tabelle 7.2. Die Auslenkunsparameter sind nicht ungewöhnlich groß, wie sie es in den Verfeinerungen in orthorhombischer Metrik waren. Ungewöhnlich erscheinen die erfüllten Auslöschungen für weitere Symmetrieelemente, die der Pseudosymmetrie zuzuschreiben sind.

Die Verbindungen Pb_2AsS_3Br, Pb_2AsS_3Cl, Pb_2AsSe_3I und Sn_2AsSe_3I sind isotyp zu Pb_2AsS_3I. Aus dem Symmetrieabbau und den unterschiedlichen Zellkonstanten resultieren aber abweichende Atomabstände, die letztlich auch dafür verantwortlich sein dürften, dass es zum Phasenübergang kommt. In Tabelle 7.3 sind die kürzesten Abstände in den Verbindungen aufgelistet. Wie für die Reihe I - Br - Cl erwartet, nehmen die Abstände d(Pb-X) mit kleiner werdendem Ionenradius ab, während die Abstände d(Pb-S) und d(As-S) nahezu gleich bleiben. Merkwürdig ist, dass der Abstand d(Pb-As) erheblich kürzer wird, woran zu erkennen ist, dass es sich um keine maßgeblichen Wechselwirkungen handeln sollte. Bei der Substitution von Schwefel durch Selen nehmen die Abstände d(Pb-Q) und d(As-Q) deutlich zu, während der Abstand d(Pb-I) nahezu gleich bleibt. Bei der Substitution von Blei durch Zinn nehmen die Abstände d(M-I) und d(M-Se) deutlich ab, während der Abstand d(M-As) nahezu gleich bleibt.

Tabelle 7.2.: Kristallographische Daten und Messparameter für M_2AsQ_3X (M = Sn, Pb; Q = S, Se; X = Cl, Br, I)

Verbindung	Pb_2AsS_3I	Pb_2AsS_3Br	Pb_2AsS_3Cl	Pb_2AsSe_3I	Sn_2AsSe_3I
Molmasse	712.38 g mol^{-1}	66.39 g mol^{-1}	620.93 g mol^{-1}	853.08 g mol^{-1}	676.08 g mol^{-1}
Kristallfarbe	rot	rot	rot	schwarz	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 62)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a^a	11.669(2) Å	9.293(1) Å	9.154(2) Å	9.672(1) Å	9.846(2) Å
b	6.719(1) Å	11.529(2) Å	11.436(2) Å	11.910(2) Å	11.710(2) Å
c	9.539(2) Å	6.6736(8) Å	6.590(1) Å	7.0180(8) Å	6.898(1) Å
β	90°	90.083(2)°	89.57(2)°	90.079(8)°	89.73(2)°
Volumen, Z	748.0(2) Å^3, 4	714.9(2) Å^3, 4	689.8(2) Å^3, 4	808.5(2) Å^3, 4	795.4(3) Å^3, 4
Absorptionskoeffizient	54.20 mm^{-1}	57.97 mm^{-1}	54.68 mm^{-1}	62.87 mm^{-1}	27.91 mm^{-1}
ρ_{calc}	6.33 g cm^{-3}	6.18 g cm^{-3}	5.98 g cm^{-3}	7.01 g cm^{-3}	5.65 g cm^{-3}
Diffraktometer, Strahlung	STOE IPDS I, MoK$_\alpha$, λ = 0.71073 Å				
Absorptionskorrektur	numerisch, *X-RED* [230] und *X-SHAPE* [231]				
T_{min}, T_{max}	0.007, 0.077	0.005, 0.026	0.005, 0.031	0.004, 0.022	0.035, 0.075
Temperatur	293 K	293 K	293 K	293 K	293 K
Θ-Bereich	2.76 – 25.35°	2.82 – 25.03°	2.85 – 25.02°	2.71 – 25.02°	2.70 – 25.02°
hkl-Bereich	$-14 \leq h \leq 14$	$-11 \leq h \leq 11$	$-10 \leq h \leq 10$	$-11 \leq h \leq 11$	$-11 \leq h \leq 11$
	$-8 \leq k \leq 7$	$-13 \leq k \leq 13$	$-12 \leq k \leq 13$	$-14 \leq k \leq 14$	$-13 \leq k \leq 13$
	$-11 \leq l \leq 11$	$-7 \leq l \leq 7$	$-7 \leq l \leq 7$	$-8 \leq l \leq 8$	$-8 \leq l \leq 7$
Anzahl Reflexe, unabhängig	5813, 745	5305, 1261	7977, 1187	10352, 1395	6152, 1384
R_{int}, R_σ (alle)	0.0496, 0.0226	0.0676, 0.0466	0.0990, 0.0618	0.0919, 0.0392	0.0325, 0.0229
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELXL*97 [237]				
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0224, 0.0462	0.0459, 0.1041	0.0475, 0.1153	0.0395, 0.0980	0.0238, 0.0538
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0247, 0.0470	0.0482, 0.1052	0.0484, 0.1158	0.0407, 0.0987	0.0256, 0.0543
Parameter	41	66	66	65	65
Goof	1.157	1.094	1.064	1.063	1.016
Extinktion	0.0028(2)	0.0121(8)	0.0022(4)		
Zwillingsverhältnis		0.489(3):0.511(3)	0.534(3):0.466(3)	0.309(2):0.691(2)	0.367(1):0.633(1)
Restelektronendichte	1.121, −1.122 eÅ^{-3}	4.121, −1.810 eÅ^{-3}	3.885, −2.543 eÅ^{-3}	2.584, −1.597 eÅ^{-3}	0.948, −0.850 eÅ^{-3}

[a] Die Zellkonstanten aller Verbindungen wurden aus Pulverdaten verfeinert. Siehe dazu die Abbildungen A.34, A.36, A.38, A.40 und A.42 im Anhang ab Seite 52

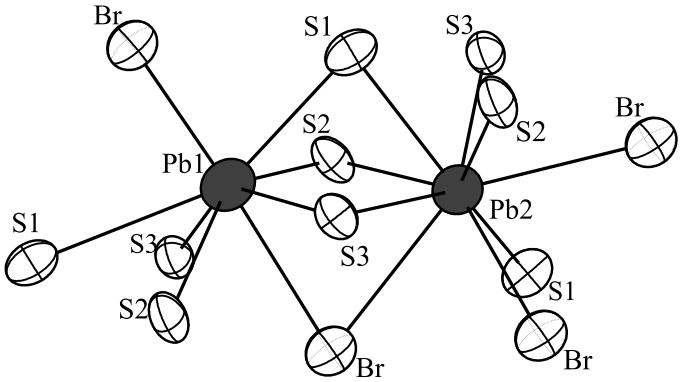


Abbildung 7.10.:
Koordinationsspäre um Pb1 und Pb2 in Pb_2AsS_3Br. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(Pb1-Br) = 3.430(2), d(Pb1-Br^{i}) = 3.026(2), d(Pb1-S1^{ii}) = 3.669(6), d(Pb1-S1^{iii}) = 3.215(6), d(Pb1-S2) = 2.88(2), d(Pb1-S2^{iv}) = 3.228(3) d(Pb1-S3) = 2.95(2), d(Pb1-S3^{v}) = 3.196(2), d(Pb2-Br^{iv}) = 3.58(1), d(Pb2-Br^{vi}) = 3.316(2), d(Pb2-Br^{iii}) = 3.51(1), d(Pb2-S1) = 3.207(4), d(Pb2-S1^{vi}) = 2.757(4), d(Pb2-S2^{iv}) = 2.89(2), d(Pb2-S2^{vii}) = 3.61(2), d(Pb2-S3^{vii}) = 3.61(2), d(Pb2-S3^{iv}) = 2.82(2). Symmetriecodes: i: 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; ii: -0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; iii: -0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; iv: 0.5+x, 0.5-y, 0.5+z; v: 0.5+x, 0.5-y, -0.5+z; vi:1.5-x, 0.5+y, 0.5-z; vii: 1+x, y, z

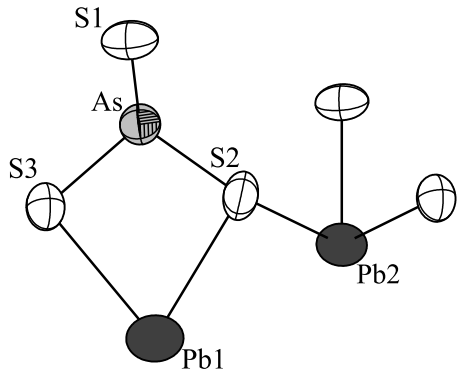


Abbildung 7.11.:
Teilausschnitt aus Pb_2AsS_3Br. Ellipsoide sind mit 80 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Abstände in Å: d(d(Pb1-S2) = 2.88(2), d(Pb1-S3) = 2.95(2), d(Pb2-S1^{i}) = 2.757(4), d(Pb2-S2) = 2.89(2), d(As-S1) = 2.245(4), d(As-S2) = 2.247(7), d(As-S3) = 2.245(8). Symmetriecode: i: 1.5-x, 0.5+y, 0.5-z.

7.3.3. Ramanspektroskopie

Zur weiteren Analyse der Bindungsverhältnisse wurden von den Verbindungen Pb_2AsS_3Br und Sn_2AsSe_3I Ramanspektren aufgenommen. Die ausgeprägten Banden deuten auf kovalente Bindungen hin. Eine exakte Zuordnung der Banden kann nur durch theoretische Berechnung der Struktur und Simulation eines Ramanspektrums gegeben werden. Diese Untersuchungen sind Gegenstand weiterer Forschung.

Tabelle 7.3.:
Vergleich der kürzesten Abstände in den Verbindungen M_2AsQ_3X, in Å.

Abstände	Pb_2AsS_3I	Pb_2AsS_3Br	Pb_2AsS_3Cl	Pb_2AsSe_3I	Sn_2AsSe_3I
$d(M\text{-}X)$	3.146(1)	3.026(2)	2.919(6)	3.162(2)	3.023(2)
$d(M\text{-}Q)$	2.774(3)	2.757(4)	2.740(5)	2.865(2)	2.747(1)
$d(\text{As-}Q)$	2.245(2)	2.245(4)	2.225(8)	2.390(2)	2.399(1)
$d(M\text{-As})$	3.709(1)	3.328(2)	3.254(2)	3.440(2)	3.477(1)

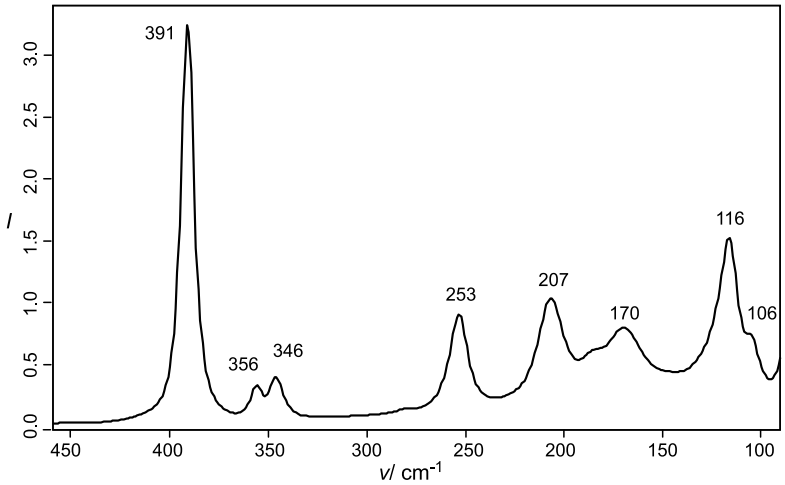


Abbildung 7.12.: Raman Spektrum von Pb_2AsS_3Br.

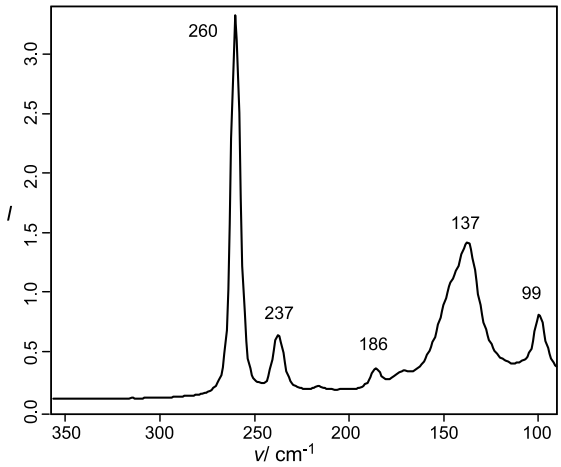


Abbildung 7.13.: Raman Spektrum von Sn_2AsSe_3I.

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Synthesekonzept von Kupferhalogeniden zur Adduktbildung auf die Gruppe 11 und 12 Halogenide ausgeweitet. Zunächst konnten die Verbindungen $(CuI)_8P_{12}$ und $(CuI)_3P_{12}$ neu bestimmt werden. Die Beschreibung von $(CuI)_8P_{12}$ mit einer Vierlingsverfeinerung zeigt deutlich, wie die Ausordnung von Splitpositionen mit Domänenbildung aufgelöst wird. Anhand der beiden Verbindungen werden verschiedene Möglichkeiten der Integration und Verfeinerung von Zwillingen diskutiert. Mit den Verbindungen $(CuI)_5P_{16}S$ und $(CuI)_5P_{16}Se$ gelingt es zwei Polymorphe aus der Familie $(CuI)_5P_{16}Q$ (Q = S, Se) zu charakterisieren. Die Verzwilligungen der beiden Verbindungen zeichnen den Übergang von einer fehlgeordneten hin zu einer geordneten Struktur ab. Neben den beiden beschriebenen Strukturen sind noch eine Reihe Weiterer zu erwarten, die nur schwer gezielt darzustellen sein werden. Die isotypen Verbindungen $(CuI)_8(P_{14}Q)_x$ (Q = S, Se) sind strukturell nahe mit $(CuI)_8P_{12}$ verwandt. Die genaue Analyse zeigt, dass es sich um aperiodische Strukturen handelt. Leider ist die endgültige Strukturbeschreibung noch nicht abgeschlossen. Es werden mehrere Lösungsvorschläge gegeben, die aber nur Näherungen darstellen. Aus chemischer Sicht am sinnvollsten erscheint der Kompositansatz, der aber leider keinen direkten Nachweis im Beugungsbild findet. Um die Schwierigkeiten, die bei der Verfeinerung von aperiodischen Strukturen entstehen, besser zu verstehen wurden die Verbindungen $FeSbQ_2X$ (Q = S, Se; X = Cl, Br), REPt$_2$O$_4$ (RE = La, Nd) und $KLa(WO_4)_2$ verfeinert, die alle aperiodisch kristallisieren und einige Herausforderungen an die Verfeinerung stellen.
Im Weiteren werden eine Reihe von Goldhalogenidaddukten vorgestellt. Die Analyse der Verbindungen $AuIP_4S_4$ und $AuIP_4Q_3X_2$ (Q = S, Se; X = Br, I) belegen die Flexibilität des Synthesekonzepts. Bemerkenswert ist die Verbindung $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Es handelt sich um eine aperiodische Struktur mit besonders starker inkommensurabler Modulation. Die detaillierte Analyse zeigt, wie die Einbettung der Goldiodidhanteln in die P_4Se_4-Polymere zum Verlust der dreidimensionalen Translationsperiodizität führt. Außergewöhnlich ist die Verbindung, die mit der ungefähren Summenformel $AuIP_4S_{10}$. Zwischen den scharfen Hauptreflexen ist intensive diffuse Streuung zu sehen. Die Auswertung der Basisstruktur legt ein Addukt von P_4S_{10}-Käfigen mit fehlgeordneten Goldiodidhanteln nahe. Eine quantitative Analyse von diffuser Streuung ist derzeit noch nicht möglich. Daher wird die Struktur anhand der Verfeinerung der Basisstruktur beschrieben.
Besonders bemerkenswert ist die Ausdehnung des Synthesekonzepts auf die Elemente der Gruppe 12. Die Bildung von Addukten mit Quecksilber überrascht zum einen wegen der ungewöhnlichen Strukturen, zum anderen wegen dem erstmaligen Einbau von Arsenchalkogeniden in Adduktverbindungen. Allen vorgestellten Adduktverbindungen mit Quecksilberhalogeniden gemein ist die koordinative Bindung von Arsenchalkogenidkäfigen an isolierte Quecksilberhalogenideinheiten. Die

Ramanfrequenzen der Addukte und der isolierten Käfige stimmen erstaunlich gut überein. Die Bindung zwischen den Käfigen und den Quecksilberhalogenideinheiten muss daher als sehr schwach angenommen werden. Eine strukturelle Besonderheit weist die Verbindung $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ auf. Nebeneinander sind in die Quecksilberiodidmatrix α- und β-As_4Se_4-Käfige eingebettet, von denen nur der α-Käfig isoliert bekannt ist. Neben den Adduktverbindungen wurden aus den Synthesen eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $Hg_3Q_2X_2$ (Q = S, Se; X = Cl, Br, I) erhalten, von denen eine große Vielfalt an verschiedenen Strukturen bekannt ist. Darüber hinaus konnte mit den beiden Verbindungen δ-$Hg_3S_2Cl_2$ und δ-$Hg_3S_2Br_2$ zwei neue Vertreter dieser Familie charakterisiert werden.
Auch Cadmiumiodid bildet mit As_4S_4-Käfigen Adduktverbindungen, die als Wirt-Gast-Strukturen beschrieben werden. Diese Verbindungen fügen sich sehr gut in das Bild der bisher bekannten ein. Zum einen ist das neutrale Cadmiumiodidgerüst bereits bekannt, zum anderen ist ein strukturell sehr ähnliches Addukt mit Zinkiodid in einer vorangegangenen Dissertation beschrieben worden. Das starre $Cd_7I_{14}S$-Gerüst beherbergt fehlgeordnete As_4S_4-Käfige.
Besonders interessant ist die Verbindungsfamilie M_2AsQ_3X (M = Pb, Sn; Q = S, Se; X = Cl, Br, I). Pb_2AsS_3I stellt den orthorhombischen Aristotyp für die übrigen Verbindungen dar. Die Gruppe-Untergruppe Beziehungen und der damit verbundene Symmetrieabbau spiegelt sich in den Verzwilligungen und Pseudosymmetrie wieder. Der Phasenübergang ist für Pb_2AsS_3Br sehr gut in der thermischen Analyse zu verfolgen. Nach dem Abschluss dieser Arbeit wurde das Mineral Mutnovskit mit der vereinfachten Formel Pb_2AsS_3(Cl, Br, I) entdeckt, das in diese Familie einzugliedern ist [227]. Durch dieses Beispiel bestätigen sich die Ergebnisse der synthetisch arbeitenden Chemiker in natürlichen Mineralien.

Literaturverzeichnis

[1] *International Tables for Crystallography, Vol. A1: Symmetry Relations between Space Groups*
2004, edited by Hans Wondratschek and Ulrich Müller. Dortrecht: Kluwer Academic Publishers.

[2] *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space-Group Symmetry*
2002, edited by Theo Hahn. Dortrecht: Kluwer Academic Publishers.

[3] *International Tables for Crystallography, Vol. C: Mathematical, Physikal and Chemical Tables*
2004, edited by E. Prince. Dortrecht: Kluwer Academic Publishers.

[4] *International Tables for Crystallography, Vol. D: Properties of Crystals*
2003, edited by A. Authier. Dortrecht: Kluwer Academic Publishers.

[5] A. Yamamoto
Crystallography of quasiperiodic crystals.
Acta Cryst. **1996**, A52, 509.

[6] H. Bärnighausen
Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry.
Commun. Math. Chem. **1980**, 9, 139-175.

[7] Friedel, G. (1904)
Etude sur les groupements cristallins.
Extrait du Bulletin de la Société d' Industrie Minérale, Quatrième Série, Tomes III et IV. Saint Etienne: Imprimerie Théolier J. et Cie.

[8] M. Nespolo, G. Ferraris
Twinning by syngonic and metric merohedry. Analysis, classification and effects on the diffraction pattern.
Z. Kristallogr. **2000**, 215, 77-81.

[9] M. Nespolo, G. Ferraris
Applied geminography – symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyholohedry.
Acta Cryst. **2004**, A60, 89-95.

[10] H. Grimmer, K. Kunze
Twinning by reticular pseudo-merohedry in trigonal, tetragonal and hexagonal crystals.
Acta Cryst. **2004**, A60, 220-232.

[11] S. Parsons
Introduction to twinning.
Acta Cryst. **2003**, D59, 1995-2003.

[12] M. Nespolo
Twin point groups and the polychromatic symmetry of twins.
Z. Kristallogr. **2004**, 219, 57-71.

[13] M. Nespolo, G. Ferraris
The derivation of twin laws in non-merohedric twins. Application to the analysis of hybrid twins.
Acta Cryst. **2006**, A62, 336-349.

[14] H. Grimmer, M. Nespolo
Geminography: the crystallography of twins.
Z. Kristallogr. **2006**, 221, 28-50.

[15] P. M. De Wolff
The pseudo-symmetry of modulated crystal structures.
Acta Crystallogr. **1974**, A30, 777-785.

[16] P. M. De Wolff
Symmetry operations for displacively modulated structures.
Acta Crystallogr. **1977**, A33, 493-497.

[17] A. Janner, T. Janssen
Symmetry of periodically distorted crystals.
Phys. Rev. **1977**, B15, 643-658.

[18] A. Janner, T. Janssen
Superspace groups.
Physica. A **1979**, 99A, 47-76.

[19] Z. M. Stadnik
Physical properties of quasicrystals.
Springer, Berlin **1999**.

[20] W. Steurer
The Structure of Quasicrystals.
Z. Kristallogr. **1990**, 190, 179-234.

[21] A. Yamamoto
Crystallography of quasiperiodic crystals.
Acta Crystallogr. **1996**, A52, 509-560.

[22] S. van Smaalen
An elementary introduction to superspace crystallography.
Z. Kristallogr. **2004**, 219, 681-691.

[23] M. J. Buerger, Th. Hahn
The crystal structure of berthierite, $FeSb_2S_4$.
Am. Mineral. **1955**, 40, 226-238.

[24] A. Pfitzner, D. Kurowski
A New Modification of MnSb2S4 crystallizing in the $HgBi_2S_4$ Structure Type.
Z. Kristallogr. **2000**, 215, 373-376.

[25] S. F. Matar, R. Weihrich, D. Kurowski, A. Pfitzner, V. Eyert
Electronic structure of the antiferromagnetic semiconductor $MnSb_2S_4$.
Phys. Rev. B **2005**, 71, 15-20.

[26] C. Doussier, P. Léone, Y. Moëlo
Synthesis and crystal structures of four new bromo-chalcogenides: $MnSbS_2Br$, $MnBiSe_2Br$ and two allotropic forms of $MnSbSe_2Br$. Crystal chemistry of the $MnPnQ_2X$ family (Pn = Sb, Bi; Q= S, Se; X = Cl, Br, I).
J. Solid State Sci. **2006**, 8, 652.

[27] A. Pfitzner, M. Zabel, F. Rau
Preparation and Crystal Structure of $MnBiSe_2I$.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631(18), 1439-1441.

[28] L. Wang, Y. Hung, S. Hwu, H. Koo, M.-H. Whangbo
Synthesis, Structure, and Properties of a New Family of Mixed-Framework Chalcohalide Semiconductors: $CdSbS_2X$ (X = Cl, Br), $CdBiS_2X$ (X = Cl, Br), and $CdBiSe_2X$ (X = Br, I).
Chem. Mater. **2006**, 18, 1219.

[29] A. Pfitzner, M. Zabel, F. Rau
Preparation and Crystal Structure of $MnBiS_2Br$.
Chemical Monthly **2005**, 136(12), 1977-1983.

[30] O. Tougait, J. A. Ibers, A. Mar
Manganese antimony diselenide iodide, $MnSbSe_2I$.
Acta Cryst. **2003**, C59(8), 77-78.

[31] C. Doussier, G. André, P. Léone, E. Janod, Y. Moëlo
Magnetic study of two isotypic manganese chloro-sulfides: $MnSbS_2Cl$ and the new compound $MnBiS_2Cl$.
J. Solid State Chem. **2006**, 179, 486.

[32] C. Dossier, P. Leone, Y. Moëlo
Single crystal structure and magnetic properties of $MnSbS_2Cl$.
Solid State Sci. **2004**, 6(12), 1387-1391.

[33] K. J. Range, H. Paulus, F. Rau, M. Zabel
Crystal structure of nickel lead selenide (3/2/2), $Ni_3Pb_2Se_2$.
Z. Krist. **1997**, 212(2), 137.

[34] K. J. Range, F. Rau, U. Klement, A. M. Heyns
$\beta-$Platinum dioxide: high pressure synthesis of single crystals and structure refinement.
Mater. Res. Bull. **1987**, 22(11), 1541-1547.

[35] K. J. Range, M. Stadler, F. Rau, U. Klement
High-pressure synthesis and crystal structure of neodymium(III) oxide peroxide, $Nd_2O_2(O_2)$.
Angew. Chem. **1987**, 99(11), 1176-1177.

[36] H. R. von Gaertner
Die Kristallstrukturen von Loparit und Pyrochlor.
Neues Jahrb. Mineral. Abh. **1930**, 61, 1-30.

[37] B. J. Kennedy, T. Vogt
Structural and bonding trends in ruthenium pyrochlores.
J. Solid State Chem. **1996**, 126, 261-270.

[38] G. Krämer, M. Jansen
$LaPd_2O_4$, a novel mixed valent oxopalladate.
J. Solid State Chem. **1995**, 114, 206-210.

[39] G. Krämer, E. Hägele, N. Wagner, M. Jansen
Untersuchungen zu Struktur und physikalischen Eigenschaften von Oxiden der $LaPd_2O_4-$Familie.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1996**, 622, 1027-1034.

[40] D. Cahen, J. A. Ibers, M. H. Müller
Platinum bronzes. II. Crystal structures of calcium platinum oxide ($CaPt_2O_4$) and cadmium platinum oxide ($Cd_{0.3}Pt_3O_4$).
Inorg. Chem. **1974**, 13(1), 110-115.

[41] A. M. Sukhotin, E. A. Gankin, Yu. D. Kondrashov, Yu. A. Omel'chenko, B. Ya. Shal'man
Composition and structure of Pt_3O_4.
Russ. J. Inorg. Chem. **1971**, 16(12), 3190-3194.

[42] J. Waser, E. D. McClanahan
The crystal structure of $NaPt_3O_4$.
J. Chem. Phys. **1951**, 19, 413-416.

[43] D. Cahen, J. A. Ibers, R. D. Shannon
Structure and properties of $Ni_{0.25}Pt_3O_4$. New platinum bronze.
Inorg. Chem. **1972**, 11(10), 2311-2315.

[44] R. Arpe, H. Müller-Buschbaum
Bismuth palladate (Bi_2PdO_4).
Z. Naturforsch. **1976**, 31B(12), 1708-1709.

[45] J. C. Boivin, P. Conflant, D. Thomas
A new compound containing unidirectional linear chains of metallic atoms: platinum bismuth lead oxide ($PtBi_{1.6}Pb_{0.4}O_{3.8-4}$).
Mater. Res. Bull. **1976**, 11(12), 1503-1510.

[46] M. Ralle, M. Jansen
Preparation and crystal structure of new lanthanum aurates $La_4Au_2O_9$.
J. Alloys Compounds **1994**, 203(1-2), 7-13.

[47] J. Geb, M. Jansen
Bi_2AuO_5 and $Bi_4Au_2O_9$, two novel ternary oxoaurates.
J. Solid State Chem. **1996**, 122(2), 364-370.

[48] M. Hampel
Die Alkali-Lanthan-Wolframate $ALa(WO_4)_2$ mit A=Li, Na, K und das Teiftemperaturverhalten von $ZrTe_3O_8$.
Dissertation, Univeristät Regensburg, **2000**.

[49] R. G. Dickinson
The crystal structure of wulfenite and scheelite.
J. Am. Chem. Soc. **1920**, 42, 85-93.

[50] V. P. Filonenko, C. grenthe, M. Nygren, M. Sundberg, I. P. Zibrov
Structure and thermal stability of $La_{0.109}WO_{(3+y)}$; a hexagonal tungsten bronze related phase formed at high pressure.
J. Solid State Chem. **2002**, 163, 84-92.

[51] L. Macalik, J. Hanuza, D. Jaque, J. S. Garcia
Spectroscopic characterisation of the Tm^{3+} doped $KLa(WO_4)_2$ single crystals.
Otical Materials **2006**, 28(8-9), 980-987.

[52] X. Han, L. Zhang, M. Qiu, G. Wang
1.06 mm laser characteristics of Nd^{3+}:$KLa(WO_4)_2$ crystal.
Mat. Res. In. **2004**, 8(2), 68-70.

[53] X. Han, Zh. Lin, Z. Hu, G. Wang
Structure of $KLa(WO_4)_2$ with a novel isolated La polyhedron.
Mat. Res. In. **2002**, 6(3), 118-121.

[54] *Phosphorus 2000, Chemistry, Biochemistry & Technology*
D. E. C. Corbridge **2000**, ELSEVIER Amsterdam.

[55] A. Simon, H. Borrmann, J. Horakh
Crystal structure of ordered white phosphorus (β-P).
Chem. Ber./Receuil **1997**, 130, 1235.

[56] M. Hittorf
Phil. Mag. **1865**, 31, 311.

[57] H. Thurn, H. Krebs
Crystal structure of violet phosphorus.
Angew. Chem., Int. Ed. **1966**, 5(12), 1047-8.

[58] H. Thurn, H. Krebs
Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle. XXII.
Die Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors.
Acta Crystallogr. **1969**, B25, 125.

[59] A. Pfitzner
The use of copper(I) halides as a preparative tool.
Chem. Eur. J. **2000**, 6(11), 1891-1898.

[60] S. Böcker, M. Häser
Covalent structures of phosphorus: A comprehensive theoretical study.
Z. anorg. allg. Chem. **1995**, 621, 258-286.

[61] M. Häser
Systematik der Phosphorgerüste.
Habilitationsschrift, Karlsruhe **1996**.

[62] M. H. Möller, W. Jeitschko
Preparation, properties, and crystal structure of copper phosphide (Cu_2P_7) and structure refinements of copper phosphide (CuP_2) and silver phosphide (AgP_2).
Z. Anorg. Allg. Chem. **1982**, 491, 225-36.

[63] A. Pfitzner, E. Freudenthaler
A novel phosphorus polymer in a copper halide matrix.
Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. **1995**, 52(2), 199-202.

[64] A. Pfitzner, E. Freudenthaler
$(CuI)_3P_{12}$: a solid containing a new polymer of phosphorus predicted by theory.
Angew. Chem., Int. Ed. **1995**, 34(15), 1647-9.

[65] M. H. Möller, W. Jeitschko
Preparation, properties, and crystal structure of the solid electrolytes copper phosphorus iodide ($Cu_2P_3I_2$) and silver phosphorus iodide ($Ag_2P_3I_2$).
J. Solid State Chem. **1986**, 65(2), 178-89.

[66] E. Freudenthaler
Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit polymeren Phosphor- bzw. Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen.
Dissertation, Universität Siegen, **1997**.

[67] B. Jayasekera, J. Aitken, M. J. Heeg, S. Brock
Towards an arsenic analogue of Hittorf's phosphorus: mixed pnicogen chains in $Cu_2P_{1.8}As_{1.2}I_2$.
Inorg. Chem. **2003**, 42(3), 658-60.

[68] B. Jayasekera, K. Somaskandan, S. L. Brock
Liberation of Pnicogen Chains from $Cu_2P_{1.8}As_{1.2}I_2$: Synthesis and Characterization of a New Allotrope of P-As.
Inorg. Chem. **2004**, 43, 6902-6904.

[69] A. Pfitzner, E. Freudenthaler
Crystal structure of tricopper(I) pentadecaphosphide diiodide, $Cu_3P_{15}I_2$.
Z. Krist. **1995**, 210(1), 59.

[70] A. Pfitzner, E. Freudenthaler
Crystal structure of $Cu_{12}P_{20}Br_{10}$, a polyphosphide containing a new phosphorus polymer.
Z. Krist. **1997**, 212, 103-109.

[71] S. Reiser, G. Brunklaus, J.H. Hong, J.C.C. Chan, H. Eckert, A. Pfitzner
$(CuI)_3P_4S_4$: Preparation, structural, and NMR spectroscopic characterization of a copper(I) halide adduct with β-P_4S_4.
Chem. Eur. J. **2002**, 8, 4228-4233.

[72] A. Pfitzner, S. Reiser
$(CuI)_3P_4Se_4$: β-P_4Se_4 cages between columns of copper iodide.
Inorg. Chem. **1999**, 38, 2451-2454.

[73] T. Nilges, S. Reiser, A. Pfitzner
$(CuBr)_3P_4Se_4$: A low symmetric variant of the $(CuI)_3P_4Se_4$ structure type.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 563-568.

[74] A. Pfitzner, S. Reiser, H.-J. Deiseroth
$(CuI)P_4Se_4$: An Adduct of Polymeric P_4Se_4 with CuI.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 2196-2201.

[75] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges
$(CuI)_2P_8Se_3$: Ein Addukt von D_3-symmetrischen P_8Se_3-Käfigmolekülen an Cu_2I_2-Rhomben.
Angew. Chem. **2000**, 112, 4328-4330.

[76] S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner
$(CuBr)_2P_8Se_3$: Preparation, Structural, and Vibrational Spectroscopic Characterization of an Adduct of P_8Se_3 Cages to Cu_2Br_2.
Rhombs J. Mol. Struct. **2004**, 706, 89-94.

[77] W. Milius
Structure refinement of the copper ion conductor copper telluride chloride (CuTeCl).
Z. Anorg. Allg. Chem. **1990**, 586, 175-184.

[78] U. von Alben, J. Fenner, B. Predel, A. Rabenau, G. Schluckebier
Copper telluride halides with high ionic partial conductivity. III. The phase transition of copper bromide telluride (CuBrTe) and the structure of the high temperature phase.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1978**, 438, 5-14.

[79] J. Fenner, A. Rabenau
Copper telluride halides with high ionic partial conductivity. The crystal structure of copper telluride iodide (CuTeI).
Z. Anorg. Allg. Chem. **1976**, 426(1), 7-14.

[80] J. Fenner, H. Schulz
The superstructure of copper telluride iodide (CuTeI).
Acta Crystallogr. **1979**, B35(2), 307-311.

[81] T. Sakuma, T. Kaneko, H. Takahashi, K. Honma
The existence of new phases in copper bromide telluride (CuBrTe) and copper iodide telluride (CuITe and $CuITe_2$).
J. Phys. Soc. Jpn. **1991**, 60(3), 1136-1137.

[82] W. Milius, A. Rabenau
The crystal structure of copper selenide chloride ($CuSe_2Cl$).
Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. **1988**, 43(2), 243-244.

[83] A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth
$CuBrSe_2$. A metastable compound in the system CuBr/Se.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625(2), 201-206.

