

Neue Shandite und Parkerite Darstellung und röntgenographische Charakterisierung



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Universität Regensburg

vorgelegt von

Irina Anusca
aus Husi/Rumänien

Regensburg, 2008

... für Sara

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2004 bis April 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs:

Tag der mündlichen Prüfung: 4 Juli 2008

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. G. Schmeer

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. R. Winter

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. B. Dick

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner und Herrn Dr. Richard Weihrich danke ich recht herzlich für die interessante Themenstellung dieser Arbeit sowie für die vielen Anregungen bei Fachfragen und Hilfestellungen.

Weiterhin danke ich:

Für das angenehme Arbeitsklima und freundliche Zusammenarbeit danke ich meinen Arbeitskreis-Kollegen(-innen): Michael Bräu, Stephan Eckl, Anatoli Esch, Diana Hoppe, Katharina Kaschura, Alois Lecker, Michael Leitl, Iris Luber, Patrick Pohla, Anton Pointer, Thomas Rödl, Stefan Seidlmayer, Matthias Übler, Marta Walczak, Karolina Warzycha.

Für die tatkräftige Unterstützung dieser Arbeit danke ich herzlich Herrn Manuele Avole (DSC/DTA), Frau Daniela Garcia(DSC/DTA), Herrn Franz Rau (eine wertvolle Hilfe in allen präparativen Fragen), Frau Ulrike Schießl (REM/EDX, DSC/DTA), Herrn Florian Truska (Präparation), Frau Dr. Martina Andratschke (Pulverdiffraktometrie), Herrn Kurt G. Lange und Frau Freya von Krzivanek für Ihre nützlichen Ratschläge im Praktikum.

Herrn Dr. Manfred Zabel, Frau Sabine Stempfhuber und Herrn Dr. Michael Bräu für die IPDS-Messungen.

Viele schöne Stunden habe ich mit Alina Voinescu, Alice & Cristi Potocean, Gabi & Sergiu Rusu, Fam. Stöckel in Regensburg und Umgebung verbracht.

Last but not least...

möchte ich meinen Eltern, meinen Schwestern, meinem Mann für die langjährige Unterstützung während des gesamten Studiums danken.

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 2008

Irina Anusca

Inhaltverzeichnis

1. Problemstellung	1
2. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden	5
2.1. Chemikalienliste und Darstellung.....	5
2.2. Charakterisierungsmethoden.....	6
2.2.1. Pulverdiffraktometrie	6
2.2.2. Einkristalldiffraktometrie	8
2.2.3. Thermische Analysemethoden.....	10
2.2.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM/EDX).....	11
3. Palladium – Parkerite	13
3.1. Einleitung	13
3.2. Gruppe – Untergruppe - Beziehungen.....	16
3.3. Bestimmung der Struktur von $Pd_3Bi_2S_2$	19
3.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften	19
3.3.2. Röntgenographische Pulveruntersuchungen	20
3.3.3. Röntgenographische Einkristalluntersuchungen	21
3.3.4. Strukturbeschreibung	24
3.4. Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle im System $Pd_3Bi_2S_2$ / $Pd_3Bi_2Se_2$	28
3.4.1. Darstellung und röntgenographische Charakterisierung	28
3.4.2. Thermische Untersuchungen	32
3.5. Bestimmung der Struktur von $Pd_3Bi_2Se_2$	34
3.5.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften	34
3.5.2. Röntgenographische Untersuchungen	35
3.5.3. Einkristallographische Untersuchung	36
3.5.4. Strukturbeschreibung	38
4. Platin-Parkerite	43
4.1. Einleitung	43
4.2. Platin-Chalkogenide.....	43

4.3. Darstellung und physikalische Eigenschaften	43
4.4. Röntgenographische Pulveruntersuchungen	46
4.5. $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ - Röntgenographische Einkristalluntersuchungen.....	48
4.5.1. Strukturbeschreibung	50
4.6. Untersuchungen des Beugungsbildes von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	57
5. Shandite	59
5.1. Einleitung	59
5.2. Gruppe-Untergruppe-Beziehungen.....	61
5.3. Rhodium – Shandite.....	65
5.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften	65
5.3.2. Röntgenographische Pulveruntersuchungen.....	67
5.3.3. Röntgenographische Einkristalluntersuchungen	70
5.3.4. Strukturbeschreibung	74
5.4. $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	81
5.4.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften.	
Röntgenographische Untersuchungen	81
5.4.2. Röntgenographische Einkristalluntersuchungen	84
5.5. Mischkristalle $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$	88
5.5.1. Darstellung und röntgenographische Charakterisierung.....	88
5.5.2. Thermische Untersuchungen	92
6. Zusammenfassung	95
7. Literaturverzeichnis	99
A. Anhang.....	i

1. Problemstellung

Von den Mineralen *Parkerit* ($\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$) und *Shandit* $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ [1 - 5] leiten sich eine Reihe metallreicher ternärer Chalkogenide $M_3A_2X_2$ ab. Die homologen Verbindungen der Zusammensetzungen aus Übergangsmetallen ($M = \text{Co, Ni, Rh, Pd}$), Metallen der 3., 4. oder 5. Hauptgruppe ($A = \text{In, Sn, Tl, Pb, Bi}$) und Chalkogenen ($X = \text{S, Se}$) wurden in verschiedenen Arbeiten durch chemische Synthesen erhalten [2 - 20]. Bis vor kurzem ging man davon aus, dass dabei nur diese beiden Strukturtypen auftraten, alle Vertreter des Parkerit- und Shandittyps bekannt waren, und ausser Pauli-Paramagnetismus und metallischer Leitfähigkeit keine besonderen Eigenschaften auftraten. Die Fragen, ob nicht doch weitere, dem Parkerit und Shandit ähnliche Strukturen und Zusammensetzungen möglich waren, die man durch Modelle und kristallographische Methoden besser verstehen konnte - und sogar neue interessante Eigenschaften aufweisen, führten zu dieser Arbeit und einem neuen Kapitel in der Geschichte der Shandite und Parkerite.

Im Jahr 1936 wurde der monokline *Parkerit* ($\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$) am Waterfall Gorge, Insizwa, East Griqualand von *D. L. Scholtz* [1] entdeckt. Auch *Ramdohr* beschäftigte sich mit Parkerit und verwandten Verbindungen wie Heazlwoodit, Ni_3S_2 . Aus Untersuchungen an einer Heazlewooditprobe konnte er dann 12 Jahre später (1949) [2] vom Fund eines Minerals der Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ berichten, das er *Shandit* nannte. *Ramdohr* kannte die Literatur zu Struktur und Synthesen von *Peacock* [3], *duPreez* [4] und *Cormack* [5] und erkannte die Verwandtschaft seines Minerals zum Parkerit. Aufgrund optischer Untersuchungen gab er jedoch eine vom monoklinen Parkerit abweichende Struktur trigonal-rhomboedrischer Symmetrie an. *Ramdohr* konnte *Shandit* auch synthetisch darstellen. Festkörpersynthesen sollten dann auch durch Substitution des Schwefels gegen Selen [7, 8] synthetische Parkerite und Shandite für die Chemie erschliessen. Zunächst dominierten noch Fragen nach korrekten Strukturbeschreibungen und Zusammenhängen zwischen Parkerit und Shandit, auch nach der Darstellung von $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [7-12]. In Arbeiten von *Zabel, Range und Bortner* [13-16] wurden die Strukturen und Raumgruppen von Shandit (trigonal, $R\text{-}3m$) und Parkerit (monoklin, C/m) eindeutig als Untergruppen von einer CsCl -Überstruktur abgeleitet. Auch die Substitutionen der Haupt- und

1. Problemstellung

Nebengruppenmetalle wurden systematisch untersucht [17-20]. Dabei gelang die Synthese von Co-Shanditen. Demnach tritt die Parkeritstruktur in $M_3A_2X_2$ nur für $A = Bi$ auf, für $A = In, Sn, Tl, Pb$ die Shanditstruktur. Trotz der Vielfalt an Strukturen fand man statt interessanter Eigenschaften nur Pauli-Paramagnetismus und metallische Leitfähigkeit [21 - 23].

Dies änderte sich grundlegend mit Entdeckungen der letzten Jahre, zu denen diese Arbeit einen Beitrag leistet. Sie betreffen die Beschreibung des Magnetismus in Co-Shanditen [25, 26, 30] und der Supraleitung in Parkeriten [33-35]. Die Parkerit-beschreibungen berufen sich dabei auf eine neue, alternative Aufstellung [24]. Demgegenüber wird nachfolgend gezeigt, wie sich alte und neue Shandite und Parkerite in das Konzept der Halbantiperowskite fügen, welches Strukturverwandtschaften aufzeigt und die Suche nach weiteren Strukturen, Zusammensetzungen und interessanten Eigenschaften, bestärkte.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung und Charakterisierung bekannter und neuer Verbindungen mit Shandit-, Parkerit- und verwandten Strukturen. Es zeigte sich, dass viele Shandite und Parkerite noch nicht oder nur am Pulver charakterisiert waren. Bereits die neue Verfeinerung der Kristallstruktur an $Ni_3Pb_2S_2$ führte zu deutlichen Korrekturen der Bindungsabstände [32]. Die Frage nach weiteren Strukturen und Zusammensetzungen konnte anhand von Pd- und Pt-Homologen des Shandit und Parkerit erfolgreich beantwortet werden. Am Pd-Homologen des Shandit wurden auch Hochdruckphasen beschrieben, das als Mineral Laflammeit mit monokliner Symmetrie beschrieben wurde [29, 39].

Im folgenden werden Co-Shandite, Pd-Parkerite, sowie die Neubestimmungen der Kristallstrukturen einiger Ni-, Rh-, S- und Se-Shandite ebenso beschrieben, wie die neuen Verbindungen $Pt_3Pb_2S_2$ und $Pt_3Pb_2Se_2$. Substitutionsreihen zielen auf die Frage der Mischbarkeit der Parkerit-Varianten ($Pd_3Bi_2S_2$ - $Pd_3Bi_2Se_2$), sowie der Erfüllung der Vegard'schen Regel [62] im Shandit-Shandit System $Co_3Sn_2S_2$ - $Co_3In_2S_2$. Ein wichtiger Aspekt ist dann die Einordnung der Strukturen in Ordnungsschemata durch Besetzung der Bipyramiden -Lücken A_4X_2 mit dem Übergangsmetall M in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Während der vorliegenden Arbeiten an Pd-Parkeriten (Kapitel 3, [27, 29, 31]) wurde an $Ni_3Bi_2S_2$ und $Ni_3Bi_2Se_2$ Supraleitung entdeckt. Die Sprungtemperatur liegt bei sehr niedrigen 0.8 K. Die jüngste Untersuchung zeigt [35], dass $Pd_3Bi_2Se_2$ ebenfalls supraleitend ist, $Pd_3Bi_2S_2$ nicht. Mit Kenntnis der Ergebnisse zu Pd-

Parkeriten fällt auf, dass nur die Parkerite mit Schichstruktur supraleitend sind – in Analogie zu Cupraten und den neu entdeckten supraleitenden Pnictidoxiden wie $\text{LaFeAs(O}_{1-x}\text{F}_x\text{)}$ ($T_c = 55$ K, s. [37]). Die Ordnungsmodelle zu Parkeriten liefern hier einen interessanten Vergleich mit Oxid-Supraleitern. Die Verwandtschaften und Typ-Antitypbeziehungen zum Nichtoxid-Antiperowskit-Supraleiter Ni_3MgC [40], Corderoit, $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ [41,42] und *Hoppe* Oxostannaten(II) und Oxoplumbaten(II) [43-47] wurden bereits aufgezeigt und bestärkte die Suche weiteren ähnlichen Verbindungen.

Aufgrund der magnetischen und elektronischen Effekte wurden die Co-Shandite und die isoelektronischen Rh-Verbindungen untersucht. Schon *Zabel* hatte Hinweise, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ würde bei Temperaturen flüssigen Stickstoffs ferromagnetisch, und wunderte sich warum kein anderer Shandit magnetisch wurde. *Natarajan et al.* [22] hatten aus einem Knick in der Leitfähigkeitskurve einen möglichen Phasenübergang vermutet, jedoch nicht weiter untersucht. Erst jetzt konnte tatsächlich ein magnetischer Phasenübergang bei -97°C durch thermische Analyse (DSC) [26] und Messung der magnetischen Suszeptibilität [30] detektiert werden. Bandstrukturrechnungen konnten dies erklären. Sn-In- und Ni-Co-Mischkristallreihen erlaubten Variationen der Valenzelektronen und magnetischen Eigenschaften. Die damit einhergehenden kristallographischen und thermischen Eigenschaften sollten aufgeklärt werden. Der Magnetismus und der vorhergesagte Metall-Halbleiter-Übergang werden aktuell in der Arbeitsgruppe weiter untersucht und erweckten bereits bei einer Japanischen Gruppe Interesse [37].

Nicht zuletzt diese aktuellen Entwicklungen verdeutlichen, dass die Strukturen und Eigenschaften von Shanditen und Parkeriten Jahrzehnte nach ihrer Entdeckung interessante Fragestellungen der Festkörperchemie beinhalten. Sie erstrecken sich von klassischen Themen der Festkörpersynthese bei hohen Temperaturen und Drücken über die Röntgenstrukturanalyse und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen bis hin zu faszinierenden Themen moderner Materialien und Technologien, zuletzt auch der Synthese von Nanomaterialien [38].

1. Problemstellung

2. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

2.1. Chemikalienliste und Darstellung

Die verwendeten Chemikalien zur Darstellung der Verbindungen mit Shandit- und Parkerit-Struktur sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle. 2.1.: Übersicht der verwendeten Chemikalien

Edukt	Form	Reinheitsgrad [%]	Hersteller
Bi	Powder	99.99	ChemPur
Co	Powder	99.99	Chempur
In	Ingot	99.999	Ventron
Ni	Powder	99.99	Heraeus
Pb	Powder	p.A.	Merk, Darmstadt
Pd	Powder	99.99	Ventron
Pt	Powder	99.95 + %	ChemPur
Rh	Powder	99.9	Degussa
S	Pieces 7mm	99.99	ChemPur
Se	Shots	99.99	ChemPur
Sn	Shots	p.A.	Alfa Products
Tl	Ingot	99.995	Roth

Die Edukte wurden in Quarzglasampullen auf einer Analysenwaage der Firma Kern (Genauigkeit ± 0.1 mg) entsprechend der Zusammensetzung des Produkts eingewogen. Die Ampullen wurden vor Gebrauch im Trockenschrank bei 140°C ausgeheizt. Die Ampullen mit den Reaktionsmischungen wurden mindestens drei mal mit Argon gespült und schließlich bis zu einem Druck 10^{-2} mbar evakuiert und mittels eines Sauerstoff – Wasserstoff – Gebläsebrenners abgeschmolzen. Das Aufheizen von Ampullen und Temperiern von Verbindungen in geschlossenen Ampullen wurde in Rohröfen durchgeführt. Zur Temperaturkontrolle der Rohröfen

wurden NiCr/Ni - Thermoelemente verwendet. Mit einem Ofensteuerungsprogramm war es möglich, genaue Aufheiz- und Abkühlraten, sowie Temperzeiten einzuhalten. Die Ampullen wurden waagerecht in Öfen gegeben, die mit Glaswolle verschlossen wurden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Ampullen mit einem Glasschneider angeritzt und geöffnet.

Die Darstellung der Verbindungen mit Shandit- und Parkerit – Struktur erfolgte aus den Elementen, nur die Shandite mit A = Pb wurden durch diese Syntheseweg $M_3X_2 + 2A \rightarrow M_3A_2X_2$ erhalten, mit M = (Rh, Ni, Pd) und X = (S, Se) um die Bildung von PbS zu vermieden werden konnte. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen Verbindungen gleich. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 24 Stunden bei 400°C gehalten und anschließend für drei Tage auf 900°C im Röhrofen erhitzt. Proben, die Nebenphasen enthielten, wurden zur Homogenisierung fein gemörsert und erneut getempert bis keine Verunreinigungen mehr gefunden werden konnten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man einen grau-metallisch glänzenden Schmelzreguli.

2.2. Charakterisierungsmethoden

2.2.1. Pulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Phasenanalyse an mikrokristallinen Pulvern stand ein Stoe STADI P zur Verfügung. Als Röntgenquelle diente Cu K α_1 – Strahlung ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), die mittels eines Germanium Einkristalls monochromatisiert wurde. Das Pulverdiffraktometer arbeitet in Transmissiongeometrie. Abbildung 2.1. zeigt die Geometrie eines fokussierenden Transmissionsdiffraktometers mit Kristallmonochromator (Modell STADI P). Das Transmissionsdiffraktometer verwendet eine ähnliche Geometrie wie eine Debye – Scherrer – Kamera [16]. Der monochromatische Röntgenstrahl wird auf der Probe fokussiert, die sich auf einem Flachbettträger befindet. Die Intensitätsmessung der Reflexe erfolgt in

Abhängigkeit vom Beugungswinkel, der mit einem ortsempfindlichen Proportionaldetektors (PSD, Position Sensitive Detector) registriert wird.

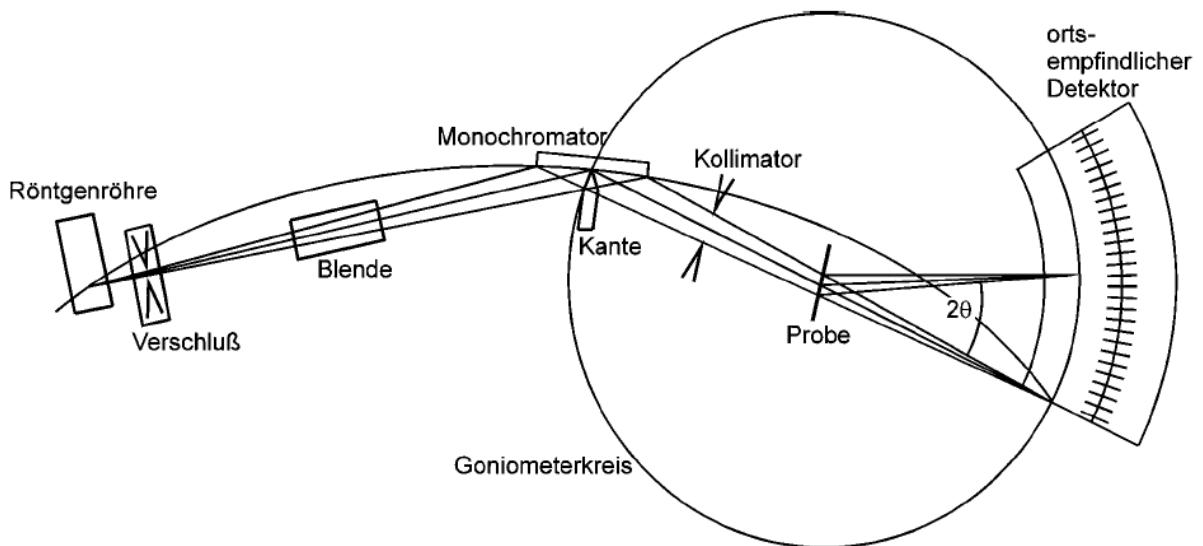


Abbildung 2.1.: Schematischer Aufbau des Stoe StadiP Transmissionsdiffraktometer.

Die Proben wurden auf Flachbettträgern präpariert. Zunächst wird die Probensubstanz fein gemörser und anschließend auf einen Flachbettträger zwischen zwei Polyethylenfolien fixiert. Dazu wurde wenig Baysilone – Paste, Fa. Bayer verwendet. Standardmäßig wurden die Proben in einem 2θ – Bereich von $8 - 90^\circ$ zwischen 45 Minuten und mehreren Stunden gemessen. Zur Sammlung der Reflexintensitäten diente ein linearer ortsempfindlicher Detektor PSD, der mit einem Computer verbunden ist. Er gibt für die vermessenen Substanzen charakteristische Rohdateien aus, die die Extension „raw“ enthalten. Diese Diffraktogramme werden in einem weiteren Schritt mit Hilfe eines Auswertungsprogrammes WinX^{Pow} [112] bearbeitet. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte durch Phaseanalyse mittels computergestützten Vergleichs mit Diffraktogrammen aus der Datenbank PDF. Theoretische Pulverdiffraktogramme können durch die entsprechende Software WinX^{Pow} [112]

erstellt werden. Dadurch erhält man die Möglichkeit, Messungen von bislang noch unbekannten Phasen mit errechneten Diffraktogrammen zu vergleichen.

2.2.2. Einkristalldiffraktometrie

Zur Bestimmung der kristallographischen Daten des Kristalls wurde eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt. Zur Strukturuntersuchung geeignete Kristalle wurden unter einem Stereolichtmikroskop ausgewählt. Der ausgewählte Kristall wurde in Toluol gewaschen und mit Polymerkleber auf einen Glasfaden geklebt. Anschließend wird der Glasfaden auf dem Goniometerkopf montiert. Die Güte eines Kristalls wurde durch Weissenbergaufnahmen (Fa. Huber) geprüft.

Die Vermessung der Reflexintensitäten eines Einkristalles erfolgte mit Hilfe eines IPDS I (Imaging Plate Diffraction System, fa. Stoe) mit einer Molybdän – Röntgenröhre (MoK_α - Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), die mittels eines Graphitkristalls monochromatisiert wurde. Das IPDS – Diffraktometer von Stoe ist ein Einkreisdiffraktometer, d.h. der Kristall rotiert nur um eine Achse [17]. Ein Grund ist die Größe des Detektors (180 mm bis 350 mm), Abbildung 2.2. Als Detektor dient eine Bildplatte („Imaging plate“). Auf dieser Bildplatte befindet sich eine Folie, die eine sensitive Schicht, die aus Europium (II) – dotiertem Bariumfloridbromid (BaFBr) besteht. Während der Belichtung dieser Schicht werden den Eu^{+2} -Ionen Elektronen entrissen. Dadurch entstehen Eu^{3+} -Ionen und „freie“ Elektronen, welche freie Anionenplätze einnehmen. Während des Auslesevorganges findet eine laserinduzierte Rekombination von Eu^{3+} -Ionen und den „freien“ Elektronen statt. Dabei entstehen angeregte Eu^{2+} -Zentren, welche unter Emission von blauer Lumineszenzstrahlung, die von einem Photomultiplier registriert wird, relaxieren. Die so gemessene Intensität der Lumineszenz ist der Intensität der auf dieser Position aufgetroffenen Röntgenstrahlung proportional. Nachdem die Platte ausgelesen wurde, wird die verbliebene Restinformation durch Bestrahlung mit weißem Licht gelöscht.

Die im Folgenden beschriebenen Kristallstrukturen wurden mit direkten Methoden unter Verwendung der Programme Shelxs und Shelxl-97 [115], die in das

Programmpaket WinGX [118] integriert sind, gelöst und verfeinert. Die Qualität einer Strukturverfeinerung wird durch verschiedene R-Werte angegeben. Dieser Wert wird aus dem Vergleich von F_0 und F_c bestimmt.

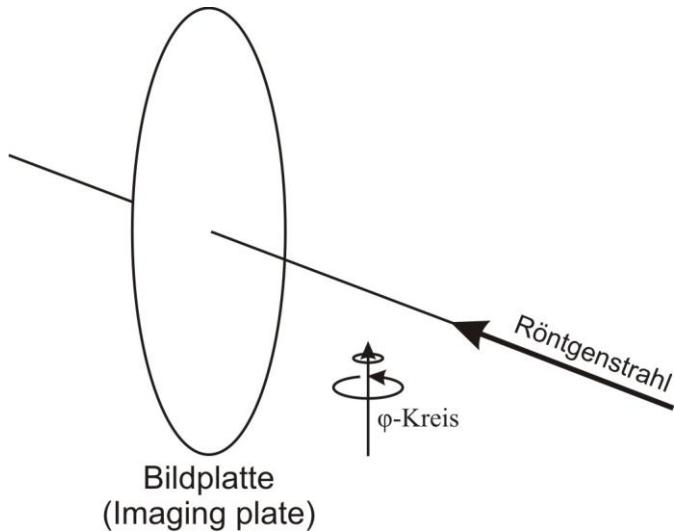


Abbildung 2.2.: Schematischer Aufbau eines Imaging Plate Diffraction Systems (IPDS).

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_0^2 - F_c^2)^2)}{\sum (w(F_0^2)^2)}}$$

F_0 : beobachteter Strukturfaktor

F_c : berechneter Strukturfaktor

w: Wichtungsfaktor

Absorptionskorrekturen wurden mittels des Programms X-Red [113] und X-Shape [114] durchgeführt. Die Visualisierung sowie die graphische Analyse der Kristallstrukturen erfolgten mit dem Programmen Endeavour [116] und Diamond [117].

2.2.3. Thermische Analysemethoden (DTA, TG, DSC)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die thermischen Untersuchungen mit den Geräten SETARAM TG-DTA 92-16 und Mettler Toledo DSC 30 System durchgeführt.

Aus thermischen Analysen werden physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur oder der Zeit erhalten, während die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird. Für die Differenzthermoanalyse (DTA) – Messungen wurden die gemörserte Probensubstanz in evakuierte Quarzampulle von etwa 3 mm Außendurchmesser und 10 mm Länge eingeschmolzen. Eine Temperaturdifferenz wurde beim Aufheizen oder Abkühlen mit einer konstanten Rate (10 K/min) einer untersuchende Probe im Vergleich zu einer Referenzmaterial gemessen, die im untersuchten Temperaturbereich keine thermischen Effekte aufweist. Als Referenz verwendet man Korund (α – Al_2O_3). Korund zeigt von der Raumtemperatur bis zu seinem Schmelzpunkt bei 2045° keine Umwandlungen und ist chemisch inert. Beide Proben werden gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen in einem Ofen erhitzt. Innerhalb der Probe- und Referenzsubstanz befindet sich je ein Thermoelement, durch das die Temperaturdifferenz ΔT von Probe- und Referenzsubstanz gemessen wird.

Keine Temperaturdifferenz $\Delta T = T(\text{Probe}) - T(\text{Referenz}) = 0$, $T(\text{Probe}) = T(\text{Referenz})$ bedeutet, dass keine Umwandlungen in der Probe stattgefunden haben. Wenn in der Probe eine endotherme Reaktion abläuft, bleibt die Temperatur der Probesubstanz hinter der der Inertsubstanz $T(\text{Probe}) < T(\text{Referenz})$, $\Delta T < 0$. Bei einer exothermen Reaktion ist die Probentemperatur höher als die Temperatur der Referenzsubstanz, $T(\text{Probe}) > T(\text{Referenz})$, $\Delta T > 0$ [48].

Bei thermogravimetrischen Untersuchungen (TG) bestimmt man die Masseänderungen einer Probe als Funktion der Temperatur oder der Zeit. Für eine absolute Masseänderung gilt $m = m(T)$ bzw. für eine relative Masseänderung $\Delta m = m(T) - m_0$, wo m : Masse der Probe bei einer Temperatur T und m_0 : Masse der Probe bei der Anfangstemperatur T_0 . Die gebräuchlichste Apparatur ist eine

Thermowaage. Die TG – Proben (10 – 15 mg) werden verrieben und in einen Al_2O_3 – Standardtiegel im Argonstrom von 25° bis zu 1000° vermessen. Der Tiegel bleibt geöffnet um einen bestmöglichen Gasaustritt zu erreichen. Als Heizrate wurde eine Geschwindigkeit von $10\text{K}/\text{min}$ gewählt.

Die DSC – Methode kann in zwei verschiedene Arten unterteilt: die Wärmefluß – DSC und die Leistungskompensations- DSC. In Rahmen dieser Arbeit wurde ein Wärmefluß – DSC der Firma Mettler verwendet. Die Probe und eine Inertsubstanz, welche als Referenz dient, werden verrieben und in einen Aluminium – Standardtiegel eingewogen, befinden sich symmetrisch angeordnet in einem isolierten Ofen. Der Ofen wird mit konstanter Heizrate von $10\text{ K}/\text{min}$ aufgeheizt. Aufgrund einer physikalischen Umwandlung oder einer chemischen Reaktion entsteht eine Temperaturdifferenz ($T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}}$) zwischen der Probe und der Referenz, die durch zwei in Serie geschaltete Thermoelemente gemessen wird. So Wärmefluß zwischen Ofen und Probe unterscheidet sich vom Wärmefluß zwischen Ofen und Referenz um einen definierten Wert. Die Differenz dieser Wärmeflüsse stellt die Enthalpieänderung der Probe dH/dt dar. In der DSC wird diese Enthalpieänderung gemessen und den entsprechenden Ofentemperaturwerten zugeordnet [49].

2.2.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM/EDX)

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) lassen sich sehr detailliert Probenoberflächen und deren Topologie darstellen. Die Untersuchungen wurden mit dem Gerät DSM 950 durchgeführt, ausgestattet mit einem EDX Detektorsystem ZAF-4/FLS SE.

Das integrierte System zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) diente dem qualitativen Nachweis der in den Proben enthaltenen Elemente.

Bei Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops ist zum Aufsichtsmikroskop äquivalent, das sichtbare Licht wird durch energiereiche Elektronen ersetzt, wobei Magnetfelder zur Strahlfokussierung benutzt werden. Bei der Wechselwirkung des Primärelektronenstrahls mit Materie entstehen eine Reihe verschiedener Signale:

1. Experimenteller Teil und Charakterisierungsmethoden

elastisch und inelastisch gestreute Elektronen, Bremsstrahlung, Augerelektronen, (AE), rückgestreute Elektronen (BSE), Sekundär-Elektronen (SE) und charakteristische Röntgenstrahlen. Für die analytische Elektronenmikroskopie werden solche Signale verwendet, die eine chemische Information über die untersuchte Probe enthalten wie z.B. charakteristische Röntgenstrahlung (EDX).

3. Palladium – Parkerite

In diesem Kapitel werden sowohl Darstellungen und Strukturen der Palladium – Parkerite $Pd_3Bi_2A_2$ ($A = S, Se$) als auch die Mischkristallreihe $Pd_3Bi_2S_{2-x}Se_x$ ($x = 0 - 2$) beschreiben. Als Parkerite werden im Folgenden alle Strukturen bezeichnet, welche das Ordnungsschema des Minerals Parkerit zeigen.

Die Verbindungen wurden durch die Hochtemperatur-Festkörpersynthese aus den Elementen erhalten. Die zum Parkerit, $Ni_3Bi_2S_2$, homologe Verbindung $Pd_3Bi_2S_2$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $I\bar{2}13$ (Nr.199) mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle und $Pd_3Bi_2Se_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Neben Kristalldaten werden auch DTA-Messungen präsentiert. Die Kristallstrukturen werden im Vergleich mit *Parkerit* ($Ni_3Bi_2S_2$), *Corderoit* [42, 56, 57], *Oxostannaten (II)* [45-47], Perowskit und Antiperowskit beschrieben.

Grundlage dieser Untersuchungen war die Beobachtung, dass das Pd-Homologe $Pd_3Bi_2S_2$ des monoklinen Parkerit $Ni_3Bi_2S_2$ [1] im Pulverdiffraktogramm die gleichen Reflexlagen, jedoch exakt kubische Metrik zeigt. Diese konnte zufällig sein oder auf eine neue Kristallstruktur hinweisen. Auch $Pd_3Bi_2Se_2$ weist das gleiche Muster an Reflexen auf, ist jedoch wieder eindeutig monoklin. Wir konnten nun zeigen, dass eine neue Strukturvariante auftritt, und dass beschränkte Mischkristallreihen auftreten. Teile dieser Arbeit konnten bereits publiziert werden [27-32].

3.1. Einleitung

Bereits im Jahr 1936 wurden ternäre metallreiche Sulfide des Parkerittyps ($Ni_3Bi_2S_2$) in Watterfall Gorge, Insizwa, East Griqualand von *Scholtz* [1] berichtet. Das Mineral wurde nach dem Züricher Professor *Robert L. Parker* benannt. Parkerit ist bronze-gelb bis braun, zeigt metallische Leitfähigkeit, hat eine Dichte von 8.5 g/cm^3 und die Härte beträgt 2.0 auf der Mohs-Skala. Wegen der geringen Mengen an Parkerit war eine chemische Analyse nicht möglich, aber *Scholtz* [1] vermutete eine Zusammensetzung Ni_2S_3 oder NiS_2 . Ein ähnliches Mineral wurde

in Sudbury, Ontario gefunden und 1943 von *Michener* und *Peacock* [3] röntgenographisch untersucht. Sie beschreiben das Mineral mit der korrekten Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ und bestimmten orthorhombische Symmetrie der Raumgruppe *Pmm2* mit $a = 4.02 \text{ \AA}$, $b = 5.52 \text{ \AA}$, $c = 5.72 \text{ \AA}$ und $Z = 1$. Der südafrikanische Parkerits wurde dann mit Hilfe der Funken-Emissions-Spektroskopie neu untersucht, wonach es die Zusammensetzung $\text{Ni}_3\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{S}_2$ haben sollte. Dies legte es nahe, ihn als Glied einer Mischkristallreihe $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ - $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ aufzufassen. Diese Reihe wurde 1944 in Südafrika von *du Preez* [4] synthetisch dargestellt, thermodynamisch und später von *Cormack* [5] röntgenographisch untersucht. Aus ihren Ergebnissen schlossen sie lückenlose Mischbarkeit, obwohl bei hohen Pb-Gehalten einige schwache Reflexe nicht mehr beobachtet werden konnten, dafür neue auftraten. *Fleet* [9] konnte 1974 eine Strukturlösung in der orthorhombischen Zelle ($Z = 1$, $a = 5.54 \text{ \AA}$, $b = 5.73 \text{ \AA}$, $c = 4.05 \text{ \AA}$) mit einer teilbesetzten Nickellage vorschlagen. Dabei mußte jedoch eine Ni-Lage teilbesetzt bleiben. Bei einer erneuten Einkristallanalyse an $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ wurde von *Brower* et al. [10] 1974 trotz orthorhombischer Metrik, nur monokline Symmetrie gefunden. Die Aufstellung in einer großen monoklinen Zelle erlaubte die Beschreibung mit voll besetzten Ni-Lagen ($a = 11.066 \text{ \AA}$, $b = 8.085 \text{ \AA}$, $c = 7.965 \text{ \AA}$, $\beta = 134^\circ$, $Z = 4$). *Clauß* und *Weber* [8] fanden für Parkerit dieselbe monokline Struktur wie *Brower* et al. [10], ($a = 11.224 \text{ \AA}$, $b = 8.188 \text{ \AA}$, $c = 8.100 \text{ \AA}$, $\beta = 133.21^\circ$) und stellten die isotype Se-Verbindung $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ vor. Bei all diesen Untersuchungen wurden stets Vergleiche zwischen den Strukturen von *Parkerit* und *Shandit* angestellt. Für die jüngste Strukturanalyse am *Parkerit* legten *Baranov* et al. [24] eine große monokline Zelle orthorhombischer Metrik ($a = 11.065 \text{ \AA}$, $b = 8.078 \text{ \AA}$, $c = 11.451 \text{ \AA}$, $\beta = 89.89^\circ$, $V = 1023.5 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$) zugrunde. Diese wie die vorherigen Zellen wurden bereits bei systematischen Untersuchungen von *Range* et al., *Zabel* und *Bortner* [13, 16] beschrieben. Sie ergeben sich, wenn man nur die Teilstruktur des Bi wie jene des Pb in Shandit betrachtet. Die Bi-Teilstruktur wird von Schwefel zentriert und ist in Parkerit orthorhombisch, in Shandit trigonal verzerrt. Diese Verzerrung konnte auf die Ni-Ordnung zurückgeführt werden. Ausgehend von einer 8-fachen Überstruktur als Aristotyp zeigten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen, dass die Ni-Ordnung vollständig die Symmetrie von Shandit und Parkerit bestimmt. Der Symmetriekoeffizienten-Abbau ist in [27-29] beschrieben. Für Parkerit ergibt sich eine monokline Zelle ($Z = 8$).

4) mit leicht von $\beta = 135^\circ$ abweichenden monoklinen Winkeln. Tabelle 3.1. gibt einen Überblick über die Gitterparameter der Parkerit $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ aus der Literatur. Das HAP-Modell liefert dieselbe Ableitung. Jedoch erlaubt sie zusätzlich ein besseres Verständnis der Koordinationen, da statt von einem Aristotyp eines binären (CsCl) von jenem eines ternären Strukturtyps ausgegenangen wird. Explizit sei dazu betont, dass selbst bei exakt kubischer Metrik die Symmetrie des Parkerits aufgrund der Ni-Ordnung nicht höher als die der Raumgruppe $C2/m$ sein kann. Bei $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ selbst ist die Strukturverzerrung demnach eine Folge der Ni-Ordnung. Umgekehrt überraschte wohl die exakt kubische Metrik des Pd-Homologen $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ zunächst nicht. Ging man doch davon aus, dass sich die Struktur wie das Ni-Homologe verhält. Und bei der Se-Verbindung $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ beobachtete man ja wieder die monokline Verzerrung. Welchen Grund sollte es also geben, etwas anderes anzunehmen, die unterschiedliche Koordinationschemie des Ni und Pd? Um dies zu klären, wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt – mit überraschendem Ergebnis.

Tabelle 3.1.: Gitterparameter der Parkerit $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ermittelt aus Röntgenpulverdaten.

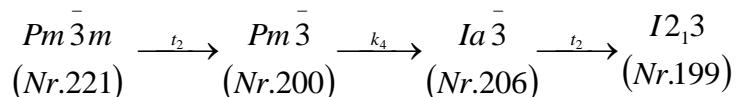
Verbindung	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$	V/Å ³	RG	Literatur
$\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	5.545(4)	5.731(3)	4.052(3)	90	128.77	$Pmam$ (Nr.51)	[9]
$\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	11.066(1)	8.085(1)	7.965(1)	134	512.62	$C2/m$ (Nr.12)	[10]
$\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	11.065(2)	8.078(2)	11.451(2)	89.98	1023.5	$C2/m$ (Nr.12)	[24]

Die Parkerit –Struktur ($\text{M}_3\text{A}_2\text{X}_2$, M = Ni, Pd, A = Bi, X = S, Se) lässt sich durch eine Gruppe - Untergruppe – Beziehung als zweite bzw. dritte Ordnungsvariante von einer AX- Überstruktur ($Z = 8$) des CsCl-Typs herleiten [13]. Das Übergangsmetall (Ni, Pd) besetzt geordnet die Hälfte aller A_4X_2 -Lücken. Die $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ - Struktur wird wie eine Schichtstruktur in der Raumgruppe $C2/m$ und drei Ni-Lagen (Ni(1):4f, Ni(2):4i und Ni(3):4h) beschrieben. Kürzlich erfolgte die Neueinordnung [29] der Shandit- und Parkerit-Strukturen als Halbantiperowskite. Die Strukturen lassen

sich damit von Ni_3MgC ($a = 3.82 \text{ \AA}$, $Z = 1$, $Pm\bar{3}m$, (Nr.221)) ableiten. Außerdem zeigen sie Typ-Antitypbeziehungen zu Oxostannaten(II) (Tieftemperatur-Modifikation des $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$, $a = 8.410 \text{ \AA}$, $V = 594.82 \text{ \AA}^3$) [44, 45] analog der Perowskit – Antiperowskit – Beziehung.

3.2. Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $I2_13$ (Nr. 199), welche sich aus der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$, Ni_3MgC (Nr.221, vollständiges Symbol $P4/m32/m$) durch eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung herleiten lässt [18]. In Abbildung 3.2. ist der Symmetriestammbaum für diese Gruppe-Untergruppe-Beziehung dargestellt.



Der Symmetrieabbau ist durch zwei translationengleichen Übergänge vom Index 2 und einer klassengleichen Übergang vom Index 4 gekennzeichnet. Im Antiperowskit, Ni_3MgC , besetzen die Mg-Atome die Punktlage 1a, die Ni-Atome besetzen die Punktlage 3c und die C-Atome besetzen die Punktlage 1b. Die Ableitung nach $Pm\bar{3}$ (Beispiel $(\text{NH}_4)_x\text{Cu}_{1-x}\text{Br}$) geht durch einen translationengleichen Übergang vom Index 2 (t_2), wo die Atome die gleichen Punktlagen besetzen wie im Ni_3MgC (Br: 1a, Cu: 3c, N: 1b). Für die Ableitung nach $Ia\bar{3}$ sollte aus der Lage 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ von Cu bzw. $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ von N, nach der Koordinatentransformation $\frac{1}{2}x$, $\frac{1}{2}y$, $\frac{1}{2}z$ etwa für Koordinaten 0, $\frac{1}{4}$, 0.25 bzw. $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ entstehen, die man in Pr_2O_3 und Gd_2O_3 findet (2 Lagen für $\text{Pr}/\text{Gd}:24c$ und $\text{Pr}/\text{Gd}:8b$). Die Ableitung nach $I2_13$ ($\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$) sollte einen translationengleichen Übergang vom Index 2 (t_2) darstellen. Die 24d –Lage spaltet in zwei Lagen 12b auf, die eine durch Pd-Atome besetzt werden. Eine 12b-Lage bleibt frei, das heißt nur die Hälfte von Bi_4S_2 -Lücken werden mit Pd-Atomen besetzt. In Abbildung 3.1. ist das Ordnungsschema für den kubischen Parkerit $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ dargestellt [29].

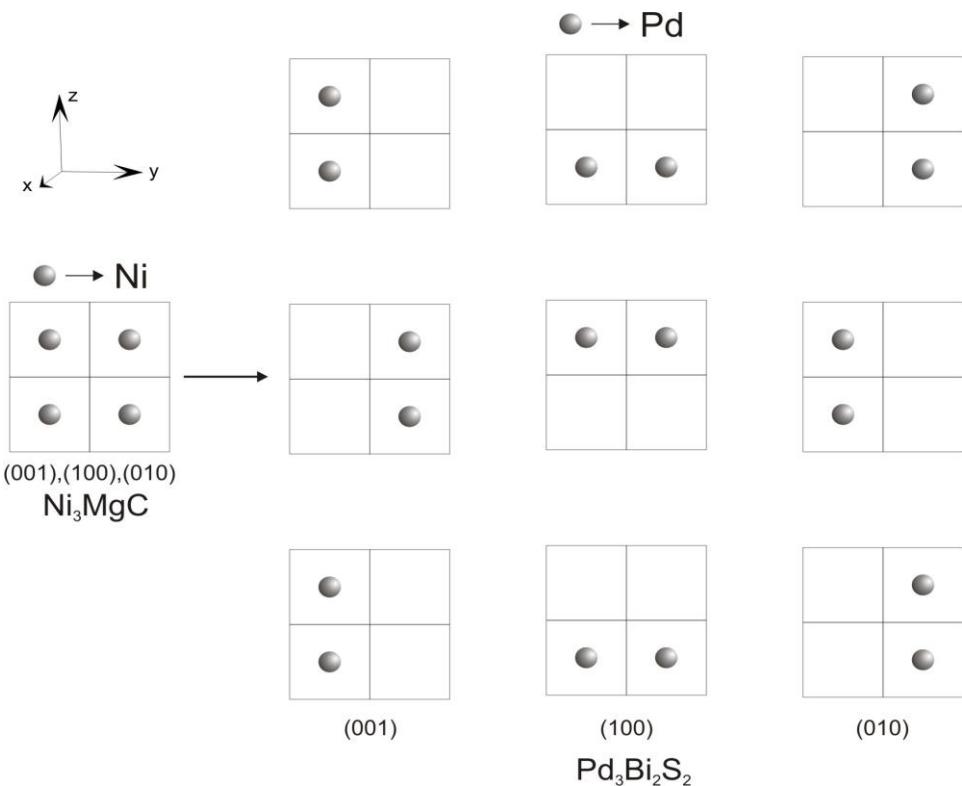


Abbildung 3.1.: Die Besetzung der Hälfte der Bi_4S_2 – Lücken mit Pd-Atomen in den (001) , (100) und (010) – Flächen und in parallelen Ebenen [29].

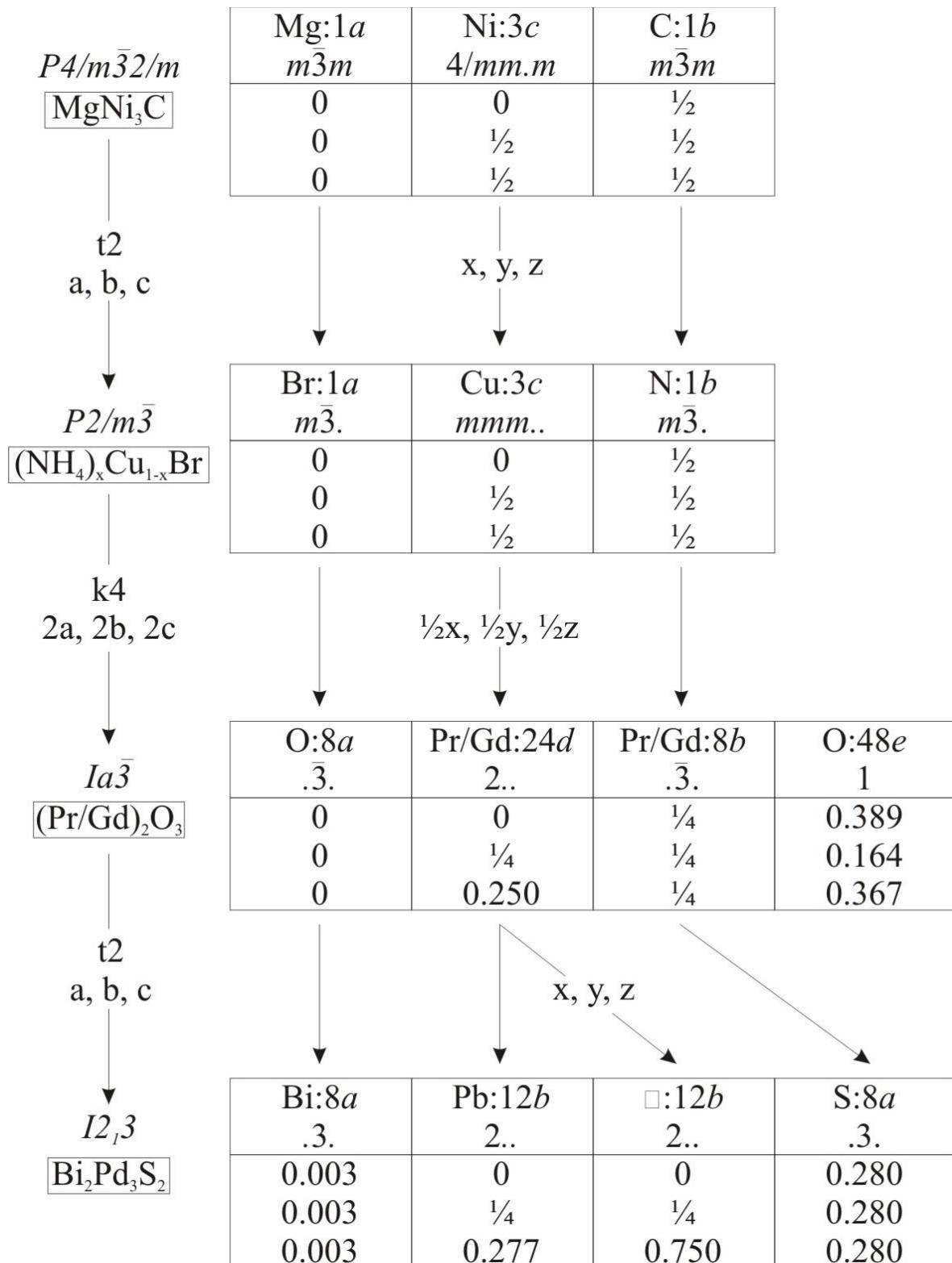


Abbildung 3.2.: Bärnighausen-Stammbaum für die Gruppe-Untergruppe Beziehung [58] MgNi₃C zu der Verbindung Pd₃Bi₂S₂.

3.3. Bestimmung der Struktur von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$

3.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ wurde ausgehend von Pd, Bi und S im molaren Verhältnis 3:2:2 hergestellt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch zunächst für 24 Stunden bei 400°C gehalten, da Schwefel bei ca. 440°C siedet und in einigen Fällen stark exotherme Reaktionen eingeht. Anschließend wurde für drei Tage auf 900°C in den Rohröfen erhitzt. Die Reaktion erfolgte in einer evakuierten Quarz - Ampulle. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhielt man einen grau-metallisch glänzenden Schmelzregulus.

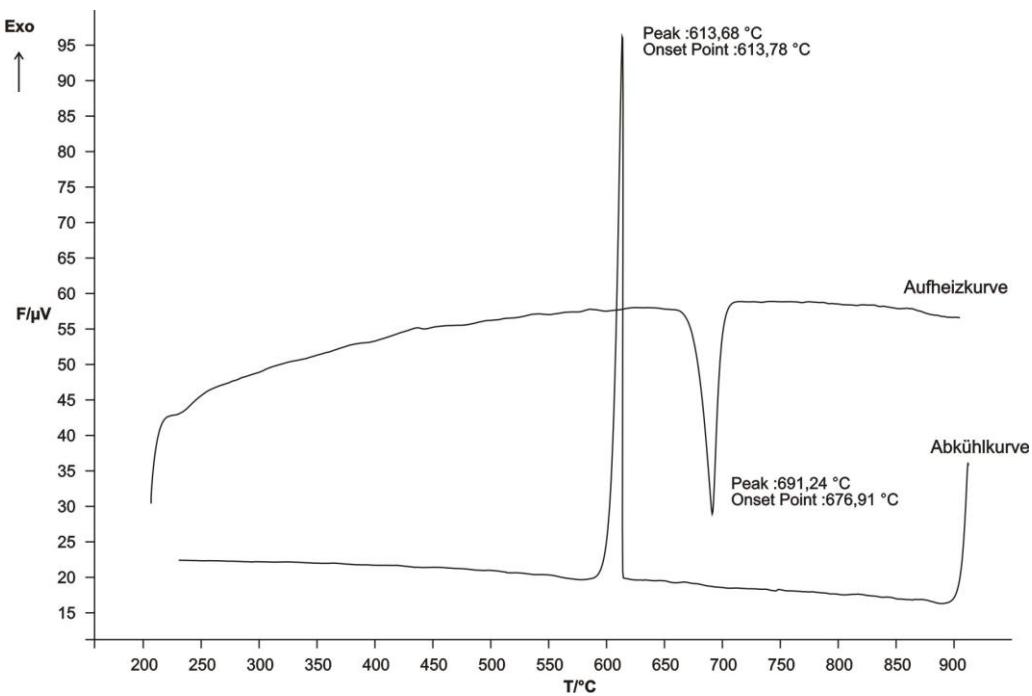


Abbildung 3.3.: DTA-Messung einer Probe von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$. Die Messung wurde in zwei Zyklen von 25°C bis 900°C mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

In Abbildung 3.3. ist eine DTA-Messung von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ dargestellt. Aus dem DTA-Diagramm kann man beim zweiten Aufheizzyklus ein starkes endothermes Signal bei 677°C zu erkennen, bei dem es sich um den Schmelzpunkt der Verbindung handelt. In der Kühlkurve beobachtet man das starke exotherme Signal für den Kristallisationspunkt bei 614°C . Die DTA-Messungen zeigen, dass es sich um eine phasenreine Verbindung handelt, die kongruent schmilzt. Die EDX-Analyse bestätigte die Zusammensetzung $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$.

3.3.2. Röntgenographische Pulveruntersuchungen

Die Pulverdiffraktogramme von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ (STOE Stadi-P, Winkelbereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 89.98^\circ$, 3h, Ge-Monochromotor, $\text{CuK}\alpha 1$ - Strahlung) wurden perfekt kubisch mit dem Gitterparameter $a = 8.303(7) \text{ \AA}$, $V = 572.4(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ indiziert.

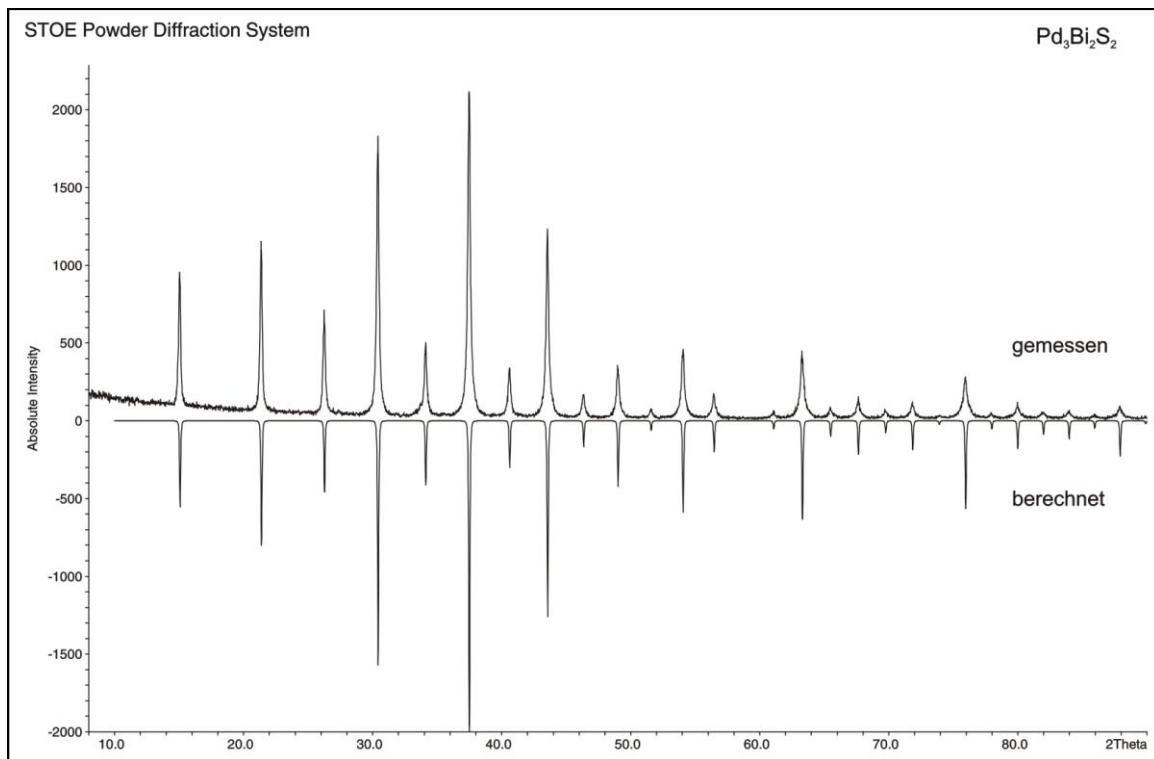


Abbildung 3.4.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$.

Alle 27 Reflexe sind indiziert bei einem FOM – Wert von 108.1%. Abbildung 3.4. zeigt einen Vergleich zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$. Die Diffraktogramme stimmen sehr gut überein.

In Abbildung 3.5. wird das Diffraktogramm von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ($I\bar{2}13$) im Vergleich zum monoklinen Parkerit $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ($C2/m$) und Shandit $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ ($R\bar{3}m$) dargestellt. Für die starken Überstrukturreflexe findet man ähnliche Lagen. Die Parkerite stimmen auch in der Lage der schwachen Reflexe dazwischen überein, die jedoch für die monokline Struktur aufspalten. Für Shandit liegen die schwachen Reflexe dagegen charakteristisch anders.

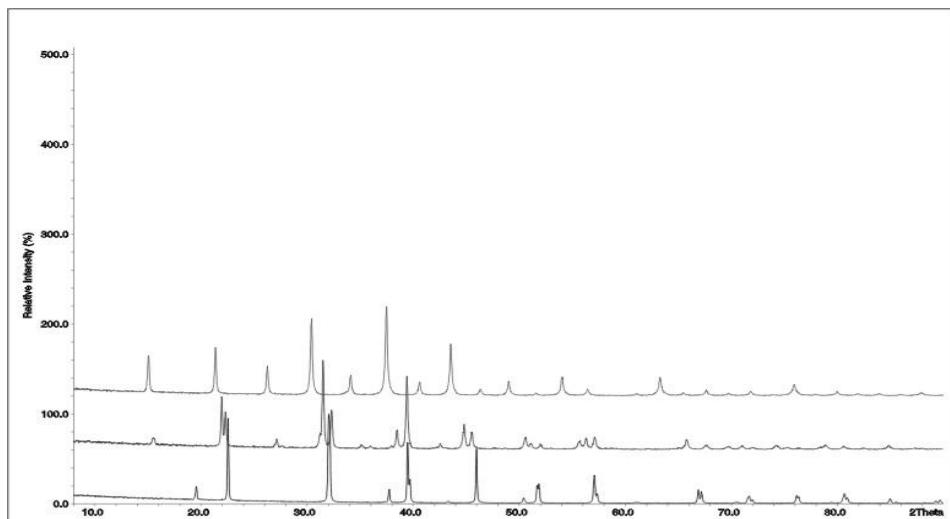


Abbildung 3.5.: Die Pulverdiffraktogramme von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ (oben), $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ (unten).

3.3.3. Röntgenographische Einkristalluntersuchungen

Ein geeigneter Kristall von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert, die Güte von Kristall an einer Weissenbergkamera geprüft

und bei Raumtemperatur auf einem Stoe IPDS I vermesssen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Shelxs-97 [115] und zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [115] benutzt. Die graphische Darstellung der Verbindung erfolgte mit dem Programm Endeavour [116]. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur, kubisch, in der Raumgruppe $I\bar{2}3$ (Nr. 199) mit die Zellkonstanten $a = 8.303(7)$ Å, $V = 572.4$ Å³ und $Z = 4$. Die Verfeinerung von 13 Parametern auf der Grundlage von 263 unabhängigen unter insgesamt 2825 gemessenen Reflexen konvergierte bei $R_1 = 0.031$, $wR_2 = 0.083$ und $GooF = 1.09$. Der Flack x Parameter ist null. Angaben zum vermessenen Kristall, zur Datensammlung und Verfeinerung sind in Tabelle 3.2. zusammengefasst. Atomkoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 3.3. bzw. Tabelle 3.4. gegeben.

Tabelle 3.3.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $Pd_3Bi_2S_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Bi	8a	0.004(1)	x	x	0.027(1)
Pd	12b	0.277(2)	0	1/4	0.027(1)
S	8a	0.279(4)	x	x	0.028(1)

Tabelle 3.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $Pd_3Bi_2S_2$.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Bi	0.027(1)	U ₁₁	U ₁₁	0.002(1)	U ₂₃	U ₂₃
Pd	0.027(1)	U ₁₁	0.028(1)	-0.001(1)	0	0
S	0.028(1)	U ₁₁	U ₁₁	-0.002(1)	U ₂₃	U ₂₃

Tabelle 3.2.: Einkristallographische Daten für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$.

Verbindung	$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$
Molmasse	801.28 g/mol
Kristallfarbe	grau metallisch
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I\bar{2}3$ (Nr. 199)
Zellkonstanten*	$a = 8.3031(7)$ Å
Volumen, Z	572.43 Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient	71.10 mm ⁻¹
Dichte _{calc}	9.298 g/cm ³
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α , $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	293K
Θ – Bereich	3.47 – 29.21 °
hkl – Bereich	-10 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl Reflexe	2825
Symmetrieunabhängig	263
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Red [113] und X-Shape [114]
T_{\min}, T_{\max}	0.002, 0.017
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.105, 0.034
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	Shelxs-97 [115], Shelxl-97 [115]
Parameter, Restraints	13, 0
Goof	1.089
R_1, wR_2 [$ l > 4\sigma(l)$]	0.031, 0.083
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.031, 0.083
Extinktionskoeffizient	0.00026(11)
Restelektronendichte	1.61, -1.24 e Å ⁻³

*Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert

3.3.4. Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ist eine geordnete Variante des $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ (Corderoit) – Strukturtyps ($a = 8.905 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 714.52 \text{ \AA}^3$) [42], der den Antityp zur kubischen Struktur des $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$ ($a = 8.419 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 596.74 \text{ \AA}^3$) [43] bzw. der Tieftemperatur-Modifikation des $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ ($a = 8.41 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 594.82 \text{ \AA}^3$) [44-46] ist. In Abbildung 3.6. ist die $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ -Struktur im Typ-Antityp des $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ - und $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ -Struktur gezeigt. Pd-Atome besetzen die Hg – Positionen, (bzw. O-Atome -Lagen im Antityp), Bi-Atome sind gegen Cl-Atome (bzw. K-Atom-Lagen im Antityp) ausgetauscht und den S-Atompositionen entsprechen die Sn-Atome (bzw. Pb-Positionen des Antityps). Die Struktur von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ bzw. $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{K}_2\text{Pb}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ kann als Überstruktur des CsCl – Typs (AX) ($Pm\bar{3}m$, $a = 4.115 \text{ \AA}$, $V = 69.68 \text{ \AA}^3$) betrachten werden. Die Pd- bzw. Hg- und O-Atome besetzen der Hälfte der A_4X_2 -Lücken aus tetragonalen Bipyramiden S_2Bi_4 , S_2Cl_4 , Pb_2K_4 bzw. Sn_2K_4 einer AX -Überstruktur ($Z = 8$) wie in Abbildung 3.7 dargestellt wird.

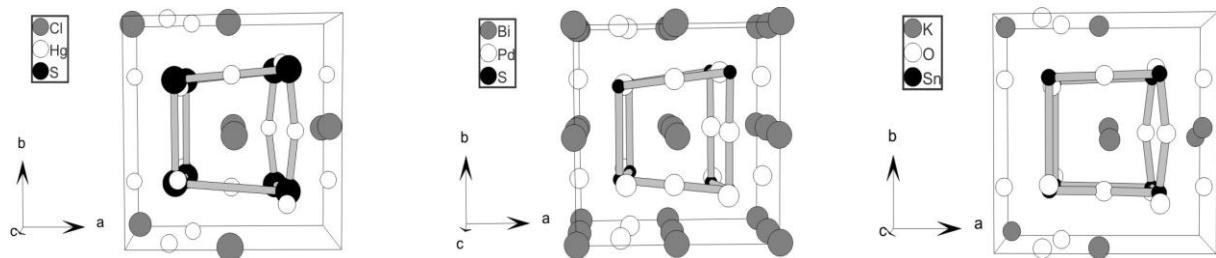


Abbildung 3.6.: Die Darstellung der Elementarzellen von $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, und $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ (Typ-Antityp-Beziehung).

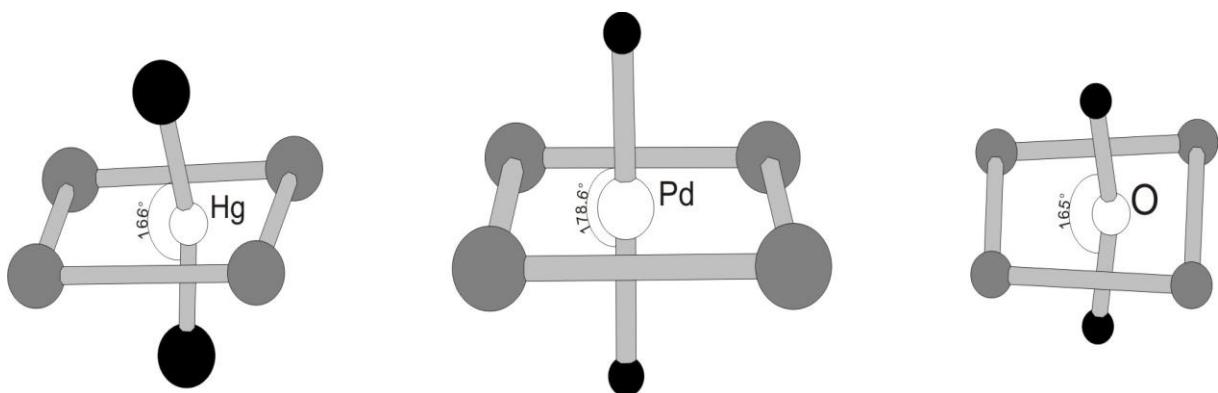


Abbildung 3.7.: Besetzung der A_4X_2 – Lücken (S_2Cl_4 , S_2Bi_4 , Sn_2K_4) durch Hg-, Pd- bzw. O-Atome.

Palladium ist fast linear (Winkel S-Pd-S = $178.6(2)^\circ$, kurz von 180° abweichend) von zwei Schwefelatomen $d(Pd-S) = 2.34 \text{ \AA}$ koordiniert. Mit einem Abstand von $d(Pd-Bi)$ von $2.787(1) \text{ \AA}$ folgen zwei Bi-Atome und noch zwei Bi-Atome mit dem Abstand $3.052(1) \text{ \AA}$. Andere vier Pd-Atome komplettieren die Koordinationssphäre des Pd. Die Pd–Pd-Abstände betragen $3.103(2) \text{ \AA}$, die deutlich länger als in metallischem Pd (2.75 \AA) sind. Wismut ist von sechs Palladium-Atomen in einer (3+3)-Koordination umgeben. Beide Koordinationssphären sind in Abbildung 3.8 gezeigt. In Tabelle 3.5. werden die interatomaren Abstände \AA in $Pd_3Bi_2S_2$ gezeigt.

Tabelle 3.5.: Interatomare Abstände (\AA) und Koordinationen in $Pd_3Bi_2S_2$.

	Bi	Pd	S
Bi		$3 \times 2.787(1)$ $3 \times 3.052(1)$	
Pd	$2 \times 2.787(1)$ $2 \times 3.051(1)$	$4 \times 3.103(1)$	$2 \times 2.332(4)$
S		$3 \times 2.332(4)$	

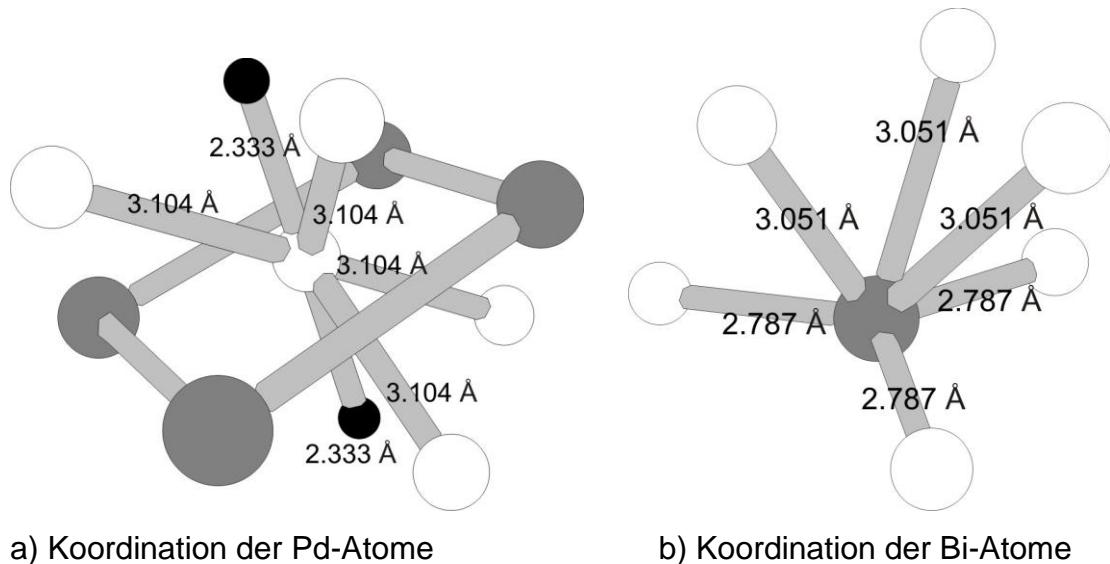


Abbildung 3.8.: Koordinationssphären der Pd-, Bi - Atomen in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$.

Die Struktur von kubischer Parkerit kann analog der Perowskit-Antiperowskit – Beziehung gesehen wird. Ein bekannter Vertreter dieser Klasse ist MgNi_3C , welches supraleitend mit einer Sprungtemperatur von 8K ist. MgPd_3C , MgPd_3B , MgPt_3B [17-18] gehören zur Gruppe der intermetallischen Boride und Carbide, die im anti – Perowskit-Typ kristallisieren, so besteht eine Verwandtschaft zwischen, sowie zur Intermetallverbindung Pd_3Pb [59] mit Cu_3Au -Struktur [60, 61]. Die Struktur von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ kann als Halbantiperowskit beschrieben wird, weil die Struktur von M_3AX -Strukturen des Antiperowskitstyps wie z.B. Ni_3MgC , bzw. AX -Strukturen des CsCl -Typs abgeleitet werden kann. Die Zellkonstanten werden in alle drei Richtungen verdoppelt, so dass eine Überstruktur mit $Z = 8$ Formeleinheiten M_3AX oder AX ($\text{A} = \text{Pb, Bi}; \text{X} = \text{S}$) entsteht. Nur die Hälfte der A_4X_2 – Lücken in der (001), (100) und (010) – Flächen und in der parallelen Ebenen werden mit M - Atomen besetzt. Abbildung 3.9. zeigt wie die A_4X_2 – Lücken in der Richtung (001), (100) und (010) – Ebenen besetzt werden.

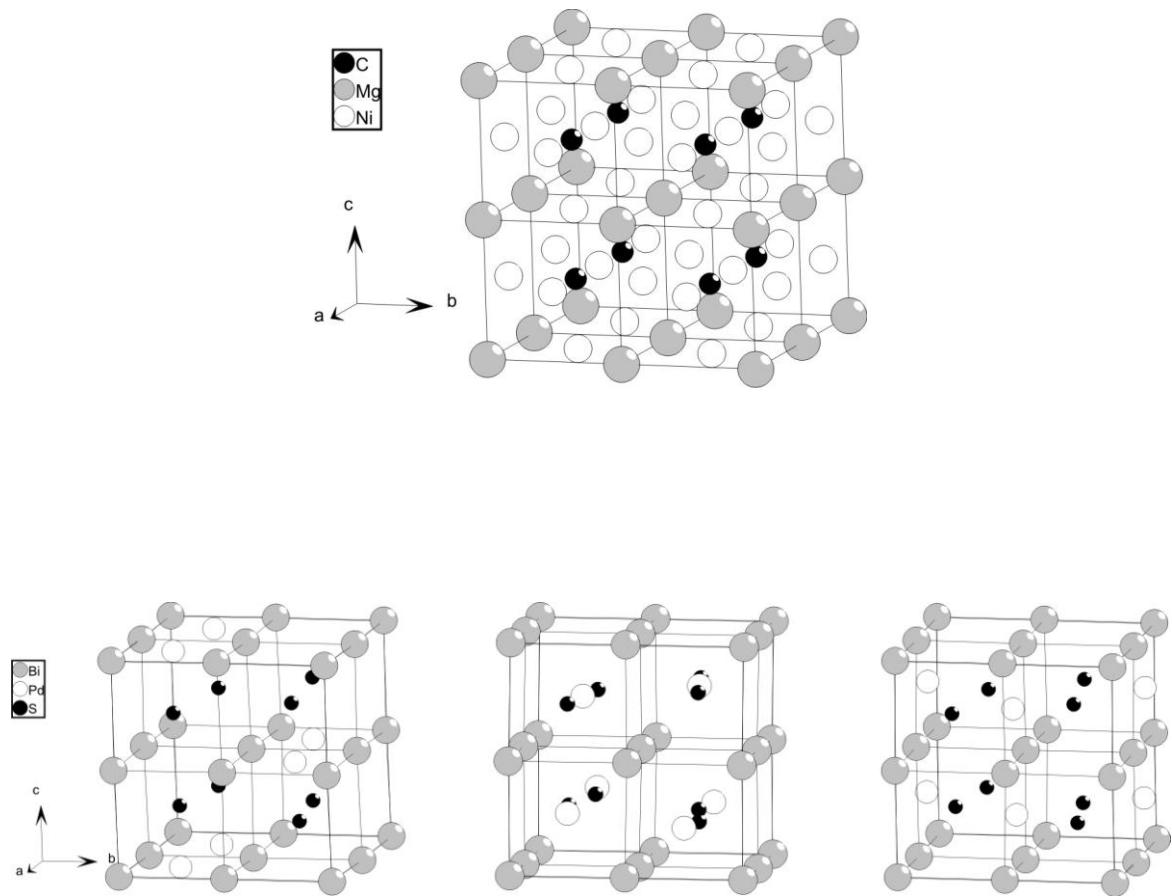


Abbildung 3.9.: Ordnungsschema für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ und MgNi_3C als Überstruktur ($Z=8$) [29].

3.4. Darstellung und Charakterisierung der Mischkristalle im System $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ / $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$

3.4.1. Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die Mischkristallreihe $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_x\text{Se}_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) mit Parkerit – Struktur (Typ I und Typ II) wurde durch Festkörperreaktion aus den Elementen, in evakuierten Quarzglasampullen dargestellt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 24 Stunden bei 400°C gehalten und anschließend drei Tage lang im Rohröfen auf 900°C erhitzt.

Bei der röntgenographischen Untersuchung des Systems $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$) konnte ein kubisches und ein monoklinisches Einphasengebiet festgestellt werden. Die Pulverdiffraktogramme lassen sich bis einschließlich zu der Zusammensetzung $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$ kubisch indizieren, in der Raumgruppe $I\bar{2}3$ (Nr. 199), die Gitterkonstanten und die Volumina sind ähnlich denen von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ($a = 8.306(8)$ Å; $V = 573.1(9)$ Å³). Die Proben mit höheren Selengehalten, ab $x = 1.6$ kristallisieren monoklin, in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12), mit ähnlichen Gitterkonstanten wie $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ ($a = 11.74(4)$ Å, $b = 8.43(4)$ Å, $c = 8.43(5)$ Å, $\beta = 133.91^\circ$, $V = 601.0(6)$ Å³). Abbildung 3.10. zeigt die Pulverdiffraktogramme von Mischkristallen $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 2$). Aus den Diffraktogrammen der Mischkristalle kann man die Aufspaltung des (211)-Reflexes bei $2\theta = 26.26^\circ$ von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 0 - 1.4$) in zwei Reflexe von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($x = 1.4 - 2$) gut beobachten. An der Stelle des (222)-Reflexes bei $2\theta = 37.48^\circ$ der kubischen Struktur, erscheint der (022)-Reflex und (-422)-Reflex der monoklinen Struktur (Abbildung 3.11.). Die mittels WinX^{pow}[112] Programme bestimmten Gitterkonstanten für unterschiedliche Selengehalte x sind in Tabelle 3.6. zusammengestellt. In Abbildung 3.12. bzw. Abb.3.13. sind die Zellkonstanten von Mischkristallreihe $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ in Abhängigkeit vom Zusammensetzungsparameter x dargestellt. Ausgehend von den Atomradien des Schwefels und des Selens, die Größe der Zellkonstanten wird, wie zu erwartet ist, größer mit steigendem Selengehalt. Sowohl für die a -, c -Achse als auch für die Elementarzellvolumina ist das Vegard'sche Regel [62] gut erfüllt. Die

Zellparameter für kubischen Bereich variieren für die untersuchten Selengehalte zwischen $a = 8.306(8)$ Å für $x = 0$ und $a = 8.383(8)$ Å für $x = 1.4$ und vergrößert sich damit um 1.01% und das Zellvolumina für $0 < x < 2$ nimmt um 1.05% zu.

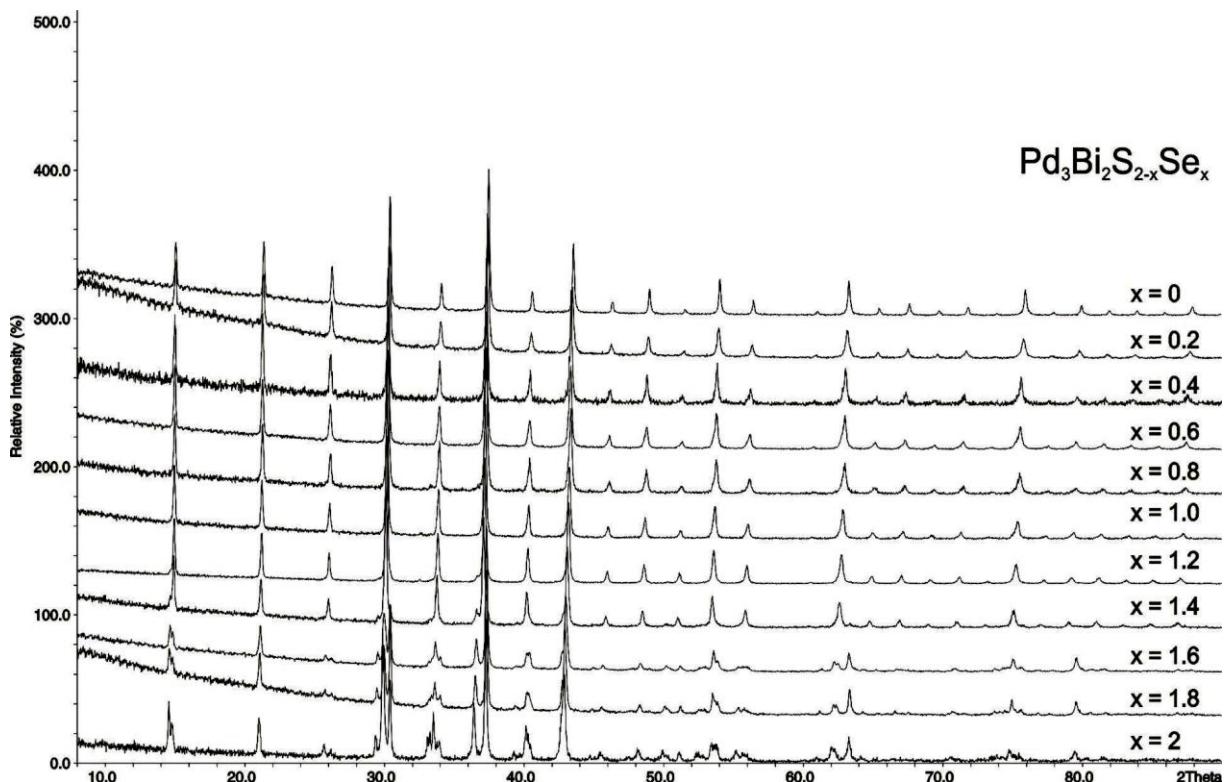


Abbildung 3.10.: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Zusammensetzungen $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$.

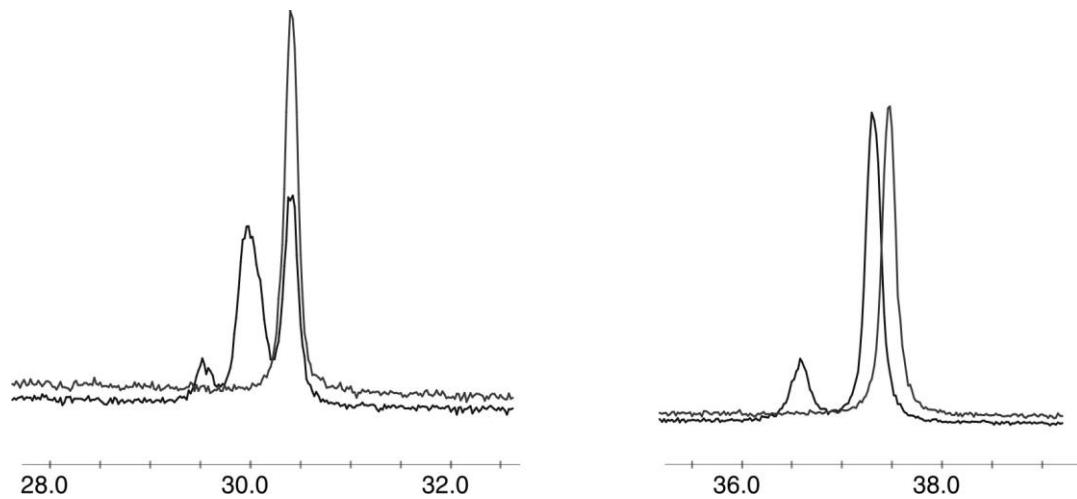


Abbildung 3.11.: Ausschnitte aus Pulverdiffraktogrammen von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ (oben) und $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$ (unten).

Tabelle 3.6.: Zellparameter der Mischkristalle $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ aus Pulver.

$x(\text{Se})$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	β^0	$V/\text{\AA}^3$	RG
$x = 0$	8.306 (8)				573.10(9)	$I\bar{2}3$
$x = 0.2$	8.318(6)				575.60(8)	$I\bar{2}3$
$x = 0.4$	8.337(2)				579.37(2)	$I\bar{2}3$
$x = 0.6$	8.339(7)				579.94(8)	$I\bar{2}3$
$x = 0.8$	8.343(1)				580.69(2)	$I\bar{2}3$
$x = 1.0$	8.357(9)				583.68(1)	$I\bar{2}3$
$x = 1.2$	8.371(1)				586.57(1)	$I\bar{2}3$
$x = 1.4$	8.383(8)				589.16(9)	$I\bar{2}3$
$x = 1.6$	11.670(1)	8.409(2)	8.380(1)	133.57	592.4(6)	$C2/m$
$x = 1.8$	11.718(7)	8.415(3)	8.401(4)	133.90	596.9(5)	$C2/m$
$x = 2$	11.743(4)	8.431(4)	8.425(5)	133.91	601.0(6)	$C2/m$

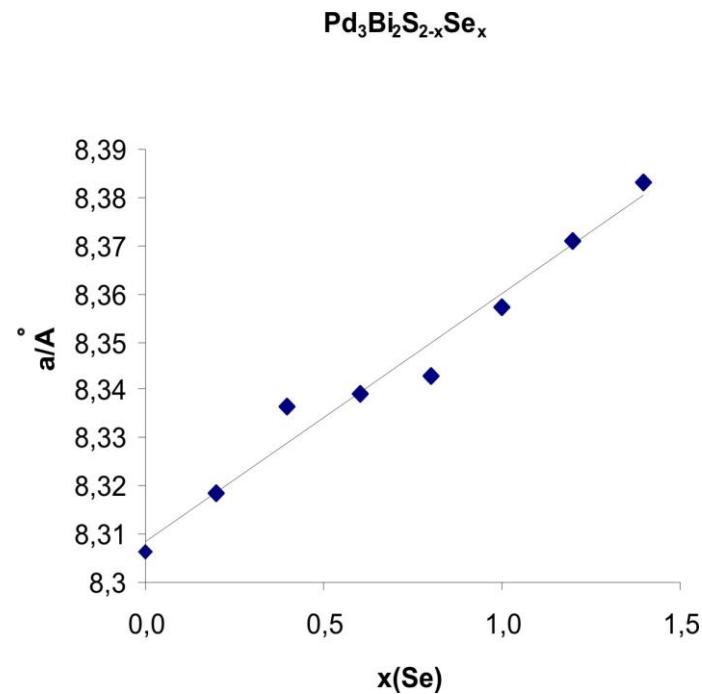


Abbildung 3.12.: Gitterparameter a der kubischen Phasen $0 < x < 0.4$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x der Mischkristalle Pd₃Bi₂S_{2-x}Se_x.

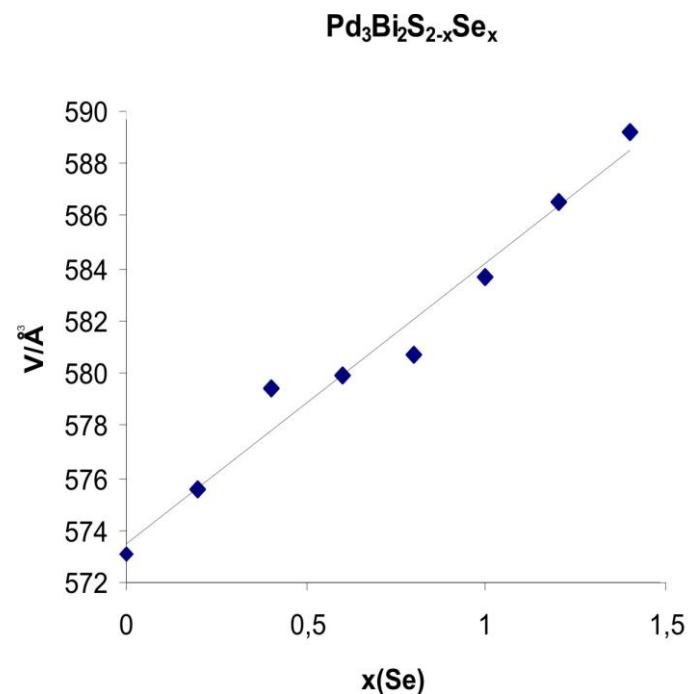


Abbildung 3.13.: Volumina der Mischkristalle Pd₃Bi₂S_{2-x}Se_x ($0 < x < 2$) gegen die x(Se).

3.4.2. Thermische Untersuchungen

Um ein Schmelzdiagramm der Mischkristallreihe $Pd_3Bi_2S_{2-x}Se_x$ zu erstellen, wurde von jeder Verbindung eine thermische Analyse durchgeführt. Für die DTA-Messungen wurde eine geringe Menge der Substanz in eine Quarzglasampulle mit einem Durchmesser von 3 mm gefüllt, evakuiert und unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Die Messung wurde in zwei Zyklen von $25^\circ C$ bis $900^\circ C$ mit einer Heizrate von $10^\circ C/min$ aufgeheizt und mit der gleichen Rate auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dem DTA-Diagramm kann man gut zu erkennen dass die Verbindungen kongruent schmelzen. In Tabelle 3.7. sind Onsetpunkte gegen die Zusammensetzung der Mischkristalle zusammengefasst. In Abbildung 3.14. sind die Schmelzpunkte der Mischkristalle gegen die Zusammensetzung aufgetragen. Zur Darstellung des Schmelzdiagramms (Abb.3.14.) wurden die Mittelwerte der Onsetpunkte verwendet. Die Schmelzpunkte der Mischkristallreihe $Pd_3Bi_2S_{2-x}Se_x$ ($0 < x < 2$) nehmen mit zunehmendem x linear ab, entsprechend also der Vegard'schen Regel [62].

Tabelle 3.7.: Charakteristische Daten der DTA von $Pd_3Bi_2S_{2-x}Se_x$.

x(Se)	1.Messreihe	2.Messreihe	Mittelwert / $^\circ C$
	Onsetpunkt / $^\circ C$	Onsetpunkt / $^\circ C$	
$x = 0$	674.09	676.91	675.50
$x = 0.2$	672.96	674.24	673.60
$x = 0.4$	664.05	663.90	663.98
$x = 0.6$	653.44	654.22	653.83
$x = 0.8$	651.29	643.46	647.38
$x = 1.0$	638.77	634.81	636.79
$x = 1.2$	635.45	629.61	632.53
$x = 1.4$	624.53	623.50	624.02
$x = 1.6$	629.03	626.58	627.80
$x = 1.8$	621.51	622.25	621.88
$x = 2$	631.96	618.45	625.21

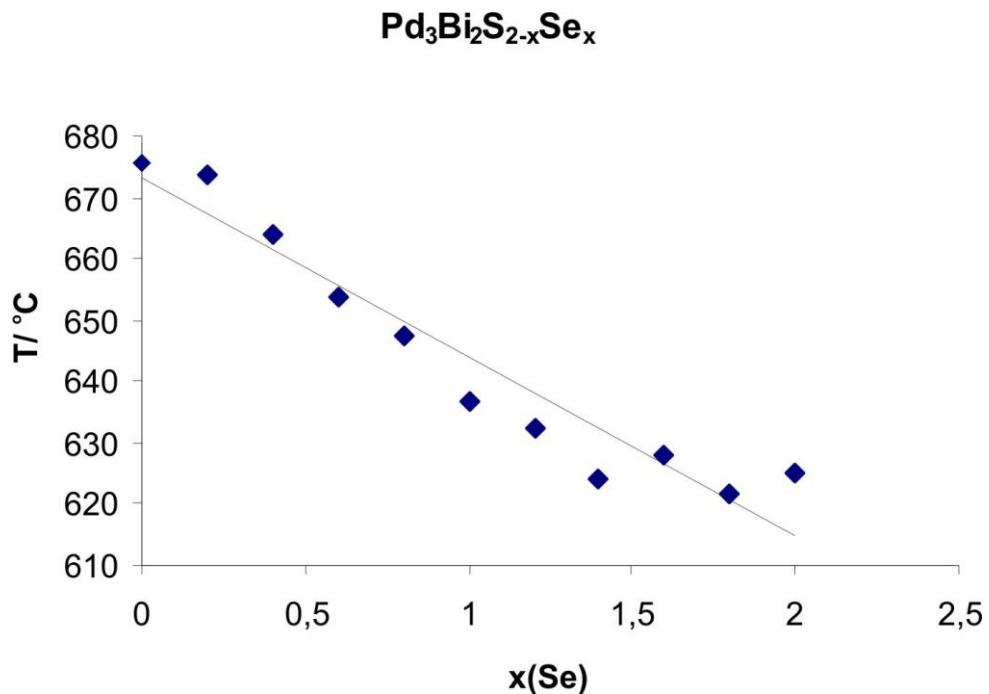


Abbildung 3.14.: Schmelzpunkte der Mischkristalle Pd₃Bi₂S_{2-x}Se_x gegen der Zusammensetzung x.