[84] W. Milius
Refinement of the crystal structures of copper tellurium bromide ($CuTe_2Br$) and copper tellurium iodide ($CuTe_2I$).
Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. **1989**, 44(8), 990-992.

[85] J. Fenner
The crystal structure of copper tellurium chloride ($CuTe_2Cl$).
Acta Crystallogr., Sect. B, **1976**, 32(11), 3084-3086.

[86] A. Pfitzner, S. Zimmerer
$CuClS_{0.94}Te_{1.06}$ and $CuBrS_{0.92}Te_{1.08}$, two new copper(I) chalcogen halides containing neutral ${}^1_\infty[STe]$ screws.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1996**, 622(5), 853-857.

[87] A. Pfitzner, S. Zimmerer
CuSeTeCl, CuSeTeBr, and CuSeTeI: compounds with ordered ${}^1_\infty[SeTe]$ screws.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, 621(6), 969-974.

[88] T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner
$CuClSe_{1.53}Te_{0.47}$ and $CuClSe_{0.56}Te_{1.44}$: Structural and vibrational spectroscopic investigations on copper(I) chalcogen chlorides.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2002**, 628(12), 2809-2814.

[89] H. M. Haendler, P. M. Carkner
The crystal structure of copper bromide triselenide, $CuBrSe_3$.
J. Solid State Chem. **1979**, 29(1), 35-39.

[90] T. Sakuma, T. Kaneko, T. Kurita, H. Takahashi
Crystal structure of copper bromide selenide ($CuBrSe_3$).
J. Phys. Soc. Jpn. **1991**, 60(5), 1608-1611.

[91] W. Milius, A. Rabenau
The crystal structure of copper iodide triselenide $CuISe_3$, a reactant in a n-copper indium selenide ($CuInSe_2$) based solar cell.
Mat. Res. Bull. **1987**, 22(11), 1493-1497.

[92] A. Pfitzner, S. Zimmerer
Mixed chalcogen rings in copper(I) halides. Crystal structures of $CuBrSe_{2.36}S_{0.64}$, $CuISe_{2.6}S_{0.4}$, and $CuISe_{1.93}Te_{1.07}$.
Z. Krist. **1997**, 212(3), 203-207.

[93] A. Pfitzner, S. Zimmerer
$(CuI)_3Cu_2TeS_3$: layers of Cu_2TeS_3 in copper(I)-iodide.
Angew. Chem. Int. Ed. **1997**, 36, 982.

[94] A. Pfitzner
$(CuI)_2Cu_3SbS_3$: copper iodide as solid solvent for thiometalate ions.
Chem. -A Eur. J. **1997**, 3, 2032.

[95] A. Pfitzner
$CuClCu_2TeS_3$: Synthesis, Structure Determination, and Raman Spectroscopic Characterization of a New Zincblende Derivative.
Inorg. Chem. **1998**, 37, 5164.

[96] A. Pfitzner, F. Baumann, W. Kaim
$TeS_2^{\cdot -}$ radical anions in $CuBrCu_{1.2}TeS_2$.
Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 37, 1955.

[97] S. Nilges
Untersuchungen zur Stabilisierung von neutralen Phosphorchalkogenid-Molekülen durch Kupfer(I)- halogenide.
Dissertation, Universität Regensburg, **2004**.

[98] D. Hoppe
Ramanmessungen an einem $P_{14+x}S$-Einkristall in verschiedenen Orientierungen.
persönliche Mitteilung.

[99] G. Eulenberger
Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6.
Monatsh. Chem. **1977**, 38, 901-913.

[100] T. Nilges
Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten und Argyroditen.
Dissertation, Universität Siegen **2001**.

[101] H. Jagodzinski
Die Kristallstruktur des AuJ.
Z. Krist. **1959**, 112, 80-87.

[102] S. Jörgens, D. Joherendt, A. Mewis
Nicht länger im Dunkeln: Die Kristallstruktur von $AuPS_4$.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629, 2236-2239.

[103] P. G. Jones, E. Bembenek
Low-temperature redetermination of the structures of three gold compounds.
J. Cryst. Spec. res. **1992**, 22(4), 397-401.

[104] W. Jeitschko, M. H. Möller
The crystal structures of Au P3 and $Au_7P_{10}I$, polyphosphides with weak Au-Au interactions.
Acta Cryst. **1979**, B35, 573-579.

[105] R. Blachnik, A. Hoppe
Preparation and thermochemical study of compounds of the systems phosphorus-sulfur and phosphorus-selenium.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1979**, 457, 91-104.

[106] H. Nowottnick
Neues von binären Phosphorsulfiden und anderen Phosphorchalkogen-Molekülen und ihren Derivaten.
Dissertation **2000**, Osnabrück.

[107] U. Müller, H. Gruber
Gamma-P_4S_3, eine neue Modifikation von Tetraphosphortrisulfid.
Z. Krist. **1997**, 212, 1-123.

[108] *A new polymorph of tetraphosphorus triselenide, alpha-P_4Se_3: An x-ray, Raman, and XPS study of the normal crystalline phases and a DSC study of the crystalline and the orientationally disordered phases of P_4Se_3.*
J. R. Rollo, G. R. Burns, W. T. Robinson, R. J. H. Clark, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse
Inorg. Chem. **1990**, 29, 2889-2894.

[109] P. C. Minshall, G. M. Sheldrick
Alpha-tetraphosphorous tetrasulphide.
Acta Cryst. **1978**, B34, 127-220.

[110] A. M. Griffin, G. M. Sheldrick
Beta-tetraphophorus pentasulphide.
Acta Cryst. **1975**, B31, 2738-2740.

[111] G. J. Penney, G. M. Sheldrick
Crystal and molecular structure of tetraphosphorus pentaselenide.
J. Chem. Soc. A **1971**, 1971, 245-248.

[112] R. Blachnik, U. Peukert, A. Czediwoda, B. Engelen, K. Boldt
Die molekulare Zusammensetzung von erstarrten Phosphor-Schwefel-Schmelzen und die Kristallstruktur von beta P_4S_6.
Z. anorg. allg. Chem. **1995**, 621, 1637-1643.

[113] D. T. Dixon, F. W. B. Einstein, B. R. Penfold
The molecular and crystal structure of sulfur-deficient tetraphosphorus heptasulfide (P_4S_7-beta).
Acta Cryst. **1992**, 18, 221-225.

[114] B. Wallis, G. U. Wolf, P. Leibnitz
Über die Struktur einer neuen Modifikation des Phosphorsulfids P_4S_9.
Z. anorg. allg. Chem. **1990**, 588, 139-146.

[115] R. Blachnik, J. Mathiesen, A. Müller, H. Nowottnick, H. Reuter
Refinement of the crystal structure of P_4S_{10}.
Z. Krist. **1998**, 213, 233-234.

[116] R. Blachnik, P. Loennecke, K. Boldt, B. Engelen
P_2Se_5
Acta Cryst. **1994**, C50, 659-661.

[117] B. W. Tatershall, N. L. Kendall, A. McCamley, W. Clegg
Redetermination of the structure of alpha-tetraphosphorus trisulfide diiodide at 180K.
Acta Cryst. **1993**, C49, 571-573.

[118] R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel
Zwei neue Tetraphosphor-trichalkogeno-diiodide $P_4Se_3I_2$-alpha und $P_4S_3I_2$-alpha.
Z. Naturforsch. B **1984**, 39, 778-782.

[119] G. J. Penney, G. M. Sheldrick
Preparation and Molecular Structure of a new Isomer of $P_4S_3I_2$: 3,5-Di-iodo-2,6,7-trithia-1,3,4,5-tetraphosphabicyclo(2,2,1 heptane.
J. Chem. Soc. A **1971**, 1971, 1100-1103.

[120] G. J. Penney, G. M. Sheldrick
The Crystal and Molecular Structure of Tetraphosphorus(II)Triselenodiiodide.
Acta Cryst. **1970**, B26, 2092-2095.

[121] M. Ruck
Darstellung und Kristallstruktur des ersten polymeren Phosphorselenids catena-$(P_4Se_4)_x$.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1994**, 620(10), 1832-1836.

[122] M. Ruck, D. Hoppe, P. Simon
Phosphorus-rich phosphorus selenides $P_{(14+x)}Se$ (x = 1,5).
Z. Krist. **2005**, 220, 265-268.

[123] R. Blachnik, W. Buchbinder, C. Schneider, U. Wickel
P_3Se_4I: 5-Iodo-2,3,6,7-tetraselena-1,4,5triphosphabicyclo(221)hepta, ein neues Phosphorselenaiodid.
Z. Naturforsch. B **1987**, 42, 47-51.

[124] K. Suenaga
Molecular strucrure of thiophosphoryl bromide.
J. Chem. Soc. Japan **1941**, 62, 107-111.

[125] F. W. B. Einstein, B. R. Penfold, Q. T. Tapsell
The Crystal and Molecular Structure of Diphosphorus Hexathiodibromide.
Inorg. Chem. **1965**, 4, 186-190.

[126] E. Fluck, S. N. Yutronic, W. Haubold
Tetraphosphorus trithio dihalides and pseudohalides.
Z. anorg. allg. Chem. **1976**, 420(3), 247-250.

[127] D. Beitinger, K. Köhler
Raman Spectra of new mercurio iodonium hexafluorometalates $(HgI)_2MF_6$ and of Gold(I)iodine AuI.
Inorg. Nucl. chem. Letters **1972**, 8, 957-960.

[128] R. R. Joanne, G. R. Burns
Temperature dependences of the raman spectra of the tetraphosphorus triselenodiiodides (α-$P_4Se_4I_2$ and β-$P_4Se_3I_2$) and the tetraphosphorus trithiodiiodides (α-$P_4S_4I_2$ and β-$P_4S_3I_2$).
J. Phys. Chem. Solids **1989**, 50(7), 753-762.

[129] K. Ishikawa, T. Isonaga, S. Wakita, Y. Suzuki
Structure and electrical properties of Au_2S.
Solid State Ionics **1995**, 79, 60-66.

[130] S. Loeken, W. Tremel
K_2AuPS_4, Tl_2AuPS_4, K_2AuAsS_4 and $KAu_5P_2S_8$: syntheses, structures, and properties of quaternary gold thiophosphate and thioarsenate compounds.
Eur. J. Inorg. Chem. **1998**, 1998, 283-289.

[131] C. Petrillo, O. Moze, R. M. Ibberson
High resolution neutron powder diffraction investigation of the low temperature crystal structure of molecular iodine (I_2).
Physik (Berlin) **1992**, 180, 639-641.

[132] A. Pfitzner, T. Bernert
The system (Cu_3AsS_4)-(Cu_3SbS_4) and investigations on normal tetrahedral structures.
Z. Krist. **2004**, 219, 20-26.

[133] D. C. Craig, N. C. Stephenson
The crystal structure of lautite, CuAsS.
Acta Cryst. **1965**, 19, 543-547.

[134] A. Müller, R. Blachnik
Reactivity in the System Copper/Arsenic/Sulfur II. The Formation of CuAsS, (Lautite).
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629(10), 1833-1838.

[135] A. Müller, R. Blachnik
Reactivity in the system copper-arsenic-sulfur. I. The formation of Cu_3AsS_4, enargite.
Thermo. Acta **2003**, 399(1-2), 245-246.

[136] J. Wachter
Mixed Ligands from Group 15/16 Elements: Interface of Solid-State and Molecular Chemistry.
Angew. Chem. **1998**, 110, 782;
Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 37, 750.

[137] M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach
The structure of orange HgI_2. I. Polytypic layer structure.
Acta Cryst. **2002**, B58, 903-913.

[138] M. Hostettler, D. Schwarzenbach
The structure of orange HgI_2. II. Diamond-type structure and twinning.
Acta. Cryst. **2002**, B58, 914-920.

[139] M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach
The Yellow Polymorphs of Mercuric Iodide (HgI_2).
Helv. Chim. Acta **2003**, 86, 1410-1422.

[140] M. Piechotka
Mercuric iodide for room temperature radiation detectors. Synthesis, purification, crystal growth and defect formation.
Mater. Sci. Eng., **2004**, R18, 1-98.

[141] V. I. Pakhomov, A. V. Goryunov, I. N. Ivanova-Korfini, A. A. Boguslaskii, R. Sh. Loffullin
Refinement of $HgBr_2$ structure.
Zh. Neorg. Khim. **1990**, 38, 2476-2478

[142] E. Dorm
Studies on the Crystal Chemistry of the Mercurous Ion abd of Mercurous Salts.
J. chem. soc. D **1971**, 1971, 466-467

[143] G. J. Janz, D. W. James
Vibrational Spectra of Molten Halides of Mercury. I. Mercuric Cloride, Mercuric Bromide, and Mercury Chlorobromide.
J. Phys Chem. **1963**, 38, 902-905.

[144] D. M. Adams, P. A. Fletcher
Vibrational spectroscopy at high pressures: part 49. A Raman study of mercury(II)chloride and mercury(II)bromide.
J. Phys. Chem. **1987**, 6103-6112.

[145] R. Blachnik, A. Hoppe, U. Wickel
The systems arsenic-sulfur and arsenic-selenium and the thermodynamic data of their compounds.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1980**, 463, 78-90.

[146] H. J. Whitfield
The crystal structure of tetraarsenic trisulfide.
J. Chem. Soc. A. **1970**, 1970, 1800-1803.

[147] H. J. Withfield
Crystal structure of the beta-form of tetraarsenic trisulphide.
J. Chem. Soc. A. **1973**, 1973, 1737-1738.

[148] D.J.E. Mullen, W. Nowacki
Refinement of the crystal structures of realgar AsS and orpiment, As_2S_3.
Z. Krist. **1972**, 136, 48-65.

[149] F. Pertlik
Kristallstrukturbestimmung der monoklinen Hochtemperaturmodifikation von AsS (α-AsS).
Österreische Akademie der Wissenschaften, Mathematich-Naturwissenschaftliche Klasse, Sitzungsberichte **1994**, 131, 3-5.

[150] P. C. Burns, J. B. Percival
Alacranite, As_4S_4: a new occurrence, new formula and determination of the crystal structure.
Can. Mineral. **2001**, 39, 809-818.

[151] P. Bonazzi, L. Bindi, V. Popova, G. Pratesi, S. Menchetti
Alacranite, As_8S_9: structural study of the holotype and re-assignment of the original chemical formula.
Am. Mineral. **2003**, 88, 1796-1800.

[152] L. Bindi, V. Popova, P. Bonazzi
Uzonite, As_4S_5, from the type locality: single-crystal, X-ray study and effects of exposure to light.
Can. Mineral. **2003**, 41, 1463-1468.

[153] S. A. Dembovskii, N. P. Luzhnaya
Composition diagram of the As-Se system.
Russ. J. Inorg. Chem. **1964**, 365-367.

[154] A. C. Stergiou, P. J. Rentzeperis
The crystal structure of arsenic selenide, As_2Se_3.
Z. Krist. **1985**, 173, 185-191.

[155] P. Goldstein, A. Paton
The crystal and molecular structure of tetrameric arsenic selenide As_4Se_4.
Acta Cryst. B **1974**, 30, 915-920.

[156] S. A. Dembovskii
Study of the system As-Se.
Russ. J. Inorg. Chem. **1962**, 7, 2788-2792.

[157] T. J. Bastow, H. J. Whitfield
Crystal data and nuclear quadrupole resonance spectra of tetra-arsenic triselenide.
J. Chem. Soc., Dalton. Trans. **1977**, 10, 959-961.

[158] K. Trentelman, L. Stodulski, M. Pavlosky
Characterization of Pararealgar and Other Light-Induced Transformation Products from Realgar by Raman Microspectroscopy.
Anal. Chem. **1996**, 68, 1755-1761.

[159] H. Puff, D. Heine, G. Lieck
Ternary mercury compounds. XIII. Mercury fluoride sulfide, $Hg_3S_2F_2$.
Naturwissenschaften **1968**, 55(6), 298.

[160] H. Puff, J. Kuester
Die Kristallstruktur der kubischen Triquecksilberdichalkoniumdihalogenide.
Naturwissenschaften **1962**, 49, 464-465.

[161] A. J. Frueh, N. Gray
Confirmation and refinement of the structure of $Hg_3S_2Cl_2$.
Acta Crystallogr. **1968**, B24, 299-300 und 156-157.

[162] V. V. Pan'ko, Yu. V. Voroshilov, V. A. Khudolii, M. S. Shelemba
Phase equilibria in the systems HgS(Se)-$HgCl_2$-$HgBr_2$.
Zh. Neorg. Khim. **1996**, 41(10), 1731-1733.

[163] S. Durovic
Crystal structure of γ-$Hg_3S_2Cl_2$[mercury chloride sulfide].
Acta Crystallogr. **1968**, B24(12), 1661-70.

[164] H. Puff, J. Kuester
Die Kristallstruktur der kubischen Triquecksilber- dichalkonium- dihalogenide.
Naturwissenschaften **1962**, 49, 464-465

[165] Yu. V. Voroshilov, V. A. Khudolii, V. V. Panko, Yu. V. Minets
Phase equilibria in the HgS-HgTe-$HgBr_2$ system and crystal structure of $Hg_3S_2Br_2$ and Hg_3TeBr_4.
Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater. **1996**, 32(12), 1466-1472.

[166] H. Puff, A. Harpain, K.-P. Hoop
Ternary mercury compounds. XI. Polymorphism of mercury sulfur halides.
Naturwissenschaften **1966**, 53(11), 274.

[167] Yu. V. Voroshilov, V. A. Khudolii, V. V. Panko, Yu. V. Minets
Phase equilibria in the HgSe-$HgBr_2$-HgI_2 system and crystal structure of $Hg_3Se_2Br_2$ and $Hg_3Se_2I_2$.
J. Alloys Compd. **2004**, 365, 121-125.

[168] H. Puff, J. Kuester
Die Kristallstruktur der kubischen Triquecksilber-dichalkoniumdihalogenide.
Naturwissenschaften **1962**, 49, 464-465.

[169] Yu. V. Voroshilov, V. A. Khudolii, V. V. Panko
Phase equilibria in the HgS - HgTe - $HgCl_2$ system and the crystalstructure of β-$Hg_3S_2Cl_2$) and Hg_3TeCl_4.
Zh. Neorg. Khim. **1996**, 41(2), 287-293.

[170] W.-T. Chen, X.-F. Li, Q.-Y. Luo, Y.-P. Xu, G.P. Zhou
Synthesis, structure and properties of a novel metal tellurobromide – Hg_2TeBr_3.
Inorg. Chem. **2007**, 10, 427-431.

[171] V. A. Lyakhovitskaya, N. I. Sorokina, A. A. Safonov, I. A. Verin, V. I. Andrianov
Growth and structure of crystals of $Hg_3Te_2I_2$.
Kristallografiya **1989**, 34, 835-838.

[172] H. Wiedemeier, M. A. Hutchins, Yu. N. Grin, C. Feldmann, H. G. von Schnering
The synthesis and crystal structure of Hg_3TeI_4.
Z. Anor. Allg. Chem. **1997**, 623, 1843-1846.

[173] P. H. Labbe, M. Ledesert, B. Rabenau, A. Rebbah
Crystal structure of $Hg_4As_2I_3$.
Z. Krist. **1989**, 187, 117-123.

[174] J. Beck, S. Hedderich
Synthesis and crystal structure of $Hg_3S_2I_2$ and $Hg_3Se_2I_2$, new members of the $Hg_3E_2X_2$ family.
J. Solid State Chem. **2000**, 151, 73-76.

[175] A. V. Shevel'kov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin
Synthesis and crystal structure of mercury pnictide halides Hg_2AsCl_2 and $Hg_{19}As_{10}Br_{18}$, containing binuclear anions.
Zh. Neorg. Khim. **1995**, 40, 1496-1501.

[176] A. V. Shevel'kov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin
Two new cubic structures of mercury arsenidehalides.
J. Solid State Chem. **1996**, 126, 324-327.

[177] A. V. Shevel'kov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin
A novel metallic halide, Hg_2As_3Br: synthesis and crystal structure of Cd_2As_3Br.
J. Solid State Chem. **1994**, 113, 116-119.

[178] J. Beck, S. Hedderich, K. Koellisch
Hg_3AsE_4X (E = S, Se; X = Cl, Br, I), a family of isotypic compounds with an acentric, layered structure.
Inorg. Chem. **2000**, 39, 5847-5850.

[179] J. P. Zou, G.C. Guo, W. T. Chen, X. Liu, M. L. Fu, Z. J. Zhang, J. S. Huang
Synthesis, Crystal and Band Structures, and Optical Properties of a New Quaternary Metal Pnictidehalide: $(Hg_2Cd_2As_2Br)Br$.
Inorg. Chem. **2006**, 45, 6365-6369.

[180] O. S. Oleneva, A. V. Olenev, T. A. Shestimerova, A. I. Baranov, E. V. Dikarev, A. V. Shevelkov
Reduction of the Host Cationic Framework Charge by Isoelectronic Substitution: Synthesis and Structure of $Hg_7Ag_2P_8X_6$ (X = Br, I) and $Hg_6Ag_4P_8Br_6$.
Inorg. Chem. *2005*, 44, 9622-9624

[181] A. V. Oleneva, T. A. Shestimerovaa, W. Schnelleb, A. V. Shevelkov
Synthesis, Structure, and Properties of $[Hg_6As_4][YbBr_6]Br$, a Supramolecular Assembly Featuring a Discrete $[YbBr_6]^{3-}$ Anion.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 1698-1701.

[182] M. Loukil, A. Kabadoub, A. B. Salah, H. Fuess
Crystal structures of two new octochlorotrimercurate(II) $RbNH_4Hg_3Cl_8 \cdot 2\ H_2O$ and $(NH_4)_2Hg_3Cl_8 \cdot 2\ H_2O$.
J. Alloys Compd. **2007**, 428, 65-71.

[183] J. Beck, S. Hedderich
Expanded polycationic mercury-chalcogen networks in the layered compounds $Hg_3E_2[MX_6]$ (E = S, Se; M = Zr, Hf; X = Cl, Br).
J. Solid State Chem. **2003**, 172, 12-16.

[184] J. Beck, H.-L. Keller, M. Rompel, L. Wimbert
Hydrothermalsynthese und Kristallstruktur der Münzmetall- Quecksilber-

Chalkogenidhalogenide CuHgSeBr, AgHgSBr und AgHgSI.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, 627, 2289-2294.

[185] A. V. Shelkov, M. M. Shatruk
Mercury and Cadmium pnictidehalides: the inverted Zintl phases.
Rus. Chem. Bull. **2001**, 50(3), 337-352.

[186] J. Schlirf, H. J. Deiseroth
$Sb_2Hg_3GaBr_4$: A New Supramolecular Framework Structure with $[Sb_2Hg4/2]^{\pm 0}$ Building Blocks Isosteric to Distibane.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, 57-50.

[187] M. Muniz-Miranda, G. Sbrana, P. Bonazzi, S. Menchetti, G. Pratesi
Spectroscopic investigation and normal mode analysis of As4S4 polymorphs.
Spectrochim. Acta Part A **1996**, 52, 1391-1401.

[188] W. Bues, M. Somer, W.Brockner
Vibrational spectra of realgar (As_4S_4) and arsenic selenide (As_4Se_4).
Z. Anorg. Allg. Chem. **1983**, 499, 14.

[189] W. Hoenle, S. Furuseth, H. G. von Schnering
Synthesis and crystal structure of ordered, orthorhombic α-$NbBr_5$.
Z. Naturforsch. **1990**, B45, 952-956.

[190] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, *101. Auflage.*

[191] Jung Hoon Hong
The Host/Guest Clathrate System $[(ZnI_2)_6(ZnQ)]/[Pn_4Q_x]$ (Pn = P, As ; Q = S, Se).
Dissertation, Universität Regensburg, **2004**.

[192] S. Sueno, J. R. Clark, J. J. Papike, J. A. Konnert
Crystal-structure refinement of cubic boracite.
Am. Mineral. **1973**, 58, 691-697.

[193] J. Campa-Molina, S. Ulloa-Godínez, A. Barrera, L. Bucio, J. Mata
Nano and micro reoriented domains and their relation with the crystal structure in the new ferroelectric boracite $Zn_3B_7O_{13}Br$.
J. Phys. Condens. Matter **2006**, 18, 4827-4837.

[194] R. Burnus, G. Meyer
Synthese und Kristallstrukturen der Alkali-Tetraiodoindate(III), $AInI_4$ (A = Li, K, Rb, Cs).
Z. Anorg. Allg. Chem. **1991**, 602, 31-37.

[195] I. R. Beattie, P. J. Jones, G. Reid, M. Webster
The crystal structure and Raman spectrum of Ge_5Cl_{12} . $GeCl_4$ and the vibrational spectrum of Ge_2Cl_6.
Inorg. Chem. **1998**, 37, 6032-6034.

[196] G. L. Schimek, J. W. Kolis, G. J. Long
Metal hexaammine as a bulky cation: structural and property studies of $(M(NH_3)_6)Cu_8Sb_3S_{13}$ *(M = Mn, Fe, Ni) and* $(Fe(NH_3)_6)AgES_4$ *(E =As, Sb).*
Chem. Mat. **1997**, 9(12), 2776-2785.

[197] W.-T. Chen, G.-C. Guo, M.-S. Wang, G. Xu, J.-S. Huang
$Cd_7I_{12}S{\cdot}3H_2O$ *: A novel 3-D inorganic open-framework with unusual heptanuclear quasi-supertetrahedra.*
Inorg. Chem. **2006**, 9, 1029-1032.

[198] G. Wolmershaeuser, C. Krüger, Y.-H. Tsay
$(CS_3N_2Br)^+$ Br_3^- *- Ein Produkt der Bromierung von* S_4N_4 *in Schwefelkohlenstoff.*
Chem. Ber. **1982**, 115, 1126-1131.

[199] A. J. Banister, W. Clegg, I. B. Gorell, Z. V. Hauptman, R. W. H. Small
Reactions of $S_3N_2Cl_2$ *and* $(NSCl)_3$ *with a new silylcyanamide reagent* $(Me_3Si)_2NCN$ *:synthesis and X-ray crystal structure of SNSNS: N(CN) and bicyclic* $CClS_3N_5$.
J. Chem. Soc. **1987**, 87, 1611-1613.

[200] S. J. Chen, U. Behrens, E. Fischer, M. Rüdiger, F. Pauer
Chlorthiatriazine.
Chem. Ber. **1993**, 126, 2601-2607.

[201] J. S. Thrasher, H. Willner, H. J. Woelk
Crystal and molecular structures of the pentafluorosulfanyl compounds, SF_5X *(X = -NC, -CN, -NCS and* $-NCCl_2$*) by x-ray diffraction at low temperature.*
Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, 630, 1136-1142.

[202] A. C. Hazell
The crystal structure of 2,3,7,8,-Tetrachloro-5,10,11,12-tetrathia-1,4,6,9,-tetraaza ricyclo(5.3.1.1.)dodeca-3,8-diene, $(SNCCl)_4$.
Acta Chem. Sca. **1967**, 21, 415-423.

[203] J. Oliver-Fourcade, J. C. Jumas, M. Maurin, E. Philippot
Mise en Evidence d'un Nouveau Sulfoiodure d'Etain et d'Antimoine $Sn_2SbS_2I_3$*: Etude Structurale.*
Z. Anorg. Allg. Chem. **1980**, 468, 91-98.

[204] C. I. Bränden
The crystal structure of $SnCl_4(POCl_3)_2$.
Acta. Chem. Sca. **1963**, 17, 759-768.

[205] H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick
Crystal and molecular structure of bis-tetrasulphurtetranitride-tetrachlorotin.
Z. Krist. **1983**, 163, 123-127.

[206] F. Pertlik
The single chain arsenites $PbAsO_2Cl$ *and* $Pb(AsO_2)_3Cl$*. Preparation and structure investigation.*
Z. Krist. **1988**, 184, 191-201.

[207] E. Bonaccorsi, M. Pasero
Crystal structure refinement of sahlinite, $Pb_{14}(AsO_4)_2O_9Cl_4$.
Mineral. Mag. **2003**, 67(1), 15-21.

[208] Y. S. Dai, J. M. Jughes, P. B. Moore
The crystal structures of mimetite and clinomimetite, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$.
Can. Mineral. **1991**, 29, 369-376.

[209] O. Gabrielson
The crystal structure of finnemanite $Pb_5Cl(AsO_3)_3$.
Arkiv foer Mineralogi och Geologi **1956**, 2, 1-8.

[210] R. Klaska, W. Gebert
Polytypie und Struktur von Gebhardit - $Pb_8OCl_6(As_2O_5)_2$.
Z. Krist. **1982**, 159, 75-76.

[211] J. L. Soubeyroux, S. F. Matar, J. M. Reau, P. Hagemuller
Etude des proprietes structurales et electriques de la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xO_xF_{2-x}$.
Solid State Ionics **1984**, 14, 337-345.

[212] A. Pring
Disordered intergrowths in lead-arsenic sulfide minerals and the paragenesis of the sartorite-group minerals.
Am. Mineral. **1990**, 75, 289-294.

[213] P. Berlepsch, Th. Armbruster, D. Topa
Structural and chemical variations in rathite, $Pb_8Pb_{4-x}(Tl_2As_2)_x(Ag_2As_2)As_{16}S_{40}$*: Modulations of a parent structure.*
Z. Krist. **2002**, 217(11), 581-590.

[214] P. Berlepsch, Th. Armbruster, E. Makovicky, D. Topa
Another step towards understanding the true nature of sartorite: Determination and refinement of a ninefold superstrukture.
Am. Mineral. **2003**, 88, 450-461.

[215] T. Ito, W. Nowacki
The crystal structure of jordanite, $Pb_{28}As_{12}S_{46}$.
Z. Krist. **1974**, 139, 161-185.

[216] P. Engel, W. Nowacki
Die Kristallstruktur von Rathit-II ($As_{25}S_{56}Pb_{6.5}Pb_{12}$*).*
Z. Krist. **1970**, 131, 356-375.

[217] B. Ribar, C. Nicca, W. Nowacki
Dreidimensionale Verfeinerung der Kristallstruktur von Dufrenoysit.
Z. Krist. **1969**, 130, 15-40.

[218] P. Engel, W. Nowacki
Die Kristallstruktur von Baumhauerit.
Z. Krist. **1969**, 129, 178-202.

[219] B. Ribar, W. Nowacki
Neubestimmung der Kristallstruktur von Gratonit, $Pb_9As_4S_{15}$.
Z. Krist. **1969**, 128, 321-338.

[220] F. Marumo, W. Nowacki
The crystal structure of Dufrenoysite, $Pb_{16}As_{16}S_{40}$.
Z. Krist. **1967**, 124, 409-419.

[221] F. Marumo, W. Nowacki
The crystal structure of rathite-I.
Z. Krist. **1965**, 122, 433-456.

[222] M. T. le Bihan
Structure de la rathite II. Comparaison entre les differentes structures connues de sulfures d'arsenic et de plomb.
Soc. Fra. Mineral. Crist. **1962**, 85, 15-47.

[223] Y. Iitaka, W. Nowacki
A refinement of the pseudo crystal structure of scleroclase $PbAs_2S_4$.
Acta Cryst. **1961**, 14, 1291-1292.

[224] M. T. le Bihan, J. Petiau
Contribution a l'etude structurale des sulfo-arseniures de plomb du gisement de Binn. Structure cristalline de la rathite III.
Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences **1962**, 85, 15-47.

[225] B. Krebs
Die Kristallstrukturen von Pb_4SeBr_6, $Pb_5S_2I_6$ und $Pb_7S_2Br_{10}$
Z. Anorg. Allg. Chem. **1973**, 396, 137-151.

[226] I. Shibuya
Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, Pb S, Pb Se and Pb Te.
Acta Cryst. **1987**, C43, 1443-1445.

[227] M. Zelenski, T. Balić-Žunić, L. Bindi, A. Garavelli, E. Makovicky, D. Pinto, F. Vurro
First occurrence of iodine in natural sulfosalts: The case of mutnovskite, Pb_2AsS_3(I,Cl,Br), a new mineral from the Mutnovsky volcano, Kamchatka Peninsula, Russian Federation.
Am. Mineral. **2006**, 91, 21-28.

Softwareverzeichnis

[228] Findit Version 1.4.1 ICSD Database Version 2006-01.

[229] X-Area Softwarepaket, Version 1.35 (03-Feb-2006), STOE & Cie GmbH.

[230] X-RED, Version 1.19, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.

[231] STOE X-SHAPE, Version 1.02, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996, 1997**.

[232] SIR92, A program for crystal structure solution.
Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A. textbf1993 J. Appl. Cryst. 26, 343-350.

[233] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna
*SIR*97 *A program for automatic solution and refinement of crystal structures.*
http://www.ba.cnr.it/IRMEC/SirWare.html

[234] M. C. Burla, R. Caliandor, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spangna
*SIR*2004 *A program for automatic solution and refinement of crystal structures.*
http://www.ic.cnr.it

[235] XPREP - DATA PREPARATION & SPACE EXPLORATION Ver. 5.1/NT ©1997 Bruker Analytical X-ray Systems.

[236] L. J. Farrugia
J. Appl. Cryst. **1999**,32, 837-838.

[237] G. Sheldrick, *SHELX*97 *Programs for the solution and refinement of crystal structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.

[238] G. Sheldrick, *SHELX*93 *Programs for the solution and refinement of crystal structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1993**.

[239] V. Petříček, M. Dušek
*JANA*2000 *The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2000**.

[240] L. Palatinus, G. Chapuis
Superflip - computer program for solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions.
2006 http:/superspace.epfl.ch/superflip
L. Palatinus
Ab initio determination of incommensurately modulated structures by charge flipping in superspace.
Acta Crystallogr. **2004**, A60, 604-610.

[241] A.L.Spek
PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool
Utrecht University, Utrecht, The Netherlands **2005**
A.L.Spek, J.Appl.Cryst. **2003**, 36, 7-13.

[242] STOE WinX^{POW}, Version 1.08 (16-Nov-2000), STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.

[243] Endeavour, Version 1.2c, Crystal Impact GbR.

[244] Diamond, Version 3.0a, Crytal Impact GbR.

[245] L. W. Finger, M. Kroeker, B. H. Toby
DRAWxtl, an open-source computer program to produce crystal-structure drawings.
J. Applied Crystallography, **2007** V40, 188-192.
http://home.att.net/ larry.finger/drawxtl/

[246] Tecplot, Version 10.0-6-012, Tecplot Inc.

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Ergebnisse bereits veröffentlicht

Publikationen

[247] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert
Phosphorus nanorods - two novel allotropic modifications of a long known element
Angew. Chem., **2004**, 4324-4327.
Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, 43, 4228-4231.

[248] M. F. Bräu, A. Pfitzner
Neue Modifikationen des Phosphors.
Chemie in unserer Zeit **2005**, 39, 6-7.

[249] M. F. Bräu, A. Pfitzner
[Cu(CN)en$_2$]I-copper amine propellers.
Z. Naturforsch. **2006**, B61(7), 775-778.