3.5. Bestimmung der Struktur von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$

3.5.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Synthese des $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ wurde aus den Elementen hergestellt. Die Elemente wurden im Verhältnis $\text{Pd:Bi:Se} = 3:2:2$ abgewogen und in eine Quarzglasampulle gefüllt, evakuiert und dann eingeschmolzen. Die Reaktion erfolgte zunächst bei 400°C für zwei Tage, anschließend bei 900°C für weitere drei Tage. Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle geöffnet und man erhielt einen glänzende metallische Regulus.

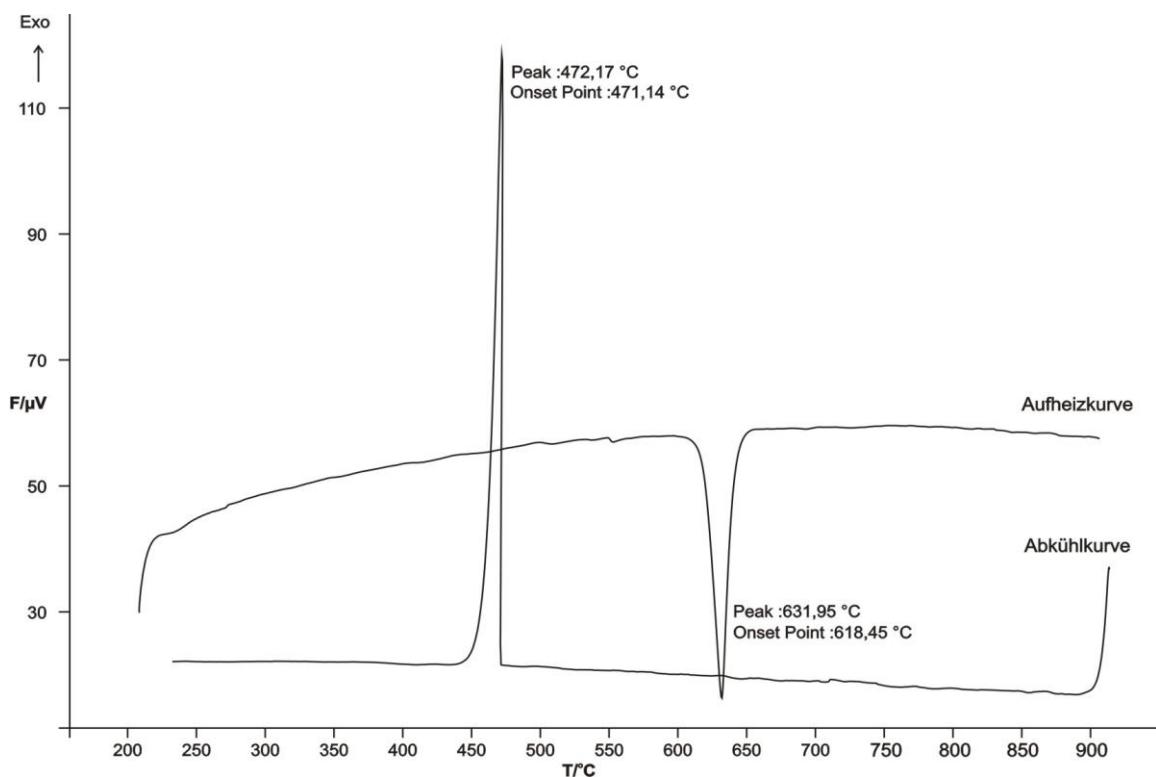


Abbildung 3.15.: DTA-Messung einer Probe von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$. Die Messung wurde in zwei Zyklen von 25°C bis 900°C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

Abbildung 3.15. ist eine DTA-Messung von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ dargestellt. Beim Aufheizen einer Probe von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ zeigte sich im Temperaturbereich von 25° bis 900°C ein endothermer Effekt (Onset – Temperatur 618.5°C), bei Abkühlung war ein exothermer Effekt (Onset – Temperatur 471.14°C) zu beobachten.

3.5.2. Röntgenographische Untersuchungen

Von dem Reaktionsprodukt wurde ein Pulverdiffraktogramm (Stoe Stadi-P, Germanium-Monochromator, $\text{CuK}\alpha_1$) aufgenommen. $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) mit den Gitterkonstanten $a = 11.75(4)$ Å, $b = 8.43(2)$ Å, $c = 8.42(2)$ Å, $V = 601.4(4)$ Å³, $\beta = 133.88^\circ$, $Z = 4$. Abbildung 3.16. zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogrammes von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

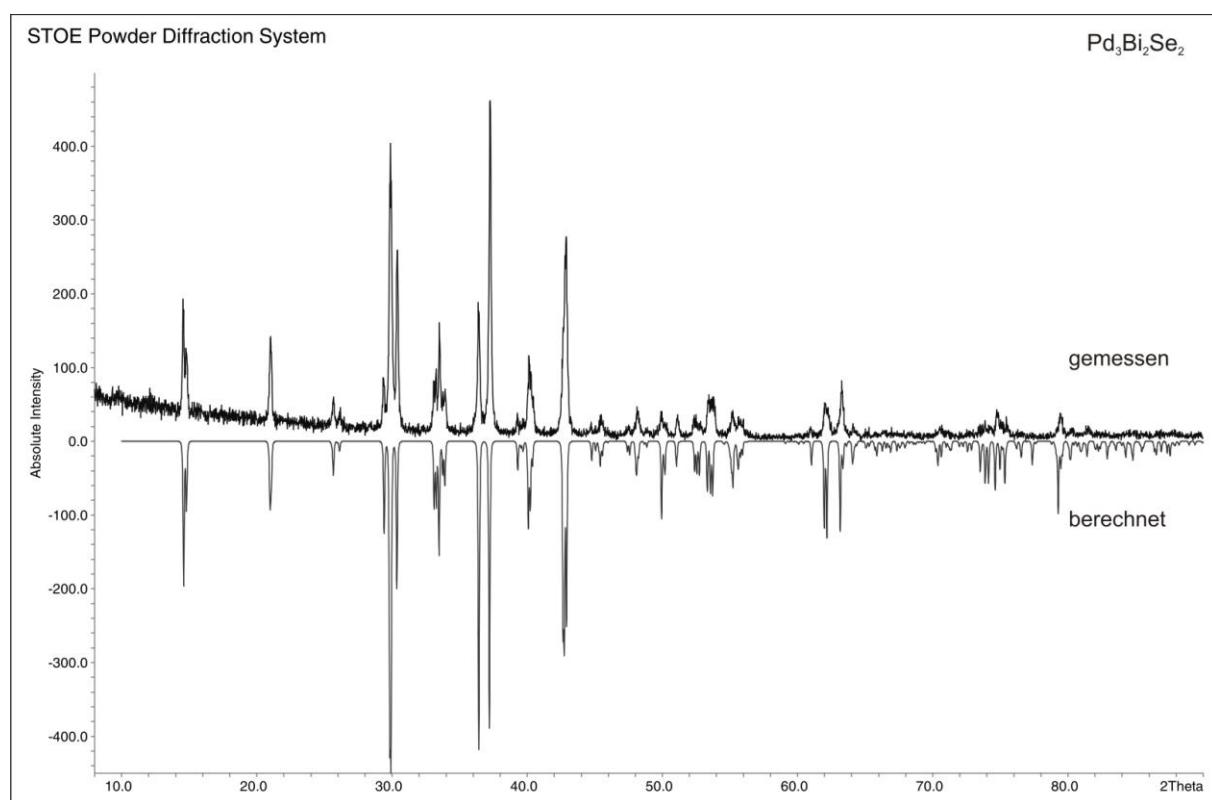


Abbildung 3.16.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$.

3.5.3. Einkristallographische Untersuchung

Ein Kristall wurde vom Regulus isoliert und unter Mikroskop auf einem Glasfaden fixiert, die Güte von Kristall auf Weissenberg überprüft und dann auf einem Stoe IPDS I bei 293K vermessen. Als Messstrahlung diente MoK α – Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.71073$ Å. Die Messdaten wurden unter Verwendung der Softwarepakete X-Red und X-Shape [108, 109] einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Shelxs-97 [115] und zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [115] benutzt. Die graphische Darstellung der Verbindung erfolgte mit dem Programm Endeavour [116]. Die Strukturlösung Die Daten der Einkristallmessung sind in Tabelle 3.8. zusammengefasst, Tabelle 3.9. bzw. Tabelle 3.10. enthält Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur monoklin in der Raumgruppe C2/m mit den Zellkonstanten $a = 11.75(4)$ Å, $b = 8.43(2)$ Å, $c = 8.42(2)$ Å, $\beta = 133.88^\circ$ und $Z = 4$. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.033 und einem wR_2 von 0.067 für 843 symmetrieunabhängige Reflexe und 40 Parameter.

Tabelle 3.9.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	4(i)	0.281(1)	0	0.297 (1)	0.017(1)
Bi(2)	4(i)	1/4	0	0.741(1)	0.015(1)
Pd(1)	4(f)	1/4	x	1/2	0.016(1)
Pd(2)	4(i)	0.264(1)	1/2	0.801(1)	0.017(1)
Pd(3)	4(h)	0	0.223(1)	1/2	0.017(1)
Se	8(j)	0.337(1)	0.210(1)	0.822(1)	0.016(1)

Tabelle 3.8.: Einkristallographische Daten für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$.

Verbindung	$\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$
Molmasse	895.08 g/mol
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2/\text{m}$ (Nr. 12)
Zellkonstanten*	$a = 11.748(4)$ Å $b = 8.433(2)$ Å $c = 8.4221(19)$ Å $\beta = 133.881(12)^\circ$
Volumen, Z	$601.4(2)$ Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient	79.081 mm ⁻¹
Dichte _{calc}	9.886 g/cm ³
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α , $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	293K
Θ – Bereich	3.36 – 29.18°
hkl – Bereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-11 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe	3040
Symmetrieunabhängig	843
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Red und X-Shape
T_{\min} , T_{\max}	0.0033, 0.0265
R_{int} , R_{σ}	0.0676, 0.0463
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	Shelxs-97, Shelxl-97
Parameter, Restraints	40, 0
Goof	0.951
R_1 , wR_2 [$ I > 4\sigma(I)$]	0.0287, 0.0647
R_1 , wR_2 [alle Reflexe]	0.0332, 0.0669
Extinktionskoeffizient	0.00097(6)
Restelektronendichte	3.23, -2.70e Å ⁻³

*Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert

Tabelle 3.10.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi(1)	0.018(1)	0.016(1)	0.017(1)	0	0.012(1)	U_{23}
Bi(2)	0.015(1)	0.014(1)	0.013(1)	0	0.009(1)	U_{23}
Pd(1)	0.014(1)	0.018(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.011(1)	0(1)
Pd(2)	0.017(1)	0.017(1)	0.016(1)	0	0.011(1)	U_{23}
Pd(3)	0.015(1)	0.020(1)	0.016(1)	0	0.011(1)	U_{23}
Se	0.016(1)	0.018(1)	0.013(1)	0(1)	0.009(1)	0.001(1)

3.5.4. Strukturbeschreibung

Genau wie $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, die Struktur von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ kann auch von Ni_3MgC abgeleitet wird. Pd – Atome besetzen die Ni – Positionen, Bi – Atome gegen Mg-Atome ausgetauscht sind und die Se – Atome Positionen entspricht der C – Atome. Das Übergangsmetall Pd besetzt geordnet Hälften aller verzerrten tetragonalen Bypiramiden Bi_4Se_2 entlang einer jeder Würfelkante. Abbildung 3.17. zeigt die Ordnungsschema für monoklinen Parkerit als zweite Ordnungsvariante in der Richtung (001), (100) und (010)-Ebenen [29].

Die Verbindungen $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ sind isotyp zueinander. Die Pd- und Se-Atomen sind so angeordnet, dass in Richtung der monoklinen a –Achse Zick-Zack-Ketten Pd – Se –Pd – Se -...entstehen. Die Ketten liegen parallel zueinander und senkrecht zur (010)-Ebene. Die parallelen nebeneinandere Ketten werden untereinander in der ac-Ebene alternativ, durch Pd-Atom verknüpft. Abbildung 3.18. und 3.19. zeigt Pd-Se-Pd- Zick-Zack-Ketten entlang der a-Achse.

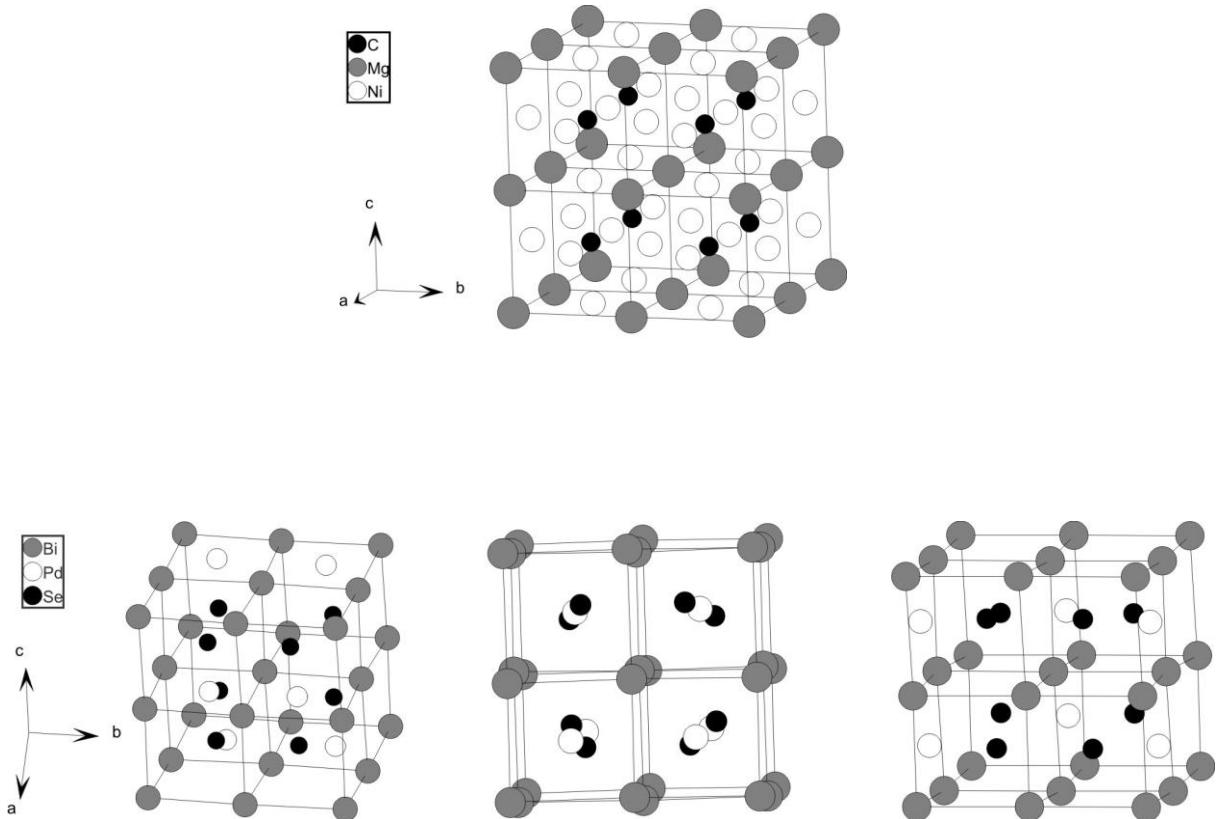


Abbildung 3.17.: Ordnungsschema für monoklinen Parkerit $Pd_3Bi_2Se_2$ in der Richtung (001), (100) und (010) und $MgNi_3C$ als Überstruktur (Z=8) [29].

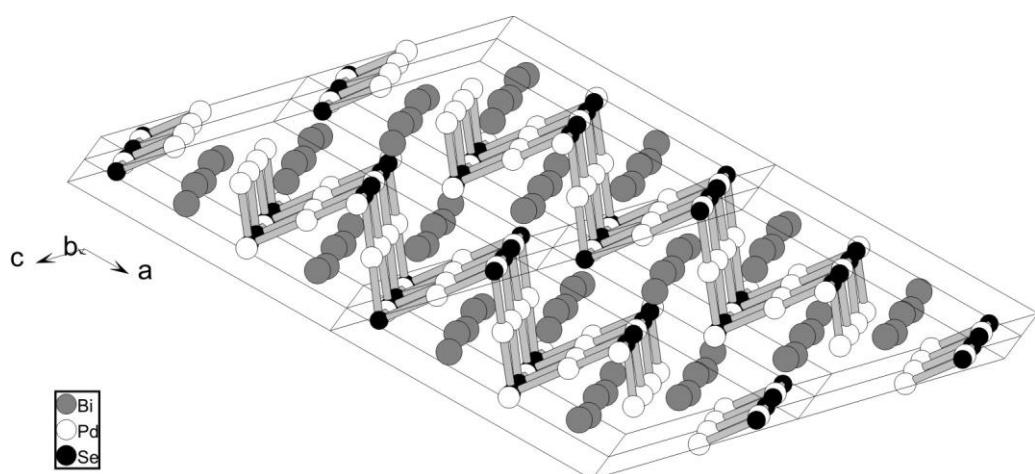


Abbildung 3.18.: Projektion der Kristallstruktur von $Pd_3Bi_2Se_2$ senkrecht zu (010).

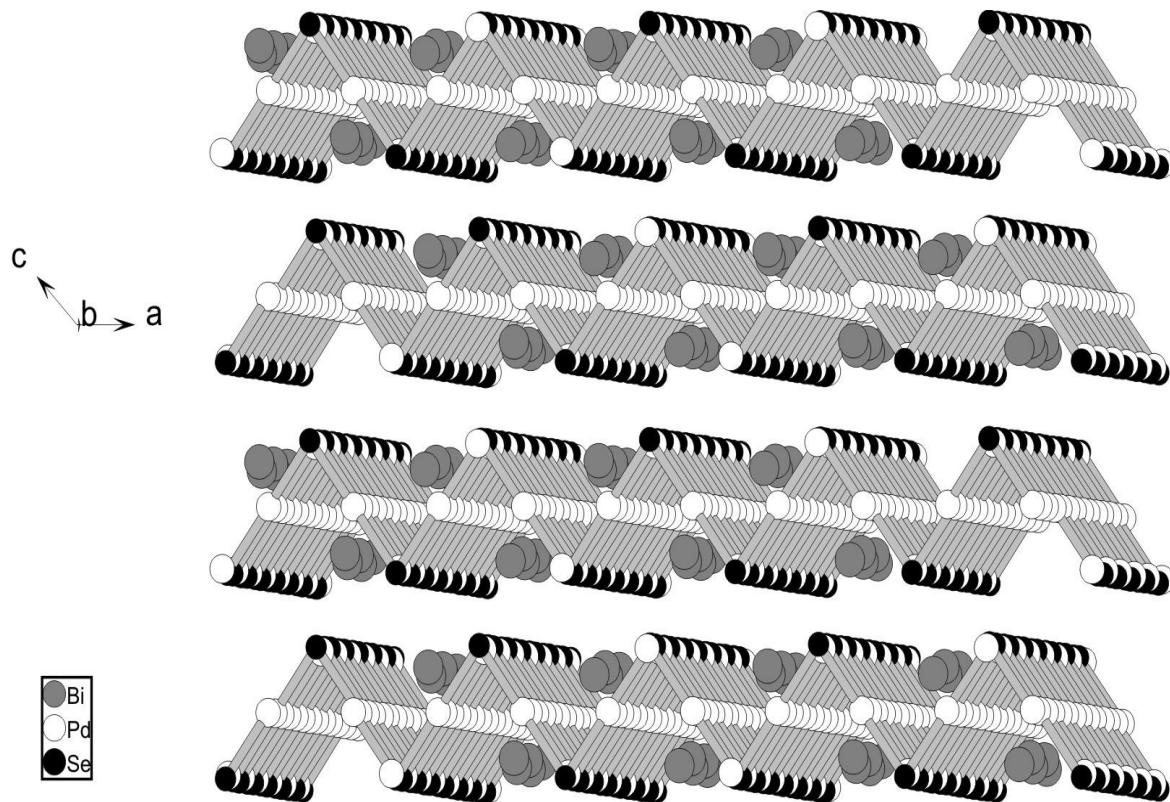
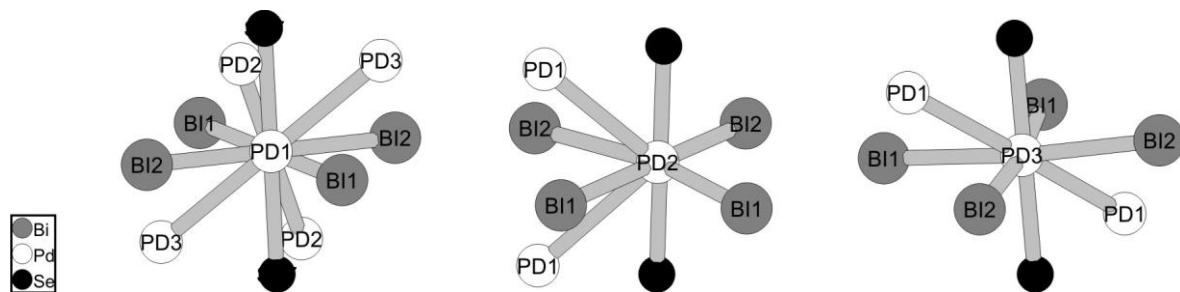


Abbildung 3.19.: Zick-Zack-Ketten entlang der Achse –a.

Die Kristallstruktur $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ enthält drei unterschiedliche Palladiumlagen 4f, 4i und 4h. Pd- Atome besetzen die Hälfte des verzerrten tetragonalen Bypiramides. Die heterometallische Bildungen Bi-Pd beträgt $d(\text{Bi-Pd}) = 2.77 - 3.06 \text{ \AA}$ und Pd-Se beträgt $d(\text{Pd-Se}) = 2.45 - 2.46 \text{ \AA}$. Palladium-Atome abweichen von einer linearen Koordination von zwei Selenatomen (Winkel $\text{Se-Pd-Se} = 174^\circ$). Die Pd – Pd - Abstände beträgt $2.95 - 3.17 \text{ \AA}$, die deutlich länger als in metallischem Pd (2.75 \AA) sind. In Tabelle 3.11. werden die Atomabstände in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ gezeigt. Selen-Atom ist von drei Pd-Atomen umgeben. Jedes Pd-Atom wird durch 2 Pd-Atome, 4 Bi-Atome und 2 Se-Atome koordiniert. Nur für Pd(2) andere zwei Pd - Atome komplettieren die Koordinationssphäre des Pd(2). Die Koordinationssphären von Atomen in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ sind in Abbildung 3.20. gezeigt.

Tabelle 3.11.: Interatomare Abstände (Å) und Koordinationen in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$.

	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Bi(1)	Bi(2)	Se
Pd(1)		2 x 3.163(7)	2 x 2.946(1)	2 x 2.893(5)	2 x 2.928(5)	2 x 2.459(8)
Pd(2)	2 x 3.163(7)			1 x 2.896(9)	1 x 2.776(1)	2 x 2.451(1)
				1 x 3.061(1)	1 x 2.919(8)	
Pd(3)	2 x 2.946(1)			2 x 2.98(8)	2 x 2.833(7)	2 x 2.455(1)
Bi(1)	2 x 2.893(5)	1 x 2.896(9)	2 x 2.98(8)	1 x 3.061(1)		
Bi(2)	2 x 2.928(5)	1 x 2.776(1)	2 x 2.833(7)	1 x 2.919(8)		
Se	1 x 2.459(8)	1 x 2.451(1)	1 x 2.455(1)			

**a) Koordination von Pd(1)**

$$\text{Pd}(3)\text{-Pd}(1)\text{-Pd}(3) = 180^\circ$$

$$\text{Pd}(2)\text{-Pd}(1)\text{-Pd}(2) = 179^\circ$$

$$\text{Bi}(1)\text{-Pd}(1)\text{-Bi}(1) = 180^\circ$$

$$\text{Bi}(2)\text{-Pd}(1)\text{-Bi}(2) = 179^\circ$$

$$\text{Se-Pd}(1)\text{-Se} = 180^\circ$$

b) Koordination von Pd(2)

$$\text{Pd}(1)\text{-Pd}(2)\text{-Pd}(1) = 83.5^\circ$$

$$\text{Bi}(1)\text{-Pd}(2)\text{-Bi}(1) = 76.8^\circ$$

$$\text{Bi}(2)\text{-Pd}(2)\text{-Bi}(2) = 96.2^\circ$$

$$\text{Se-Pd}(2)\text{-Se} = 174^\circ$$

c) Koordination von Pd(3)

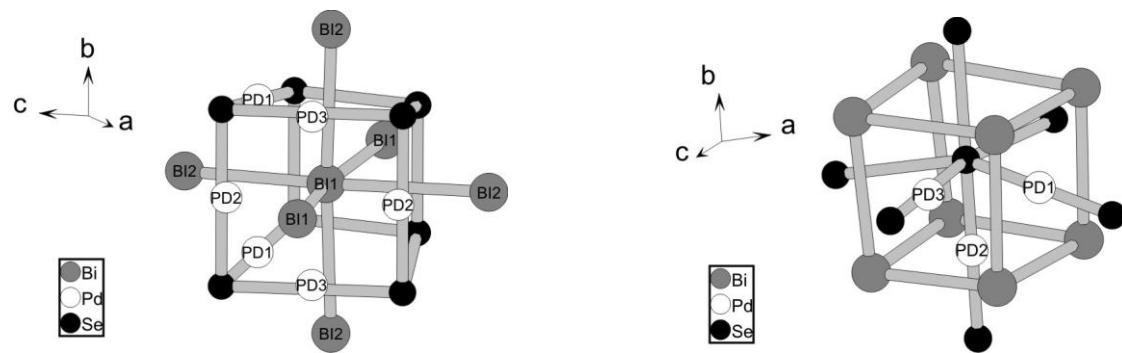
$$\text{Pd}(1)\text{-Pd}(3)\text{-Pd}(1) = 83.5^\circ$$

$$\text{Bi}(1)\text{-Pd}(3)\text{-Bi}(1) = 76.8^\circ$$

$$\text{Bi}(2)\text{-Pd}(3)\text{-Bi}(2) = 96.7^\circ$$

$$\text{Se-Pd}(3)\text{-Se} = 174^\circ$$

3. Palladium – Parkerite



d) Koordination von Bi

$$\begin{aligned}2d(\text{Bi}(1) - \text{Pd}(1)) &= 2.893(5) \text{ \AA} \\d(\text{Bi}(1) - \text{Pd}(2)) &= 2.896(9) \text{ \AA} \\d(\text{Bi}(1) - \text{Pd}(3)) &= 3.061(1) \text{ \AA} \\2d(\text{Bi}(1) - \text{Pd}(3)) &= 2.298(8) \text{ \AA}\end{aligned}$$

e) Koordination von Se

$$\begin{aligned}d(\text{Se} - \text{Pd}(1)) &= 2.459(8) \text{ \AA} \\d(\text{Se} - \text{Pd}(2)) &= 2.451(1) \text{ \AA} \\d(\text{Se} - \text{Pd}(3)) &= 2.455(1) \text{ \AA}\end{aligned}$$

Abbildung 3.20.: Koordinationssphären von Atomen in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$.

4. Platin - Parkerite

4.1. Einleitung

Zabel hatte gefunden, dass mit Platin keine Verbindungen des Shandit- und Parkeritttyps darstellbar sind [13]. Verbindungen der Zusammensetzung $Pt_3Pb_2X_2$ ($X = S, Se$) wurden jedoch von Wehrich erwähnt [25]. Es wurden jedoch nur zwei Strukturvorschläge in der orthorhombischen Raumgruppe $Amm2$ (Nr.38) und der triklinen Raumgruppe $P1$ (Nr.1) gegeben, die Struktur jedoch nicht gelöst. Der folgende Abschnitt zeigt die Strukturlösung für $Pt_3Pb_2S_2$ mit höherer Symmetrie. Weiterhin wird die Untersuchung und Charakterisierung der Verbindungen $Pt_3Pb_2Se_2$ beschrieben und die Struktur in das HAP-Modell eingeordnet.

4.2. Platin-Chalkogenide

Im Vergleich zu Palladium bildet Platin eine kleinere Zahl an Chalkogeniden für $X = S, Se$. PtS kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/mmc$ (Nr.131) [63], PtS_2 in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}m1$ (Nr. 164) [64]. $PtSe_2$ [64, 65] ist isotyp zu PtS_2 . Pt_5Se_4 [66] kristallisiert im monoklinen System, Raumgruppe $P2_1/c$. Sowohl PtS_2 als auch $PtSe_2$ wurden als Edukte bei der Synthese von $Pt_3Pb_2X_2$ ($X = S, Se$) eingesetzt.

4.3. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Synthese der Verbindungen $Pt_3Pb_2X_2$ ($X = S, Se$) erfolgte zunächst durch Erhitzen der Elementgemenge entsprechend der jeweiligen Stöchiometrie $3 : 2 : 2 = Pt : Pb : S/Se$. Als Reaktionsgefäß wurde Korundfingertiegel ($\varnothing 8\text{mm}$, Länge ca. 50mm) verwendet. Die gefüllten Tiegel wurden in Quarzglasampullen

eingesetzt, unter Argonatmosphäre eingeschmolzen, und in Tiegelofen der Firma Heraeus folgendem Temperaturprogramm unterzogen. Die Edukte wurden langsam auf 950°C aufgeheizt, einige Stunden bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Es bildete sich ein hell metallisch glänzender Regulus von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bzw. graumetallisch glänzendes Pulver von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, die gegen Luft und Feuchtigkeit beständig waren. Eine Reaktion des Tiegelmaterials mit den eingesetzten Edukten konnte bei Temperaturen bis 950°C nicht beobachtet werden. Die gleichen Elementgemenge wurden auch in Graphittiegel erhitzt, wodurch bessere Einkristalle erhalten werden konnten.

Für die DTA-Messungen wurden Pulvers des Substanzen $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bzw. $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ in evakuierten Quarzampullen eingeschmolzen.

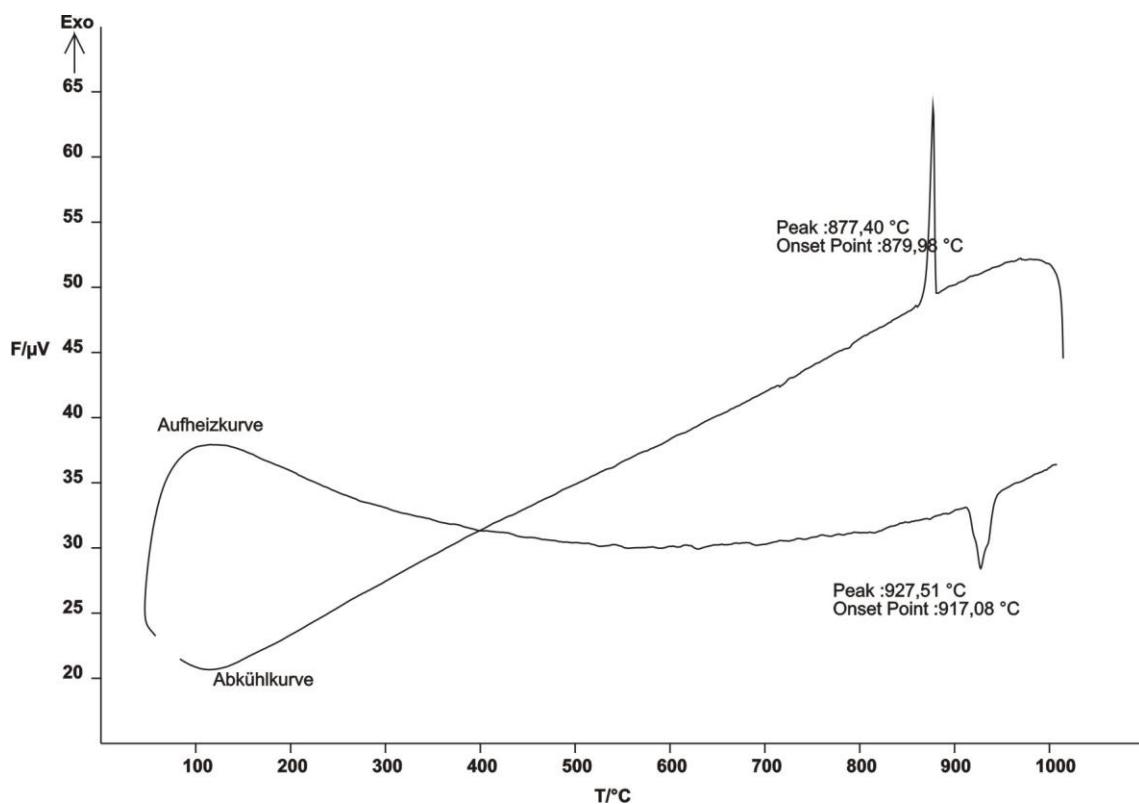


Abbildung 4.1.: DTA-Messung einer Probe von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$. Die Messung wurde in zwei Zyklen von 25°C bis 1000°C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10°C/min durchgeführt.

Die Proben wurden mit $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und dann wieder mit $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messungen wurden in zwei Zyklen unter identischen Bedingungen durchgeführt.

In Abbildung 4.1. ist für den zweiten Heizzyklus die Enthalpie gegen die Temperatur aufgetragen. Die Aufheizkurve für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ zeigt einen starken endothermen Effekt bei $917\text{ }^\circ\text{C}$, der das Schmelzen der Probe anzeigt, die Abkühlkurve zeigt einen entsprechend starken exothermen Effekt, der bei $879\text{ }^\circ\text{C}$ auftritt.

Abbildung 4.2. zeigt die DTA – Messergebnisse für die Probe $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Die Aufheizkurve der zweiten Messung zeigt zwei starke endotherme Effekte bei Temperaturwerten $855\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. bei $828\text{ }^\circ\text{C}$. In der Abkühlkurve erscheinen die entsprechenden exothermen Effekte bei $848\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. bei $816\text{ }^\circ\text{C}$.

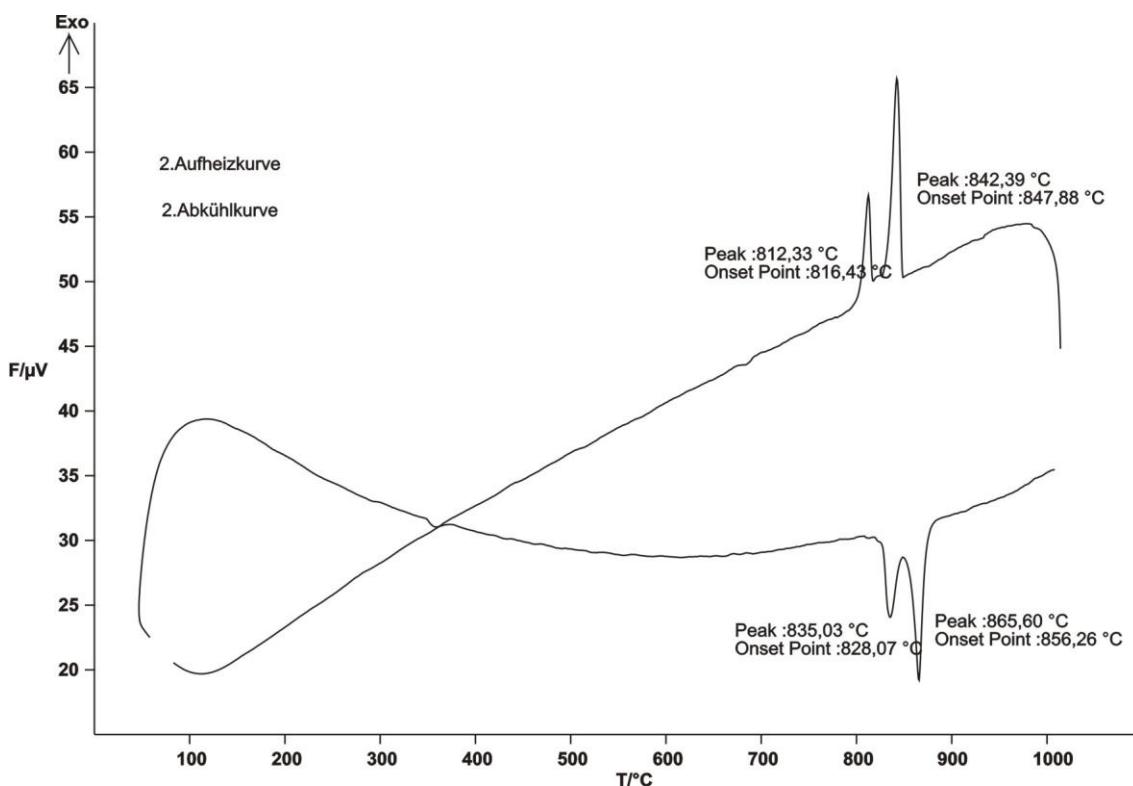


Abbildung 4.2.: DTA-Messung einer Probe von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Die Messung wurde in zwei Zyklen von $25\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

4.4. Röntgenographische Pulveruntersuchungen

Die röntgenographische Phasenanalyse der Pulverpräparate erfolgte mit Hilfe eines STOE Stadi-P Diffraktometers (Ge-Monochromotor, CuK α -1- Strahlung, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). Die Messungen erfolgte in einem Winkelbereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 89.98^\circ$. Die Darstellung der reinen Verbindungen als Pulver gelang nicht. Im Pulverdiffraktogramm wurden auch die binären Verbindungen PtPb bzw. PtSe₂ beobachtet. Die Abbildungen 4.3. zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Pt₃Pb₂S₂.

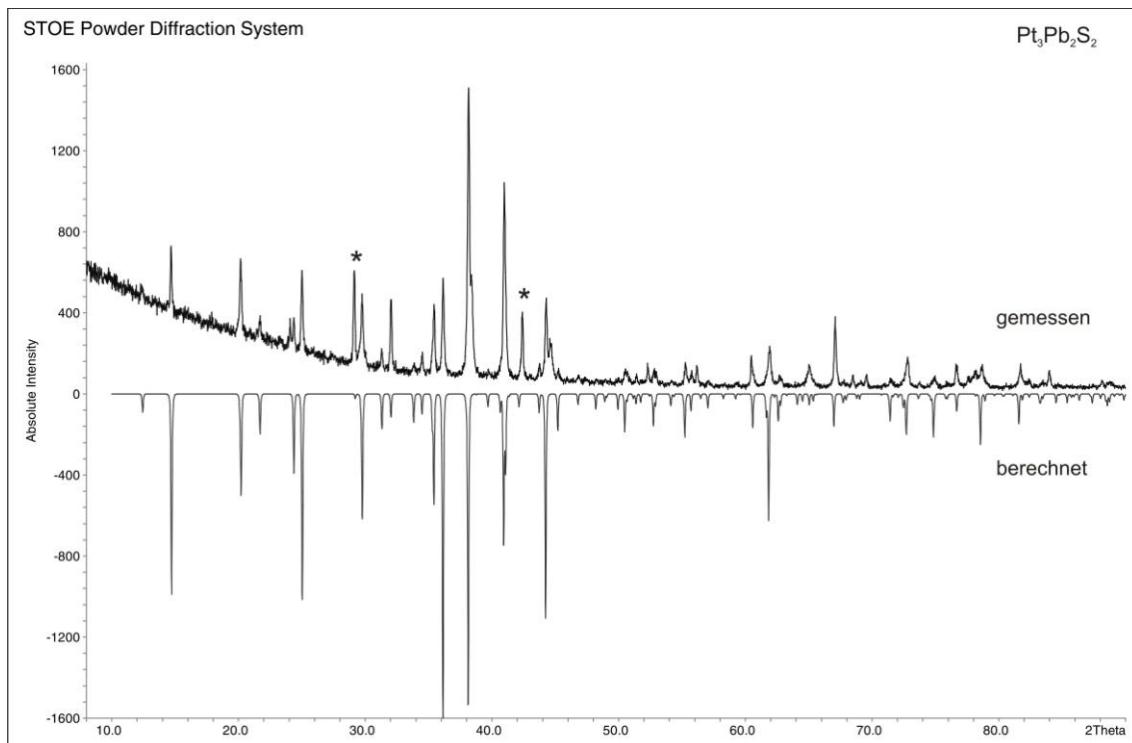


Abbildung 4.3.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Pt₃Pb₂S₂. Mit * werden Reflexe der Verunreinigung PtPb bezeichnet.

Die Reflexe des Diffraktogrammes für Pt₃Pb₂S₂ können einer Phase zugeordnet werden, welche eine orthorhombische Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 8.813(2) \text{ \AA}$, $b = 12.095(2) \text{ \AA}$, $c = 5.638(1) \text{ \AA}$, $V = 605.9(2) \text{ \AA}^3$ aufweist. Durch den Vergleich

mit der Einkristallmessung können die meisten Reflexe $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ zugeordnet werden. Als weitere Phase wurde PtPb identifiziert.

Die Pulverdiffraktogramme von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ lassen sich mit einer orthorhombischen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 8.995(2)$ Å, $b = 12.370(3)$ Å, $c = 5.595(1)$ Å, $V = 622.6$ Å³ indizieren. In Abbildung 4.4. ist das Pulverdiffraktogramm von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ gezeigt.

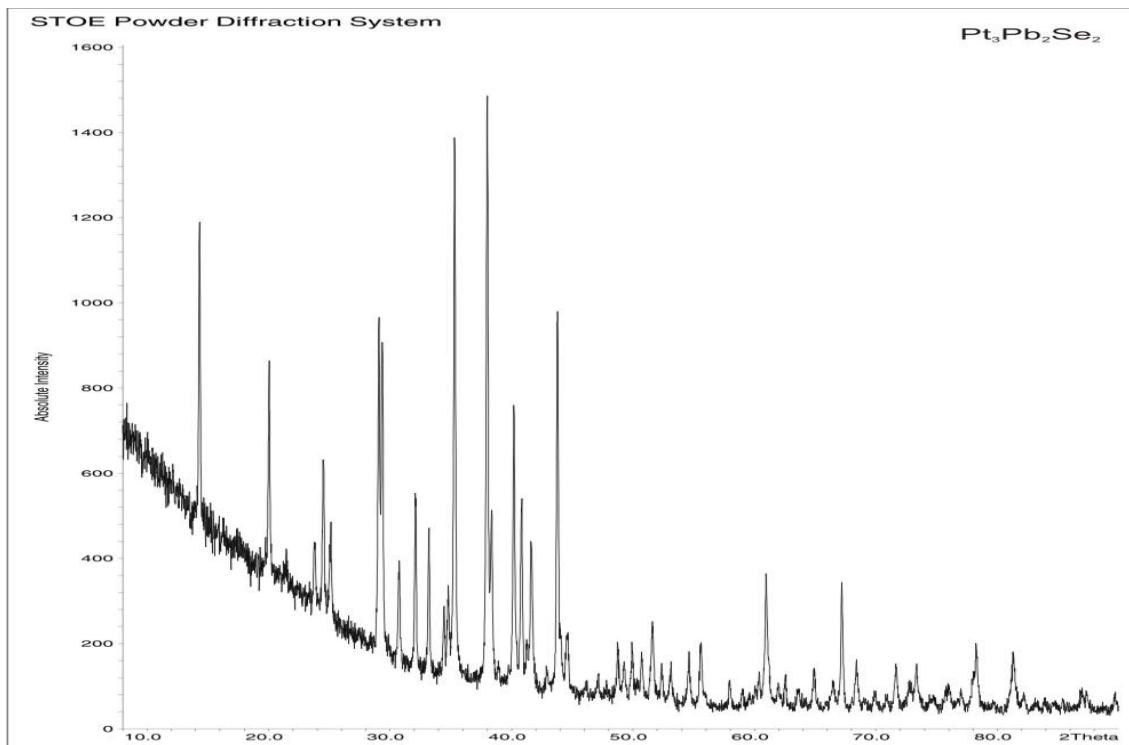


Abbildung 4.4.: Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.

4.5. $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ - Röntgenographische Einkristalluntersuchungen

Ein geeigneter Kristall von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ wurde unter dem Mikroskop ausgewählt, auf einem Glasfaden fixiert und seine Güte mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen geprüft. Die Datensammlung der Reflexe erfolgte bei Raumtemperatur an einem Stoe IPDS I Bildplattendiffraktometer. Die Strukturlösung wurde unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Shelxs-97 [115] durchgeführt. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [115] benutzt. Die graphische Darstellung der Verbindung erfolgte mit dem Programm Endeavour [116]. Das Beugungsbild lässt sich mit einer C-zentrierten orthorhombischen Elementarzelle indizieren. Die Raumgruppe wurde mit der Software X-Prep [119] bestimmt. Der statistische E-Wert betrug $|\text{E}^* \text{E}-1| = 0.933$ – ein Hinweis, dass die Raumgruppe zentrosymmetrisch ist. Aus den systematischen Auslöschungsbedingungen wurden die beiden möglichen Raumgruppen, die zentrosymmetrische Raumgruppe Cmcm (Nr.63) und die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ (Nr.36) ermittelt. Zunächst wurde die höher-symmetrische Raumgruppe Cmcm ausgewählt. Eine Verfeinerung in der Raumgruppe Cmcm konvergierte bei Residualwerten von $R_1 = 0.065$ bzw. $wR_2 = 0.15$, während in der azentrischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ etwas höhere Werte $R_1 = 0.067$ bzw. $wR_2 = 0.17$ auftreten. Der Vergleich der weiteren Gütefaktoren wie R_{int} , R_{σ} (Cmcm : $R_{\text{int}} = 0.125$, $R_{\sigma} = 0.06$; $\text{Cmc}2_1$: $R_{\text{int}} = 0.121$, $R_{\sigma} = 0.07$) oder GooF (Cmcm : $\text{GooF} = 1.096$ und für $\text{Cmc}2_1$: $\text{GooF} = 1.101$) zeigen keine größeren Unterschiede für die beiden Raumgruppen. Deswegen erfolgte die Auswahl der Raumgruppe nach der höchsten Symmetrie, Cmcm (Nr.63).

Zur Strukturlösung wurden die Gitterkonstanten $a = 8.886(2)$ Å, $b = 12.095(2)$ Å, $c = 5.638(1)$ Å, $V = 605.9(2)$ Å³ mit $Z = 4$ Formeleinheiten aus der Pulvermessung verwendet. Allen Atomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Angaben zum vermessenen Kristall, zur Datensammlung und Verfeinerung sind in Tabelle 4.1. zusammengefasst. Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.2. bzw. Tabelle 4.3. gegeben. Demnach werden je 2 Lagen für Pt und Pb, sowie 1 Lage für S gefunden.

Tabelle 4.1.: Einkristallographische Daten für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

Verbindung	$\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$
Molmasse	1063.77 g/mol
Kristallfarbe	grau metallisch
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmcm</i> (Nr. 63)
Zellkonstanten*	$a = 8.813(9) \text{ \AA}$ $b = 12.027(2) \text{ \AA}$ $c = 5.584(4) \text{ \AA}$
Volumen, Z	$591.8(1) \text{ \AA}^3$, 4
Absorptionskoeffizient	127.9 mm^{-1}
Dichte _{calc}	11.94 g/cm ³
Diffraktometer	Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Messtemperatur	293K
Θ – Bereich	$2.87 - 25.01^\circ$
hkl – Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 14$ $-6 \leq l \leq 6$
Anzahl Reflexe	2290
Symmetrieunabhängig	313
Absorptionskorrektur	numerisch, X-Red [113] und X-Shape [114]
R_{int} , R_σ	0.125, 0.06
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	Shelxs-97 [115], Shelxl-97 [115]
Parameter, Einschränkungen	25, 0
Goof	1.146
R_1 , wR_2 [$ I > 4\sigma(I)$]	0.065, 0.148
R_1 , wR_2 [alle Reflexe]	0.066, 0.149
Restelektronendichte	$6.51, -4.36 \text{ e \AA}^{-3}$

*Die Zellkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert

Tabelle 4.2.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	4c	0	0.117(2)	1/4	0.035(1)
Pb(2)	4c	0	0.625(2)	1/4	0.040(1)
Pt(1)	8e	0.233(2)	0	0	0.034(1)
Pt(2)	4c	0	0.342(2)	1/4	0.036(1)
S	8g	0.263(1)	0.346(9)	1/4	0.036(2)

Tabelle 4.3.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	0.036(1)	0.034(1)	0.035(1)	0	U_{23}	U_{23}
Pb(2)	0.042(1)	0.048(1)	0.031(1)	0	U_{23}	U_{23}
Pt(1)	0.037(1)	0.035(1)	0.031(1)	0.00(1)	0	0
Pt(2)	0.042(1)	0.034(1)	0.032(1)	0	U_{23}	U_{23}
S	0.039(4)	0.033(5)	0.038(4)	0	0	0.007(3)

4.5.1. Strukturbeschreibung

Kristallographisch wird die $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ -Struktur durch fünf Atomlagen beschrieben. Die beiden Bleiatome liegen auf der Lage 4c mit m2m als Punktsymmetrie auf den Koordinaten 0, y, 1/4. Die Schwefelatome besetzen eine Position 8g mit ..m als Punktsymmetrie auf den Koordinaten x, y, 1/4. Platinatome sind in den Lagen 8e (2.. als Punktsymmetrie und die Koordinaten x, 0, 0) und 4c (m2m als Punktsymmetrie und die Koordinaten 0, y, 1/4) (s. Tabelle 4.2.) zu finden. Die Abstände und Winkel der Struktur von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ können den nachfolgenden Tabellen 4.4 und 4.5. entnommen werden. Das Übergangsmetall Pt besetzt geordnet die Hälfte aller Pb_4S_2 -Lücken, in cis-Position in den Ebenen [001] und [010], genau wie beim kubischen Parkerit $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$. In der Richtung [100] werden Pb_4S_2 -Lücken in Höhe 3/4 bzw. 1/4 wechselweise besetzt. Die Atome in den besetzten Lücken zeigen die Koordination verzerrter tetragonaler Bipyramiden.

Die Modell-Struktur von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ lässt sich als vierte Ordnungsvariante von einer AX – Überstruktur ($Z = 8$) des CsCl -Typs oder von Antiperowskit Ni_3MgC beschreiben. In der orthorhombischen Struktur von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ kann man eine verzerrte kubische Überstruktur ($Z = 8$) erkennen. Sie wird wie bei Shandit und $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ von Bleiatomen $\text{Pb}(1)$ bzw. $\text{Pb}(2)$ gebildet. Allerdings findet man keine kubische Metrik mehr, sondern abweichende Abstände $d(\text{Pb}(1)-\text{Pb}(1)) = 3.995 \text{ \AA}$, $d(\text{Pb}(2)-\text{Pb}(2)) = 4.130 \text{ \AA}$, $d(\text{Pb}(1) - \text{Pb}(2)) = 4.207 \text{ \AA}$ (s. Abbildung 4.5.). Der Vergleich mit dem kubischen Antiperowskit Ni_3MgC ($Z = 8$, $a = 3.82 \text{ \AA}$) ist ebenfalls dargestellt.

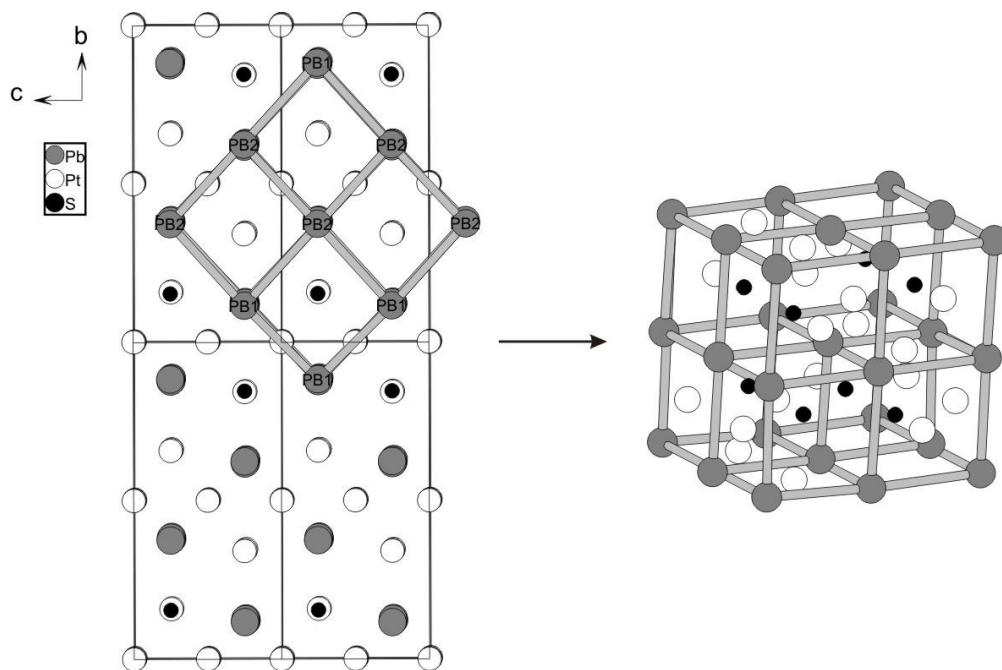


Abbildung 4.5.: Elementarzelle von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und Ausschnitt der verzerrten „Pb-Würfel“.

Tabelle 4.4.: Winkel in $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

4x $\text{Pt}_2\text{-Pb}_1\text{-Pt}_1$	119.55°	2x $\text{Pt}_1\text{-Pb}_1\text{-Pt}_1$	92.01°
2x $\text{Pt}_1\text{-Pb}_1\text{-Pt}_1$	120.90°	2x $\text{Pt}_1\text{-Pb}_1\text{-Pt}_1$	58.56°
1x $\text{Pt}_2\text{-Pb}_2\text{-Pt}_2$	163.77°	2x $\text{Pt}_1\text{-Pb}_2\text{-Pt}_1$	122.5°
4x $\text{Pt}_2\text{-Pb}_2\text{-Pt}_1$	120.71°	2x $\text{Pt}_1\text{-Pb}_2\text{-Pt}_1$	97.89°
4x $\text{Pt}_2\text{-Pb}_2\text{-Pt}_1$	67.98°	2x $\text{Pt}_2\text{-Pb}_2\text{-Pt}_2$	98.12°
2x $\text{Pt}_1\text{-Pb}_2\text{-Pt}_1$	53.14°	4x $\text{Pt}_1\text{-Pb}_2\text{-Pt}_2$	61.25°

4. Platin – Parkerite

1x S-Pt ₁ -S	178.2°	1x Pb ₁ -Pt ₁ -Pb ₁	87.99°
2x S-Pt ₁ -Pt ₁	53.08°	2x S-Pt ₁ -Pb ₂	96°
2x S-Pt ₁ -Pt ₁	126.92°	2x S-Pt ₁ -Pb ₂	82.65°
1x Pt ₁ -Pt ₁ -Pt ₁	180°	2x Pt ₁ -Pt ₁ -Pb ₂	63.43°
2x S-Pt ₁ -Pb ₁	84.9°	2x Pt ₁ -Pt ₁ -Pb ₂	116.57°
2x S-Pt ₁ -Pb ₁	96.43°	2x Pb ₁ -Pt ₁ -Pb ₂	176.81°
2x Pt ₁ -Pt ₁ -Pb ₁	119.28°	2x Pb ₁ -Pt ₁ -Pb ₂	94.96°
2x Pt ₁ -Pt ₁ -Pb ₁	60.71°	1x Pb ₂ -Pt ₁ -Pb ₂	82.11°
1x S-Pt ₂ -S	177.9°	1x Pb ₂ -Pt ₂ -Pb ₂	163.77°
2x S-Pt ₂ -Pb ₁	91°	1x S-Pt ₂ -Pb ₂	89°
4x S-Pt ₂ -Pb ₂	89.85°	1x Pb ₁ -Pt ₂ -Pb ₂	180°
1x Pb ₁ -Pt ₂ -Pb ₂	98.12°	2x Pb ₂ -Pt ₂ -Pb ₂	81.88°
2x Pt ₂ -S-Pt ₁	91.7°	1x Pt ₁ -S-Pt ₁	73.8°

Tabelle 4.5.: Interatomare Abstände (Å) und Koordinationen in Pt₃Pb₂S₂.

	Pb(1)	Pb(2)	Pt(1)	Pt(2)	S
Pb(1)			4 x 2.854(2)	1 x 2.707(3)	
Pb(2)			4 x 3.121(2)	2 x 2.820(5)	1 x 3.400(3)
Pt(1)	2 x 2.854(2)	2 x 3.121(2)	2 x 2.792(2)		2 x 2.324(9)
Pt(2)	1 x 2.707(3)	2 x 2.820(4)			2 x 2.316(9)
		1 x 3.400(3)			
S			2 x 2.324(9)	1 x 2.316(9)	

Abbildung 4.8. zeigt das Ordnungsschema für den orthorhombischen Parkerit als vierte Ordnungsvariante in (001)-, (100)- und (010)-Ebenen im Vergleich mit Antiperowskit Ni₃MgC, genau wie beim kubischen und monoklinen Parkerit.

Die Pt- und S- Atome sind so angeordnet, dass in Richtung der orthorhombischen a-Achse, entlang [100], Zick-Zack-Ketten Pt – S –Pt – S -.... mit Abständen d(S-Pt(1)) = 2.324 Å entstehen.

Die Ketten liegen parallel zueinander und senkrecht zur (100) - Ebene. Beim monoklinen Parkerit werden alle parallel nebeneinander liegenden Ketten untereinander in der ac- Ebene durch Pd - Atome verknüpft (s. Abbildung 3.18 und 3.19). Hier jedoch werden zwei parallel nebeneinander liegende Ketten

untereinander in der bc - Ebene durch Pt(2) - Atome mit einem Abstand $d(S\text{-}Pt(2)) = 2.316 \text{ \AA}$ verknüpft. Abbildung 4.6. und 4.7. zeigt Pt-S-Pt- Zick-Zack-Ketten entlang der a-Achse.

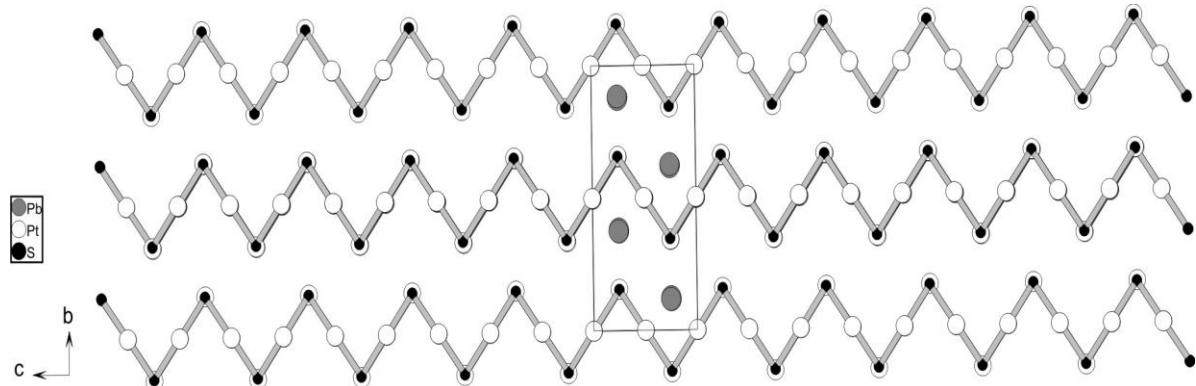


Abbildung 4.6.: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ entlang [100].

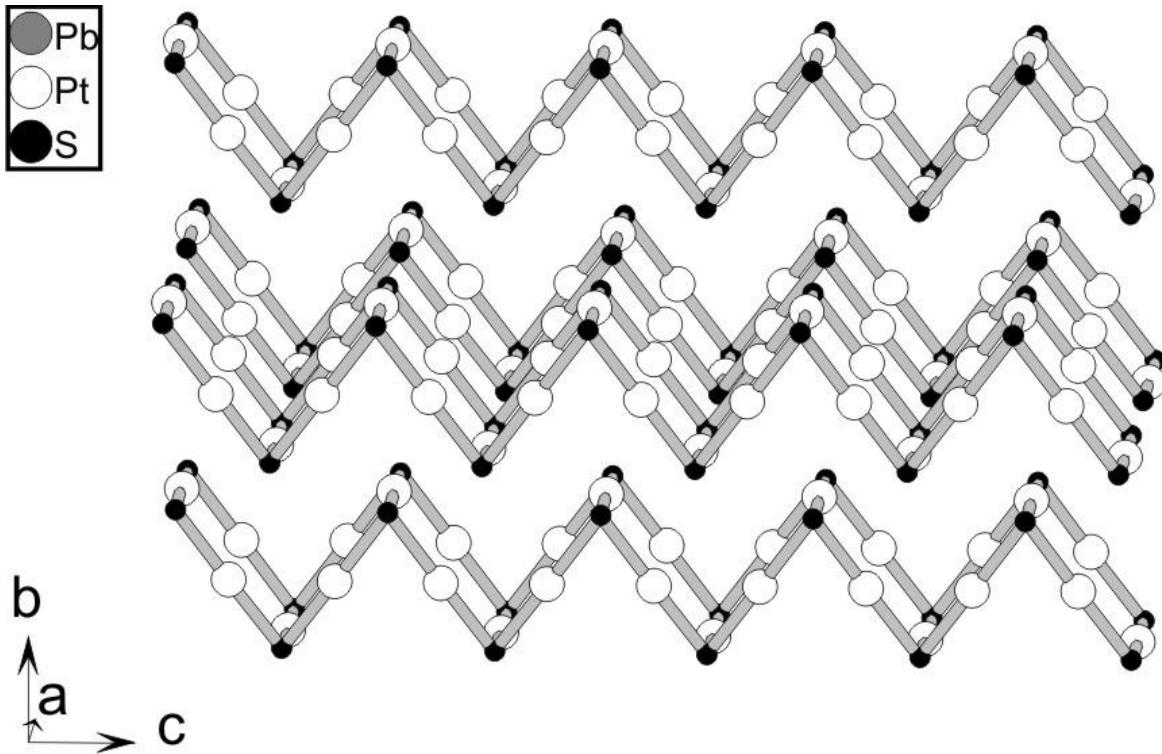


Abbildung 4.7.: Zick-Zack-Ketten entlang der orthorhombischen a-Achse.

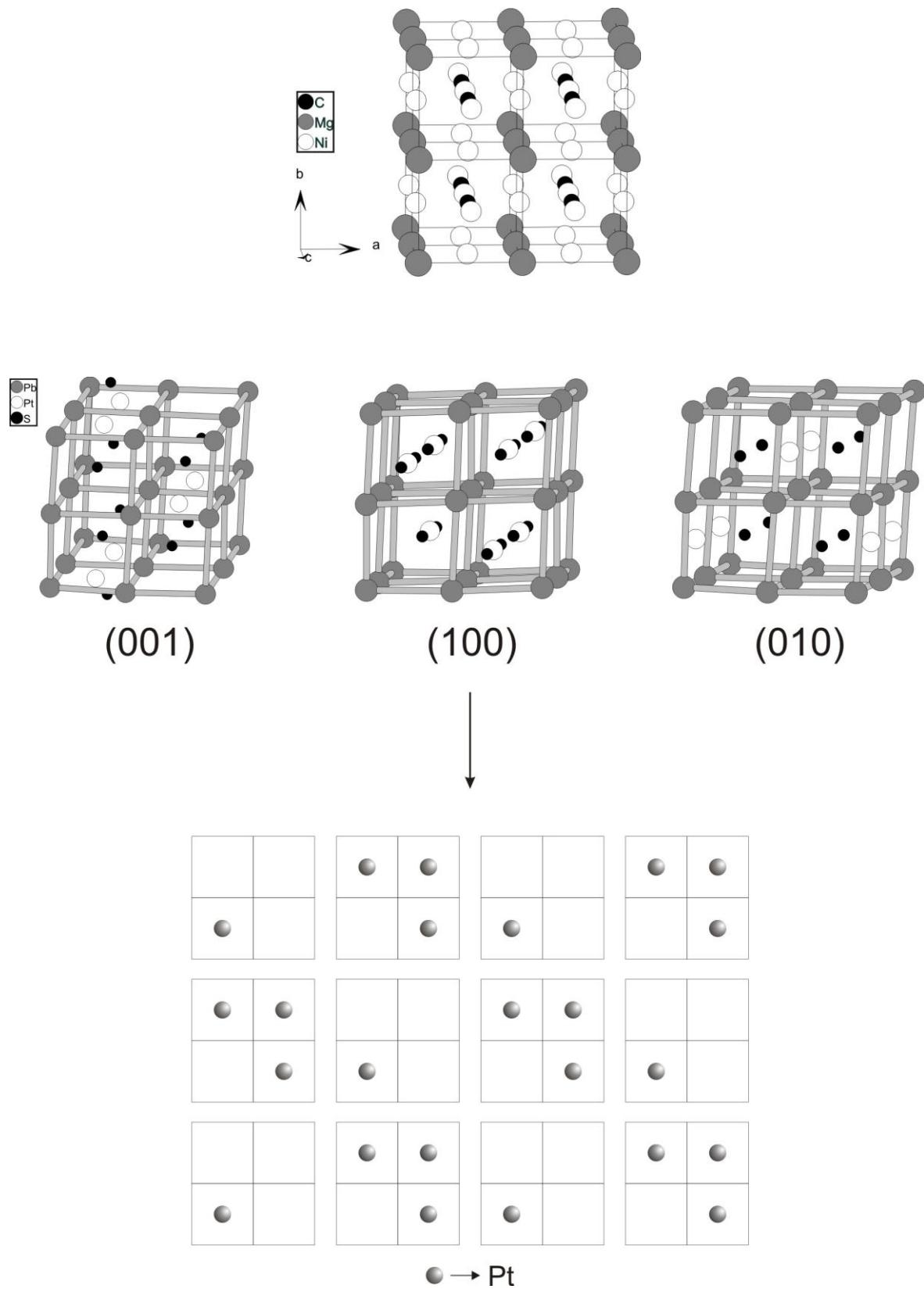
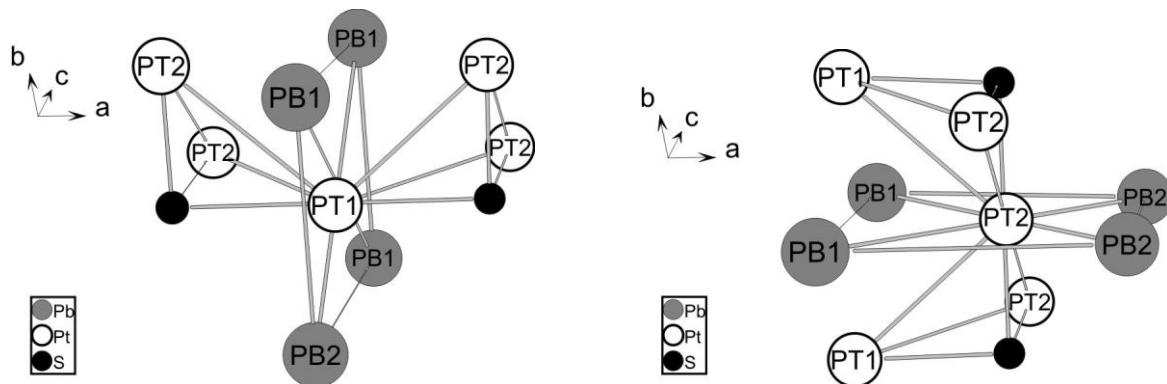


Abbildung 4.8.: Ordnungsschema für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und MgNi_3C als Überstruktur ($Z=8$).

Die Kristallstruktur enthält zwei unterschiedliche Platinlagen Pt(1) in 8e und Pt(2) in 4c. Das Platinatom ist jeweils durch vier Bleiatome mit $d(\text{Pt}(1)\text{-Pb}(1)) = 2.854 \text{ \AA}$, $d(\text{Pt}(1)\text{-Pb}(2)) = 3.121 \text{ \AA}$, $d(\text{Pt}(2)\text{-Pb}(1)) = 2.707 \text{ \AA}$ und $d(\text{Pt}(2)\text{-Pb}(2)) = 2.820\text{--}3.400 \text{ \AA}$ prismatisch umgeben. Die Abstände sind ähnlich wie in anderen, in der Literatur beschriebenen Verbindungen mit $d(\text{Pt-Pb}) = 2.807\text{--}2.963 \text{ \AA}$ [63, 64]. Weiterhin sind sie von zwei S-Atomen mit Abständen $d(\text{Pt}(1)\text{-S}) = 2.324 \text{ \AA}$ und $d(\text{Pt}(2)\text{-S}) = 2.316 \text{ \AA}$ linear koordiniert, wobei die Abweichung von 180° etwa 3° beträgt. Die Pt - S Abstände stimmen gut mit Abständen für Pt - S aus Literaturdaten [63, 64] überein. Jedes Pt(2) - Atom ist sechsfach koordiniert; weitere zwei Pt(1) - Atome komplettieren die Koordinationssphäre $d(\text{Pt}(1)\text{-Pt}(1)) = 2.792 \text{ \AA}$ für Pt(1), die kürzer sind als in der Literatur $d(\text{Pt-Pt}) = 2.882 \text{ \AA}$ [67 - 70]. Die Koordinationssphären der Atome sind in Abbildung 4.9. gezeigt.

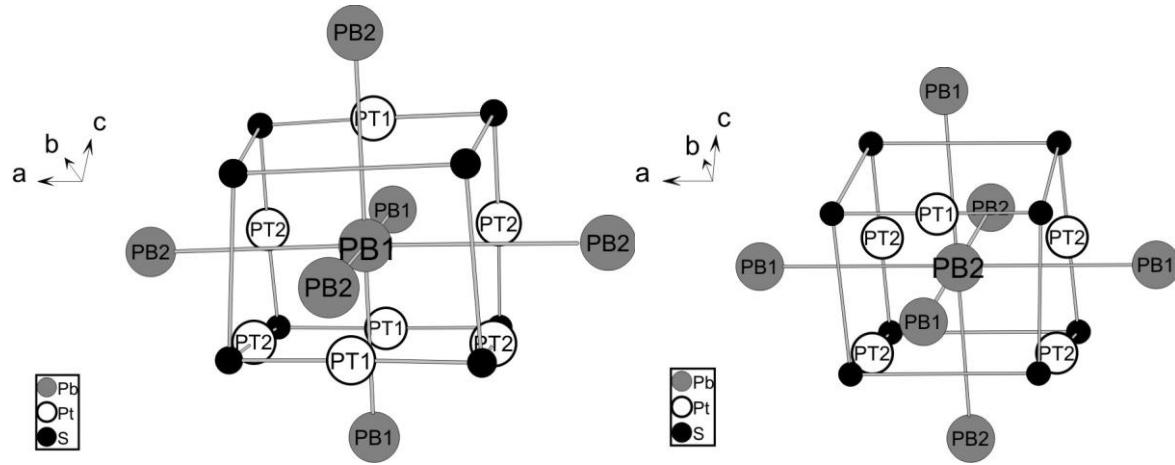


a) Koordinationssphäre von Pt(1)

$$d(\text{Pt}(1)\text{-Pb}(1)) = 2.854 \text{ \AA}, d(\text{Pt}(1)\text{-Pb}(2)) = 3.121 \text{ \AA} \\ d(\text{Pt}(1)\text{-Pt}(1)) = 2.792 \text{ \AA}, d(\text{Pt}(1)\text{-S}) = 2.324 \text{ \AA}$$

b) Koordinationssphäre von Pt(2)

$$d(\text{Pt}(2)\text{-Pb}(1)) = 2.707 \text{ \AA}, d(\text{Pt}(2)\text{-Pb}(2)) = 2.82 \text{ \AA} \\ d(\text{Pt}(2)\text{-Pt}(2)) = 3.40 \text{ \AA}, d(\text{Pt}(2)\text{-S}) = 2.316 \text{ \AA}$$



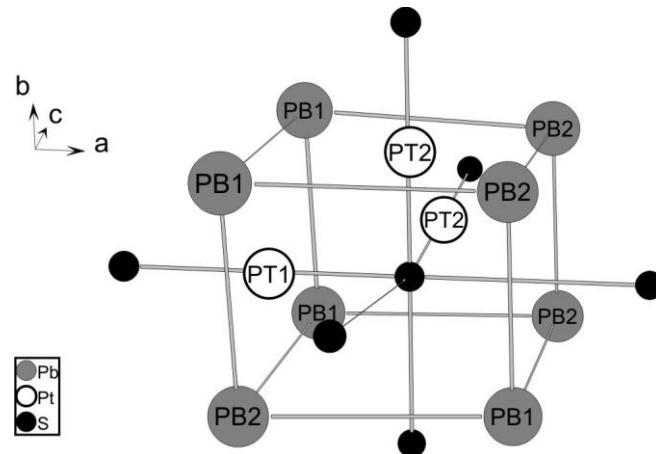
c) Koordinationssphäre von Pb(1)

d) Koordinationssphäre von Pb(2)

$$d(\text{Pb}(1)\text{-Pt}(1))=2.854 \text{ \AA}, d(\text{Pb}(1)\text{-Pt}(2))=2.71 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Pb}(2)\text{-Pt}(1))=3.121 \text{ \AA}, d(\text{Pb}(2)\text{-Pt}(2))=2.82 \text{ \AA}$$

$$d(\text{Pb}(2)\text{-Pt}(2))=3.40 \text{ \AA}$$



e) Koordinationssphäre von S

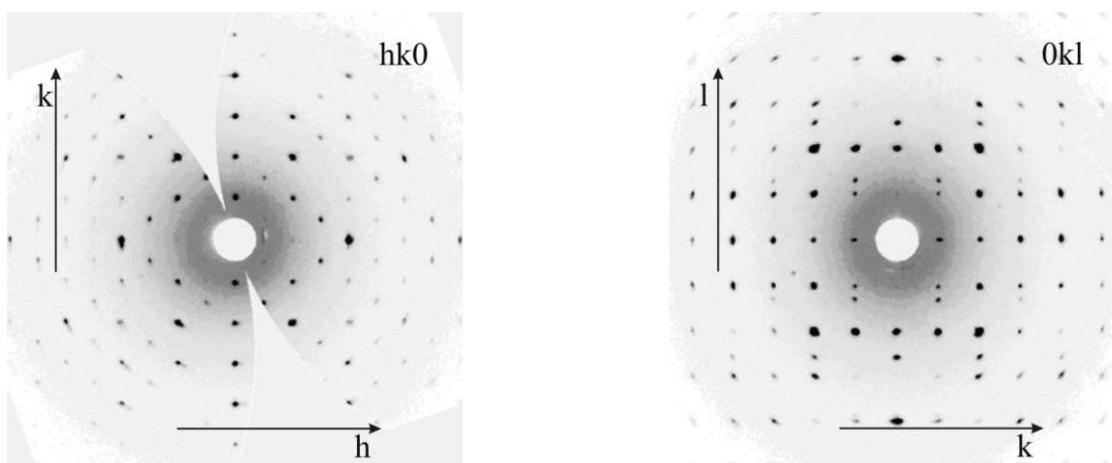
$$d(\text{S-Pt}(1))=2.324 \text{ \AA}, d(\text{S-Pt}(2))=2.316 \text{ \AA}$$

Abbildung 4.9.: Koordinationssphären von Atomen in $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

4.6. Untersuchungen des Beugungsbildes von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$

Aus der $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ – Pulverprobe konnte ein Einkristall isoliert werden, dessen Untersuchung auf einem Stoe IPDS I Bildplattendiffraktometer erfolgte. Auf dem IPDS –Diffraktometer wurden die Gitterkonstanten bestimmt zu $a = 8.995(2)$ Å, $b = 12.370(3)$ Å und $c = 5.595(1)$ Å. Der Winkel $\beta = 90.28(8)^\circ$ liegt nahe bei 90° . Die Strukturlösung und –verfeinerung wurde deshalb zunächst in den orthorhombischen Raumgruppen $Cmcm$ (Nr.63) bzw. $Cmc2_1$ (Nr. 36) durchgeführt, welche bei hohen R – Werten ($R_1 = 0.068$ und $wR_2 = 0.221$) konvergierte. Die Strukturlösung und –verfeinerung in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12) führte auch nicht zu vernünftigen R-Werten.

Die röntgenographische Einkristallaufnahme von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ zeigt in den reziproken Ebenen senkrecht zur a^* -Achse, in der Nähe der entsprechenden Gitterpunkte das Auftreten von schwachen Reflexen, sogenannten Satellitenreflexen, die um die starken Hauptreflexe der Basisstruktur angeordnet sind. Aus deren Vorhandensein konnte auf eine inkommensurabel modulierte Struktur geschlossen werden. Die Abbildung 4.10 zeigt berechnete Schichten im reziproken Raum aus der Messung von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.



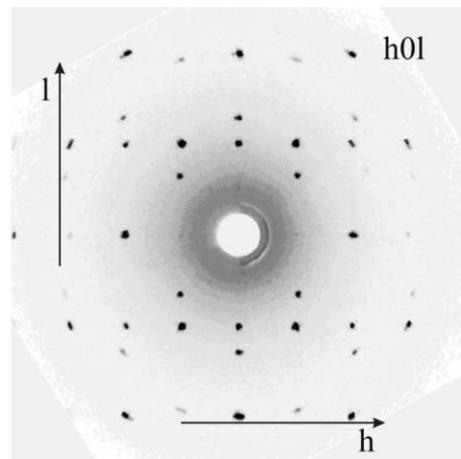


Abbildung 4.10.: Berechnete Schichten im reziproken Raum aus der Messung von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Weitere Schichten sind im Anhang A.7. zu finden.

5. Shandite

In diesem Kapitel werden Darstellungen und Strukturen der metallreichen ternären Chalkogenide der Zusammensetzung $M_3A_2X_2$ ($M = Co, Ni, Rh, Pd$, $A = In, Sn, Tl, Pb$, $X = S, Se$) mit Shandit-Struktur beschrieben. Wegen des eingangs beschriebenen Magnetismus der Co-Shandite wurde die Reihe $Co_3Sn_{2-x}In_xS_2$, sowie die isoelektronischen Rh-Shandite. Letztere zeichnen sich dadurch aus, dass Rh auch mit Tl, Pb und Se Shandite bildet, während Co-Shandite nur mit In und Sn als Sulfide dargestellt werden konnten.

Fast alle Verbindungen wurden durch festkörperchemische Methoden aus den Elementen synthetisiert. Wegen der hohen Schmelzpunkte der Übergangsmetalle sind hohe Reaktionstemperaturen erforderlich. Die Shandite kristallisieren isotyp in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr.166) mit drei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Sie besitzen eine Struktur, die sich vom Ni_3MgC [71 - 77] ableiten lässt. Die M-Atome besetzen nur die Hälfte der tetragonal bipyramidalen A_4X_2 - Lücken, genau wie bei Parkerit, aber in einem anderen Ordnungsschema [29]. Deswegen wurden beide Strukturtypen als Varianten von Halbantiperowskiten beschrieben. Neben der Verwandtschaft zu Ni_3MgC zeigen die Shandite bezüglich der Strukturbeziehung eine Typ - Antityp Relation zu den Oxostannaten (II) $M_2Sn_2O_3$ ($M = K, Rb$) [43 - 47] wie bei Perowskit - Antiperowskit. Bei den folgenden Ergebnissen werden neben Kristalldaten auch DTA/DSC – Messungen präsentiert.

5.1. Einleitung

Die Strukturreihe der Shandite basiert auf dem Strukturtyp des Minerals Shandit, $Ni_3Pb_2S_2$, das *Ramdohr* entdeckte [2]. Später konnten durch Hochtemperatursynthese isotype Verbindungen der Zusammensetzung $M_3A_2X_2$ ($M = Co, Ni, Rh, Pd$, $A = In, Sn, Tl, Pb$, $X = S, Se$) synthetisch dargestellt werden. *Ramdohr* [2] hatte aus optischen Untersuchungen einer Mineralienprobe des

Heazlewoodit, Ni_3S_2 , aus Tasmanien ein unbekanntes Mineral entdeckt. Er kannte Untersuchungen zu Parkeritproben, $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, in denen ein Teil Bi durch Pb ersetzt war. Außerdem wusste er, dass *DuPreez* [4] in Südafrika eine Mischreihe $\text{Ni}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{S}_2$ angefertigt hatte. Obwohl *DuPreez* [4] Abweichungen der Struktur der reinen Pb-Verbindung gefunden hatte, nahm er die Parkeritstruktur für die gesamte Reihe an. *Ramdohr* [2] schloss nun aus der Verwachsung seines neuen Minerals mit Ni_3S_2 und erzmikroskopischen Untersuchungen, dass es sich um die Blei-Verbindung handelte und diese wie Ni_3S_2 rhomboedrische Symmetrie haben musste. Die pseudokubische Metrik, die Elementarzelle und eine synthetische Probe konnte er ebenfalls bereits angeben. Die Mineral- und die synthetische Probe schickte er zur Röntgenstrukturanalyse nach Kanada zu *Peacock* [3]. *Peacock* und *McAndrew* [6] bestimmten dann aus Pulverdaten 1950 für $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ eine rhomboedrische Elementarzelle mit $a = 5.565 \text{ \AA}$, $V = 122.59 \text{ \AA}^3$, $\alpha = 60^\circ$, $Z = 1$. *Hiller* [7] synthetisierte 1951 die Verbindung $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ einer homologen Reihe $\text{Ni}_3\text{Pb}_{2-x}\text{Se}_x$. Die Struktur des Se - Shandits bestimmte er ebenfalls. Später wurden aus Hochdruck- und Hochtemperatursynthesen eine ganze Reihe ternärer Chalkogenide der Zusammensetzung $\text{M}_3\text{A}_2\text{X}_2$ mit Shandit-Struktur hergestellt. Hintergrund für die systematischen Untersuchungen war eine Entdeckung *Zabels*, dass bei Hochdruckversuchen mit Indium- und Zinnsulfiden ternäre Verbindungen durch Reaktionen an den Metallringen der Presse entstanden waren. Diese Verbindungen zeigten die Struktur des Shandits. Er konnte erstmals Co-Shandite darstellen und zeigte an $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$, dass eine monokline Aufstellung der Shanditstruktur von *Michellet* und *Collin* [11] in die richtige trigonale transformiert werden konnte. Tabelle 5.1. gibt einen Überblick zu bekannten Verbindungen mit Shandit - Struktur aus der Literatur. Die Symmetrie der Struktur des $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ leitete *Zabel* [13] weiterhin als Ordnungsvariante der M – Besetzung einer AX – Überstruktur des CsCl – Typ ($a = 4.115 \text{ \AA}$, $V = 69.68 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr.221)) ab. Dieses Modell wurde später zum Modell der Halbantiperowskite erweitert um die Struktur des Shandite besser zu verstehen [28-31]. In den Strukturmodellen besetzen die M-Atome die Hälfte der A_4X_2 -Lücken. Der charakteristische Unterschied zwischen Shandit und Parkerit besteht in der Verknüpfung besetzter Lücken entlang der Antiperowskit-Würfelflächen. In Shandit erfolgt sie über Ecken, in Parkerit erfolgt sie über Kanten [29].

Tabelle 5.1.: Übersicht zu bekannten Verbindungen mit Shandit-Struktur aus der Literatur.

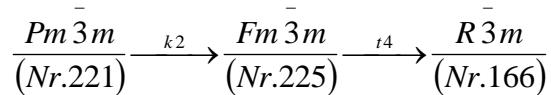
Verbindung	a/Å/a/°	b/Å/β/°	c/Å/γ/°	Z	V/Å ³	RG	System	Literatur
Ni ₃ Pb ₂ S ₂	5.576 60	5.576 60	5.576 60	1	122.59	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[6]
Ni ₃ Pb ₂ S ₂	5.568 60.26	5.568 60.26	5.568 60.26	1	122.78	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[12]
Co ₃ In ₂ S ₂	5.493 57.89	5.493 57.89	5.493 57.89	1	111.53	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[14]
Ni ₃ Sn ₂ S ₂	9.331 124.55	5.403 5.404	5.458 5.404	2	226.64	C $2/m$	monoklin	[11]
Ni ₃ Sn ₂ S ₂	5.404 60.68	5.404 60.68	5.404 60.68	1	113.3	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[12]
Ni ₃ Sn ₂ S ₂	5.461	5.461	13.188	3	340.56	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[19]
Ni ₃ In ₂ S ₂	5.484 58.62	5.484 58.62	5.484 58.62	1	112.94	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[12]
Ni ₃ In ₂ S ₂	5.371	5.371	13.563	3	338.84	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[28]
Ni ₃ Tl ₂ S ₂	5.594 58.53	5.594 58.53	5.594 58.53	1	119.62	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[12]
Ni ₃ Pb ₂ Se ₂	5.767 58.34	5.767 58.34	5.767 58.34	1	130.47	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[12]
Ni ₃ Pb ₂ Se ₂	5.6167	5.6167	14.286	3	390.31	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[12]
Co ₃ Sn ₂ S ₂	5.3679	5.3679	13.1765	3	329.3	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[30]
Ni ₃ In ₂ Se ₂	5.4142	5.4142	14.202	3	360.8	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[*]
Rh ₃ Sn ₂ S ₂	5.6125	5.6125	13.2978	3	362.76	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[*]
Rh ₃ In ₂ S ₂	5.5880	5.5880	13.5811	3	367.26	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[*]
Rh ₃ Pb ₂ S ₂	5.6961	5.6961	13.7836	3	387.30	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[*]
Rh ₃ Tl ₂ S ₂	5.6360	5.6360	13.9471	3	383.67	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[*]
Rh ₃ Pb ₂ Se ₂	5.7213	5.7213	14.4341	3	409.18	R $\bar{3}m$	trig./rhomb.	[*]

[*] – diese Arbeit

5.2. Gruppe-Untergruppe-Beziehung

Die Verbindungen M₃A₂X₂ (M = Co, Ni, Rh, Pd; A = Sn, In, Tl, Pb; X = S, Se) mit Shandit-Struktur kristallisieren in der Raumgruppe R $\bar{3}m$ (Nr.166), mit den Gitterkonstanten a = 5.3 – 5.8 Å und c = 13.3 – 14.5 Å. In Abbildung 5.1. ist der Zusammenhang zwischen der Shandit-Struktur und den Antiperowskiten wie z.B. Ni₃MgC und Perowskiten wie z.B. CaSnO₃ dargestellt. Diese strukturellen

Zusammenhänge lassen sich durch eine Gruppe–Untergruppe–Beziehung beschreiben. Der Symmetrieabbau ist durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 und einen translationengleichen Übergang vom Index 4 gekennzeichnet.