[250] M. F. Bräu, A. Pfitzner
HgI_2 As_4S_4: Ein Addukt aus HgI_2-Molekülen und unverzerrten As_4S_4-Käfigen.
Angew. Chem. **2006**, 118, 4576- 4578;
HgI_2 As_4S_4: An Adduct from HgI_2 Molecules and undistorted As_4S_4 cages.
Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 4464-4467.

[251] M. F. Bräu, A. Pfitzner
$(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$: An Adduct of linear $HgBr_2$ Molecules and undistorted As_4S_4 cages.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, 633(7), 935-937.

Tagungsbeiträge
Poster

2007 März 05.-09.	DGK Jahrestagung, Bremen M. F. Bräu, A. Pfitzner Eine neue Familie von Hauptgruppenelementverbindungen $M_2\mathrm{As}Q_3X$.
2006 September 20.-22.	13. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Aachen M. F. Bräu, F. Rau, A. Pfitzner Die inkommensurabel modulierten Strukturen von $FeSbS_2Cl$ und $FeSbSe_2Br$ Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 2119.
2006 April 03.-06.	DGK Jahrestagung, Freiburg M. F. Bräu, A. Pfitzner Quecksilberhalogenidaddukte Z. Krist. **2006**, supl. 24, 99.
2005 April 06.-08.	^{7}th young scientists conference on chemistry, Berlin M. F. Bräu, A. Pfitzner Phosphorus nanorods - New modifications of phosphorus
2004 September 13.-15.	12. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Marburg M. F. Bräu, A. Pfitzner, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert Phosphornanostränge - Zwei neue Modifikationen des Phosphors Z. anorg. allg. Chem. **2004**, 630, 1713.
2004 August 18.-19.	NRW Graduate School of Chemistry, Münster M. F. Bräu, A. Pfitzner Phosphorus nanorods-New modifications of phosphorus

Vorträge

2007 March 08.-10.	HemdsÄrmelKOlloquium, Bonn Goldhalogenidaddukte
2006 September 27.-29.	Graduate seminar solid state chemistry, Rothenberge Eine neue Familie von Hauptgruppenelementverbindungen $M_2\mathrm{As}Q_3X$.
2006 March 16.-18.	HemdsÄrmelKOlloquium, Kiel Quecksilberhalogenidaddukte
2004 August 18.-19.	NRW Graduate School of Chemistry, Münster Phosphorus nanorods-New modifications of phosphorus
2004 March 18-19.	Graduate School Phosphorus Chemistry, Kaiserslautern Zwei neue Elementmodifikationen des Phosphors

Anhang A.

Anhang

A.1. Definitionen

Alle Matrizen im vorliegenden Dokument sind in dieser Notation verfasst:

$$\begin{array}{rccc} & a_{alt} & b_{alt} & c_{alt} \\ & \Downarrow & \Downarrow & \Downarrow \\ a_{neu} \Rightarrow & 1 & 0 & 0 \\ b_{neu} \Rightarrow & 0 & 1 & 0 \\ c_{neu} \Rightarrow & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

$$R_{int} = \frac{\sum\limits_{hkl} ||F_O|^2 - |\overline{F_O}|^2|}{\sum\limits_{hkl} |F_O|}$$

$$R_1 = \frac{\sum\limits_{hkl} ||F_O| - |F_C||}{\sum\limits_{hkl} |F_O|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\limits_{hkl} w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum\limits_{hkl} w(F_O^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum\limits_{hkl} w\Delta^2}{m-n}} \qquad , m = \text{ZahlderReflexe}, n = \text{ZahlderParameter}$$

$$U_{eq} = {}^1\!/_3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

A.2. Ergänzende Daten zu Kapitel 2

Tabelle A.1.:
Atomkoordinaten und Fourierkoeffizienten für $FeSbS_2Cl$. Die Fourierkoeffizienten S_{sn}, C_{sn} beziehen sich für $S = \sin$, $C = \cos$ auf die Lagemodulation. $_s$ = Atomkoordinate, auf die sich die Modulation bezieht, $_n$ = Ordnung der Modulationswelle. C_{on} beschreibt die Besetzungsmodulationswelle der Ordnung $_n$.

Atom	O	C_{o1}	x	S_{x1}	y	C_{y1}	z	C_{z1}
Fe	1		0	0.0244(2)	0		0	
Sb	0.5	0.510(1)	0	0.0057(1)	0.7070(1)	0.0035(1)	0.1975(1)	−0.0008(1)
S1	1		0		0.0700(1)		1/4	−0.0040(1)
S2	0.5	−0.28(5)	0	0.0174(2)	0.3675(1)	−0.0039(1)	0.0533(1)	−0.0072(1)
Cl	0.5	−0.28(5)	0	0.0174(2)	0.3675(1)	−0.0039(1)	0.0533(1)	−0.0072(1)

Tabelle A.2.:
Anisotrope Auslenkungsparameter für $FeSbS_2Cl$. Die Aulenkungsparameter U_{12} und U_{13} sind symmetriebedingt gleich null.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe	0.0191(3)	0.0214(3)	0.0202(3)	0	0	−0.0023(2)
Sb	0.0176(2)	0.0227(2)	0.0210(2)	0	0	−0.0029(1)
S1	0.0164(5)	0.0199(4)	0.0173(5)	0	0	0
S2	0.0186(3)	0.0207(3)	0.0238(4)	0	0	0.0025(2)
Cl	0.0186(3)	0.0207(3)	0.0238(4)	0	0	0.0025(2)

Tabelle A.3.:
Atomkoordinaten und Fourierkoeffizienten für $FeSbSe_2Br$. Die Fourierkoeffizienten S_{sn}, C_{sn} beziehen sich für $S = \sin$, $C = \cos$ auf die Lagemodulation. $_s$ = Atomkoordinate, auf die sich die Modulation bezieht, $_n$ = Ordnung der Modulationswelle. C_{on} beschreibt die Besetzungsmodulationswelle der Ordnung $_n$.

Atom	O	C_{o1}	x	S_{x1}	y	C_{y1}	z	C_{z1}
Fe	1		0	0.0269(5)	0		0	
Sb	0.5	0.554(2)	0	0.0061(3)	0.7057(2)	0.0038(3)	0.1948(3)	−0.0004(4)
Se1	1		0		0.0684(1)		1/4	−0.0043(1)
Se2	0.5	−1.8(1)	0	0.0189(2)	0.3670(1)	−0.0028(1)	0.0575(1)	−0.0072(1)
Br	0.5	−1.8(1)	0	0.0189(2)	0.3670(1)	−0.0028(1)	0.0575(1)	−0.0072(1)

Tabelle A.4.:
Anisotrope Auslenkungsparameter für $FeSbSe_2Br$. Die Aulenkungsparameter U_{12} und U_{13} sind symmetriebedingt gleich null.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe	0.0173(8)	0.0231(6)	0.0240(7)	0	0	−0.0024(5)
Sb	0.0160(4)	0.0235(3)	0.0250(4)	0	0	−0.0030(2)
Se1	0.0136(6)	0.0200(4)	0.0196(5)	0	0	0
Se2	0.0156(4)	0.0202(4)	0.0266(4)	0	0	0.0023(2)
Br	0.0156(4)	0.0202(4)	0.0266(4)	0	0	0.0023(2)

Tabelle A.5.:
Kristallographische Daten und Messparameter für $FeSbS_2Br$ und $MnSbSe_2Br$.

Verbindung	$FeSbS_2Br$	$MnSbSe_2Br$
Molmasse	321.63 g /mol	414.52 g /mol
Kristallfarbe	schwarz	schwarz
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)	$Pnma$ (Nr. 62)
a	12.560(2) Å	10.005(2) Å
b	3.8099(5) Å	3.970(1) Å
c	9.497(2) Å	12.877(1) Å
β	91.52(2) °	
Volumen, Z	454.3(1) Å^3, 4	511.5(2) Å^3, 4
Absorptionskoeffizient	18.6 mm^{-1}	29.6 mm^{-1}
Dichte$_{calc}$	4.70 g /cm^3	5.38 g /cm^3
Diffraktometer	STOE IPDS	
Strahlung	MoK$_\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å	
Messtemperatur	293 K	293 K
Θ-Bereich	3.25 – 29.17 °	2.58 – 28.22 °
hkl-Bereich	$-16 \leq h \leq 16$	$-13 \leq h \leq 13$
	$-4 \leq k \leq 4$	$-5 \leq k \leq 5$
	$-12 \leq l \leq 12$	$-17 \leq l \leq 17$
Reflexe, gesammelt, unabhängig	3146, 671	5124, 706
Absorptionskorrektur	numerisch	
$T_{\min}$, $T_{\max}$	0.258, 0.427	
R_{int}, R_σ	0.0374, 0.0338	0.0371, 0.0234
Strukturlösung, Verfeinerung	*SIR*92 [232], *SHELX*97 [237]	
Parameter	34	31
Goof	0.953	0.985
R_1, wR_2 [$I > 3\sigma$]	0.0220, 0.0448	0.0239, 0.0556
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.0325, 0.0465	0.0301, 0.0566
Extinktion	–	0.0011(2)
Restelektronendichte	0.931, −0.791 eÅ^{-3}	1.346, −1.223 eÅ^{-3}

Tabelle A.6.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $FeSbS_2Br$.

Atom	$Wyck$	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	$2b$	0	0	0	0.0015(1)
Fe(2)	$2d$	0	0	1/4	0.0016(1)
Sb	$4i$	0.2943(1)	0	0.6953(1)	0.0016(1)
S(1)	$4i$	0.0694(1)	0	0.2557(2)	0.0013(1)
S(2)	$4i$	0.3634(1)	0	0.4516(2)	0.0013(1)
Br	$4i$	0.3666(1)	0	0.0642(1)	0.0016(1)

Tabelle A.7.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $MnSbSe_2Br$.

Atom	$Wyck$	x	y	z	U_{eq}
Mn	$4c$	0.0075(1)	1/4	0.7660(1)	0.0020(1)
Sb	$4c$	0.3136(1)	1/4	0.0393(1)	0.0019(1)
Se(1)	$4c$	0.2490(1)	1/4	0.6760(1)	0.0016(1)
Se(2)	$4c$	0.0529(1)	1/4	0.3828(1)	0.0016(1)
Br	$4c$	0.4287(1)	1/4	0.3911(1)	0.0021(1)

Tabelle A.8.:
Anisotrope Auslenkungsparameter für $FeSbS_2Br$. Die Aulenkungsparameter U_{23} und U_{12} sind symmetriebedingt gleich null.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe(1)	0.0017(1)	0.0012(1)	0.0016(1)	0	0.0001(1)	0
Fe(2)	0.0018(1)	0.0014(1)	0.0016(1)	0	0.0001(1)	0
Sb	0.0019(1)	0.0012(1)	0.0016(1)	0	0.0002(1)	0
S1	0.0016(1)	0.0010(1)	0.0013(1)	0	0.0002(1)	0
S2	0.0016(1)	0.0011(1)	0.0013(1)	0	0.0002(1)	0
Br	0.0017(1)	0.0012(1)	0.0020(1)	0	0.0002(1)	0

Tabelle A.9.:
Anisotrope Auslenkungsparameter für $MnSbSe_2Br$. Die Aulenkungsparameter U_{23} und U_{12} sind symmetriebedingt gleich null.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn	0.0020(1)	0.0021(1)	0.0021(1)	0	0.0002(1)	0
Sb	0.0020(1)	0.0018(1)	0.0021(1)	0	0.0003(1)	0
Se1	0.0015(1)	0.0016(1)	0.0018(1)	0	0.0001(1)	0
Se2	0.0016(1)	0.0016(1)	0.0016(1)	0	0.0001(1)	0
Br	0.0027(1)	0.0019(1)	0.0019(1)	0	0.0004(1)	0

Tabelle A.10.:
Atomkoordinaten und Fourierkoeffizienten für $LaPt_2O_4$. Die Fourierkoeffizienten S_{sno}, C_{sno} beziehen sich für S = sin, C = cos auf die Lagemodulation. $_s$ = Atomkoordinate, auf die sich die Modulation bezieht, $_n$ = Ordnung der ersten Modulationswelle, $_o$ = Ordnung der zweiten Modulationswelle.

Atom		x	y	z	U_{eq}
La		0	1/4	1/8	0.0249(3)
	S_{s10}	−0.0179(2)	0.0045(1)	0	
	C_{s10}	0	0	−0.00091(8)	
	S_{s01}	0.0045(1)	0.0179(1)	0	
	C_{s01}	0	0	0.00091(8)	
Pt		1/2	1/2	0	0.0247(2)
	S_{s10}	−0.0130(1)	0.0181(2)	−0.00174(6)	
	C_{s10}	0	0	0	
	S_{s01}	0.00833(9)	0.0106(1)	0.00006(5)	
	C_{s01}	0	0	0	
O		0.204(1)	0.604(1)	0.0723(7)	0.023(2)
	S_{s10}	−0.013(1)	0.009(1)	−0.0004(7)	
	C_{s10}	−0.0018(9)	0.008(1)	−0.0014(6)	
	S_{s01}	0.0089(9)	0.015(1)	0.0018(7)	
	C_{s01}	0.0031(9)	−0.001(1)	−0.0004(7)	

Tabelle A.11.:
Atomkoordinaten und Fourierkoeffizienten für $NdPt_2O_4$. Die Fourierkoeffizienten S_{sno}, C_{sno} beziehen sich für S = sin, C = cos auf die Lagemodulation. $_s$ = Atomkoordinate, auf die sich die Modulation bezieht, $_n$ = Ordnung der ersten Modulationswelle, $_o$ = Ordnung der zweiten Modulationswelle.

Atom		x	y	z	U_{eq}
Nd		0	1/4	1/8	0.0198(2)
	S_{s10}	−0.0137(1)	0.00319(9)	0	
	S_{s10}	0	0	−0.00052(6)	
	S_{s01}	0.00319(9)	0.0137(1)	0	
	C_{s01}	0	0	0.00052(6)	
Pt		1/2	1/2	0	0.0182(2)
	S_{s10}	−0.0096(1)	0.0138(1)	−0.00138(5)	
	C_{s10}	0	0	0	
	S_{s01}	0.00618(8)	0.00745(9)	0.00015(4)	
	C_{s01}	0	0	0	
O		0.1982(7)	0.5953(7)	0.0761(4)	0.012(1)
	S_{s10}	−0.0088(8)	0.0063(7)	−0.0005(5)	
	C_{s10}	−0.0017(7)	0.0062(7)	−0.0012(4)	
	S_{s01}	0.0061(7)	0.0107(7)	0.0009(5)	
	C_{s01}	0.0025(7)	−0.0020(7)	−0.0006(4)	

Tabelle A.12.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $LaPt_2O_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La	0.0261(3)	0.0261(3)	0.0226(6)	0	0	0
Pt	0.0234(3)	0.0257(3)	0.0250(4)	−0.0008(2)	−0.0004(2)	−0.0009(2)
O	0.019(2)	0.029(3)	0.022(3)	0.002(2)	0.001(2)	−0.007(3)

Tabelle A.13.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $NdPt_2O_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd	0.0199(3)	0.0199(3)	0.0196(5)	0	0	0
Pt	0.0178(3)	0.0192(3)	0.0175(3)	−0.0006(1)	−0.0002(2)	−0.0007(1)
O	0.013(2)	0.015(2)	0.007(2)	0.001(2)	−0.001(2)	−0.004(2)

Tabelle A.14.:
Atomkoordinaten und Fourierkoeffizienten für $KLa(WO_4)_2$. Die Fourierkoeffizienten S_{sn}, C_{sn} beziehen sich für $S = \sin$, $C = \cos$ auf die Lagemodulation. $_s$ = Atomkoordinate, auf die sich die Modulation bezieht, $_n$ = Ordnung der Modulationswelle.

Atom	sof		x	y	z	U_{eq}
La	0.4281		1/2	0.6255(1)	1/4	0.0164(9)
		S_{s1}	0	0.0017(1)	0	
		C_{s1}	−0.0028(2)	0	−0.0127(3)	
K	0.5719		1/2	0.6255(1)	1/4	0.0164(9)
		S_{s1}	0	0.0017(1)	0	
		C_{s1}	−0.0028(2)	0	−0.0127(3)	
W			0	0.37408(4)	3/4	0.0193(5)
		S_{s1}	0	0.00600(5)	0	
		C_{s1}	−0.0129(1)	0	−0.0136(1)	
O1			0.136(1)	0.2927(6)	1.122(2)	0.028(4)
		S_{s1}	−0.011(1)	−0.0020(6)	−0.006(2)	
		C_{s1}	0.004(1)	0.0136(7)	0.012(2)	
O2			0.233(1)	0.4560(6)	0.847(2)	0.028(4)
		S_{s1}	−0.007(1)	0.0102(7)	0.001(2)	
		C_{s1}	−0.031(2)	0.0029(7)	−0.033(2)	

Tabelle A.15.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $KLa(WO_4)_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La	0.0197(7)	0.0151(7)	0.0177(7)	0	0.0144(6)	0
K	0.0197(7)	0.0151(7)	0.0177(7)	0	0.0144(6)	0
W	0.0218(4)	0.0216(4)	0.0183(4)	0	0.0155(3)	0
O1	0.030(3)	0.030(4)	0.025(4)	−0.003(3)	0.020(3)	0.002(3)
O2	0.033(3)	0.031(4)	0.029(4)	−0.005(3)	0.024(3)	−0.004(3)

A.3. Ergänzende Daten zu Kapitel 3

Tabelle A.16.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_8P_{12}$.

Atom	*Wyck*	x	y	z	U_{eq}
I(1)	4*e*	0.0630(1)	0.1572(1)	0.4375(1)	0.0027(1)
I(2)	4*e*	0.0638(1)	0.3468(1)	0.2064(1)	0.0026(1)
I(3)	4*e*	0.1609(1)	0.6242(1)	0.3286(1)	0.0028(1)
I(4)	4*e*	0.1849(1)	0.6257(1)	0.0384(1)	0.0030(1)
I(5)	4*e*	0.3256(1)	0.3602(1)	0.4398(1)	0.0029(1)
I(6)	4*e*	0.3534(1)	0.3587(1)	0.1706(1)	0.0028(1)
I(7)	4*e*	0.5717(1)	0.3307(1)	0.4250(1)	0.0027(1)
I(8)	4*e*	0.5757(1)	0.1224(1)	0.1897(1)	0.0028(1)
P(1)	4*e*	0.0546(5)	0.6124(6)	0.5259(5)	0.0028(1)
P(2)	4*e*	0.0899(4)	0.4492(5)	0.4923(4)	0.0021(1)
P(3)	4*e*	0.1220(5)	0.8820(5)	0.1880(5)	0.0023(1)
P(4)	4*e*	0.1284(5)	0.0495(5)	0.2333(5)	0.0024(1)
P(5)	4*e*	0.1818(5)	0.1191(6)	0.1344(5)	0.0028(2)
P(6)	4*e*	0.2685(5)	0.0419(5)	0.3770(4)	0.0024(1)
P(7)	4*e*	0.3190(4)	0.0330(5)	0.1840(4)	0.0021(1)
P(8)	4*e*	0.3657(4)	0.1237(5)	0.3235(5)	0.0022(1)
P(9)	4*e*	0.5086(5)	0.0537(5)	0.4077(5)	0.0027(1)
P(10)	4*e*	0.5230(5)	0.3927(5)	0.0542(5)	0.0026(1)
P(11)	4*e*	0.6830(5)	0.3810(6)	0.1263(5)	0.0023(1)
P(12)	4*e*	0.7224(4)	0.3721(5)	0.2846(4)	0.0021(1)
Cu(1)	4*e*	0.0226(2)	0.1614(3)	0.2469(2)	0.0028(1)
Cu(2)	4*e*	0.1501(2)	0.4315(2)	0.3825(2)	0.0030(1)
Cu(3)	4*e*	0.1774(2)	0.2940(3)	0.1231(3)	0.0032(1)
Cu(4)	4*e*	0.2322(2)	0.4359(3)	0.0044(2)	0.0030(1)
Cu(5)	4*e*	0.4063(2)	0.0308(2)	0.1011(2)	0.0029(1)
Cu(6)	4*e*	0.4447(2)	0.2597(2)	0.0852(3)	0.0031(1)
Cu(7)	4*e*	0.6699(2)	0.2391(2)	0.3436(2)	0.0029(1)
Cu(8)	4*e*	0.7330(2)	0.2613(3)	0.0479(2)	0.0030(1)

Tabelle A.17.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_8P_{12}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0.0035(1)	0.0025(1)	0.0028(1)	−0.0001(1)	0.0020(1)	0.0003(1)
I(2)	0.0032(1)	0.0021(1)	0.0029(1)	−0.0001(1)	0.0019(1)	−0.0001(1)
I(3)	0.0032(1)	0.0021(1)	0.0038(1)	0.0001(1)	0.0022(1)	0.0000(1)
I(4)	0.0037(1)	0.0022(1)	0.0036(1)	−0.0003(1)	0.0022(1)	−0.0002(1)
I(5)	0.0033(1)	0.0026(1)	0.0034(1)	−0.0001(1)	0.0020(1)	0.0003(1)
I(6)	0.0034(1)	0.0023(1)	0.0035(1)	0.0002(1)	0.0024(1)	0.0000(1)
I(7)	0.0035(1)	0.0021(1)	0.0035(1)	0.0002(1)	0.0024(1)	0.0001(1)
I(8)	0.0033(1)	0.0020(1)	0.0035(1)	0.0001(1)	0.0018(1)	0.0000(1)
P(1)	0.0038(3)	0.0018(3)	0.0040(4)	0.0005(3)	0.0028(3)	0.0005(3)
P(2)	0.0020(3)	0.0025(3)	0.0021(3)	−0.0002(3)	0.0012(2)	0.0002(3)
P(3)	0.0035(3)	0.0014(3)	0.0022(3)	0.0000(3)	0.0016(3)	−0.0002(3)
P(4)	0.0032(3)	0.0018(3)	0.0029(3)	−0.0008(3)	0.0021(3)	−0.0001(3)
P(5)	0.0040(4)	0.0020(3)	0.0030(4)	0.0004(3)	0.0021(3)	0.0001(3)
P(6)	0.0030(3)	0.0026(4)	0.0018(3)	−0.0002(3)	0.0014(2)	−0.0006(3)
P(7)	0.0027(3)	0.0018(3)	0.0024(3)	0.0003(3)	0.0018(3)	0.0005(3)
P(8)	0.0022(3)	0.0018(3)	0.0029(3)	−0.0001(3)	0.0015(3)	0.0004(3)
P(9)	0.0035(3)	0.0016(3)	0.0041(4)	−0.0001(3)	0.0027(3)	0.0002(3)
P(10)	0.0030(3)	0.0014(3)	0.0033(3)	−0.0002(3)	0.0013(3)	−0.0004(3)
P(11)	0.0034(3)	0.0019(3)	0.0023(3)	0.0004(3)	0.0019(3)	0.0001(3)
P(12)	0.0028(3)	0.0016(3)	0.0026(3)	−0.0002(3)	0.0017(3)	0.0001(3)
Cu(1)	0.0028(2)	0.0023(2)	0.0042(2)	−0.0002(2)	0.0022(1)	0.0001(1)
Cu(2)	0.0037(2)	0.0019(2)	0.0038(2)	−0.0005(1)	0.0022(1)	−0.0002(1)
Cu(3)	0.0038(2)	0.0021(2)	0.0042(2)	0.0001(1)	0.0024(2)	−0.0001(1)
Cu(4)	0.0032(2)	0.0028(2)	0.0033(2)	0.0002(1)	0.0018(1)	0.0002(1)
Cu(5)	0.0037(2)	0.0024(2)	0.0037(2)	0.0006(2)	0.0026(1)	0.0004(2)
Cu(6)	0.0038(2)	0.0019(2)	0.0046(2)	−0.0001(1)	0.0026(2)	−0.0004(1)
Cu(7)	0.0036(2)	0.0021(2)	0.0037(2)	0.0001(1)	0.0022(1)	0.0000(1)
Cu(8)	0.0038(2)	0.0019(2)	0.0039(2)	0.0001(1)	0.0024(1)	0.0002(1)

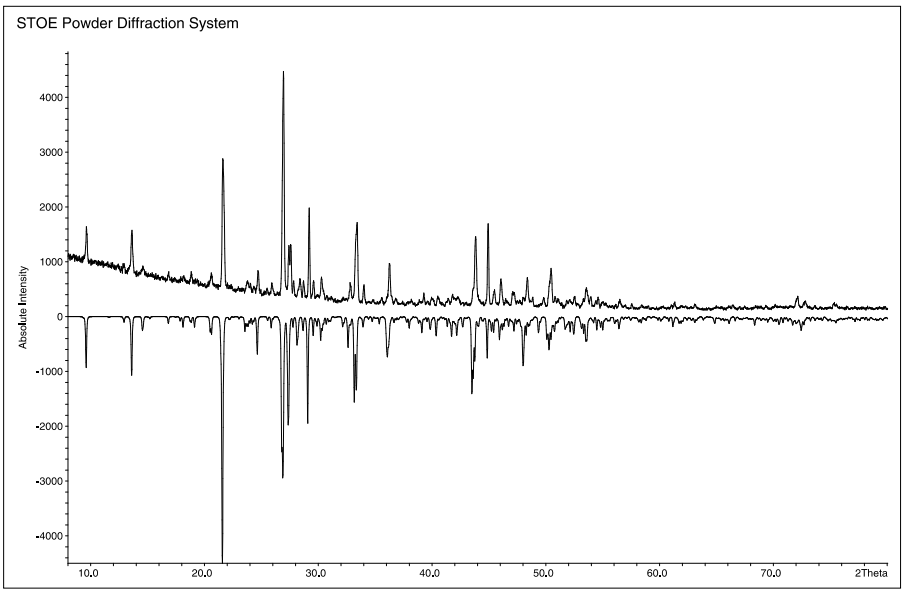


Abbildung A.1.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_8P_{12}$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 3.5 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

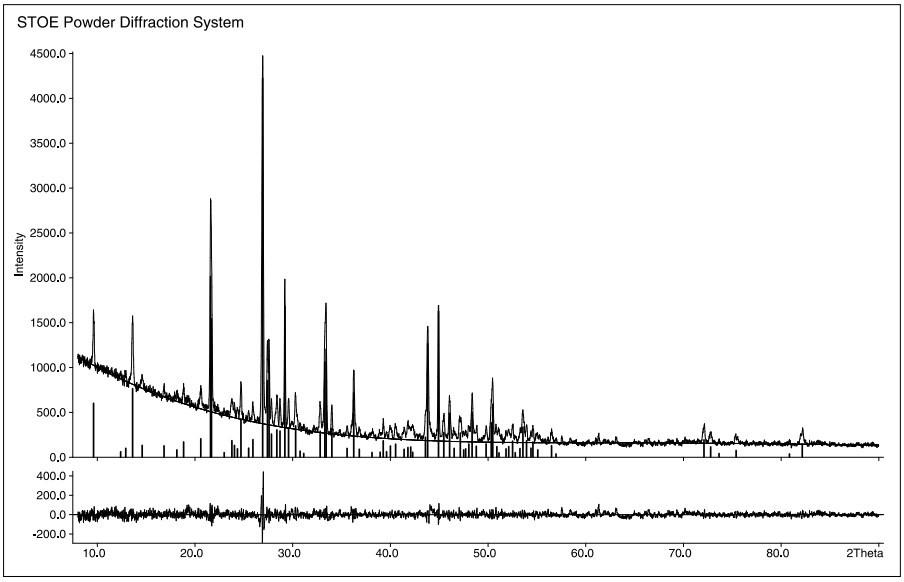


Abbildung A.2.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_8P_{12}$.
Anhand von 81 Reflexen, von denen 36 einzeln und 12 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/c$ zu $a = 15.359(4)$ Å, $b = 13.038(4)$ Å, $c = 15.257(4)$ Å, $\beta = 116.30(1)^\circ$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 10.4).

Tabelle A.18.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_3P_{12}$.

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
I(1)	2*a*	0.3826(1)	0.3754(1)	0.3378(1)	0.0024(1)
I(2)	2*a*	0.4019(1)	0.0259(1)	0.3577(1)	0.0028(1)
I(3)	2*a*	0.4091(1)	0.3726(1)	0.8368(1)	0.0023(1)
I(4)	2*a*	0.4980(1)	0.1930(1)	0.1333(1)	0.0020(1)
I(5)	2*a*	0.5110(1)	0.1790(1)	0.6301(1)	0.0021(1)
I(6)	2*a*	0.5977(1)	0.5038(1)	0.1354(1)	0.0021(1)
Cu(1)	2*a*	0.3016(1)	0.2759(1)	0.6599(1)	0.0026(1)
Cu(2)	2*a*	0.4111(1)	−0.0005(1)	0.5636(1)	0.0030(1)
Cu(3)	2*a*	0.4930(1)	0.2072(1)	0.4169(1)	0.0036(1)
Cu(4)	2*a*	0.6926(1)	0.0506(1)	0.2071(1)	0.0024(1)
Cu(5)	2*a*	0.6975(1)	0.3286(1)	0.1363(1)	0.0023(1)
Cu(6)	2*a*	0.7057(1)	0.6025(1)	0.0162(1)	0.0026(1)
P(1)	2*a*	0.1810(2)	0.5180(1)	0.4661(2)	0.0018(1)
P(2)	2*a*	0.0464(2)	0.0342(1)	0.6553(2)	0.0018(1)
P(3)	2*a*	0.0924(2)	0.1806(1)	0.6080(2)	0.0017(1)
P(4)	2*a*	0.0670(2)	0.1444(1)	0.4347(2)	0.0018(1)
P(5)	2*a*	0.1682(2)	0.5969(1)	0.6158(2)	0.0017(1)
P(6)	2*a*	0.7330(2)	0.2259(1)	0.4309(2)	0.0016(1)
P(7)	2*a*	0.1137(2)	0.7584(1)	0.3973(2)	0.0017(1)
P(8)	2*a*	0.0293(2)	0.9060(1)	0.4197(2)	0.0018(1)
P(9)	2*a*	0.1545(2)	0.3700(1)	0.5206(2)	0.0018(1)
P(10)	2*a*	0.0472(2)	0.2925(1)	0.3603(2)	0.0018(1)
P(11)	2*a*	0.8081(2)	0.3219(1)	0.3254(2)	0.0016(1)
P(12)	2*a*	0.8073(2)	0.4536(1)	0.4216(2)	0.0016(1)
P(13)	2*a*	0.1842(2)	0.8605(1)	0.1276(2)	0.0018(1)
P(14)	2*a*	0.0441(2)	0.3438(1)	0.8664(2)	0.0018(1)
P(15)	2*a*	0.1951(2)	0.4214(1)	0.0154(2)	0.0018(1)
P(16)	2*a*	0.8088(2)	0.0554(1)	0.0779(2)	0.0018(1)
P(17)	2*a*	0.0471(2)	0.0863(1)	0.1629(2)	0.0019(1)
P(18)	2*a*	0.1530(2)	0.0074(1)	0.0556(2)	0.0018(1)
P(19)	2*a*	0.0318(2)	0.4701(1)	0.0932(2)	0.0019(1)
P(20)	2*a*	0.1165(2)	0.6169(1)	0.1590(2)	0.0018(1)
P(21)	2*a*	0.2743(2)	0.6499(1)	0.0666(2)	0.0017(1)
P(22)	2*a*	0.8282(2)	0.2784(1)	0.0272(2)	0.0017(1)
P(23)	2*a*	0.0650(2)	0.2338(1)	0.0966(2)	0.0018(1)
P(24)	2*a*	0.0887(2)	0.1965(1)	0.9365(2)	0.0018(1)

Tabelle A.19.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_3P_{12}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0.0022(1)	0.0022(1)	0.0027(1)	−0.0003(1)	0.0008(1)	−0.0002(1)
I(2)	0.0029(1)	0.0035(1)	0.0020(1)	−0.0005(1)	0.0007(1)	−0.0004(1)
I(3)	0.0026(1)	0.0020(1)	0.0020(1)	−0.0003(1)	0.0005(1)	0.0003(1)
I(4)	0.0018(1)	0.0018(1)	0.0021(1)	−0.0001(1)	0.0003(1)	−0.0002(1)
I(5)	0.0021(1)	0.0022(1)	0.0022(1)	−0.0001(1)	0.0008(1)	0.0000(1)
I(6)	0.0023(1)	0.0019(1)	0.0022(1)	0.0006(1)	0.0009(1)	0.0004(1)
Cu(1)	0.0022(1)	0.0026(1)	0.0026(1)	−0.0003(1)	0.0000(1)	0.0003(1)
Cu(2)	0.0026(1)	0.0029(1)	0.0034(1)	0.0003(1)	0.0011(1)	−0.0001(1)
Cu(3)	0.0028(1)	0.0033(1)	0.0048(1)	0.0002(1)	0.0014(1)	0.0000(1)
Cu(4)	0.0026(1)	0.0024(1)	0.0023(1)	−0.0001(1)	0.0008(1)	−0.0002(1)
Cu(5)	0.0026(1)	0.0022(1)	0.0023(1)	−0.0001(1)	0.0009(1)	0.0003(1)
Cu(6)	0.0020(1)	0.0025(1)	0.0033(1)	0.0006(1)	0.0010(1)	0.0002(1)
P(1)	0.0018(1)	0.0014(1)	0.0020(1)	−0.0003(1)	0.0006(1)	−0.0001(1)
P(2)	0.0021(1)	0.0015(1)	0.0017(1)	0.0001(1)	0.0006(1)	0.0000(1)
P(3)	0.0016(1)	0.0014(1)	0.0019(1)	0.0001(1)	0.0002(1)	0.0000(1)
P(4)	0.0018(1)	0.0016(1)	0.0020(1)	0.0001(1)	0.0006(1)	0.0002(1)
P(5)	0.0019(1)	0.0013(1)	0.0017(1)	0.0001(1)	0.0004(1)	0.0003(1)
P(6)	0.0016(1)	0.0013(1)	0.0019(1)	0.0001(1)	0.0004(1)	0.0000(1)
P(7)	0.0019(1)	0.0016(1)	0.0017(1)	−0.0001(1)	0.0006(1)	0.0001(1)
P(8)	0.0021(1)	0.0012(1)	0.0019(1)	0.0000(1)	0.0005(1)	0.0001(1)
P(9)	0.0017(1)	0.0012(1)	0.0023(1)	0.0001(1)	0.0004(1)	−0.0001(1)
P(10)	0.0019(1)	0.0017(1)	0.0019(1)	0.0000(1)	0.0007(1)	−0.0001(1)
P(11)	0.0018(1)	0.0015(1)	0.0016(1)	0.0000(1)	0.0004(1)	−0.0001(1)
P(12)	0.0016(1)	0.0014(1)	0.0017(1)	0.0000(1)	0.0005(1)	−0.0001(1)
P(13)	0.0016(1)	0.0015(1)	0.0020(1)	−0.0002(1)	0.0004(1)	0.0000(1)
P(14)	0.0020(1)	0.0016(1)	0.0018(1)	0.0000(1)	0.0006(1)	−0.0001(1)
P(15)	0.0017(1)	0.0016(1)	0.0019(1)	0.0000(1)	0.0005(1)	0.0000(1)
P(16)	0.0020(1)	0.0013(1)	0.0022(1)	0.0002(1)	0.0007(1)	0.0000(1)
P(17)	0.0023(1)	0.0017(1)	0.0018(1)	0.0001(1)	0.0008(1)	0.0000(1)
P(18)	0.0018(1)	0.0013(1)	0.0024(1)	0.0001(1)	0.0009(1)	0.0000(1)
P(19)	0.0022(1)	0.0013(1)	0.0022(1)	0.0000(1)	0.0009(1)	−0.0001(1)
P(20)	0.0019(1)	0.0016(1)	0.0016(1)	0.0000(1)	0.0004(1)	0.0001(1)
P(21)	0.0017(1)	0.0014(1)	0.0019(1)	−0.0002(1)	0.0005(1)	0.0002(1)
P(22)	0.0021(1)	0.0013(1)	0.0020(1)	0.0000(1)	0.0009(1)	0.0001(1)
P(23)	0.0018(1)	0.0016(1)	0.0020(1)	0.0000(1)	0.0005(1)	−0.0001(1)
P(24)	0.0017(1)	0.0014(1)	0.0022(1)	0.0000(1)	0.0007(1)	0.0001(1)

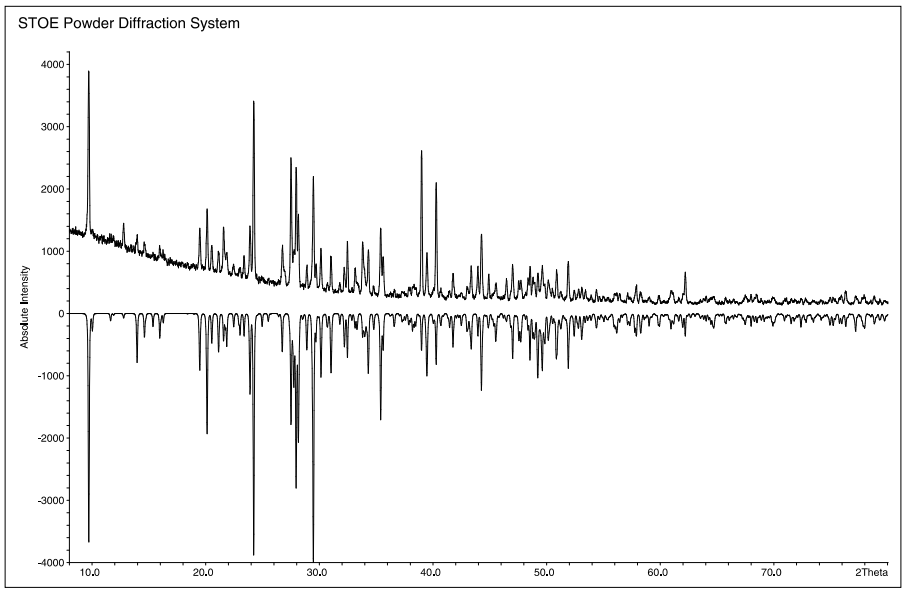


Abbildung A.3.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_3P_{12}$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 3.7 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

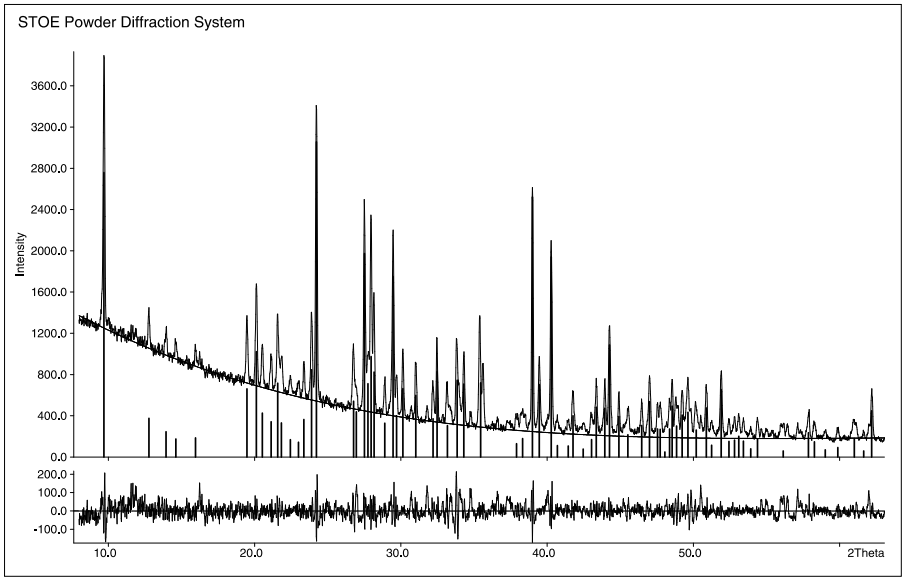


Abbildung A.4.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_3P_{12}$.
Anhand von 76 Reflexen, von denen 35 einzeln und 5 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1$ zu $a = 9.645(2)$ Å, $b = 13.848(2)$ Å, $c = 12.846(2)$ Å, $\beta = 109.35(2)^\circ$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 29.8).