Ausgehend von der Antiperowskit – Struktur, Ni_3MgC ($a = 3.82 \text{ \AA}$, $V = 55.74 \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr.221)), wird die Symmetrie zunächst durch einen klassengleichen Übergang vom Index 2 in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Nr.225) abgebaut, das heißt eine Symmetriereduktion von der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr.221) nach $Fm\bar{3}m$ (Nr.225) unter Verdoppelung der Elementarzelle ($2a, 2b, 2c \rightarrow a, b, c = 7.89 \text{ \AA}$) findet statt. Die Position von Mg (1a; RG $Pm\bar{3}m$) spaltet in zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen (4a bzw. 4b; RG $Fm\bar{3}m$) auf, die durch Ca(1)- und Ca(2)-Atome besetzt werden. Die Positionen der Ni-Atome (3c; RG $Pm\bar{3}m$) entstehen durch die Koordinatentransformation $\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z; (+\frac{1}{2}, 0, 0)$ für Koordinaten $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$ für die O -Atome: 24d. Die C-Atom-Positionen: (1b) werden durch Sn-Atome: (8c) ersetzt. Anschließend folgt der Abstieg nach $R\bar{3}m$ (Nr.166) durch die Koordinatentransformation $-x+y+z, x-y-z, x+y-z$. Die Ca-Positionen werden durch die Pb-Atom-Lagen (1a und 1b) ersetzt. Die Position von O: 24d spaltet in zwei unterschiedliche Positionen auf, eine 3d, durch die Ni-Atome besetzt werden und eine 3e - Lage, die frei bleibt. Damit wird nur Hälfte der A_4X_2 -Lücken mit M-Atomen besetzt. In Abbildung 5.2. ist das Ordnungsschema für die Shandit - Struktur $M_3A_2X_2$ ($M = \text{Co, Ni, Rh, Pd}$; $A = \text{Sn, In, Tl, Pb}$; $X = \text{S, Se}$) dargestellt [29]. Die S-Atome in der 2c-Lage lassen sich aus der 8c – Lage der Sn – Atome ableiten. In Abbildung 5.3. ist der Symmetriestammbaum für diese Gruppe-Untergruppe-Beziehung dargestellt.

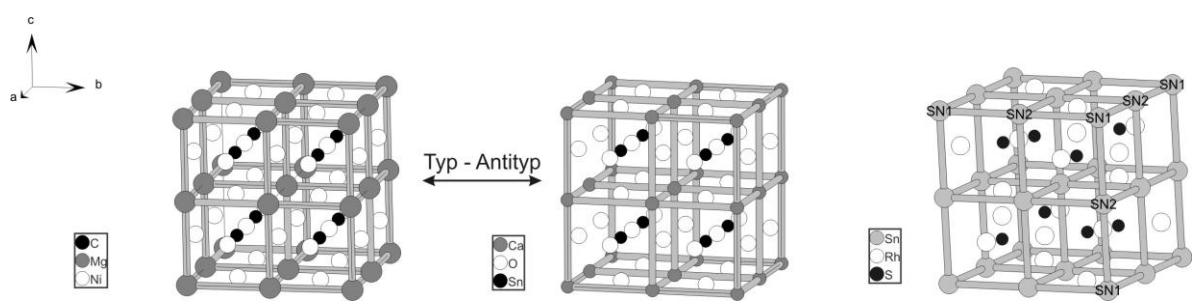


Abbildung 5.1.: Ableitung der Shandit –Struktur vom Antiperowskit Ni_3MgC ($Z = 8$, Überstruktur) und Typ-Antityp-Beziehung zwischen Perowskit CaSnO_3 und Antiperowskit Ni_3MgC .

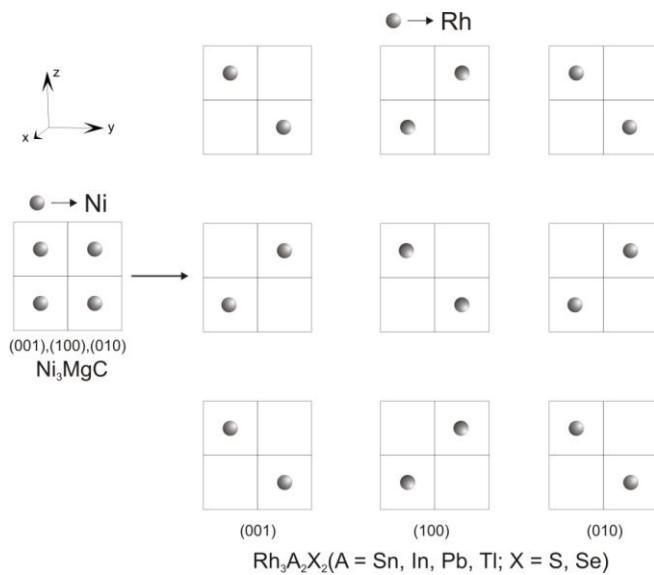


Abbildung 5.2.: Die Besetzung der Hälfte der A_4X_2 – Lücken mit M-Atomen in den (001), (100) und (010) – Flächen und in parallelen Ebenen [29].

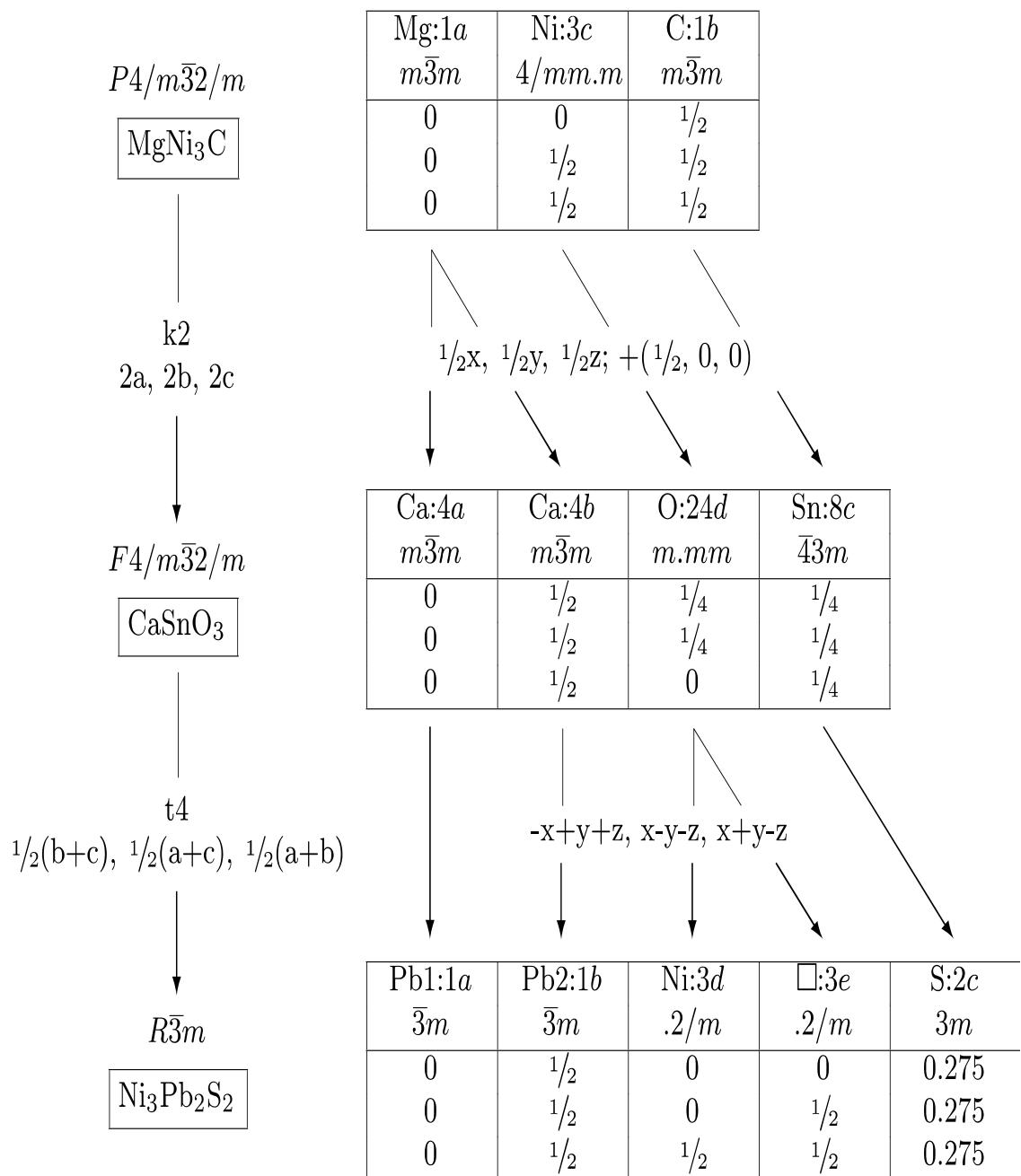


Abbildung 5.3.: Bärnighausen-Stammbaum [58] für die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von MgNi_3C zu der Shandit - Verbindung $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$.

5.3. Rhodium - Shandite

Das Mineral Rhodplumbosit, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, kristallisiert isotyp zu Shandit. Einige synthetische Rh-Shandite waren bereits bekannt, jedoch ihre Strukturen nicht untersucht. Einige Rh-Se-Shandite konnten erstmals dargestellt und charakterisiert werden. Bei den Versuchen zur Darstellung neuer ternärer metallreicher Chalkogenide mit Shandit-Struktur konnten neue intermetallische Verbindungen in der Reihe der Zusammensetzung $\text{Rh}_3\text{A}_2\text{X}_2$ ($\text{A} = \text{In}, \text{Sn}, \text{TI}, \text{Pb}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) dargestellt und charakterisiert werden. Die Rh-Shandite kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr.166) mit den Gitterkonstanten $a = 5.58 - 5.69 \text{ \AA}$, $c = 13.58 - 13.78 \text{ \AA}$, $V = 367.26 - 387.30 \text{ \AA}^3$ und $Z = 3$. Die gleichen Typ-Antityp-Beziehungen wie bei Perowskiten – Antiperowskiten zeigen die Rh-Shandite zu Oxostannaten (II) $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$). Da diese Verbindungen isotyp sind, werden sie in der folgenden Diskussion gemeinsam behandelt.

5.3.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Darstellung von Rh-Shanditen ist auf verschiedenen Wegen realisierbar. Die Verbindungen $\text{Rh}_3\text{A}_2\text{X}_2$ ($\text{A} = \text{In}, \text{Sn}, \text{TI}$ und $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) wurden aus den Elementen im molaren Verhältnis 3:2:2 in evakuierten Kieselglasampullen dargestellt, welche 3 Tage bei $T = 400^\circ\text{C}$ bzw. 5 Tage bei 900°C erhitzt wurden. Um die Bildung von PbS zu vermeiden, wurde die Verbindung $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ durch folgende 2-Stufen-Reaktion erhalten: (1) $3\text{Rh} + 2\text{S} \rightarrow \text{Rh}_3\text{S}_2$ (für 3 Tage mit einer Heizrate von $10^\circ/\text{min}$ auf 450°C) und danach (2) $\text{Rh}_3\text{S}_2 + 2\text{Pb} \rightarrow \text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ (für 3 Tage bei 900°C erhitzt). Nach dem Abkühlen wurde die Ampulle an Luft geöffnet, und man erhielt metallische glänzende Kristalle, bzw. ein graues Pulver für $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Abbildung 5.4. zeigt das Ergebnis von DTA-Messungen an $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ und an der röntgenographisch phasenreinen Proben von $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Rh}_3\text{TI}_2\text{S}_2$. Dargestellt sind die Messungen im zweiten Zyklus, im Bereich zwischen Raumtemperatur und 900°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei DTA-Messungen für $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ sind

der erste und zweite Heizzyklus bzw. Abkühlzyklus identisch, so dass der endotherme Peak bei 848°C dem Schmelzpunkt der Verbindung entspricht und der exotherme Peak bei 839°C dem Kristallisationspunkt. Für $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ tritt ein relativ kleiner Peak bei 709°C beim zweiten Aufheizen auf, der wahrscheinlich auf eine Nebenphase zurückzuführen ist. Der endotherme Peak bei 892°C beim Aufheizen ist der Zersetzungspunkt der Verbindung. Beim Aufkühlen kann man auch zwei exotherme Peaks beobachten, der starke Peak bei 875°C scheint der Kristallisationspunkt zu sein, während der kleine Peak bei 707°C beim zweiten Abkühlen von einem weiteren Phasenübergang stammen könnte.

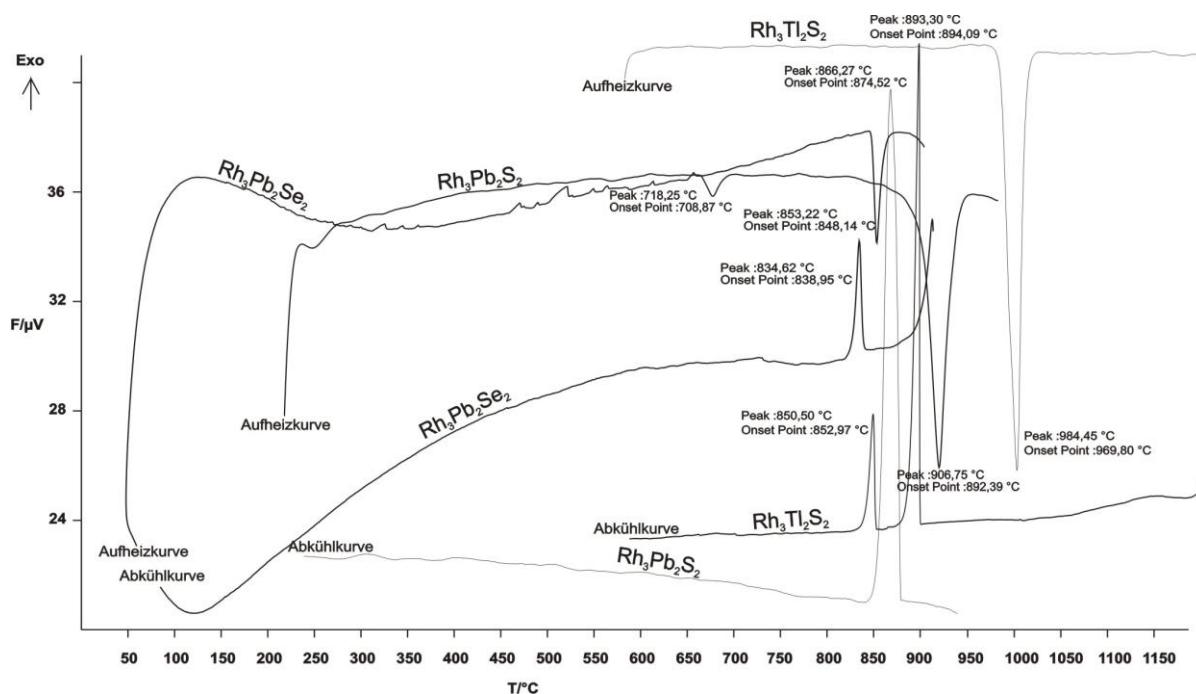


Abbildung 5.4.: Ausschnitte aus DTA - Messungen von $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Rh}_3\text{Tl}_2\text{S}_2$. Die Messungen wurden von 25°C bis 900°C mit einer Heiz- bzw. Kuhlrate von 10°C/min durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

Aus der DTA-Messung des $\text{Rh}_3\text{Tl}_2\text{S}_2$ ist der Schmelzpunkt einfach zu erkennen. Ein starker endothermer Peak liegt bei 970°C. In der Abkühlkurve erscheinen zwei

exotherme Peaks. Einer liegt bei 895°C, der offensichtlich den Kristallisationspunkt der Verbindung darstellt. Ein kleiner Peak bei 853°C ist vermutlich der Kristallisationspunkt von einer Nebenphase (s. Pulver).

5.3.2. Röntgenographische Pulveruntersuchungen

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde die Probensubstanz der Rh-Shandite fein gemörsert, auf Polyethylenfolie aufgebracht und mithilfe eines Pulverdiffraktometers (STOE Stadi-P, Winkelbereich $8^\circ \leq 2\theta \leq 89.98^\circ$, 3h, Ge-Monochromotor, Cu-K $_{\alpha 1}$ - Strahlung) ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Gitterkonstanten wurden in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr.166) zu $a = 5.58 - 5.69 \text{ \AA}$, $c = 13.58 - 13.78 \text{ \AA}$, $V = 367.26 - 387.30 \text{ \AA}^3$, $Z = 3$ verfeinert. Die Abbildungen 5.5. – 5.9. zeigen die Vergleiche des gemessenen und des aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme von $\text{Rh}_3\text{A}_2\text{X}_2$ ($\text{A} = \text{In, Sn, Pb, Tl}$ und $\text{X} = \text{S, Se}$). In Abbildung 5.5. kann man beobachten, dass neben den Reflexen der gewünschten Phase $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ noch weitere von SnS bzw. Sn_2S_3 erhalten wurden. In Abbildung 5.6. sind Reflexe von Verunreinigungen aus InS hervorgehoben. In Abbildung 5.7. bzw. 5.8. kann man erkennen, dass $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ bzw. $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$ als einphasiges Produkt vorliegt. Abbildung 5.9. enthält das Diffraktogramm für $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ auch andere Phasen. Rhodium und Blei bilden die Phasen (RhPb_2 , Rh_4Pb_5 , Rh_3Pb_2), Blei und Selen bilden die Phasen PbSe , PbSe_2 , wobei die ermittelte Zusammensetzung mit keiner dieser Stöchiometrie direkt übereinstimmt. Rhodium und Selen bilden verschiedene Phasen ($\text{RhSe}_{1.95}$, $\text{RhSe}_{1.9}$, Rh_3Se_4 , Rh_3Se_8 , Rh_2Se_3), die man als Nebenprodukte im Diffraktogramm erkennen kann. Andere Rh- Se- Shandite - Einkristalle konnten nicht isoliert werden. Die $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ –Struktur wurde röntgenographisch von Range in 1997 untersucht; dazu wurden die Gitter -Konstanten $a = 5.724(2) \text{ \AA}$, $c = 14.440(8) \text{ \AA}$, $Z = 3$, RG $R\bar{3}m$ bestimmt.

5. Shandite

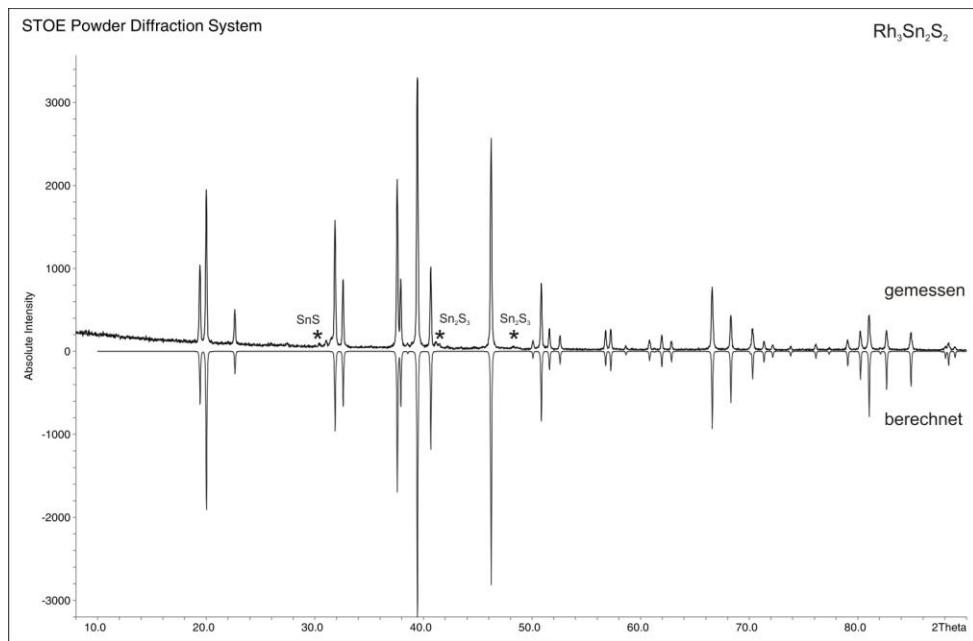


Abbildung 5.5.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. Mit * werden die Reflexe von Verunreinigungen SnS bzw. Sn_2S_3 bezeichnet.

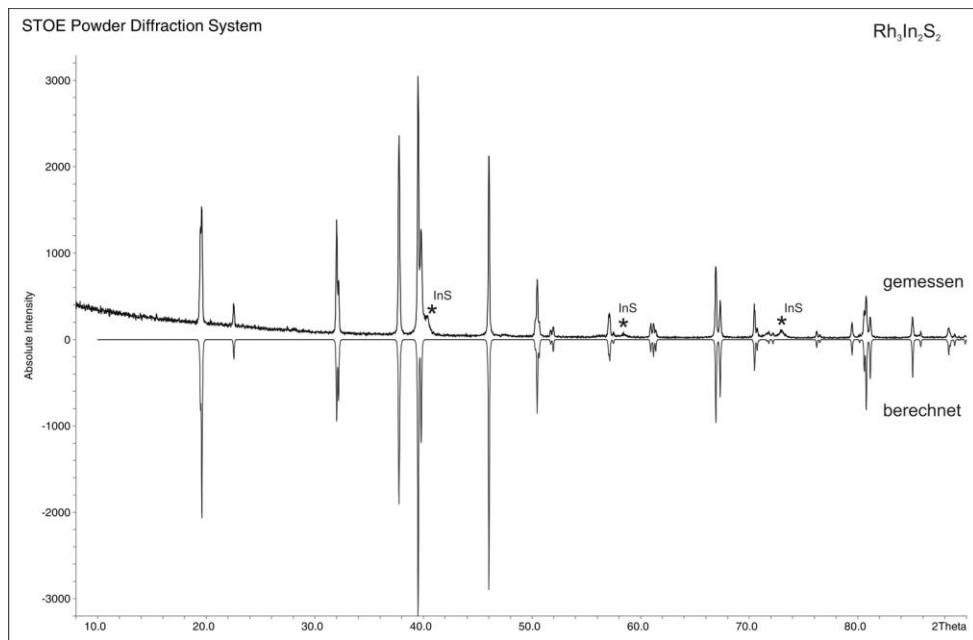


Abbildung 5.6.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$. Mit * werden die Reflexe der Verunreinigung InS bezeichnet.

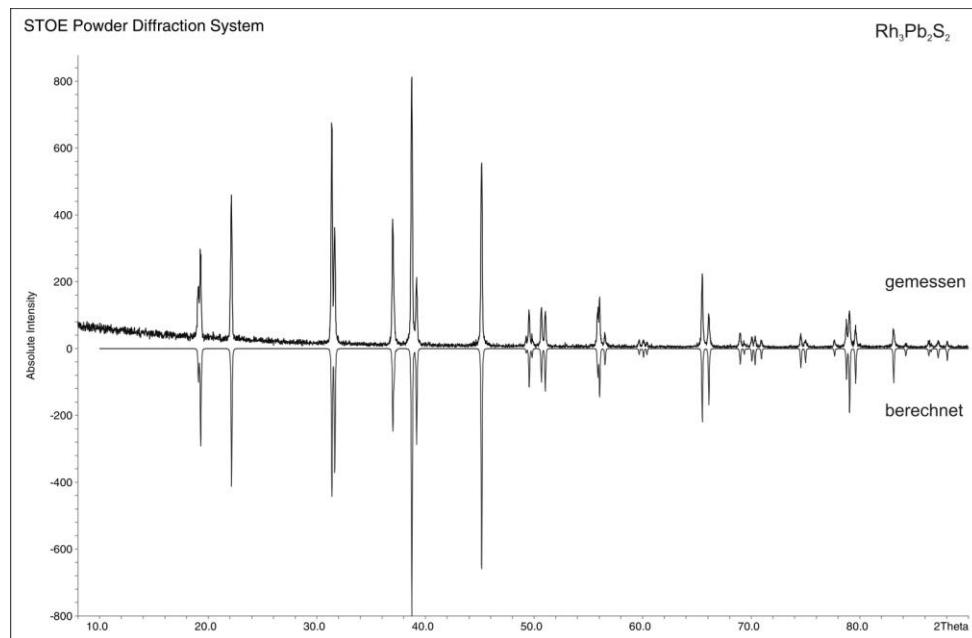


Abbildung 5.7.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Rh₃Pb₂S₂.

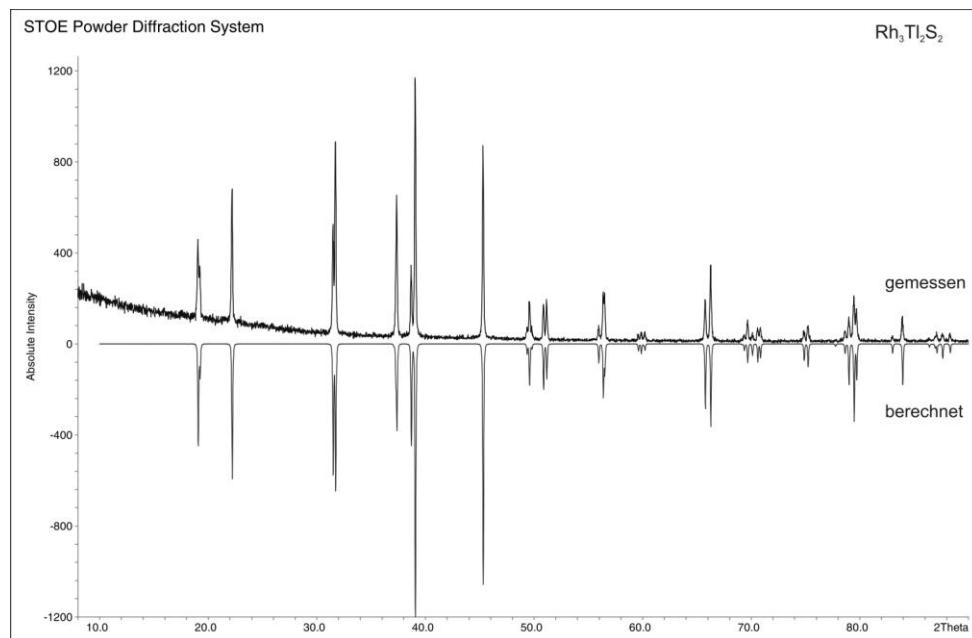


Abbildung 5.8.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von Rh₃Tl₂S₂.

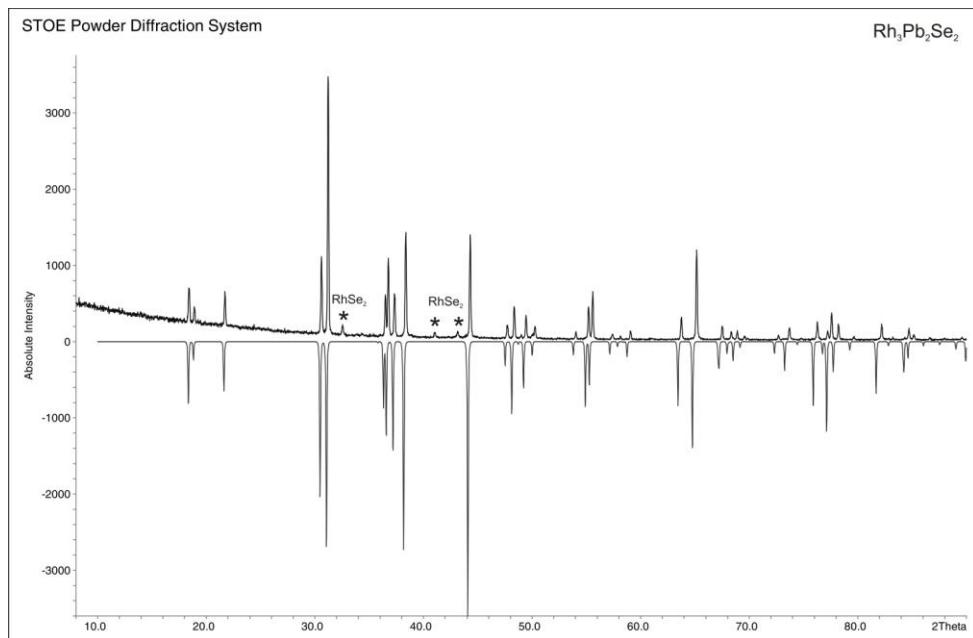


Abbildung 5.9.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Mit * werden die Reflexe der Verunreinigung RhSe_2 bezeichnet.

5.3.3. Röntgenographische Einkristalluntersuchungen

Ein geeigneter Kristall von $\text{Rh}_3\text{A}_2\text{X}_2$ ($\text{A} = \text{In, Sn, Tl, Pb}$ und $\text{X} = \text{S, Se}$) wurde unter dem Mikroskop isoliert und auf einem Glasfaden fixiert. Die Güte des Kristalls wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen geprüft. Danach wurde die Datensammlung des Kristalls bei Raumtemperatur auf einem Stoe IPDS I Bildplattendiffraktometer durchgeführt. Als Strahlung diente Mo-K_α – Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Die Messdaten wurden unter Verwendung der Softwarepakete X-Red und X-Shape [108, 109] einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Shelxs-97 [115]. Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [115] benutzt. Die graphische Darstellung der Verbindung erfolgte mit dem Programm Endeavour [116]. Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 5.2. zusammengefasst. Tabelle 5.3. bzw. Tabelle 5.4. enthalten Atomkoordinaten und anisotrope

Auslenkungsparameter. Die Tabelle 5.5.a. enthält die Informationen über die Atomabstände (Å) und Koordinationen in $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$. Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (Nr.166) mit den Zellkonstanten $a = 5.58 - 5.69 \text{ \AA}$, $c = 13.58 - 13.78 \text{ \AA}$, $V = 367.26 - 387.30 \text{ \AA}^3$, $Z = 3$, die zu der $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ – Struktur isotyp sind.

Tabelle 5.3.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.

Verbindung	Lage	x	y	z	U(eq)
$\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$					
In(1)	3a	0	x	x	0.020(1)
In(2)	3b	0	x	$\frac{1}{2}$	0.020(1)
Rh	9d	$\frac{1}{2}$	0	x	0.016(1)
S	6c	0	x	0.2858(2)	0.018(1)
$\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$					
Sn(1)	3a	0	x	x	0.023(1)
Sn(2)	3b	0	x	$\frac{1}{2}$	0.019(1)
Rh	9d	$\frac{1}{2}$	0	x	0.018(1)
S	6c	0	x	0.2880(2)	0.019(1)
$\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$					
Tl(1)	3a	0	x	x	0.014(1)
Tl(2)	3b	0	x	$\frac{1}{2}$	0.015(1)
Rh	9d	$\frac{1}{2}$	0	x	0.013(1)
S	6c	0	x	0.2826(2)	0.014(1)
$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$					
Pb(1)	3a	0	x	x	0.021(1)
Pb(2)	3b	0	x	$\frac{1}{2}$	0.022(1)
Rh	9d	$\frac{1}{2}$	0	x	0.020(1)
S	6c	0	x	0.2842(4)	0.022(1)
$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$					
Pb(1)	3a	0	x	x	0.008(1)
Pb(2)	3b	0	x	$\frac{1}{2}$	0.007(1)
Rh	9d	$\frac{1}{2}$	0	x	0.007(1)
Se	6c	0	x	0.2890(1)	0.006(1)

Tabelle 5.4.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$.

Verbindung	U11	U22	U33	U23	U13	U12
$\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$						
In(1)	0.021(1)	U11	0.017(1)	0	U23	0.010(1)
In(2)	0.015(1)	U11	0.031(1)	0	U23	0.008(1)
Rh	0.015(1)	0.014(1)	0.020(1)	0.00(1)	U23	0.007(1)
S	0.017(1)	U11	0.020(1)	0	U23	0.008(1)
$\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$						
Sn(1)	0.026(1)	U11	0.016(1)	0	U23	0.013(1)

5. Shandite

Sn(2)	0.014(1)	U11	0.029(1)	0	U23	0.007(1)
Rh	0.021(1)	0.015(1)	0.018(1)	0.00(1)	U23	0.007(1)
S	0.022(1)	U11	0.012(1)	0	U23	0.011(1)
Rh₃Tl₂S₂						
Tl(1)	0.015(1)	U11	0.013(1)	0	U23	0.008(1)
Tl(2)	0.011(1)	U11	0.024(1)	0	U23	0.005(1)
Rh	0.011(1)	0.009(1)	0.018(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.005(1)
S	0.014(1)	U11	0.013(1)	0	U23	0.007(1)
Rh₃Pb₂S₂						
Pb(1)	0.022(1)	U11	0.020(1)	0	U23	0.011(1)
Pb(2)	0.018(1)	U11	0.028(1)	0	U23	0.009(1)
Rh	0.020(1)	0.017(1)	0.023(1)	0.00(1)	U23	0.009(1)
S	0.021(1)	U11	0.022(1)	0	U23	0.011(1)
Rh₃Pb₂Se₂						
Pb(1)	0.010(1)	U11	0.005(1)	0	U23	0.005(1)
Pb(2)	0.005(1)	U11	0.009(1)	0	U23	0.003(1)
Rh	0.007(1)	0.004(1)	0.010(1)	-0.02(1)	-0.01(1)	0.002(1)
Se	0.007(1)	U11	0.004(1)	0	U23	0.004(1)

Tabelle 5.5.a.: Atomabstände (Å) und Koordinationen in Rh₃In₂S₂, Rh₃Sn₂S₂, Rh₃Tl₂S₂, Rh₃Pb₂S₂, Rh₃Pb₂Se₂.

Verbindung	Rh	A(1)-In, Sn, Tl, Pb	A(2)-In, Sn, Tl, Pb	X-(S, Se)
Rh₃In₂S₂				
In(1)	6 x 2.780(3)			
In(2)	6 x 2.794(4)			2 x 2.909(3)
Rh	4 x 2.794(4)	2 x 2.780(3)	2 x 2.794(4)	2 x 2.285(2)
S	3 x 2.285(2)		1 x 2.909(3)	
Rh₃Sn₂S₂				
Sn(1)	6 x 2.745(2)			
Sn(2)	6 x 2.806(3)			2 x 2.819(2)
Rh	4 x 2.806(3)	2 x 2.745(2)	2 x 2.806(3)	2 x 2.287(2)
S	3 x 2.287(2)		1 x 2.819(3)	
Rh₃Tl₂S₂				
Tl(1)	6 x 2.837(2)			
Tl(2)	6 x 2.818(3)			2 x 3.032(3)
Rh	4 x 2.818(3)	2 x 2.837(2)	2 x 2.818(3)	2 x 2.294(2)
S	3 x 2.294(2)		1 x 3.032(3)	
Rh₃Pb₂S₂				
Pb(1)	6 x 2.825(2)			
Pb(2)	6 x 2.848(4)			2 x 2.975(5)
Rh	4 x 2.848(4)	2 x 2.825(2)	2 x 2.848(4)	2 x 2.308(3)
S	3 x 2.308(3)		1 x 2.975(5)	
Rh₃Pb₂Se₂				
Pb(1)	6 x 2.918(2)			
Pb(2)	6 x 2.861(3)			2 x 3.045(2)
Rh	4 x 2.861(3)	2 x 2.918(2)	2 x 2.861(3)	2 x 2.418(9)
Se	3 x 2.418(9)		1 x 3.045(2)	

Tabelle 5.2.: Einkristallographische Daten für $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$

Verbindung	$\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$	$\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	$\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$	$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	$\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$
Molmasse (g/mol)	1807.47	1830.69	2344.77	2361.69	2643.09
Kristallfarbe	grau metallisch				
Kristallsystem	trigonal	trigonal	trigonal	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$\text{R}\bar{3}m$ (Nr. 166)				
Zellkonstanten (Å)	$a_{\text{hex}} = 5.588(8)$	$a_{\text{hex}} = 5.6125(6)$	$a_{\text{hex}} = 5.6360(6)$	$a_{\text{hex}} = 5.6961(7)$	$a_{\text{hex}} = 5.7213(6)$
Volumen (Å ³)	$c_{\text{hex}} = 13.581(1)$	$c_{\text{hex}} = 13.2978(1)$	$c_{\text{hex}} = 13.9471(1)$	$c_{\text{hex}} = 13.7836(1)$	$c_{\text{hex}} = 14.4341(1)$
Z	$V = 367.26$	$V = 362.76$	$V = 383.67$	$V = 387.30$	$V = 409.18$
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	19.84	20.78	72.90	75.01	83.58
Dichte _{calc} (g/cm ³)	8.172	8.380	10.148	10.126	10.726
Diffaktometer	Stoe IPDS				
Strahlung (Å)	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073$				
Messtemperatur (K)	293	293	293	293	293
θ – Bereich (°)	4.47 – 29.20	4.46 – 29.14	4.38 – 29.31	4.39 – 29.17	4.24 – 29.09
hkl - Bereich	$\pm 7, \pm 7, \pm 18$	$\pm 7, \pm 7, \pm 18$	$\pm 7, \pm 7, \pm 19$	$\pm 7, \pm 7, \pm 18$	$\pm 7, \pm 7, \pm 19$
Anzahl Reflexe	1141	1301	1796	1599	1379
Symmetrieeinabhängig	141	141	154	153	159
Absorptionskorrektur	Numerisch, X-Red und X-Shape [113-114]				
T _{min} , T _{max}	0.0639, 0.1249	0.0605, 0.1226	0.0521, 0.1843	0.0030, 0.0201	0.0030, 0.0201
R _{int} , R _o	0.0414, 0.0163	0.0438, 0.0185	0.0935, 0.0351	0.0957, 0.0358	0.0466, 0.0231
Strukturlösung	Shelxs-97 [115]				
Strukturverfeinerung	Shelxi-97 [115]				
Parameters/ restraints	13 / 0	13 / 0	13 / 0	13 / 0	13 / 0
GoOF	1.246	1.227	1.270	1.300	0.822
R ₁ , wR ₂ [I > 4σ(I)]	0.0254, 0.0777	0.0278, 0.0807	0.0340, 0.0770	0.0483, 0.1087	0.0194, 0.0548
R ₁ , wR ₂ [alle Reflexe]	0.0254, 0.0777	0.0279, 0.0807	0.0341, 0.0771	0.0483, 0.1087	0.0199, 0.0550
Extinktionskoeffizient	0.016(2)	0.0012(9)	0.0166(7)	0.0064(10)	0.0033(3)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1.30, -1.00	1.55, -1.70	3.74, -2.59	5.79, -5.42	1.73, -2.43

5.3.4. Strukturbeschreibung

Kristallographisch wird die Shandit-Struktur durch vier Atomlagen beschrieben. Das Hauptgruppenmetall A (A = In, Sn, Pb, Tl) besetzt zwei Lagen 3a (0, 0, 0) und 3b (0, 0, $\frac{1}{2}$), das Übergangsmetall, hier Rhodium, befindet sich in der Lage 9d ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) und die Lage 6c (0, 0, x) mit x = 0.274 – 0.282 wird mit Chalkogenid (S, Se) besetzt (s. Tabelle 5.3.). Entsprechend des Strukturmodells mit einer AX – Überstruktur des CsCl – Typs ($2 \times 2 \times 2$) mit $a = 4.11 \text{ \AA}$ (oder von einer $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur der Antiperowskit – Struktur wie z.B. MgNi₃C mit $a = 3.82 \text{ \AA}$) kann man erkennen, dass die M – Atome nur die Hälfte der A₄S₂ – Lücken besetzen. Die alternierende Anordnung der A – Atome A1 und A2 (A = Sn, I, Pb, Tl) bildet eine trigonal (entlang einer Raumdiagonale des Würfels) verzerrte pseudo-kubische Struktur mit $d(\text{Sn}(1) – \text{Sn}(2)) = 3.926 \text{ \AA}$ (s. Abbildung 5.10.).

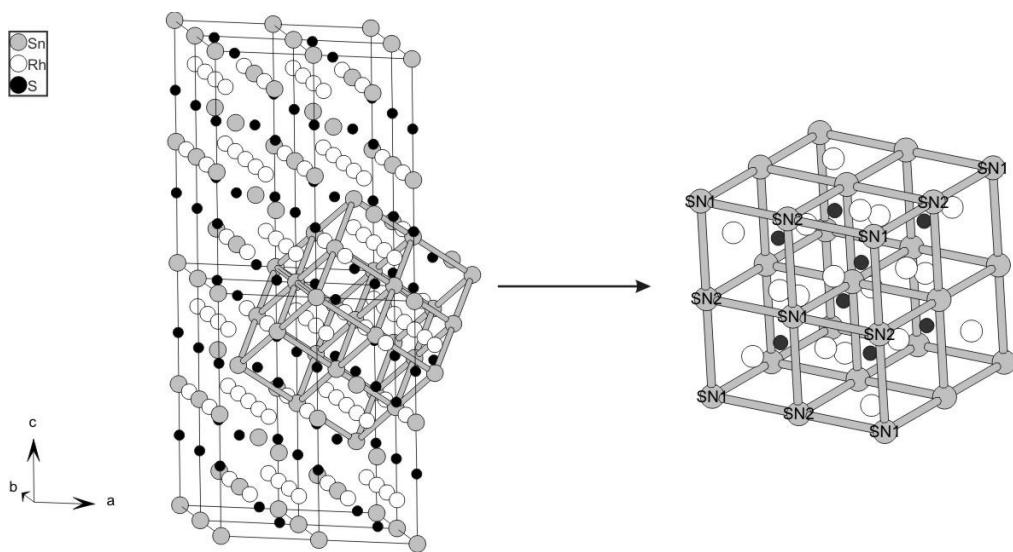


Abbildung 5.10.: 4 Elementarzelle von Rh₃Sn₂S₂ und Ausschnitt der trigonal verzerrten pseudo-kubischen Struktur.

Das Besetzungsmodell kann nun im Vergleich mit der Ni₃MgC Antiperowskit – Überstruktur (Z = 8) in Abbildung 5.11 veranschaulicht werden.

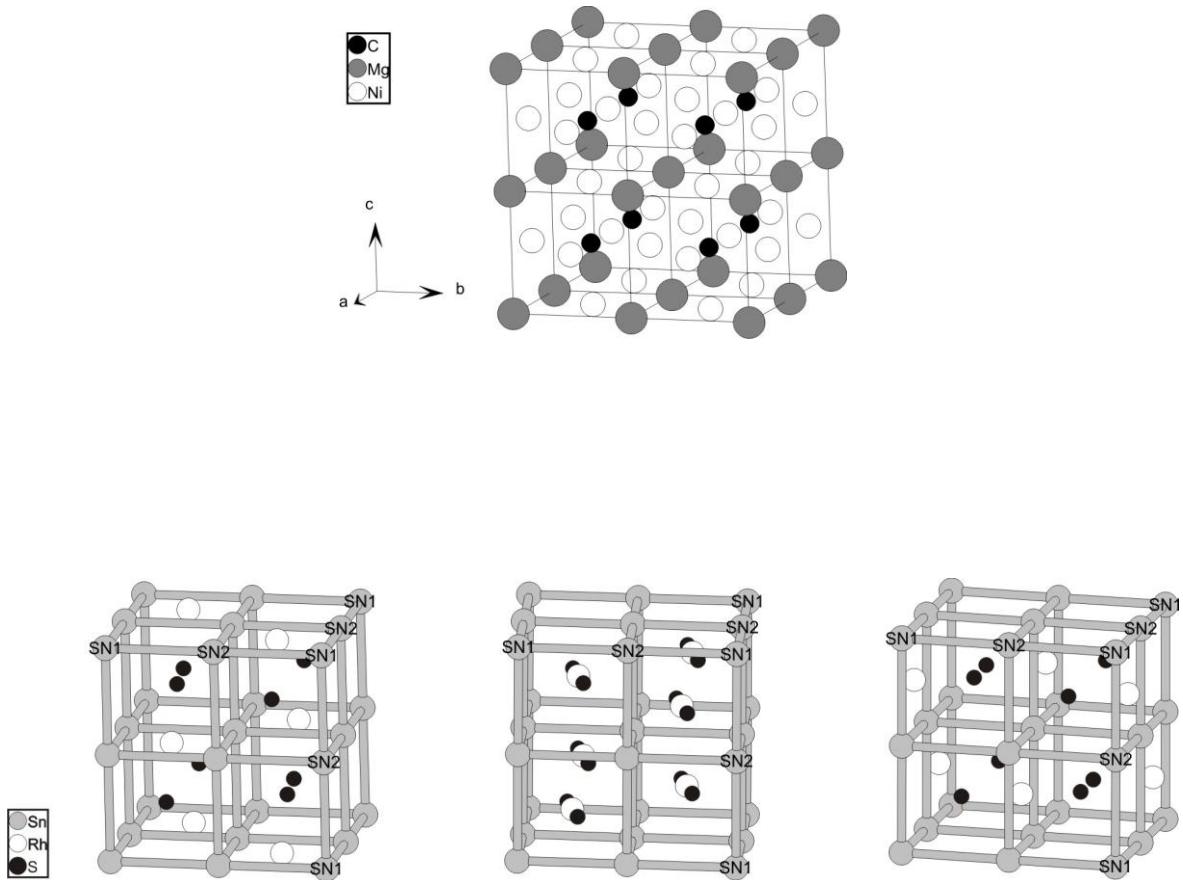


Abbildung 5.11.: Ordnungsschema für $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ mit Blick auf die (001)-, (100)- und (010) - Ebenen und MgNi_3C als Überstruktur ($Z=8$) (oben) [29].

Das Besetzungsschema im Shandit führt zu einer Schicht-Struktur. Eine graphische Darstellung ist in Abbildung 5.12. gezeigt. Die Rh-Atome bilden ideale Kagomé – Netze. Alle Rh - Rh - Abstände sind äquidistant: 2.806 Å (für $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$). Die Winkel (Rh-Rh-Rh) sind ebenfalls gleich 180° . Die Rh - Kagomé – Netze sind perfekt planar. Sie sind parallel zueinander in den ab- Ebenen angeordnet.

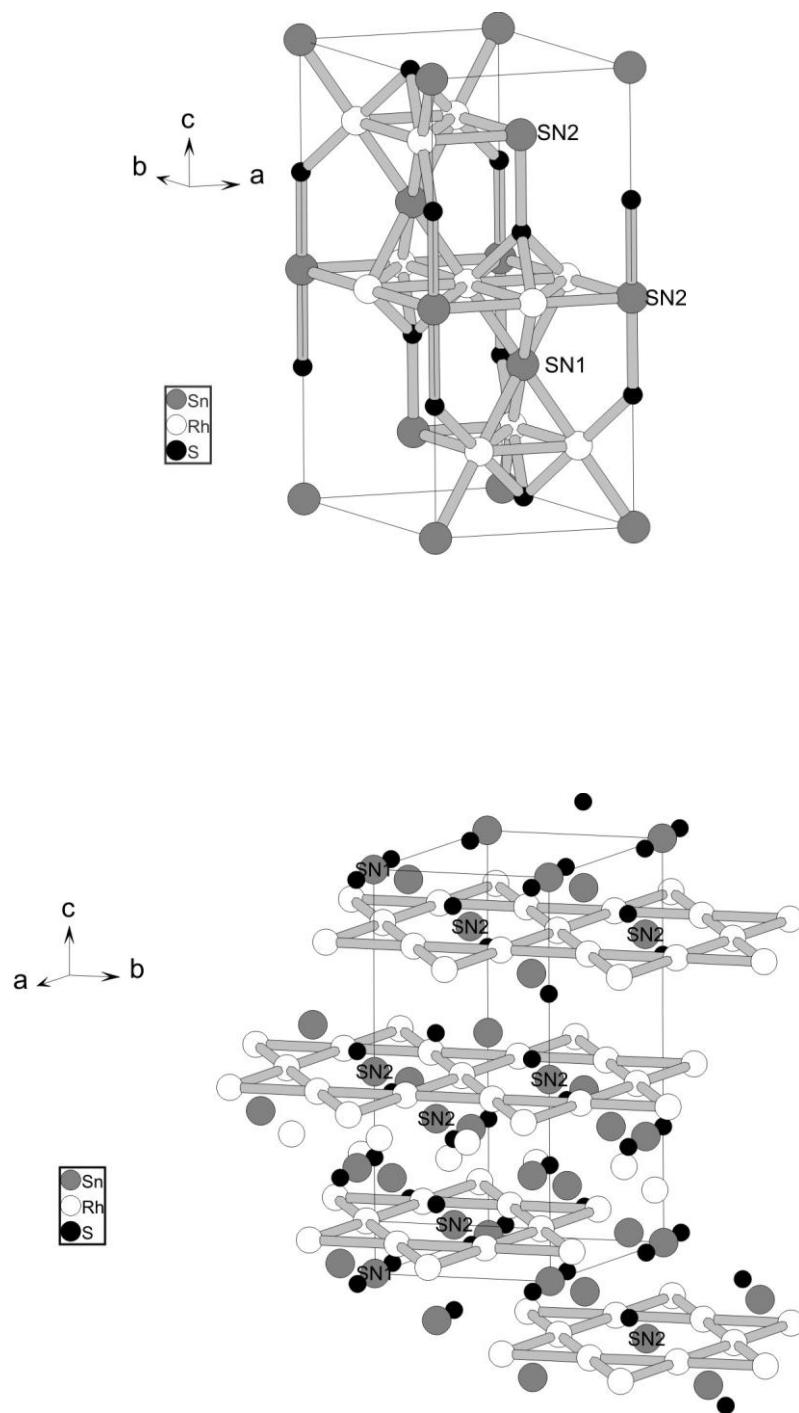
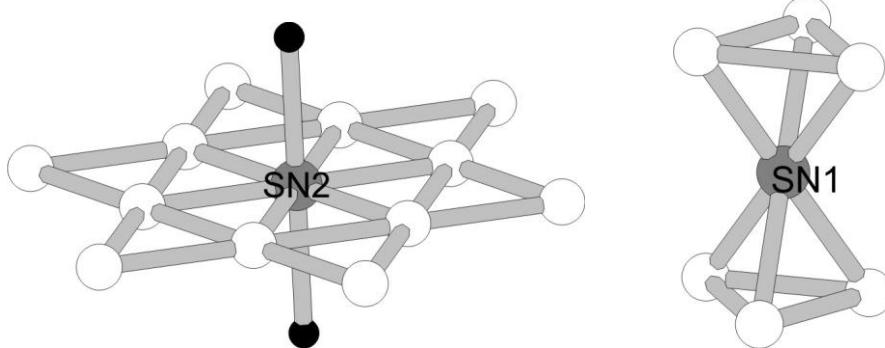


Abbildung 5.12.: Kristallstruktur von $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. Kagomé – Netze von Rhodium parallel zueinander und liegen in der ab -Ebene.

Innerhalb der Rh - Kagomé – Netze werden die Sn(2) – Atome von jeweils 6 Rhodiumatomen im Abstand von 2.806 Å koordiniert. Zwei Schwefelatome $d(Sn(2)-S) = 2.819$ Å vervollständigen durch lineare Koordination, senkrecht zu dieser Kagomé -Schicht (Winkel $S - Sn(2) - S = 180^\circ$) die Koordinationssphäre des Sn(2). Zwischen zwei parallelen Kagomé – Netzen, ist Sn(1) trigonal-antiprismatisch von je 6 Rhodium-Atomen umgeben, wobei alle Sn(1) - Rh - Abstände gleich lang sind (2.745 Å), die Rhomboederwinkel Rh-Sn(1)-Rh weichen mit 1.4° vom Idealwert ab (s.Tabelle 5.5.b.). Rhodium hat sechs Nachbarn im gleichen Abstand von 2.806 Å, zwei Sn(2) - Atome und vier Rh-Atome. Wiederum zwei S-Atome ($d(S-Rh)=2.287$ Å), bzw. zwei Sn(1) - Atome ($d(Sn(1)-Rh)=2.745$ Å) komplettieren die Koordinationssphäre des Rh. Die Rh - Atome bilden Dreiecke; die Sn(1)-, bzw. S - Atome befinden sich jeweils ober- oder unterhalb (entgegengesetzt orientiert) der Rhodiumdreiecke. Diese Verknüpfung ergibt die Umgebung einer SRh_3Sn – trigonalen Bipyramide. Die Schwefel-Atome werden von diesen Rhodiumdreiecken und Sn(2) - Atomen, alternierend, ober- und unterhalb der planare Kagomé – Netze koordiniert. Die Koordinationssphären der Atome sind in Abbildung 5.13. gezeigt.

Tabelle 5.5.b.: Winkel / $^\circ$ in Rh – Shanditen.

Winkel /	$Rh_3In_2S_2$	$Rh_3Sn_2S_2$	$Rh_3Tl_2S_2$	$Rh_3Pb_2S_2$	$Rh_3Pb_2Se_2$
X-M-X, A-M-A	180°	180°	180°	180°	180°
M-A ₁ -M	60.27°	61.41°	59.66°	60.58°	58.76°
M-A ₁ -M	180°	180°	180°	180°	180°
M-A ₁ -X	80.28°	81.20°	80.29°	81.08°	83.00°
A ₁ -M-A ₂	90°	90°	90°	90°	90°
A ₂ -M-X	90°	90°	90°	90°	90°
M-A ₂ -M	120°	120°	120°	120°	120°
M-A ₂ -M	60°	60°	60°	60°	60°
M-X-M	75.30°	75.63°	75.89°	76.23°	72.59°

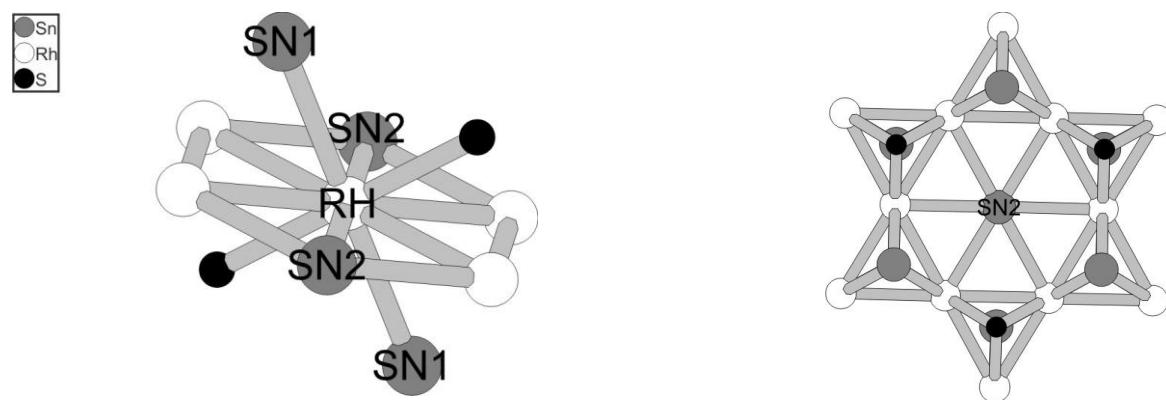


a) Koordinationssphäre von Sn(2)

$d(\text{Sn}(2)\text{-Rh}) = 2.806 \text{ \AA}$; $d(\text{Sn}(2)\text{-S}) = 2.819 \text{ \AA}$;
 $\text{S-Sn}(2)\text{-S}$; $\text{Rh-Sn}(2)\text{-Rh} = 180^\circ$;
 $\text{Rh-Sn}(2)\text{-Rh} = 60^\circ$

b) Koordinationssphäre von Sn(1)

$d(\text{Sn}(1)\text{-Rh}) = 2.745 \text{ \AA}$
 $\text{Rh-Sn}(1)\text{-Rh} = 180^\circ, 118^\circ, 61.4^\circ$

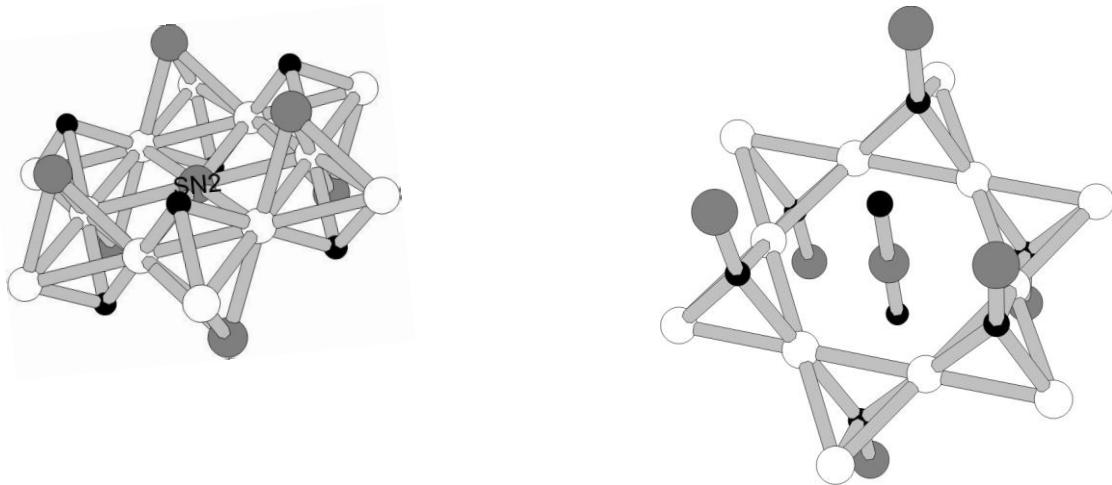


c) Koordinationssphäre von Rh

$d(\text{Rh-S}) = 2.287 \text{ \AA}$; $d(\text{Rh-Sn}(1)) = 2.745 \text{ \AA}$;
 $d(\text{Rh-Sn}(2)) = 2.806 \text{ \AA}$; $d(\text{Rh-Rh}) = 2.806 \text{ \AA}$;
 $\text{Rh-Rh-Rh} = 60^\circ, 120^\circ, 179^\circ$
 $\text{S-Rh-S, Sn}(1)\text{-Rh-Sn}(1), \text{Sn}(2)\text{-Rh-Sn}(2) = 180^\circ$

d) Rhodiumdreiecke

$d(\text{Rh-Rh}) = 2.806 \text{ \AA}$;
 $\text{Rh-Rh-Rh} = 60^\circ$



e) $\text{SRh}_3\text{Sn}(1)$ trigonale Bipyramide

$d(\text{Sn}(1)\text{-Rh}) = 2.745 \text{ \AA}$; $d(\text{S-Rh}) = 2.287 \text{ \AA}$;
 $d(\text{Rh-Rh}) = 2.806 \text{ \AA}$; $\text{Rh-S-Rh} = 75.6^\circ$;
 $\text{Rh-Sn}(1)\text{-Rh} = 61.4^\circ$

f) Koordinationssphäre von S

$d(\text{S-Rh}) = 2.287 \text{ \AA}$, $\text{Rh-S-Rh} = 75.6^\circ$
 $d(\text{S-Sn}(1)) = 2.819 \text{ \AA}$, $\text{Rh-S-Rh} = 75.6^\circ$
 $\text{Rh-Sn}(1)\text{-Rh} = 134^\circ$

Abbildung 5.13.: Koordinationssphären des Atome in $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$.

Die Bindungslängen und –winkel in Rh-Shanditen $\text{Rh}_3\text{A}_2\text{X}_2$ ($\text{A} = \text{Sn, In, Pb, Tl}$; $\text{X} = \text{S, Se}$) unterscheiden sich in Abhängigkeit von Atomradius des Elementes (s.Tabelle 4.6.). Die Abstände $d_{\text{Rh-Rh}}$ liegen bei 2.794 Å bis 2.860 Å (s. Tabelle 4.5.). In der Literatur wird über Rhodium - Sc, Y, Actinoide (Lanthanoide) –Carbide (3:1:1) Rh_3AC ($\text{A} = \text{Sc, Y, La-Lu, Pu}$) berichtet, die im CaTiO_3 -Typ kristallisieren. Der Abstand $d_{\text{Rh-Rh}}$ beträgt dort etwa 2.84 – 2.98 Å [78]. Die Rhomboederwinkel in der Schicht-Struktur liegen im Bereich zwischen 58.7° und 61.4° , die Abweichung vom idealen Wert beträgt zwischen -1.3° und 1.4° . Die Rh - S Abstände reichen von 2.285 bis 2.308 Å. Ein Vergleich mit typischen binären Sulfiden [79-81] zeigt wesentliche Unterschiede. In Bowieit (Rh_3S_2) liegen die Abstände zwischen 2.311 und 2.404 Å, in Prassoit ($\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$) zwischen 2.261 und 2.377 Å, in Rhodiumdisulfid (RhS_2) 2.32 Å, in Trirhodiumtetrasulfid liegen die Abstände zwischen 2.256 und 2.367 Å. In $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ betragen die Abstände Rh – Se 2.417 Å [82-85], in Rhodiumseleniden (Rh_3Se_4 , Rh_3Se_8 , $\text{Rh}_{0.98}\text{Se}_2$, $\text{Rh}_{0.9}\text{Se}_2$, $\text{Rh}_{0.78}\text{Se}_2$, RhSe_2) $d_{\text{Rh-Se}} = 2.488 – 2.511 \text{ \AA}$. Sn(1) – S - Abstände betragen 2.819 Å, während die Sn-S-

Bindungen [86 - 88] in Ottemannit (Sn_2S_3) mit 2.64 – 2.76 Å, in Herzenbergit (SnS) mit 2.67 – 2.72 Å, in Berndtit (SnS_2) mit 2.56 Å etwas kürzer sind.

Tabelle 5.6.: Atomare Eigenschaften ausgewählter Elemente.

Element	Elektronegativität nach Pauling	Atomradius/pm	Kovalenzradius/pm
Rhodium	2.28	134.5	125
Indium	1.78	162.6	150
Zinn	1.96	140.5	140
Blei	1.8	175	154
Thalium	1.8	170.4	155
Schwefel	2.58	104	104
Selen	2.55	116	117

Der Abstand $d(\text{Ti-S})$ in Rh-Shandit beträgt 3.032 Å. Zum Vergleich liegen die Abstände in binärem Ti-Sulfid zwischen 2.800 Å und 3.072 Å, in Carlinit (STl_2) [89] sie betragen 2,511 Å bis 3.039 Å in S_3Ti_4 , bzw. S_5Ti_2 [88, 89], in TIS [90,91] zwischen 2.32 Å -2.75 Å, in Ti_2S_2 [92,93] beträgt $d(\text{S-Ti})$ 2.604 Å, die Abstände sind also etwas kürzer als in den Shandit. In Galena (PbS) [94,95] betragen die Abstände $d(\text{Pb-S}) = 2.75 - 2.92$ Å und sind damit deutlich kürzer als in Shandit (2.975 Å). Der Abstand von Pb und Se in Shandit beträgt 3.045 Å und in binärem Bleiselenid, (in Clausthalid (PbSe)) [96-98] betragen sie zwischen 2.939 und 3.155 Å.

5.4. $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$

5.4.1. Darstellung und physikalische Eigenschaften. Röntgenographische Untersuchungen.

Für die Synthese von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ wurden Ni, In, S bzw. Se im molaren Verhältnis 3 : 2 : 2 eingesetzt. Die Edukte wurden zunächst für 24h bei 400°C gehalten und dann für drei Tage bei 900°C im Röhrofen aufgeschmolzen und anschließend mit kaltem Wasser abgeschreckt, wobei grau-metallisch glänzende Schmelzreguli erhalten werden konnten. Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen wurden auf einem Diffraktometer der Firma Stoe (Stadi P, Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ Ge-Monochromotor) aufgenommen. Das gemessene Diffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ stimmt sehr gut mit dem aus Einkristalldaten berechneten überein. In Abbildung 5.14. kann man für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ beobachten, dass neben den Reflexen der gewünschten Phase noch weitere von In_2Se_3 vorhanden sind weshalb für eine phasenreine Probe der Regulus zur Homogenisierung fein gemörserzt wurde, wiederum in eine Ampulle gefüllt und erneut getempert wurde (eine Woche bei 600°C). Das angefertigte Pulverdiffraktogramm zeigt nun im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm, dass $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ als einphasiges Produkt vorliegt. Abbildung 5.14. zeigt die Diffraktogramme von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ mit Nebenprodukt und einphasig im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm aus Einkristallmessungen. Zur Optimierung der Syntheseparameter wurden DTA-Untersuchungen durchgeführt und die Schmelzpunkte bestimmt. Abbildung 5.15. zeigt das Ergebnis von DTA-Untersuchungen an den $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$. Die Messungen wurden im Bereich zwischen 25°C und 900°C mit einer Heizrate von 10°C/min durchgeführt. DTA – Messungen an $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ zeigen beim Aufheizen einen starken endothermen Peak bei 790°C, der als Schmelzpunkt der Verbindung interpretieren werden kann. Beim Abkühlen ist ein exothermer Peak bei 776°C zu beobachten, der als Kristallisationspunkt interpretiert werden kann. Die Verbindung schmilzt kongruent. Die DTA-Messungen an $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ zeigen beim Aufheizen drei endotherme Effekte, wobei der Stärkste bei 892°C den Schmelzpunkt der Verbindung angibt, während die anderen zwei Peaks bei

572°C und bei 521°C bzw. beim Abkühlen zwei exotherme Peaks bei 558°C und 492°C darauf hin deuten, dass die Verbindung einen Phasenübergang durchläuft. Beim Abkühlen kann ein starker exothermer Peak bei 868°C beobachtet werden, der den Kristallisationspunkt der Verbindung angibt.

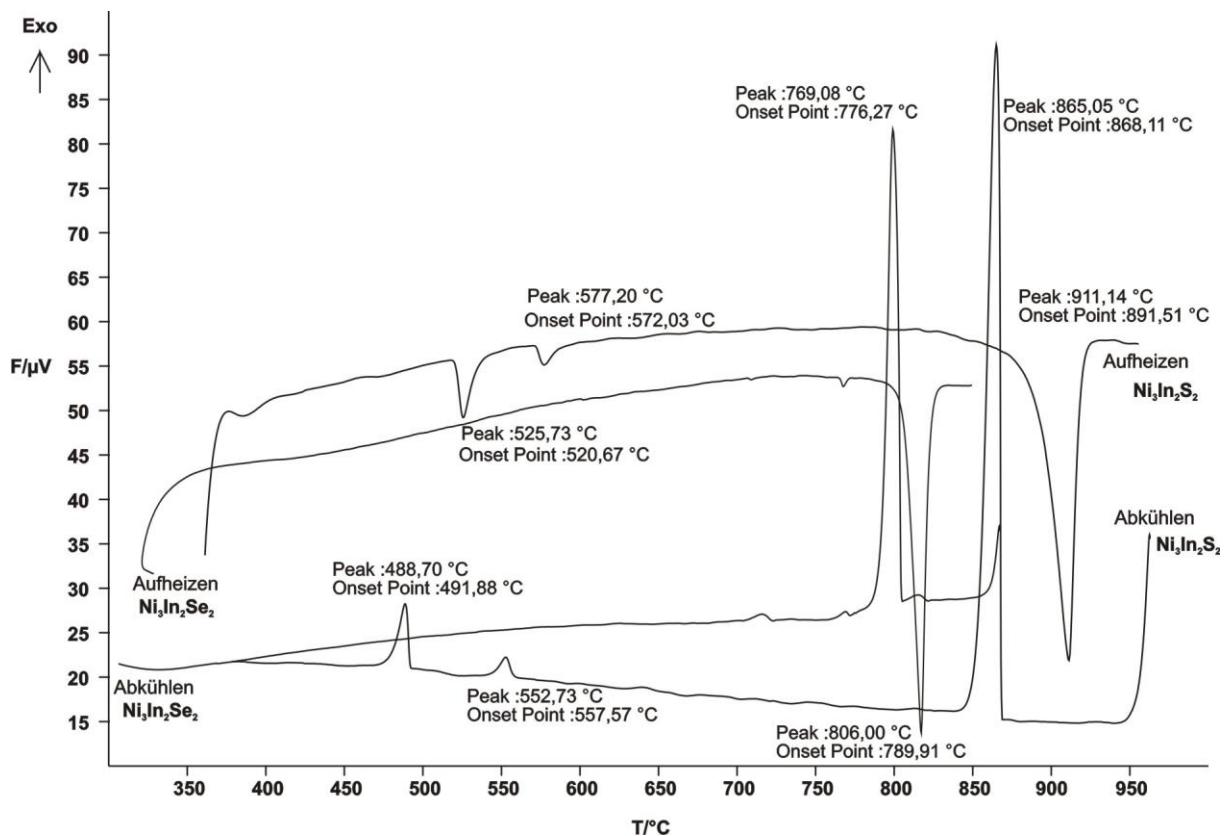


Abbildung 5.15.: DTA - Messungen von $Ni_3In_2S_2$ und $Ni_3In_2Se_2$. Die Messungen wurden von 25°C bis 900°C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10°C/min, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

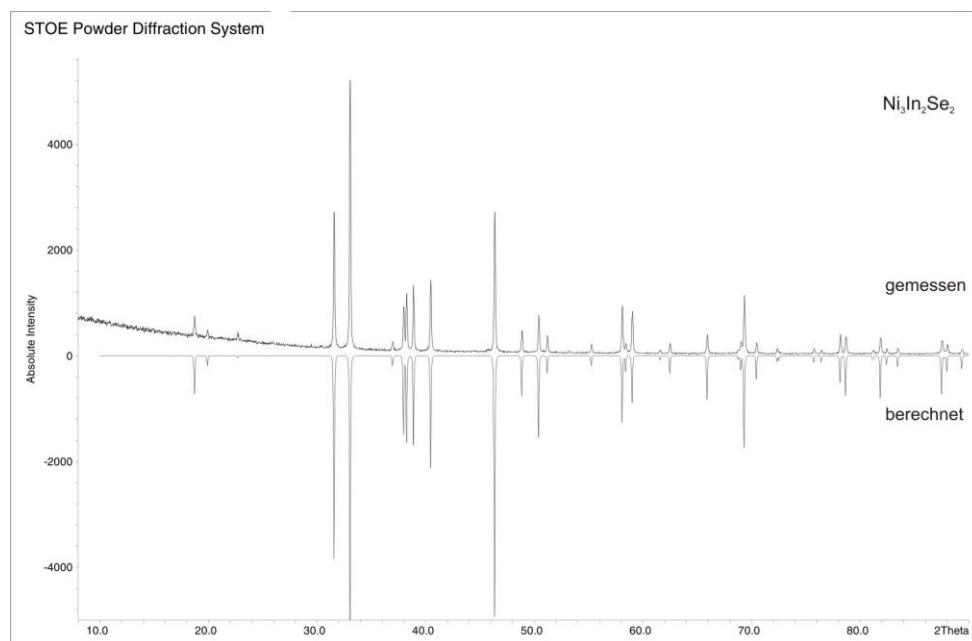
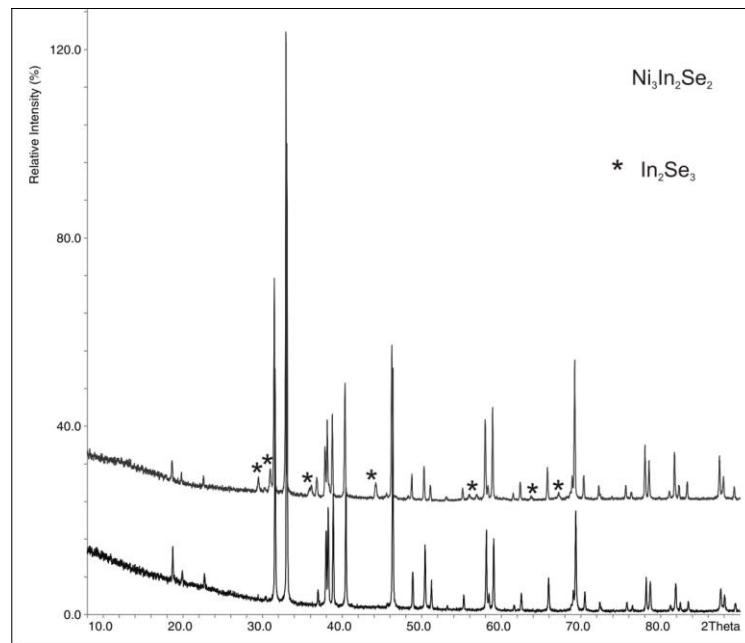


Abbildung 5.14.: Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogrammes von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ (unten) und die Diffraktogramme von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ mit Nebenprodukt und einphasiges $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ (oben). Mit * sind die Reflexe von In_2Se_3 -Spuren bezeichnet.

5.4.2. Röntgenographische Einkristalluntersuchungen

Ein geeigneter Kristall von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ wurde aus dem Regulus unter dem Mikroskop isoliert, auf einem Glasfaden fixiert, die Güte des Kristalls anhand von Weissenbergaufnahmen geprüft und bei Raumtemperatur auf einem Stoe IPDS I Bildplattendiffraktometer vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von direkten Methoden mit dem Programm Shelxs-97 [115] und zur Strukturverfeinerung wurde das Programm Shelxl-97 [115] verwendet. Die graphische Darstellung der Verbindung erfolgte mit dem Programm Endeavour [116]. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur trigonal - rhomboedrisch in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 166) mit den Zellkonstanten $a = 5.3710(6)$ Å, $c = 13.563(2)$ Å, $V = 338.8$ Å³ und $Z = 3$. Die Verfeinerung von 13 Parametern auf der Grundlage von 289 unabhängigen von insgesamt 1492 gemessenen Reflexen konvergierte bei $R_1 = 0.014$, $wR_2 = 0.029$ und $\text{GooF} = 1.12$. Im Vergleich dazu kristallisiert $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ bei Raumtemperatur in derselben Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ (Nr. 166) mit vergrößerten Zellkonstanten $a = 5.4142$ Å, $c = 14.2020(6)$ Å, $V = 360.8$ Å³ und $Z = 3$, wie zu erwarten ist, ausgehend von den Ionenradien. Angaben zum vermessenen Kristall, zur Datensammlung und Verfeinerung sind in Tabelle 5.7. zusammengefasst. Atomkoordinaten, anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5.8. bzw. Tabelle 5.9. angegeben. Die Strukturen von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ sind isotyp zu anderen Shanditen, daher werden nur Abstände und Winkel der Ni - Shandite beschrieben (s. Tabelle 5.10.). Um die Diskussion des Shandit - Strukturen zu vereinfachen, werden die Abstände und Winkel der Ni - Shandite im Vergleich mit den Strukturverwandten Verbindungen Antiperowskit Ni_3MgC , Perowskit CaTiO_3 und Oxostannaten (II) $\text{M}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$, ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) beschrieben. Nickel – Atome besetzen die Sauerstoff – Positionen (im Perowskit), (Nickel – Atomlagen im Antityp), die Sauerstoff – Positionen in Oxostannaten; In – Atome werden gegen Calcium - Atome (im Perowskit), Magnesium – Atome (im Antiperowskit) (bzw. Kalium, Rubidium – Atomlagen im Oxostannaten) ausgetauscht und die Schwefel- bzw. Selen- Positionen entsprechen den Positionen der Titan – Atome (im Perowskit) bzw. des Kohlenstoff-Atome (im Antiperowskit) und den Zinn - Positionen des Oxostannate (s. Abbildung 5.16.).

Die Beziehungen zum Perowskit, Antiperowskit und zu den Oxostannaten zeigen die Ähnlichkeiten der Atomabstände: die Abstände Ni-Ni und Ni-Mg betragen 2.701 Å in Ni_3MgC . In CaTiO_3 [99,100] betragen die Ca-O und O-O-Abstände zwischen 2.082 und 2.812 Å; in $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ sind Ni-Ni- und Ni-In-Abstände von 2.865 bis 2.741 Å zu finden, in $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ betragen die Ni-Ni-, Ni-In-Abstände 2.708 – 2.836 Å.

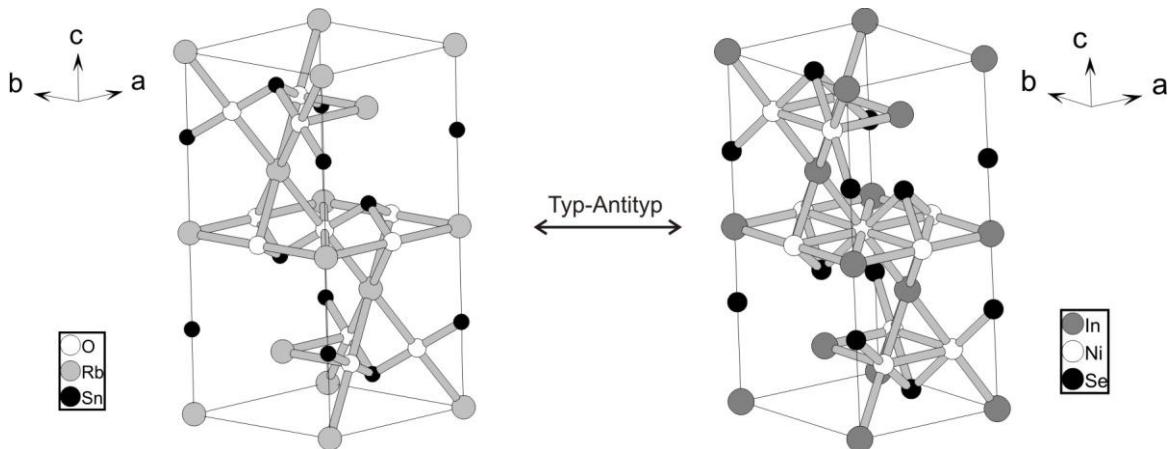


Abbildung 5.16.: Die Ni - Shandit - Struktur im Vergleich zur verwandten Struktur des $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$.

Die Atomabstände Ti-O und Ni-C sind fast gleich lang und betragen 1.90 Å. Wegen der Halbbesetzung in Shanditen sind die Ni-X-Ketten (X = S, Se) unterbrochen durch unbesetzte Lücken, was zu direkten S-S-Kontakten führt. Die Nickel-Koordinationszahl durch Nickel selbst wird von acht auf vier erniedrigt. Die Koordinationszahl am Schwefel oder Selen ist bezüglich Nickel von sechs auf drei reduziert. Wie Nickel in In_4S_2 – Lücken der Shandite liegt in Oxostannaten Sauerstoff in einer Rb_4Sn_2 -Koordination. Die lokale Symmetrie von Rb, Sn und O ist analog zu Ni, In und S erniedrigt. $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ weist Ni-S-Abstände von 2.171 Å auf, die etwas kürzer als der Ni-S Abstand in $\text{Ni}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ (2.19 Å) [19] und gleich den Co-S in $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ (2.17 Å) [12] sind. Die Metallbindungen M-A mit M = Co, Ni und A = In, Sn sind geringfügig kürzer als die Summe der Metallradien und liegen im Falle

der In-Shandite nahe an der Summe der Kovalenzradien (2.65 Å). Die kürzesten In-In-Abstände sind deutlich länger als im Metalle. Ein Vergleich mit typischen binären Sulfiden [74 – 79, 81] zeigt wesentliche Unterschiede zu Metall-Schwefel-Koordinationen in Shanditen. In Millerit (NiS) und Heazlewoodit (Ni_3S_2) liegen die Abstände zwischen 2.25 und 2.30 Å, in Vaesit (NiS_2) und Trogtalit (Ni_3S_4) bei rund 2.4 Å. Polydymit (Ni_3S_4) und Godlevskit (Ni_9S_8) zeigen Abstände nahe 2.2 Å, allerdings in tetraedrischer Koordination. Die In-S-Abstände in Shandit liegen mit 3.0 Å in einem Bereich, den man für eine Indium-Lage in In_6S_7 [76] findet. Alle sechs In-S-Abstände des In1-Atoms zwischen den Schichten sind dagegen länger als 3.3 Å [8]. In $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$ liegen die In-Se-Abstände bei 3.07 Å. In der Literatur zu Indiumseleniden findet man für In_2Se_3 [80] Abstände zwischen 2.49 – 2.93 Å, die deutlich kürzer sind. In In_2Se liegen die In-Se-Abstände zwischen 2.65 – 2.72 Å [81].

Tabelle 5.8.: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$.

Verbindung	Lage	x	y	z	U_{eq}
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$					
In(1)	3a	0	x	x	0.0121(1)
In(2)	3b	0	x	$\frac{1}{2}$	0.0129(1)
Ni	9d	$\frac{1}{2}$	0	x	0.0086(1)
S	6c	0	x	0.27882(3)	0.0083(1)
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$					
In(1)	3a	0	x	x	0.022(1)
In(2)	3b	0	x	$\frac{1}{2}$	0.020(1)
Ni	9d	$\frac{1}{2}$	0	x	0.020(1)
Se	6c	0	x	0.2839(1)	0.017(1)

Tabelle 5.9.: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$.

Verbindung	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$						
In(1)	0.0148(1)	U_{11}	0.0068(1)	0	U_{23}	$\frac{1}{2} U_{11}$
In(2)	0.0072(1)	U_{11}	0.0245(1)	0	U_{23}	$\frac{1}{2} U_{11}$
Ni	0.0075(2)	0.0082(2)	0.0098(1)	0.0006(1)	$2U_{23}$	$\frac{1}{2} U_{11}$
S	0.0090(1)	U_{11}	0.0068(1)	0	U_{23}	$\frac{1}{2} U_{11}$
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$						
In(1)	0.021(1)	U_{11}	0.023(1)	0	U_{23}	$\frac{1}{2} U_{11}$
In(2)	0.014(1)	U_{11}	0.031(1)	0	U_{23}	$\frac{1}{2} U_{11}$

Ni	0.016(1)	U_{11}	0.026(1)	-0.004(1)	$\frac{1}{2} U_{23}$	$\frac{1}{2} U_{11}$
Se	0.016(1)	U_{11}	0.020(1)	0	U_{23}	$\frac{1}{2} U_{11}$

Tabelle 5.7.: Einkristallographische Daten für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$

Verbindung	$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$	$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$
Molmasse	1409.67 g/mol	1691.07 g/mol
Kristallfarbe	grau metallisch	grau metallisch
Kristallsystem	trigonal-rhomboedrisch	trigonal-rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr.166)	$R\bar{3}m$ (Nr.166)
Zellkonstanten ($a_{\text{hex}}, c_{\text{hex}}$)	5.3710(6) Å, 13.563(2) Å	5.4142(3) Å, 14.2020(6) Å
Volumen, Z	338.8 Å ³ , 3	360.8 Å ³ , 3
Absorptionskoeffizient	36.30 mm ⁻¹	35.91 mm ⁻¹
Dichte _{calc}	6.908 g/cm ³	7.783 g/cm ³
Diffaktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α , $\lambda = 0.71073$ Å	MoK _α , $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	293 K	293 K
Θ – Bereich	4.28 – 25°	4.31 – 25°
hkl – Bereich	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 8 -24 ≤ l ≤ 24	-6 ≤ h ≤ 6 -6 ≤ k ≤ 6 -16 ≤ h ≤ 14
Anzahl Reflexe	1492	790
Symmetrieunabhängig	289	98
Absorptionskorrektur	X-Red [113], X-Shape [114]	X-Red [113], X-Shape [114]
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.0147, 0.0877	0.0167, 0.0947
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.0352, 0.019	0.0554, 0.0238
Strukturlösung, -verfeinerung	Shelxs-97[115], Shelxl-97[115]	Shelxs-97[115], Shelxl-97[115]
Parameter, Einschränkungen	13, 0	13, 0
Goof	1.12	1.316
R_1, wR_2 [$I > 4\sigma(I)$]	0.014, 0.029	0.0380, 0.0890
R_1, wR_2 [alle Reflexe]	0.014, 0.029	0.0381, 0.0891
Extinktionskoeffizient	-	0.020(3)
Restelektronendichte	1.38, -0.95 eÅ ⁻³	1.41, -1.52 eÅ ⁻³

Tabelle 5.10.: Interatomare Abstände (Å) und Koordinationen in $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$.

Verbindung	Ni	In(1)	In(2)	S / Se
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$				
In(1)	6 x 2.7411			
In(2)	6 x 2.6855			2 x 3.0011
Ni	4 x 2.6855	2 x 2.7411	2 x 2.6855	2 x 2.1712
S	3 x 2.1712		1 x 3.0011	
$\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$				
In(1)	6 x 2.8368			
In(2)	6 x 2.7081(15)			2 x 3.0691(17)
Ni	4 x 2.7081(15)	2 x 2.8368	2 x 2.7081(15)	2 x 2.2840(12)
Se	3 x 2.2840(12)		1 x 3.0691(17)	

5.5. Mischkristalle $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$

5.5.1. Darstellung und röntgenographische Charakterisierung

Die Mischkristallreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 2$) mit Shandit – Struktur wurde durch Festkörperreaktion aus den Elementen, in evakuierten Quarzglasampullen dargestellt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 24 Stunden bei 400°C gehalten und anschließend für drei Tage auf 900°C im Röhrofen erhitzt. Die Verbindungen $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [26,30,109-111] bzw. $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ [14] kristallisieren trigonal/rhomboedrisch, in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit den Gitterkonstanten $a = 5.367(1)$ Å, $c = 13.170(6)$ Å, $V = 328.51(2)$ Å³, bzw. $5.313(1)$ Å, $c = 13.652(3)$ Å und $V = 333.71(2)$ Å³. Verschiedene Vermutungen wurden bezüglich magnetischer und elektronischer Effekten in Co-Shanditen bewiesen. Zabel fand, dass $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, als einziger Shandit, ferromagnetisch im flüssigen Stickstoff wird [14]. Ein magnetischer Phasenübergang wurde bei -100°C detektiert [22]. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität bestätigen den Phasenübergang von einer paramagnetischen zu einer ferromagnetischen Phase bei Substitution von Co mit Ni [26]. Andere Effekte wurden durch

Leitfähigkeitsmessungen gefunden [22]. Bandstrukturrechnungen zur elektronischen Struktur wurden von *Weihrich* [30] durchgeführt. Bei der röntgenographischen Untersuchung des Systems $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 2$), kann man beobachten, dass die Zellkonstanten in Abhängigkeit des Zusammensetzungspfades x variieren. Ausgehend von den Atomradien des Zinns und des Indiums, werden die Zellkonstanten, wie zu erwarten ist, mit steigendem Zinngehalt größer. Sowohl für die a- und c-Achse als auch für die Elementarzellvolumina ist die Vegard'sche Regel [62] gut erfüllt. Abbildung 5.17. zeigt die Pulverdiffraktogramme von Mischkristallen $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 2$). Die mittels des *WinX^{pow}*[112] Programmes bestimmten Gitterkonstanten für unterschiedliche Indiumgehalte x sind in Tabelle 5.11. zusammengestellt. In Abbildung 5.18. sind die Zellkonstanten des Mischkristallreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ in Abhängigkeit des Zusammensetzungspfades x dargestellt. Der Zellparameter a variiert für die untersuchten Indiumgehalte zwischen $a = 5.367(1)$ Å für $x = 0$ und $5.313(1)$ Å für $x = 2$ und verkleinert sich damit um 1.01% und das Zellvolumina für $0 < x < 2$ nimmt um 0.98% ab.