Tabelle A.20.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}S$.

Atom	*Wyck*	sof	x	y	z	U_{eq}
I(1)	2*a*		0.0117(1)	0.4342(1)	0.1465(1)	0.0022(1)
I(2)	2*a*		0.0162(1)	0.0391(1)	0.6233(1)	0.0029(1)
I(3)	2*a*		0.0290(1)	0.0313(1)	0.1312(1)	0.0026(1)
I(4)	2*a*		0.0380(1)	0.7394(1)	0.3799(1)	0.0025(1)
I(5)	2*a*		0.0915(1)	0.4265(1)	0.6598(1)	0.0025(1)
I(6)	2*a*		0.1869(1)	0.6254(1)	0.1775(1)	0.0028(1)
I(7)	2*a*		0.1965(1)	0.8432(1)	0.1631(1)	0.0027(1)
I(8)	2*a*		0.8262(1)	0.1242(1)	0.3286(1)	0.0027(1)
I(9)	2*a*		0.8587(1)	0.3411(1)	0.3432(1)	0.0031(1)
I(10)	2*a*		0.9344(1)	0.2299(1)	0.1124(1)	0.0023(1)
P(1)	2*a*		0.6555(2)	0.4075(1)	0.5621(2)	0.0020(1)
P(2)	2*a*		0.4694(2)	0.3603(1)	0.5982(2)	0.0019(1)
P(3)	2*a*		0.2818(2)	0.3820(1)	0.4494(2)	0.0017(1)
P(4)	2*a*		0.3720(2)	0.4653(1)	0.3821(2)	0.0019(1)
P(5)	2*a*		0.6072(2)	0.0168(1)	0.4620(2)	0.0020(1)
P(6)	2*a*		0.3762(3)	0.0000(1)	0.3628(2)	0.0022(1)
P(7)	2*a*		0.2496(2)	0.0657(1)	0.4316(2)	0.0017(1)
P(8)	2*a*		0.4176(3)	0.1037(1)	0.5799(2)	0.0021(1)
P(9)	2*a*		0.5948(2)	0.1177(1)	0.5143(2)	0.0020(1)
P(10)	2*a*		0.4885(2)	0.1630(1)	0.3536(2)	0.0019(1)
P(11)	2*a*		0.2526(2)	0.1485(1)	0.3267(2)	0.0018(1)
P(12)	2*a*		0.1851(2)	0.2231(1)	0.4190(2)	0.0018(1)
P(13)	2*a*		0.3439(3)	0.2086(1)	0.5840(2)	0.0020(1)
P(14)	2*a*		0.5397(2)	0.2599(1)	0.5755(2)	0.0020(1)
P(15)	2*a*		0.5117(2)	0.2678(1)	0.4057(2)	0.0019(1)
P(16)	2*a*		0.2792(2)	0.2992(1)	0.3439(2)	0.0018(1)
P(17)	2*a*		0.3416(2)	0.0048(1)	0.0100(2)	0.0020(1)
P(18)	2*a*		0.6073(2)	0.4507(1)	0.1198(2)	0.0020(1)
P(19)	2*a*		0.3710(2)	0.4746(1)	0.0807(2)	0.0019(1)
P(20)	2*a*		0.6480(2)	0.0667(1)	0.0123(2)	0.0021(1)
P(21)	2*a*		0.5326(2)	0.6137(1)	0.1237(2)	0.0020(1)
P(22)	2*a*		0.7333(2)	0.5953(1)	0.0848(2)	0.0019(1)
P(23)	2*a*		0.2847(2)	0.1692(1)	0.0425(2)	0.0018(1)
P(24)	2*a*		0.5179(2)	0.1994(1)	0.0987(2)	0.0019(1)
P(25)	2*a*		0.4695(2)	0.7141(1)	0.0631(2)	0.0019(1)
P(26)	2*a*		0.3352(2)	0.2696(1)	0.8418(2)	0.0019(1)
P(27)	2*a*		0.1805(2)	0.2497(1)	0.9315(2)	0.0020(1)
P(28)	2*a*		0.2577(2)	0.3217(1)	0.0593(2)	0.0019(1)
P(29)	2*a*		0.4928(2)	0.3024(1)	0.1441(2)	0.0019(1)
P(30)	2*a*		0.6039(2)	0.3531(1)	0.0456(2)	0.0021(1)
P(31)	2*a*		0.5764(3)	0.8709(1)	0.1060(2)	0.0020(1)
P(32)	2*a*		0.2490(2)	0.4053(1)	0.9531(2)	0.0018(1)

Tabelle A.20.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}S$.

Atom	$Wyck$	sof	x	y	z	U_{eq}
S(1)	$2a$		0.5849(3)	0.4354(1)	0.3971(2)	0.0025(1)
S(2)	$2a$		0.5437(3)	0.0344(1)	0.1202(2)	0.0025(1)
Cu(1)	$2a$		0.0254(1)	0.0408(1)	0.4293(1)	0.0032(1)
Cu(2)	$2a$		0.0421(1)	0.7277(1)	0.5798(1)	0.0031(1)
Cu(3)	$2a$		0.0667(1)	0.4179(1)	0.4577(1)	0.0035(1)
Cu(4)	$2a$		0.1336(1)	0.3199(1)	0.1737(1)	0.0024(1)
Cu(5)	$2a$		0.1468(1)	0.1448(1)	0.1452(1)	0.0023(1)
Cu(6)	$2a$		0.1704(1)	0.9521(1)	0.0555(1)	0.0031(1)
Cu(7)	$2a$		0.2532(2)	0.7342(1)	0.0829(1)	0.0045(1)
Cu(8)	$2a$		0.2596(1)	0.4973(1)	0.2059(1)	0.0026(1)
Cu(9)	$2a$	0.762(5)	0.1360(2)	0.8554(1)	0.3516(2)	0.0031(1)
Cu(10)	$2a$	0.792(5)	0.1760(2)	0.6334(1)	0.3704(1)	0.0026(1)
Cu(11)	$2a$	0.448(5)	0.5923(2)	0.3398(1)	0.3134(2)	0.0012(1)

Tabelle A.21.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}S$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0.0020(1)	0.0020(1)	0.0026(1)	0.0000(1)	0.0006(1)	0.0001(1)
I(2)	0.0037(1)	0.0024(1)	0.0027(1)	0.0001(1)	0.0013(1)	0.0002(1)
I(3)	0.0025(1)	0.0020(1)	0.0036(1)	−0.0005(1)	0.0013(1)	−0.0004(1)
I(4)	0.0028(1)	0.0019(1)	0.0030(1)	0.0001(1)	0.0014(1)	0.0001(1)
I(5)	0.0027(1)	0.0024(1)	0.0026(1)	0.0000(1)	0.0009(1)	−0.0001(1)
I(6)	0.0039(1)	0.0019(1)	0.0031(1)	0.0003(1)	0.0020(1)	0.0004(1)
I(7)	0.0038(1)	0.0021(1)	0.0025(1)	0.0000(1)	0.0015(1)	0.0002(1)
I(8)	0.0025(1)	0.0022(1)	0.0031(1)	0.0002(1)	0.0006(1)	0.0001(1)
I(9)	0.0028(1)	0.0024(1)	0.0034(1)	0.0005(1)	0.0001(1)	−0.0004(1)
I(10)	0.0020(1)	0.0020(1)	0.0027(1)	0.0000(1)	0.0006(1)	0.0000(1)
P(1)	0.0015(1)	0.0015(1)	0.0026(1)	0.0001(1)	0.0003(1)	−0.0001(1)
P(2)	0.0020(1)	0.0014(1)	0.0020(1)	−0.0002(1)	0.0005(1)	−0.0001(1)
P(3)	0.0016(1)	0.0013(1)	0.0022(1)	−0.0001(1)	0.0005(1)	0.0001(1)
P(4)	0.0018(1)	0.0015(1)	0.0020(1)	−0.0001(1)	0.0003(1)	−0.0002(1)
P(5)	0.0018(1)	0.0016(1)	0.0026(1)	0.0002(1)	0.0009(1)	0.0000(1)
P(6)	0.0021(1)	0.0020(1)	0.0023(1)	0.0000(1)	0.0005(1)	0.0002(1)
P(7)	0.0017(1)	0.0013(1)	0.0021(1)	0.0001(1)	0.0007(1)	−0.0001(1)
P(8)	0.0025(1)	0.0015(1)	0.0021(1)	0.0002(1)	0.0006(1)	0.0002(1)
P(9)	0.0019(1)	0.0015(1)	0.0023(1)	0.0001(1)	0.0003(1)	0.0001(1)
P(10)	0.0020(1)	0.0018(1)	0.0021(1)	−0.0001(1)	0.0009(1)	0.0002(1)
P(11)	0.0017(1)	0.0015(1)	0.0020(1)	0.0001(1)	0.0005(1)	0.0002(1)
P(12)	0.0019(1)	0.0014(1)	0.0022(1)	−0.0001(1)	0.0009(1)	0.0001(1)
P(13)	0.0024(1)	0.0018(1)	0.0020(1)	0.0000(1)	0.0010(1)	0.0000(1)
P(14)	0.0021(1)	0.0016(1)	0.0020(1)	0.0000(1)	0.0002(1)	0.0000(1)
P(15)	0.0020(1)	0.0015(1)	0.0024(1)	0.0002(1)	0.0010(1)	0.0002(1)

Tabelle A.21.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}S$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P(16)	0.0020(1)	0.0015(1)	0.0020(1)	−0.0001(1)	0.0006(1)	0.0000(1)
P(17)	0.0021(1)	0.0016(1)	0.0025(1)	−0.0001(1)	0.0010(1)	−0.0002(1)
P(18)	0.0019(1)	0.0016(1)	0.0024(1)	0.0000(1)	0.0008(1)	−0.0001(1)
P(19)	0.0021(1)	0.0014(1)	0.0024(1)	−0.0003(1)	0.0010(1)	−0.0001(1)
P(20)	0.0017(1)	0.0016(1)	0.0029(1)	0.0000(1)	0.0007(1)	0.0000(1)
P(21)	0.0021(1)	0.0018(1)	0.0024(1)	0.0002(1)	0.0012(1)	−0.0001(1)
P(22)	0.0018(1)	0.0016(1)	0.0023(1)	0.0002(1)	0.0007(1)	−0.0001(1)
P(23)	0.0019(1)	0.0016(1)	0.0020(1)	−0.0001(1)	0.0009(1)	−0.0001(1)
P(24)	0.0021(1)	0.0013(1)	0.0023(1)	0.0000(1)	0.0007(1)	−0.0001(1)
P(25)	0.0019(1)	0.0017(1)	0.0024(1)	0.0000(1)	0.0011(1)	−0.0002(1)
P(26)	0.0024(1)	0.0017(1)	0.0017(1)	0.0000(1)	0.0006(1)	0.0002(1)
P(27)	0.0019(1)	0.0015(1)	0.0028(1)	−0.0002(1)	0.0009(1)	0.0000(1)
P(28)	0.0018(1)	0.0017(1)	0.0023(1)	0.0001(1)	0.0009(1)	0.0000(1)
P(29)	0.0020(1)	0.0016(1)	0.0020(1)	−0.0002(1)	0.0006(1)	0.0000(1)
P(30)	0.0019(1)	0.0019(1)	0.0027(1)	−0.0001(1)	0.0009(1)	0.0000(1)
P(31)	0.0023(1)	0.0016(1)	0.0024(1)	0.0000(1)	0.0011(1)	0.0000(1)
P(32)	0.0019(1)	0.0014(1)	0.0022(1)	0.0000(1)	0.0007(1)	0.0000(1)
S(1)	0.0028(1)	0.0021(1)	0.0027(1)	−0.0001(1)	0.0008(1)	0.0005(1)
S(2)	0.0027(1)	0.0023(1)	0.0025(1)	−0.0002(1)	0.0009(1)	−0.0002(1)
Cu(1)	0.0025(1)	0.0033(1)	0.0037(1)	0.0002(1)	0.0012(1)	0.0000(1)
Cu(2)	0.0025(1)	0.0027(1)	0.0042(1)	0.0001(1)	0.0013(1)	0.0000(1)
Cu(3)	0.0027(1)	0.0041(1)	0.0037(1)	−0.0003(1)	0.0011(1)	0.0002(1)
Cu(4)	0.0023(1)	0.0026(1)	0.0023(1)	0.0000(1)	0.0009(1)	0.0000(1)
Cu(5)	0.0025(1)	0.0023(1)	0.0023(1)	0.0000(1)	0.0010(1)	−0.0002(1)
Cu(6)	0.0032(1)	0.0026(1)	0.0041(1)	0.0002(1)	0.0020(1)	−0.0002(1)
Cu(7)	0.0038(1)	0.0049(1)	0.0049(1)	−0.0008(1)	0.0015(1)	0.0005(1)
Cu(8)	0.0026(1)	0.0026(1)	0.0028(1)	0.0002(1)	0.0010(1)	0.0001(1)
Cu(9)	0.0017(1)	0.0019(1)	0.0052(1)	−0.0002(1)	0.0004(1)	−0.0006(1)
Cu(10)	0.0023(1)	0.0027(1)	0.0026(1)	0.0001(1)	0.0004(1)	0.0009(1)
Cu(11)	0.0013(1)	0.0011(1)	0.0014(1)	−0.0004(1)	0.0006(1)	−0.0003(1)

Tabelle A.22.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}Se$.

Atom	*Wyck*	sof	x	y	z	U_{eq}
I(1)	4*e*		0.1465(1)	0.5563(1)	0.0436(1)	0.0034(1)
I(2)	4*e*		0.1634(1)	0.1434(1)	0.0773(1)	0.0036(1)
I(3)	4*e*		0.3918(1)	0.2476(1)	0.0326(1)	0.0029(1)
I(4)	4*e*		0.6849(1)	0.1428(1)	0.0996(1)	0.0035(1)
I(5)	4*e*		0.1168(1)	0.7574(1)	0.4807(1)	0.0032(1)
I(6)	4*e*		0.3667(1)	0.0501(1)	0.4941(1)	0.0028(1)
I(7)	4*e*		0.1638(1)	0.3607(1)	0.0791(1)	0.0037(1)
I(8)	4*e*		0.6700(1)	0.3572(1)	0.0936(1)	0.0034(1)

Tabelle A.22.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}Se$.

Atom	*Wyck*	sof	x	y	z	U_{eq}
I(9)	4*e*		0.3631(1)	0.4523(1)	0.4844(1)	0.0041(1)
I(10)	4*e*		0.1355(2)	0.5580(1)	0.5197(2)	0.0080(1)
Cu(1)	4*e*	1	0.3215(2)	0.3376(1)	0.4277(2)	0.0032(1)
Cu(2)	4*e*	1	0.0600(3)	0.0556(2)	0.4817(2)	0.0040(1)
Cu(3)	4*e*	1	0.3502(2)	0.1627(1)	0.4308(1)	0.0031(1)
Cu(4)	4*e*	1	0.0823(2)	0.2521(2)	0.0201(1)	0.0036(1)
Cu(5)	4*e*	0.82(1)	0.5671(3)	0.4655(2)	0.0820(2)	0.0035(1)
Cu(6)	4*e*	0.58(1)	0.5921(4)	0.2473(3)	0.0281(2)	0.0038(2)
Cu(7)	4*e*	0.43(1)	0.2211(7)	0.5329(4)	0.4218(4)	0.0048(3)
Cu(8)	4*e*	0.79(1)	0.8534(4)	0.3725(2)	0.0689(2)	0.0043(2)
Cu(9)	4*e*	0.51(1)	0.1299(5)	0.6501(3)	0.4146(3)	0.0043(3)
Cu(10)	4*e*	0.66(1)	0.0483(5)	0.4261(3)	0.4733(3)	0.0060(2)
Cu(11)	4*e*	0.40(1)	0.1331(6)	0.7017(4)	0.3703(4)	0.0036(3)
Cu(12)	4*e*	0.27(1)	0.2961(8)	0.5120(5)	0.3692(5)	0.0029(4)
Cu(13)	4*e*	0.21(1)	0.262(1)	0.1426(6)	0.2068(7)	0.0028(5)
Cu(14)	4*e*	0.31(1)	0.581(1)	0.2498(7)	0.1284(6)	0.0069(6)
Cu(15)	4*e*	0.22(1)	0.191(1)	0.3581(6)	0.2072(7)	0.0039(6)
Cu(16)	4*e*	0.20(1)	0.682(2)	0.4869(9)	0.126(1)	0.0058(8)
Cu(17)	4*e*	0.22(1)	0.072(1)	0.0346(6)	0.0864(9)	0.0047(6)
Cu(18)	4*e*	0.15(1)	0.321(1)	0.5657(7)	0.5167(9)	0.0024(6)
Cu(19)	4*e*	0.20(1)	0.056(2)	0.8761(7)	0.4317(8)	0.0051(9)
Se(1)	4*e*		0.3584(2)	0.0477(1)	0.2199(2)	0.0047(1)
Se(2)	4*e*		0.1118(2)	0.4517(1)	0.2200(2)	0.0048(1)
P(1)	4*e*		0.4674(6)	0.0163(3)	0.3270(3)	0.0032(1)
P(2)	4*e*		0.4007(5)	0.4623(3)	0.1961(3)	0.0034(1)
P(3)	4*e*		0.4272(6)	0.4839(3)	0.3120(4)	0.0037(1)
P(4)	4*e*		0.4832(6)	0.0770(3)	0.1740(3)	0.0040(2)
P(5)	4*e*		0.6141(5)	0.1221(3)	0.2670(3)	0.0030(1)
P(6)	4*e*		0.5679(5)	0.1045(3)	0.3651(3)	0.0029(1)
P(7)	4*e*		0.4495(5)	0.1811(3)	0.3573(3)	0.0027(1)
P(8)	4*e*		0.4012(5)	0.2136(3)	0.2421(3)	0.0032(1)
P(9)	4*e*		0.5610(5)	0.2226(3)	0.2343(3)	0.0030(1)
P(10)	4*e*		0.6568(5)	0.2744(3)	0.3339(3)	0.0030(1)
P(11)	4*e*		0.5622(4)	0.2591(2)	0.4089(3)	0.0024(1)
P(12)	4*e*		0.4420(5)	0.3342(3)	0.3700(3)	0.0028(1)
P(13)	4*e*		0.3595(5)	0.3178(3)	0.2521(3)	0.0026(1)
P(14)	4*e*		0.4663(6)	0.3625(3)	0.1994(3)	0.0031(1)
P(15)	4*e*		0.6155(5)	0.3775(3)	0.2912(3)	0.0032(1)
P(16)	4*e*		0.5529(5)	0.4154(3)	0.3753(3)	0.0030(1)
P(17)	4*e*		0.0595(5)	0.9227(2)	0.3262(3)	0.0028(1)
P(18)	4*e*		0.1017(5)	0.8743(3)	0.2367(3)	0.0031(1)
P(19)	4*e*		0.0409(6)	0.3939(3)	0.3609(3)	0.0034(2)

Tabelle A.22.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}Se$.

Atom	*Wyck*	sof	x	y	z	U_{eq}
P(20)	4*e*		0.1061(6)	0.4822(3)	0.3245(4)	0.0054(2)
P(21)	4*e*		0.0510(6)	0.0347(3)	0.1950(3)	0.0037(2)
P(22)	4*e*		0.1387(5)	0.0139(3)	0.3120(3)	0.0026(1)
P(23)	4*e*		0.0690(5)	0.0822(2)	0.3724(3)	0.0024(1)
P(24)	4*e*		0.0770(5)	0.6188(3)	0.2120(3)	0.0028(1)
P(25)	4*e*		0.0092(5)	0.6336(3)	0.2979(3)	0.0027(1)
P(26)	4*e*		0.1488(5)	0.1805(3)	0.2558(3)	0.0030(1)
P(27)	4*e*		0.1739(4)	0.1648(3)	0.3725(3)	0.0024(1)
P(28)	4*e*		0.0803(5)	0.2391(2)	0.4054(2)	0.0023(1)
P(29)	4*e*		0.0814(5)	0.7218(3)	0.1721(3)	0.0029(1)
P(30)	4*e*		0.0744(5)	0.7737(3)	0.2698(3)	0.0028(1)
P(31)	4*e*		0.0944(5)	0.2856(3)	0.2417(3)	0.0025(1)
P(32)	4*e*		0.1523(4)	0.3168(3)	0.3581(3)	0.0024(1)

Tabelle A.23.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}Se$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0.0031(1)	0.0028(1)	0.0041(1)	0.0003(1)	0.0011(1)	−0.0001(1)
I(2)	0.0041(1)	0.0027(1)	0.0037(1)	0.0005(1)	0.0011(1)	−0.0001(1)
I(3)	0.0037(1)	0.0022(1)	0.0028(1)	0.0001(1)	0.0009(1)	−0.0001(1)
I(4)	0.0039(1)	0.0026(1)	0.0045(1)	0.0005(1)	0.0021(1)	0.0004(1)
I(5)	0.0038(1)	0.0025(1)	0.0036(1)	−0.0001(1)	0.0017(1)	0.0000(1)
I(6)	0.0036(1)	0.0021(1)	0.0028(1)	0.0005(1)	0.0012(1)	0.0004(1)
I(7)	0.0043(1)	0.0025(1)	0.0038(1)	0.0003(1)	0.0008(1)	−0.0005(1)
I(8)	0.0034(1)	0.0021(1)	0.0047(1)	−0.0005(1)	0.0014(1)	−0.0001(1)
I(9)	0.0045(1)	0.0023(1)	0.0049(1)	−0.0009(1)	0.0007(1)	0.0001(1)
I(10)	0.0074(2)	0.0057(1)	0.0142(2)	0.0047(1)	0.0077(2)	0.0029(1)
Cu(1)	0.0038(2)	0.0026(1)	0.0033(1)	−0.0002(1)	0.0013(1)	0.0001(1)
Cu(2)	0.0044(2)	0.0036(2)	0.0040(2)	−0.0001(1)	0.0016(1)	−0.0003(1)
Cu(3)	0.0036(2)	0.0026(1)	0.0032(1)	0.0003(1)	0.0013(1)	−0.0002(1)
Cu(4)	0.0048(2)	0.0031(1)	0.0031(1)	0.0002(1)	0.0014(1)	0.0001(1)
Cu(5)	0.0045(2)	0.0025(2)	0.0038(2)	−0.0005(1)	0.0017(2)	0.0002(2)
Cu(6)	0.0042(3)	0.0038(3)	0.0027(3)	−0.0002(2)	0.0004(2)	−0.0003(2)
Cu(7)	0.0054(5)	0.0033(4)	0.0043(5)	−0.0002(3)	−0.0004(4)	0.0004(3)
Cu(8)	0.0050(3)	0.0039(2)	0.0038(2)	−0.0012(2)	0.0015(2)	−0.0006(2)
Cu(9)	0.0040(4)	0.0039(4)	0.0048(4)	−0.0016(3)	0.0014(3)	0.0001(3)
Cu(10)	0.0061(4)	0.0084(5)	0.0039(3)	0.0013(3)	0.0023(3)	0.0032(3)
Cu(11)	0.0037(5)	0.0043(5)	0.0026(4)	−0.0007(3)	0.0008(3)	0.0006(3)
Cu(12)	0.0032(6)	0.0032(6)	0.0024(5)	−0.0003(4)	0.0010(4)	−0.0009(4)
Cu(13)	0.0027(8)	0.0019(7)	0.0036(8)	−0.0007(5)	0.0009(5)	−0.0001(5)
Cu(14)	0.008(1)	0.0067(9)	0.0046(7)	0.0014(6)	0.0004(6)	−0.0029(7)
Cu(15)	0.005(1)	0.0029(8)	0.0037(8)	−0.0003(5)	0.0017(6)	0.0001(6)

Tabelle A.23.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(CuI)_5P_{16}Se$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu(16)	0.007(2)	0.005(1)	0.006(1)	−0.0002(8)	0.003(1)	0.0012(9)
Cu(17)	0.0045(9)	0.0025(7)	0.008(1)	−0.0007(6)	0.0034(8)	−0.0014(6)
Cu(18)	0.004(1)	0.0012(9)	0.003(1)	−0.0009(6)	0.0012(7)	−0.0010(6)
Cu(19)	0.010(2)	0.0017(8)	0.0026(8)	−0.0006(5)	0.0013(8)	0.0000(8)
Se(1)	0.0051(2)	0.0030(1)	0.0054(2)	0.0002(1)	0.0010(1)	0.0003(1)
Se(2)	0.0045(2)	0.0031(1)	0.0071(2)	0.0003(1)	0.0024(1)	0.0000(1)
P(1)	0.0049(4)	0.0020(3)	0.0034(3)	0.0001(2)	0.0022(3)	0.0002(3)
P(2)	0.0044(4)	0.0020(3)	0.0030(3)	0.0007(2)	0.0003(3)	0.0000(3)
P(3)	0.0051(4)	0.0022(3)	0.0045(3)	0.0010(2)	0.0025(3)	0.0005(3)
P(4)	0.0068(5)	0.0019(3)	0.0031(3)	−0.0004(2)	0.0016(3)	0.0000(3)
P(5)	0.0037(3)	0.0020(3)	0.0035(3)	−0.0005(2)	0.0016(2)	0.0000(2)
P(6)	0.0040(3)	0.0020(3)	0.0028(3)	−0.0003(2)	0.0012(3)	0.0005(2)
P(7)	0.0031(3)	0.0015(2)	0.0036(3)	0.0002(2)	0.0012(2)	0.0003(2)
P(8)	0.0038(3)	0.0026(3)	0.0029(3)	0.0000(2)	0.0007(2)	−0.0001(3)
P(9)	0.0045(4)	0.0019(3)	0.0026(3)	−0.0004(2)	0.0014(2)	−0.0004(2)
P(10)	0.0030(3)	0.0028(3)	0.0036(3)	−0.0003(2)	0.0019(2)	−0.0003(2)
P(11)	0.0030(3)	0.0018(2)	0.0028(2)	0.0002(2)	0.0014(2)	0.0007(2)
P(12)	0.0035(3)	0.0017(3)	0.0033(3)	0.0004(2)	0.0013(3)	0.0003(2)
P(13)	0.0030(3)	0.0021(3)	0.0026(3)	0.0005(2)	0.0007(2)	0.0003(2)
P(14)	0.0051(4)	0.0022(3)	0.0022(2)	−0.0003(2)	0.0012(3)	−0.0001(3)
P(15)	0.0037(3)	0.0025(3)	0.0036(3)	0.0000(2)	0.0017(3)	−0.0006(2)
P(16)	0.0041(3)	0.0020(3)	0.0033(3)	0.0003(2)	0.0017(3)	−0.0001(2)
P(17)	0.0044(3)	0.0013(2)	0.0026(3)	−0.0001(2)	0.0009(2)	−0.0004(2)
P(18)	0.0033(3)	0.0023(3)	0.0037(3)	−0.0005(2)	0.0012(3)	−0.0003(2)
P(19)	0.0058(4)	0.0022(3)	0.0023(2)	0.0000(2)	0.0013(3)	0.0014(3)
P(20)	0.0053(4)	0.0018(3)	0.0058(4)	−0.0004(3)	−0.0023(4)	−0.0003(3)
P(21)	0.0073(5)	0.0016(3)	0.0019(3)	−0.0001(2)	0.0013(3)	−0.0003(3)
P(22)	0.0030(3)	0.0015(2)	0.0034(3)	−0.0002(2)	0.0012(2)	−0.0001(2)
P(23)	0.0033(3)	0.0014(2)	0.0029(2)	0.0000(2)	0.0014(2)	−0.0003(2)
P(24)	0.0027(3)	0.0021(3)	0.0037(3)	0.0000(2)	0.0011(2)	0.0002(2)
P(25)	0.0038(3)	0.0022(3)	0.0021(2)	0.0001(2)	0.0009(2)	0.0005(2)
P(26)	0.0041(3)	0.0020(3)	0.0030(3)	−0.0004(2)	0.0015(3)	0.0001(2)
P(27)	0.0026(3)	0.0018(2)	0.0031(3)	−0.0001(2)	0.0012(2)	−0.0004(2)
P(28)	0.0028(3)	0.0016(2)	0.0024(2)	0.0001(2)	0.0010(2)	−0.0001(2)
P(29)	0.0033(3)	0.0025(3)	0.0031(3)	−0.0001(2)	0.0011(2)	−0.0001(2)
P(30)	0.0030(3)	0.0020(2)	0.0030(3)	−0.0002(2)	0.0007(2)	0.0003(2)
P(31)	0.0039(3)	0.0013(2)	0.0026(3)	−0.0001(2)	0.0014(2)	0.0002(2)
P(32)	0.0023(3)	0.0017(2)	0.0032(3)	−0.0002(2)	0.0010(2)	−0.0001(2)

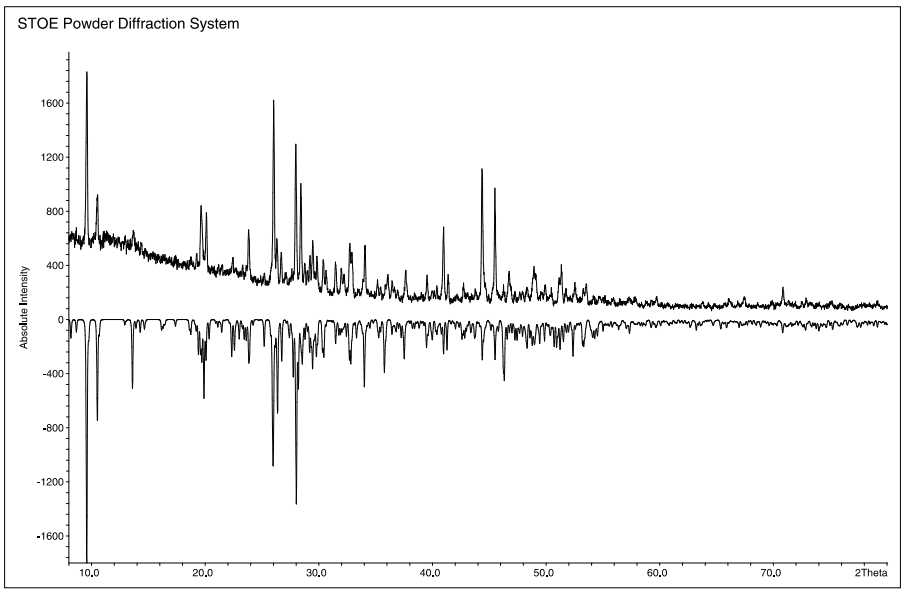


Abbildung A.5.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_5P_{16}S$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 3.9 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

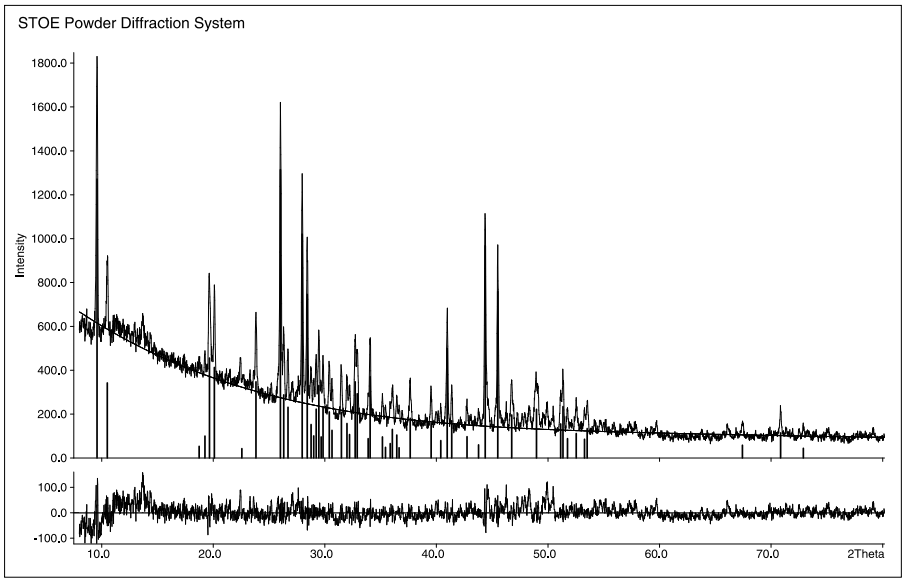


Abbildung A.6.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_5P_{16}S$.
Anhand von 54 Reflexen, von denen 26 einzeln und 3 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1$ zu $a = 9.801(5)$ Å, $b = 20.395(7)$ Å, $c = 13.509(7)$ Å, $\beta = 109.62(3)^\circ$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 13.0).

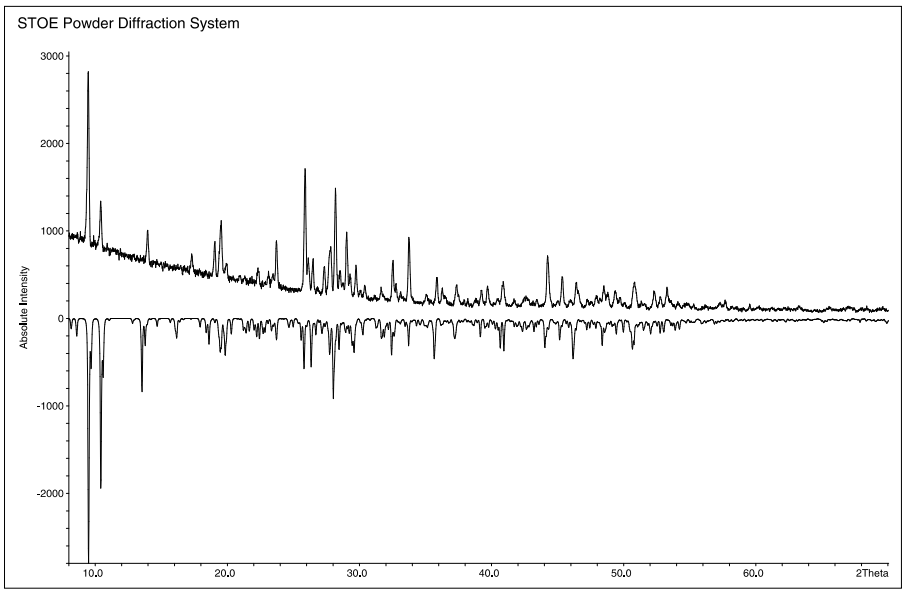


Abbildung A.7.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_5P_{16}Se$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 3.10 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

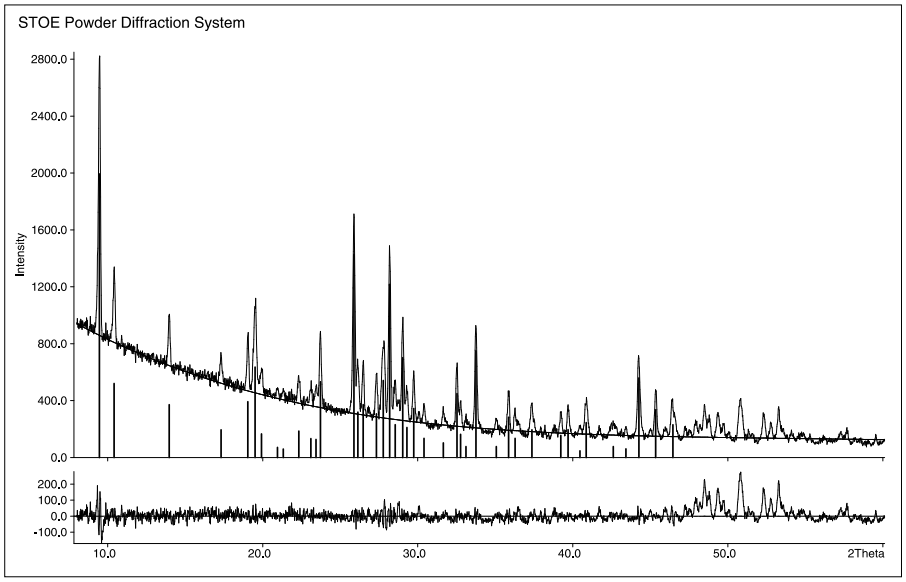


Abbildung A.8.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_5P_{16}Se$.
Anhand von 42 Reflexen, von denen 20 einzeln und 10 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/c$ zu $a = 13.351(2)$ Å, $b = 20.436(5)$ Å, $c = 19.661(3)$ Å, $\beta = 110.01(1)^\circ$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 8.7).

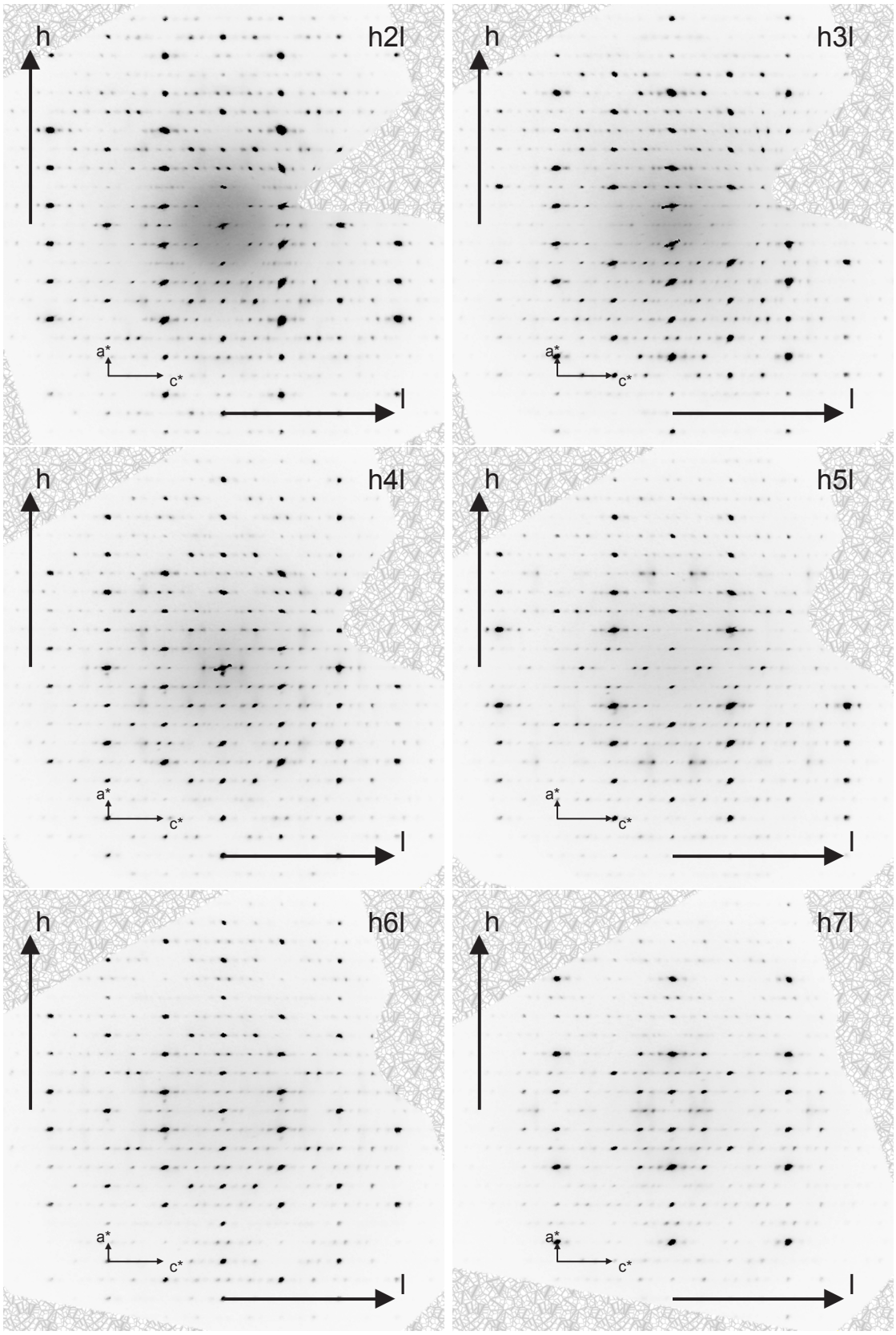


Abbildung A.9.: Schichten im reziproken Raum von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$.

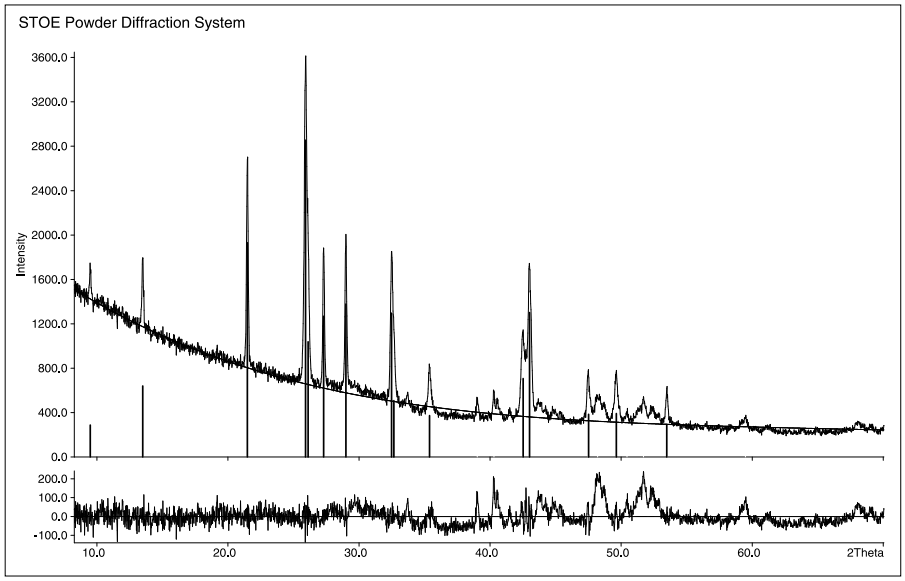


Abbildung A.10.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_8(P_{14}S)_x$.
Anhand von 15 Reflexen, von denen 12 einzeln und 3 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in tetragonaler Metrik zu $a = 12.973(6)$ Å, $b = 12.973(6)$ Å, $c = 4.229(2)$ Å bestimmt (Figure of Merit F(30) = 25.9).

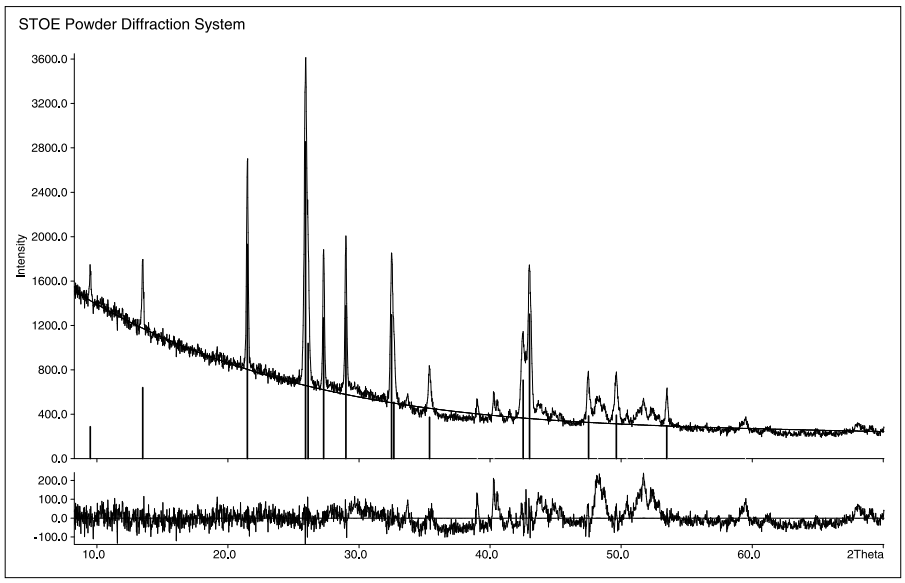


Abbildung A.11.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $(CuI)_8(P_{14}Se)_x$.
Anhand von 15 Reflexen, von denen 12 einzeln und 3 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in tetragonaler Metrik zu $a = 13.010(4)$ Å, $b = 13.010(4)$ Å, $c = 4.227(3)$ Å bestimmt (Figure of Merit F(30) = 32.8).

A.4. Ergänzende Daten zu Kapitel 4

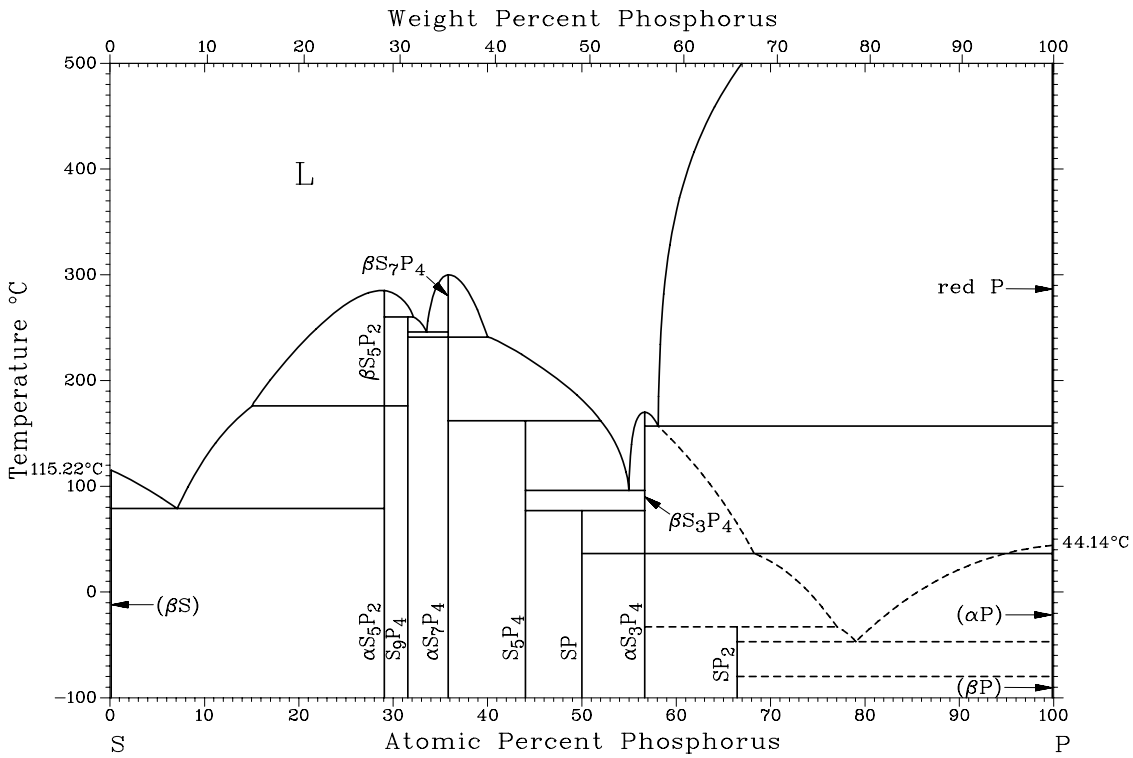


Abbildung A.12.: Phasendiagramm P-S, entnommen aus [105].

Tabelle A.24.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_4$.

Atom	*Wyck*	x	y	z	U_{eq}
Au	2*i*	0.7371(2)	0.5760(1)	0.1093(2)	0.0056(1)
I	2*i*	0.2432(3)	0.6649(2)	0.1091(3)	0.0050(1)
S(1)	2*i*	0.072(1)	0.3750(6)	0.3568(8)	0.0045(1)
S(2)	2*i*	0.207(1)	0.1252(6)	0.522(1)	0.0051(2)
S(3)	2*i*	0.217(1)	0.1108(6)	0.0369(9)	0.0051(2)
S(4)	2*i*	0.627(1)	0.1510(6)	0.326(1)	0.0047(2)
P(1)	2*i*	0.266(1)	0.3209(5)	0.5661(8)	0.0036(1)
P(2)	2*i*	0.273(1)	0.3070(5)	0.1387(8)	0.0038(1)
P(3)	2*i*	0.351(2)	0.0391(6)	0.266(1)	0.0051(2)
P(4)	2*i*	0.525(1)	0.3330(6)	0.3794(9)	0.0040(1)

Tabelle A.25.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_4$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	0.0064(1)	0.0063(1)	0.0038(1)	0.0008(1)	0.0010(1)	0.0009(1)
I	0.0044(1)	0.0042(1)	0.0060(1)	0.0009(1)	0.0000(1)	0.0005(1)
S(1)	0.0041(4)	0.0061(4)	0.0034(3)	0.0012(2)	0.0007(2)	0.0016(3)
S(2)	0.0068(5)	0.0041(3)	0.0049(3)	0.0023(2)	0.0010(3)	−0.0001(3)
S(3)	0.0073(6)	0.0035(3)	0.0040(3)	0.0003(2)	−0.0001(3)	−0.0002(3)
S(4)	0.0048(4)	0.0041(3)	0.0052(3)	0.0012(2)	0.0003(3)	0.0016(3)
P(1)	0.0042(4)	0.0035(3)	0.0035(3)	0.0013(2)	0.0006(2)	0.0008(2)
P(2)	0.0049(4)	0.0034(3)	0.0031(2)	0.0009(2)	0.0004(2)	0.0009(3)
P(3)	0.0079(6)	0.0029(3)	0.0046(3)	0.0009(2)	0.0005(3)	0.0006(3)
P(4)	0.0035(4)	0.0039(3)	0.0044(3)	0.0005(2)	0.0004(3)	0.0009(3)

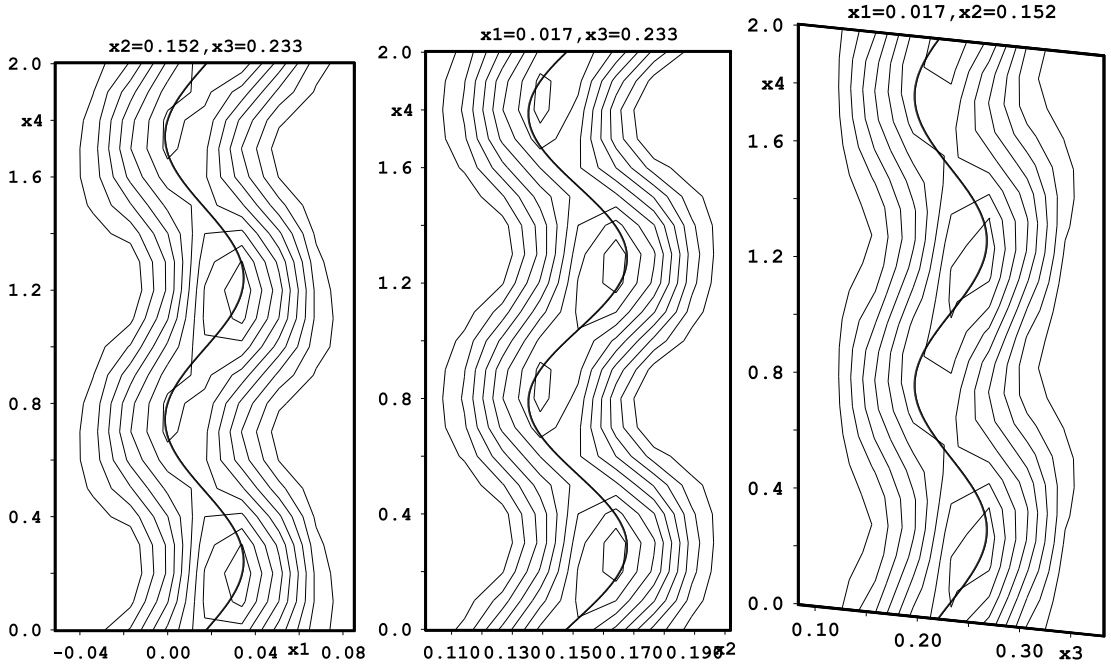


Abbildung A.13.: Fourierkarten um P2 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

Tabelle A.26.:
Atomkoordinaten und Fourierkoeffizienten für $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Die Fourierkoeffizienten S_{sn}, C_{sn} beziehen sich für $S = \sin$, $C = \cos$ auf die Lagemodulation. $_s$ = Atomkoordinate, auf die sich die Modulation bezieht, $_n$ = Ordnung der Modulationswelle.

Atom	sof		x	y	z	U_{eq}
Au(1)	0.7075		0.20085(6)	1/4	0.0859(1)	0.0588(3)
		S_{s1}	0	0.01201(9)	0	
		C_{s1}	0	0.0030(1)	0	
Au(2)	0.2925		0.0587(1)	1/4	0.0831(3)	0.0559(8)
		S_{s1}	0	0.0198(2)	0	
		C_{s1}	0	0.0028(2)	0	
I			0.12859(8)	1/4	0.7285(2)	0.0775(6)
		S_{s1}	0	−0.0080(1)	0	
		C_{s1}	0	−0.0174(1)	0	
Se(1)			0.0669(1)	0.65577(9)	0.4855(2)	0.0781(6)
		S_{s1}	−0.0137(2)	−0.0020(2)	−0.0227(3)	
		C_{s1}	−0.0068(2)	0.0100(1)	−0.0273(3)	
Se(2)			0.1277(1)	0.07746(9)	0.3076(3)	0.0775(7)
		S_{s1}	0.0221(2)	0.0168(1)	0.0258(4)	
		C_{s1}	−0.0031(2)	−0.0094(2)	−0.0343(4)	
Se(4)			0.3824(1)	0.01111(8)	0.2579(2)	0.0731(6)
		S_{s1}	0.0140(2)	0.0158(1)	0.0114(4)	
		C_{s1}	0.0115(2)	−0.0003(1)	−0.0345(4)	
Se(3)			0.3218(1)	0.1547(1)	0.5210(2)	0.0832(8)
		S_{s1}	0.0218(2)	0.0149(2)	−0.0133(3)	
		C_{s1}	−0.0205(2)	−0.0245(2)	0.0048(3)	
P(1)			0.3213(2)	0.0829(2)	0.0394(5)	0.063(1)
		S_{s1}	0.0072(4)	0.0089(3)	0.0158(8)	
		C_{s1}	0.0097(4)	0.0058(3)	−0.0154(8)	
P(2)			0.0169(3)	0.1517(2)	0.2331(6)	0.068(2)
		S_{s1}	0.0179(4)	0.0158(3)	0.0329(9)	
		C_{s1}	0.0009(4)	−0.0037(4)	−0.0128(9)	
P(3)			0.2411(2)	0.1489(2)	0.2350(5)	0.058(1)
		S_{s1}	0.0192(3)	0.0170(3)	0.0016(7)	
		C_{s1}	0.0004(4)	−0.0044(3)	−0.0116(8)	
P(4)			0.4390(3)	0.0864(2)	0.4676(5)	0.071(2)
		S_{s1}	0.0239(5)	0.0175(4)	−0.0199(8)	
		C_{s1}	−0.0078(5)	−0.0107(4)	−0.0136(8)	

Tabelle A.27.:
Anisotrope Auslenkungsparameter für $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$. Die Fourierkoeffizienten S_{sn}, C_{sn} beziehen sich für $S = \sin$, $C = \cos$ auf die Lagemodulation. $_s$ = Atomkoordinate, auf die sich die Modulation bezieht, $_n$ = Ordnung der ersten Modulationswelle.

Atom		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au(1)		0.0530(5)	0.0722(8)	0.0513(4)	0	−0.0066(4)	0
	S_{s1}	0	0	0	−0.0166(7)	0	−0.0021(7)
	C_{s1}	0	0	0	−0.0087(8)	0	−0.0060(7)
Au(2)		0.049(1)	0.062(2)	0.057(1)	0	0.010(1)	0
	S_{s1}	0	0	0	−0.009(2)	0	−0.016(2)
	C_{s1}	0	0	0	−0.007(2)	0	−0.013(2)
I		0.0593(7)	0.120(1)	0.0536(6)	0	−0.0070(5)	0
	S_{s1}	0	0	0	−0.013(1)	0	−0.012(1)
	C_{s1}	0	0	0	0.016(1)	0	−0.019(1)
Se(1)		0.070(1)	0.096(1)	0.0685(8)	0.0208(9)	0.0174(7)	0.0143(8)
	S_{s1}	−0.028(2)	0.001(2)	−0.029(1)	−0.003(1)	−0.023(1)	−0.014(1)
	C_{s1}	−0.014(2)	−0.026(2)	0.005(1)	−0.009(1)	0.001(1)	−0.011(1)
Se(2)		0.0591(9)	0.070(1)	0.104(1)	0.0052(9)	0.0039(9)	0.033(1)
	S_{s1}	−0.021(1)	0.000(2)	−0.013(2)	−0.005(1)	−0.002(1)	0.002(1)
	C_{s1}	−0.005(2)	−0.012(2)	−0.031(2)	−0.011(2)	−0.022(1)	−0.026(2)
Se(4)		0.076(1)	0.053(1)	0.090(1)	0.0005(8)	−0.0113(8)	0.0076(8)
	S_{s1}	−0.014(2)	0.003(2)	0.005(1)	−0.011(1)	−0.006(1)	0.003(1)
	C_{s1}	0.019(2)	−0.005(2)	−0.027(2)	−0.001(1)	−0.014(1)	−0.016(1)
Se(3)		0.075(1)	0.115(2)	0.0600(7)	0.034(1)	−0.0136(8)	−0.0178(9)
	S_{s1}	−0.033(2)	−0.013(3)	−0.003(1)	−0.023(2)	−0.001(1)	−0.006(2)
	C_1	0.004(2)	−0.027(3)	0.000(1)	−0.023(2)	0.004(1)	0.013(1)
P(1)		0.058(2)	0.070(3)	0.060(2)	−0.008(2)	−0.008(1)	−0.008(2)
	S_{s1}	−0.014(3)	0.006(4)	−0.006(3)	−0.008(3)	−0.003(2)	0.009(3)
	C_{s1}	−0.002(3)	−0.005(5)	−0.010(3)	−0.006(3)	−0.007(2)	0.002(3)
P(2)		0.060(2)	0.060(3)	0.082(3)	0.006(2)	0.022(2)	0.016(2)
	S_{s1}	−0.027(3)	−0.009(4)	−0.028(3)	−0.010(3)	−0.017(3)	−0.002(3)
	C_{s1}	−0.001(4)	−0.001(5)	−0.024(4)	−0.002(3)	−0.014(3)	−0.016(4)
P(3)		0.047(2)	0.064(3)	0.063(2)	0.008(2)	−0.006(1)	0.010(2)
	S_{s1}	−0.017(3)	0.006(4)	−0.011(3)	−0.008(2)	−0.003(2)	−0.002(2)
	C_{s1}	0.001(3)	−0.011(5)	−0.005(3)	−0.009(3)	−0.009(2)	−0.004(3)
P(4)		0.074(3)	0.081(4)	0.057(2)	0.026(3)	−0.012(2)	0.004(2)
	S_{s1}	−0.027(4)	−0.015(5)	−0.001(3)	−0.019(4)	−0.009(3)	−0.005(3)
	C_{s1}	0.030(5)	−0.025(6)	0.006(3)	−0.003(4)	−0.019(3)	−0.018(3)

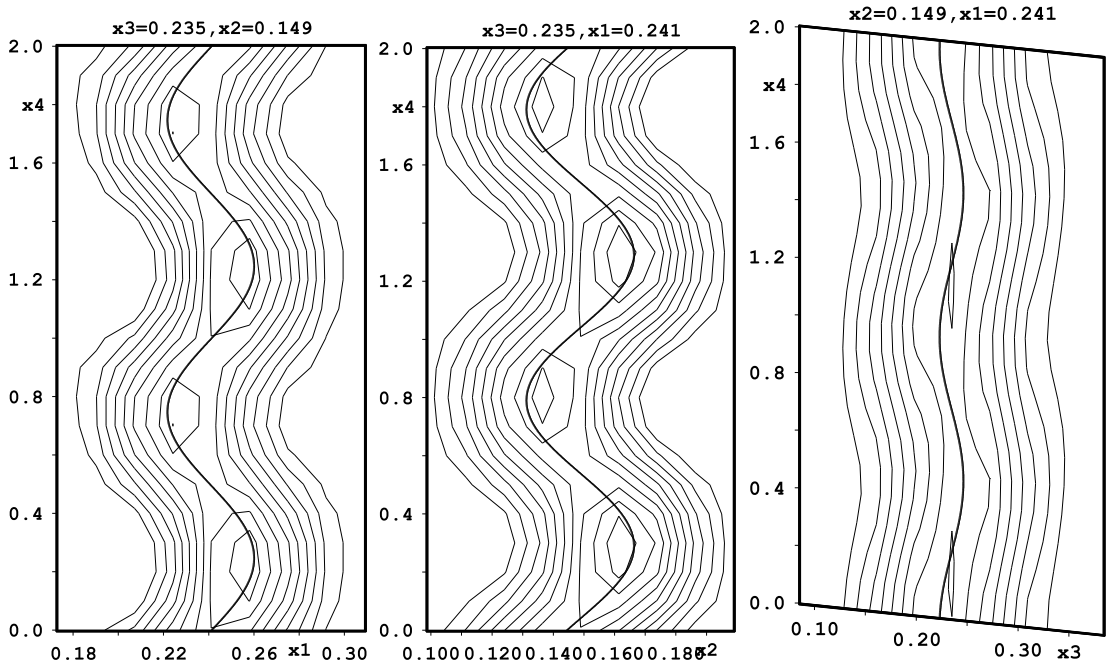


Abbildung A.14.: Fourierkarten um P3 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

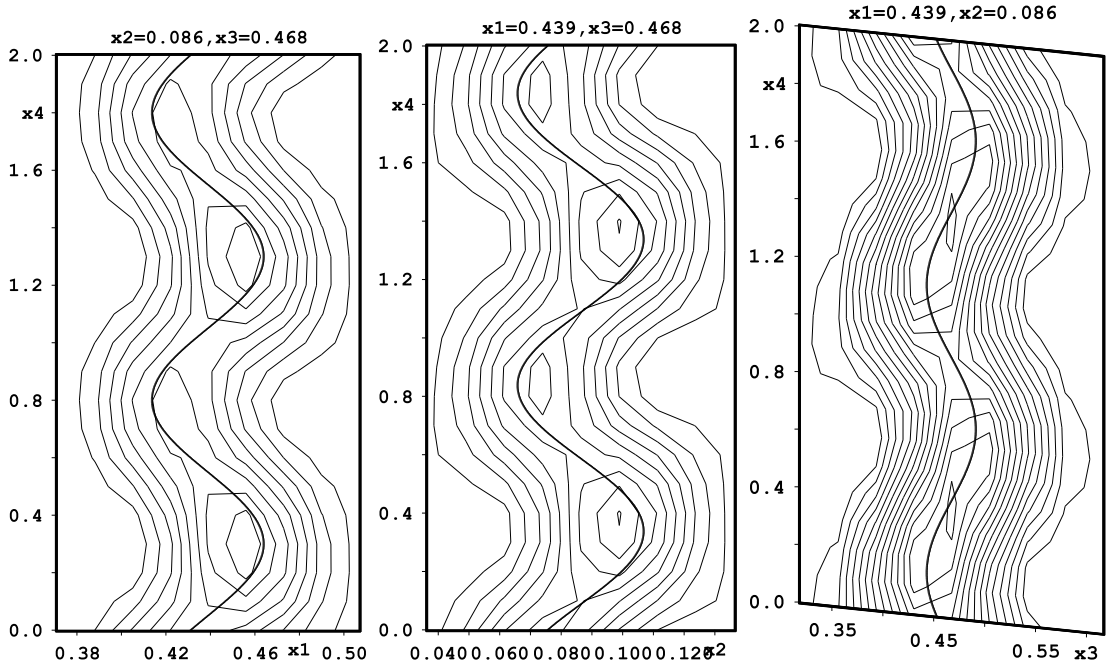


Abbildung A.15.: Fourierkarten um P4 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