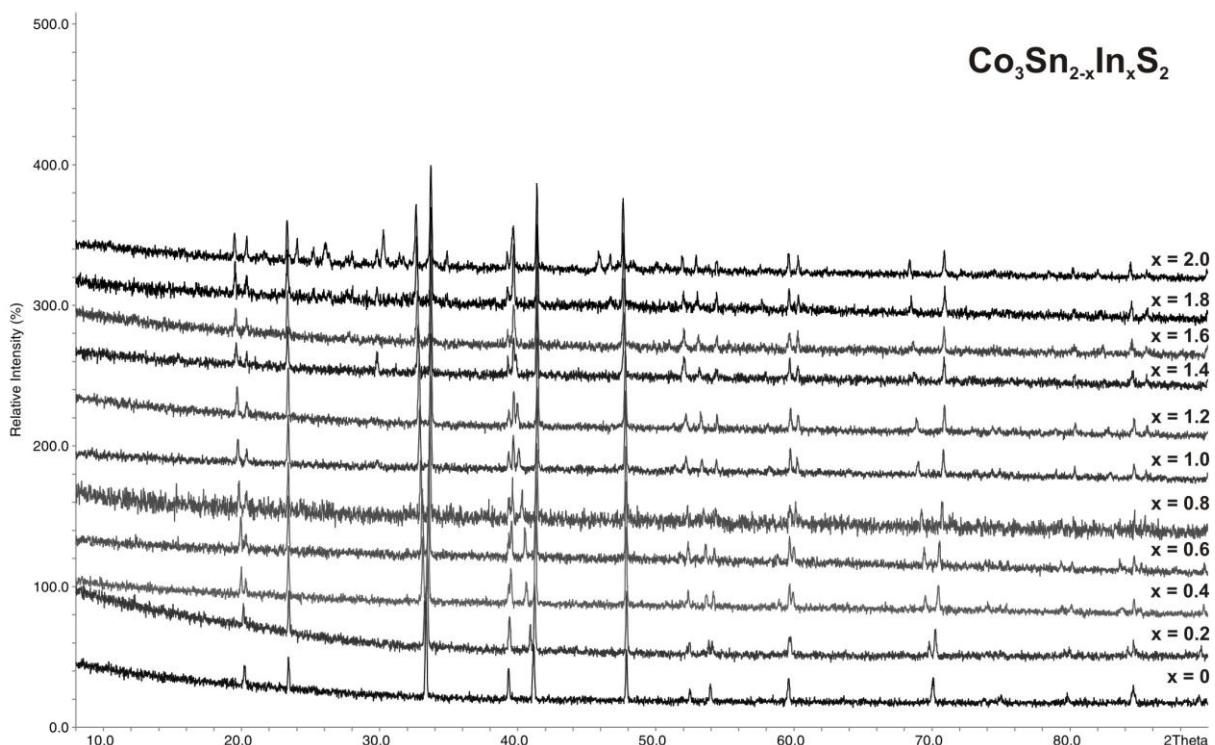
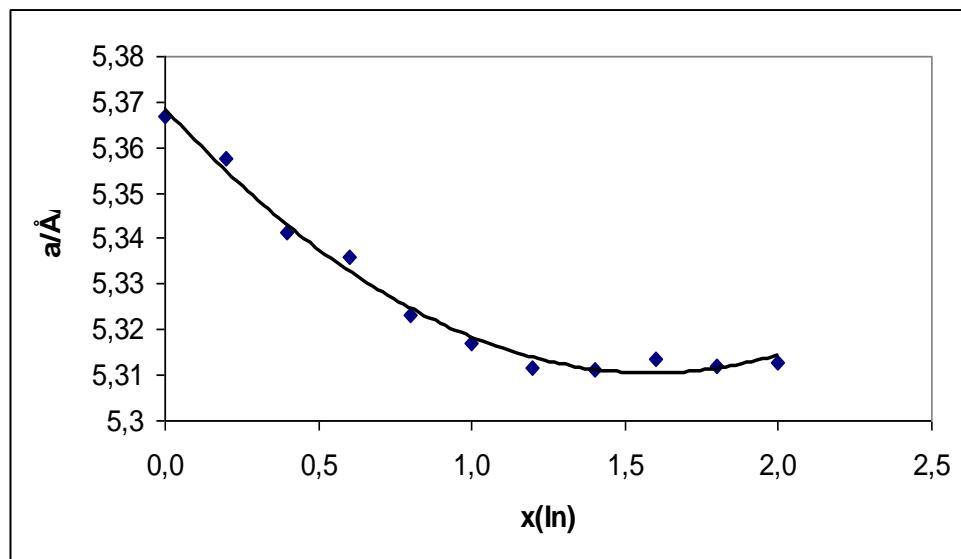


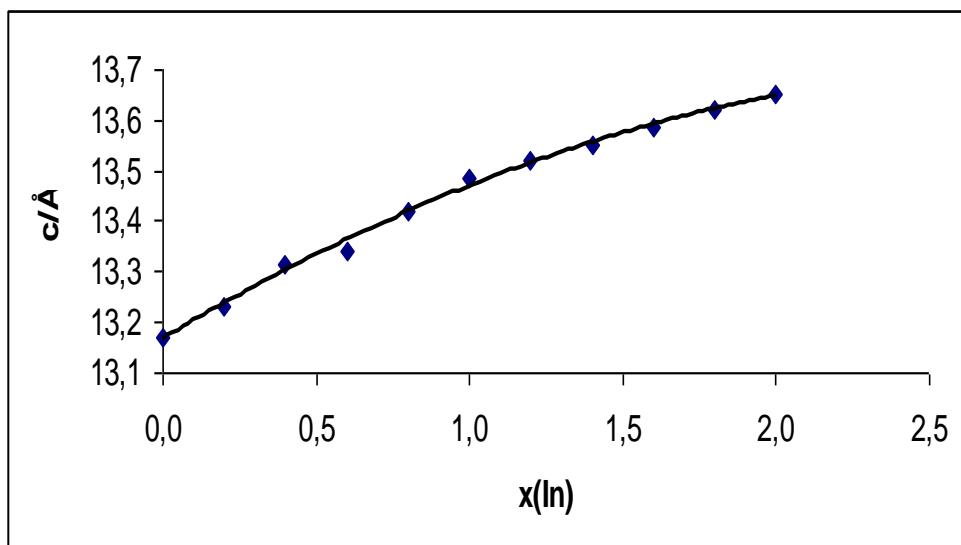
Abbildung 5.17.: Pulverdiffraktogramme ausgewählter Zusammensetzungen $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$.

Tabelle 5.11.: Zellparameter der Mischkristalle $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ aus Pulverdaten.

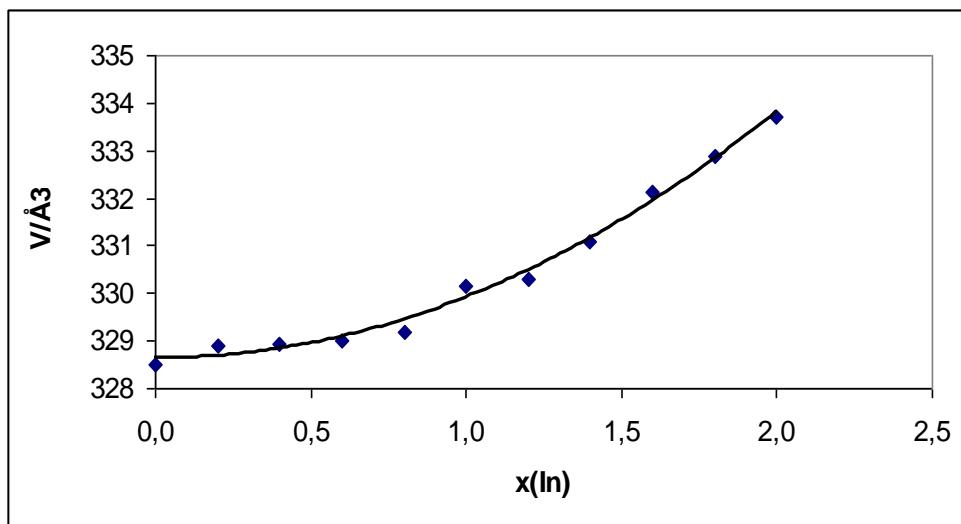
$x(\text{In})$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	RG
$x = 0$	5.367(1)	13.170(6)	328.5(2)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 0.2$	5.357(8)	13.231(2)	328.9(9)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 0.4$	5.341(8)	13.313(2)	328.9(9)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 0.6$	5.336(5)	13.342(1)	329.0(6)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 0.8$	5.323(3)	13.42(4)	329.2(1)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 1.0$	5.317(6)	13.485(1)	330.2(7)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 1.2$	5.312(5)	13.518(1)	330.3(6)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 1.4$	5.311(1)	13.553(6)	331.1(2)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 1.6$	5.313(9)	13.584(2)	332.1 (1)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 1.8$	5.312(1)	13.622(3)	332.9(1)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$
$x = 2$	5.313(1)	13.652(3)	333.7(1)	$\text{R } \bar{3}\text{m}$



a) Zellkonstante a in Abhängigkeit des Zusammensetzungspfameters $x(\text{In})$.



b) Zellkonstante c in Abhängigkeit des Zusammensetzungspараметers $x(\ln)$.



c) Elementarzellvolumina V in Abhängigkeit des Zusammensetzungspараметers $x(\ln)$.

Abbildung 5.18.: Die Zellkonstanten des Mischkristallreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ in Abhängigkeit des Zusammensetzungsparameters x .

5.5.2. Thermische Untersuchungen

Die thermischen Eigenschaften von $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ wurden im Temperaturbereich von -150°C bis 20°C mittels DSC-Messungen untersucht. Die DSC – Untersuchungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min an einem Mettler Toledo DSC Gerät bei geschlossenem Aluminiumtiegel unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben (Probemengen zwischen 5 – 50 mg sind möglich) wurden zuvor mittels einer Mikrowaage in tarierte Aluminiumtiegel eingewogen. Der Tiegel wurde mit einem Deckel und einer Universalverschlußpresse verschlossen und in die Messzelle gebracht. Verschiedene Ausschnitte der DSC - Kurven sind in Abbildung 5.19. gezeigt und die Daten zu den DSC-Diagrammen sind in Tabelle 5.12. eingetragen. Die DSC-Kurve einer Probe von 59.08 mg $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ wurde in zwei Zyklen aufgenommen. Man kann einen Phasenübergang beobachten. Bei der Aufheizkurve tritt er bei -96.9°C (Peak-Temperatur) auf, bei der Abkühlkurve bei -95.2°C . Die analogen Phänomene im zweiten Zyklus spiegeln die Reversibilität des Systems wider. Mit steigendem Indium-Gehalt $x = 0.1 – 0.3$ wird die Peak-Temperatur kleiner. Ab $x = 0.4$ könnte keine Effekte mehr beobachtet werden.

Tabelle 5.12.: Die Auswertungen des DSC-Diagrammes.

$x(\text{In})$	Onset-Temperatur/°C	Peak-Temperatur/°C	Integral/mJ
$x=0$	-123.2	-97	36.37
$x = 0.1$	-122.7	-100.3	33.26
$x = 0.2$	-122.8	-110.7	30.96
$x = 0.3$	-124	-116.7	14.60
$x = 0.4 - 2$	keine Effekte		

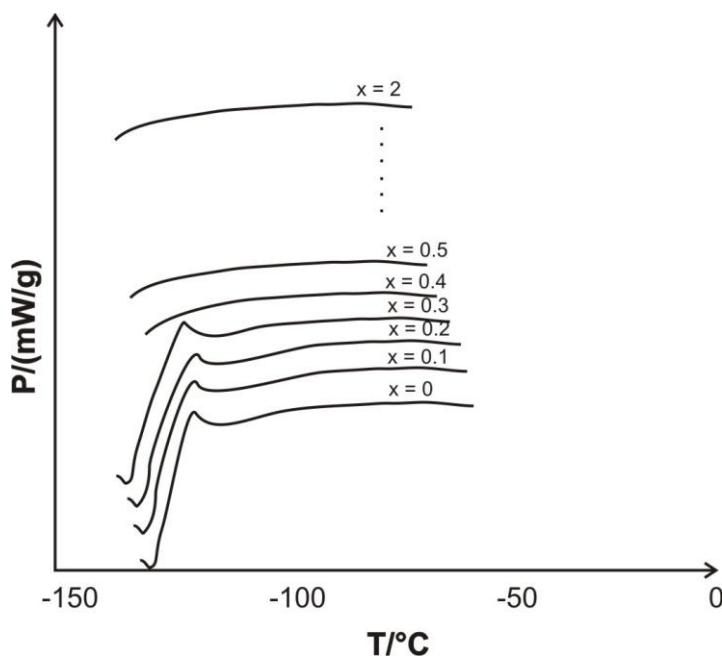


Abbildung 5.19.: Ausschnitte der DSC – Kurven des Systems $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$. Die Messungen wurden in zwei Zyklen von -150°C bis 20°C bei einer Heizrate von 10K/min durchgeführt. Die endotherme Energie ist nach oben aufgetragen.

DTA-Untersuchungen an der Mischkristallreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ wurden durchgeführt. Für die DTA-Messungen wurde eine geringe Menge der Substanz in eine Quarzglasampulle mit einem Durchmesser von 3 mm gefüllt, evakuiert und unter Stickstoffkühlung abgeschmolzen. Die Messung wurde in zwei Zyklen von 25°C bis 900°C mit einer Heizrate von 10°C/min aufgeheizt und mit der gleichen Rate auf Raumtemperatur abgekühlt. $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ zeigt zwei schwache endotherme Effekte bei 739°C und bei 783°C , die auf den Phasenübergang der Nebenphase In_2S_3 [109 - 111] zurückzuführen sein könnte und einen starken Peak bei 825°C , der als Schmelztemperatur des Verbindung zu interpretieren ist. Mit steigendem Zinn-Gehalt werden die Signale zu höheren Temperaturen verschoben. Die gleichen Effekte kann man bei Mischkristallen $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2\text{S}_2$ beobachten [26]. Die Zersetzungstemperatur der Verbindung ändert sich von 862°C bei 10% Sn, auf 873°C bei 20% Sn, auf 884°C bei 30% Sn, auf 885°C bei 40% Sn. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ist in

geschlossenen Ampullen bis 900°C stabil, die Zersetzung tritt bereits knapp oberhalb von 900°C auf, nämlich bei 909°C (s. Abbildung 5.20.).

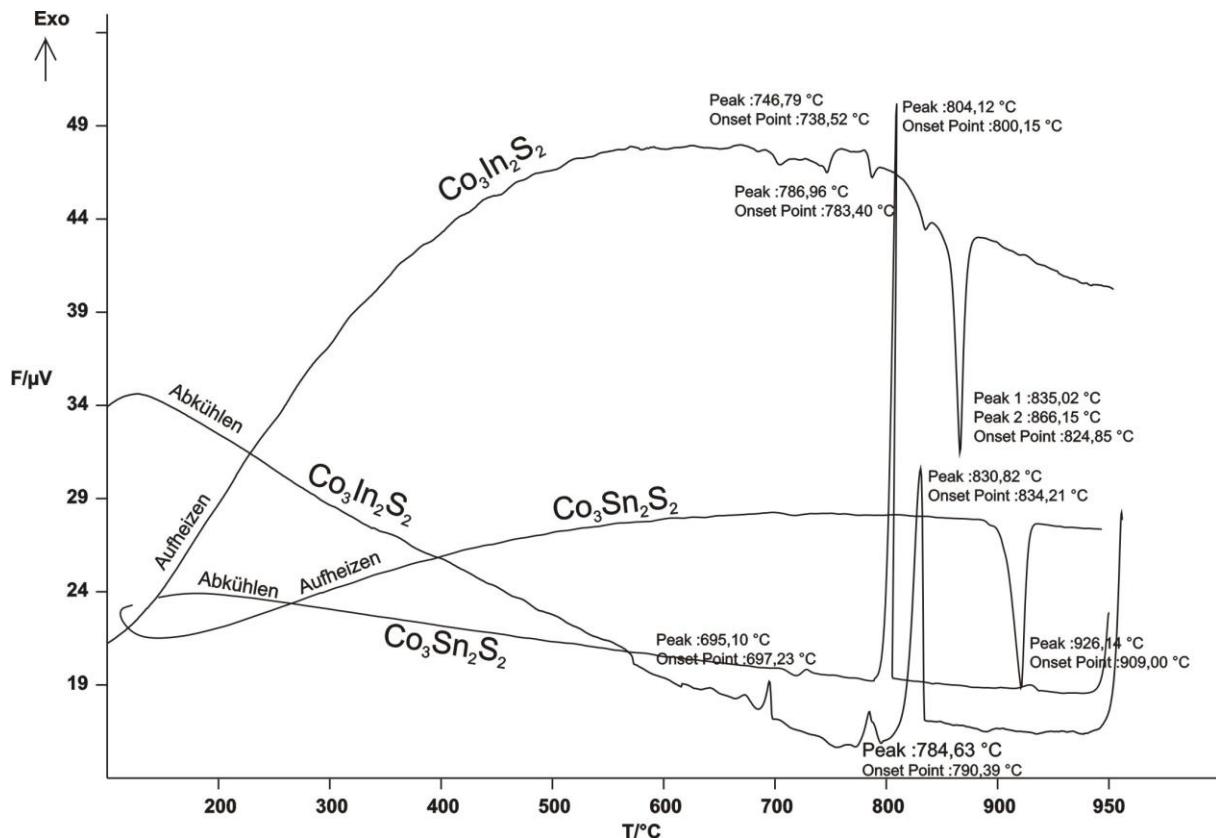


Abbildung 5.20.: DTA - Messungen von $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. Die Messungen wurden von 25°C bis 900°C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10°C/min durchgeführt, abgebildet ist der zweite Heizzyklus.

6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, neue Verbindungen mit Shandit- und Parkeritstruktur zu darstellen und mittels röntgenographischen Methoden (Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse), das thermische Verhalten durch DTA / DSC - Messungen und Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, EDX) zu charakterisieren.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt im zwei Themen gegliedert: Shandite und Parkerite. Der ersten Teil dieser Arbeit befasst sich mit metallreichen ternären Chalkogeniden $M_3A_2X_2$, M = Pd, Pt; A = Pb, Bi; X = S, Se mit Parkeritstruktur. Die Synthese erfolgte aus den Elementen in evakuierten Quarzglasampullen bei Temperaturen bis 900°C. $Pd_3Bi_2S_2$ ist ein Vertreter dieser Klasse, dessen Struktur mittels Einkristallröntgenbeugung aufgeklärt werden konnte. Er kristallisiert kubisch in der Raumgruppe $I\bar{2}3$ (Nr.199). Die Kristallstruktur von $Pd_3Bi_2S_2$ ist eine geordnete Variante des $Hg_3S_2Cl_2$ (Corderoit) – Strukturtyps ($a = 8.905 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 714.52 \text{ \AA}^3$) [42] der den Antityp zur kubischen Struktur des $K_2Pb_2O_3$ ($a = 8.419 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 596.74 \text{ \AA}^3$) bzw. der Tieftemperatur-Modifikation des $K_2Sn_2O_3$ ($a = 8.41 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 594.82 \text{ \AA}^3$) [43 - 47] dargestellt wird. Dagegen kristallisiert $Pd_3Bi_2Se_2$ in der monoklinen Parkeritstruktur der Raumgruppe $C2/m$ (Nr.12). Die Verbindungen $Pd_3Bi_2Se_2$ und $Ni_3Bi_2S_2$ sind isotyp zueinander. Die Pd- und Se-Atome sind so angeordnet, dass in Richtung der monoklinen a – Achse Zick-Zack-Ketten Pd – Se – Pd – Se –.... entstehen, die parallel zueinander und senkrecht zu (001)-Ebene liegen. Die Kristallstrukturen sind im Vergleich mit dem Antiperowskit Ni_3MgC beschreiben. In beiden Verbindungen besetzt das Übergangsmetall nur der Hälfte der A_4X_2 -tetragonale Bipyramiden Lücken, jedoch nach unterschiedlichen Ordnungsschemata.

Die Mischkristallreihe $Pd_3Bi_2S_xSe_{2-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) mit Parkerit – Struktur (Typ I und Typ II) wurde untersucht. Der Verlauf der Gitterkonstanten und der Schmelzpunkte in Abhängigkeit des Zusammensetzungsparameter x erfüllt die Vegard'sche Regel [62] über einen weiten Bereich.

6. Zusammenfassung

Eine neue Verbindung wurde mit $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ dargestellt, die im orthorhombischen System, Raumgruppe Cmcm (Nr.63), kristallisiert. Das Ordnungsschema ist sehr interessant. Das Übergangsmetall Pt besetzt genau wie bei dem kubischen Parkerit geordnet die Hälfte aller Pb_4S_2 -Lücken in Cis -Position in der Richtung [001] und [010]. Nur in der Richtung [100] werden die verzerrten tetragonalen Bipyramiden - Pb_4S_2 $\frac{3}{4}$ bzw. $\frac{1}{4}$ wechselweise in einer Art besetzt, die dem Shandit ähnlich ist.

Der zweiten Teil dieser Arbeit befasst sich mit metallreichen ternären Chalkogeniden $M_3\text{A}_2\text{X}_2$, $M = \text{Rh, Ni, Co}$; $\text{A} = \text{In, Sn, Pb, Tl}$; $\text{X} = \text{S, Se}$ mit Shanditstruktur. Diese Verbindungen kristallisieren trigonal-rhomboedrisch in der Raumgruppe $\text{R}\bar{3}m$ (Nr. 166) und sind isostrukturell zu der Verbindung $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. Auch in der Shandit-Struktur besetzen die M-Atome die Hälfte von A_4X_2 – Lücken, jedoch in einer anderen Ordnungsvariante als im Parkerit, in trans- Position. Die Shandit –Struktur kann wie eine Schicht-Struktur beschreiben werden. Die M-Atome bilden Kagomé – Netze, die parallel zueinander und parallel zur hexagonalen ab- Ebene angeordnet sind. Der Unterschied der strukturellen Zusammenhänge zwischen Shandit und Parkerit besteht in der Verknüpfung besetzter Lücken entlang der Antiperowskit-Würfelflächen. In Shandit erfolgt diese über Ecken, in Parkerit erfolgt sie über Kanten.

Die Mischkristallreihe $\text{Co}_3\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 2$) wurde röntgenographisch und durch thermische Analyse (DTA/DSC) untersucht. Auch der Verlauf der Gitterkonstanten und der Schmelzpunkte in Abhängigkeit des Zusammensetzungsparameter x erfüllt die Vegard'sche Regel [62].

Einige Verbindungen mit Shanditstruktur, vor allem Selenide wie $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$, sowie Rh-Se-Shandite konnten erstmals am Einkristall untersucht werden. Man findet die gleichen systematischen Änderungen der Strukturen: beim Übergang von Sn zu In und Pb zu Tl werden die c-Achsen länger.

Mit den Untersuchungen muss die zuvor herrschende Meinung, dass alleine das Hauptgruppenelement den Strukturtyp von Shandit oder Parkerit bestimmt, revidiert werden. Gerade an den isoelektronischen Homologen des Shandit und Parkerit, $\text{Pd}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ konnte gezeigt werden, dass neue

Strukturvarianten auftreten und sogar Phasenumwandlungen möglich sind. Dies bestätigt die Sichtweise, dass Shandit und Parkerit als geordnete Halbantiperowskite anzusehen sind, die noch weitere Ordnungsvarianten erlauben.

6. Zusammenfassung

Literaturverzeichnis

- [1] D. L. Scholtz
Parkerite Magmatic nickeliferous ores of East Griqualand and Pondoland.
Trans. Geol. Soc. S. Africa **1937**, 39, 81-210.
- [2] P. Ramdohr
Über das Vorkommen von Heazlewoodit Ni_3S_2 und über ein neues ihn begleitendes Mineral: Shandit $Ni_3Pb_2S_2$.
Sitzungsber. Dt. Akad. Wissensch. Berlin, **1949**, 6, 1-29.
- [3] C. E. Michener, M. A. Peacock,
Parkerite $Ni_3Bi_2S_2$ from Sudbury, Ontario: redefinition of the species.
American Mineralogist, **1943**, 28, 343-55.
- [4] J. W. du Preez
A thermal investigation of the parkerite series.
Ann. Univ. Stellenbosch **1944**, 22(Sect. A), 94-104.
- [5] A. M. Cormack
X-ray powder data of the parkerite series $Ni_3Bi_2S_2$ - $Ni_3Pb_2S_2$.
Trans. & Proc. Geol. Soc. S. Africa **1948**, Volume Date 1947, 50, 17-22.
- [6] M. A. Peacock, J. McAndrew
On parkerite und shandite and the crystal structure of $Ni_3Pb_2S_2$.
Amer. Mineralogist **1950**, 35, 425-439.
- [7] J. E. Hiller
Synthetic shandite, $Ni_3Pb_2S_2$, and analogous compounds with selenium and tellurium.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte **1951**, 265-77.
- [8] A. Claus, K. Weber
X-ray crystallographic data of synthetic parkerite and the mixture series $Ni_3Bi_2S_2$ - $Ni_3Bi_2Se_2$.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte **1975**, 9, 385-95.
- [9] M. E. Fleet
Crystal structure of parkerite ($Ni_3Bi_2S_2$).
American Mineralogist, **1973**, 58 (5-6), 435-9.
- [10] W. S. Brower, H. S. Parker, R. S. Roth
Reexamination of synthetic parkerite and shandite.
American Mineralogist, **1974**, 59, 296-301.
- [11] A. Michelet, G. Collin
The crystal structure of $Ni_3Sn_2S_2$ and related compounds.
Journal of the Less-Common Metals, **1976**, 45, 185-191.

- [12] A. Clauss, M. Warasteh, K. Weber
Kristallchemische Untersuchung der Mischungsreihe $Ni_3Pb_2S_2$ - $Ni_3Pb_2Se_2$ sowie eine Bemerkung zur Shandit-Struktur.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte **1978**, 256-268.
- [13] M. Zabel
Darstellung und Struktur ternärer Chalkogenide $M_3M'X_2$ ($M = Co, Ni; M' = In, Tl, Sn, Pb; X=S, Se$).
Dissertation, Universität Regensburg, **1979**.
- [14] M. Zabel, S. Wandinger, K. J. Range
Ternary chalcogenides $M_3M'X_2$ with shandite-type structure.
Zeitschrift für Naturforschung, **1979**, 34B(2), 238-41.
- [15] K. J. Range, M. Zabel, S. Wandinger, H. P. Bortner
New ternary chalcogenides $M_3M'X_2$ with a parkerite structure.
Revue de Chemie Minerale, **1983**, 20(4-5), 698-711.
- [16] H. P. Bortner
Untersuchungen an metallreichen ternären Chalkogeniden $M_3M'X_2$ mit Shandit- und Parkeritstruktur sowie an Chalkogeniden $M_xM_yX_{2-y}$ mit NiAs-Struktur ($M = Co, Ni, Rh, Pd; M' = In, Tl, Sn, Pb, Bi; X=S, Se, Te$)
Dissertation, Universität Regensburg, **1985**.
- [17] R. E. Schaak, M. Avdeev, W-L Lee, G. Lawes, H. W. Zandbergen, J. D. Jorgensen, N. P. Ong, A. P. Ramirez, R. J. Cava
Formation of transition metal boride and carbide perovskites related to superconducting $MgCNi_3$.
Journal of Solid State Chemistry, **2004**, 177(4-5), 1244-1251.
- [18] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky
Ternary carbides and nitrides in the systems transition metal metal-carbon (or nitrogen).
Monatshefte für Chemie **1964**, Volume Date 1963, 95(1), 156 -7.
- [19] K. J. Range, F. Rau, M. Zabel, H. Paulus
Crystal structure of nickel tin sulfide (3/2/2), $Ni_3Sn_2S_2$.
Zeitschrift für Kristallographie, **1997**, 212(1), 50.
- [20] K. J. Range, H. Paulus, F. Rau, M. Zabel
Crystal structure of nickel lead selenide (3/2/2), $Ni_3Pb_2Se_2$.
Zeitschrift für Kristallographie, **1997**, 212(2), 136.
- [21] A. Michelet, G. Collin, O. Gorochov
Some physical properties of $Ni_3B_2S_2$ ($B = Pb, Tl, Bi, Sn$) and nickel lead selenide ($Ni_3Pb_2Se_2$) phases.
Journal of the Less-Common Metals (1984), 97 73-8.

- [22] S. Natarajan, G. V. Rao, V. Subba, R. Baskaran, T. S. Radhakrishnan
Synthesis and electrical properties of shandite-parkerite phases, $A_2M_3Ch_2$.
Journal of the Less-Common Metals **1988**, 138(2), 215-24.
- [23] P. Gütlich, K. J. Range, C. Felser, C. Schultz-Munzenberg, W. Tremel, D. Walcher, M. Waldeck
Der Valenzzustand von Nickel, Zinn und Schwefel im ternären Chalkogenid $Ni_3Sn_2S_2$ -XPS-, $61Ni$ and $199Sn$ Mössbauer-Untersuchungen und Bandstrukturrechnungen.
Angewandte Chemie Deutsche Edition; 111, **1999**, 16, 2524-2527.
- [24] A. I. Baranov, A.V. Olenov, B.A. Popovkin
Crystal and electronic structure of $Ni_3Bi_2S_2$ (parkerite).
Russian Chemical Bulletin (Translation of Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Kimicheskaya **2001**, 50(3), 353-358.
- [25] R. Weihrich
Shandit, Parkerit und verwandte Verbindungen: Ab initio-DFT-Rechnungen und experimentelle Untersuchungen zu Struktur, Stabilität und Eigenschaften.
Dissertation, Universität Regensburg, **2001**.
- [26] R. Weihrich, A. C. Stückl, M. Zabel, W. Schnelle
Magnetischer Phasenübergang des Co-Shandit.
Z. Anorg. Allg. Chem., **2004**, 630, 1767.
- [27] R. Weihrich, I. Anusca
Geordent teilbesetzte Antiperowskite.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, 630, 1767.
- [28] R. Weihrich, I. Anusca, M. Zabel
Halbantiperowskite: zur Struktur der Shandite und ihren Typ-Antitypbeziehungen
Z. Anorg. Allg. Chemie, **2005**, 631, 1463.
- [29] R. Weihrich, I. Anusca
Halbantiperowskite II: zur Kristallstruktur des $Pd_3Bi_2S_2$.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 335.
- [30] R. Weihrich, I. Anusca
Half Antiperovskites III: Crystallographic and Electronic Structure Effects in $Sn_{2-x}In_xCo_3S_2$.
Z. Anorg. Allg. Chem, **2006**, 632, 1531-1537.
- [31] R. Weihrich, I. Anusca
Mischkristallreihen in Parkeriten.
Z. Anorg. Allg. Chem, **2006**, 632, 2132.
- [32] Richard Weihrich, Samir F. Matar, Volker Eyert, Franz Rau, Manfred Zabel, Martina Andratschke, Irina Anusca and Thomas Bernert
Structure, ordering, and bonding of half antiperovskites: $PbNi_3/2S$ and $BiPd3/2S$.
Progress in Solid State Chemistry 35, 2-4 (**2007**) 309-327.

- [33] T. Sakamoto, M. Wakeshima, Y. Hinatsu
Superconductivity in ternary chalcogenides $Bi_2Ni_3X_2$ ($X = S, Se$).
Journal of Physics: Condensed Matter **2006**, 18(17), 4417-4426.
- [34] T. Sakamoto, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K. Matsuhira
Charge-density-wave superconductor $Bi_2Rh_3Se_2$.
Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics **2007**, 75(6), 060503/1-060503/4.
- [35] T. Sakamoto, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, K. Matsuhira
Transport properties in normal metal $Bi_2Pd_3S_2$ and superconducting $Bi_2Pd_3Se_2$.
Phys. Rev. B, Accepted 28 April **2008**.
- [36] D. Johrendt, R. Pöttgen
Pnictodoxide-eine neue Klasse von Hoch- T_c -Supraleitern.
Angewandte Chemie, **2008**, 120(26), 4860-4863.
- [37] T. Kubodera, H. Okabe, Y. Kamihara, M. Matoba
Ni substitution effect on magnetic and transport properties in metallic ferromagnet $Co_3Sn_2S_2$.
Physica B: Condensed Matter **2006**, 378-380 1142-1143.
- [38] Qian Guixiang, Shao Mingwang, Tong Yanhua, Ni. Youbao
Self-template route to $Ni_3Bi_2S_2$ (parkerite)nanoribbons at mild condition.
Journal of Crystal Growth **2006**, 284(3-4), 412-416.
- [39] Andrei Y. Barkov, R. F. Martin, Tatio A. A. Halkoaho, Alan J. Criddle
Laflammeite $Pd_3Pb_2S_2$, a new platinum-group mineral species from the Penikat layered complex, Finland.
Canadian Mineralogist **2002**, 40(2), 671-678.
- [40] He, T.; Huang, Q.; Ramirez, A. P.; Wang, Y.; Regan, K. A.; Rogado, N.; Hayward, M. A.; Haas, M. K.; Slusky, J. S.; Inumara, K.; Zandbergen, H. W.; Ong, N. P.; Cava, R. J.
Superconductivity in the non - oxide perovskite $MgCNi_3$.
Nature (London, United Kingdom) **2001**, 411(6833), 54-56.
- [41] H. Puff, J. Kuester
Crystal structure of the tri-mercuric di-chalcogenide (S, Se, Te) di-halides.
Naturwissenschaften **1962**, 49, 464-5.
- [42] A. J. Frueh, N. Gray
Confirmation and refinement of the structure of mercury chloride sulphide, $Hg_3S_2Cl_2$.
Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry **1968**, B24, 156-7.
- [43] K. P. Martens, R. Hoppe
The potassium oxide/lead(II) oxide system. Study of potassium plumbate ($K_2Pb_2O_3$).
Z. Anorg. Allg. Chem., **1977**, 437, 116-22.

- [44] M. R. Braun, R. Hoppe
The first oxostannate(II): dipotassium trioxostannate(II).
Angewandte Chemie (1978), 90(6), 475-6.
- [45] M. R. Braun, R. Hoppe
Oxostannates(II). I. Information on potassium oxostannate ($K_2Sn_2O_3$).
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (1981), 478 7-12.
- [46] M. R. Braun, R. Hoppe
Oxostannates(II). III. Potassium oxostannate ($K_2Sn_2O_3$), rubidium oxostannate ($Rb_2Sn_2O_3$), and cesium oxostannate ($Cs_2Sn_2O_3$) - a comparison.
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (1982), 485 15-22.
- [47] R. Hoppe, B. Nowitzki
Oxidation products of intermetallic compounds. III. Low temperature forms of potassium oxostannate ($K_2Sn_2O_3$) and rubidium oxostannate ($Rb_2Sn_2O_3$), and a note on potassium oxogermanate ($K_2Ge_2O_3$).
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (1984), 509, 145-52.
- [48] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga
Methoden der Thermischen Analyse, Springer Verlag Berlin, 1989.
- [49] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim
Differential Scanning Calorimetry, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [50] Borchardt - Ott
Kristallographie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1997.
- [51] Hans Burzlaff, Helmuth Zimmermann
Kristallographie. Grundlagen und Anwendung. Band I: Symmetrie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
- [52] Dieter Wald
Gruppentheorie für Chemiker, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- [53] *International Tables for Crystallography, Vol. A1: Symmetry Relations between Space Group.*
2004, edited by Hans Wondratschek and Ulrich Müller, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [54] *International Tables für Crystallography, Vol. A: Space - Group Symmetry.*
2002, edited by Theo Hahn, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [55] *International Tables für Crystallography, Vol. C: Mathematical, Physikal and Chemical Tables.*
2004, edited by E. Prince, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

- [56] McCormack, K. John, W. Frank Dickson
Kenhsuite, δ - $Hg_3S_2Cl_2$, a new mineral species from the McDermitt mercury deposit, Humboldt County, Nevada.
Canadian Mineralogist (1998), 36(1), 201-206.
- [57] V. Natalie Pervukhina, I. Vladimir Vasil'ev, A. Svetlana Magarill, V. Stanislav Borisov, Yu Dmitrii Naumov
Crystal chemistry of mercury sulfohalides of composition $Hg_3S_2Hal_2$ ($Hal: Cl, Br$). I. Crystal structures of two polymorphic modifications of $Hg_3S_2Cl_{2-x}Br_x$ ($x = 0.5$).
Canadian Mineralogist (2006), 44(5), 1239-1246.
- [58] H. Bärnighausen
Group - subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry.
Commun. Math. Chem. 1980, 9, 139-175.
- [59] M. Ellner
Zusammenhang zwischen strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften bei Phasen der Kupferfamilie in $T_{10}B_4$ – Systemen.
Journal of the Less-Common Metals, 1981, 78, 21-32.
Zeitschrift für Metallkunde, 1946, 37, 137-145.
- [60] P. Ramdohr
Neue Erzmineralien.
Fortschritte der Mineralogie, 1949, 28, 69-69.
- [61] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky
Phases of a Cu_3Au - or a filled Cu_3Au -type alloy (perovskite carbides).
Monatshefte für Chemie, 1964, 95(4-5), 1040-3.
- [62] L. Vegard
Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome.
Z. Physik, 1921, 5, 17-26.
- [63] F.A. Bannister, M.H. Hey
Determination of minerals in platinum concentrates from the transvall by x-ray methods.
Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 1932, 23, 188-206.
- [64] F. Groenvold, H. Haraldsen, A. Kjekshus
On the sulfides, selenides and tellurides of platinum.
Acta Chemica Scandinavica, 1960, 14, 1879-1893.
- [65] S. Furuseth, K. Selte, A. Kjekshus
Redetermined crystal structures of $NiTe_2$, $PdTe_2$, PtS_2 , $PtSe_2$, and $PtTe_2$.
Acta Chemica Scandinavica, 1965, 19, 257-258.
- [66] P. Matkovic, K. Schubert
Kristallstruktur von Pt_5Se_4 .
Journal of the Less-Common Metals, 1977, 55, 185-190.

- [67] E.S. Alekseev, S.V. Popova, V.I. Larchev
High pressure phase PtPb₂: synthesis, structure and properties.
Journal of Alloys Compd., **1991**, 176, 1-6.
- [68] H. Nowotny, K. Schubert, U. Dettinger
Zur Kenntnis des Aufbaus und der Kristallchemie einiger Edelmetallsysteme (Pd-Pb, Pd-Sn, Ir-Sn, Rh-Sn, Pt-Pb).
Zeitschrift fuer Metallkunde, **1946**, 37, 137-145.
- [69] U. Roesler, K. Schubert
Die Kristallstruktur von PtPb₄.
Zeitschrift fuer Metallkunde, **1951**, 42, 395-400.
Naturwissenschaften, **1951**, 38, 331-331.
- [70] L. Thomassen
The crystal structure of some binary compounds of the platinum metals.
Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, 2 Abteilung B, **1929**, 4, 349-79.
- [71] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, A. Svane, A. Delin
Elastic properties of MgCNi₃ - a superconducting perovskite.
Journal of Physics: Condensed Matter (**2007**), 19(32).
- [72] C. Sulkowski, T. Klimczuk, J. R. Cava, K. Rogacki.
Effect of substituting Fe and Ru for Ni on the thermopower of MgCNi₃.
Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics (**2007**), 76(6).
- [73] Hyun-Sook Lee, Dong-Jin Jang, Hye-Gyong Lee, Sung-Ik Lee, Soon-Mi Choi, Cheol-Jin Kim
Growth of single crystals of MgCNi₃.
Advanced Materials (Weinheim, Germany) (**2007**), 19(14), 1807-1809.
- [74] Jia-hong Zhang, Mei Liu, Fang Gu, Chun-mei Tang
Study on first-principles of electronic structure and optical properties of MgCNi₃.
Nanjing Ligong Daxue Xuebao, Ziran Kexueban (**2007**), 31(2), 238-242.
- [75] T. Klimczuk, V. Gupta, G. Lawes, A. P. Ramirez, R. J. Cava
Effect of Ru substitution for Ni on the superconductivity in MgCNi_{3-x}Ru_x.
Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics (**2004**), 70(9).
- [76] T. Klimczuk, R. J. Cava.
The effect of Fe and Ru substitution on the superconductivity in MgCNi₃.
Solid State Communications (**2004**), 132(6), 379-382.
- [77] C. M. I. Okoye
Optical properties of the antiperovskite superconductor MgCNi₃.
Journal of Physics: Condensed Matter (**2003**), 15(6), 833-841.

- [78] H. Holleck
The effect of carbon on the occurrence of Cu₃ Au-type phases in actinide- and lanthanide - platinum metal systems.
Journal of Nuclear Materials, **1972**, 42, 278-284.
- [79] E. Parthe, D. Hohnke, F. Hulliger
A new structure type with octahedron pairs for Rh₂S₃, Rh₂Se₃ and Ir₂S₃.
Acta Crystallographica, 1967, 23, 832-840.
- [80] S. Geller
The crystal structure of the superconductor Rh₁₇S₁₅.
Acta Crystallographica, **1962**, 15, 1198-1201.
- [81] J. Beck, T. Hilbert
Ein 'altes' Rhodiumsulfid mit überraschender Struktur: Synthese, Kristallstruktur und elektronische Eigenschaften von Rh₃S₄.
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2000**, 626, 72-79.
- [82] D. Hohnke, E. Parthe
The crystal structure of pyrite-related Rh₃Se₈.
Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, **1968**, 127, 164-172.
- [83] A. Kjekshus, T. Rakke, A. F. Andresen
Pyrite-like phases in the Rh-Se system.
Acta Chemica Scandinavica, Series A, 1979, 33, 719-725.
Phase Transition, 1992, 38, 127-220.
- [84] S. Geller, B.B.Cetlin
The crystal structure of RhSe₂.
Acta Crystallographica **1955**, 8, 272-274.
Phase Transition, **1992**, 38, 127-220.
- [85] K. Schubert, M.Balk, S. Bhan, H. Breimer, P. Esslinger, E. Stolz
Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen.
Naturwissenschaften, **1959**, 46, 647-648.
Canadian Journal of Chemistry, **1967**, 45, 131-137.
- [86] R. Kniep, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich
Structure of tin(II) tin(IV) trisulphide, a redetermination.
Acta Crystallographica B, **1982**, 38, 2022-2023.
- [87] T. K. Chatopadhyay, J. Pannetier, H. G. von Schnering
Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe.
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **1986**, 47(9), 879-885.
- [88] R. M. Hazen, L.W. Finger
The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I. SnS₂, berndtite.
American Mineralogist, **1978**, 63, 289-292.

- [89] G. Giester, C.L.Lengauer, E.Tillmanns, J. Zemann
Tl₂S: Re-determination of crystal structure and stereochemical discussion.
Journal of Solid State Chemistry, **2002**, 168, 322-330.
- [90] B. Leclerc, M.Bailly
Structure cristalline du sulfure de thallium: Tl₄S₃.
Acta Crystallographica B, **1973**, 29, 2334-2336.
- [91] B. Leclerc, T.S. Kabre
Structure cristalline du sulfure de thallium Tl₂S₅.
Acta Crystallographica B, **1975**, 31, 1675-1677.
- [92] H. Hahn, W. Klingler
Röntgenographische Beitraege zu den Systemen Tl/S, Tl/Se und Tl/Te.
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **1949**, 260, 110-119.
- [93] S. Kashida, K. Nakamura
An x-ray study of the polymorphism in thallium monosulfide: the structure of two tetragonal forms.
Journal of Solid State Chemistry, **1994**, 110, 264-269.
- [94] Y. Noda et al.
Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe.
Acta Crystallographica C (39,1983), **1987**, 43, 1443-1445.
- [95] G.A. Wiegers, A. Meetsma, R.J. Haange, S.van Smaalen, J.L. de Boer, A.Meerschaut, P.Rabu, J. Rouxel
The incommensurate misfit layer structure of (PbS)_{1.14}NbS₂, "PbNbS₃" and (LaS)_{1.14}NbS₂, "LaNbS₃": an X-ray diffraction study.
Acta Crystallographica B (39,1983-), **1990**, 46, 324-332.
- [96] Y. Noda, S. Ohba, S. Sato, Y. Saito
Charge distribution and atomic thermal vibration in lead chalcogenide crystals.
Acta Crystallographica B, **1983**, 39, 312-317.
- [97] L.S.Ramsdell
The crystal structure of some metallic sulfides.
American Mineralogist, **1925**, 10, 281-304.
- [98] J.W. Earley
Description and synthesis of selenide minerals.
American Mineralogist, **1935**, 35, 338-364.
- [99] T.Barth
Die Kristallstruktur von Perowskit und verwandter Verbindungen.
Norsk Geologisk Tidsskrift, **1925**, 8, 201-216.

- [100] R. Ali, M. Yashima
Space group and crystal structure of the perovskite $CaTiO_3$ from 296 to 1720 K.
Journal of Solid State Chemistry, **2005**, 178, 2867-2872.
- [101] M. E. Fleet
Structure of godlevskite, Ni_9S_8 .
Acta Crystallogr., Section C **1987**, C43(12), 2255-7.
- [102] H. J. Deiseroth, H. Pfeifer, A. Stupperich
Structural chemistry and valence of In_6S_7 . New determination of crystal structure.
Z. Kristallogr., **1993**, 207(1), 45-52.
- [103] H. D. Lutz, M. Jung
Cation distribution and superstructure ordering in ternary and quaternary sulfide spinels $MIIMIII_2S_4$ - single crystal structure determinations.
Z. Anorg. Allg. Chem. **1989**, 579, 57-65.
- [104] T. K. Chatopadhyay, J. Pannetier, H. G. von Schnering
Neutron diffraction study on the structural phase transition in tin sulfide (SnS) and tin selenide ($SnSe$).
J. Phys. Chem. Solids **1986**, 47(9), 879-85.
- [105] R. Kniep, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich
Structure of tin(II) tin(IV) trisulfide, a redetermination.
Acta Crystallogr.(B) **1982**, B38(7), 2022-3.
- [106] G. Frisch, C. Hoch, C. Röhr, P. Zönnchen, K. D. Becker, D. Niemeier
Alkaline metal stannide-stannates: "Double salts" with Zintl $Sn44^-$ and stannate $SnO34^-$ anions.
Z. Anorg. Allg. Chem. **2003**, 629(10), 1661-1672.
- [107] A. Likforman, D. Carre, R. Hillel
Structure cristalline du selenure d'indium In_2Se_3 .
Acta Crystallographica B, **1978**, 34, 1-5.
- [108] L. I. Man, S. A. Semiletov
Preliminary electron diffraction study of the structure of the structure of the superconducting compound In_2Se .
Kristallografiya, **1965**, 10, 407-409.
- [109] G. A. Steigmann, H. H. Sutherland and J. Goodyear
The Crystal Structure of β - In_2S_3 .
Acta Cryst. **1965**, 19, 967.
- [110] P. Buck
Roentgentopographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Realstruktur von γ - In_2S_3 -Kristallen.
J. Appl. Cryst. **(1973)**, 6, 1.