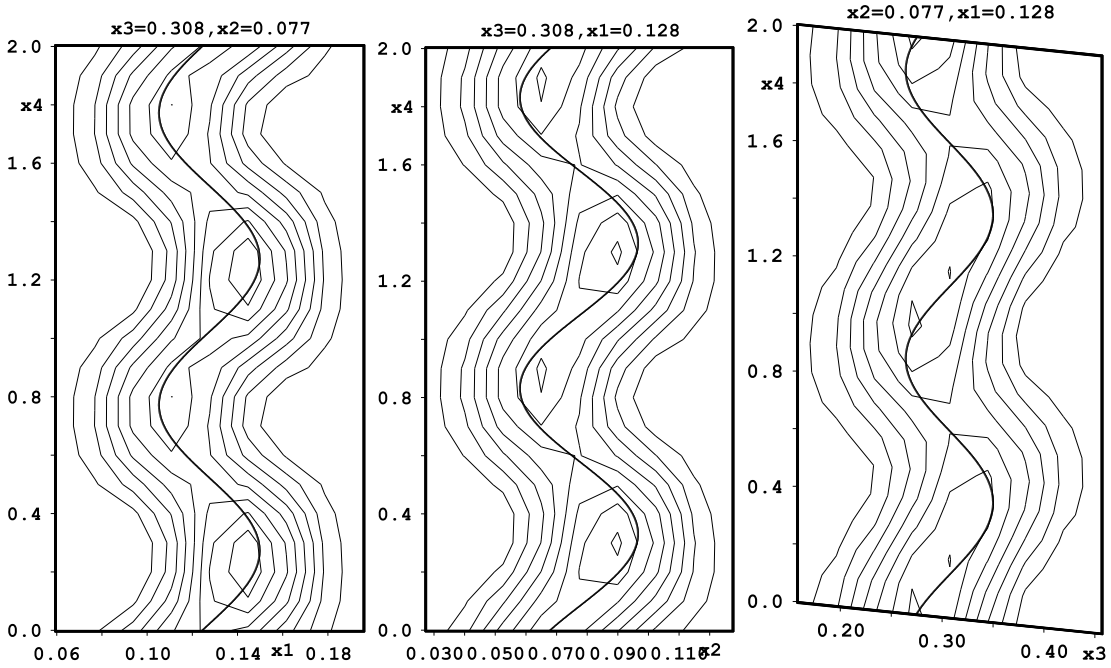


Abbildung A.16.: Fourierkarten um Se2 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

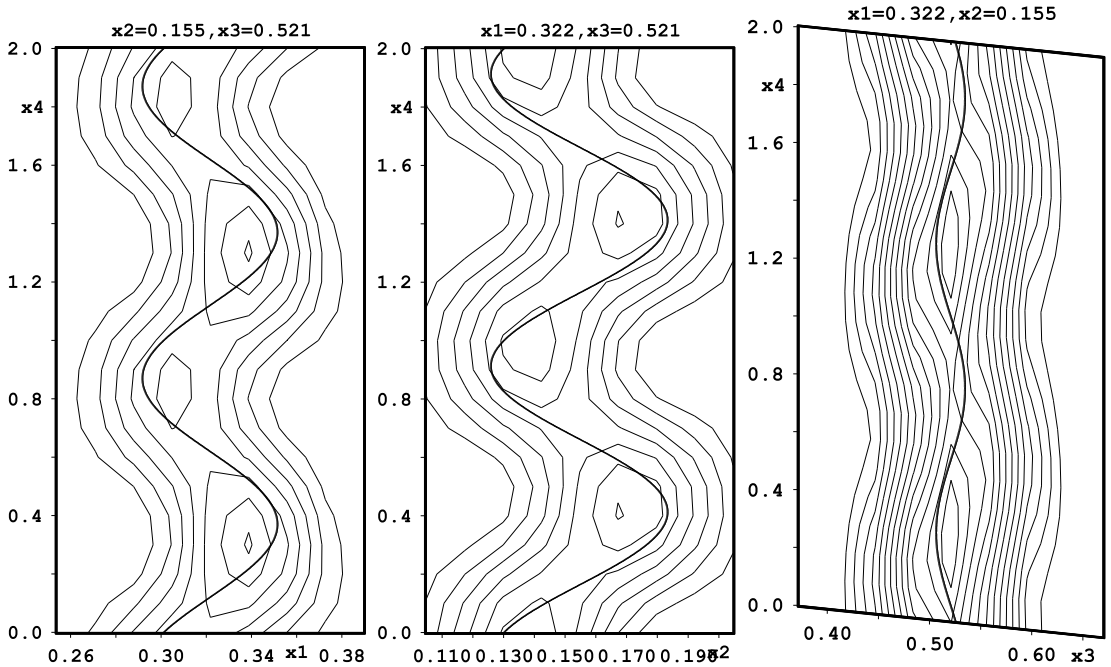


Abbildung A.17.: Fourierkarten um Se3 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

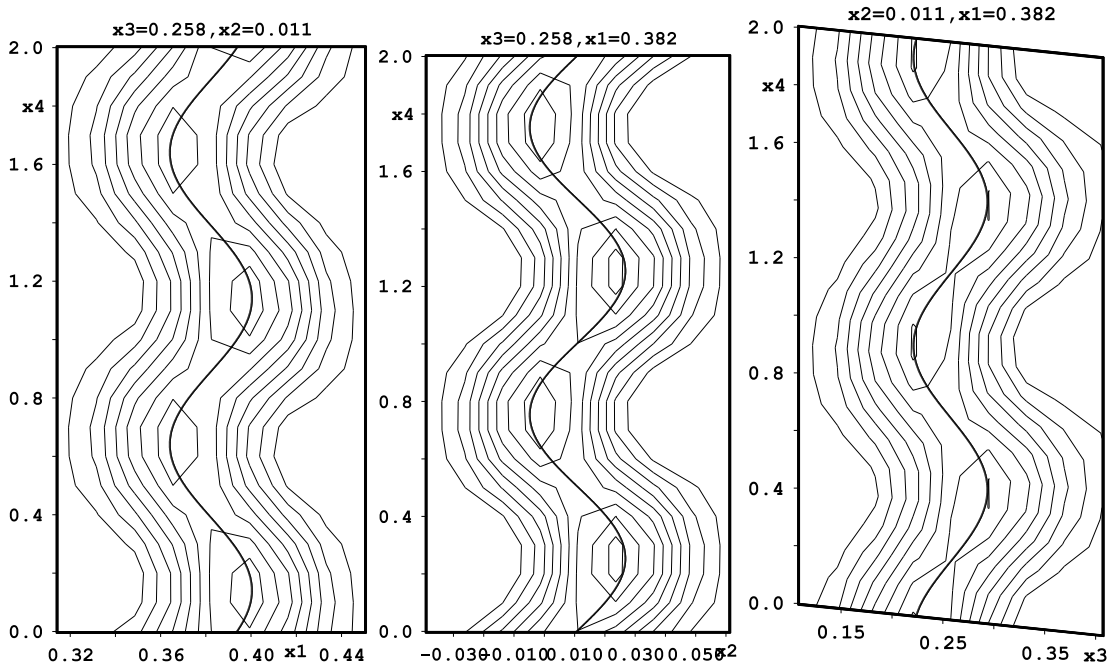


Abbildung A.18.: Fourierkarten um Se4 in $(AuI)_{1/2}P_4Se_4$.

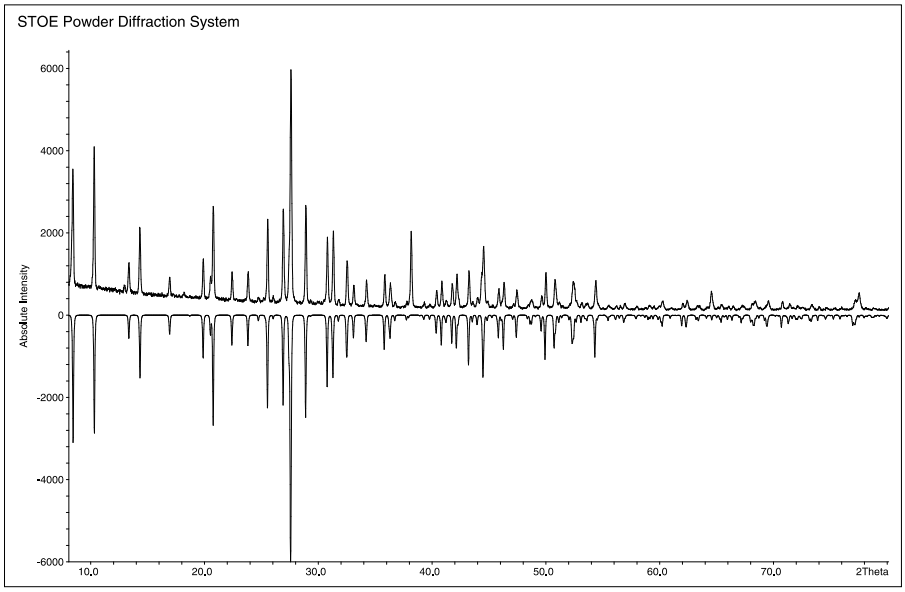


Abbildung A.19.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $AuIP_4S_3I_2$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 4.4 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

Tabelle A.28.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_3I_2$.

Atom	$Wyck$	x	y	z	U_{eq}
Au	8f	0	0.0006(1)	0.1690(1)	0.0032(1)
I(1)	16g	0.1747(1)	0.2672(1)	0.1901(1)	0.0046(1)
I(2)	8f	0	0.0896(1)	0.3274(1)	0.0034(1)
P(1)	16g	0.0975(1)	0.0886(2)	0.1104(1)	0.0025(1)
P(2)	16g	0.3418(1)	0.3457(2)	0.0717(1)	0.0029(1)
S(1)	16g	0.0882(1)	0.2573(2)	0.0091(1)	0.0033(1)
S(2)	8f	0.2218(1)	0	0	0.0033(1)

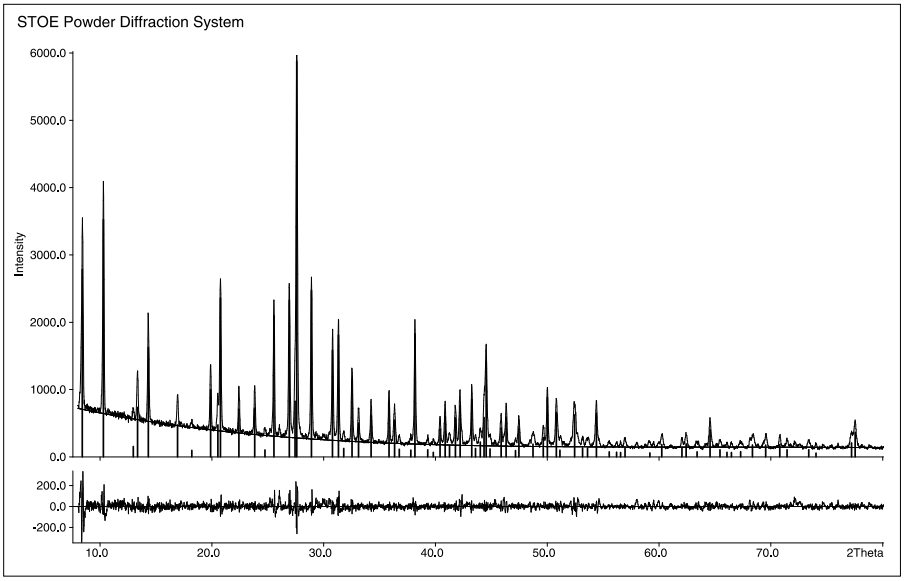


Abbildung A.20.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $AuIP_4S_3I_2$.
Anhand von 109 Reflexen, von denen 37 einzeln und 5 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in *Cmca* zu $a = 20.919(4)$ Å, $b = 6.982(2)$ Å, $c = 17.140(6)$ Å bestimmt (Figure of Merit F(30) = 32.8).

Tabelle A.29.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_3I_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	0.0033(1)	0.0039(1)	0.0025(1)	0.0000(1)	0	0
I(1)	0.0042(1)	0.0057(1)	0.0040(1)	−0.0011(1)	−0.0006(1)	−0.0013(1)
I(2)	0.0055(1)	0.0026(1)	0.0022(1)	−0.0002(1)	0	0
P(1)	0.0025(1)	0.0028(1)	0.0023(1)	0.0000(1)	0.0000(1)	−0.001(1)
P(2)	0.0031(1)	0.0029(1)	0.0026(1)	0.0004(1)	0.0003(1)	−0.005(1)
S(1)	0.0043(1)	0.0029(1)	0.0029(1)	0.0004(1)	0.0002(1)	0.0011(1)
S(2)	0.0024(1)	0.0040(1)	0.0034(1)	−0.0001(1)	0	0

Tabelle A.30.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4Se_3I_2$.

Atom	*Wyck*	x	y	z	U_{eq}
Au	8f	0	−0.0154(1)	0.1705(1)	0.0038(1)
I(1)	16g	0.1723(1)	0.2494(1)	0.1962(1)	0.0054(1)
I(2)	8f	0	0.0830(1)	0.3273(1)	0.0040(1)
P(1)	16g	0.0977(1)	0.0756(2)	0.1144(1)	0.0030(1)
P(2)	16g	0.3406(1)	0.3454(2)	0.0757(1)	0.0033(1)
Se(1)	16g	0.0863(1)	0.2619(2)	0.0101(1)	0.0042(1)
Se(2)	8f	0.2286(1)	0	0	0.0036(1)

Tabelle A.31.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4Se_3I_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	0.0037(1)	0.0045(1)	0.0033(1)	0.0000(1)	0	0
I(1)	0.0047(1)	0.0065(1)	0.0050(1)	−0.0015(1)	−0.0005(1)	−0.0014(1)
I(2)	0.0058(1)	0.0031(1)	0.0029(1)	−0.0003(1)	0	0
P(1)	0.0028(1)	0.0032(1)	0.0031(1)	0.0000(1)	0.0001(1)	−0.000(1)
P(2)	0.0033(1)	0.0031(1)	0.0035(1)	0.0003(1)	0.0003(1)	−0.004(1)
Se(1)	0.0050(1)	0.0036(1)	0.0041(1)	0.0008(1)	0.0007(1)	0.0016(1)
Se(2)	0.0027(1)	0.0040(1)	0.0043(1)	−0.0002(1)	0	0

Tabelle A.32.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_3Br_{2-x}I_x$.

Atom	*sof*	*Wyck*	x	y	z	U_{eq}
Au		8f	0	−0.0074(1)	0.1704(1)	0.0044(1)
I		8f	0	0.0789(1)	0.3307(1)	0.0044(1)
Br	0.66(1)	16g	0.1738(1)	0.2389(2)	0.1929(1)	0.0063(1)
BrI	0.33(1)	16g	0.1738(1)	0.2389(2)	0.1929(1)	0.0063(1)
P(1)		16g	0.0992(1)	0.0802(3)	0.1130(1)	0.0034(1)
P(2)		16g	0.3396(1)	0.3408(3)	0.0710(1)	0.0038(1)
S(1)		16g	0.0908(1)	0.2587(3)	0.0129(1)	0.0043(1)
S(2)		8f	0.2247(1)	0	0	0.0042(1)

Tabelle A.33.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_3Br_{2-x}I_x$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au	0.0043(1)	0.0049(1)	0.0041(1)	0.0001(1)	0	0
I	0.0064(1)	0.0032(1)	0.0037(1)	−0.0002(1)	0	0
Br	0.0052(1)	0.0076(1)	0.0060(1)	−0.0015(1)	−0.0005(1)	−0.0010(1)
BRI	0.0052(1)	0.0076(1)	0.0060(1)	−0.0015(1)	−0.0005(1)	−0.0010(1)
P(1)	0.0032(1)	0.0033(1)	0.0038(1)	−0.0001(1)	0.0000(1)	0.0000(1)
P(2)	0.0038(1)	0.0035(1)	0.0042(1)	0.0002(1)	0.0003(1)	−0.0007(1)
S(1)	0.0049(1)	0.0033(1)	0.0048(1)	0.0004(1)	0.0004(1)	0.0011(1)
S(2)	0.0029(1)	0.0048(2)	0.0049(2)	−0.0003(1)	0	0

Tabelle A.34.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_{10}$.

Atom	*sof*	*Wyck*	x	y	z	U_{eq}
P		32*e*	0.2901(1)	0.2901(1)	0.2901(1)	0.0033(1)
S(1)		48*f*	0.4563(2)	1/8	1/8	0.0036(1)
S(2)		32*e*	0.2142(1)	0.2142(1)	0.2142(1)	0.0066(1)
I	0.627(8)	32*e*	0.0306(2)	0.0306(2)	0.0306(2)	0.0040(2)
Au	0.015(6)	8*a*	1/8	1/8	1/8	0.0027(19)

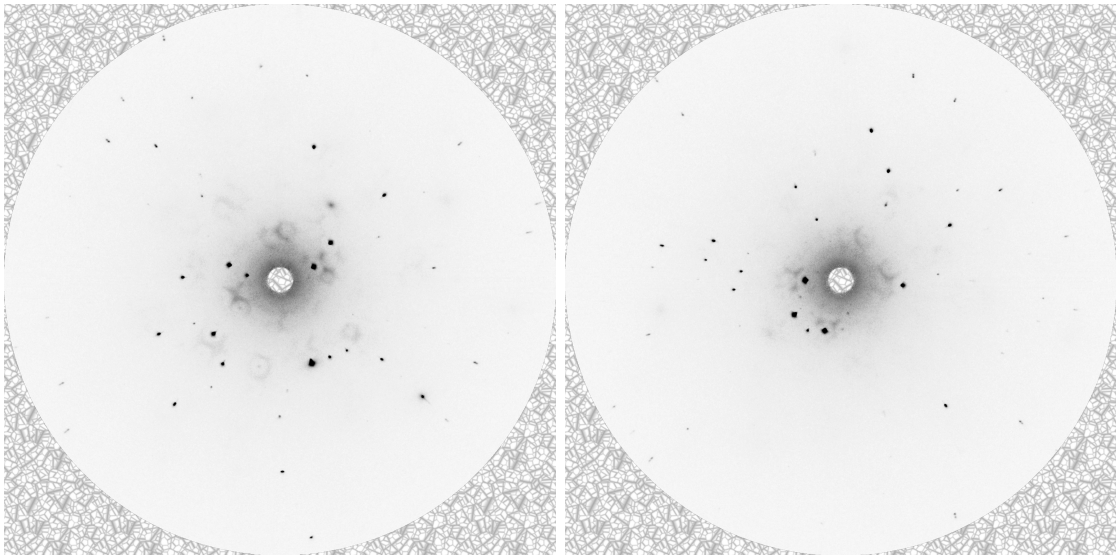


Abbildung A.21.: Frames aus der Raumtemperaturmessung von $AuIP_4S_{10}$.

Tabelle A.35.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_{10}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P	0.0033(1)	0.0033(1)	0.0033(1)	−0.0003(1)	−0.0003(1)	−0.0003(1)
S(1)	0.0029(1)	0.0040(1)	0.0040(1)	0.0002(1)	0	0
S(2)	0.0067(1)	0.0067(1)	0.0067(1)	−0.0014(1)	−0.0014(1)	−0.0014(1)
I	0.0037(2)	0.0037(2)	0.0037(2)	−0.0006(1)	−0.0006(1)	−0.0006(1)
Au	0.003(2)	0.003(2)	0.003(2)	0	0	0

Tabelle A.36.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_{10}$.

Atom	sof	$Wyck$	x	y	z	U_{eq}
P		32e	0.2895(1)	0.2895(1)	0.2895(1)	0.0021(1)
S(1)		48f	0.4551(2)	1/8	1/8	0.0021(1)
S(2)		32e	0.2132(1)	0.2132(1)	0.2132(1)	0.0041(1)
I	0.632(7)	32e	0.0299(2)	0.0299(2)	0.0299(2)	0.0019(2)
Au	0.015(5)	8a	1/8	1/8	1/8	0.001(2)

Tabelle A.37.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $AuIP_4S_{10}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P	0.0021(1)	0.0021(1)	0.0021(1)	0.0000(1)	0.0000(1)	0.0000(1)
S(1)	0.0018(1)	0.0023(1)	0.0023(1)	0.0001(1)	0	0
S(2)	0.0041(1)	0.0041(1)	0.0041(1)	−0.0006(1)	−0.0006(1)	−0.0006(1)
Au	0.0019(2)	0.0019(2)	0.0019(2)	−0.0002(1)	−0.0002(1)	−0.0002(1)
I	0.001(2)	0.001(2)	0.001(2)	0	0	0

A.5. Ergänzende Daten zu Kapitel 5

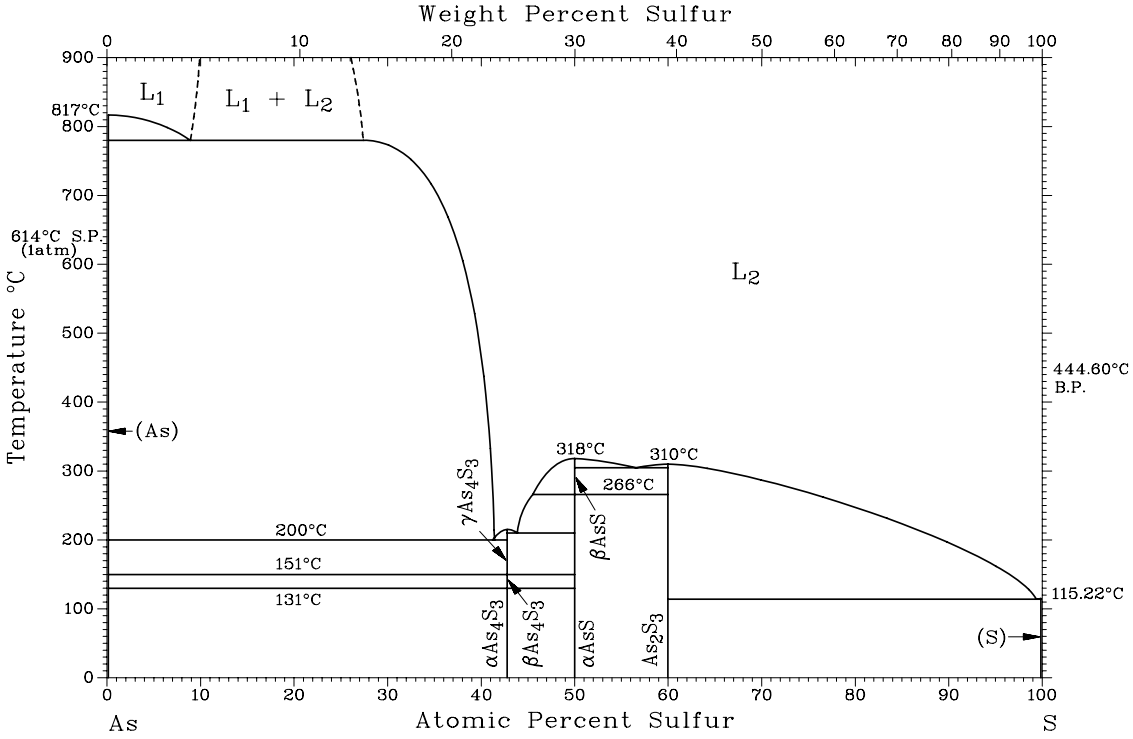


Abbildung A.22.: Phasendiagramm As-S, entnommen aus [145].

Tabelle A.38.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $HgI_2As_4S_4$

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Hg	4*e*	0.2070(1)	0.5455(1)	0.2139(1)	0.070(1)
I(1)	4*e*	0.1232(1)	0.3772(1)	0.1544(1)	0.055(1)
I(2)	4*e*	0.2432(1)	0.7109(1)	0.2951(1)	0.063(1)
As(1)	4*e*	0.6119(2)	0.4606(1)	0.2344(1)	0.044(1)
As(2)	4*e*	0.8742(2)	0.5437(1)	0.2738(1)	0.047(1)
As(3)	4*e*	0.5273(2)	0.6898(1)	0.1639(1)	0.049(1)
As(4)	4*e*	0.7188(2)	0.6569(1)	0.4367(1)	0.049(1)
S(1)	4*e*	0.6361(4)	0.5141(2)	0.4260(3)	0.048(1)
S(2)	4*e*	0.9736(4)	0.6231(2)	0.4739(3)	0.051(1)
S(3)	4*e*	0.7247(4)	0.6584(2)	0.1236(3)	0.054(1)
S(4)	4*e*	0.3901(4)	0.5559(2)	0.0770(2)	0.046(1)

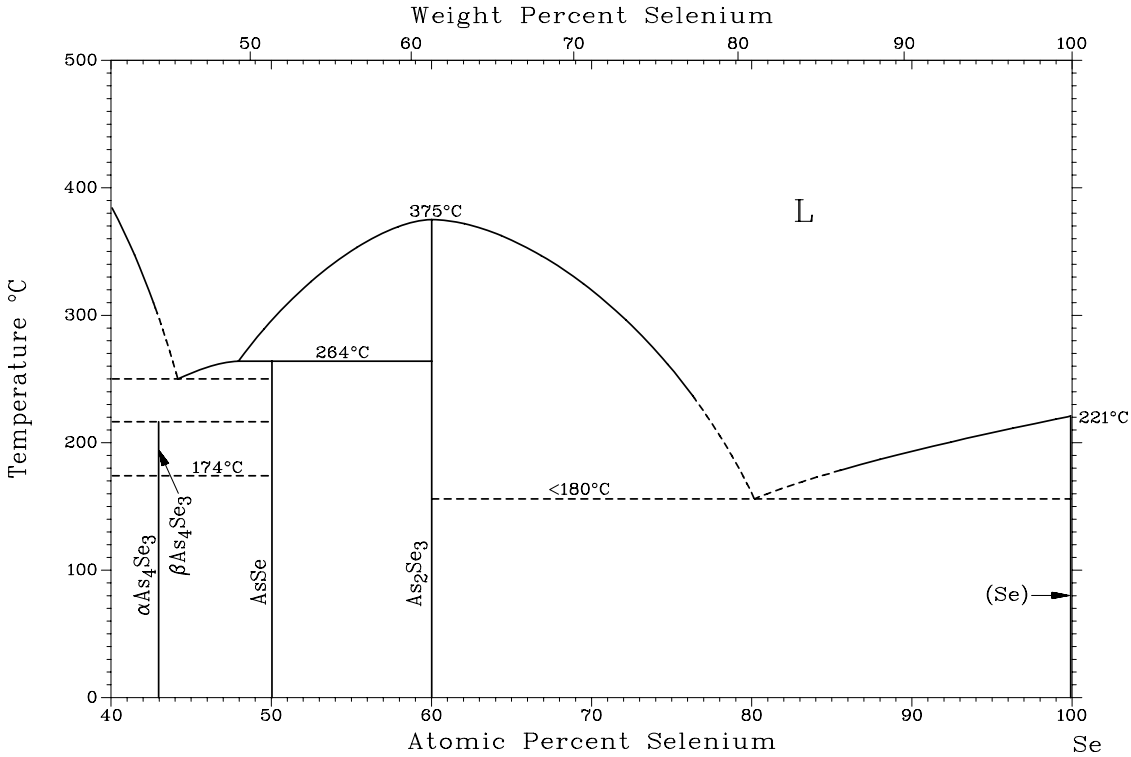


Abbildung A.23.: Phasendiagramm As-Se, entnommen aus [145, 153].

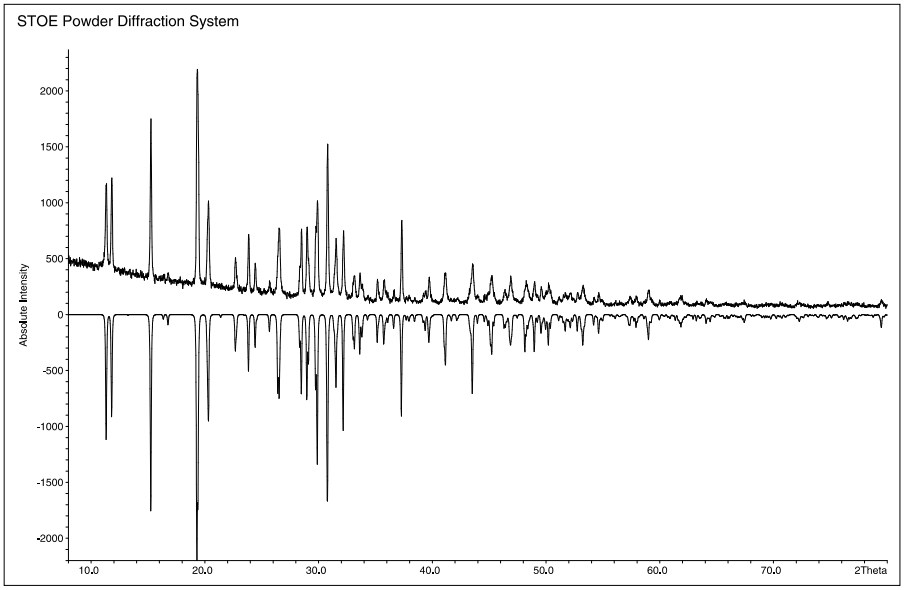


Abbildung A.24.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $HgI_2As_4S_4$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 5.3 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

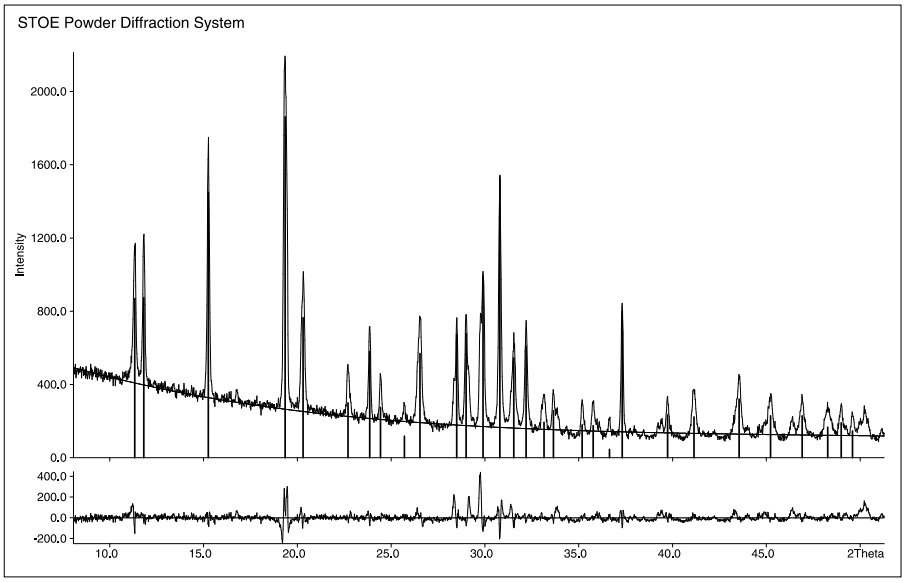


Abbildung A.25.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $HgI_2As_4S_4$.
Anhand von 30 Reflexen, von denen 16 einzeln und 0 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/c$ zu $a = 9.433(3)$ Å, $b = 14.986(9)$ Å, $c = 11.624(5)$ Å, $\beta = 127.72(2)^\circ$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 16.5).

Tabelle A.39.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(HgI_2)(As_4S_4)$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg	0.0080(1)	0.0050(1)	0.0082(1)	−0.0014(1)	0.0050(1)	−0.0010(1)
I(1)	0.0060(1)	0.0045(1)	0.0054(1)	−0.0001(1)	0.0031(1)	0.0000(1)
I(2)	0.0071(1)	0.0051(1)	0.0059(1)	−0.0012(1)	0.0035(1)	−0.0005(1)
As(1)	0.0051(1)	0.0037(1)	0.0040(1)	−0.0002(1)	0.0025(1)	0.0001(1)
As(2)	0.0050(1)	0.0049(1)	0.0043(1)	−0.0001(1)	0.0029(1)	0.0001(1)
As(3)	0.0058(1)	0.0043(1)	0.0039(1)	0.0007(1)	0.0025(1)	0.0009(1)
As(4)	0.0061(1)	0.0043(1)	0.0036(1)	−0.0004(1)	0.0026(1)	0.0005(1)
S(1)	0.0057(2)	0.0051(1)	0.0036(1)	0.0005(1)	0.0028(1)	0.0003(1)
S(2)	0.0051(2)	0.0049(1)	0.0038(1)	−0.0004(1)	0.0019(1)	−0.0002(1)
S(3)	0.0067(2)	0.0050(1)	0.0045(1)	0.0005(1)	0.0035(1)	−0.0005(1)
S(4)	0.0047(2)	0.0051(1)	0.0033(1)	0.0001(1)	0.0020(1)	0.0003(1)

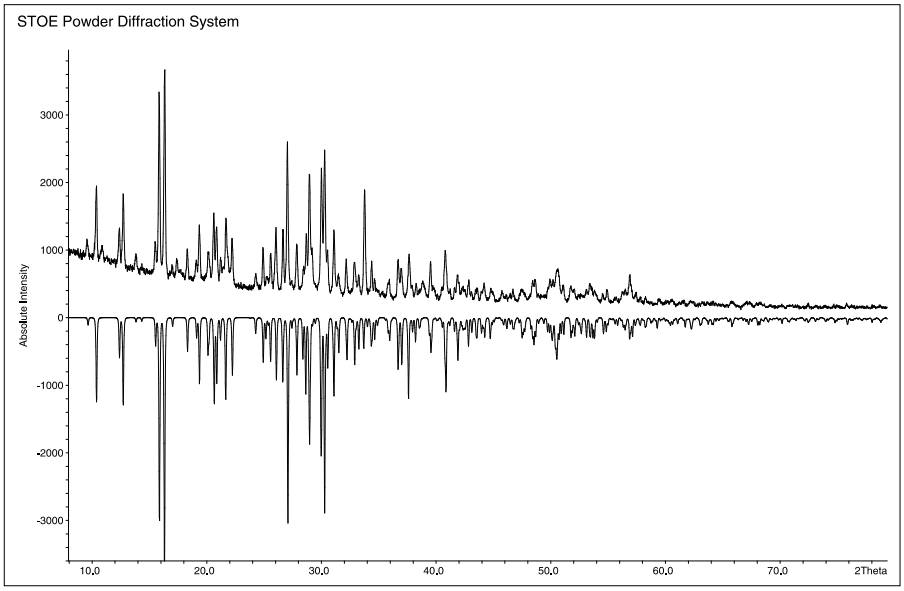


Abbildung A.26.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 5.3 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

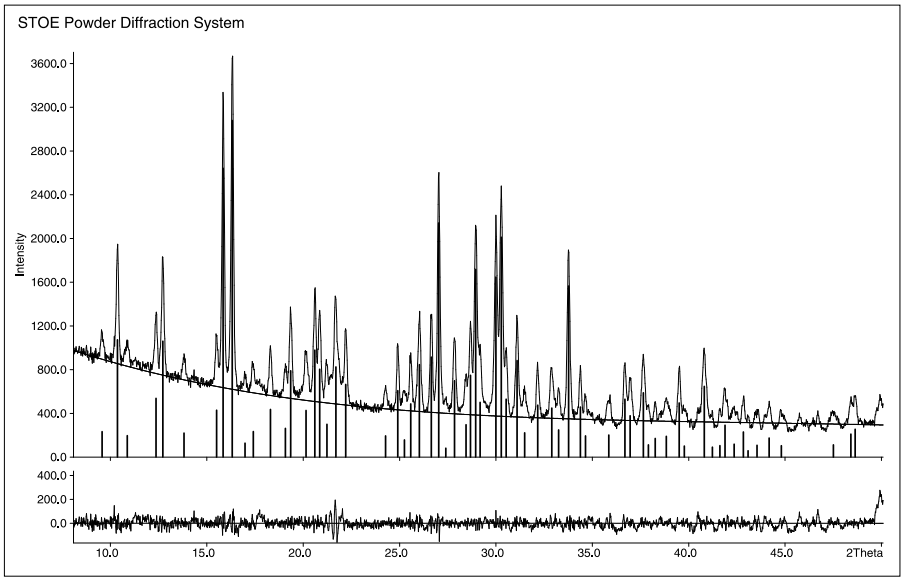


Abbildung A.27.:
Indizierung des Pulverdiffraktogramm von $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$.
Anhand von 66 Reflexen, von denen 35 einzeln und 14 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/c$ zu $a = 9.593(5)$ Å, $b = 11.395(5)$ Å, $c = 13.402(5)$ Å, $\beta = 107.27(3)^\circ$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 30.9).