- [111] N. Barreau, S. Marsillac, D. Albertini, J. C. Bernede
Structural, optical and electrical properties of β -In₂S₃-3xO_{3x} thin films obtained by PVD.
Thin Solid Films 403 – 404 (2002) 331–334.

Softwareverzeichnis

- [112] STOE WinX^{POW}, Version 1.08 (16-Nov-2000), STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [113] X – RED, Version 1.19, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [114] STOE X-SHAPE, Version 1.02, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996, 1997**.
- [115] G. Sheldrick, *SHELX 97 Programs for the solution and refinement of crystal structures*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [116] Endeavour, Version 1.2c, Crystal Impact GbR.
- [117] Diamond, Version 3.0a, Crystal Impact GbR.
- [118] WinGX, Version 1.70.01, Single Crystal X-Ray Diffraction Data.
- [119] XPREP – DATA PREPARATION & SPACE EXPLORATION Ver. 5.1/NT
©1997 Bruker Analytical X-ray Systems.

Veröffentlichungen

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

R. Weihrich, S. F. Matar, V. Eyert, F. Rau, Z. Manfred, M. Andratschke, I. Anusca, T. Bernert

Structure, ordering, and bonding of half antiperovskites: PbNi_{3/2}S and BiPd_{3/2}S.
Progress in Solid State Chemistry **2007**, 35(2-4), 309-327.

R. Weihrich, I. Anusca

Half antiperovskites. III crystallographic and electronic structure effects in
 $Sn_{2-x}In_xCo_3S_2$.

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **2006**, 632(8-9), 1531-1537.

R. Weihrich, I. Anusca

Half antiperovskites. Part 2. On the crystal structure of Pd₃Bi₂S₂.

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **2006**, 632(2), 335-342.

R. Weihrich, I. Anusca, M. Zabel

Half-antiperovskites. Structure and type-antitype relations of shandites M_{3/2}AS
(M = Co, Ni; A = In, Sn).

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **2005**, 631(8), 1463-1470.

Poster

13. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Aachen

I. Anusca, C. Dumitrescu, R. Weihrich

Mischkristallreihen in Parkeriten.

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **2006**, 632, 2132.

12. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Marburg

R. Weihrich, I. Anusca, M. Zabel

Georgnet teilbesetzte Antiperowskite.

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **2004**, 630, 1767.

Anhang

A.1. Pulverdaten zu $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 27

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0120 (refineable)

Symmetry : Cubic I

Spacegroup : I 21 3 (No. 199)

Initial cell parameters :

Cell_A : 8.3064

Refined cell parameters :

Cell_A : **8.3064(8)**

Cell_Volume: **573.11(9)**

Number of single indexed lines : 27

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.012(7)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
---	----------	---	---	---	-----------	----------	------	--------	---------

1	15.069	1	1	0	15.072	-0.0033	50.0	5.8748	5.8735
2	21.379	2	0	0	21.377	0.0014	50.7	4.1529	4.1532
3	26.260	2	1	1	26.259	0.0010	34.5	3.3909	3.3911
4	30.422	2	2	0	30.413	0.0094	81.1	2.9359	2.9368
5	34.098	3	1	0	34.106	-0.0076	23.3	2.6273	2.6267
6	37.483	2	2	2	37.477	0.0062	100.0	2.3975	2.3978
7	40.603	3	2	1	40.606	-0.0029	16.7	2.2201	2.2200
8	43.549	4	0	0	43.548	0.0018	46.9	2.0765	2.0766
9	46.350	3	3	0	46.338	0.0124	10.3	1.9573	1.9578
10	49.007	4	2	0	49.004	0.0028	18.8	1.8573	1.8574
11	51.537	3	3	2	51.567	-0.0295	5.1	1.7719	1.7709
12	54.037	4	2	2	54.041	-0.0046	26.1	1.6957	1.6955
13	56.441	5	1	0	56.440	0.0010	11.0	1.6290	1.6290
14	61.055	5	2	1	61.053	0.0022	3.8	1.5165	1.5165
15	63.287	4	4	0	63.282	0.0055	24.2	1.4683	1.4684
16	65.446	5	3	0	65.468	-0.0219	6.1	1.4250	1.4245
17	67.615	6	0	0	67.616	-0.0017	9.0	1.3844	1.3844
18	69.751	6	1	1	69.732	0.0183	4.6	1.3472	1.3475
19	71.831	6	2	0	71.820	0.0108	6.6	1.3132	1.3134
20	73.871	5	4	1	73.883	-0.0113	2.4	1.2819	1.2817
21	75.926	6	2	2	75.924	0.0023	18.0	1.2522	1.2522
22	77.986	6	3	1	77.948	0.0382	3.3	1.2242	1.2247
23	79.952	4	4	4	79.956	-0.0039	7.9	1.1990	1.1989
24	81.938	7	1	0	81.952	-0.0133	4.5	1.1749	1.1747

25	83.933	6	4	0	83.938	-0.0052	4.3	1.1519	1.1519
26	85.901	7	2	1	85.917	-0.0153	3.2	1.1305	1.1304
27	87.898	6	4	2	87.891	0.0072	7.0	1.1099	1.1100

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.038 (peak 22) = 4.3 * average

Figure of Merit F(27) = 108.1 (0.009, 28)

Durbin-Watson serial correlation = 1.982 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 9.8762e-005

A.2. Pulverdaten zu $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 48

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0371 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B C

Spacegroup : C 2/m (No. 12)

Initial cell parameters :

Cell_A : 11.7480

Cell_B : 8.4330

Cell_C : 8.4221

Cell_Beta : 133.881

Refined cell parameters :

Cell_A : 11.748(4)

Cell_B : 8.4330(20)

Cell_C : 8.4221(19)

Cell_Beta : 133.881(12)

Cell_Volume: 601.4(4)

Number of single indexed lines : 33

Number of unindexed lines : 4

2Theta zeropoint : -0.037(12)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	14.596	0	0	1	14.580	0.0158	38.2	6.0640	6.0705
2	14.813	1	1	0	14.814	-0.0008	27.0	5.9755	5.9752
		-1	1	1	14.858	-0.0448			5.9576
3	21.058	0	2	0	21.053	0.0059	29.6	4.2153	4.2165
		-2	0	2	21.092	-0.0332			4.2088
4	25.701	0	2	1	25.704	-0.0024	12.1	3.4634	3.4631
5	29.401	0	0	2	29.403	-0.0024	18.8	3.0355	3.0352
6	29.920	2	2	0	29.883	0.0372	79.5	2.9840	2.9876
7	30.425	-4	0	2	30.412	0.0137	56.4	2.9356	2.9369
8	33.125	2	0	1	33.115	0.0102	16.4	2.7022	2.7030
9	33.263	-2	0	3	33.280	-0.0164	17.3	2.6913	2.6900
10	33.542	1	3	0	33.565	-0.0221	33.2	2.6695	2.6678

		-1	3	1	33.585	-0.0424			2.6663	
11	33.786	-4	0	1	33.799	-0.0130	12.5	2.6509	2.6499	
12	33.973	-4	0	3	33.961	0.0127	15.3	2.6367	2.6376	
13	36.436	0	2	2	36.444	-0.0080	38.4	2.4639	2.4634	
14	37.294	-4	2	2	37.282	0.0123	100.0	2.4091	2.4099	
15	39.310	1	1	2	39.291	0.0186	7.6	2.2901	2.2912	
16	40.089	-3	3	1	40.123	-0.0335	13.8	2.2474	2.2456	
17	40.179	-4	2	1	40.160	0.0189	23.7	2.2426	2.2436	
		-3	3	2	40.175	0.0038			2.2428	
18	40.296	-4	2	3	40.300	-0.0033	19.4	2.2363	2.2361	
19	40.474	-5	1	2	40.468	0.0062	11.9	2.2269	2.2272	
20	42.851	?	0	4	0	42.861	-0.0096	54.3	2.1087	2.1083
21	42.893	?	0	4	0	42.861	0.0322	57.6	2.1067	2.1083
22	43.283				--- not indexed ---		6.3	2.0887		
23	44.742	0	0	3	44.751	-0.0088	5.0	2.0239	2.0235	
24	45.482	3	3	0	45.505	-0.0227	6.3	1.9927	1.9917	
		0	4	1	45.509	-0.0265			1.9916	
25	48.155	2	4	0	48.180	-0.0244	6.5	1.8881	1.8872	
26	49.970	0	2	3	49.953	0.0175	5.8	1.8237	1.8243	
27	51.124	-5	3	2	51.151	-0.0267	6.3	1.7852	1.7843	
28	52.367	2	2	2	52.396	-0.0290	5.6	1.7457	1.7448	
29	52.574	-2	2	4	52.566	0.0076	4.5	1.7393	1.7396	
30	52.801	0	4	2	52.829	-0.0286	5.0	1.7324	1.7315	
31	53.471	-4	4	2	53.458	0.0138	11.2	1.7122	1.7127	
32	53.669	-6	2	2	53.655	0.0141	11.9	1.7064	1.7068	
33	53.817	-6	2	4	53.822	-0.0056	10.8	1.7021	1.7019	
34	55.227	2	4	1	55.209	0.0178	6.9	1.6619	1.6624	
		-4	0	5	55.234	-0.0074			1.6617	
		-3	3	4	55.272	-0.0454			1.6606	
35	55.681	-4	4	1	55.667	0.0136	5.2	1.6494	1.6498	
		-6	0	1	55.669	0.0117			1.6497	
		-5	3	1	55.678	0.0033			1.6495	
36	55.829				--- not indexed ---		4.7	1.6454		
37	55.996	-6	0	5	55.996	0.0004	4.1	1.6409	1.6409	
38	61.007	0	0	4	61.004	0.0029	4.3	1.5176	1.5176	
39	62.072	4	4	0	62.084	-0.0116	11.2	1.4940	1.4938	
40	62.270	-4	4	4	62.288	-0.0183	9.3	1.4898	1.4894	
41	63.320	-8	0	4	63.279	0.0409	15.8	1.4676	1.4684	
		-2	0	5	63.335	-0.0148			1.4673	
42	70.691	-6	2	6	70.713	-0.0215	3.0	1.3315	1.3312	
43	73.924	-4	2	6	73.903	0.0204	6.0	1.2811	1.2814	
44	74.739				--- not indexed ---		7.3	1.2691		
45	74.877	-4	6	2	74.831	0.0461	6.9	1.2671	1.2678	
46	75.469	-3	1	6	75.455	0.0138	5.0	1.2587	1.2589	
		-8	2	6	75.467	0.0013			1.2587	
47	79.424				--- not indexed ---		6.9	1.2056		
48	79.532	-2	4	5	79.527	0.0057	8.0	1.2042	1.2043	

Average delta(2Theta) = 0.014

Maximum delta(2Theta) = 0.046 (peak 45) = 3.2 * average

Figure of Merit $F(30) = 27.6$ (0.015, 71)
 Durbin-Watson serial correlation = 1.819 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00015249$

A.3. Pulverdaten zu $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$.

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 36
 2Theta window : 0.050
 2Theta zeropoint : -0.0029 (refineable)
 Symmetry : Trigonal_H R
 Spacegroup : R -3 m (No. 166)
 Initial cell parameters :
 Cell_A : 5.4162
 Cell_C : 14.2020
 Refined cell parameters :
Cell_A : 5.4162(3)
Cell_C : 14.2020(6)
Cell_Volume: 360.80(4)
 Number of single indexed lines : 36
 Number of unindexed lines : 0
 2Theta zeropoint : -0.0029(24)
 Final 2Theta window : 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	18.725	0	0	3	18.729	-0.0039	14.5	4.7350	4.7340
2	19.923	1	0	1	19.919	0.0046	9.1	4.4529	4.4539
3	22.706	0	1	2	22.702	0.0043	8.5	3.9131	3.9138
4	31.576	1	0	4	31.579	-0.0022	51.6	2.8311	2.8309
5	33.050	1	1	0	33.051	-0.0010	100.0	2.7082	2.7081
6	36.968	0	1	5	36.968	-0.0001	5.2	2.4297	2.4297
7	37.985	0	0	6	37.983	0.0011	18.2	2.3669	2.3670
8	38.253	1	1	3	38.258	-0.0048	22.7	2.3509	2.3507
9	38.885	0	2	1	38.889	-0.0044	25.1	2.3142	2.3139
10	40.476	2	0	2	40.473	0.0027	27.6	2.2268	2.2270
11	46.364	0	2	4	46.361	0.0027	53.2	1.9568	1.9569
12	48.874	1	0	7	48.871	0.0034	9.3	1.8620	1.8621
13	50.414	2	0	5	50.420	-0.0055	14.8	1.8087	1.8085
14	51.218	1	1	6	51.217	0.0013	7.3	1.7822	1.7822
15	55.277	0	1	8	55.284	-0.0075	4.2	1.6605	1.6603
16	58.110	2	1	4	58.110	-0.0000	17.2	1.5861	1.5861
17	58.448	0	0	9	58.438	0.0098	4.3	1.5778	1.5780
18	59.035	3	0	0	59.032	0.0024	16.0	1.5635	1.5635
19	61.628	1	2	5	61.618	0.0094	2.0	1.5038	1.5040
20	62.509	3	0	3	62.509	-0.0002	4.6	1.4846	1.4846
21	65.934	2	0	8	65.940	-0.0056	7.7	1.4156	1.4155
22	69.035	1	0	10	69.041	-0.0060	5.2	1.3594	1.3593

23	69.346	2	2	0	69.345	0.0008	22.0	1.3540	1.3541
24	70.481	2	1	7	70.480	0.0011	4.8	1.3350	1.3350
25	72.375	3	0	6	72.378	-0.0030	2.7	1.3046	1.3046
26	75.763	1	2	8	75.766	-0.0031	2.5	1.2545	1.2545
27	76.452	0	1	11	76.459	-0.0071	1.8	1.2449	1.2448
28	78.185	1	3	4	78.190	-0.0051	7.7	1.2216	1.2215
29	78.699	0	2	10	78.704	-0.0045	6.9	1.2149	1.2148
30	81.230	0	0	12	81.213	0.0163	1.9	1.1833	1.1835
31	81.898	2	2	6	81.898	-0.0005	6.6	1.1753	1.1753
32	82.472	4	0	1	82.467	0.0055	2.5	1.1686	1.1687
33	83.486	0	4	2	83.486	0.0005	2.8	1.1570	1.1570
34	87.547	4	0	4	87.544	0.0025	5.3	1.1135	1.1135
35	88.045	2	1	10	88.048	-0.0026	4.0	1.1084	1.1084
36	89.397	1	3	7	89.398	-0.0016	2.3	1.0951	1.0951

Average delta(2Theta) = 0.004

Maximum delta(2Theta) = 0.016 (peak 30) = 4.3 * average

Figure of Merit F(30) = 191.2 (0.004, 38)

Durbin-Watson serial correlation = 1.857 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 3.9121e-005

A.4. Pulverdaten zu $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 30

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0000 (refineable)

Symmetry : Trigonal_H R

Spacegroup : R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters :

Cell_A : 5.6131

Cell_C : 13.2994

Refined cell parameters :

Cell_A : 5.6124(6)

Cell_C : 13.2978(11)

Cell_Volume: 362.76(7)

Number of single indexed lines : 30

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.011(4)

Final 2Theta window : 0.0300

N 2Th[obs] H K L 2Th[calc] obs-calc Int. d[obs] d[calc]

1	19.423	1	0	1	19.429	-0.0059	31.3	4.5665	4.5651
2	20.015	0	0	3	20.015	-0.0007	57.5	4.4328	4.4326
3	22.639	0	1	2	22.643	-0.0034	14.9	3.9245	3.9239

4	31.862	1	1	0	31.864	-0.0018	47.5	2.8064	2.8062
5	32.604	1	0	4	32.606	-0.0020	25.8	2.7442	2.7440
6	37.592	0	2	1	37.593	-0.0010	61.3	2.3907	2.3907
7	37.914	1	1	3	37.917	-0.0031	25.8	2.3712	2.3710
8	39.449	2	0	2	39.446	0.0029	100.0	2.2824	2.2826
9	40.680	0	0	6	40.676	0.0041	29.9	2.2161	2.2163
10	46.241	0	2	4	46.236	0.0054	75.5	1.9617	1.9619
11	50.091	2	1	1	50.084	0.0073	3.8	1.8196	1.8198
12	50.858	2	0	5	50.854	0.0040	24.4	1.7939	1.7941
13	51.612	1	0	7	51.616	-0.0040	8.0	1.7695	1.7694
14	52.587	1	1	6	52.576	0.0105	5.7	1.7390	1.7393
15	56.782	3	0	0	56.776	0.0057	7.2	1.6200	1.6202
16	57.253	2	1	4	57.248	0.0045	8.0	1.6078	1.6079
17	58.621	0	1	8	58.650	-0.0293	1.9	1.5735	1.5728
18	60.827	3	0	3	60.823	0.0045	3.8	1.5216	1.5217
19	61.960	0	2	7	61.951	0.0091	5.6	1.4965	1.4967
20	62.844	0	0	9	62.844	-0.0004	3.4	1.4775	1.4775
21	66.594	2	2	0	66.596	-0.0023	22.0	1.4032	1.4031
22	68.317	2	0	8	68.311	0.0064	12.9	1.3719	1.3720
23	70.308	2	2	3	70.317	-0.0090	7.8	1.3378	1.3377
24	71.374	2	1	7	71.365	0.0088	3.6	1.3205	1.3206
25	76.144	1	3	4	76.137	0.0074	2.5	1.2492	1.2493
26	79.067	4	0	1	79.072	-0.0055	4.1	1.2102	1.2101
27	80.228	0	4	2	80.245	-0.0165	7.3	1.1955	1.1953
28	81.048	2	2	6	81.047	0.0006	13.1	1.1855	1.1855
29	82.649	0	2	10	82.648	0.0013	7.4	1.1665	1.1666
30	84.902	4	0	4	84.899	0.0024	6.7	1.1413	1.1413

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.029 (peak 17) = 5.2 * average

Figure of Merit F(30) = 126.2 (0.006, 42)

Durbin-Watson serial correlation = 2.155 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 6.2838e-005

A.5. Pulverdaten zu $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 27

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0030 (refineable)

Symmetry : Trigonal_H R

Spacegroup : R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters :

Cell_A : 5.5880

Cell_C : 13.5811

Refined cell parameters :

Cell_A : 5.5880(8)

Cell_C : 13.5811(17)

Cell_Volume: 367.27(10)

Number of single indexed lines : 27

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.003(7)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.467	1	0	1	19.457	0.0100	43.9	4.5563	4.5586
2	19.579	0	0	3	19.594	-0.0150	51.8	4.5305	4.5270
3	22.530	0	1	2	22.543	-0.0132	14.1	3.9433	3.9410
4	32.009	1	1	0	32.007	0.0017	45.4	2.7939	2.7940
5	32.174	1	0	4	32.179	-0.0052	22.6	2.7799	2.7794
6	37.750	0	2	1	37.732	0.0180	77.2	2.3811	2.3822
7	39.508	2	0	2	39.504	0.0033	100.0	2.2791	2.2793
8	39.788	0	0	6	39.791	-0.0033	43.0	2.2637	2.2635
9	46.028	0	2	4	46.023	0.0045	73.3	1.9703	1.9705
10	50.479	2	0	5	50.471	0.0073	23.1	1.8065	1.8068
11	51.712	1	2	2	51.716	-0.0043	3.5	1.7663	1.7662
12	51.956	1	1	6	51.949	0.0070	5.0	1.7586	1.7588
13	57.111	2	1	4	57.156	-0.0453	9.9	1.6115	1.6103
14	60.935	3	0	3	60.919	0.0154	5.8	1.5192	1.5195
15	61.194	0	2	7	61.181	0.0133	6.0	1.5134	1.5137
16	66.928	2	2	0	66.925	0.0024	28.9	1.3970	1.3970
17	67.327	2	0	8	67.323	0.0040	15.4	1.3896	1.3897
18	70.490	2	2	3	70.487	0.0035	12.3	1.3348	1.3349
19	71.818	3	0	6	71.800	0.0178	3.0	1.3134	1.3137
20	76.216	1	3	4	76.213	0.0032	2.9	1.2482	1.2482
21	79.468	4	0	1	79.467	0.0013	6.1	1.2051	1.2051
22	80.595	0	4	2	80.589	0.0053	11.1	1.1910	1.1911
23	80.761	2	2	6	80.775	-0.0137	17.1	1.1890	1.1888
24	81.142	0	2	10	81.146	-0.0044	8.8	1.1844	1.1843
25	85.038	4	0	4	85.049	-0.0116	8.6	1.1398	1.1397
26	85.786	0	0	12	85.784	0.0021	3.0	1.1317	1.1318
27	88.368	0	4	5	88.373	-0.0044	4.2	1.1052	1.1052

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.045 (peak 13) = 5.1 * average

Figure of Merit F(27) = 67.3 (0.009, 45)

Durbin-Watson serial correlation = 2.300 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 9.9882e-005

A.6. Pulverdaten zu Rh₃Pb₂S₂.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 37

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : -0.0087 (refineable)
 Symmetry : Trigonal_H R
 Spacegroup : R -3 m (No. 166)
 Initial cell parameters :
 Cell_A : 5.6961
 Cell_C : 13.7836
 Refined cell parameters :
Cell_A : 5.6961(7)
Cell_C : 13.7836(14)
Cell_Volume: 387.31(9)
 Number of single indexed lines : 37
 Number of unindexed lines : 0
 2Theta zeropoint : -0.009(6)
 Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	19.089	1	0	1	19.093	-0.0041	22.7	4.6455	4.6445
2	19.286	0	0	3	19.303	-0.0170	35.5	4.5985	4.5945
3	22.135	0	1	2	22.143	-0.0078	55.8	4.0127	4.0113
4	31.388	1	1	0	31.384	0.0039	83.8	2.8477	2.8481
5	31.658	1	0	4	31.647	0.0110	44.8	2.8240	2.8249
6	36.994	0	2	1	36.995	-0.0007	46.8	2.4280	2.4279
7	38.743	2	0	2	38.744	-0.0012	100.0	2.3223	2.3223
8	39.186	0	0	6	39.183	0.0033	24.7	2.2971	2.2973
9	45.175	0	2	4	45.171	0.0041	67.3	2.0055	2.0057
10	49.275	2	1	1	49.278	-0.0032	4.2	1.8478	1.8477
11	49.549	2	0	5	49.551	-0.0019	14.2	1.8382	1.8382
12	49.820	1	0	7	49.822	-0.0014	5.4	1.8288	1.8288
13	50.683	1	2	2	50.680	0.0023	14.4	1.7997	1.7998
14	51.042	1	1	6	51.036	0.0065	13.7	1.7879	1.7881
15	55.877	3	0	0	55.868	0.0084	14.0	1.6441	1.6443
16	56.031	2	1	4	56.035	-0.0038	17.9	1.6399	1.6398
17	56.526	0	1	8	56.532	-0.0057	5.9	1.6267	1.6266
18	59.691	3	0	3	59.677	0.0149	2.6	1.5478	1.5482
19	60.045	0	2	7	60.075	-0.0298	2.8	1.5395	1.5389
20	60.414	0	0	9	60.393	0.0210	2.5	1.5310	1.5315
21	65.511	2	2	0	65.493	0.0174	26.8	1.4237	1.4240
22	66.092	2	0	8	66.098	-0.0064	12.4	1.4126	1.4125
23	68.993	2	2	3	68.987	0.0061	5.3	1.3601	1.3602
24	69.332	2	1	7	69.356	-0.0237	2.0	1.3543	1.3539
25	70.069	3	1	2	70.059	0.0096	4.0	1.3418	1.3420
26	70.379	3	0	6	70.353	0.0260	4.7	1.3367	1.3371
27	70.939	1	0	10	70.937	0.0015	2.1	1.3275	1.3275
28	74.579	1	3	4	74.568	0.0111	5.6	1.2714	1.2716
29	75.007	1	2	8	74.997	0.0098	3.1	1.2653	1.2654
30	77.655	4	0	1	77.673	-0.0183	3.0	1.2286	1.2283
31	78.769	0	4	2	78.770	-0.0015	10.0	1.2140	1.2140
32	79.048	2	2	6	79.051	-0.0030	13.6	1.2104	1.2104
33	79.607	0	2	10	79.613	-0.0054	8.0	1.2033	1.2032

34	83.105	4	0	4	83.120	-0.0148	6.9	1.1613	1.1611
35	86.348	0	4	5	86.355	-0.0071	2.7	1.1258	1.1257
36	87.218	2	3	2	87.223	-0.0056	3.0	1.1168	1.1168
37	88.058	2	1	10	88.051	0.0065	2.7	1.1083	1.1084

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.030 (peak 19) = 3.4 * average

Figure of Merit F(30) = 88.7 (0.009, 36)

Durbin-Watson serial correlation = 2.258 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 8.9895e-005

A.7. Pulverdaten zu $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$.

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 37

2Theta window : 0.050

2Theta zeropoint : 0.0104 (refineable)

Symmetry : Trigonal_H R

Spacegroup : R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters :

Cell_A : 5.6396

Cell_C : 13.9549

Refined cell parameters :

Cell_A : 5.6366(6)

Cell_C : 13.9471(12)

Cell_Volume: 383.75(8)

Number of single indexed lines : 37

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.022(5)

Final 2Theta window : 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
---	----------	---	---	---	-----------	----------	------	--------	---------

1	19.061	0	0	3	19.075	-0.0140	38.2	4.6524	4.6490
2	19.236	1	0	1	19.249	-0.0127	28.9	4.6104	4.6074
3	22.209	0	1	2	22.212	-0.0024	56.5	3.9995	3.9990
4	31.504	1	0	4	31.506	-0.0024	43.2	2.8375	2.8373
5	31.723	1	1	0	31.724	-0.0008	78.9	2.8184	2.8183
6	37.363	0	2	1	37.374	-0.0112	53.1	2.4049	2.4042
7	38.702	0	0	6	38.705	-0.0036	27.9	2.3247	2.3245
8	39.071	2	0	2	39.069	0.0021	100.0	2.3036	2.3037
9	45.321	0	2	4	45.317	0.0036	73.1	1.9994	1.9995
10	49.382	1	0	7	49.363	0.0186	6.3	1.8440	1.8447
11	49.590	2	0	5	49.589	0.0018	16.0	1.8368	1.8368
12	49.804	2	1	1	49.813	-0.0090	6.8	1.8294	1.8291
13	50.882	1	1	6	50.879	0.0036	14.4	1.7931	1.7933
14	51.169	1	2	2	51.172	-0.0036	16.2	1.7838	1.7836
15	55.976	0	1	8	55.961	0.0147	6.2	1.6414	1.6418

16	56.388	2	1	4	56.374	0.0141	19.5	1.6304	1.6308
17	56.512	3	0	0	56.511	0.0011	18.2	1.6271	1.6271
18	59.600	0	0	9	59.613	-0.0125	2.7	1.5500	1.5497
19	59.874	0	2	7	59.877	-0.0036	4.5	1.5435	1.5435
20	60.221	3	0	3	60.207	0.0147	4.5	1.5355	1.5358
21	65.774	2	0	8	65.774	0.0003	16.8	1.4186	1.4186
22	66.280	2	2	0	66.274	0.0064	29.7	1.4090	1.4092
23	69.683	2	2	3	69.668	0.0148	8.5	1.3483	1.3486
24	70.118	1	0	10	70.115	0.0022	3.6	1.3410	1.3410
25	70.615	3	0	6	70.601	0.0141	6.1	1.3328	1.3330
26	70.855	3	1	2	70.843	0.0124	6.3	1.3289	1.3291
27	74.892	1	2	8	74.874	0.0175	5.0	1.2669	1.2672
28	75.229	1	3	4	75.229	0.0002	6.3	1.2621	1.2621
29	78.639	4	0	1	78.635	0.0043	4.6	1.2157	1.2157
30	79.006	0	2	10	79.005	0.0008	9.4	1.2109	1.2109
31	79.468	2	2	6	79.470	-0.0026	17.2	1.2051	1.2050
32	79.691	0	4	2	79.703	-0.0113	11.2	1.2022	1.2021
33	83.005	0	0	12	83.022	-0.0168	2.9	1.1625	1.1623
34	83.927	4	0	4	83.941	-0.0146	9.6	1.1520	1.1519
35	87.086	0	4	5	87.097	-0.0112	4.6	1.1182	1.1180
36	87.633	2	1	10	87.632	0.0003	3.3	1.1126	1.1126
37	88.304	2	3	2	88.318	-0.0145	3.8	1.1059	1.1057

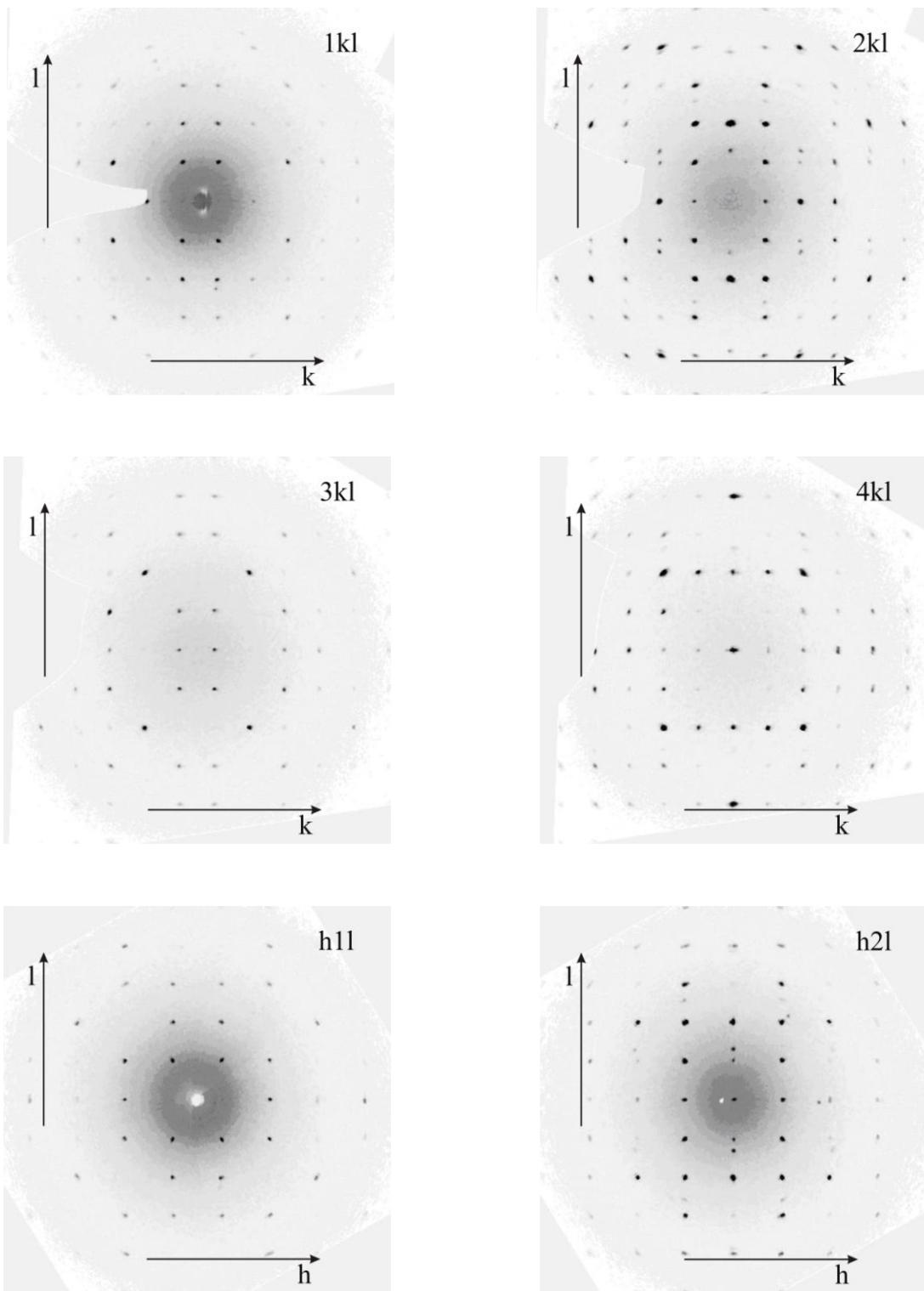
Average delta(2Theta) = 0.008

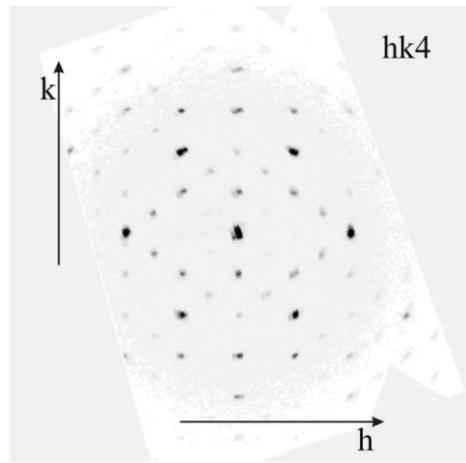
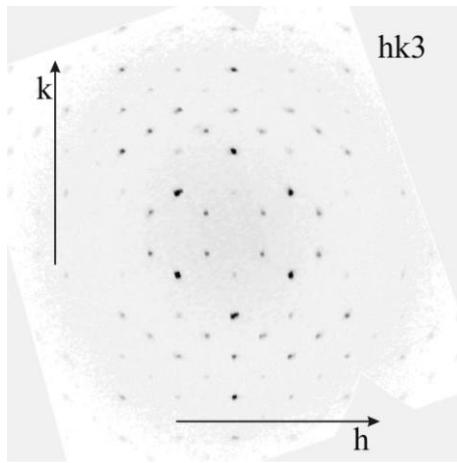
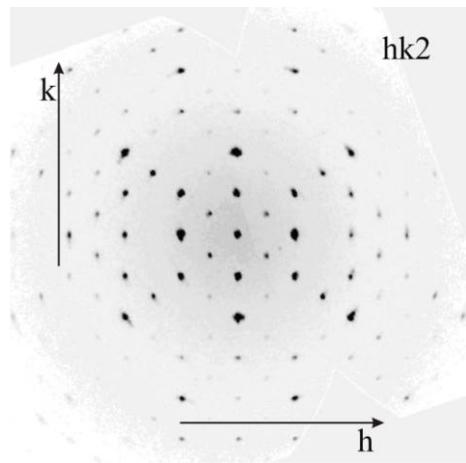
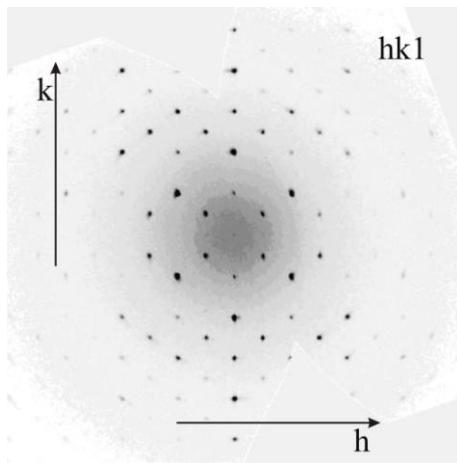
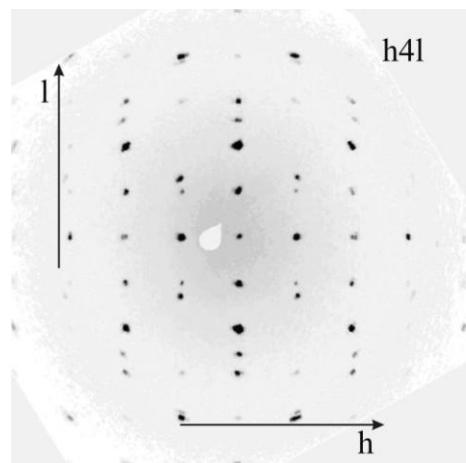
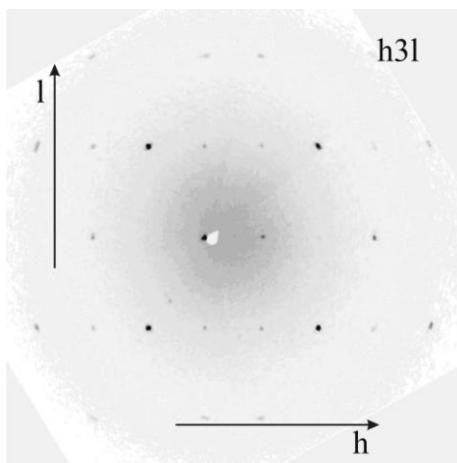
Maximum delta(2Theta) = 0.019 (peak 10) = 2.3 * average

Figure of Merit F(30) = 106.1 (0.007, 38)

Durbin-Watson serial correlation = 0.983

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 7.7799e-005

A.8. Schichten im reziproken Raum von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$ 



Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematischer Aufbau des Stoe StadiP Transmissionsdiffraktometer	7
2.2. Schematischer Aufbau eines Imaging Plate Diffraction Systems (IPDS).....	9
3.1. Die Besetzung der Hälfte der Bi_4S_2 – Lücken mit Pd-Atomen in den (001), (100) und (010) – Flächen und in der parallele Ebenen.....	17
3.2. <i>Bärnighausen</i> -Stammbaum $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	18
3.3. DTA-Messung von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	19
3.4. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	20
3.5. Die Pulverdiffraktogramme von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	21
3.6. Die Darstellung der Elementarzelle des $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ im Typ-Antitypbeziehung des $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ - und $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$ -Struktur	24
3.7. Besetzung der A_4X_2 – Lücken (S_2Cl_4 , S_2Bi_4 , Sn_2K_4) durch Hg-, Pd- und O-Atome	25
3.8. Koordinationssphären der Pd-, Bi - Atomen in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	26
3.9. Ordnungsschema für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	27
3.10. Pulverdiffraktogramme $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	29
3.11. Ausschnitte aus Pulverdiffraktogrammen von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$, $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{0.6}\text{Se}_{1.4}$	30
3.12. Gitterparameter a der kubischen Phasen $0 < x < 0.4$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x der Mischkristalle $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$	31
3.13. Volumina der Mischkristalle $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ ($0 < x < 2$) gegen die x(Se)	31
3.14. Schmelzpunkte der Mischkristalle $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_{2-x}\text{Se}_x$ gegen der Zusammensetzung x.....	33
3.15. DTA-Messung von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	34
3.16. Vergleich Pulverdiffraktogramm $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	35
3.17. Ordnungsschema für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	39
3.18. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$ senkrecht zu (010)	39
3.19. Zick-Zack-Ketten entlang der Achse –a.....	40
3.20. Koordinationssphären von Pd-Atome	42
4.1. DTA-Messung von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	44
4.2. DTA-Messung von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	45
4.3. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	46

4.4. Pulverdiffraktogramm von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	47
4.5. Elementarzelle von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und Ausschnitt der verzerrten „Pb-Würfel“	51
4.6. Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ entlang (100)	53
4.7. Zick-Zack-Ketten entlang der orthorhombischen Achse –a	53
4.8. Ordnungsschema für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	54
4.9. Koordinationssphären von Atomen in $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	56
4.10. Schichten im reziproken Raum von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	58
5.1. Ableitung der Shandit –Struktur vom Antiperowskit Ni_3MgC (Z = 8, Überstruktur) und Typ-Antityp Beziehung zwischen Perowskit CaSnO_3 und Antiperowskit Ni_3MgC	63
5.2. Die Besetzung der Hälfte der A_4X_2 – Lücken mit M-Atomen in den (001), (100) und (010) – Flächen und in parallelen Ebenen	63
5.3. <i>Bärnighausen</i> -Stammbaum $\text{Ni}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	64
5.4. Ausschnitte aus DTA - Messungen von $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$ und $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$	66
5.5. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	68
5.6. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$	68
5.7. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	69
5.8. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$	69
5.9. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	70
5.10. 4 Elementarzelle von $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ und Ausschnitt der trigonal verzerrten pseudo-kubischen Struktur	74
5.11. Ordnungsschema für $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	75
5.12. Kristallstruktur von $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$. Kagomé – Netze von Rhodium parallel zueinander und liegen in der ab-Ebene	76
5.13. Koordinationssphären des Atome in $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	79
5.14. Vergleich Pulverdiffraktogramm von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	83
5.15. DTA - Messungen von $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	82
5.16. Die Ni - Shandit - Struktur im Vergleich zur verwandten Struktur des $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{O}_3$	85
5.17. Pulverdiffraktogramme ausgewählter Zusammensetzungen $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$	89

5.18. Die Zellkonstanten des Mischkristallreihe $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}$ in Abhangigkeit des Zusammensetzungsparame... ter x	91
5.19. Ausschnitte der DSC – Kurven des Systems $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}$	93
5.20. DTA - Messungen von $\text{Co}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	94
A.8. Schichten im reziproken Raum von $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	xi

Tabellenverzeichnis

2.1. Übersicht der verwendeten Chemikalien	5
3.1. Gitterparameter der Parkerit $\text{Ni}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$ ermittelt aus Röntgenpulverdaten.....	15
3.2. Einkristallographische Daten für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	23
3.3. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	22
3.4. Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	22
3.5. Atomabstände (Å) und Koordinationen in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	25
3.6. Zellparameter der Mischkristalle $\text{Pd}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_x$ aus Pulver.....	30
3.7. Charakteristische Daten der DTA von $\text{Pd}_3\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_x$	32
3.8. Einkristallographische Daten für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	37
3.9. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	36
3.10. Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	38
3.11. Atomabstände (Å) und Koordinationen in $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	41
4.1. Einkristallographische Daten für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	49
4.2. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	50
4.3. Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	50
4.4. Winkel in $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	51
4.5. Atomabstände (Å) und Koordinationen in $\text{Pt}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	52
5.1. Übersicht zu bekannten Verbindungen mit Shandit-Struktur aus der Literatur.....	61
5.2. Einkristallographische Daten für $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	73
5.3. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	71
5.4. Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	71
5.5.a. Atomabstände (Å) und Koordinationen in $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Ti}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$, $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{Se}_2$	72
5.5.b. Winkel $^{\circ}$ in Rh – Shandite	77
5.6. Atomare Eigenschaften ausgewählter Elemente	80
5.7. Einkristallographische Daten für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	87

5.8. Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	86
5.9. Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	86
5.10. Atomabstände (Å) und Koordinationen in $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{S}_2$ und $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	88
5.11. Zellparameter der Mischkristalle $\text{Co}_3\text{Sn}_{2-x}\text{In}_x\text{S}_2$ aus Pulver	90
5.12. Die Auswertungen des DSC-Diagrammes	92
A.1. Pulverdaten zu $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{S}_2$	i
A.2. Pulverdaten zu $\text{Pd}_3\text{Bi}_2\text{Se}_2$	ii
A.3. Pulverdaten zu $\text{Ni}_3\text{In}_2\text{Se}_2$	iv
A.4. Pulverdaten zu $\text{Rh}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$	v
A.5. Pulverdaten zu $\text{Rh}_3\text{In}_2\text{S}_2$	vi
A.6. Pulverdaten zu $\text{Rh}_3\text{Pb}_2\text{S}_2$	vii
A.7. Pulverdaten zu $\text{Rh}_3\text{Tl}_2\text{S}_2$	ix