Tabelle A.40.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Hg(1)	2*a*	0	1/2	1/2	0.0073(1)
Hg(2)	4*e*	0.7639(1)	0.2224(1)	0.6956(1)	0.0077(1)
As(1)	4*e*	0.3763(1)	0.0782(1)	0.5812(1)	0.0052(1)
As(2)	4*e*	0.1222(1)	0.1698(1)	0.5222(1)	0.0051(1)
As(3)	4*e*	0.3898(1)	0.3688(1)	0.5015(1)	0.0051(1)
As(4)	4*e*	0.3740(1)	0.3582(1)	0.6895(1)	0.0049(1)
Br(1)	4*e*	0.2171(1)	0.6263(1)	0.5541(1)	0.0058(1)
Br(2)	4*e*	0.8518(2)	0.0313(1)	0.6662(1)	0.0067(1)
Br(3)	4*e*	0.7531(2)	0.4284(1)	0.7352(1)	0.0073(1)
S(1)	4*e*	0.1433(3)	0.2952(2)	0.6549(2)	0.0050(1)
S(2)	4*e*	0.4897(3)	0.1930(2)	0.4928(2)	0.0054(1)
S(3)	4*e*	0.4669(3)	0.1774(2)	0.7313(2)	0.0053(1)
S(4)	4*e*	0.1644(4)	0.3071(2)	0.4143(2)	0.0054(1)

Tabelle A.41.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(HgBr_2)_3(As_4S_4)_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg(1)	0.0056(1)	0.0061(1)	0.0090(1)	−0.0010(1)	0.0002(1)	−0.0009(1)
Hg(2)	0.0090(1)	0.0053(1)	0.0085(1)	−0.0005(1)	0.0020(1)	0.0014(1)
As(1)	0.0068(1)	0.0037(1)	0.0049(1)	0.0001(1)	0.0013(1)	0.0004(1)
As(2)	0.0056(1)	0.0049(1)	0.0043(1)	−0.0007(1)	0.0008(1)	−0.0007(1)
As(3)	0.0057(1)	0.0044(1)	0.0053(1)	0.0007(1)	0.0016(1)	0.0002(1)
As(4)	0.0053(1)	0.0045(1)	0.0040(1)	−0.0006(1)	0.0002(1)	0.0001(1)
Br(1)	0.0053(1)	0.0058(1)	0.0056(1)	−0.0007(1)	0.0006(1)	−0.0006(1)
Br(2)	0.0084(1)	0.0052(1)	0.0064(1)	−0.0002(1)	0.0020(1)	0.0013(1)
Br(3)	0.0091(1)	0.0048(1)	0.0082(1)	−0.0005(1)	0.0030(1)	0.0002(1)
S(1)	0.0057(2)	0.0057(1)	0.0037(1)	−0.0003(1)	0.0013(1)	0.0002(1)
S(2)	0.0059(2)	0.0052(1)	0.0054(2)	0.0001(1)	0.0019(1)	0.0009(1)
S(3)	0.0061(2)	0.0050(1)	0.0040(2)	0.0006(1)	0.0001(1)	0.0006(1)
S(4)	0.0062(2)	0.0060(1)	0.0034(1)	0.0002(1)	0.0007(1)	0.0008(1)

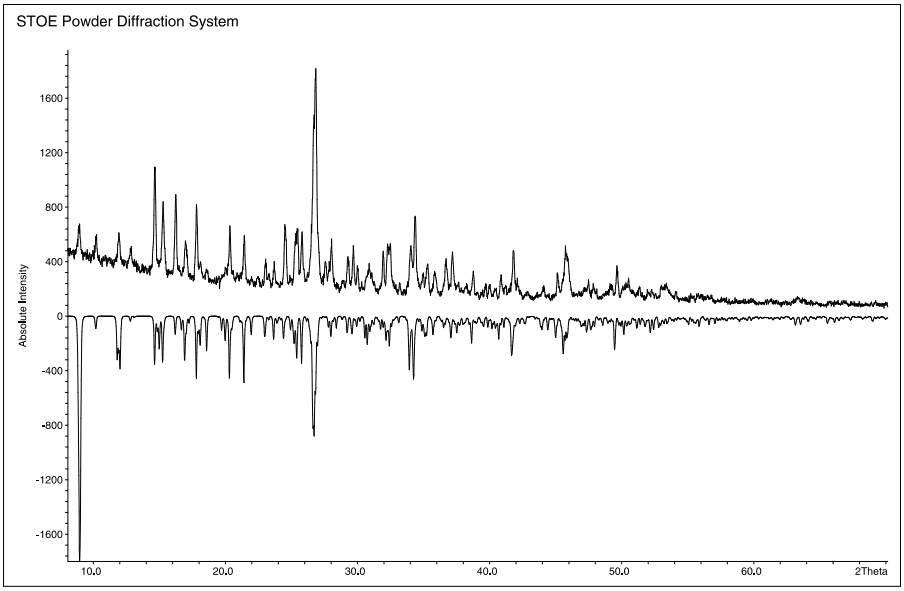


Abbildung A.28.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 5.3 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

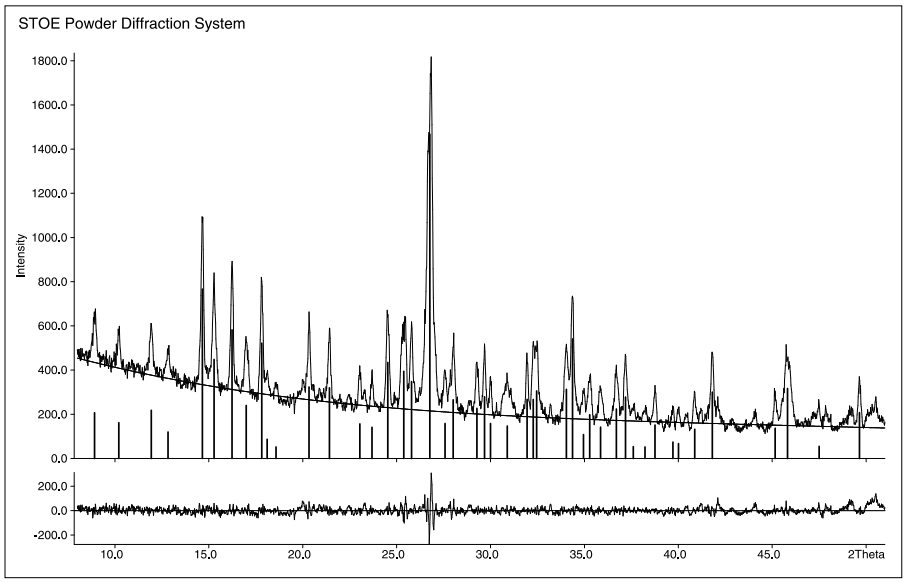


Abbildung A.29.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$.
Anhand von 46 Reflexen, von denen 28 einzeln und 4 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/c$ zu $a = 14.280(4)$ Å, $b = 11.371(5)$ Å, $c = 21.272(9)$ Å, $\beta = 110.52(2)^\circ$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 11.8).

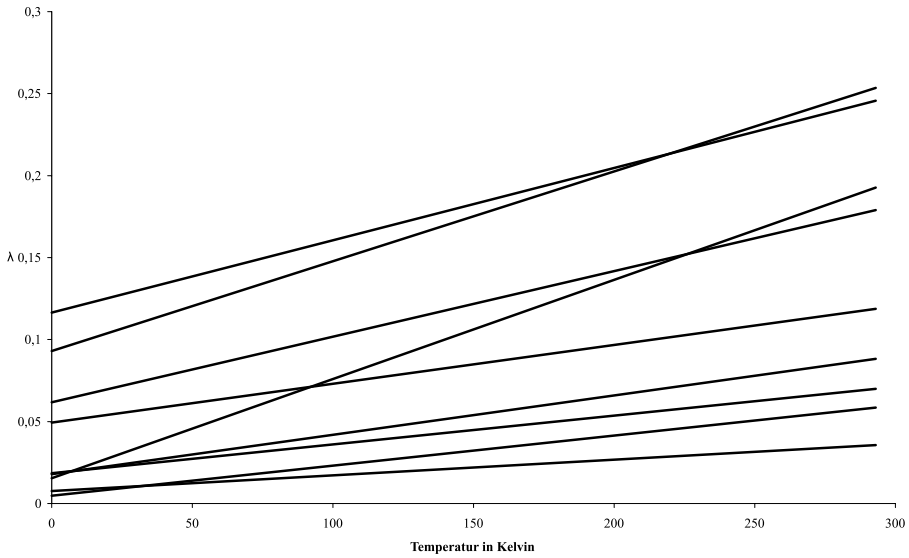


Abbildung A.30.:
Auftragung der mittleren quadrierten anisotropen Auslenkungsparameter der Quecksilberatome von $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$ bei 293 und 123 K. Durch die Punkte wurden Ausgleichsgeraden gelegt und bis zu 0 K verlängert. Linien, die bei 0 K den Ursprung schneiden weisen auf dynamische Fehlordnung hin. Linien, die die y-Achse weiter oben schneiden deuten auf statische Fehlordnung hin.

Tabelle A.42.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für die Raumtemperaturmessung von Kristall 2 $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$.

Atom	$Wyck$	sof	x	y	z	U_{eq}
Hg(1)	4e		0.0590(1)	0.6211(1)	0.13203(9)	0.1223(8)
Hg(2)	4e		0.2533(1)	0.3139(2)	0.0253(1)	0.1064(6)
Hg(3)	4e		0.4908(3)	0.0937(1)	0.4041(2)	0.170(1)
I(1)	4e		0.00794(7)	0.40038(9)	0.10641(7)	0.0797(5)
I(2)	4e		0.08396(5)	0.82346(8)	0.08132(4)	0.0528(3)
I(3)	4e		0.21023(6)	0.2957(1)	−0.10821(5)	0.0696(4)
I(4)	4e		0.28326(6)	0.5269(1)	0.08229(6)	0.0724(4)
I(5)	4e		0.50956(6)	0.31896(8)	0.39845(6)	0.0692(4)
I(6)	4e		0.41710(6)	−0.10964(8)	0.41526(5)	0.0566(3)
As(11)	4e		0.21850(7)	0.6985(1)	0.42652(6)	0.0434(4)
As(12)	4e		0.16696(8)	0.7788(1)	0.30618(7)	0.0471(4)
As(13)	4e		0.24966(8)	0.4741(1)	0.31357(7)	0.0487(5)
As(14)	4e		0.06975(8)	0.4813(1)	0.31000(6)	0.0469(4)
Se(11)	4e		0.33490(7)	0.5526(1)	0.42179(6)	0.0481(4)
Se(12)	4e		0.08912(7)	0.5614(1)	0.41728(6)	0.0454(4)
Se(13)	4e		0.01730(7)	0.6683(1)	0.25594(6)	0.0496(4)
Se(14)	4e		0.25899(8)	0.6536(1)	0.25672(6)	0.0503(5)
As(21)	4e	0.569(3)	0.286(1)	0.014(1)	0.0827(6)	0.036(2)
As(22)	4e	0.569(3)	0.3329(6)	−0.0672(7)	0.2017(4)	0.045(2)
As(23)	4e	0.569(3)	0.2555(2)	0.2392(2)	0.1940(1)	0.0527(9)
As(24)	4e	0.569(3)	0.4354(2)	0.2282(4)	0.1952(2)	0.050(1)
Se(21)	4e	0.569(3)	0.1710(5)	0.151(1)	0.0802(7)	0.053(2)
Se(22)	4e	0.569(3)	0.4129(8)	0.1483(9)	0.0845(5)	0.041(3)
Se(23)	4e	0.569(3)	0.4815(6)	0.035(1)	0.2484(4)	0.066(3)
Se(24)	4e	0.569(3)	0.2430(2)	0.0590(2)	0.2473(1)	0.0562(9)
As(31)	4e	0.431(3)	0.283(1)	−0.009(1)	0.0720(9)	0.035(3)
As(32)	4e	0.4314	0.3196(9)	−0.0374(9)	0.1960(6)	0.059(3)
As(33)	4e	0.4314	0.2129(2)	0.1418(4)	0.1963(2)	0.061(1)
As(34)	4e	0.4314	0.4755(3)	0.2129(5)	0.1989(3)	0.047(1)
Se(31)	4e	0.4314	0.1466(6)	0.148(2)	0.0756(9)	0.052(2)
Se(32)	4e	0.4314	0.411(1)	0.145(1)	0.0835(8)	0.047(5)
Se(33)	4e	0.4314	0.3349(2)	0.2901(3)	0.2204(2)	0.059(1)
Se(34)	4e	0.4314	0.4870(7)	0.037(1)	0.2504(5)	0.044(3)

Tabelle A.43.:
Anisotrope Auslenkungsparameter für die Raumtemperaturmessung von Kristall 2 $(HgI_2)_3(As_4Se_4)_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg(1)	0.218(2)	0.0473(5)	0.090(1)	−0.0388(8)	0.0395(6)	0.0073(5)
Hg(2)	0.132(1)	0.0615(5)	0.0950(7)	−0.0056(4)	0.0013(7)	0.0040(5)
Hg(3)	0.283(3)	0.0487(5)	0.207(2)	−0.0357(7)	0.122(2)	0.0171(7)
I(1)	0.0851(6)	0.0412(5)	0.130(1)	−0.0119(4)	0.0594(6)	−0.0131(6)
I(2)	0.0545(4)	0.0417(5)	0.0630(5)	−0.0011(3)	0.0217(4)	0.0105(4)
I(3)	0.0600(4)	0.0696(7)	0.0685(6)	0.0054(4)	0.0090(4)	−0.0112(5)
I(4)	0.0573(4)	0.0639(6)	0.1002(8)	−0.0040(4)	0.0330(5)	−0.0229(6)
I(5)	0.0627(4)	0.0374(5)	0.1131(8)	0.0025(4)	0.0376(5)	0.0153(5)
I(6)	0.0564(4)	0.0478(5)	0.0676(5)	−0.0089(3)	0.0243(4)	−0.0037(4)
As(11)	0.0424(5)	0.0403(7)	0.0471(6)	−0.0033(5)	0.0151(5)	−0.0057(6)
As(12)	0.0483(5)	0.0360(7)	0.0555(7)	0.0001(5)	0.0163(5)	0.0042(6)
As(13)	0.0552(6)	0.0439(8)	0.0511(7)	0.0093(5)	0.0238(5)	−0.0013(6)
As(14)	0.0498(6)	0.0426(7)	0.0480(7)	−0.0112(5)	0.0167(5)	−0.0060(6)
Se(11)	0.0388(5)	0.0551(8)	0.0501(7)	0.0053(5)	0.0152(5)	0.0038(6)
Se(12)	0.0423(5)	0.0510(8)	0.0462(6)	−0.0047(5)	0.0194(5)	−0.0022(6)
Se(13)	0.0393(5)	0.0531(8)	0.0508(7)	0.0013(5)	0.0090(5)	0.0016(6)
Se(14)	0.0475(5)	0.0568(8)	0.0516(7)	0.0000(5)	0.0235(5)	0.0063(6)
As(21)	0.041(2)	0.030(4)	0.034(4)	−0.011(2)	0.010(2)	−0.021(2)
As(22)	0.056(2)	0.031(3)	0.049(3)	−0.002(2)	0.019(2)	0.013(2)
As(23)	0.058(1)	0.045(2)	0.060(1)	0.006(1)	0.027(1)	−0.007(1)
As(24)	0.046(2)	0.042(2)	0.055(2)	−0.011(2)	0.011(2)	−0.005(1)
Se(21)	0.012(3)	0.077(2)	0.070(2)	0.014(3)	0.014(3)	0.024(2)
Se(22)	0.033(5)	0.054(6)	0.037(5)	0.002(4)	0.016(4)	−0.003(4)
Se(23)	0.050(3)	0.062(6)	0.058(4)	0.012(3)	−0.017(2)	−0.005(4)
Se(24)	0.061(1)	0.060(2)	0.060(1)	0.004(1)	0.036(1)	0.005(1)
As(31)	0.050(2)	0.022(5)	0.030(4)	−0.010(3)	0.009(3)	−0.020(3)
As(32)	0.074(4)	0.037(5)	0.046(2)	−0.019(4)	−0.005(2)	0.024(3)
As(33)	0.049(1)	0.089(3)	0.052(2)	0.006(2)	0.027(1)	0.004(2)
As(34)	0.043(2)	0.041(2)	0.049(2)	−0.007(2)	0.005(2)	−0.005(2)
Se(31)	0.009(3)	0.088(3)	0.063(3)	0.015(4)	0.016(4)	0.025(2)
Se(32)	0.040(7)	0.033(6)	0.065(9)	−0.007(5)	0.016(6)	0.007(5)
Se(33)	0.065(2)	0.055(2)	0.052(2)	0.017(2)	0.013(1)	−0.014(2)
Se(34)	0.047(4)	0.046(6)	0.041(5)	0.001(3)	0.019(4)	−0.001(4)

Tabelle A.44.:
Anharmonische Tensoren 3. und 4. Ordnung für $(HgI_2)_3(As_4Se_4)2$. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}
Hg(1)	0.0144(6)	−0.0043(3)	−0.0016(2)	0.0015(2)	0.00049(9)
Hg(2)	0.0041(3)	0.0010(2)	−0.0007(1)	0	0
Hg(3)	−0.033(2)	0.0143(5)	0.0025(6)	−0.0034(3)	0.0022(2)
Atom	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
Hg(1)	0	0	0	−0.00042(6)	−0.00115(8)
Hg(2)	−0.00095(7)	0.0019(3)	−0.0014(1)	0.00039(7)	0.00090(8)
Hg(3)	0.0039(3)	0	−0.0009(2)	0	0.0010(2)

Atom	D_{1111}	D_{1112}	D_{1113}	D_{1122}	D_{1123}
Hg(1)	−0.0063(3)	0.0016(2)	0	0	0
Hg(2)	−0.0013(2)	0	0.00037(8)	0	0.00025(4)
Hg(3)	0.012(1)	0	0.0074(6)	0	0
Atom	D_{1133}	D_{1222}	D_{1223}	D_{1233}	D_{1333}
Hg(1)	0	0	0	0	0
Hg(2)	0.00045(4)	0	0	0	0
Hg(3)	0.0038(3)	0	0	0	0.0015(1)
Atom	D_{2222}	D_{2223}	D_{2233}	D_{2333}	D_{3333}
Hg(1)	0	0	−0.00013(3)	0	0.00018(3)
Hg(2)	0	0	0	0	0
Hg(3)	0	0	0	0	0

Tabelle A.45.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$.

Atom	$Wyck$	x	y	z	U_{eq}
Hg(1)	$2i$	0.3016(1)	0.4992(1)	0.0862(1)	0.0075(1)
Hg(2)	$1a$	0	0	0	0.0085(1)
M	$1b$	0	0	$1/2$	0.0079(1)
Br	$2i$	0.2734(2)	−0.0723(1)	0.6128(1)	0.0050(1)
I(2)	$2i$	0.0336(2)	0.3461(1)	0.0791(1)	0.0066(1)
I(3)	$2i$	0.5287(2)	0.6737(1)	0.0704(1)	0.0071(1)
I(4)	$2i$	−0.2740(2)	0.0477(1)	0.0713(1)	0.0079(1)
As(1)	$2i$	−0.0818(2)	−0.1130(1)	0.2507(1)	0.0044(1)
As(2)	$2i$	0.0432(2)	0.1088(1)	0.2700(1)	0.0041(1)
As(3)	$2i$	0.3780(2)	−0.0942(1)	0.2273(1)	0.0045(1)
As(4)	$2i$	0.3476(2)	−0.0904(1)	0.3925(1)	0.0042(1)
As(5)	$2i$	0.4574(2)	0.3566(1)	0.3219(1)	0.0046(1)
As(6)	$2i$	0.6080(2)	0.6586(1)	0.3273(1)	0.0047(1)
As(7)	$2i$	0.8105(2)	0.5180(1)	0.2488(1)	0.0048(1)
As(8)	$2i$	0.7259(2)	0.4058(1)	0.4503(1)	0.0047(1)
S(1)	$2i$	0.0641(5)	−0.1827(3)	0.3822(2)	0.0047(1)
S(2)	$2i$	0.9490(5)	0.4284(4)	0.3694(2)	0.0054(1)
S(3)	$2i$	0.2759(5)	0.0902(3)	0.1928(2)	0.0043(1)
S(4)	$2i$	0.2286(4)	0.0967(3)	0.4064(2)	0.0041(1)
S(5)	$2i$	0.1139(5)	−0.1977(3)	0.1693(2)	0.0051(1)
S(6)	$2i$	0.6929(5)	0.6088(3)	0.4686(2)	0.0049(1)
S(7)	$2i$	0.6068(5)	0.3609(3)	0.2048(2)	0.0047(1)
S(8)	$2i$	0.3481(5)	0.5447(3)	0.3032(2)	0.0048(1)

Tabelle A.46.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(HgI_2)_3(MBr_2)(As_4S_4)_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg(1)	0.0071(1)	0.0076(1)	0.0076(1)	0.0000(1)	0.0016(1)	−0.0022(1)
Hg(2)	0.0080(1)	0.0099(1)	0.0083(1)	0.0000(1)	0.0034(1)	−0.0004(1)
M	0.0063(1)	0.0121(2)	0.0056(1)	0.0020(1)	0.0017(1)	0.0017(1)
Br	0.0043(1)	0.0061(1)	0.0048(1)	0.0006(1)	0.0011(1)	0.0002(1)
I(2)	0.0064(1)	0.0063(1)	0.0070(1)	0.0008(1)	0.0008(1)	−0.0006(1)
I(3)	0.0082(1)	0.0064(1)	0.0066(1)	−0.0004(1)	0.0016(1)	−0.0001(1)
I(4)	0.0070(1)	0.0098(1)	0.0067(1)	0.0013(1)	0.0006(1)	−0.0001(1)
As(1)	0.0043(1)	0.0045(1)	0.0044(1)	0.0003(1)	0.0004(1)	−0.0009(1)
As(2)	0.0045(1)	0.0036(1)	0.0041(1)	0.0006(1)	0.0009(1)	0.0002(1)
As(3)	0.0047(1)	0.0044(1)	0.0044(1)	0.0000(1)	0.0012(1)	0.0005(1)
As(4)	0.0042(1)	0.0044(1)	0.0041(1)	0.0005(1)	0.0005(1)	0.0004(1)
As(5)	0.0049(1)	0.0041(1)	0.0047(1)	0.0000(1)	0.0010(1)	−0.0011(1)
As(6)	0.0054(1)	0.0035(1)	0.0054(1)	0.0006(1)	0.0012(1)	0.0001(1)
As(7)	0.0044(1)	0.0051(1)	0.0051(1)	0.0004(1)	0.0015(1)	−0.0004(1)
As(8)	0.0055(1)	0.0044(1)	0.0042(1)	0.0005(1)	0.0005(1)	0.0005(1)
S(1)	0.0051(2)	0.0042(2)	0.0050(2)	0.0011(1)	0.0008(1)	−0.0005(1)
S(2)	0.0042(2)	0.0060(2)	0.0058(2)	0.0001(2)	0.0007(1)	0.0006(2)
S(3)	0.0049(2)	0.0038(1)	0.0043(1)	0.0004(1)	0.0012(1)	−0.0004(1)
S(4)	0.0044(2)	0.0037(1)	0.0041(1)	0.0000(1)	0.0007(1)	−0.0004(1)
S(5)	0.0063(2)	0.0040(2)	0.0048(2)	−0.0006(1)	0.0009(1)	−0.0005(2)
S(6)	0.0055(2)	0.0044(2)	0.0047(2)	−0.0005(1)	0.0005(1)	−0.0002(2)
S(7)	0.0052(2)	0.0046(2)	0.0043(2)	−0.0005(1)	0.0009(1)	−0.0002(1)
S(8)	0.0040(2)	0.0055(2)	0.0049(2)	0.0002(1)	0.0006(1)	0.0002(2)

Tabelle A.47.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$.

Atom	$Wyck$	sof	x	y	z	U_{eq}
Hg(1)	$8j$	0.503(3)	0.3328(1)	0.0819(3)	0.4655(3)	0.0082(1)
Hg(2)	$8j$	0.497(3)	0.4818(1)	0.1347(3)	0.3183(2)	0.0069(1)
Hg(3)	$2a$		0	0	0	0.0068(1)
I(1)	$4i$		0.2413(1)	0	0.5620(2)	0.0056(1)
I(2)	$4i$		0.5560(1)	0	0.1931(3)	0.0076(1)
Br(1)	$8j$		0.4101(2)	0.2385(3)	0.4126(3)	0.0084(1)
Br(2)	$4i$		0.0223(1)	0	0.2578(3)	0.0043(1)
As(1)	$8j$		0.1638(1)	0.1471(2)	0.2199(2)	0.0039(1)
As(2)	$4i$		0.2663(1)	0	0.0273(3)	0.0040(1)
As(3)	$4i$		0.8393(1)	0	0.1106(3)	0.0038(1)
S(1)	$8j$		0.2566(2)	0.1853(6)	0.1797(5)	0.0041(1)
S(2)	$8j$		0.3784(2)	0.3110(6)	0.0015(5)	0.0040(1)

Tabelle A.48.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $(HgIBr)_4HgBr_2(As_4S_4)_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg(1)	0.0057(1)	0.0101(2)	0.0096(2)	0.0010(1)	0.0033(1)	−0.0016(1)
Hg(2)	0.0062(1)	0.0078(2)	0.0072(1)	0.0005(1)	0.0023(1)	0.0012(1)
Hg(3)	0.0072(1)	0.0077(1)	0.0052(1)	0	0.0004(1)	0
I(1)	0.0054(1)	0.0060(1)	0.0056(1)	0	0.0018(1)	0
I(2)	0.0081(2)	0.0062(2)	0.0093(2)	0	0.0039(2)	0
Br(1)	0.0107(2)	0.0059(2)	0.0068(2)	0.0026(1)	−0.0037(2)	−0.0030(2)
Br(2)	0.0034(1)	0.0049(2)	0.0046(2)	0	0.0010(1)	0
As(1)	0.0037(1)	0.0039(1)	0.0041(1)	−0.0005(1)	0.0009(1)	0.0001(1)
As(2)	0.0032(1)	0.0042(2)	0.0047(2)	0	0.0011(1)	0
As(3)	0.0040(2)	0.0038(1)	0.0036(1)	0	0.0007(1)	0
S(1)	0.0037(2)	0.0040(2)	0.0046(3)	−0.0005(2)	0.0008(2)	−0.0006(2)
S(2)	0.0036(2)	0.0035(2)	0.0046(2)	−0.0001(2)	0.0005(2)	0.0002(2)

Tabelle A.49.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für δ-$Hg_3S_2Br_2$

Atom	*Wyck*	x	y	z	U^{eq}
Hg(1)	$8g$	0.3590(1)	0.2006(1)	1/4	0.0056(1)
Hg(2)	$8f$	0	0.2591(1)	0.0207(1)	0.0054(1)
Hg(3)	$8e$	0.1468(1)	0	0	0.0060(1)
S	$16h$	0.1304(2)	0.2591(4)	0.0068(3)	0.0048(1)
Br(1)	$8g$	0.2506(1)	0.4832(2)	1/4	0.0050(1)
Br(2)	$4c$	0	0.0044(2)	1/4	0.0050(1)
Br(3)	$4c$	0	0.5015(2)	1/4	0.0048(1)

Tabelle A.50.: Anisotrope Auslenkungsparameter für δ-$Hg_3S_2Br_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg(1)	0.0058(1)	0.0061(1)	0.0048(1)	0	0	-0.0002(1)
Hg(2)	0.0044(1)	0.0061(1)	0.0058(1)	-0.0001(1)	0	0
Hg(3)	0.0061(1)	0.0053(1)	0.0066(1)	0.0007(1)	0	0
S	0.0045(2)	0.0053(2)	0.0046(2)	-0.0001(1)	-0.0005(1)	-0.0005(1)
Br(1)	0.0041(1)	0.0057(1)	0.0050(1)	0	0	0.0007(1)
Br(2)	0.0053(2)	0.0051(1)	0.0045(1)	0	0	0
Br(3)	0.0055(1)	0.0041(1)	0.0049(1)	0	0	0

Tabelle A.51.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für δ-$Hg_3S_2Cl_2$

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U^{eq}
Hg(1)	8*j*	0.1224(1)	0.2735(1)	0.3005(1)	0.0042(1)
Hg(2)	4*i*	0.0294(1)	0	0.7309(2)	0.0041(1)
Hg(3)	4*i*	0.2747(1)	0	0.2867(2)	0.0043(1)
Hg(4)	4*g*	0	0.2675(1)	0	0.0039(1)
Hg(5)	4*e*	1/4	1/4	0	0.0042(1)
Cl(1)	4*i*	0.1220(6)	0	0.4741(8)	0.0039(1)
Cl(2)	4*i*	0.1252(6)	0	0.0228(8)	0.0041(2)
Cl(3)	4*i*	0.6274(5)	0	0.0264(8)	0.0036(1)
Cl(4)	4*i*	0.3822(5)	0	0.5097(7)	0.0036(1)
S(1)	8*j*	0.2636(4)	0.2600(5)	0.2551(7)	0.0033(1)
S(2)	8*j*	0.4822(4)	0.2380(4)	0.2535(7)	0.0034(1)

Tabelle A.52.: Anisotrope Auslenkungsparameter für δ-$Hg_3S_2Cl_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hg(1)	0.0035(1)	0.0044(1)	0.0048(1)	−0.0002(1)	−0.0001(1)	0.0001(1)
Hg(2)	0.0047(1)	0.0029(1)	0.0048(1)	0	0.0003(1)	0
Hg(3)	0.0049(1)	0.0029(1)	0.0050(1)	0	−0.0002(1)	0
Hg(4)	0.0043(1)	0.0038(1)	0.0037(1)	0	−0.0003(1)	0
Hg(5)	0.0044(1)	0.0043(1)	0.0039(1)	0.0006(1)	0.0004(1)	0.0005(1)
Cl(1)	0.0040(4)	0.0037(3)	0.0040(4)	0	0.0009(4)	0
Cl(2)	0.0040(3)	0.0027(2)	0.0054(4)	0	0.0006(5)	0
Cl(3)	0.0032(3)	0.0025(2)	0.0051(4)	0	0.0002(4)	0
Cl(4)	0.0048(4)	0.0028(2)	0.0032(3)	0	−0.0002(4)	0
S(1)	0.0031(3)	0.0027(2)	0.0042(3)	−0.0004(2)	0.0000(3)	0.0000(2)
S(2)	0.0035(3)	0.0025(2)	0.0043(3)	0.0003(2)	0.0003(3)	−0.0002(2)

A.6. Ergänzende Daten zu Kapitel 6

Tabelle A.53.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$.

Atom	*Wyck*	x	y	z	U_{eq}
I(1)	18*b*	0.96287(7)	0.79806(7)	0.7943	0.0590(4)
I(2)	18*b*	0.95214(8)	0.68101(8)	0.67132(4)	0.0608(4)
I(3)	18*b*	0.80398(8)	0.85041(7)	0.59832(3)	0.0607(4)
I(4)	18*b*	0.60753(7)	0.98621(8)	0.88504(4)	0.0649(4)
Cd(1)	18*b*	0.86203(7)	0.81602(7)	0.67119(4)	0.0518(4)
Cd(2)	18*b*	0.68655(8)	0.91933(9)	0.73632(4)	0.0585(4)
Cd(3)	6*a*	0	0	0.76966(5)	0.0528(4)
S	6*ab*	0	0	0.6971(2)	0.042(1)
As(1)	18*b*	0.879(1)	0.983(2)	0.9275(7)	0.51(2)
As(2)	6*a*	0	0	0.9941(6)	0.66(3)
S(1)	6*a*	0	0	0.8906(7)	0.26(2)
S(2)	18*b*	0.913(3)	1.019(3)	0.9739(5)	0.42(4)

Tabelle A.54.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0.0626(5)	0.0583(5)	0.0604(5)	0.0334(4)	0.0084(4)	0.0124(4)
I(2)	0.0725(6)	0.0609(5)	0.0599(5)	0.0415(5)	−0.0159(4)	−0.0136(4)
I(3)	0.0844(6)	0.0494(4)	0.0543(5)	0.0379(4)	−0.0145(4)	−0.0063(4)
I(4)	0.0531(5)	0.0608(5)	0.0724(6)	0.0220(4)	−0.0042(4)	−0.0188(5)
Cd(1)	0.0521(5)	0.0506(5)	0.0514(5)	0.0248(4)	−0.0025(4)	−0.0041(4)
Cd(2)	0.0544(5)	0.0630(6)	0.0568(5)	0.0285(5)	0.0093(4)	0.0062(4)
Cd(3)	0.0542(5)	0.0542(5)	0.0502(8)	0.0271(3)	0	0
S	0.043(1)	0.043(1)	0.042(2)	0.0213(6)	0	0
As(1)	0.29(1)	0.93(3)	0.42(2)	0.40(2)	−0.123(1)	−0.19(2)
As(2)	0.89(4)	0.89(4)	0.20(1)	0.45(2)	0	0
S(1)	0.34(2)	0.34(2)	0.097(9)	0.17(1)	0	0
S(2)	0.50(3)	0.77(6)	0.19(2)	0.47(4)	−0.03(2)	−0.15(3)

Tabelle A.55.:
Anharmonische Tensoren 3. Ordnung für $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$. Parameter, deren Wert kleiner als die dreifache Standardabweichung war wurden auf 0 gesetzt und nicht mehr verfeinert.

Atom	C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}
As(1)	0.10(1)	0.16(2)	−0.018(2)	0.20(2)	−0.023(3)
As(2)	−0.42(7)	0	−0.09(1)	0.42(7)	−0.049(6)
S(1)	0	0	0.019(4)	0	0.010(2)
S(2)	0.10(2)	0	0	0	0
Atom	C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
As(1)	0.0035(8)	0	0	0	0.0040(9)
As(2)	0	0.42(7)	−0.10(1)	0	0
S(1)	0	0	0.019(4)	0	0
S(2)	0	0	0	0	0

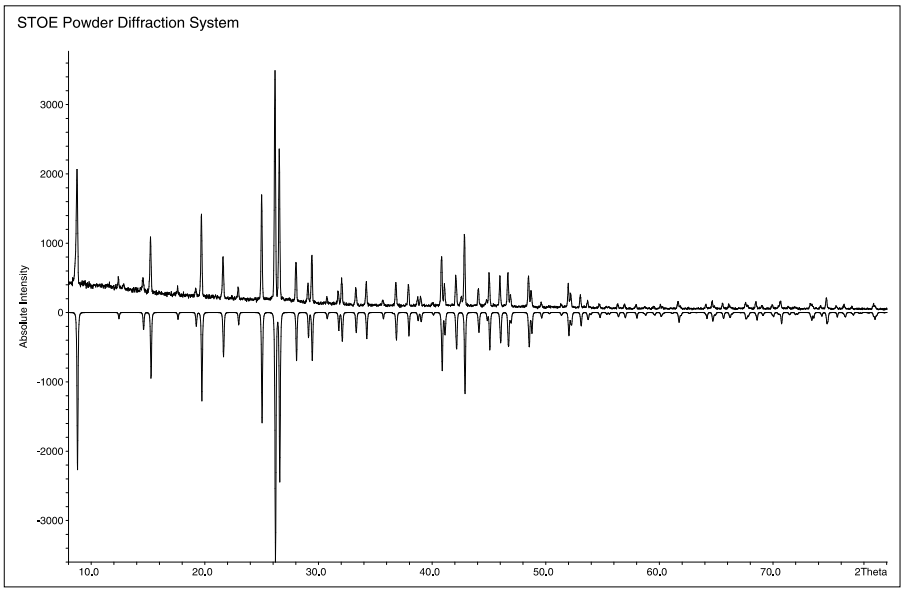


Abbildung A.31.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 6.2 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

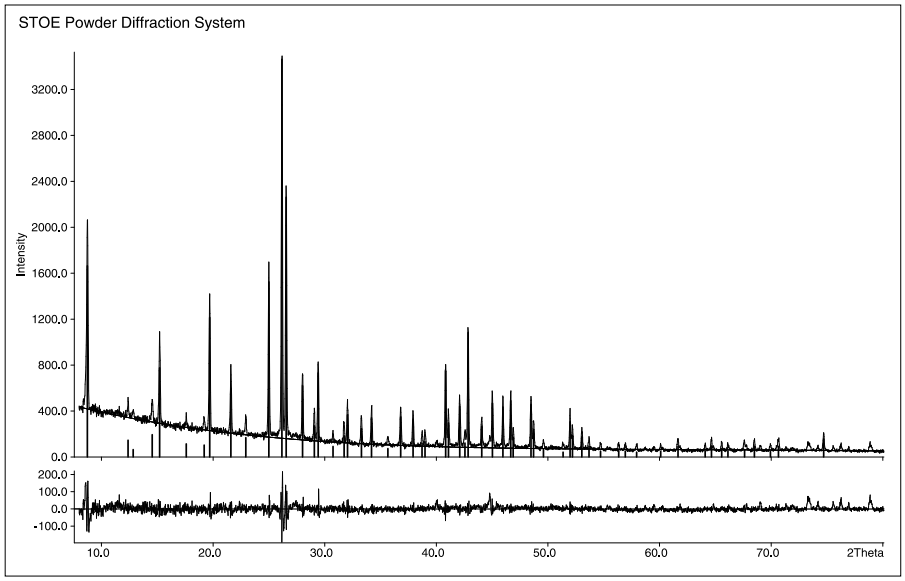


Abbildung A.32.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von $Cd_7I_{12}S{\cdot}(As_4S_x)$.
Anhand von 59 Reflexen, von denen 17 einzeln und 4 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $R3c$ zu $a = b = 14.201(13)$ Å, $c = 34.85(4)$ Å bestimmt (Figure of Merit F(30) = 61.4).

A.7. Ergänzende Daten zu Kapitel 7

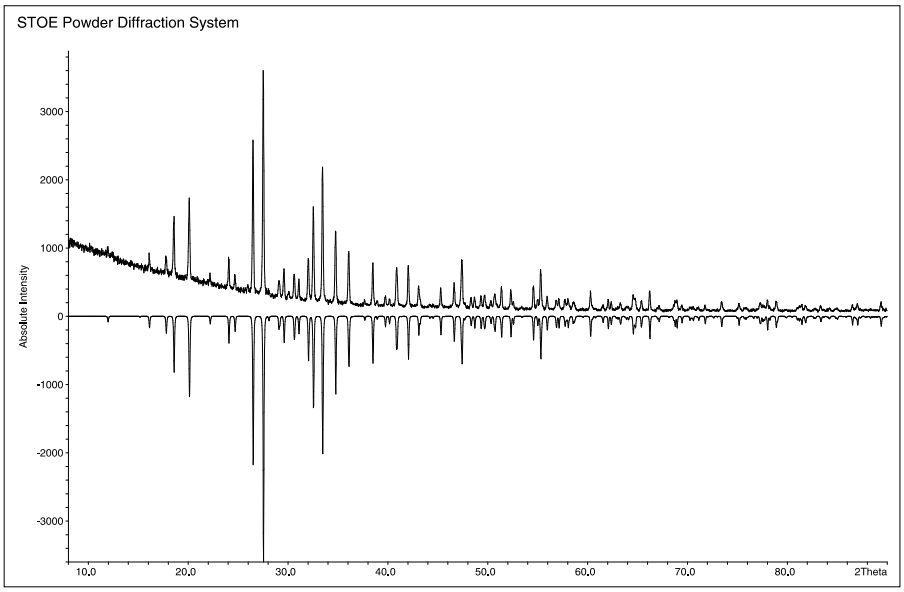


Abbildung A.33.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsS_3I. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 7.2 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

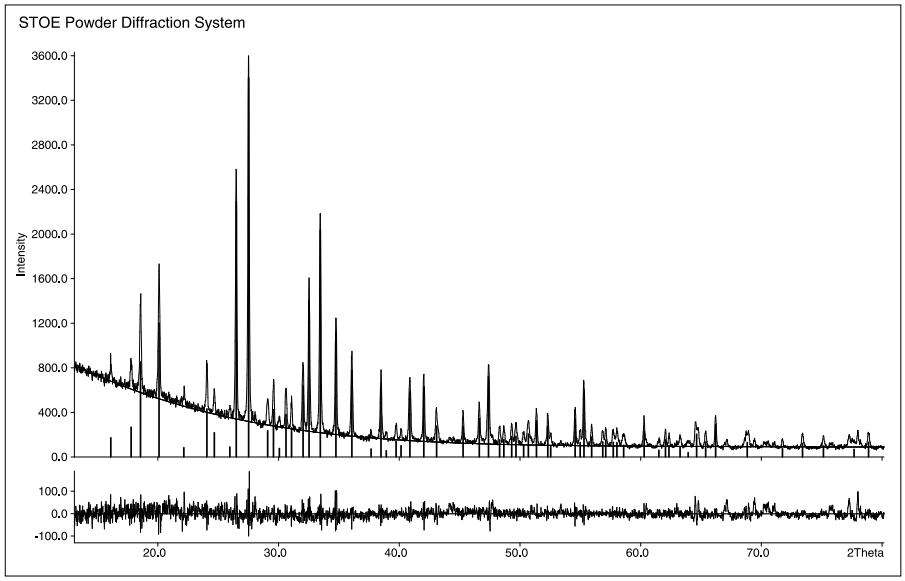


Abbildung A.34.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsS_3I.
Anhand von 64 Reflexen, von denen 32 einzeln und 3 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in *Pnma* zu $a = 11.669(2)$ Å, $b = 6.719(2)$ Å, $c = 9.540(2)$ Å bestimmt (Figure of Merit F(30) = 38.5).

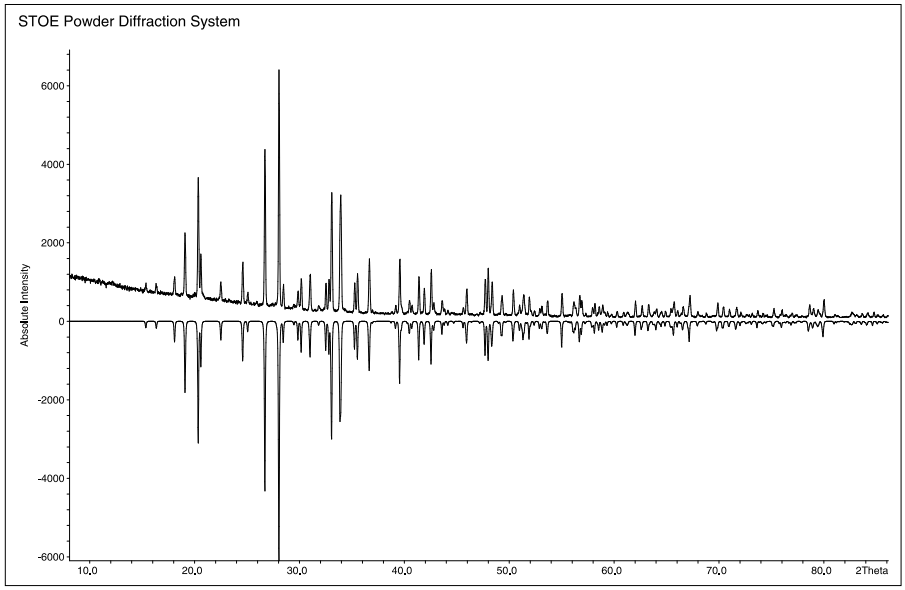


Abbildung A.35.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsS_3Br. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 7.2 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

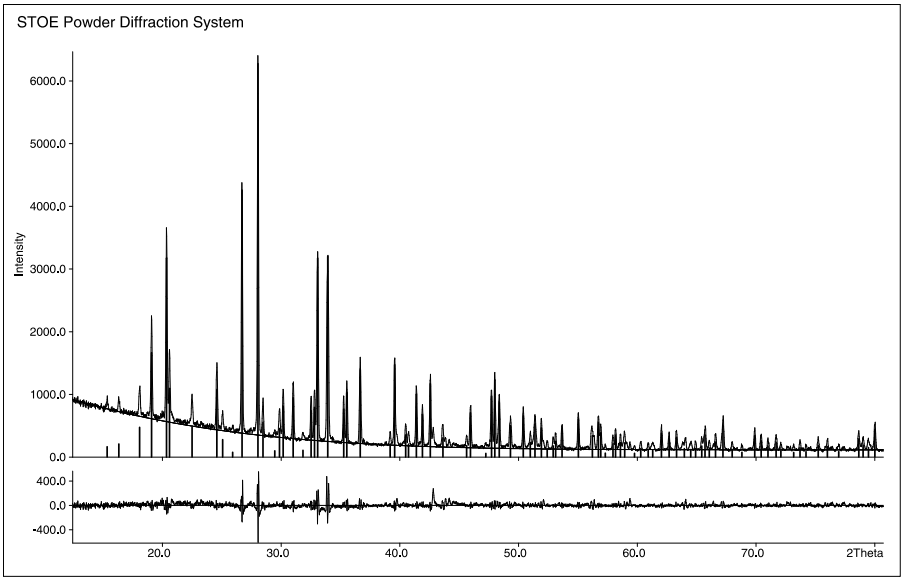


Abbildung A.36.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsS_3Br.
Anhand von 89 Reflexen, von denen 38 einzeln und 4 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/n$ zu $a = 9.293(1)$ Å, $b = 11.529(2)$ Å, $c = 6.6738(8)$ Å, $\beta = 90.08(2)$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 34.2).

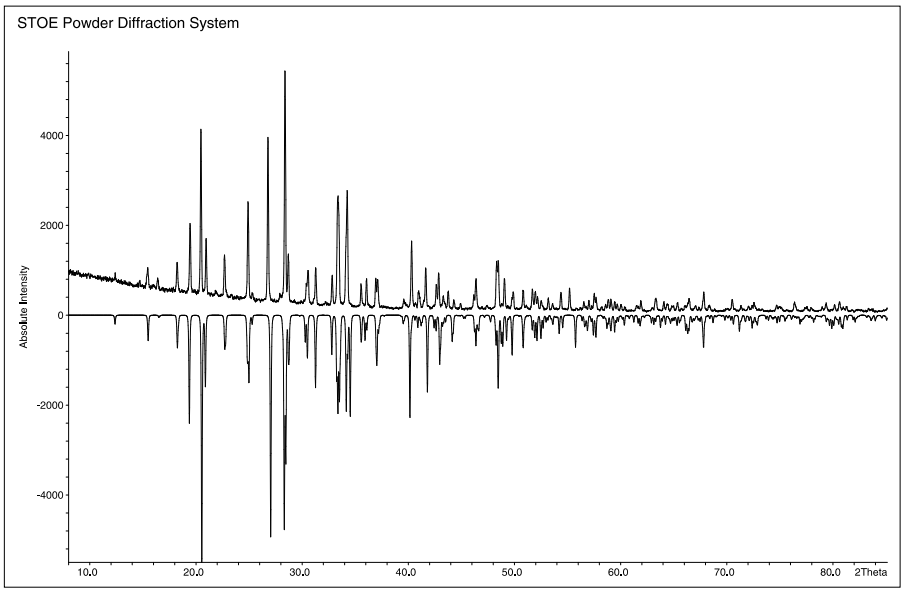


Abbildung A.37.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsS_3Cl. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 7.2 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

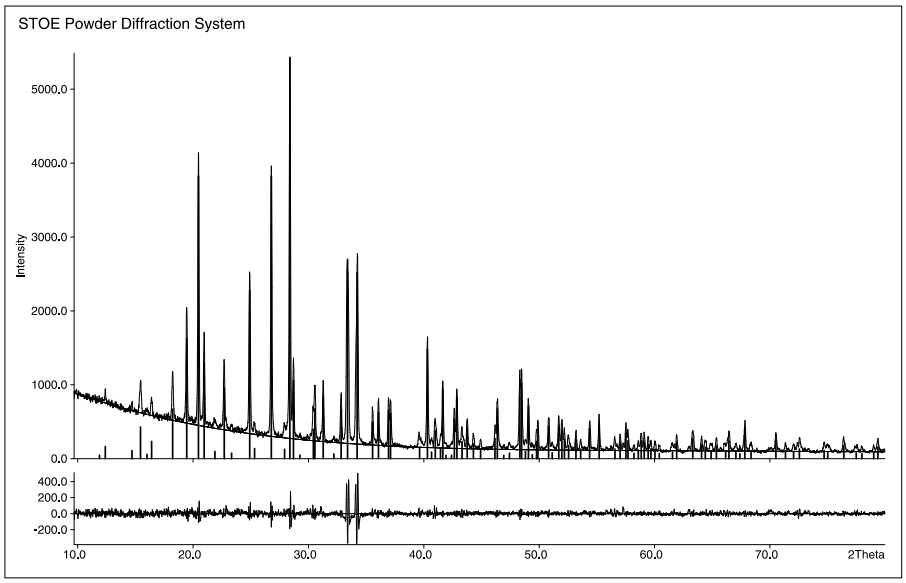


Abbildung A.38.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsS_3Cl.
Anhand von 109 Reflexen, von denen 52 einzeln und 30 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/n$ zu $a = 9.154(2)$ Å, $b = 11.436(2)$ Å, $c = 6.590(1)$ Å, $\beta = 89.57(2)$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 11.2).

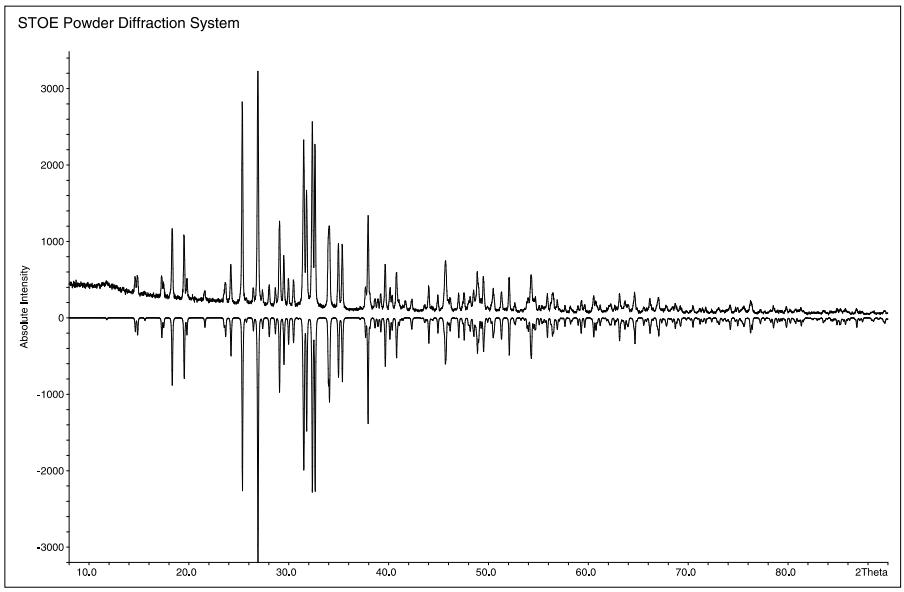


Abbildung A.39.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsSe_3I. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 7.2 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

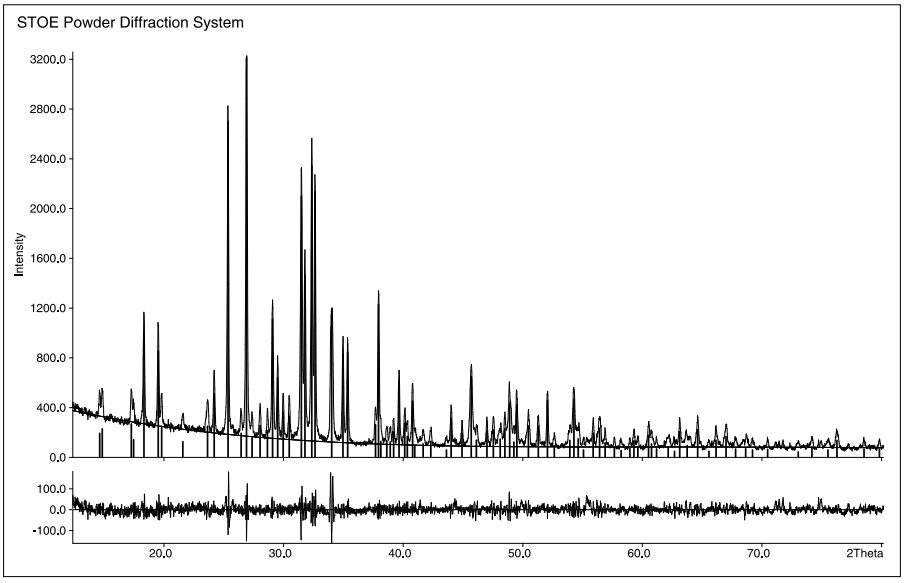


Abbildung A.40.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von Pb_2AsSe_3I.
Anhand von 89 Reflexen, von denen 41 einzeln und 8 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/n$ zu $a = 9.6722(1)$ Å, $b = 11.910(2)$ Å, $c = 7.0180(8)$ Å, $\beta = 90.079(8)$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 54.3).

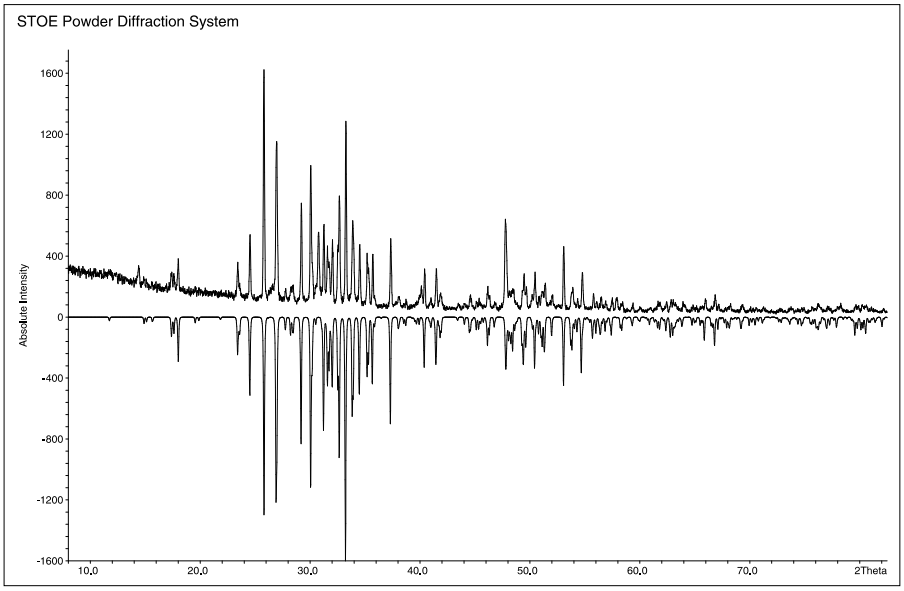


Abbildung A.41.:
Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Sn_2AsSe_3I. Das gemessene Diffraktogramm ist mit positiven Intensitäten abgebildet, während das nach Tabelle 7.2 berechnete mit negativen Intensitäten dargestellt ist.

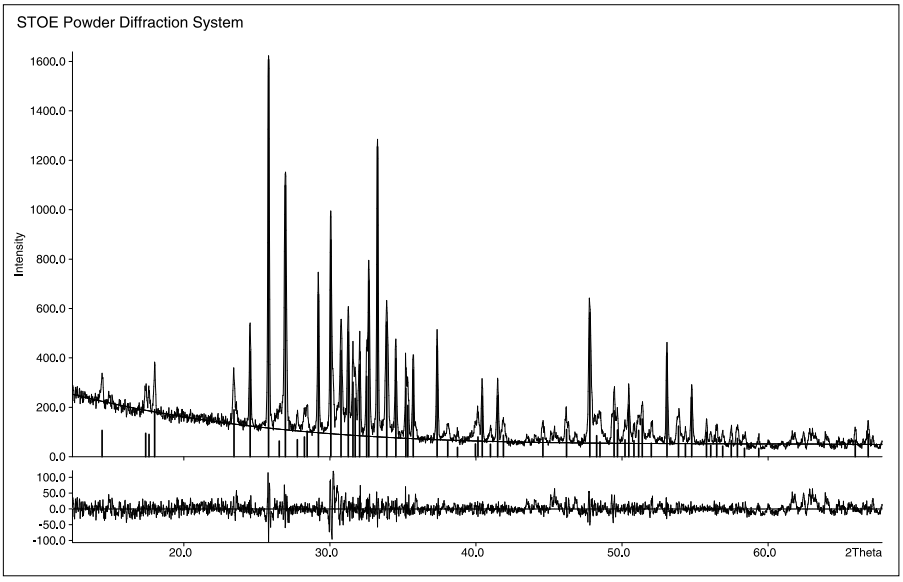


Abbildung A.42.:
Indizierung des Pulverdiffraktogrammes von Sn_2AsSe_3I.
Anhand von 63 Reflexen, von denen 46 einzeln und 4 nicht indiziert werden konnten, wurde die Zelle in $P2_1/n$ zu $a = 9.846(2)$ Å, $b = 11.710(2)$ Å, $c = 6.899(1)$ Å, $\beta = 89.710(2)$ bestimmt (Figure of Merit F(30) = 26.1).

$P2_1/n\,2_1/m\,2_1/a$

$\boxed{Pb_2AsS_3I}$

Pb1:4*c*	Pb2:4*c*	As:4*c*	S1:4*c*	S2:8*d*	I:4*c*
m	*m*	*m*	*m*	1	*m*
0.324	0.373	0.079	0.097	0.204	0.047
1/4	1/4	1/4	1/4	0.002	1/4
0.282	0.797	0.035	0.801	0.079	0.402

t2

$P2_1/n\,1\,1$

$\boxed{Pb_2AsS_3Cl}$

Pb1:4*e*	Pb2:4*e*	As:4*e*	S1:4*e*	S2:4*e*	S3:4*e*	Cl:4*e*
1	1	1	1	1	1	1
0.328	0.376	0.078	0.099	0.198	0.207	0.061
0.230	0.243	0.258	0.265	-0.004	0.500	0.250
0.285	0.813	0.035	0.795	0.079	0.084	0.447

Abbildung A.43.:
Gruppe-Untergruppe Beziehung vom Aristotyp Pb_2AsS_3I zu Pb_2AsS_3Cl. Zur Vereinfachung ist Pb_2AsS_3Br in $P2_1/n11$ aufgestellt. Die Koordinaten in der Standardaufstellung $P12_1/n1$ können der Tabelle A.60 entnommen werden.

$P2_1/n\,2_1/m\,2_1/a$

$\boxed{Pb_2AsS_3I}$

Pb1:4*c*	Pb2:4*c*	As:4*c*	S1:4*c*	S2:8*d*	I:4*c*
m	*m*	*m*	*m*	1	*m*
0.324	0.373	0.079	0.097	0.204	0.047
1/4	1/4	1/4	1/4	0.002	1/4
0.282	0.797	0.035	0.801	0.079	0.402

t2

$P2_1/n\,1\,1$

$\boxed{Pb_2AsSe_3I}$

Pb1:4*e*	Pb2:4*e*	As:4*e*	Se1:4*e*	Se2:4*e*	Se3:4*e*	I:4*e*
1	1	1	1	1	1	1
0.327	0.367	0.074	0.094	0.192	0.217	0.045
0.202	0.232	0.266	0.277	-0.007	0.495	0.250
0.280	0.809	0.037	0.792	0.072	0.087	0.402

Abbildung A.44.:
Gruppe-Untergruppe Beziehung vom Aristotyp Pb_2AsS_3I zu Pb_2AsSe_3I. Zur Vereinfachung ist Pb_2AsS_3Br in $P2_1/n11$ aufgestellt. Die Koordinaten in der Standardaufstellung $P12_1/n1$ können der Tabelle A.62 entnommen werden.

$P2_1/n\,2_1/m\,2_1/a$

$\boxed{Pb_2AsS_3I}$

Pb1:4c	Pb2:4c	As:4c	S1:4c	S2:8d	I:4c
m	m	m	m	1	m
0.324	0.373	0.079	0.097	0.204	0.047
1/4	1/4	1/4	1/4	0.002	1/4
0.282	0.797	0.035	0.801	0.079	0.402

t2

$P2_1/n\,1\,1$

$\boxed{Pb_2AsSe_3I}$

Pb1:4e	Pb2:4e	As:4e	Se1:4e	Se2:4e	Se3:4e	I:4e
1	1	1	1	1	1	1
0.324	0.369	0.072	0.091	0.202	0.216	0.041
0.220	0.239	0.261	0.261	-0.000	0.499	0.251
0.265	0.795	0.042	0.799	0.079	0.089	0.400

Abbildung A.45.:
Gruppe-Untergruppe Beziehung vom Aristotyp Pb_2AsS_3I zu Sn_2AsSe_3I. Zur Vereinfachung ist Pb_2AsS_3Br in $P2_1/n11$ aufgestellt. Die Koordinaten in der Standardaufstellung $P12_1/n1$ können der Tabelle A.64 entnommen werden.

Tabelle A.56.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsS_3I

Atom	$Wyck$	x	y	z	U^{eq}
Pb(1)	4c	0.3245(1)	1/4	0.2824(1)	0.0045(1)
Pb(2)	4c	0.3733(1)	1/4	0.7976(1)	0.0029(1)
I	4c	0.0476(1)	1/4	0.4028(1)	0.0023(1)
As	4c	0.0791(1)	1/4	0.0353(1)	0.0019(1)
S(1)	8d	0.2042(2)	0.0023(2)	0.0788(2)	0.0024(1)
S(2)	4c	0.0970(2)	1/4	0.8010(2)	0.0033(1)

Tabelle A.57.: Anisotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsS_3I.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0.0026(1)	0.0079(1)	0.0028(1)	0	0.0000(1)	0
Pb(2)	0.0028(1)	0.0037(1)	0.0023(1)	0	0.0002(1)	0
I	0.0021(1)	0.0027(1)	0.0019(1)	0	0.0000(1)	0
As	0.0017(1)	0.0023(1)	0.0018(1)	0	0.0001(1)	0
S(1)	0.0031(1)	0.0016(1)	0.0026(1)	0.0001(1)	0.0002(1)	0.0004(1)
S(2)	0.0021(1)	0.0059(2)	0.0018(1)	0	−0.0001(1)	0

Tabelle A.58.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsS_3Br

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U^{eq}
Pb(1)	4*e*	0.2858(1)	0.3283(1)	0.2305(1)	0.0041(1)
Pb(2)	4*e*	0.8135(1)	0.3763(1)	0.2439(1)	0.0036(1)
Br	4*e*	0.3975(2)	0.0450(1)	0.2504(4)	0.0037(1)
As	4*e*	0.0351(2)	0.0782(1)	0.2585(3)	0.0026(1)
S(1)	4*e*	0.7949(4)	0.0989(3)	0.2656(8)	0.0034(1)
S(2)	4*e*	0.0793(7)	0.1976(5)	−0.0003(6)	0.0033(1)
S(3)	4*e*	0.0838(7)	0.2079(5)	0.5002(6)	0.0029(1)

Tabelle A.59.: Anisotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsS_3Br.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0.0033(1)	0.0039(1)	0.0052(1)	−0.0001(1)	0.0001(1)	−0.0002(1)
Pb(2)	0.0030(1)	0.0037(1)	0.0043(1)	0.0001(1)	−0.0001(1)	0.0004(1)
Br	0.0029(1)	0.0037(1)	0.0045(1)	0.0001(1)	0.0004(1)	0.0000(1)
As	0.0024(1)	0.0029(1)	0.0026(1)	0.0000(1)	0.0000(1)	0.0000(1)
S(1)	0.0023(2)	0.0031(2)	0.0049(3)	−0.0001(2)	0.0003(3)	−0.0004(1)
S(2)	0.0031(3)	0.0047(3)	0.0020(2)	0.0004(2)	0.0002(2)	−0.0002(2)
S(3)	0.0029(3)	0.0035(3)	0.0023(2)	−0.0002(2)	0.0001(2)	0.0003(2)

Tabelle A.60.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsS_3Cl

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U^{eq}
Pb(1)	4*e*	0.2886(1)	0.3307(1)	0.2237(1)	0.0034(1)
Pb(2)	4*e*	0.8237(1)	0.3791(1)	0.2386(1)	0.0034(1)
Cl	4*e*	0.3929(5)	0.0403(5)	0.2558(11)	0.0044(1)
As	4*e*	0.0346(2)	0.0775(2)	0.2629(3)	0.0020(1)
S(1)	4*e*	0.7914(5)	0.1002(4)	0.2706(7)	0.0026(1)
S(2)	4*e*	0.0802(6)	0.1931(5)	−0.0016(6)	0.0027(1)
S(3)	4*e*	0.0888(5)	0.2091(5)	0.5010(6)	0.0023(1)

Tabelle A.61.: Anisotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsS_3Cl.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0.0036(1)	0.0024(1)	0.0041(1)	0.0000(1)	0.0000(1)	−0.0004(1)
Pb(2)	0.0034(1)	0.0020(1)	0.0050(1)	0.0001(1)	−0.0005(1)	0.0004(1)
Cl	0.0032(2)	0.0030(3)	0.0068(4)	−0.0002(3)	0.0005(3)	0.0000(2)
As	0.0027(1)	0.0013(1)	0.0021(1)	0.0000(1)	−0.0002(1)	0.0001(1)
S(1)	0.0029(2)	0.0013(2)	0.0038(2)	−0.0003(2)	−0.0001(2)	−0.0001(2)
S(2)	0.0035(2)	0.0030(3)	0.0015(2)	0.0004(2)	0.0000(2)	0.0000(2)
S(3)	0.0032(2)	0.0021(3)	0.0017(2)	−0.0001(2)	−0.0001(2)	−0.0001(2)

Tabelle A.62.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsSe_3I

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U^{eq}
Pb(1)	4*e*	0.6909(1)	0.3680(1)	−0.2323(1)	0.0038(1)
Pb(2)	4*e*	0.7198(1)	0.1733(1)	0.2975(1)	0.0039(1)
I(3)	4*e*	0.9017(1)	−0.0455(1)	0.2502(2)	0.0034(1)
As	4*e*	0.9625(2)	0.4260(1)	0.2343(3)	0.0026(1)
Se(1)	4*e*	0.9283(2)	0.3080(2)	0.5068(3)	0.0031(1)
Se(2)	4*e*	0.2081(2)	0.4060(1)	0.2225(3)	0.0031(1)
Se(3)	4*e*	0.9133(2)	0.2828(1)	0.0051(3)	0.0028(1)

Tabelle A.63.: Anisotrope Auslenkungsparameter für Pb_2AsSe_3I.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0.0032(1)	0.0031(1)	0.0051(1)	−0.0002(1)	−0.0003(1)	−0.0001(1)
Pb(2)	0.0034(1)	0.0035(1)	0.0049(1)	−0.0001(1)	0.0003(1)	−0.0001(1)
I(3)	0.0028(1)	0.0029(1)	0.0045(1)	−0.0002(1)	0.0005(1)	0.0000(1)
As	0.0026(1)	0.0023(1)	0.0030(1)	0.0000(1)	0.0004(1)	0.0001(1)
Se(1)	0.0031(1)	0.0035(1)	0.0027(1)	0.0002(1)	0.0003(1)	−0.0001(1)
Se(2)	0.0026(1)	0.0024(1)	0.0043(1)	−0.0002(1)	0.0004(1)	−0.0001(1)
Se(3)	0.0030(1)	0.0030(1)	0.0026(1)	−0.0001(1)	0.0002(1)	0.0001(1)

Tabelle A.64.:
Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Sn_2AsSe_3I

Atom	*Wyck*	*x*	*y*	*z*	U^{eq}
Sn(1)	4*e*	0.2649(1)	0.3239(1)	0.2205(1)	0.0041(1)
Sn(2)	4*e*	0.7946(1)	0.3698(1)	0.2390(1)	0.0036(1)
I(3)	4*e*	0.3999(1)	0.0411(1)	0.2511(1)	0.0033(1)
As	4*e*	0.0417(1)	0.0721(1)	0.2611(2)	0.0028(1)
Se(1)	4*e*	0.7991(1)	0.0906(1)	0.2679(2)	0.0034(1)
Se(2)	4*e*	0.0793(1)	0.2020(1)	−0.0049(1)	0.0031(1)
Se(3)	4*e*	0.0885(1)	0.2158(1)	0.4997(1)	0.0030(1)

Tabelle A.65.: Anisotrope Auslenkungsparameter für Sn_2AsSe_3I.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sn(1)	0.0035(1)	0.0031(1)	0.0058(1)	−0.0002(1)	−0.0002(1)	−0.0002(1)
Sn(2)	0.0034(1)	0.0028(1)	0.0048(1)	0.0000(1)	−0.0004(1)	0.0003(1)
I(3)	0.0033(1)	0.0026(1)	0.0041(1)	0.0001(1)	0.0000(1)	0.0000(1)
As	0.0031(1)	0.0021(1)	0.0031(1)	0.0000(1)	−0.0001(1)	0.0001(1)
Se(1)	0.0029(1)	0.0023(1)	0.0049(1)	−0.0001(1)	0.0000(1)	−0.0001(1)
Se(2)	0.0035(1)	0.0034(1)	0.0024(1)	0.0003(1)	−0.0001(1)	0.0002(1)
Se(3)	0.0035(1)	0.0030(1)	0.0024(1)	−0.0002(1)	−0.0002(1)	0.0002(1)

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis