

Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen

Strukturchemische Untersuchungen
an Hexachalkogenohypodiphosphaten
und verwandten Verbindungen

STEFAN SEIDLMAYER
DISSERTATION
2009

Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen



Dissertation

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

vorgelegt von

Stefan Seidlmayer

aus Furth im Wald

Juni 2009

Die experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von Mai 2005 bis Dezember 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: Juni 2009

Tag der mündlichen Prüfung: 2.10.2009

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. W. Kunz

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

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. N. Korber

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. B. Dick

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, Juni 2009

Stefan Seidlmayer

*„Wenn auch nur für einen Splitter Zeit
so offenbar' ich Dir jetzt meine Ewigkeit
Eiskristallen gleich, hart, zerbrechlich, leicht
im Anblick der Glut, formlos, salzig
- naß...*

*Die Zeit bleibt und war mein Feind
besonders die Vergeßlichkeit
mahnt meinen Untergang
war er doch Vergangenheit*

*Vergangenheit die täglich altert
die Zukunft schwach
wird sie entrinnen?“*

Goethes Erben, "Erkaufte Träume"

Vorwort

Diese Arbeit wäre ohne die kreative Mitwirkung sowie materielle und fachliche Unterstützung vieler großartiger Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen Allen gilt an dieser Stelle mein Dank.

Prof. Arno Pfitzner, der es ermöglichte, dieses interessante Forschungsthema untersuchen zu können.

Den Studenten Stephan Eckl und Gregor Raab, die im Rahmen ihrer Zulassungsarbeiten und als studentische Hilfskräfte großartige experimentelle Vorarbeiten geleistet und damit zum Umfang dieser Arbeit viel beigetragen haben.

Diana Hoppe, die stets ein offenes Ohr für meine Fragen hatte und mit ihrem guten Auge bei Formatierungs- und Formfehlern half.

Martina Andratschke, die das Pulverdiffraktometer hervorragend betreute und ebenfalls Korrektur las.

Sabine Stempfhuber und Manfred Zabel, die mir die Benutzung ihres Diffraktometers anvertrauten und mir viele Wochen Messzeit für meine Kristalle gewährten.

Ulrike Schießl und Manuele Avola, die für eine schnelle Bearbeitung der DTA-Proben und viele gute DTA-Messungen sorgten.

Franz Rau, unserem "goldenen Händchen", der bei praktischen und präparativen Problemen immer eine sichere und hilfsbereite Anlaufstelle war. Ebenso bei allen Fragen rund um "seine" Weissenbergkameras.

Dr. Richard Weihrich für viele aufschluss- und lehrreiche Diskussionen zu Perowskiten, allgemeiner Chemie, Politik und vielen anderen Themen.

Meinen Studienfreunden, Arbeitskollegen und ehemaligen Arbeitskollegen, Dr. Thomas Bernert, Dr. Michael Bräu, Dr. Michael Leitl und Alois Lecker für viele unvergessliche Momente bei diversen Freizeitaktivitäten und LANs, die zu einer angenehmen, lockeren und kollegialen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Allen technischen Angestellten, Doktoranden, Diplomanden und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls Pfitzner, die während unzähliger Kaffeepausen, Grillabende, Pokerrunden, Ausflügen, Tagungen und nicht zuletzt den stetig besseren Platzierungen beim Fußballcup der Chemiefakultät für eine gute Arbeitsatmosphäre sorgten:

Irina Anusca, Sven Bauernfeind, Anatoli Esch, Dominik Frank, Daniela Garcia, Heike Hack, Katharina Kaschura, Freya von Krziwanek, Kurt Lange, Iris Luber, Patrick Pohla, Anton Pointner, Thomas Rödl, Florian Truksa, Matthias Übler, Marta Walczak und Karolina Warzycha.

Allen Mitgliedern des JungChemikerForums Regensburg für kreatives Zusammenwirken bei gemeinsamen Projekten sowie den legendären Experimentalvorführungen.

Nicht zuletzt meiner ganzen Familie und insbesondere meiner lieben Bettina.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Allgemeiner Teil - Überblick der Arbeit	1
1.2 Historisches, Literatur- und Verbindungsübersicht	2
2. Experimentelles	7
2.1 Darstellung der Verbindungen	7
2.2 Präparation der Einkristalle	9
2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie	9
2.4 Einkristallstrukturanalyse	10
2.5 Thermische Analysen	11
2.6 UV-Vis Messungen	11
3. Neue Hexathiohypodiphosphate	13
3.1 $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$	
3.1.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	13
3.1.2 Einkristallstrukturanalyse	14
3.2 $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$	17
3.2.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	17
3.2.2 Einkristallstrukturanalyse	17
3.3 TlCeP_2S_6 und TlLaP_2S_6	21
3.3.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	21
3.3.2 Einkristallstrukturanalyse	21
3.4 TlBiP_2S_6, TlInP_2S_6 und TlSbP_2S_6	25
3.4.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	25
3.4.2 Einkristallstrukturanalyse	27
3.5 $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	31
3.5.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	31
3.5.2 Einkristallstrukturanalyse	32
3.6 $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	37
3.6.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	37
3.6.2 Einkristallstrukturanalyse	37
3.7 CuScP_2S_6	43

4. Neue Hexaselenohypodiphosphate	47
4.1 $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	47
4.1.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	47
4.1.2 Einkristallstrukturanalyse	48
4.2 $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	52
4.2.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	52
4.2.2 Einkristallstrukturanalyse	53
4.3 $\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$ und $\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$	56
4.3.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	56
4.3.2 Einkristallstrukturanalyse	58
4.4 $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$	60
4.4.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	60
4.4.2 Einkristallstrukturanalyse	61
4.5 $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ und TlMP_2Se_6 ($M = \text{Dy, Er, Sm, Tb, Y}$)	65
4.5.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	65
4.5.2 Einkristallstrukturanalyse	67
4.6 $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$	70
4.6.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	70
4.6.2 Einkristallstrukturanalyse	71
4.7 $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$ und $\alpha\text{-CuBiP}_2\text{Se}_6$	74
4.7.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	74
4.7.2 Einkristallstrukturanalyse	76
4.8 $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$	82
4.8.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften	82
4.8.2 Einkristallstrukturanalyse	83
4.9 $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$	89
4.10 $\text{CuScP}_2\text{Se}_6$	91
 5. Neue Hexachalkogenohypoditetrele - $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$	 93
5.1.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$	93
5.1.2 Darstellung und physikalische Eigenschaften von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$	95
5.2 Einkristallstrukturanalyse	97

6. Nebenprodukte	101
6.1 TiMP_2S_7 ($M = \text{Ce, Nd, Pr}$)	101
6.2 TiScP_2S_7	105
6.3 AgCu_2PS_4	107
6.4 HfSe_2	112
7. Zusammenfassung	115
8. Literaturanhang	121
8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele	121
8.2 Literaturverzeichnis	148
A. Anhang	179
A.1 Übersicht der Publikationen und Posterbeiträge	179
A.2 Definitionen	180
A.3 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 3	181
A.4 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 4	213
A.5 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 5	266
A.6 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 6	272

1. Einleitung

1.1 Allgemeiner Teil

Die kristallographische Charakterisierung von Feststoffen und das Verständnis grundlegender Strukturverwandtschafts- sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen liegen heutzutage im Schnittbereich zwischen Chemie, Physik und Materialforschung. Eine Optimierung der Materialeigenschaften spielt wirtschaftlich eine große Rolle in der Produktentwicklung oder Kostenreduktion und geht meist mit einem fundamentalen Strukturverständnis auf atomarer Ebene einher. Daneben verbreitert die Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen die Basis für eine Weiterentwicklung und Anpassung von Werkstoffen und Materialien an die Anforderungen der Wirtschaft. Dabei sind gerade die in der Grundlagenforschung gewonnenen strukturellen Erkenntnisse und Strukturverwandtschaftsbeziehungen oft von zentraler Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit, deren Schwerpunkt die Synthese und Charakterisierung neuer Materialien auf Basis von Hexachalkogenohypodiphosphaten ist, gliedert sich in einen historischen Teil (Kapitel 1.2), in dem der Gang der wissenschaftlichen Entwicklung dieses Bereiches der Chemie skizziert wird und eine kurze Übersicht über die thematisch zugehörige Literatur und Verbindungen. Eine vollständige tabellarische Übersicht der Literatur ist in Kapitel 8 dieser Arbeit angehängt. Der Einleitung schließt sich in Kapitel 2 die Beschreibung der allgemeinen experimentellen Arbeiten an. Der Hauptteil der Arbeit ist in drei große Bereiche aufgeteilt. In Kapitel 3 werden die gefundenen Thiohypodiphosphate näher erläutert, in Kapitel 4 die Selenohypodiphosphate und in Kapitel 5 werden die strukturell verwandten Hexachalkogenohypoditetrele beschrieben. Dem schließt sich ein kurzes Kapitel mit weiteren, im Rahmen der Arbeit charakterisierten Verbindungen an, die ohne Bezug zu Hexachalkogenohypodiphosphaten und deren Varianten und Derivaten sind. Zum Schluss wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse und Klassifizierung der beschriebenen Verbindungen gegeben.

Insgesamt sind im Rahmen dieser Arbeit 37 Verbindungen anhand von Einkristallen untersucht worden. Zwei weitere konnten pulverdiffraktometrisch charakterisiert werden. Davon sind 24 Verbindungen aus der Klasse der Hexachalkogenohypodiphosphate, zehn schwefel- und 15 selenhaltige, zwei Verbindungen sind aus der Familie der strukturell verwandten Hexachalkogenohypoditetrele. Als Nebenprodukte fielen weitere sechs Verbindungen an, vier Verbindungen des Typs TMP_2S_7 , sowie das binäre HfSe_2 , das zwar seit 1958 bekannt ist [1], aber bislang nicht am Einkristall charakterisiert worden ist. Als Letztes sei hier noch die 1991 von Blachnik postulierte Verbindung AgCu_2PS_4 [2] genannt, deren Struktur nun aufgeklärt wurde.

1.2 Historisches, Literatur- und Verbindungsübersicht

Hexachalkogenohypodiphosphate und die strukturell verwandten Verbindungen der Klasse der Hexachalkogenohypoditetrele leiten sich alle formal von Salzen der Hypodiphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ab. Man erhält komplexe, oftmals salzartige Verbindungen durch Substitution der Wasserstoffatome mit einer Vielzahl von Kationen mit in der Summe gleicher Wertigkeit. Diese wurden meistens durch nasschemische Fällung aus wässrigen Hypodiphosphorsäurelösungen dargestellt.

Im Jahre 1877 untersuchte Theodor Salzer, Sohn eines Apothekers aus Worms, selbst Apothekarius und Chemiker, die sog. "Pelletier'sche Säure" und legte damit den Grundstein für die wissenschaftliche Untersuchung der von der Unterphosphorsäure abgeleiteten und mittlerweile sehr umfangreichen Verbindungsklasse. Die "Pelletier'sche Säure" wurde bereits 1796 von ihrem Namensgeber Pelletier (*Chemische Annalen*, 1796, Bd. 2, S. 447) durch langsame Verbrennung bzw. Oxidation von in Wasser eingetauchten Stangen weißen Phosphors an Luft dargestellt. Wie in *Gmelins Handbuch der Theoretischen Chemie*, 1827, 1. Aufl., Bd. 1, S. 276 nachzulesen ist, war zur damaligen Zeit nicht geklärt, ob diese "Pelletier'sche Säure" eine Mischung aus phosphoriger Säure und Phosphorsäure, oder aber eine eigene Verbindung mit einer Oxidationsstufe zwischen Phosphorsäure und phosphoriger Säure darstellt. Erst Salzer erkannte in seiner ersten Veröffentlichung "Ueber die Unterphosphorsäure" [3], dass es sich bei der "Pelletier'schen Säure" nicht nur um eine Mischung aus Phosphorsäure und phosphoriger Säure, sondern darüber hinaus noch um eine weitere Sauerstoffsäure des Phosphors, die Unterphosphorsäure (Hypodiphosphorsäure, bzw. Diphosphor(IV)-säure) handelte. Noch teilweise im alchemisch geprägten Denken seiner Zeit schreibt er der Unterphosphorsäure die Formel " $\text{PO}_4 \cdot 2\text{HO}$ " zu, gleichzeitig aber auch schon die richtige Formel H_2PO_3 - nur ein Beispiel für die noch widersprüchliche und uneinheitliche Formelsprache der Frühzeit der modernen Chemie. Salzer gelang es auch, die Salze $\text{H}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (im Originaltext als $\text{HNaPO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{PO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (PbPO_3) zu isolieren und sogar kristallographisch zu charakterisieren, natürlich nach dem damaligen Stand der Technik, also mittels Bestimmung der Flächen- und Kantenverhältnisse ausgewählter Kristalle. Anhand von Röntgenbeugungsdaten am Einkristall wurde $\text{H}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erst 1971 von Collin [4] aufgeklärt. Salzer zeigte auch durch genaue Analyse des chemischen Reaktionsverhaltens, dass sich diese neue Säure in eindeutiger Weise von phosphoriger Säure als auch von Phosphorsäure unterschied und darüber hinaus dazu neigte, zu diesen Säuren zu disproportionieren. In dem 1882 veröffentlichten Artikel "Ueber Unterphosphorsäure - dritte Abhandlung" [5] postuliert Salzer als Erster die richtige Valenzstrichformel und postuliert die Bildung der Unterphosphorsäure formal als Kondensationsprodukt der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure unter Abspaltung von Wasser (siehe Abb. 1). Auch korrigierte er damit seine zunächst angenommene Formel H_2PO_3 und folgerte aufgrund der Vierprotonigkeit der Säure auf die verdoppelte Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

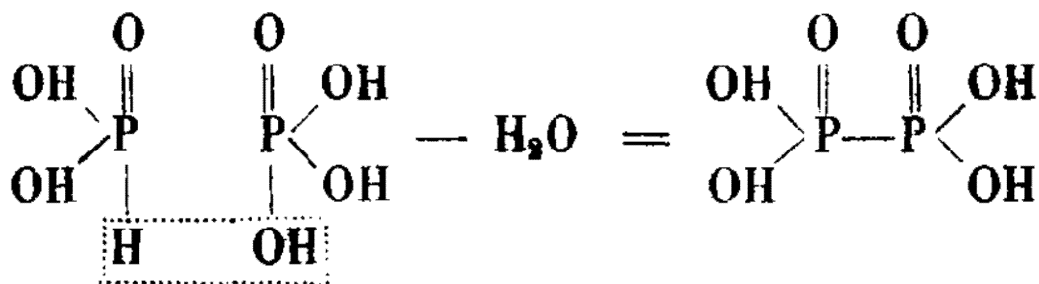


Abb. 1: Originalabbildung der ersten Valenzstrichformel von $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ von Salzer [5]

Allerdings schloss Salzer selbst eine Formel mit einer P-O-P-Brücke nicht aus und favorisierte diese sogar in seiner letzten Veröffentlichung [6]. In den Jahren nach Salzer und vor allem getragen durch die Befunde von Rosenheim [7], der eine Strukturformel H_2PO_3 mit einem vierwertigen Phosphoratom für richtig hielt, entwickelte sich eine ausgiebige Diskussion, deren Gegenstand war, ob die Hypodiphosphorsäure nun eine zentrale P_2 -Hantel aufweist und damit zwei äquivalente, vierwertige Phosphoratom, oder doch eine P-O-P-Brücke und damit zwei nicht-äquivalente Phosphoratom (P^{III} und P^{V}) und ob die richtige Formel nun H_2PO_3 oder $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ laute [7-18]. Obwohl schon Salzer und später auch van Name, Treadwell und Nylén die richtige Formel mit einer P-P-Bindung und der Summenformel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ folgerten, konnte mit den damaligen Methoden eine eindeutige Festlegung nicht zweifelsfrei erbracht werden. Eine Ursache war darin begründet, dass die Synthese der von Sängner 1886 beschriebenen Unterphosphorsäurealkylester [19] und die darauf basierte Bestimmung des Molekulargewichtes stark fehlerbehaftet war, wie Baudler und Remy erst 1953-1955 [20, 21] zeigen konnten. Obwohl sich in den ersten Jahren nach dem zweiten Weltkrieg durch vielfältige Befunde mittels Röntgenbeugung, Bestimmung der Säurekonstanten und RAMAN-Spektroskopie [18, 22-24] die Hinweise auf die Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ verdichteten und eigentlich nicht mehr in Zweifel gezogen wurden, konnte die Diskussion erst 1964 endgültig durch die Einkristallstrukturanalyse von $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_6$ [25] beigelegt werden. Ein interessanter historischer Nebenaspekt ist die Patentierung eines Verfahrens zur Abtrennung des ThP_2O_6 [26, 26] aus den Jahren 1910 bzw. 1913.

Eine Übersicht aller bis heute gefundener Oxohypodiphosphate und der jeweils zugehörigen Literaturstellen ist im Kapitel 8 in Tab. 26 gegeben. Es ist auffällig, dass nur eine handvoll dieser Verbindungen auch strukturell charakterisiert wurde. Die strukturellen Daten, Gitterkonstanten und Raumgruppen sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

In den letzten Jahrzehnten ist die wissenschaftliche Untersuchung der Oxohypodiphosphate jedoch stark zurückgegangen - nicht zuletzt aufgrund der Entdeckung der eng verwandten Thio- und Selenohypodiphosphate. Diese erhält man durch die formale Substitution der Sauerstoffatome durch Schwefel- respektive Selenatome. Die Darstellung kann hier im Unterschied zu den Oxohypodiphosphaten meist durch die wenig aufwendige direkte Umsetzung stöchiometrischer Gemenge der Elemente erfolgen.

Obwohl die ersten Thiohypodiphosphate schon 1894 von Friedél [27] und 1896 von Ferrand [28] dargestellt wurden, gerieten diese Arbeiten wieder in Vergessenheit. Die Wiederentdeckung dieser Substitutionsmöglichkeiten durch Hahn et al. 1965 [29] weckte neues Interesse an den Hexachalkogenohypodiphosphaten und es entwickelte sich förmlich eine "wissenschaftliche Explosion" auf diesem Forschungsgebiet mit einer in die Hunderte gehenden Anzahl an Publikationen zu diesem Thema. Motivation für viele dieser wissenschaftlichen Arbeiten sind die teils auch aus wirtschaftlich-technischer Sicht interessanten Eigenschaften einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse und ihre verhältnismäßig einfachen Darstellungsweisen.

Die Thio- und Selenohypodiphosphate stellen in der Regel halbleitende Verbindungen mit teils dreidimensionalen Strukturen, teils aber auch mit einem typisch zweidimensionalen Aufbau in Schichtstrukturen dar. So sind die auf den CdCl_2 - bzw. CdI_2 -Typ zurückgehenden Vertreter, allen voran $M_2P_2S_6$ mit $M = \text{Cd, Fe, Mn, Ni, Zn}$ im weiten Feld der Interkalationschemie eingehend untersucht worden und es gelang die Insertion einer Fülle von Molekülen in die van-der-Waals-Lücken dieser Strukturen. Die Interkalation gelingt beispielsweise mit Alkylaminen [30, 31], Alkalimetall-Wasser-Komplexen bzw. Seltenerd-kationen [32-34]. Eine Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften ist durch Interkalation von Metallocenen [35, 36] oder Pyridinen [37-39] möglich. Nicht-linear-optisch (NLO) aktive Verbindungen werden durch Interkalation mit Ruthenium-Bipyridin-Komplexen [40], Methylviologen [41] oder Diaminomethylstilbazolium-Komplexen (DAMS) [42, 43] erhalten. Durch die Insertion von Polyethern, Polypropylen oder Polyethylenglykol (PEG) [44-46] sowie Tetrathiofulvalen (TTF) [47, 48], erhält man leitfähige Substrate, die als leitfähige Polymere in Batterien eingesetzt werden können. Besonderes Interesse erregte aber die reversible Interkalation von Lithium, vor allem in $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [49-53] aufgrund der potentiellen Verwendbarkeit als Lithium-Ionen-Batterien. Für diese Anwendung sind weltweit mehrere Patente angemeldet [54-61]. Interesse weckte ebenfalls $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ als ein mögliches katalytisch wirkendes Substrat zur Entfernung von sulfidischen Gewässerverunreinigungen in Industrieabwässern [62, 63]. In jüngster Zeit wurde die Lithium-Interkalation auch an $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Phasen demonstriert [64]. Neben der Anwendung der Chalkogenohypodiphosphate in der Energiespeichertechnik steht die Nutzung der ferroelektrischen Eigenschaften und des SHG-Effektes an Verbindungen des Systems $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ im Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses [65-70]. Die Anwendung von $\text{Pb}_x\text{Sn}_y\text{P}_2\text{Se}_6$ -Mischkristallen als magnetfeldunabhängiges Tieftemperaturpräzisionsthermometer (bis zu 20 Tesla) stellte hier nur einen Nebenaspekt der Forschung dar [71-73]. Eine vollständige Übersicht aller bekannten Phasen und ihrer strukturellen Daten, Gitterkonstanten und Raumgruppen ist in Kapitel 8 in den Tabellen 27 und 28 gegeben.

Die Substitution auf Seite der Anionen lässt sich von Sauerstoff über Schwefel bis Selen durchführen. Wie aus den Tabellen in Kapitel 8 zu entnehmen ist, sind für $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ -Ionen mit $\text{Q} = \text{O, S, Se}$ eine enorme Anzahl an Verbindungen beschrieben worden. Auch das höhere Homologe im Periodensystem, Tellur, könnte daher als eine weitere Möglichkeit analog gebaute $[\text{P}_2\text{Te}_6]^{4-}$ -Anionen erwarten lassen. Diese sind jedoch bislang nicht bekannt. Die Ursa-

che liegt wohl in der geringen Orbitalüberlappung und der daraus resultierenden geringen Stabilität von P-Te-Bindungen begründet. In der Tat wurden P-Te-Bindungen bislang nur in einer einzigen Verbindung, BaP_4Te_2 [74], gefunden.

Die Variation der Chalkogen-Anionen Q erschöpft noch nicht alle Möglichkeiten der $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ -Gruppe. So lässt sich die Hypodiphosphat-Familie durch isoelektronische Substitution der P₂-Hantel in analog gebaute Verbindungen mit über Einfachbindungen verknüpften homoatomaren Hanteln aus Elementen der 4. Hauptgruppe überführen. Diese Hexachalkogenohypoditetrele haben die generalisierte Formel $[\text{T}_2\text{Q}_6]^{6-}$ und sind seit den späten 70er Jahren, beginnend mit den Pionierarbeiten von Dittmar und Eisenmann [75-78], in beachtlicher Zahl mit $T = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ und $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ als komplexe Zintl-Anionen beschrieben worden. Entgegen der chemischen Intuition erweisen sich homoatomare Hanteln der Tetrele im Unterschied zu den Gruppenhomologen des Phosphors als erstaunlich stabil und lassen sich leicht mit einer großen Anzahl von Kationen in Hexachalkogenohypoditetrele überführen. Diese Beobachtung lässt sich anhand der Bindungsenergien homoatomarer Einfachbindungen der homologen Elemente erklären, wie Tab. 1 zeigt.

Die Stärke der *E-E*-Einfachbindungen der 5. Hauptgruppe durchläuft ein Maximum bei Phosphor. In der Literatur sind demgemäß zahllose Hypodiphosphatverbindungen beschrieben. Vergleicht man die Stärken der *E-E*-Einfachbindungen der 4. und 5. Hauptgruppe miteinander, so würde man eigentlich eine große Anzahl an $[\text{C}_2\text{Q}_6]$ -Verbindungen erwarten.

Tab. 1: Übersicht der Bindungsenergien von *E-E*-Einfachbindungen der 4. und 5. Hauptgruppe aus [79-81].

Bindung	Energie kJ/mol	Bindung	Energie kJ/mol
N-N	159	C-C	345
P-P	205	Si-Si	222
As-As	146	Ge-Ge	188
Sb-Sb	128	Sn-Sn	146
Bi-Bi	-	Pb-Pb	~100

Die Stärke der C-C-Einfachbindung und die damit einhergehende Tendenz zur Ausbildung kovalenter Netzwerke - Triebkraft der organischen Chemie - ist jedoch der Grund, warum nur wenige $[\text{C}_2\text{Q}_6]$ -Verbindungen gefunden wurden. Neben der Stärke der zentralen Hantelbindung ist ein weiterer Stabilitätsfaktor die relative Stärke der Chalkogen-Hantelatombindungen im Vergleich mit der Bindungsstärke der Hantelatome. Beispielsweise ist die Stärke von P-S-Bindungen (ca. 200 kJ/mol) in derselben Größenordnung bzw. nur geringfügig kleiner als die einer P-P-Bindung (205 kJ/mol). Vergleichbares gilt auch für die Tetrele mit Ausnahme von Kohlenstoff. Die C-C-Bindungsenergie (345 kJ/mol) ist bedeutend größer als die C-S-Bindungsenergie (289 kJ/mol). Dies führt zu der beobachteten niedrigen Tendenz $[\text{C}_2\text{Q}_6]^{6-}$ -Komplexe zu bilden. Die in der Literatur beschriebenen Beispiele für $[\text{C}_2\text{Q}_6]$ -Verbindungen sind allesamt metallorganische Clusterverbindungen (siehe Kap. 8 Tab. 29).

Auffallend ist die Stärke der Si-Si- bzw. Ge-Ge-Einfachbindungen in Relation zu P-P, welche eine große Anzahl an vergleichbaren $[\text{T}_2\text{Q}_6]$ -Verbindungen erwarten lässt. Jedoch wird diese Erwartung nicht erfüllt. Es sind insgesamt nur wenige Verbindungen dieser Art bekannt, davon 17 mit Silicium, 23 mit Germanium und nur drei Verbindungen mit Zinn. Wie die vorlie-

gende Arbeit zeigt, ist ein Grund für die geringe Anzahl an Hypodisilikaten die ausgesprochen niedrige Reaktivität von elementarem Silicium. Es müssen wohl alternative Synthesewege gefunden werden, um zu mehr Hypodisilikaten zu gelangen.

Eine Übersicht der beschriebenen Hypoditetrelphasen, sowie deren strukturelle Parameter, ist Kapitel 8, Tabelle 29 zu entnehmen.

Eine breite Kenntnis struktureller Zusammenhänge und gegebenenfalls die daraus gewonnenen Modelle zur Strukturvorhersage bilden daher eine wichtige Säule der Forschung, um neue Materialien mit bedarfsgerechten Eigenschaften zu entdecken bzw. zu "designen". Oft sind es gerade kleine Erkenntnisse der Grundlagenforschung, die zu einem besseren Struktureigenschaftsverständnis und damit zu einer industriell relevanten Produktoptimierung führen. An zwei Beispielen der jüngsten Gegenwart lässt sich dies gut verdeutlichen. So wurde z. B. die Struktur des Halbhydrats ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), einer der wichtigsten Komponenten der Baustoffchemie, erst 2009 richtig bestimmt [82]. Eine ähnliche Entwicklung ist in der optischen Speichermedien-Industrie zu beobachten. Viele wichtige strukturelle Kenntnisse des eingesetzten Materials GST (Indium-dotiertes $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) und vor allem der Veränderungen während des Speicher- bzw. Lesevorganges sind noch nicht vollständig geklärt. Nach neueren Erkenntnissen scheint gerade die Bildung von homoatomaren Ge-Ge-Hanteln [83-85] und der Übergang in eine noch nicht näher strukturell bekannte hexagonale Phase [86, 87] eine Rolle zu spielen. Auch die Suche nach noch besseren Materialien durch Erweiterung der Strukturfamilie und Darstellung strukturell verwandter substituierter Derivate steht hier erst am Anfang [88].

Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war es, neue Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele darzustellen, strukturell zu charakterisieren und in die Verbindungs- und Strukturfamilie einzuordnen. Die in Kapitel 5 beschriebenen Verbindungen $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ und $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ könnten hier vielleicht im Bereich der Speichermedien neue Forschungsimpulse liefern.

2. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die angewendeten Analysemethoden sowie die allgemeinen Schritte der Probenvorbereitung und Präparation der Edukte bzw. Produkte dargestellt. Abweichungen von diesem Schema werden in den einzelnen Unterkapiteln dieser Arbeit beschrieben, die den jeweiligen Verbindungen zugeordnet sind.

2.1 Darstellung der Verbindungen

Die Synthese der Verbindungen erfolgte in der Regel durch Tempern grob homogenisierter, stöchiometrischer Gemenge der reinen Elemente in evakuierten Kieselglasampullen. Die Ampullenrohlinge wurden bei 160 °C im Trockenschrank aufbewahrt, um anhaftende Oberflächenfeuchtigkeit möglichst vollständig zu eliminieren. Die Edukte wurden, soweit nicht sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlich, an Luft eingewogen. Die Seltenerdmetalle und Thallium wurden zuvor in einer Handschuhbox (*MBraun*) unter Ausschluss von Luft in mit Argon gespülte Ampullen vorgelegt und erst danach wurden die weiteren Elemente zugegeben. Die Ampullen wurden nun zwei- bis dreimal mit Argon gespült, evakuiert und anschließend an einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläsebrenner zugeschmolzen. Die so präparierten Ampullen wurden in Röhrenöfen gemäß den jeweiligen Temperaturprofilen bei bis zu 1000 °C getempert. Nach dem Abkühlen der Proben wurden diese an Luft bzw. gegebenenfalls unter Schutzgas geöffnet.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Edukt	Formel	Form	Hersteller	Reinheit in %
Silber	Ag	Pulver	Chempur	99.99
Aluminium	Al	Granalien Ø5mm	Alfa Aesar	99.999
Bismut	Bi	Granalien Ø1mm	Chempur	99.9999
Cer	Ce	Brocken	Schuchardt	99.5 99.999
Kupfer	Cu	Granalien Ø2-5mm	Chempur	Reduktion im H ₂ -Strom
Dysprosium	Dy	Späne	Research Chemicals	unbekannt
Erbium	Er	Späne	Rasmus	unbekannt
Germanium	Ge	Brocken	Heraeus	99.999
Hafnium	Hf	Pulver	Heraeus	99.8 99
Iod	I ₂	Schuppen	Merck	doppelt sublimiert
Iodtrichlorid	ICl ₃	Pulver	Fluka	97
Indium	In	Granalien Ø1mm	Alfa Aesar	99.9999
Lanthan	La	Brocken	Alfa Aesar	unbekannt
Neodym	Nd	Brocken	Ventron	unbekannt
Phosphor, rot	P	Stücke	Hoechst	99.9999
Praseodym	Pr	Brocken	Ventron	unbekannt
Schwefel	S ₈	Plättchen	Chempur	99.9995
Antimon	Sb	Granalien Ø1mm	Chempur	99.9999
Scandium	Sc	Pulver	Chempur	99.999
Selen	Se	Granalien Ø2mm	Chempur	99.999
Silicium	Si	Pulver	Alfa Aesar	99.9
Samarium	Sm	Späne	Research Chemicals	unbekannt
Terbium	Tb	Späne	Research Chemicals	unbekannt
Tellur	Te	Granalien Ø1mm	Chempur	99.9999
Thallium	Tl	Brocken	Fluka	99.99
Thulium	Tm	Späne	Ventron	unbekannt
Yttrium	Y	Pulver	ABCR GmbH&Co KG	unbekannt

2.2 Präparation der Einkristalle

Aus den erhaltenen Ansätzen wurden Einkristalle, wenn möglich an Luft oder unter perfluoriertem Polyether als Schutzflüssigkeit unter dem Stereolichtmikroskop ausgesucht, in Toluol gewaschen und mit einem toluollöslichen Polymerkleber auf einem dünnen Quarzglasfaden so angebracht, dass der Kristall vollständig von einer dünnen Schicht Kleber umhüllt ist (siehe Abb. 2). Diese Montage hat den Vorteil, dass möglichst wenig störender Untergrund durch Streuung des Glases oder des Klebers entsteht, gleichzeitig aber die Kristalle gut vor Luft und oberflächlicher Verwitterung geschützt sind. Sehr sauerstoff- bzw. feuchtigkeits-



Abb. 2.: Präparierter Kristall in Polymerkleber

empfindliche Kristalle mussten unter Schutzgas in einer Handschuhbox präpariert werden. Dabei wurden die Kristalle mit möglichst wenig Siliconfett an der Spitze eines Glasfadens befestigt und dann in ein Markröhrchen passender Größe eingeführt. Dieses wurde aus der Handschuhbox ausgeschleust und anschließend sofort zugeschmolzen.

Die derart montierten Kristalle werden durch Weißenberg-Schwenkaufnahmen (*Kamera der Firma Huber*) auf ihre Streukraft und Qualität untersucht. Eine Vorauswahl geeigneter Einkristalle für die Datensammlung auf dem STOE IPDS Diffraktometer ist somit leicht möglich.

2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Röntgenbeugung an Pulverproben ist als Standard zur Probencharakterisierung fest etabliert und schließt Phasenanalyse und Zellbestimmung ein. Diese Methode war daher auch im Rahmen dieser Arbeit ein Kernpunkt der Probenanalyse. Die Messungen wurden an einem STADI P Diffraktometer der Firma *Stoe & Cie* durchgeführt. Als Röntgenstrahlung diente hierbei monochromatische $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$). Als Monochromator dient ein Germanium-Einkristall. Die Intensitätsmessung erfolgt beim STADI P mit Hilfe eines linearen ortsempfindlichen Detektors (PSD). Die Messung der Proben wurde bei Raumtemperatur (ca. $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und in Transmissionsstellung auf Flachbetträgern durchgeführt. Die Montage der Proben erfolgt mit Hilfe von sehr wenig Siliconfett zur Fixierung des Pulvers zwischen zwei Polyethylenfolien. Bei der Präparation muss darauf geachtet werden, eine geeignete Schichtdicke der Probe zu präparieren, da bei Transmissionsmessungen leicht Absorptionseffekte auftreten. Bei stark anisotroper Kristallitgestalt, z. B. bei plättchen-, nadel- oder faserförmigen Kristalliten, treten oft Textureffekte auf, die die Intensität des Diffraktogrammes verfälschen. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit dem STOE Softwarepaket Win X^{POW} [89]. Zur Phasenanalyse werden die indizierten Reflexe mit der *pdf*-Datenbank des Programmpake-

tes verglichen. Zur eindeutigen Bestimmung der Gitterkonstanten wird eine „Peak“-Datei an die Rohdaten mittels der Funktion „Patternfitting“ angepasst und die Zellkonstanten bis zur Konvergenz verfeinert. Aus den erhaltenen Gütefaktoren, wie dem maximalen bzw. mittleren Fehler in 2Θ und dem „Figure of Merit“ (FoM), kann man auf die Güte der Verfeinerung schließen. Die so erhaltenen Zellkonstanten sind im Allgemeinen wesentlich genauer bestimmt und reproduzierbarer als Zellkonstanten aus Einkristallmessungen. Daher wurde im letzten Schritt der Einkristallstrukturverfeinerung mit den so erhaltenen Gitterkonstanten verfeinert, sofern auch Pulverdaten vorlagen. Umgekehrt lassen sich aus den erhaltenen Einkristallstrukturdaten Pulverdiffraktogramme simulieren und mit den gemessenen vergleichen, was bei allen Verbindungen, deren Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde, auch durchgeführt wurde. Die entsprechenden Vergleichsdiagramme sind im Anhang.

2.4 Einkristallstrukturanalyse

Die Datensammlungen erfolgten auf einem Bildplattendiffraktometer (Image-Plate-Diffraction-System) IPDS-I der Firma *Stoe & Cie.* Als Röntgenstrahlung diente Graphit-monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Datenreduktion, Lorentz- und Polarisationskorrektur erfolgte mit Hilfe der Diffraktometersoftware und des Programmpaketes *X-Area* [90]. Nach erfolgter Zellbestimmung und Reflexintegration wurden die systematischen Auslöschungen und die Raumgruppensymmetrie mittels des Programms *XPrep* [91] analysiert. In manchen Fällen, insbesondere bei den Revers-Obvers-Verzwilligungen, wurden Rekonstruktionen der reziproken Schichten mit *X-Area* durchgeführt und analysiert (Programmfunktionen *BuildSpace* und *ViewSpace*). Die Absorptionskorrektur erfolgte bei allen Kristallen durch eine grobe Gestaltsbestimmung mit Hilfe der diffraktometereigenen Video-CCD-Kamera und anschließender Optimierung der Gestalt und numerischer Korrektur mit den Programmen *X-SHAPE* [92] und *X-RED* [93], welche ebenfalls Teil des *X-Area* Paketes sind. Zur Strukturlösung wurden wahlweise die Programme *SHELXS-97* [94] oder *SIR-92* [95] benutzt. Die Strukturverfeinerung wurde zumeist mit *SHELXL-97* [94], zum Teil auch mit *JANA-2000* [96] bzw. *JANA-2006* [97] durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte immer gegen F_o^2 . Nach erfolgter Strukturlösung wurden alle Strukturen mit dem Programmpaket *PLATON* [98], insbesondere dem Programm *ADDSYM* auf das Vorhandensein zusätzlicher Symmetrien analysiert, sowie mit dem Programm *Structure Tidy* in die Standardaufstellungen transformiert. Die Gütefaktoren und Details der Kristallstrukturverfeinerungen sind in den jeweiligen Kapiteln bzw. im Anhang zu finden. Soweit nicht anderes angegeben, wurden zur endgültigen Verfeinerung der Einkristallstrukturdaten die Gitterkonstanten aus pulverdiffraktometrischen Messungen verwendet. Aufgrund der Messmethode erhält man so genauer bestimmte Gitterkonstanten, das heißt, die Fehler in den Atom-Abständen sind geringer.

2.5 Thermische Analysen

Thermische Analysen zur Bestimmung der Schmelz- und Phasenumwandlungspunkte der dargestellten Verbindungen wurden mittels DTA (Differenz-Thermo-Analyse) durchgeführt. Für die DTA Messungen wurden die Proben in kleine evakuierte Quarzglasampullen (Länge ~10 mm, Durchmesser ~2 mm) eingeschmolzen und an einem Setaram TG-DTA 92-16 Gerät gemessen. Die Auswertung der DTA Messungen erfolgte mit der Software SETSOFT 2000 Version 1.5 [99].

2.6 UV-Vis-Messungen

Die UV-Vis-Messungen wurden im Rahmen der Bachelor-Arbeit von Heike Hack [100] auf einem Omega 20 Spektralphotometer von Bruins Instruments mit einer Auflösung von 1 nm durchgeführt. Die Spektren wurden im Bereich 380 - 1000 nm aufgenommen. Als externer Standard wurde BaSO₄ verwendet. Die Umrechnung der gemessenen Reflektivitätsspektren in Absorptionsspektren erfolgte mit der Kubelka-Munk-Funktion [101, 102]:

$$\alpha / S = (1 - R)^2 / 2R$$

mit Reflektivität R bei gegebener Wellenzahl, Absorptionskoeffizient α und Streukoeffizient S . Der Wert der Bandlücke wurde als Kreuzungspunkt der linearen Extrapolation der beiden Kurvenäste links und rechts des Knickpunktes der Absorptionskurve angenommen.

3. Neue Hexathiohypodiphosphate

3.1 $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$

3.1.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Diese Verbindung wurde erstmals aus der Umsetzung eines Gemisches von Ag-Tl-P-S im Verhältnis 1:1:2:6 bei 950 °C, gefolgt von einem Temperschritt bei 600 °C erhalten. Die Kristallstrukturbestimmung eines aus diesem Ansatz isolierten Kristalls ergab eine Zusammensetzung von $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$. Daraufhin konnte die Synthese verbessert werden, indem man $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ durch mehrtägiges Tempern eines Gemisches von Ag-Tl-P-S im Verhältnis 3:5:4:12 bei 450 °C mit anschließendem Tempern bei 390 °C umsetzte. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 2 K/min. Das Produkt ist so in guten Ausbeuten zugänglich, aber nicht vollständig frei von Nebenprodukten. Die Analyse der DTA-Ergebnisse (siehe Abb. 3) zeigt, dass sich ein zunächst bei 404 °C beobachtetes Signal im zweiten Heizzyklus in die zwei Signale bei 373 °C und 388 °C aufspaltet und verschiebt. Dies deutet auf ein Peritektikum hin. Ein zweites sehr schwaches Signal bei 463 °C ist vermutlich auf das Nebenprodukt Tl_3PS_4 zurückzuführen. In beiden Abkühlkurven treten zwei Signale bei 472 °C und 314 °C auf.

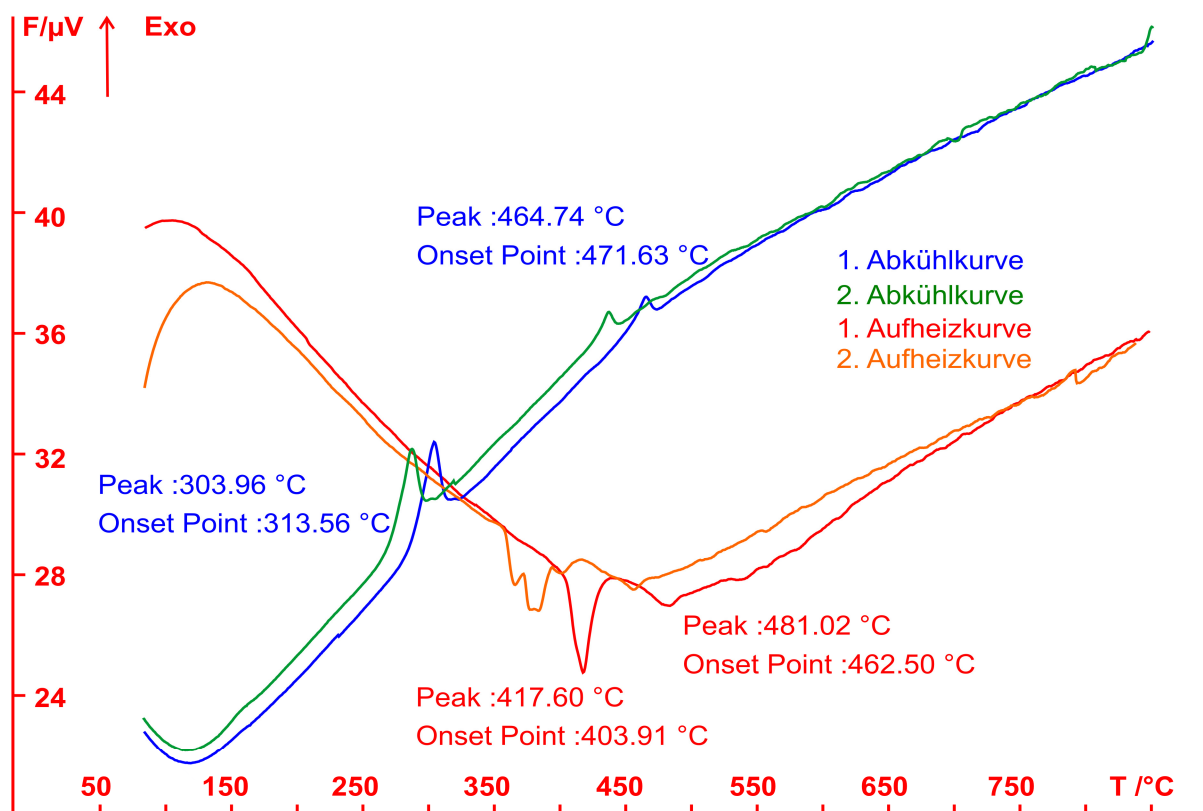


Abb. 3: DTA-Messung einer Probe $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$. Die Messung wurde im Temperaturbereich von 25 °C bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen von 75 °C - 850 °C.

3.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Diese Verbindung wurde bereits im Rahmen der Zulassungsarbeit von Stephan Eckl dargestellt und untersucht [103]. Das Beugungsbild deutet auf die Laue Klasse $2/m$ hin und lässt sich vollständig mit einer C -zentrierten monoklinen Zelle mit $a = 25.690(3) \text{ \AA}$, $b = 7.441(1) \text{ \AA}$, $c = 12.929(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.82(1)^\circ$ indizieren. Aus dem $|E^2-1|$ -Kriterium mit 0.929 geht hervor, dass eine zentrosymmetrische Raumgruppe vorliegen sollte. Die Auslöschungsbedingungen deuten auf die Raumgruppen Cc und $C2/c$ hin. Wegen des $|E^2-1|$ -Kriteriums wurde die Struktur daher in $C2/c$ gelöst. Aus der Strukturlösung konnten sofort fünf Schweratomlagen (zwei Silber- und drei Thalliumlagen) und insgesamt acht Leichtatomlagen (Phosphor und Schwefel) entnommen werden, welche anhand der Koordination und Abstände eindeutig zwei Phosphor- und sechs Schwefellagen zugeordnet werden konnten. Es verblieb keine signifikante Restelektronendichte und die Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome und nach Absorptionskorrektur bei den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0268$ und $wR_2 = 0.0565$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 30 bis 32 aufgelistet.

Ag₃Tl₅(P₂S₆)₂ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp mit der Wyckoff-Sequenz f^1e^2 und dem Pearson-Code mC96. Man findet zwei kristallographisch unabhängige [P₂S₆]⁴⁻-Einheiten mit dem für diese Baugruppen typischen Aufbau und $d(P1-P1) = 2.255(5) \text{ \AA}$ respektive $d(P2-P2) = 2.276(2) \text{ \AA}$ und $d(P-S)$ im Bereich $2.014(4) \text{ \AA}$ bis $2.037(7) \text{ \AA}$.

Alle Silberatome sind vierfach koordiniert. Die Silberatome der Ag2-Lage sind trigonal-pyramidal bzw. verzerrt tetraedrisch von vier Schwefelatomen mit $d(Ag2-S) = 2.520(6) \text{ \AA}$ - $2.767(3) \text{ \AA}$ koordiniert, die Silberatome der Ag1-Lage nahezu unverzerrt tetraedrisch mit $d(Ag1-S) = 2.527(6) \text{ \AA}$ - $2.56(1) \text{ \AA}$.

Die lokale Koordination der Thalliumatome ist für die Tl3-Lage auf den ersten Blick ebenfalls verzerrt tetraedrisch mit $d(Tl3-S) = 3.247(9) \text{ \AA}$ - $3.253(5) \text{ \AA}$. Jedoch finden sich je 2 weitere S-Atome in $3.652(9) \text{ \AA}$ sowie $3.88(1) \text{ \AA}$ bzw. $3.94(2) \text{ \AA}$, so dass sich insgesamt zehn Schwefelatome in einer Distanz bis zu 4 \AA befinden. Der sich daraus ergebende Tl-S-Koordinationspolyeder ist aber sehr unregelmäßig und es treten Sprünge von über 0.4 \AA in den Tl-S-Abständen auf. Zusätzlich treten bereits bei $3.621(1) \text{ \AA}$ und $3.820(1) \text{ \AA}$ die ersten Ag-Tl-Abstände auf. Für die Strukturdiskussion wird daher die Koordination als nur leicht verzerrtes Tetraeder bevorzugt. Dies erscheint auch aufgrund der unterschiedlichen Rolle der Tl-Atome für die Gesamtstruktur plausibel.

Die Tl1- und Tl2-Atome sind jeweils verzerrt zweifach überkappt trigonal-prismatisch koordiniert. Die acht Tl-S Abstände betragen hier $3.13(2) \text{ \AA}$ - $3.522(2) \text{ \AA}$ für Tl1 (s. Abb. 4 und 5). Für Tl2 ist eine größere Koordinationsverzerrung zu beobachten und die im Bereich $3.107(3) \text{ \AA}$ bis $3.855(8) \text{ \AA}$ liegenden Abstände streuen stärker. Für Tl2 finden sich ebenfalls schon Ag-Tl-Abstände ($d(Ag-Tl) = 3.701(6) \text{ \AA}$ und $3.76(1) \text{ \AA}$) im Bereich zwischen den zwei am weitesten entfernten Schwefelatomen ($d(Tl-S) = 3.641(2) \text{ \AA}$ und $3.855(8) \text{ \AA}$).

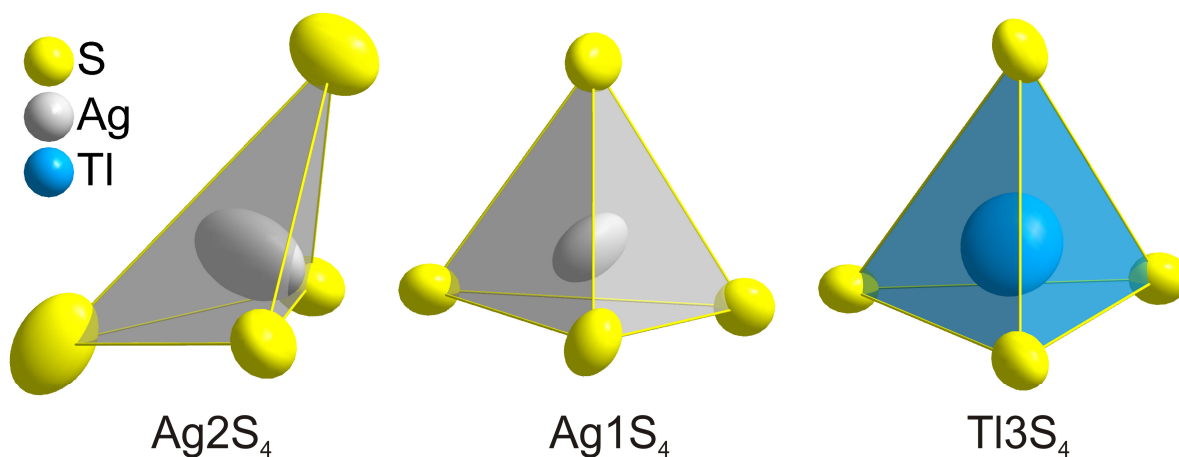


Abb. 4: Tetraedrische Koordination um Ag1, Ag2 und Tl3. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

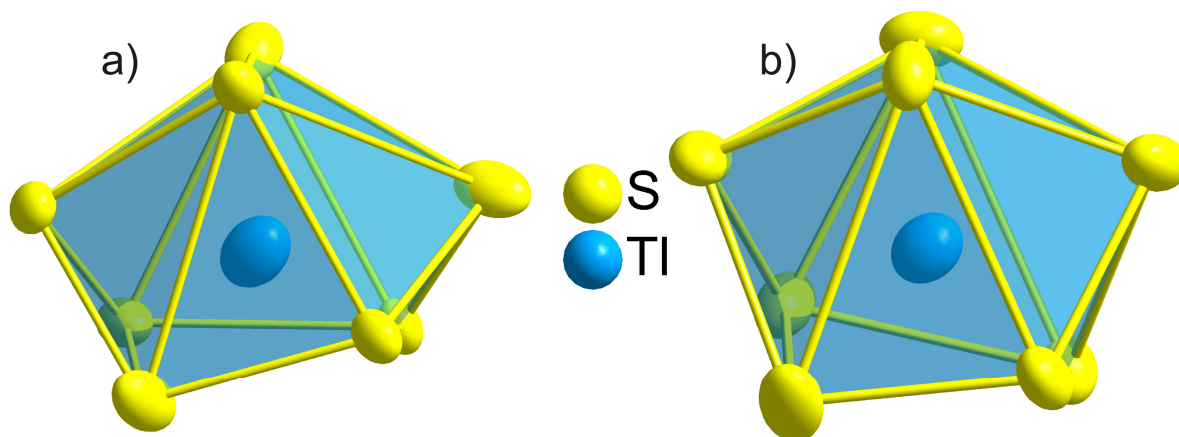


Abb. 5: Zweifach überkappt-trigonal-prismatische Koordination um Thallium. a) Tl_1S_8 . b) Tl_2S_8 . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Struktur lässt sich sehr anschaulich als ein 3-dimensionales Netzwerk dreier unterschiedlicher Kettentypen beschreiben. Die Atome der Ag2-Lage bilden zusammen mit den beiden kristallographisch unterschiedlichen P_2S_6 -Einheiten (Typ I und Typ II) zwei unterschiedliche Arten von kantenverknüpften Ketten aus verzerrten Tetraedern Ag_2S_4 und P_2S_6 -Oktaedern (der Schwerpunkt der P_2 -Hantel wird als Mittelpunkt des S_6 -Oktaeders betrachtet), die Kettenfolge ist somit Ag_2S_4 - $\text{P}_2\text{S}_6(\text{I})$ - Ag_2S_4 - $\text{P}_2\text{S}_6(\text{II})$. In $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ liegen zwei derartige Ketten vor, eine verläuft entlang $[1\ 1\ 0]$, die andere entlang $[1\ \bar{1}\ 0]$ und ist zu der ersten um $\frac{1}{2}$ in c -Richtung verschoben. Diese Ketten werden senkrecht, bzw. quer vernetzt, entlang b durch Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern Tl_3S_4 und Ag_1S_4 . Die Quervernetzung zwischen den Ag- P_2S_6 -Ketten und der Tl-Ag-Kette erfolgt ausschließlich durch eine Verbrückung mit P_2S_6 -II Baueinheiten. Damit verbleiben in der Struktur „Kanäle“ parallel zu b , welche von den Tl1- und Tl2-Atomen gefüllt werden (s. Abb. 6).

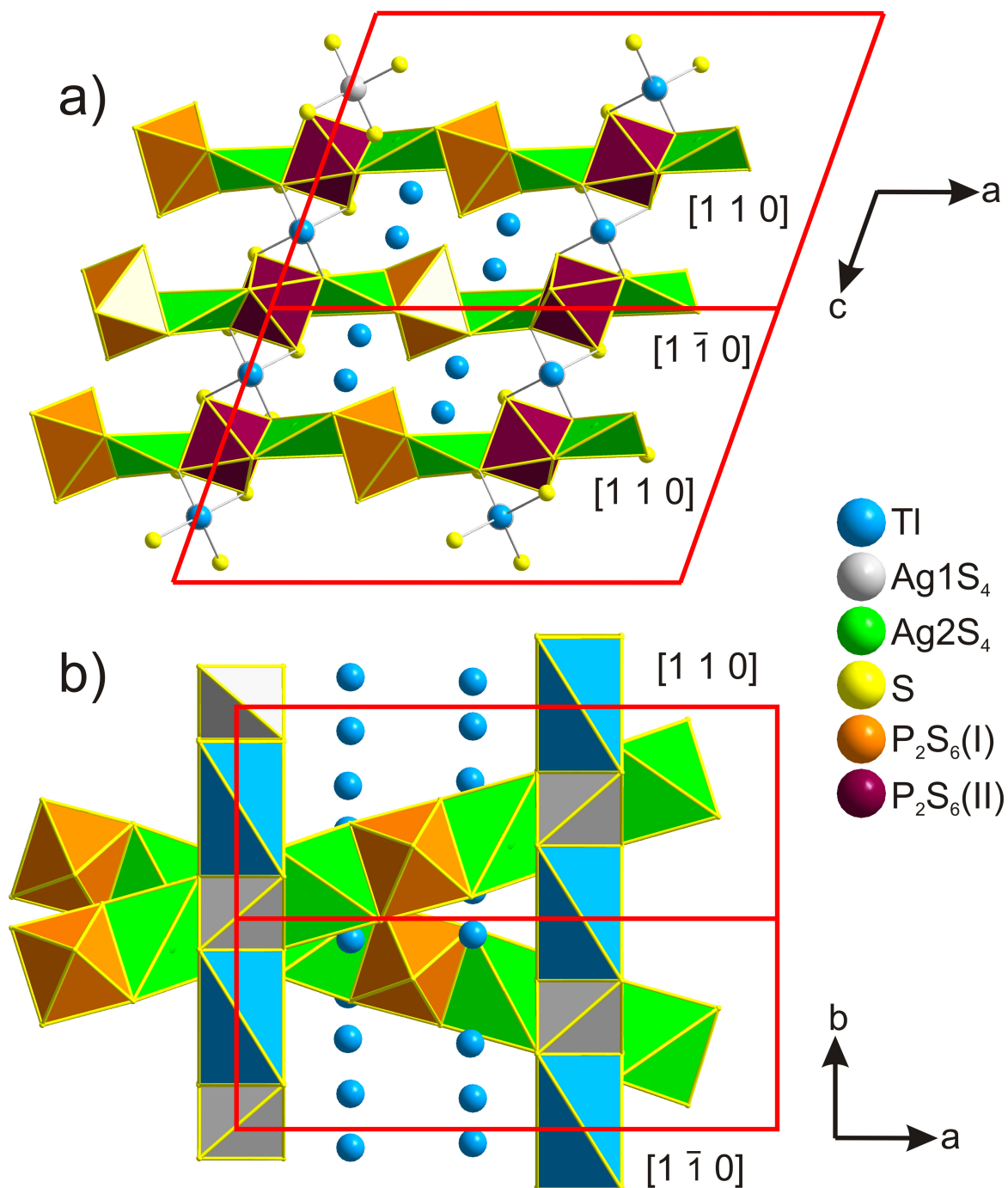


Abb. 6: a) Ansicht der Ketten $\text{Ag}_2\text{S}_4\text{-P}_2\text{S}_6(\text{I})\text{-Ag}_2\text{S}_4\text{-P}_2\text{S}_6(\text{II})$, die $[1\ 1\ 0]$ bzw. $[1\ \bar{1}\ 0]$ Richtung ist in der Abbildung gekennzeichnet. b) Blick auf die verbrückende $\text{Ag}_1\text{S}_4\text{-Tl}_3\text{S}_4$ -Tetraederkette entlang b , Tl1 und Tl2 Atome in den „Kanälen“ sind ohne Bindungen dargestellt. Es sind $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen in den Projektionen abgebildet. Zur besseren Kenntlichkeit sind die kristallographisch unterschiedlichen $\text{P}_2\text{S}_6(\text{I})$ bzw. $\text{P}_2\text{S}_6(\text{II})$ und Ag_1S_4 bzw. Ag_2S_4 verschieden eingefärbt.

3.2 Cu₂Tl₂P₂S₆

3.2.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Verbindung Cu₂Tl₂P₂S₆ wurde durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 2:2:2:6 bei 480 °C für 2 Tage und anschließendes Tempern bei 400 °C für 5 Tage erhalten. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 2 K/min. Der dunkelrote bis schwarze Regulus ergibt fein gemörsert ein orangefarbenes Pulver. In den Ansätzen fanden sich immer Nebenprodukte, die meist nicht klar zugeordnet werden konnten. Die DTA-Messungen der erhaltenen Proben zeigen ein sehr breites Signal im Bereich 474-493 °C, das dem Schmelzpunkt von Cu₂Tl₂P₂S₆ zugeordnet wird. Die Verbindung ist sowohl hydrolyse- als auch oxidationsbeständig.

3.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Beugungsbild mit der Laue-Klasse $2/m$ lässt sich vollständig mit einer primitiven monoklinen Zelle mit $a = 7.190(1) \text{ \AA}$, $b = 9.042(2) \text{ \AA}$, $c = 10.833(2) \text{ \AA}$, $\beta = 130.78(1)^\circ$ indizieren. Das $|E^2-1|$ -Kriterium weist mit 0.906 auf eine zentrosymmetrische Struktur hin. Aus der Analyse der Auslöschungsbedingungen geht als einzige zentrosymmetrische Raumgruppe $P 2_1/c$ hervor. Die Strukturlösung mit direkten Methoden liefert je eine Thallium- und eine Kupferlage sowie vier weitere Atomlagen, die nach Betrachtung der Koordination und Abstände eindeutig drei Schwefellagen und einer Phosphorlage der inversionssymmetrischen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Anionen zuzuordnen sind. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern führt nach Berücksichtigung der Absorption zu den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0413$ und $wR_2 = 0.0544$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 33 bis 35 zu finden.

Die Verbindung ist isotyp zu dem bereits von McGuire et al. [104] in der Nicht-Standardaufstellung $P 2_1/n$ beschriebenen CuTlPSe₃ (ICSD-Nr. 171220). Die Schreibweise der Summenformel als Cu₂Tl₂P₂Se₆ gibt jedoch viel klarer den strukturellen Sachverhalt - das Auftreten der komplexen Anionen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ - wieder, so dass im Folgenden nur die Schreibweise Cu₂Tl₂P₂S₆ respektive Cu₂Tl₂P₂Se₆ verwendet wird. Cu₂Tl₂P₂Se₆ wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls dargestellt und wird in Kapitel 4 näher beschrieben.

In Cu₂Tl₂P₂S₆ findet man die für Hypodiphosphate charakteristischen komplexen Anionen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, welche formal auch als oktaedrisch von Schwefelatomen koordinierte P₂-Hanteln betrachtet werden können. Der P-P-Bindungsabstand beträgt 2.216(6) Å, die Abstände $d(\text{P-S})$ liegen im Bereich 2.02(2) bis 2.044(6) Å. Kupfer ist trigonal von drei Schwefelatomen umgeben mit $d(\text{Cu-S}) = 2.223(8) - 2.28(2) \text{ \AA}$. Zwei Tl-Atome befinden sich in einem Abstand von 3.203(2) Å und 3.348(2) Å. Die Schwefelatome sind trigonal-planar um das zentrale Kupferatom angeordnet. Nimmt man die beiden Tl-Atome zur Koordination hinzu, bilden diese die Spitzen einer verzerrten trigonalen Tl-S-Bipyramide um Cu. Die Cu-Tl-Abstände sind kürzer, bzw. gleich lang wie die kürzesten Tl-S-Abstände, 3.138(4) bzw. 3.23(2) Å. Die Cu-Tl-Ab-

stände sind sogar etwas kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien mit 1.4 Å (Cu) + 2.0 Å (Tl) = 3.40 Å [105]. Der Winkel Tl-Cu-Tl beträgt 152.11(4) °, der Winkel Cu-Tl-Cu 90.16(3) °. Noch kürzere d^{10} - d^{10} -Ionen Abstände treten auch in Cu₂Cs₂P₂S₆ (\approx 2.7-2.8 Å) Cu₂Cs₂P₂Se₆ (\approx 2.7-2.8 Å), Ag₂Cs₂P₂Se₆ (\approx 2.92 Å), Ag₂K₂P₂Se₆ (\approx 3.46 Å), Au₂K₂P₂Se₆ (\approx 3.51 Å). Relativ kurze d^{10} - d^{10} -Ionen (\approx 3.40 Å) und d^{10} -Tl-Abstände (\approx 3.45 Å) findet man auch in Au₂Tl₂P₂Se₆ [106-108].

Die Koordinationssphäre des Thalliums scheint hier über die Summe der van-der-Waals-Radien von Tl und S zu reichen ($\Sigma_{\text{vdw}}(\text{Tl-S}) = 2.0 \text{ Å} + 1.8 \text{ Å} = 3.8 \text{ Å}$ [105]). Es finden sich sechs kürzere Abstände $d(\text{Tl-S})$ zwischen 3.138(4) Å - 3.558(4) Å. Weitere vier S-Atome befinden sich, ohne erkennbaren Sprung in den Abständen, in einer Entfernung von 3.73(2) Å, 3.870(4) Å, 3.98(2) Å und 4.092(4) Å. Erst hier tritt ein kleiner Sprung auf, das nächste S-Atom ist 4.437(2) Å entfernt. Betrachtet man nur die sechs kürzeren Tl-S-Abstände bis 3.558(4) Å, ergibt sich keine sehr anschauliche Koordination für Tl, erst durch die Hinzunahme der S-Atome bis 4.092(4) Å erhält man eine einseitig aufgeweitete zweifach überkappte quadratisch-prismatische Koordination. Das Tl-Zentralatom ist dabei in Richtung auf die Dreiecksfläche S^{ix}-S^{viii}-Sⁱ um 0.453(1) Å aus dem Zentrum der Koordination verschoben. Die zwei Kupferatome befinden sich dann knapp außerhalb bzw. schon zum Teil innerhalb dieses Tl-S-Koordinationspolyeders. Betrachtet man nur die Cu-Tl-Koordination, so entspricht diese einer gewinkelten Kette aus Kupfer- und Thallium-Atomen in der *a-b*-Ebene und entlang der *b*-Achse. Die lokalen Koordinationsmuster sind in Abb. 7 dargestellt.

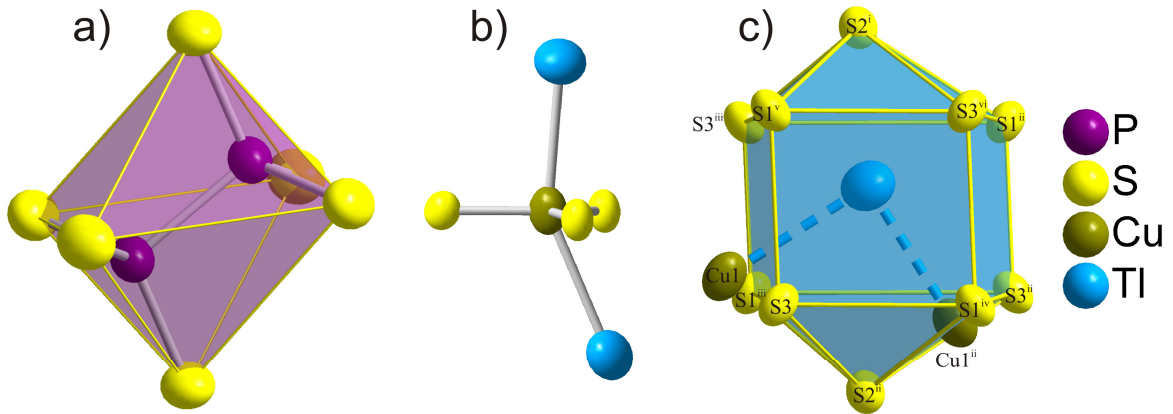


Abb. 7: Lokale Koordinationssphären: a) P₂S₆-Einheit mit P₂-Hantelschwerpunkt im Inversionszentrum. b) Verzernte trigonale Bipyramide CuS₃Tl₂. c) Zweifach überkapptes quadratisches Prisma TlS₁₀. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände in Å: $d(\text{Tl-S}2^{\text{i}}) = 3.138(4)$, $d(\text{Tl-S}1^{\text{v}}) = 3.23(2)$, $d(\text{Tl-S}3^{\text{vi}}) = 3.38(2)$, $d(\text{Tl-S}3^{\text{iii}}) = 3.423(2)$, $d(\text{Tl-S}1^{\text{ii}}) = 3.495(2)$, $d(\text{Tl-S}3) = 3.558(4)$, $d(\text{Tl-S}1^{\text{iii}}) = 3.73(2)$, $d(\text{Tl-S}1^{\text{iv}}) = 3.870(4)$, $d(\text{Tl-S}3^{\text{ii}}) = 3.98(2)$, $d(\text{Tl-S}2^{\text{ii}}) = 4.092(4)$, $d(\text{Tl-Cu}1) = 3.348(2)$, $d(\text{Tl-Cu}1^{\text{ii}}) = 3.203(2)$. Symmetrie Code: i) -x, -0.5+y, 0.5-z; ii) 1-x, -0.5+y, 0.5-z; iii) x, 0.5-y, 0.5+z; iv) 1-x, -y, -z; v) 1+x, y, z; vi) -x, -y, -z.

In $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ findet man ein zweidimensionales Netzwerk aus $\text{Cu}_2[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ in der b - c -Ebene. Innerhalb dieses Netzwerkes verlaufen die gewinkelten Ketten aus Cu- und Tl-Atomen. In einer Elementarzelle liegen in Richtung der c -Achse zwei Ketten alternierend nebeneinander (s. Abb. 8). Die dreidimensionale Verknüpfung der Struktur geschieht ausschließlich durch die Tl-S-Brücken der Tl-Atome zur jeweils nächsten Schicht aus $\text{Cu}_2[\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ entlang der a -Achse.

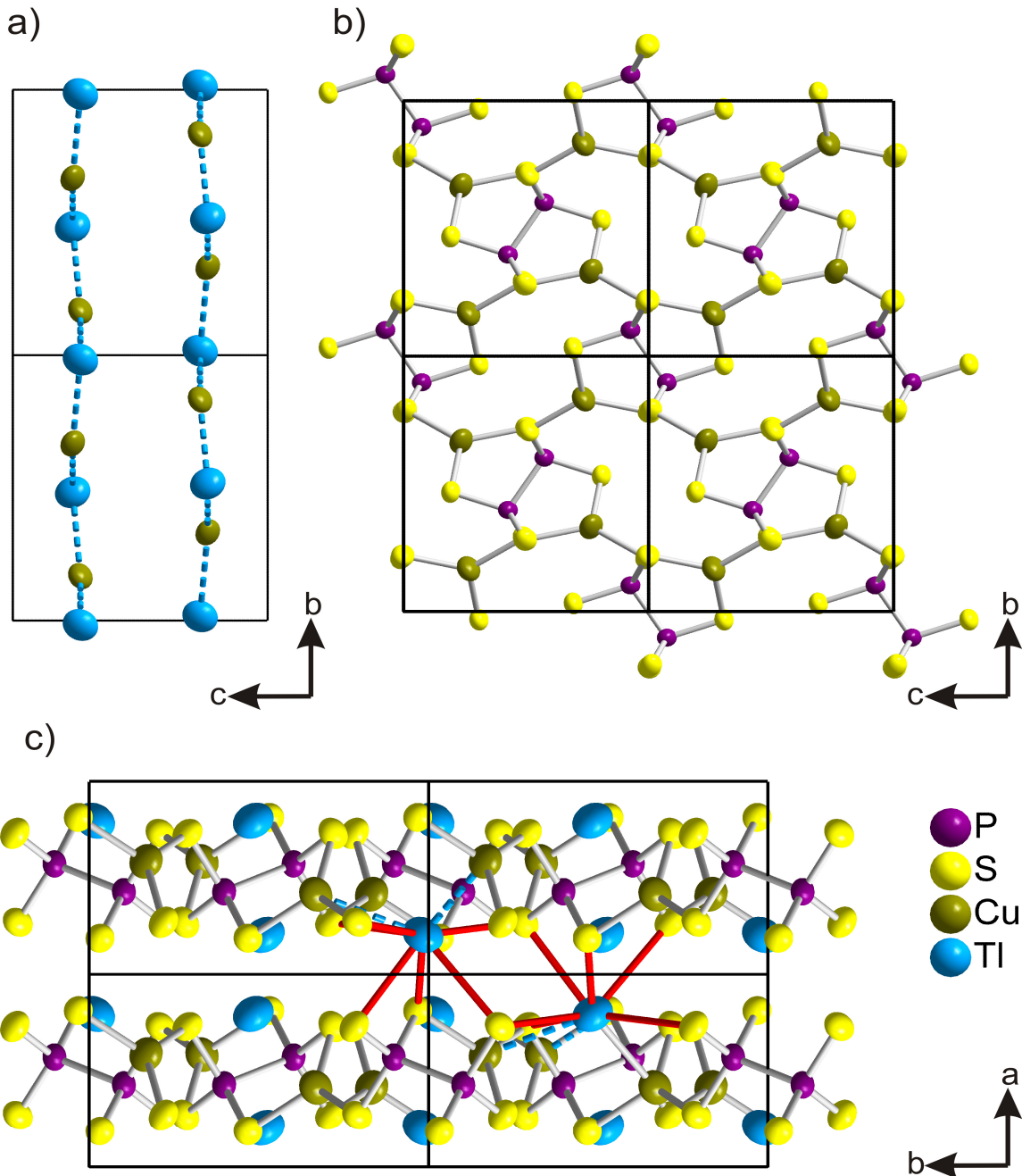


Abb. 8: a) Cu-Tl-Ketten, zur besseren Übersichtlichkeit sind die P- und S-Atome weggelassen. b) Ausschnitt einer Schicht des $[\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6]^{2-}$ -Netzwerkes, Tl-Atome oberhalb bzw. unterhalb der Schicht sind nicht dargestellt. c) Anblick von 2×2 Elementarzellen, zwei vollständige Tl-Koordinationssphären sind beispielhaft eingezeichnet und zeigen die dreidimensionale Vernetzung innerhalb der Struktur an. Tl-S-Bindungen sind als rote durchgezogene Linien, kurze Tl-Cu Abstände als blaue gestrichelte Linien dargestellt. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine andere Möglichkeit der Strukturbeschreibung wird im Folgenden erläutert. Betrachtet man zunächst nur die Packung der Tl-Atome, findet man eine Anordnung des α -Polonium-Typs vor, wie sie auch der CsCl-Struktur zu Grunde liegt. Die Flächenmitten der Tl_8 -Würfel werden nun mit Schwefelatomen besetzt. Dies entspricht einer verzerrten kubisch dichtesten Packung aus Tl- und S-Atomen. Die Oktaederlücken dieser kubisch dichtesten Packung sind zu $\frac{1}{8}$ mit P_2 -Hanteln besetzt. Das entspricht genau der Perowskit-Struktur (CaTiO_3 , siehe Abb. 9) mit verdoppelter Summenformel, in der die Ca-Atome durch Tl, die O-Atome durch Schwefel- und die Ti-Atome zur Hälfte mit Lücken und zur Hälfte mit P_2 -Hanteln besetzt sind, im Sinne einer Formulierung als $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Die Cu-Atome besetzen hierbei zusätzliche Kantenmitten, die im Perowskit-Typ unbesetzt sind.

Oder mit anderen Worten, betrachtet man die P_2S_6 -Einheiten als komplexe Ionen, so ordnen sich diese, analog den Cäsium-Ionen in CsCl, in den durch die Cl respektive Tl-Atome gebildeten Würfelmitten an. Im $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ sind im Unterschied zum CsCl-Typ aber nur $\frac{1}{2}$ der Würfelmitten immer alternierend mit P_2S_6 -Einheiten besetzt bzw. unbesetzt, so dass ein dreidimensionales Schachbrettmuster entsteht. Auch in dieser Beschreibung bilden die Cu-Atome Ketten entlang der Würfelkanten (siehe Abb. 10).

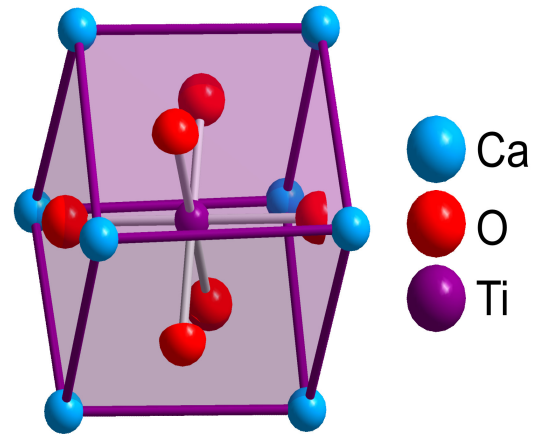


Abb. 9: Ausschnitt aus der Perowskit-Struktur (CaTiO_3)

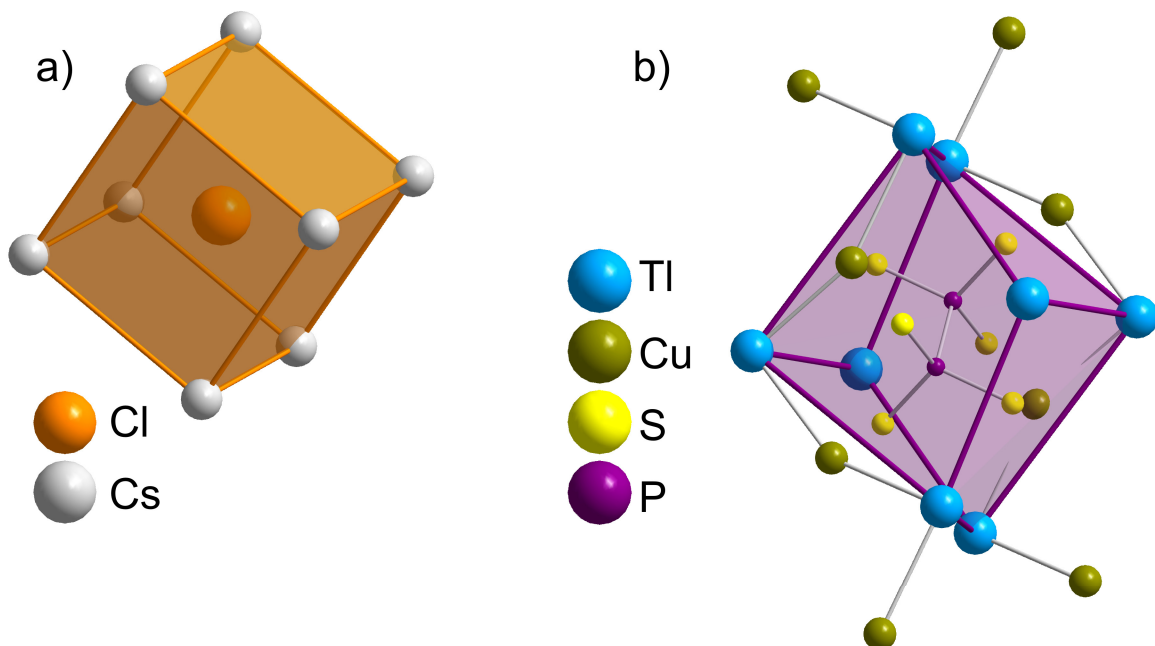


Abb. 10: a) CsCl-Strukturtyp. b) Topologische Darstellung der $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Struktur in Analogie zum CsCl- bzw. Perowskit-Strukturtyp.

3.3 TlCeP₂S₆ und TlLaP₂S₆

3.3.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die isotypen Verbindungen TlCeP₂S₆ und TlLaP₂S₆ werden durch direkte Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 bei 600 °C erhalten. Die Cer-Verbindung ist hellgelb, mit Lanthan dagegen bilden sich grau bis silbrig glänzende, farblose Kristalle. Beide Verbindungen sind oxidationsbeständig und nicht bzw. kaum empfindlich gegen Feuchtigkeit.

3.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die beiden isotypen Verbindungen, die ebenfalls im Rahmen der Zulassungsarbeit von Stephan Eckl untersucht wurden [103], werden an dieser Stelle gemeinsam besprochen. Die kristallographischen Daten für beide Verbindungen sind im Anhang in Tab. 36 – 41 zu finden. Die Analyse des Beugungsbildes und der systematischen Auslöschungen ergab eine monokline Metrik der Laue-Klasse $2/m$ und somit als mögliche Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterparameter betragen $a = 11.988(2)$ Å, $b = 7.438(1)$ Å, $c = 11.368(1)$ Å, $\beta = 109.40(1)^\circ$ für TlCeP₂S₆ und $a = 12.017(2)$ Å, $b = 7.480(2)$ Å, $c = 11.424(3)$ Å, $\beta = 109.61(2)^\circ$ für TlLaP₂S₆. Die Strukturlösung mit direkten Methoden gewählt. Diese lieferte ein vollständiges Strukturmodell mit je einer Thallium-, einer Lanthan- bzw. Cer-, zwei Phosphor- und sechs Schwefellagen. Nach Durchführung einer numerischen Absorptionskorrektur konvergierte die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome bei den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0260$ und $wR_2 = 0.0396$ für die Cer-Verbindung und $R_1 = 0.0271$ und $wR_2 = 0.0483$ für die Lanthanverbindung.

Die Strukturbeschreibung erfolgt hier am Beispiel der Cer-Verbindung. Die Verbindungen TlCeP₂S₆ und TlLaP₂S₆ kristallisieren isotyp zu den bereits beschriebenen KLaP₂Se₆ [109], KLaP₂S₆ [110], NaSmP₂S₆ [111], NaCeP₂Se₆ [112] bzw. isotyp zu α -KBiP₂Se₆ [113] und α -NaSbP₂S₆ [114]. Dieser Strukturtyp wird nach der zuerst beschriebenen Verbindung als KLaP₂Se₆-Typ bezeichnet. Ebenfalls isotyp dazu kristallisieren die nachfolgend im Kapitel 4.3 beschriebenen Verbindungen TlCeP₂Se₆, TlLaP₂Se₆ und TlPrP₂Se₆.

In TlCeP₂S₆ liegt der Schwerpunkt der P₂-Hantel der [P₂S₆]⁴⁻-Baueinheiten nicht mehr auf einem Symmetrieelement (z. B. auf einem Inversionszentrum wie in Ag₃Tl₅(P₂S₆)₂ oder in Cu₂Tl₂P₂S₆, siehe Kap. 3.1. bzw. 3.2.). Dies führt dazu, dass die P-S-Abstände der PS₃-Untereinheiten sich nicht mehr inversionssymmetrisch zueinander verhalten (müssen) und man so eine Variation aller sechs möglichen Abstände beobachten kann (siehe Abb. 11). Mit $d(\text{P-P}) = 2.206(2)$ Å und $d(\text{P-S})$ im Bereich $1.994(5)$ Å - $2.039(4)$ Å, $\bar{d} = 2.02$ Å, bewegen sich diese im Rahmen der üblichen Werte für derartige Bindungen. Bei Vorliegen eines Inversionszentrums dagegen findet man zwei Sätze von jeweils drei gleichen P-S-Abständen, einen Satz für jede Untereinheit. Die Anzahl jeweils gleicher P-S-Abstände kann bei höheren Symmetrien sogar noch geringer ausfallen (Idealfall bei sehr hoher Symmetrie, alle P-S-Abstände

gleich lang). In einer Elementarzelle der hier beschriebenen Verbindungen sind vier P₂S₆-Einheiten derart angeordnet, dass die Gesamtstruktur zentrosymmetrisch ist.

Die Thalliumatome besitzen eine 7+1 Koordination mit sieben kürzeren ($d(\text{Tl-S}) = 3.220(1) - 3.358(1) \text{ \AA}$, $\bar{d} = 3.34 \text{ \AA}$) und einem deutlich längeren Tl-S-Abstand ($3.629(4) \text{ \AA}$), die am ehesten als verzerrtes, zweifach überkapptes, trigonales Prisma beschrieben werden kann. Eine verzerrte oder unregelmäßige Koordination mit Koordinationszahlen von 6 bis 9 ist sehr typisch für Thallium.

Die Ce-Atome haben neun Schwefelatome als Koordinationspartner. Diese bilden ein nahezu regelmäßiges dreifach überkapptes trigonales Prisma, die neun Ce-S-Abstände variieren von $2.974(2) \text{ \AA}$ bis $3.215(2) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 3.06 \text{ \AA}$), die Abstände zu den drei S-Kappen betragen $3.059(2) \text{ \AA}$, $3.17(2) \text{ \AA}$ und $3.215(2) \text{ \AA}$.

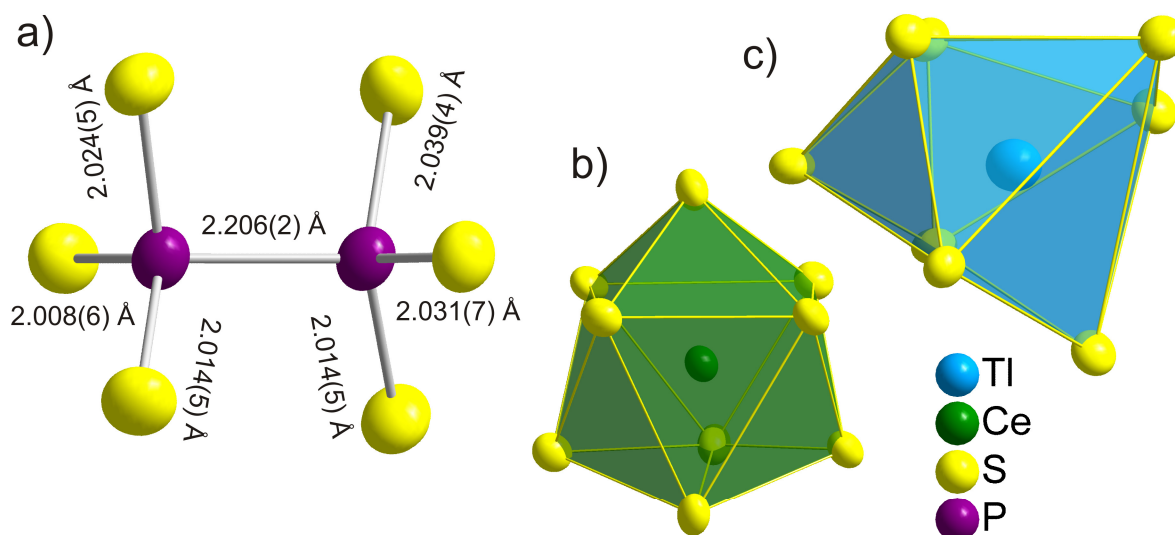


Abb. 11: a) Nicht-zentrosymmetrische P₂S₆-Einheit mit sechs unterschiedlichen (P-S)-Bindungslängen. b) Dreifach überkappte trigonale Koordination um Ce. c) Verzerrte zweifach überkappte trigonale Koordination um Tl. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Jede [P₂S₆]-Baueinheit ist quaderförmig von je vier Ce-Atomen und vier Tl-Atomen umgeben. Die sechs S-Atome der [P₂S₆]-Baueinheit zentrieren die Flächenmitten dieses Quaders. Diese Anordnung entspricht einer leicht verzerrten, kubisch-dichtesten-Packung aus Tl, Ce und S mit P₂-Hanteln in $\frac{1}{8}$ der Oktaederlücken. Dies sind ausschließlich die Oktaederlücken, die aus den S-Atomen aufgespannt werden. Man kann bei einer topologischen Betrachtung die Struktur auch auf eine Überstruktur des CsCl-Typs zurückführen. Beim CsCl-Typ bilden die Cäsiumatome eine kubisch-primitive Packung analog dem α -Po-Typ, die Cl-Atome besetzen jeweils die Lücke in der Mitte der Würfel. Überträgt man dieses Bild auf TlCeP₂S₆, bilden Tl und Ce eine verzerrte kubisch-primitive Packung. Betrachtet man die P₂S₆-Einheiten als „Kugeln“, besetzen die Schwerpunkte dieser Moleküle die Hälfte der Würfelmitten. Die Tl-

bzw. Ce-Atome an den Würfecken sind jeweils an vier P_2S_6 -Einheiten koordiniert und bilden ein Muster aus je zwei zueinander senkrecht verlaufenden Zick-Zack-Ketten. Die Verwandtschaft zum Perowskit (CaTiO_3) ist ebenfalls leicht zu sehen (s. Abb. 12). Die Tl- bzw. Ce-Atome besetzen die Ca-Positionen in einem verdoppelten Perowskit-Typ. Die O-Positionen entsprechen den S-Positionen. Die Ti-Positionen sind nur zur Hälfte, dafür aber mit P_2 -Hanteln besetzt. Es entsteht ein schachbrettartiges Muster aus über Kanten verknüpften unbesetzten und besetzten Würfeln. Im CaTiO_3 hingegen ist das Muster lückenlos gefüllt. Die Verknüpfung der Würfel erfolgt über alle Flächen.

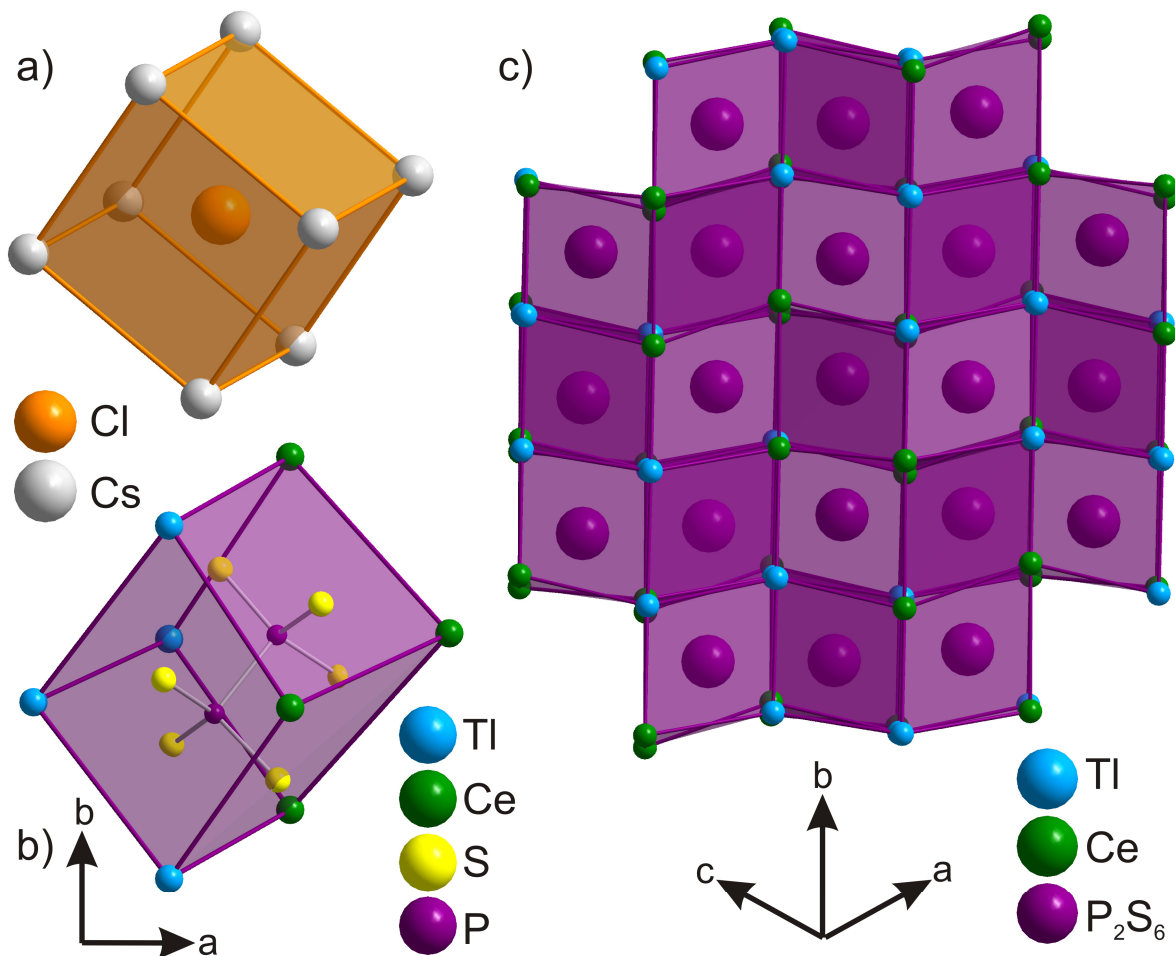


Abb. 12: a) CsCl-Struktur. b) Koordination der P_2S_6 -Einheit in einem Würfel aus Tl- und Ce-Atomen. c) Topologische Darstellung der CsCl- bzw. CaTiO_3 -Überstruktur des TlCeP_2S_6 . Nur die Hälfte der Würfelmitten ist mit P_2S_6 -Einheiten besetzt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die P_2S_6 -Gruppen als große Kugeln dargestellt. Die Perowskitanalogen Würfel sind wechselweise dunkel bzw. hell eingefärbt, um die unterschiedliche räumliche Tiefe zu simulieren.

Für TlLaP₂S₆ ergibt sich ein analoges Bild mit nur leicht variierenden Abständen. Man findet $d(\text{Tl-S})$ im Bereich von 3.231(2) Å bis 3.64(1) Å ($\bar{d} = 3.35$ Å), $d(\text{La-S})$ von 2.98(4) Å bis 3.231(5) Å ($\bar{d} = 3.07$ Å), $d(\text{P-S}) = 2.01(1)$ Å bis $2.05(1)$ Å ($\bar{d} = 2.03$ Å) und $d(\text{P-P}) = 2.215(3)$ Å.

Die mittleren Abstände sind bei der Lanthanverbindung alle etwas größer, insbesondere $d(\text{La-S})$. Dies entspricht ganz den Erwartungen für einen geringfügig größeren Radius des La³⁺-Ions (1.356 Å) im Vergleich zum Radius des Ce³⁺-Ions (1.336 Å) [105].

3.4 TlBiP₂S₆, TlInP₂S₆ und TlSbP₂S₆

3.4.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte durch Umsetzung der Elemente bei 600 °C für TlBiP₂S₆ und TlInP₂S₆ sowie 650 °C für TlSbP₂S₆. Die Temperdauer betrug jeweils zwei Tage.

Gave et al. fanden 2007 [115] ebenfalls die Verbindung TlBiP₂S₆ und bestätigen die Ergebnisse dieser Arbeit. Gave et al. geben zu TlBiP₂S₆ eine rötliche Farbe (bei einer optischen Bandlücke von 1.81 eV) und einen Schmelzpunkt von 595 °C sowie die Gitterparameter $a = 6.5967(12) \text{ \AA}$, $b = 7.3749(14) \text{ \AA}$, $c = 9.7911(18) \text{ \AA}$, $\beta = 91.270(3)^\circ$ an. Im Rahmen dieser Arbeit dargestelltes TlBiP₂S₆ entstand in Form eines silbrigen Regulus. Zu einem feinen Pulver zerstoßen zeigt sich eine ziegelrote Färbung. Die DTA-Kurve (siehe Abb. 13) weist ein schwaches Signal bei 255 °C und ein breites Signal bei 400 - 500 °C auf. In den Abkühlkurven ist nur ein scharfes Signal bei 353 °C im ersten Zyklus und 393 °C im zweiten Zyklus zu beobachten. Dieses Signal wird dem Kristallisationspunkt der Verbindungen zugeordnet, denn bei Entnahme von Proben aus einem Ofen bei 450 °C waren diese flüssig. Es wurde kein röntgenographisch reines TlBiP₂S₆ erhalten. Sicher identifizierte Nebenprodukte waren, je nach Ansatz, BiPS₄, Tl₂P₂S₆ und Tl₄P₂S₆.

Die DTA-Kurve von TlInP₂S₆ zeigt ebenfalls zwei Signalgruppen, ein Signal bei 407 °C und ein Signal bei 473-475 °C. Auch von dieser Verbindung konnten keine röntgenographisch reinen Phasen erhalten werden, das Signal bei 407 °C kann der Phasenumwandlung $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ zu $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (414 °C) [116] zugeordnet werden. Das Signal bei 473 - 475 °C hingegen kann keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden (In₂S₃ schmilzt bei 1090 °C) und wird daher als Schmelzpunkt von TlInP₂S₆ interpretiert (siehe Abb. 13). Fein gepulvertes TlInP₂S₆ erscheint gelb bis leicht orange. Die optische Bandlücke wurde im Rahmen einer Bachelor-Arbeit zu 2.43 eV bestimmt [100].

TlSbP₂S₆ schmilzt bei 581 °C und ist von orangegelber Farbe (siehe Abb. 13). Die optische Bandlücke wurde zu 2.34 eV bestimmt [100].

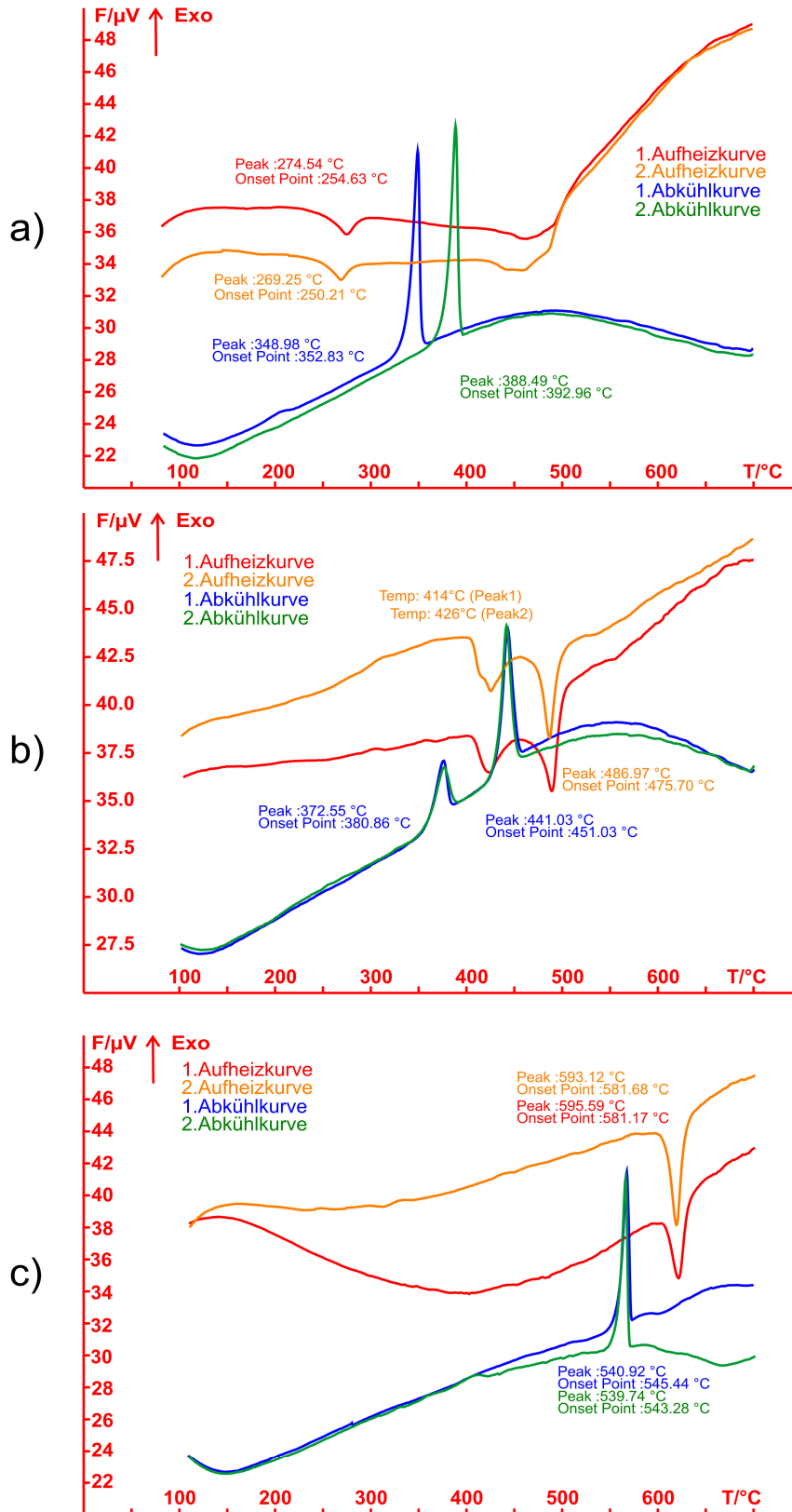


Abb. 13: a) DTA-Messung einer Probe TlBiP_2S_6 . b) DTA-Messung einer Probe TlInP_2S_6 . c) DTA-Messung einer Probe TlSbP_2S_6 . Alle Messungen wurden von 25 °C bis 700 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind jeweils die ersten zwei Zyklen.

3.4.2 Einkristallstrukturanalyse

TlBiP₂S₆, TlInP₂S₆ und TlSbP₂S₆ gehören zu einer Gruppe von isotypen Verbindungen, die in der Raumgruppe $P2_1$ kristallisieren. Dazu zählen neben den in Kapitel 4.5.2 vorgestellten Verbindungen TlMP₂Se₆ ($M = \text{Dy, Er, Sm, Tb}$) auch die bereits bekannten Verbindungen mit Alkalimetallen anstelle des Thalliums, wie KBiP₂S₆ [117], β -KBiP₂Se₆ und β -KSbP₂Se₆ [118], β -NaSbP₂S₆ [114] und KSbP₂S₆ [119]. Nach der zuerst publizierten Verbindung wird dieser Strukturtyp auch β -KBiP₂Se₆-Typ genannt.

Die Symmetrie des Beugungsbildes, die systematischen Auslöschungen und die monokline Metrik der Laue-Klasse $2/m$ weisen auf die möglichen Raumgruppen $P2_1$, $P2_1/m$ hin. In beiden Raumgruppen wurde eine Strukturlösung mit direkten Methoden versucht. Davon lieferte nur die Lösung in $P2_1$ ein chemisch sinnvolles Strukturmodell mit insgesamt zehn allgemeinen Lagen des Typs $2a$ aus je einer Thallium-, einer M^{III} -Lage für Bismut / Indium / Antimon, zwei Phosphor- und sechs Schwefellagen. Auch der gefundene $|E^2-1|$ -Wert von 0.701 weist auf das Vorliegen einer nicht-zentrosymmetrischen Struktur hin. Daher wurde die Raumgruppe $P2_1$ für die Strukturverfeinerung gewählt. Nach Durchführung einer numerischen Absorptionskorrektur konvergierte die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome bei den Gütefaktoren $R_1 = 0.0378$ und $wR_2 = 0.0658$ für die Bismutverbindung, $R_1 = 0.0260$ und $wR_2 = 0.0474$ für die Indiumverbindung und $R_1 = 0.0385$ und $wR_2 = 0.0553$ für die Antimonverbindung. Die kristallographischen Details und Lageparameter sind im Anhang in den Tab. 42 - 50 zu finden. Eine Übersicht der Gitterparameter zeigt Tabelle 3.

Tab. 3: Übersicht der Gitterparameter (aus Pulverdaten bestimmt).

	TlBiP ₂ S ₆	TlBiP ₂ S ₆ [115]	TlInP ₂ S ₆	TlSbP ₂ S ₆
<i>a</i> in Å	6.622(1)	6.597(1)	6.630(1)	6.596(1)
<i>b</i> in Å	7.393(1)	7.375(1)	7.626(2)	7.588(1)
<i>c</i> in Å	9.844(1)	9.791(2)	9.715(2)	9.669(1)
β in °	91.32(2)	91.270(3)	91.43(1)	91.46(1)

In diesem Strukturtyp findet man in einer Elementarzelle aufgrund der 2_1 -Schraubenachse zwei symmetrieäquivalente, jedoch asymmetrische P₂S₆-Einheiten mit $d(\text{P-P}) = 2.225(8) - 2.232(8)$ Å. Es ergeben sich daher sechs unterscheidbare P-S-Abstände $d(\text{P-S}) = 1.96(2) - 2.08(2)$ Å.

Die Koordination des einwertigen Thalliums entspricht einem dreifach-überkappten trigonalen Prisma mit $d(\text{Tl-S}) = 3.20(2) - 3.54(2)$ Å (s. Abb. 14). Die nächsten Schwefelatome sind mehr als 4.3 Å entfernt. Eine Übersicht der interatomaren Abstände ist in Tab. 4.

Analog dem TlCeP₂S₆-Typ (s. Kap. 3.3.2) kann man die Struktur topologisch auf eine Überstruktur des CsCl-Typs bzw. CaTiO₃ zurückführen. Wie in CsCl, bei welchem die Cs-Atome eine kubisch primitive Packung bilden und die Cl-Atome die Lücken in der Mitte der Würfel besetzen, bilden die Tl- und M^{III}-Atome eine verzerrte kubisch-primitive Packung, in welcher die Schwerpunkte der P₂S₆-Einheiten die Hälfte der Würfelmitten besetzen. So bleiben in der Struktur kleine Hohlräume zurück, die nicht von P₂S₆-Einheiten besetzt werden. Die vier Tl- bzw. vier Ce-Atome besetzen die Ecken dieses Würfels in der Art, dass die je vier gleichen Atome eine Grundfläche des Würfels bilden und damit gleichermaßen Schichten aus Ce- bzw.

Tl-Atomen entlang der *c*-Achse. Im Unterschied dazu sind beim TlCeP₂S₆-Typ Tl- bzw. Ce-Atome an den Ecken dieser Tl₄Ce₄P₂S₆-Würfel so angeordnet, dass ein zweidimensionales Zick-Zack-Ketten-Muster entsteht (vgl. Kap. 3.3.2). Auch der β -KBiP₂Se₆-Typ, in dem die hier vorgestellten Verbindungen kristallisieren, stellt somit eine Überstruktur des Perowskits dar (s. Abb. 15).

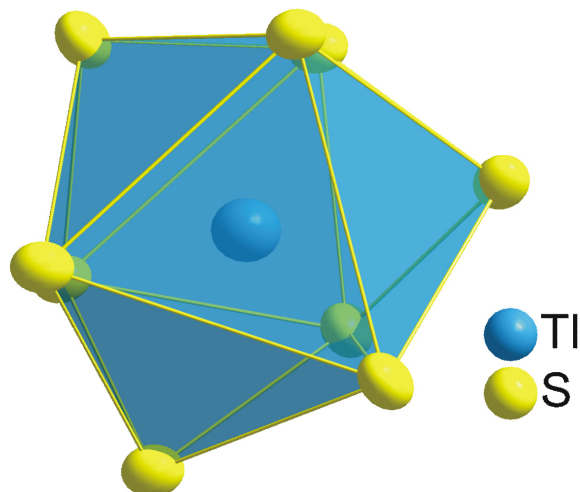


Abb. 14: Tl-Koordination, dreifach überlapptes trigonales Prisma. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 4: Übersicht der interatomaren Abstände $d(\text{Tl-S})$.

Verbindung	$d_{\min}(\text{Tl-S})$ in Å	$d_{\max}(\text{Tl-S})$ in Å	$\bar{d}(\text{Tl-S})$ in Å
TlInP ₂ S ₆	3.242(3)	3.54(2)	3.39
TlSbP ₂ S ₆	3.228(3)	3.52(1)	3.37
TlBiP ₂ S ₆	3.203(3)	3.54(2)	3.37

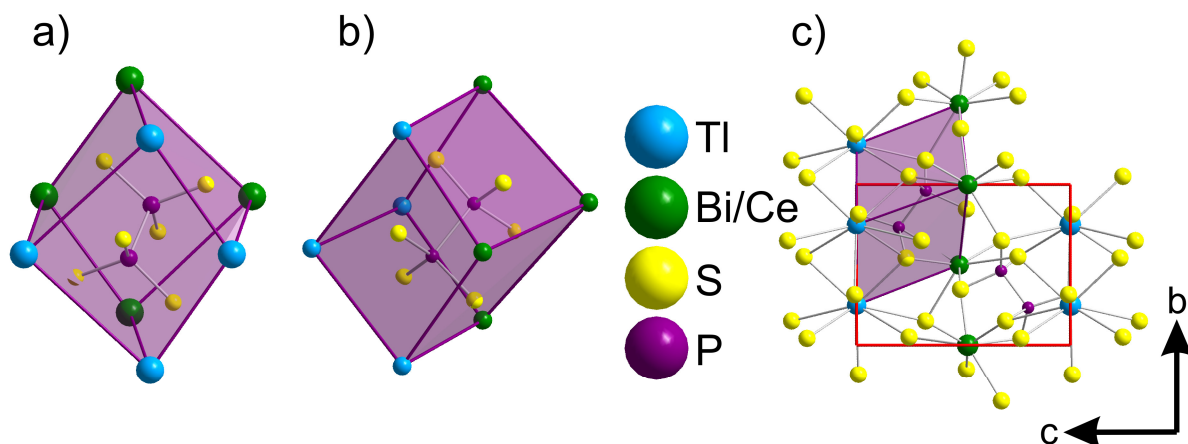


Abb. 15: a) Ausschnitt mit CsCl-Überstruktur des TlBiP₂S₆-Typs. b) Ausschnitt mit CsCl-Überstruktur des TlCeP₂S₆-Typs. c) Projektion der TlBiP₂S₆-Struktur entlang *a*. Die Elementarzelle ist rot dargestellt.

Bei genauerer Betrachtung des β -KBiP₂Se₆-Typs fällt eine Besonderheit auf. Ausgehend vom Perowskit ergibt sich zunächst eine Reduktion der Koordination von 12 für Ca in CaTiO₃ auf 9 für Tl bzw. M^{III} . Diese entsteht durch die Aufweitung der dichtesten Packung durch die größeren Sulfidionen und einer Verschiebung der Tl- respektive M^{III} -Atome aus dem Zentrum der kuboktaedrischen Koordination um $\approx 0.86 \text{ \AA}$. Im CaTiO₃ beträgt diese Verschiebung für Ca²⁺ nur $\approx 0.17 \text{ \AA}$. Für die noch kleineren dreiwertigen Ionen zeigt sich in diesem Strukturtyp eine noch deutlicher verzerrte Koordination. Für die stark kovalent gebundenen Ionen In³⁺ und Sb³⁺ findet man vier nahe gelegene Schwefelatome mit $d(M^{\text{III}}\text{-S}) < 3 \text{ \AA}$. Nach einem kleinen Sprung sind weitere fünf Schwefelatome in bis zu 3.7 \AA Entfernung (s. Tab. 5). Erst hier erfolgt ein größerer Sprung zum nächsten Schwefel bei über 4.3 \AA Entfernung. Die In³⁺ bzw. Sb³⁺ sind um $\approx 0.52 \text{ \AA}$ aus dem Zentrum dieses dreifach überkappten trigonalen Prismas verschoben. Bei Bi³⁺ hingegen ist aufgrund der größeren Ionizität und dem größeren Atomradius die Verzerrung der Koordination geringer und das Bi-S-Abstandsspektrum ist deutlich homogener. Die Auslenkung des Bi³⁺ aus dem Zentrum beträgt 0.37 \AA (s. Abb. 16).

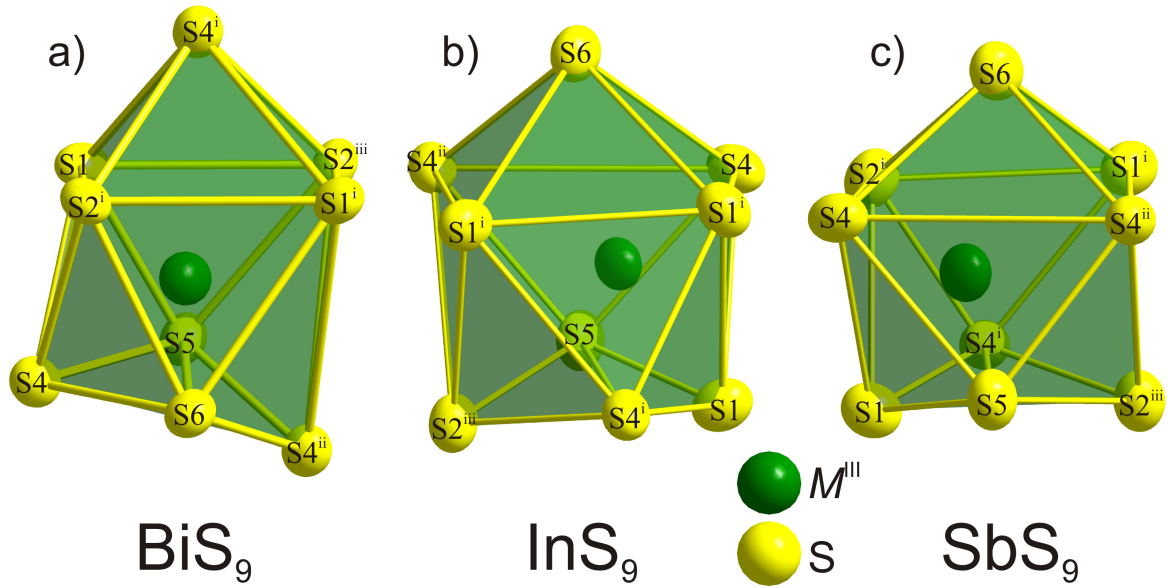


Abb. 16: Darstellung der Koordinationen für M^{III} -Ionen im $\beta\text{-KBiP}_2\text{Se}_6$ -Typ. a) BiS_9 . b) InS_9 . c) SbS_9 . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die interatomaren Abstände sind in Tab. 5 aufgelistet. Symmetrie Code: i) $1-x, -0.5+y, 1-z$; ii) $-x, -0.5+y, 1-z$; iii) $x, -1+y, z$.

Tab. 5: Übersicht der interatomaren Abstände $d(M^{\text{III}}\text{-S})$ in Å.

TiInP_2S_6		TiSbP_2S_6		TiBiP_2S_6	
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	2.72(2)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	2.72(2)	$d(\text{Bi-S1})$	2.72(2)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	2.748(4)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	2.748(4)	$d(\text{Bi-S4})$	2.748(4)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	2.80(2)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	2.80(2)	$d(\text{Bi-S5})$	2.80(2)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	2.92(2)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	2.92(2)	$d(\text{Bi-S2}^{\text{i}})$	2.92(2)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	3.128(7)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	3.128(7)	$d(\text{Bi-S2}^{\text{iii}})$	3.128(7)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	3.13(2)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	3.13(2)	$d(\text{Bi-S6})$	3.13(2)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	3.205(4)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	3.205(4)	$d(\text{Bi-S4}^{\text{ii}})$	3.205(4)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	3.48(1)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	3.48(1)	$d(\text{Bi-S1}^{\text{i}})$	3.48(1)
$d(\text{In-S2}^{\text{iii}})$	3.790(4)	$d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}})$	3.790(4)	$d(\text{Bi-S4}^{\text{i}})$	3.790(4)
$\bar{d}(\text{In-S})$	3.12	$\bar{d}(\text{Sb-S})$	3.10	$\bar{d}(\text{Bi-S})$	3.10

Symmetrie Code: i) $1-x, -0.5+y, 1-z$; ii) $-x, -0.5+y, 1-z$; iii) $x, -1+y, z$.

Aufgrund des zusätzlichen Symmetrieabbaus sind auch die Schwerpunkte der P_2 -Hanteln aus den Würfelzentren ausgelenkt, wohingegen die Ti-Atome des CaTiO_3 symmetriebedingt zentral liegen. Die Stärke dieser Auslenkung ist hierbei reziprok abhängig von der Größe des dreiwertigen Kations. Für die kleinen Ionen In^{3+} und Sb^{3+} findet man eine Auslenkung um $\approx 0.36\text{-}0.37$ Å. Für das größere Bi^{3+} nur ≈ 0.23 Å.

3.5 $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

3.5.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Verbindung $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ wurde im Rahmen der Zulassungsarbeit von Stephan Eckl [103] bei Versuchen zur Darstellung von TlSmP_2S_6 aus den Elementen gefunden. Das erhaltene Produkt war jedoch nicht kristallin genug für eine Einkristallstrukturanalyse. Aus den Pulverdiffraktogrammen konnte auf ein noch nicht beschriebenes Produkt geschlossen werden. Nach einer Optimierung der Synthese (Details siehe [103]) wurden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Nach gelungener Einkristallstrukturlösung konnte die Synthese weiter verbessert werden.

Reines $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ wird durch Einwaage der Elemente Tl, Sm, P, S im stöchiometrischen Verhältnis 2:1:2:7 und Umsetzung des Gemisches bei 800 °C für 9 Tage gefolgt von anschließendem Tempern bei 600 °C für 5 Tage dargestellt. Die DTA-Messung zeigt einen sehr hohen Schmelzpunkt von 862 °C (s. Abb. 17).

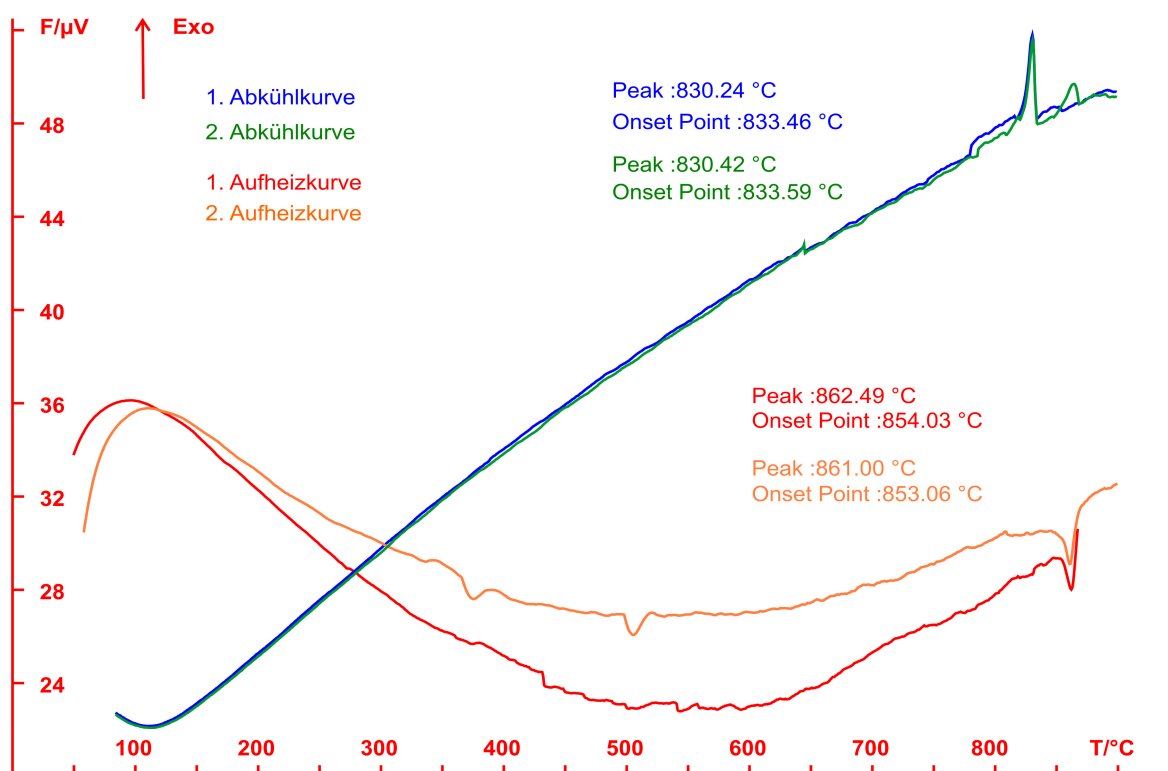


Abb. 17: DTA-Messung einer Probe $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$. Die Messung wurde von 50 °C bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei vollständige Zyklen.

Die Verbindung $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ wurde durch Umsetzung der Elemente Tl:Y:P:S im Verhältnis 1:1:2:6 dargestellt. In der ungeöffneten Ampulle waren gelbliche bis orange Kristalle und ein gelbes Pulver im Lichtmikroskop erkennbar. Nach dem Öffnen entwickelte sich sofort ein starker Geruch nach H_2S . Nach wenigen Tagen verblieben wenige gelbe Kristalle und ein weißes Pulver. Die unzersetzt gebliebenen gelben Kristalle wurden röntgenographisch untersucht und sind mit $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ identisch. Das aus dem gelblichen Pulver entstandene weiße Pulver stellt demnach ein Zersetzungsprodukt eines anderen gebildeten, nicht identifizierten Produktes mit H_2O (aus der Luftfeuchte) dar.

3.5.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Beugungsbild der Laue-Klasse $2/m$ lässt sich vollständig mit einer monoklinen C -zentrierten Zelle mit $a = 22.749(4) \text{ \AA}$, $b = 6.675(1) \text{ \AA}$, $c = 18.617(4) \text{ \AA}$, $\beta = 122.05(2)^\circ$ für $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ bzw. $a = 22.785(3) \text{ \AA}$, $b = 6.657(1) \text{ \AA}$, $c = 18.598(2) \text{ \AA}$, $\beta = 121.57(1)^\circ$ für $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ indizieren. Die Auslöschungsbedingungen lassen die Raumgruppen Cc und $C2/c$ zu. Das $|E^2-1|$ -Kriterium von 1.001 im Falle der Sm-Verbindung und 1.024 für die Y-Verbindung legt eine zentrosymmetrische Raumgruppe nahe, daher wurde die Raumgruppe $C2/c$ für die Strukturlösung gewählt. Dies erwies sich im Verlauf der Verfeinerung auch als richtig. Aus der Strukturlösung konnten sofort die drei Schweratomlagen sowie neun Leichtatomlagen entnommen werden. Die Leichtatomlagen konnten dann eindeutig anhand der Koordination und Abstände zwei Phosphor- und sieben Schwefellagen zugeordnet werden. Es verblieb keine signifikante ResteElektronendichte und die Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome und nach Absorptionskorrektur für $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ bei den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0439$ und $wR_2 = 0.0657$ und für $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ bei $R_1 = 0.0299$ und $wR_2 = 0.0684$. Die kristallographischen Details, Lagereparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 51 - 56 aufgelistet.

$\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristallisieren isotyp zu dem in Kapitel 4.6 beschriebenen $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ im $\text{Tl}_4\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ [104, 115]. Diese vier Verbindungen stellen einen erst kürzlich entdeckten, neuen Strukturtyp dar.

Eine Besonderheit dieses Strukturtyps ist das Auftreten zweier Sorten von komplexen P_xS_y -Anionen. Zum einen findet man $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Einheiten aus leicht verzerrten Tetraedern, andererseits die bereits beschriebenen $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Gruppen. Das Verhältnis dieser Bauelemente zueinander in der Elementarzelle beträgt 2:1, weshalb auch die Summenformel $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ gewählt wurde. Strukturen mit derart gemischten Komplexanionen sind relativ selten. Es sind nur elf Verbindungen dieser Art bekannt. Diese kristallisieren in vier Strukturtypen, die über einen gemeinsamen Aristotyp miteinander verwandt sind. Die drei Hettotypen, der $\text{Cs}_4\text{Gd}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Typ mit der Raumgruppe $P2_1/c$, der $\text{Tl}_4\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ ($C2/c$) und der $\text{K}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ ($C2$). Der Aristotyp mit der Raumgruppe $C2/m$ wurde bislang nur in $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ (siehe Kapitel 3.6.) realisiert. Bis auf $\text{Tl}_4\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ [104] und dem hier vorgestellten $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ enthalten alle Verbindungen als dreiwertige Metalle Sel-

tenerdionen. Die Y-Verbindung ist hier hervorzuheben - chemisch den Seltenerden verwandt stellt Yttrium auch ein d^0 konfiguriertes Übergangsmetall dar. Als einwertige Ionen treten bislang nur Kalium bzw. Thallium, einmalig auch Cäsium auf. Es sind Verbindungen sowohl mit komplexen Phosphor-Schwefel- als auch mit Phosphor-Selen-Anionen in der Literatur beschrieben [104, 110, 120-123].

Die $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraeder sind nur geringfügig verzerrt mit Winkeln von $106.3(1) - 113.4(1)^\circ$ und $d(\text{P-S}) = 2.026(8) - 2.05(3) \text{ \AA}$ (s. Abb. 18) für die Samarium-Verbindung und Winkeln von $105.7(1) - 113.9(1)^\circ$ und $d(\text{P-S}) = 2.036(3) - 2.06(1) \text{ \AA}$ für die Yttrium-Verbindung. Die $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Einheiten weisen nur eine zweizählige Achse entlang der P-P-Bindung und kein Inversionszentrum im Molekül auf. Daher kann eine Verzerrung der P-S-Abstände auftreten. Bei Vorliegen eines Inversionszentrums sind die je drei P-S-Abstände der beiden PS_3 -Unter-einheiten gleich lang. Die Abstände $d(\text{P-S})$ verzerren dabei jedoch nur leicht mit $2.00(1) \text{ \AA}$ und $2 \times 2.025(3) \text{ \AA}$ (für Sm) und $2.003(4) \text{ \AA}$, $2.028(2) \text{ \AA}$ und $2.031(2) \text{ \AA}$ (für Y). Die Bindungslänge $d(\text{P-P})$ beträgt $2.19(4) \text{ \AA}$ für $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $2.21(2) \text{ \AA}$ in $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Die zwei kristallographisch verschiedenen Tl-Atome sind unterschiedlich von Schwefelatomen koordiniert. Für die Tl1-Lagen ergibt sich eine dreifach überkappte trigonal-prismatische Koordination mit $d(\text{Tl1-S}) = 3.18(1) - 3.80(3) \text{ \AA}$ (für Sm) und $d(\text{Tl1-S}) = 3.15(2) - 3.94(1) \text{ \AA}$ (für Y). Der Prismengrundkörper wird dabei von drei kurzen und den drei längsten Abständen gebildet, die Kappenatome befinden sich in mittlerer Entfernung zum Tl-Zentralatom. Für Tl2 findet man eine zweifach überkappte kubische Koordination (s. Abb. 18) mit neun kürzeren Abständen und einem längeren Abstand. Die kürzeren Abstände $d(\text{Tl2-S})$ liegen für $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ im Bereich $3.243(5) - 3.59(5) \text{ \AA}$, der längere ist $d(\text{Tl2-S}) = 3.88(4) \text{ \AA}$. Für $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ findet man neun Abstände $d(\text{Tl2-S}) = 3.244(2) - 3.55(2) \text{ \AA}$ und einen längeren mit $d(\text{Tl2-S}) = 4.00(2) \text{ \AA}$. Zwischen den neun kürzeren und dem längsten Tl-S-Abstand ist eine kleine Lücke zwischen dem neunten und dem zehnten Schwefelatom zu finden. Dieser Sprung wächst von $3.59(5) \text{ \AA} / 3.88(4) \text{ \AA}$ ($\Delta d = 0.29 \text{ \AA}$) bei Samarium, auf $3.55(2) \text{ \AA} / 4.00(2) \text{ \AA}$ ($\Delta d = 0.45 \text{ \AA}$) bei Yttrium außerdem stark an. Dieser lange Tl-S-Abstand ist jedoch nicht, wie man intuitiv annehmen würde, eine der beiden Kappen, sondern eine der Ecken des quadratischen Prismas.

Die Samariumatome sind durch acht Sulfidionen verzerrt quadratisch-antiprismatisch umgeben mit sieben kürzeren Abständen $d(\text{Sm-S}) = 2.84(5) - 3.049(5) \text{ \AA}$ und einem längeren mit $3.32(5) \text{ \AA}$. Die Yttriumkoordination ist aufgrund des kleineren Ionenradius deutlich in Richtung einer eher siebenfachen Koordination im Sinne eines einfach überkappten trigonalen Prismas verzerrt mit Abständen $d(\text{Y-S}) = 2.775(5) - 3.011(2) \text{ \AA}$. Das nächste Schwefelatom befindet sich erst in einem deutlich größeren Abstand von $3.57(2) \text{ \AA}$ (s. Abb. 18).

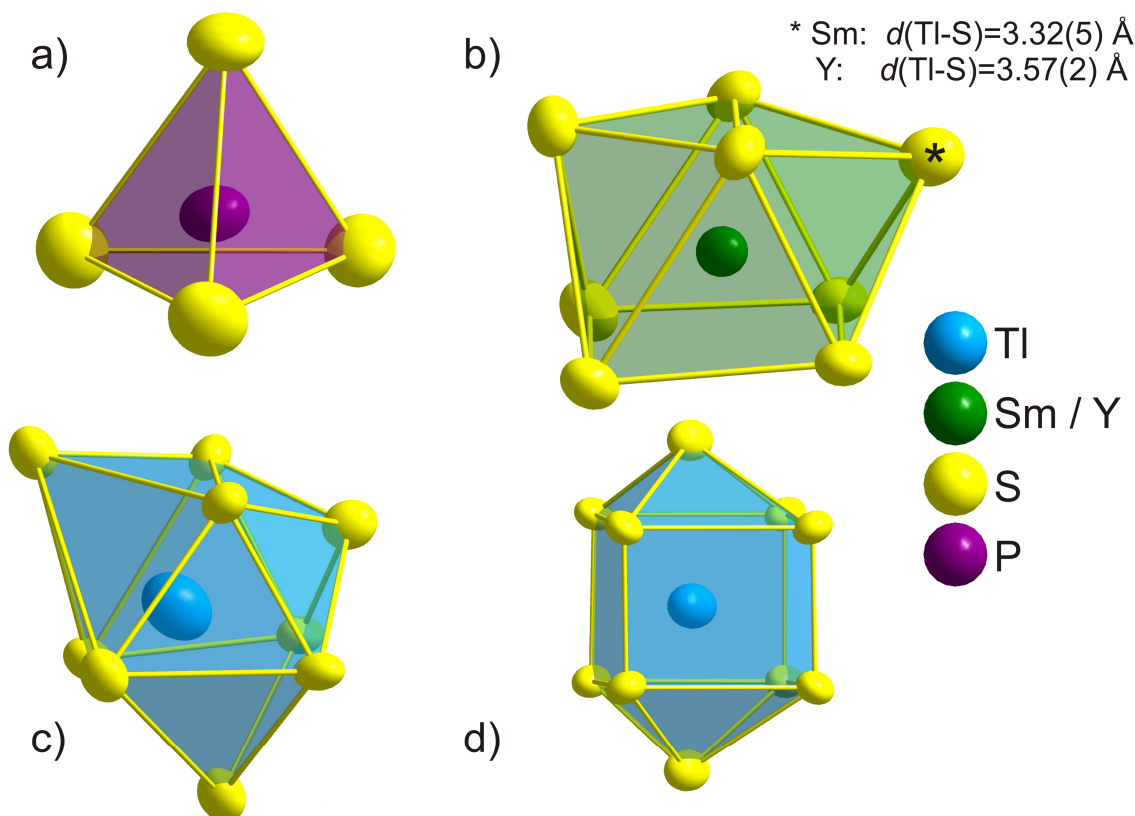


Abb. 18: Darstellung der lokalen Koordinationen: a) Tetraedrische $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Gruppe. b) Zweifach überkapptes trigonal-prismatisches $M^{\text{III}}\text{S}_8$, das Schwefelatom bei dem der Abstandssprung auftritt ist mit * markiert. c) Dreifach überkapptes trigonal-prismatisches TlIS_9 . d) Zweifach überkapptes kubisches Tl_2S_{10} . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Struktur ist topologisch aus Schichten von $[\text{SmS}_8]$ - respektive $[\text{YS}_8]$ -Einheiten, $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraedern und $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Oktaedern in der a - b -Ebene aufgebaut, die durch dazwischen liegende Tl-Atome vernetzt werden. Innerhalb einer derartigen Schicht ergibt sich eine Abfolge der Art $[-M^{\text{III}}-(\text{PS}_4)_2-M^{\text{III}}-(\text{P}_2\text{S}_6)-]$ (s. Abb. 19).

Die Verbindungen des $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typs sind strukturell eng verwandt mit dem in $P2_1/n$ beschriebenen $\text{Cs}_4\text{Gd}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Typ [123], in dem auch $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristallisiert. Die Sm- und Y-Verbindungen stellen eine Überstruktur mit doppeltem Zellvolumen dar. Der kristallographische Zusammenhang lässt sich durch die Zelltransformation $a \rightarrow c$, $b \rightarrow b$, und $c \rightarrow 2a$ beschreiben. Die Diagonale der Elementarzelle im $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ entspricht der halben a -Achse des $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ (s. Abb. 20). Erst eine genauere Betrachtung der Strukturen zeigt die Ursache dieses Unterschieds. Im C -zentrierten Strukturtyp der Sm/Y-Verbindungen sind die komplexen Anionen PS_4^{3-} und $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ entlang der c -Achse minimal gegeneinander verdreht. Im primitiven Strukturtyp der Ce-Verbindung hingegen fallen die jeweils aufeinanderfolgenden PS_4^{3-} -Tetraeder und $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Oktaeder entlang der äquivalenten a -Achse übereinander. Die PS_4^{3-} -Tetraeder und P_2S_6 -Einheiten im $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ sind zusätzlich geringfügig stärker verzerrt. Dieser Zusammenhang lässt sich auch im Sinne einer Grup-

pe-Untergruppe-Beziehung über einen gemeinsamen Aristotyp in Form eines Bärnighausen-Stammbaumes darstellen und ist in Kapitel 3.6 beschrieben.

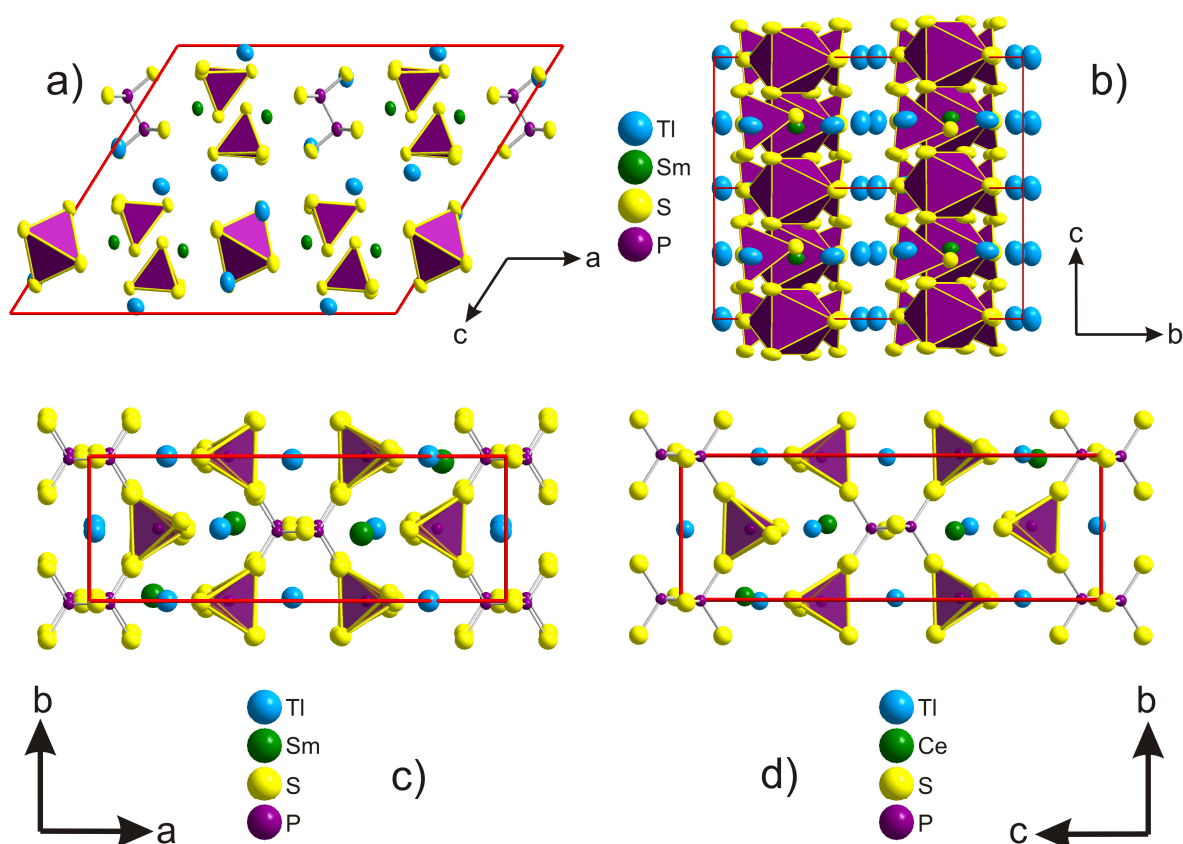


Abb. 19: a) Ansicht einer Elementarzelle der $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Struktur entlang b (zur Verdeutlichung der $\text{Sm}(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Schichten wurden die P_2S_6 -Einheiten einer Schicht als Oktaeder dargestellt, die der anderen Schicht als Kugel-Stab-Modell. b) Ansicht zweier Elementarzellen mit Schichten aus $\text{Sm}(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ in der a - c -Ebene, dreidimensionale Vernetzung erfolgt durch Tl-Atome zwischen den Schichten. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. c) und d) Vergleich der Strukturen von $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$. c) Projektion einer Elementarzelle von $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ entlang c . d) Projektion zweier Elementarzellen der $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Struktur entlang a . Gut erkennbar ist die leichte Verkippung der $[\text{PS}_4]^{3-}$ - und $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Ionen entlang der c -Achse (= a -Achse im $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$) aufgrund der Achsentransformation und -verdoppelung im $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ (s. Bärnighausen Stammbaum in Kapitel 3.6). Im $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ sind die aufeinanderfolgenden $[\text{PS}_4]^{3-}$ - und $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Ionen exakt auf Deckung.

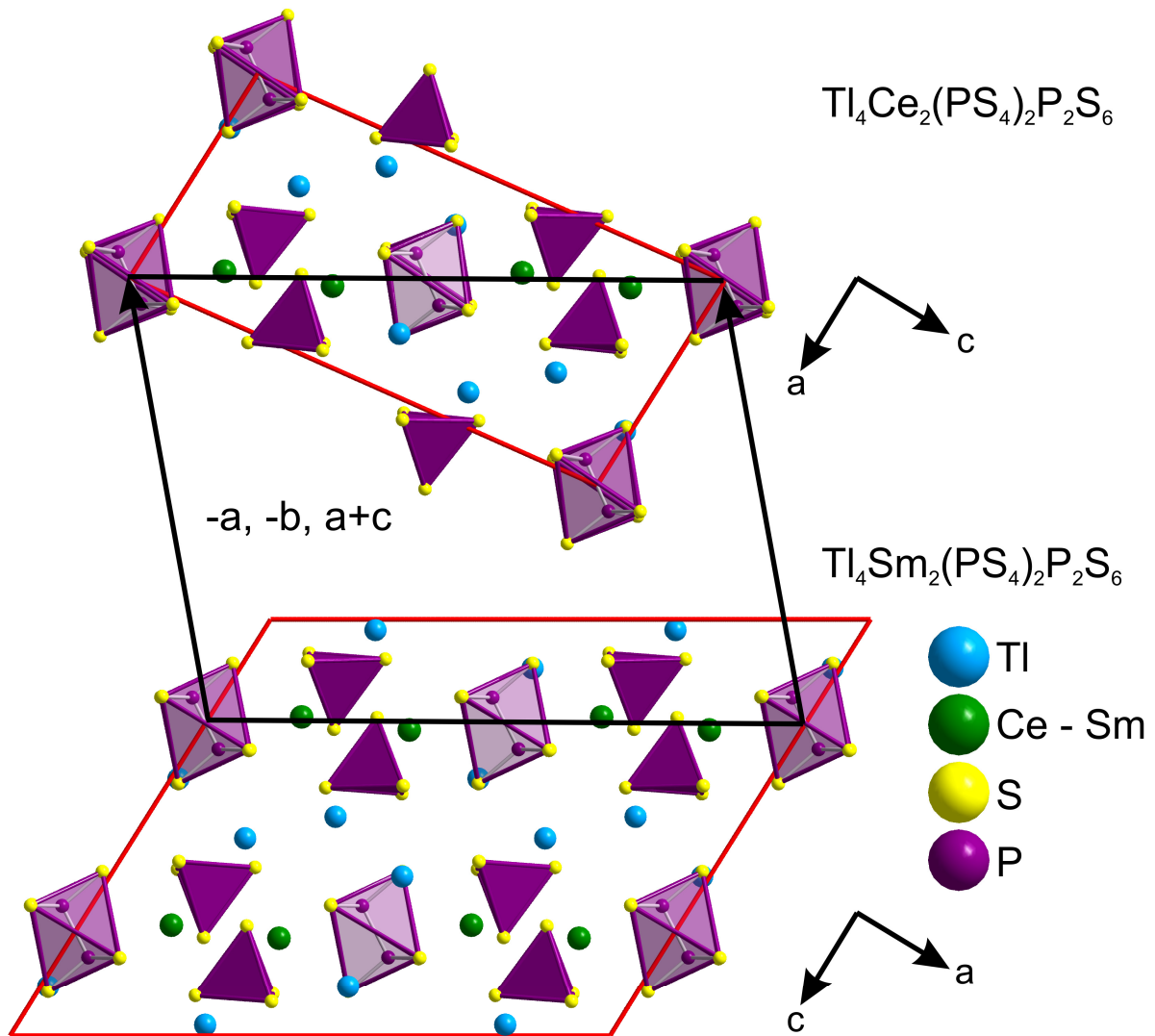


Abb. 20: a) Schematische Darstellung des strukturellen Zusammenhangs zwischen dem $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ und dem $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ. Ansicht jeweils einer Elementarzelle entlang b . Die Elementarzellen sind rot eingezeichnet. Die notwendige Zelltransformation ist mit schwarzen Pfeilen und Balken zur Verdeutlichung dargestellt.

3.6 $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

3.6.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Kristalle von $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ wurden erhalten, nachdem eine Probe eines Ansatzes TlLaP_2S_6 erneut bei 850 °C getempert wurde. In diesem Ansatz waren nunmehr im Lichtmikroskop neben farblosen, stäbchenförmigen Kristallen von TlLaP_2S_6 auch mattweiße Kristalle mit eher unregelmäßigem bzw. quader- / blockförmigem Habitus erkennbar. Die Einkristallstrukturanalyse dieser Kristalle ergab die Zusammensetzung $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$.

3.6.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Beugungsbild von $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ lässt sich vollständig mit einer *C*-zentrierten monoklinen Zelle mit $a = 20.716(4)$ Å, $b = 6.703(1)$ Å, $c = 9.342(2)$ Å, $\beta = 108.27(1)^\circ$ und der Laue-Klasse $2/m$ indizieren. Aufgrund des $|E^2-1|$ -Wertes von 0.966 und der Auslöschungsbedingungen wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/m$ für die Strukturlösung gewählt. Aus der Strukturlösung konnten sofort drei Schweratomlagen, zwei für Thallium und eine für Lanthan, sowie sieben Leichtatomlagen entnommen werden. Die Leichtatomlagen konnten anhand der Koordination und Abstände eindeutig den zwei Phosphor- und fünf Schwefellagen zugeordnet werden. Es verblieb keinerlei signifikante Restelektronendichte und die Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome und nach Absorptionskorrektur bei den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0408$ und $wR_2 = 0.0661$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 57 bis 59 aufgelistet.

$\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit der Wyckoff-Sequenz j^2i^8 und dem Pearson-Code mC48. Dieser Strukturtyp stellt den gemeinsamen Aristotyp der bereits bekannten $\text{Cs}_4\text{Gd}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - und $\text{Tl}_4\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typen dar (siehe auch Kapitel 3.5 und 4.6). Der Bärnighausen-Stammbaum mit vollständiger Lagenfortführung ist in den Abb. 23 und 24 dargestellt.

Im $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ findet man neben $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Baueinheiten auch $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Gruppen im Verhältnis 2:1 vor.

Die $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraeder sind kaum verzerrt mit Winkeln von $106.7(1) - 110.5(2)^\circ$, der Mittelwert beträgt 109.5° . Die Abstände $d(\text{P-S})$ betragen $2.032(3) - 2.05(1)$ Å (s. Abb. 21).

Die $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Einheiten weisen neben einer zweizähligen Drehachse entlang der P-P-Bindung auch eine Spiegelebene senkrecht dazu und damit auch ein Inversionszentrum im Molekül auf. Die Abstände $d(\text{P-S})$ betragen $2 \times 2.02(1)$ Å und $4 \times 2.030(6)$ Å. Die Bindungslänge $d(\text{P-P})$ beträgt $2.199(8)$ Å.

Die zwei kristallographisch verschiedenen Tl-Atome sind unterschiedlich von Schwefel koordiniert. Für die Tl2-Lagen ergibt sich eine dreifach überkappte trigonal-prismatische Koordination mit $d(\text{Tl2-S}) = 3.20(2) - 3.64(1)$ Å und $\bar{d}(\text{Tl2-S}) = 3.47$ Å. Der Prismengrundkörper

wird dabei aus drei kurzen und drei langen Abständen gebildet, die Kappenatome befinden sich in mittlerer Entfernung zum Tl-Zentralatom. Für Tl1 findet man eine zweifach überkappte kubische Koordination (s. Abb. 21) mit Abständen $d(\text{Tl1-S}) = 3.34(2) - 3.67(1) \text{ \AA}$ und einem mittleren Abstand $\bar{d}(\text{Tl1-S}) = 3.47 \text{ \AA}$.

Die Lanthanatome sind durch neun Sulfidionen dreifach überkappt, trigonal-prismatisch umgeben mit $d(\text{La-S}) = 2.91(1) - 3.569(3) \text{ \AA}$. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{La-S})$ beträgt 3.14 \AA (s. Abb. 21).

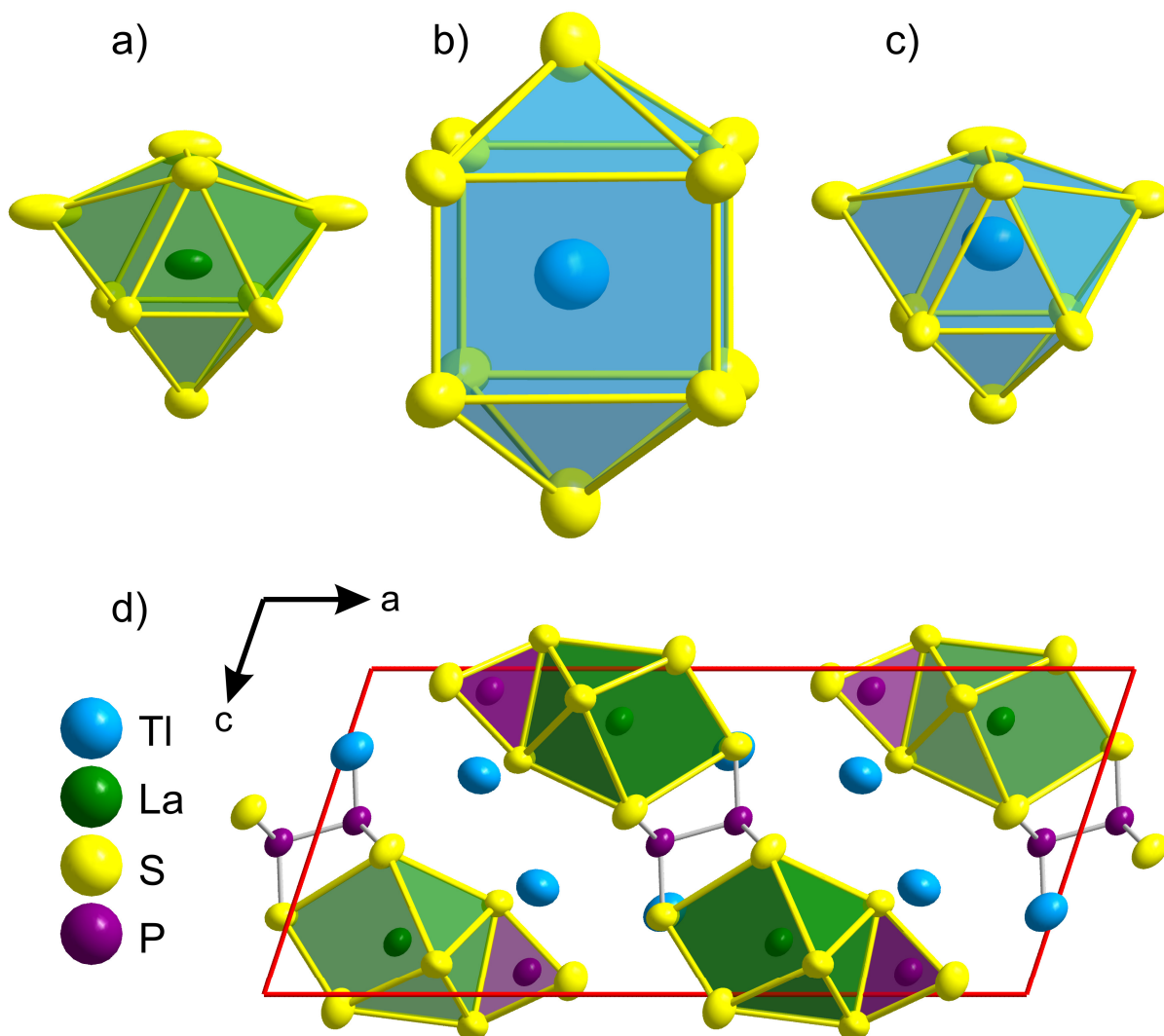


Abb. 21: a) Dreifach überkapptes trigonal-prismatisches LaS_9 . b) Zweifach überkapptes kubisches Ti_2S_{10} . c) Dreifach überkapptes trigonal-prismatisches Ti_1S_9 . d) Strukturausschnitt aus $\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ in Projektion entlang b . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Elementarzelle ist rot dargestellt.

Die Struktur ist topologisch aus Schichten von $[\text{LaS}_9]$ -Einheiten, $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraedern und $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ -Oktaedern entlang b senkrecht zur a - c -Diagonale der Elementarzelle aufgebaut, die durch dazwischen liegende Tl-Atome vernetzt werden. Innerhalb einer derartigen Schicht ergibt sich eine Abfolge der Art $[-M^{\text{III}}-(\text{PS}_4)_2-M^{\text{III}}-(\text{P}_2\text{S}_6)-]$ (s. Abb. 21).

Der $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ ist strukturell eng verwandt mit dem in $P2_1/n$ beschriebenen $\text{Cs}_4\text{Gd}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Typ [123], in dem auch $\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ [104] kristallisiert und dem $\text{Tl}_4\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ [104] mit der Raumgruppe $C 2/c$. Diese beiden Strukturtypen stellen jeweils unterschiedliche Hettotypen des Aristotyps $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ dar. Die Sm- und Y-Verbindungen $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ bzw. $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ stellen Überstrukturen mit doppeltem Zellvolumen dar. Der $\text{Cs}_4\text{Gd}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Typ ist eine Überstruktur mit gleichem Zellvolumen. Der kristallographische Zusammenhang lässt sich durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen in einem Bärnighausen-Stammbaum, wie in Abb. 22 gezeigt, zusammenfassen. In jedem Hettotyp tritt eine etwas andere Verzerrung der Struktur zutage. Dies lässt sich am besten anhand der Koordinationen der M^{I} - respektive M^{III} -Ionen zeigen (s. Tab. 6).

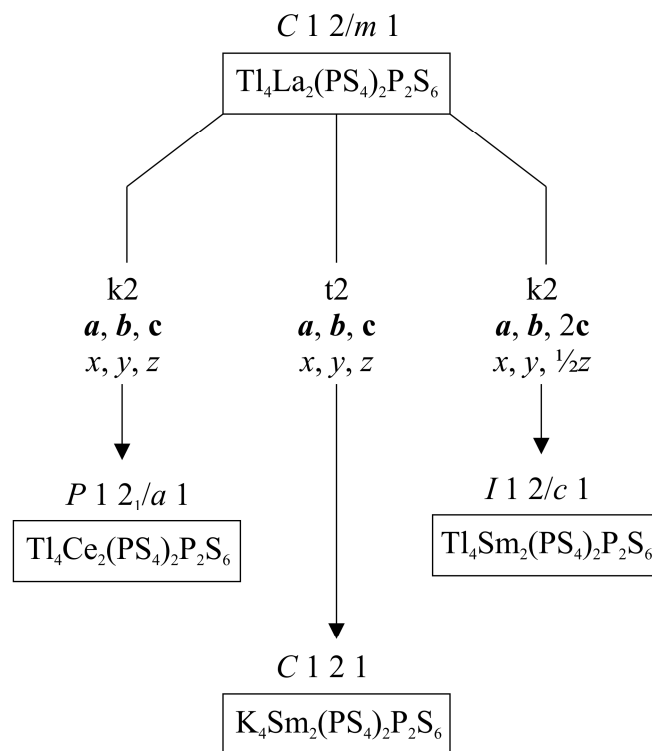


Abb. 22: Bärnighausen-Stammbaum der Verbindungsfamilie $M^{\text{I}}_4M^{\text{III}}_2(\text{PQ}_4)_2\text{P}_2\text{Q}_6$

Tab. 6: Übersicht der Koordinationen (bei Sulfiden bis 4.0 Å, bei Seleniden bis 4.3 Å gerechnet) in den unterschiedlichen Strukturtypen $M^{\text{I}}_4M^{\text{III}}_2(\text{PQ}_4)_2\text{P}_2\text{Q}_6$. Die Angabe 9 + 1 bzw. 7 + 1 erfolgt aufgrund der Beobachtung eines kleinen Sprunges für die längsten M - Q -Abstände bei diesen Verbindungen.

Verbindung	Raumgruppe *	KZ (M^{I} -Typ1)	KZ (M^{I} -Typ2)	KZ (M^{III})
$\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C12/m1$	9	10	9
$\text{Cs}_4\text{Gd}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$P12_1/c1$	9	10	8
$\text{K}_4\text{La}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$P12_1/c1$	9	10	8
$\text{K}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P12_1/c1$	9	10	8
$\text{K}_4\text{Nd}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P12_1/c1$	9	10	8
$\text{Tl}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P12_1/c1$	9	10	8
$\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$C12/c1$	9	9 + 1	7 + 1
$\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C12/c1$	9	9 + 1	7 + 1
$\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C12/c1$	9	9 + 1	7 + 1
$\text{Tl}_4\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C12/c1$	9	9 + 1	7 + 1
$\text{K}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C121$	7	8	8

*Raumgruppe in der Standardaufstellung

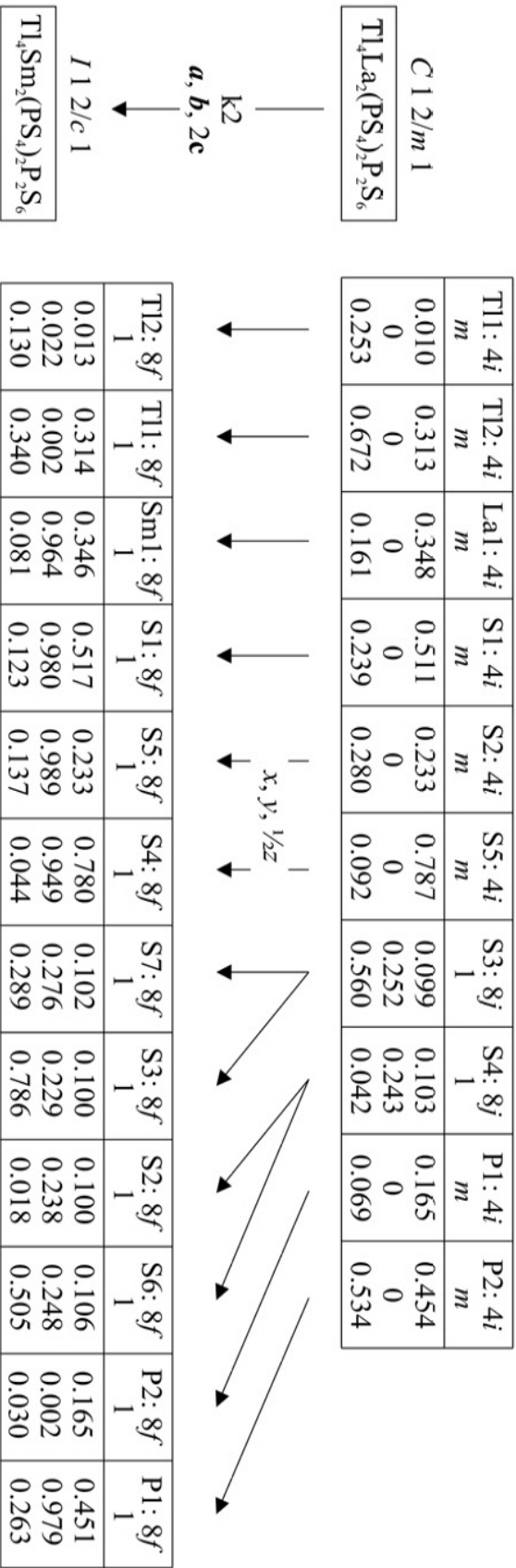


Abb. 23: Bärnighausen-Stammbaum mit vollständiger Lagenfortführung zur Darstellung des kristallographischen Zusammenhangs zwischen $\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Ti}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$. Zur Vereinfachung ist $\text{Ti}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ hier in der alternativen Aufstellung $I\ 1\ 2/c\ 1$ aufgeführt. Die Lagen von $\text{Ti}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ in der Standardaufstellung sind im Anhang in Tab. 52 zu finden.

<div>$C\ 1\ 2/m\ 1$</div> <div>$\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$</div>	$\text{Ti1: } 4i$ m	$\text{Ti2: } 4i$ m	$\text{La1: } 4i$ m	$\text{S1: } 4i$ m	$\text{S2: } 4i$ m	$\text{S5: } 4i$ m	$\text{S3: } 8j$ 1	$\text{S4: } 8j$ 1	$\text{P1: } 4i$ m	$\text{P2: } 4i$ m
	0.010	0.313	0.348	0.511	0.233	0.787	0.099	0.103	0.165	0.454
	0	0	0	0	0	0	0.252	0.243	0	0
	0.253	0.672	0.161	0.239	0.280	0.092	0.560	0.042	0.069	0.534

<

Abb. 24: Bärnighausen-Stammbaum mit vollständiger Lagenfortführung zur Darstellung des kristallographischen Zusammenhangs zwischen $\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Ti}_4\text{Ce}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ hier in der alternativen Aufstellung $P\ 1\ 2_1/a\ 1$ aufgeführt.

3.7 CuScP₂S₆

Bei der Umsetzung von Gemengen der Elemente Cu:Sc:P:S im Verhältnis 1:1:2:6 bilden sich ein gelbes Pulver und gelbe, plättchenförmige Kristalle. Die gesamte Probe ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und zerfällt nach kurzer Zeit zu einem weißen Pulver. Es gelang jedoch noch einen einzelnen Kristall zu präparieren und zu vermessen.

Das Beugungsbild entspricht der Laue-Klasse $2/m$ und lässt sich vollständig mit einer monoklinen Zelle mit $a = 6.139(2) \text{ \AA}$, $b = 10.658(4) \text{ \AA}$, $c = 13.265(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 98.54(2)^\circ$ indizieren. Die Auslöschungen lassen die Wahl der Raumgruppen Cc und $C2/c$ zu. Das $|E^2-1|$ -Kriterium von 1.084 deutet jedoch auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ hin.

Die Strukturlösung und -verfeinerung in $C2/c$ Raumgruppen liefert ein Strukturmodell mit einer Kupferfehlordnung auf einer halbbesetzten Lage. Dabei liegt das Kupfer auf einer allgemeinen Wyckoff-Lage 8f. Eine freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors konvergiert gegen 0.467(6), ohne deutliche Verbesserung in den Gütefaktoren. Daher wurde ein Besetzungsfaktor von 0.5 für die finalen Verfeinerungsschritte angenommen, um die Ladungsneutralität zu wahren. Die Verfeinerung konvergiert nach Absorptionskorrektur und mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome bei den Gütefaktoren $R_1 = 0.0807$ und $wR_2 = 0.1340$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 60 bis 62 zu finden. Die leichte Unterbesetzung könnte von einer kleinen Nichtstöchiometrie der Verbindung oder einer bereits eingesetzten Zersetzung des Kristalls herrühren. Strukturell lässt sich die Fehlordnung des Kupfers durch die starke Präferenz des Kupfers für eine trigonale gegenüber einer oktaedrischen Koordination erklären.

Im weiteren Verlauf wurde versucht durch Symmetrieabbau und einer Verfeinerung in der Raumgruppe Cc die Fehlordnung aufzulösen. Dies erfordert eine Verdoppelung aller Lagen, ohne dass diese signifikant von der Rotations-, Inversions- respektive Translationssymmetrie (Toleranz $< 0.05 \text{ \AA}$) relaxieren und von der Symmetrie der Raumgruppe $C2/c$ abweichen. Ferner ist die Verfeinerung eines Inversionszwillinges mit einem Zwillingsverhältnis von 0.48(1):0.52(1) nötig. Allein die Cu-Lagenbesetzung verfeinert zu einem asymmetrischen Verhältnis von 0.368(4):0.612(4). Jedoch sind die anisotropen Auslenkungsparameter in diesem Modell sehr groß. Die Gütefaktoren und Restelektronendichten der Verfeinerung in Cc sind trotz der doppelten Zahl an Parametern kaum besser als in $C2/c$ (s. Tab. 7). Hinweise auf eine andere Form der Verzwillingung konnten nicht gefunden werden. Vergleichbare Cu-Fehlordnungen findet man in nahezu allen vom CdI₂- bzw. CdCl₂-Typ abgeleiteten Verbindungen dieser Art wie CuCrP₂S₆ [124-127], CuInP₂S₆ [128, 129], CuVP₂S₆ [130] oder Cu_{2x}Mn_{2-x}P₂S₆ [131]. Daher wird das Strukturmodell in der Raumgruppe $C2/c$ als richtig angenommen.

Tab. 7: Vergleich der Verfeinerungen der Strukturmodelle in Cc und $C2/c$

Modell	Parameter / Einschränkungen	R_1 (alle Reflexe)	wR_2 (alle Reflexe)	Restelektronendichte
Cc	103 / 2	0.0780	0.1097	+ 2.595 / - 0.558
$C2/c$	51 / 0	0.0807	0.1340	+ 2.908 / - 0.544

Durch die Besetzung der 8f Lage sind die Kupferatome nahe den Mittelpunkten gegenüberliegender Dreiecksflächen der Oktaederlücken (s. Abb. 25). Die Abstände für die trigonal-planar koordinierten CuS₃-Einheiten $d(\text{Cu-S}) = 2.200(4) - 2.213(3) \text{ \AA}$ liegen dann auch im Bereich der typischen Cu-S-Abstände. Der Abstand der Oktaedermitte mit $2.73(3) \text{ \AA}$ bis $2.78(1) \text{ \AA}$ ist viel zu groß für sinnvolle Cu-S-Abstände. Die Oktaedermitte liegt genau auf dem Schwerpunkt der Verbindungsachse zwischen den beiden Cu-Atomen.

Die Sc-Atome bilden leicht verzerrte ScS₆-Oktaeder mit $d(\text{Sc-S}) = 2.60(3) - 2.61(1) \text{ \AA}$. Die S-Sc-S-Winkel betragen $83.21(1)^\circ$ bis $102.07(1)^\circ$ für die Oktaederecken und $174.81(1)^\circ$ für die Oktaederspitzen zueinander.

Für die P₂S₆-Einheiten findet man das gewohnte Bild der durch P₂-Hanteln zentrierten Oktaeder. Die Oktaeder sind nicht inversionssymmetrisch, weisen aber eine zweizählige Drehachse entlang der P-P-Bindungsachse auf. Die Abstände $d(\text{P-S})$ betragen $2.035(4)$ bis $2.050(6) \text{ \AA}$, $d(\text{P-P}) = 2.212(6) \text{ \AA}$.

Insgesamt liegt also eine Variante des CdCl₂-Strukturtyps vor, in einer kubisch dichtesten Packung aus Schwefelatomen sind die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht mit P₂-Hanteln, Sc-Atomen und fehlgeordneten Cu-Atomen besetzt (s. Abb. 25).

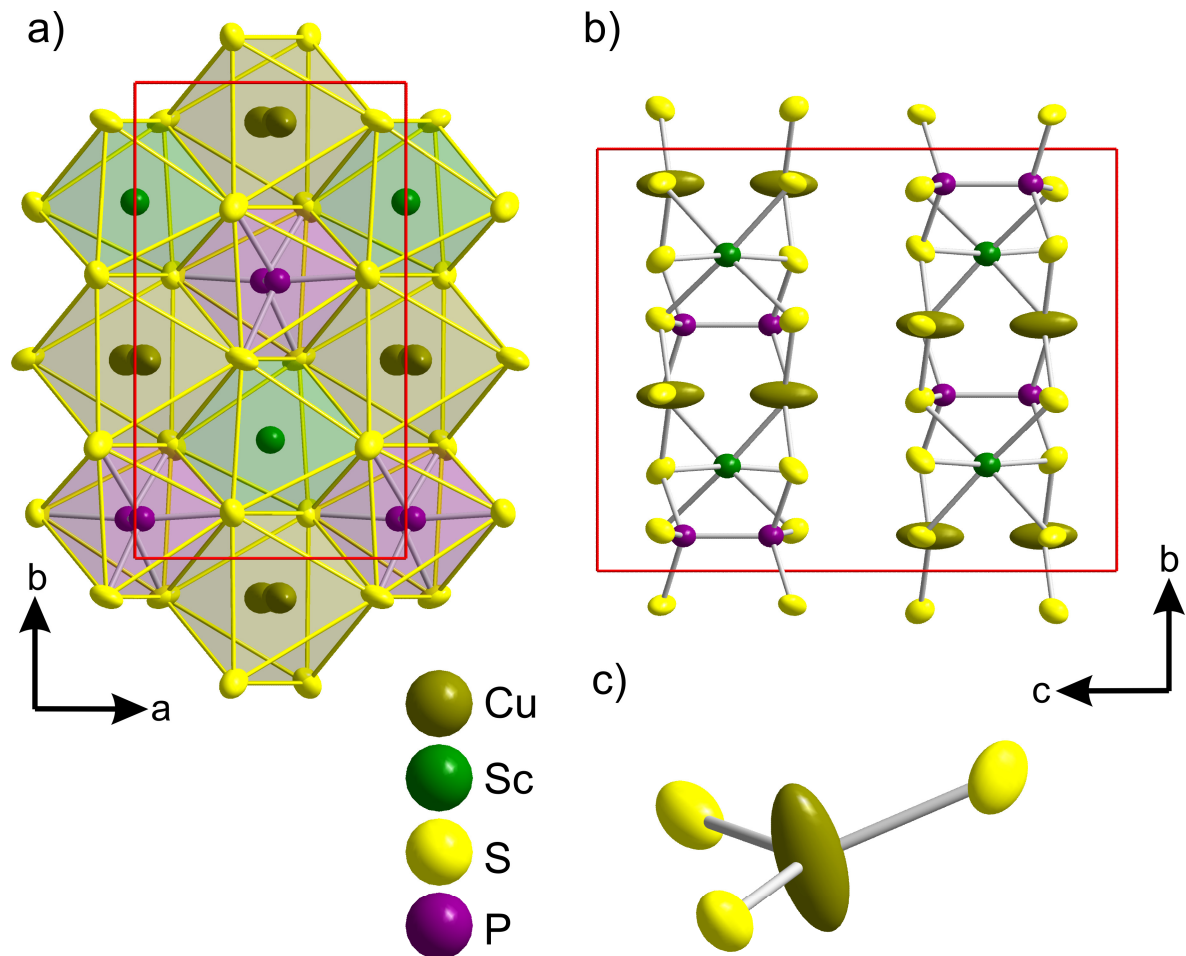


Abb. 25: a) Projektion entlang c mit Blick auf eine Oktaederschicht. b) Projektion entlang a senkrecht zu den Oktaederschichten, die Elementarzelle ist jeweils rot dargestellt. c) Trigonal-planar koordiniertes CuS₃, die Größe der van-der-Waals-Lücke zwischen den Schichten beträgt 3.2 - 3.3 Å. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4. Neue Hexaselenohypodiphosphate

4.1 $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

4.1.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Verbindung $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ wurde erstmals im Rahmen der Zulassungsarbeit von Stephan Eckl [103] dargestellt. $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ wird durch Umsetzung stöchiometrischer Gemenge der Elemente im Verhältnis 2:2:2:6 bei 650 °C und anschließendem mehrtägigem Tempern bei 360-450 °C erhalten. Das Produkt fällt als ein schwarzer Regulus aus schwarz-silbernen glänzenden Kristallen an, das zu feinem Pulver zerrieben, dunkelrot ist. Für die Reinheit der Proben spielte es dabei keine Rolle, ob die Proben bei 360 bzw. 450 °C getempert wurden, die Pulverdiffraktogramme sind identisch und zeigen auch kein Vorliegen weiterer Phasen an. Außerdem waren die Proben bei 360 °C respektive 450 °C nicht geschmolzen. Im Zusammenspiel mit den DTA-Messungen wird daher das DTA-Signal bei 406 °C, welches beim Abkühlen in zwei Signale zerfällt, einer reversiblen Phasenumwandlung und das Signal bei 508 °C dem Schmelzpunkt der Verbindung zugeordnet.

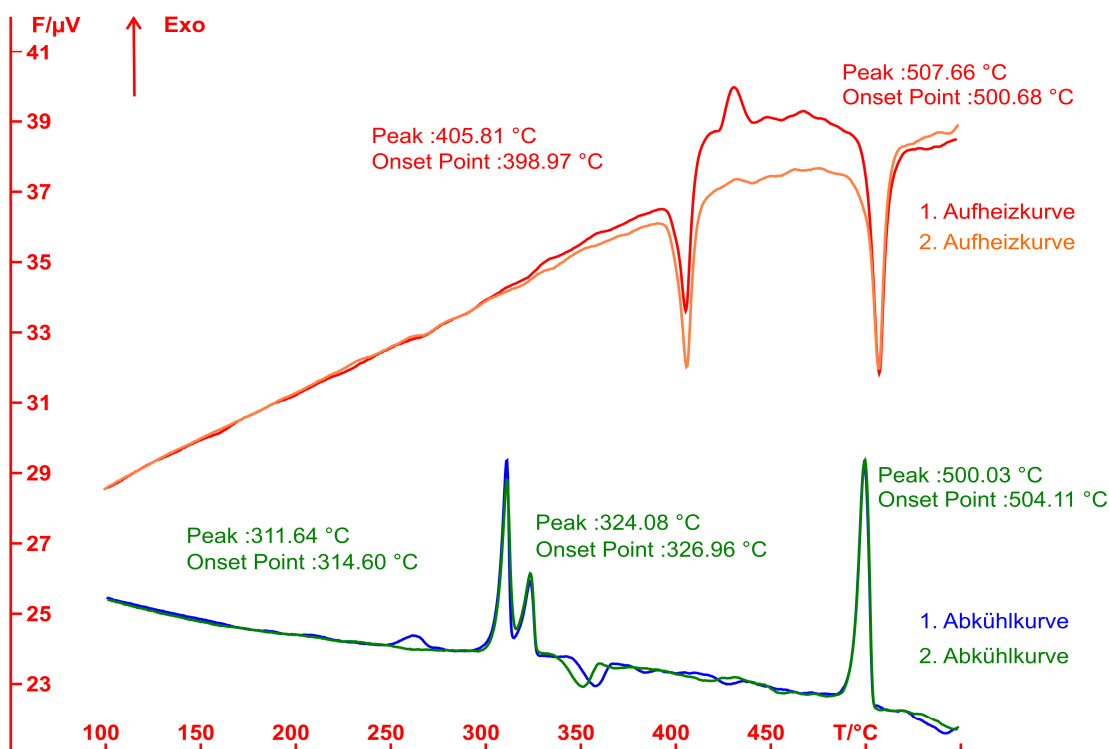


Abb. 26: DTA-Messung einer Probe $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Die Messung wurde von 25 °C bis 550 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 100 °C.

4.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Beugungsbild der Laue-Klasse $2/m$ lässt sich vollständig mit einer primitiven monoklinen Zelle mit $a = 10.306(1) \text{ \AA}$, $b = 12.590(2) \text{ \AA}$, $c = 9.570(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96.39 (1)^\circ$ indizieren. Das $|E^2-1|$ -Kriterium weist mit 0.924 auf eine zentrosymmetrische Struktur hin. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ für die Strukturlösung gewählt. Obwohl Ag₂Tl₂P₂Se₆ und Cu₂Tl₂P₂Se₆ in der gleichen Raumgruppe kristallisieren, stellen sie zwei unterschiedliche Strukturtypen dar.

Die Strukturlösung mit direkten Methoden liefert sofort die richtige Anzahl von Lagen, zwei Thallium-, zwei Silber-, sechs Selen- und zwei Phosphor-Atomlagen. Anhand der jeweiligen Koordination und Abstände sind die Silber- bzw. Selenlagen eindeutig zuzuordnen. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern führt nach Berücksichtigung der Absorption zu den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0424$ und $wR_2 = 0.0684$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 63 - 65 zu finden.

In Ag₂Tl₂P₂Se₆ liegen inversionssymmetrische P₂Se₆-Einheiten, wie auch in Cu₂Tl₂P₂Se₆, vor. In Ag₂Tl₂P₂Se₆ treten jedoch, aufgrund der vergrößerten Elementarzelle und der damit einhergehenden Verdoppelung aller Atomlagen zwei kristallographisch unabhängige P₂Se₆-Einheiten auf, welche auf die P-P-Bindungsachse bezogen, zueinander um $\approx 90^\circ$ verdreht und um $\frac{1}{2}(a+c)$ in der Elementarzelle verschoben sind. Die Abstände betragen $d(P2-P2) = 2.251(4) \text{ \AA}$, $d(P1-P1) = 2.29(1) \text{ \AA}$ sowie $d(P1-Se) = 2.19(1) - 2.212(3) \text{ \AA}$ und $d(P2-Se) = 2.177(9) - 2.191(3) \text{ \AA}$.

Die Ag-Atome sind jeweils tetraedrisch koordiniert. Das Ag1Se₄-Tetraeder ist regelmäßiger als das Ag2Se₄-Tetraeder aufgebaut. Die Abstände $d(\text{Ag1-Se})$ liegen im Bereich $2.617(6) \text{ \AA}$ bis $2.727(8) \text{ \AA}$, der Mittelwert beträgt $\bar{d}(\text{Ag1-Se}) = 2.675 \text{ \AA}$. Die Winkel Se-Ag1-Se liegen im Bereich $100.61(5)^\circ$ bis $125.46(4)^\circ$, der Mittelwert beträgt 109.21° . Die Abstände $d(\text{Ag2-Se})$ sind stärker gestreut und liegen im Bereich $2.666(6) \text{ \AA} - 2.817(3) \text{ \AA}$, $\bar{d}(\text{Ag2-Se}) = 2.741 \text{ \AA}$. Auch die Winkel Se-Ag2-Se mit $98.69(4)^\circ - 137.41(5)^\circ$ weichen stärker vom Mittelwert 108.48° ab (s. Abb. 27).

Die Tl-Atome sind deutlich unterschiedlich koordiniert. Die Tl1-Atome sind von insgesamt neun Se-Atomen im Sinne eines verzerrten dreifach-überkappten trigonalen Prismas mit $d(\text{Tl1-Se}) = 3.11(2) \text{ \AA} - 3.80(2) \text{ \AA}$ umgeben. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Tl1-Se})$ beträgt 3.52 \AA . Die Tl2-Lagen sind im Abstand von $3.23(2) \text{ \AA}$ bis $3.491(6) \text{ \AA}$, $\bar{d}(\text{Tl2-Se}) = 3.37 \text{ \AA}$ von sechs Se-Atomen im Sinne einer pentagonalen Pyramide umgeben (s. Abb. 27). Es befinden sich zwar noch zwei weitere Se-Atome in einer Distanz von $3.82(2) \text{ \AA}$ und nochmal eines in einer Entfernung von $4.13(1) \text{ \AA}$. Allerdings erhält man, selbst bei Berücksichtigung dieser Atome, kein anschauliches Koordinationspolyeder. Das Tl2-Atom ist in dieser erweiterten neunfachen Koordination um $0.535(1) \text{ \AA}$ aus dem Zentrum verschoben. Da zudem nach den nächsten sechs Selenatomen ein größerer Abstandssprung von $3.491(6) \text{ \AA}$ zu $3.82(2) \text{ \AA}$ auftritt, wird die Koordination um Tl2 als pentagonal-pyramidal gewählt.

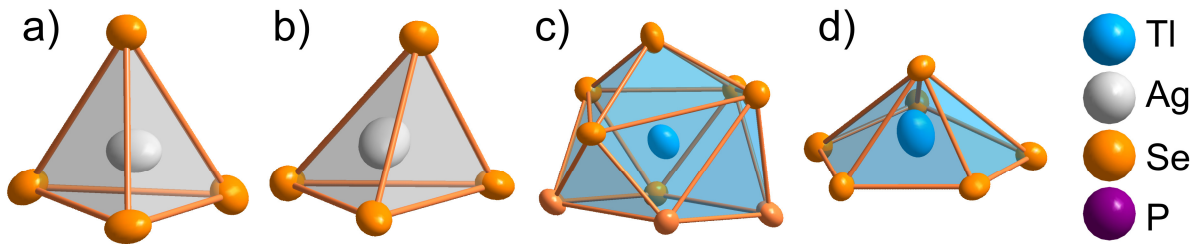


Abb. 27: Lokale Koordinationen in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. a) Ag1Se_4 -Tetraeder. b) Ag2Se_4 -Tetraeder. c) Dreifach überkappt trigonal-prismatisches Tl1Se_9 . d) Pentagonal-pyramidales Tl2Se_6 . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp mit der Wyckoff-Sequenz e^{12} und dem Pearson-Code mP44. Es bildet eine komplexe, dreidimensionale Netzwerkstruktur aus. Die zwei unterschiedlichen AgSe_4 -Tetraeder sind über gemeinsame Kanten zu Dimeren verknüpft, welche wiederum über die verbleibenden zwei Ecken der Ag2Se_4 -Tetraeder alternierend weiter verknüpft werden und gewinkelte Ketten entlang c bilden. Zwei derartige Ketten sind in einer Elementarzelle um $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$ zueinander versetzt angeordnet. Der Abstand $d(\text{Ag1-Ag2})$ der kantenverknüpften AgSe_4 -Tetraeder beträgt $3.256(2) \text{ \AA}$, der Abstand $d(\text{Ag2-Ag2})$ der eckenverknüpften Tetraeder beträgt hingegen $5.033(2) \text{ \AA}$. Die zwei AgSe_4 -Ketten sind nicht miteinander über Ag-Se-Bindungen verknüpft (s. Abb. 28).

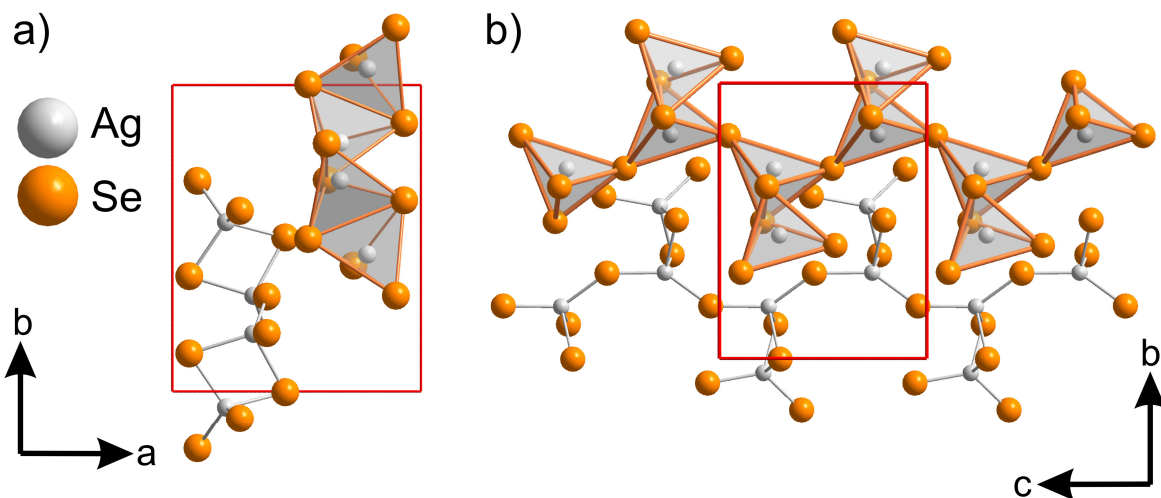


Abb. 28: AgSe_4 -Ketten in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. a) Blick entlang c , parallel zu den AgSe_4 -Ketten. b) Projektion entlang a , senkrecht zu den AgSe_4 -Ketten. Eine Kette ist durch eingezeichnete Tetraeder hervorgehoben.

Die AgSe_4 -Ketten werden nun über $\text{P1}_2\text{Se}_6$ -Einheiten (gelb in Abb. 29) zusammen mit den pentagonal-pyramidalen Tl2Se_6 -Gruppen (dunkelgrün in Abb. 29) zweidimensional zu einer Art "Doppelkettenschicht" entlang der b - c -Ebene verknüpft.

Die weitere Vernetzung der Gesamtstruktur zu einem dichten dreidimensionalen Netzwerk resultiert aus der Verknüpfung dieser "Doppelschichten" über "Schichten", die ausschließlich

aus P_2Se_6 -Einheiten (violett in Abb. 29) und den dreifach überkappt trigonal-prismatischen Tl_1Se_9 -Gruppen (blau in Abb. 29) bestehen.

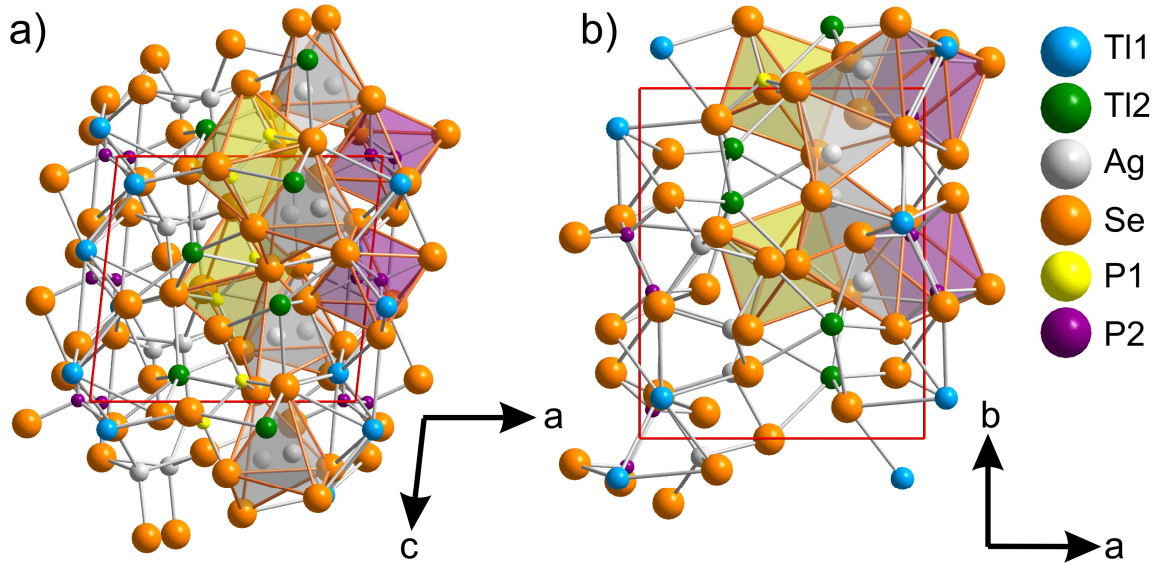


Abb. 29: Dreidimensionale Vernetzung in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. a) Projektion entlang b , gelbe P_1Se_6 -Einheiten und grüne Tl_2Se_6 -Gruppen bilden eine "Doppelkettenschicht" in der b - c -Ebene. Violette P_2Se_6 -Einheiten und blaue Tl_1Se_9 -Gruppen verknüpfen diese "Doppelkettenschichten" entlang a zu einem dreidimensionalen dicht gepackten Netzwerk. Der Übersichtlichkeit halber sind die Koordinationspolyeder um Tl_1 bzw. Tl_2 nicht eingezeichnet. Eine der zwei AgSe_4 -Ketten ist mittels grauer Tetraeder hervorgehoben. b) Projektion der $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Struktur entlang c . Eine AgSe_4 -Kette ist durch eingezeichnete Tetraeder hervorgehoben. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet.

Ähnlich wie bei $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ bzw. $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ sind in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ relativ kurze Ag-Ag bzw. Ag-Tl Abstände zu beobachten. Auch hier findet man eine Anordnung der Metallatome in Form einer Zick-Zack-Kette entlang der b -Achse (s. Abb. 30). Anders als in den Cu-Verbindungen sind hier jedoch nicht Cu- und Tl-Atome alternierend angeordnet, sondern je ein Tl-Atom ist zwischen je zwei Ag-Atome eingeschoben. Die Abstände $d(\text{Ag1-Ag2})$ innerhalb dieser Kette sind mit $3.256(2) \text{ \AA}$ etwas kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien ($r_{\text{vdW}}(\text{Ag}) = 1.7 \text{ \AA}$ und $\Sigma d(\text{Ag-Ag})_{\text{vdW}} = 3.4 \text{ \AA}$). Die Abstände $d(\text{Ag1-Tl1}) = 3.350(9) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ag2-Tl1}) = 3.73(1) \text{ \AA}$ sind allerdings deutlich verzerrt und nur $d(\text{Ag1-Tl1})$ ist kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien ($r_{\text{vdW}}(\text{Tl}) = 2.0 \text{ \AA}$, $\Sigma d(\text{Ag-Tl})_{\text{vdW}} = 3.7 \text{ \AA}$) [79].

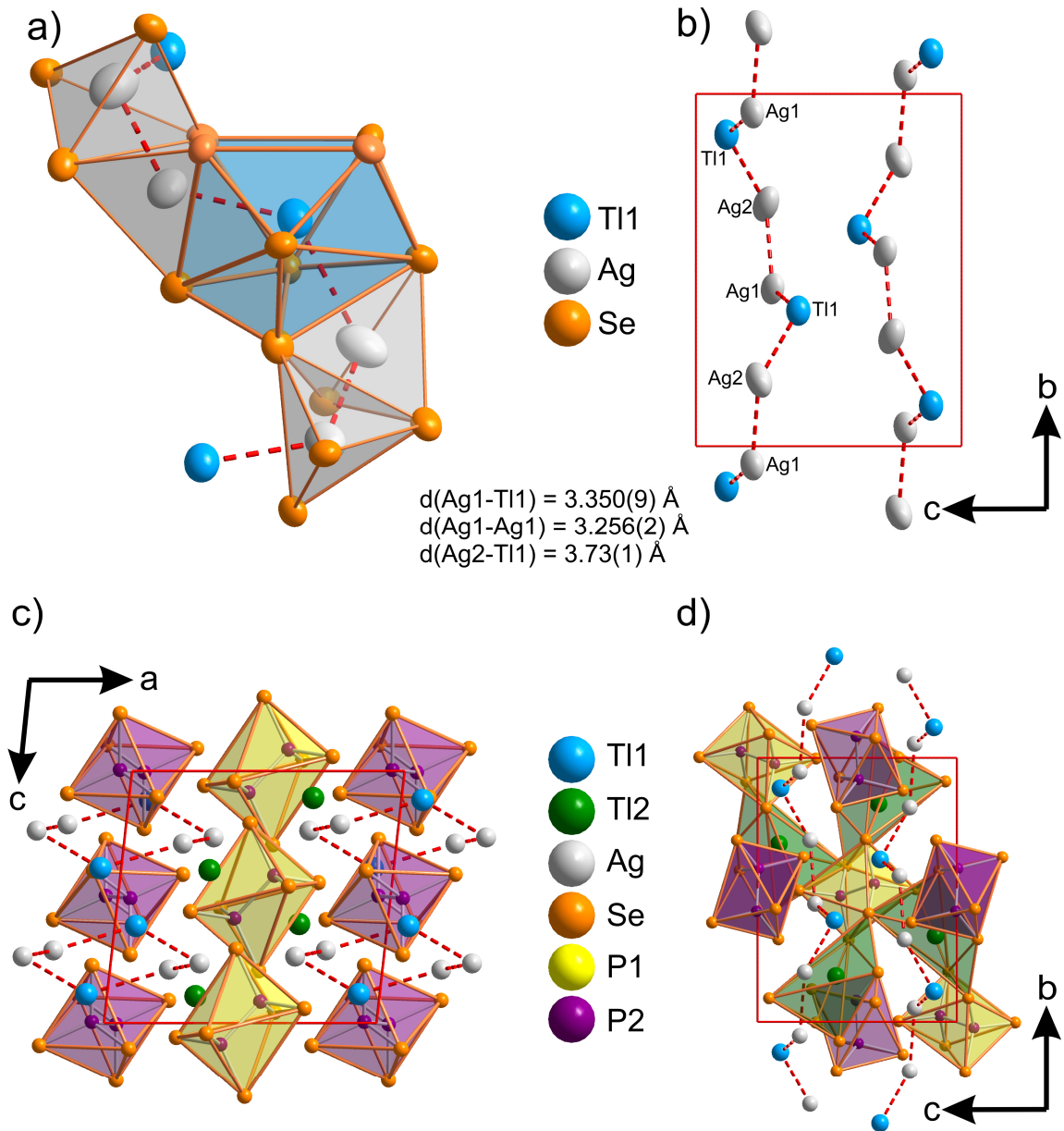


Abb. 30: Ag-Tl-Ketten in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. a) Koordinationspolyeder entlang einer Ag-Tl-Kette, Metall-Metall-Abstände sind rot gestrichelt eingezeichnet. b) Ansicht einer Elementarzelle mit Ag-Tl-Ketten entlang b , zur besseren Übersichtlichkeit sind die P- und Se-Atome weggelassen. c) Projektion einer Elementarzelle entlang b , gelbe P_2Se_6 -Einheiten und grüne Tl_2Se_6 -Gruppen bilden eine "Doppelkettenschicht" in der b - c -Ebene. Die Ag-Tl-Ketten verlaufen in einem Zick-Zack-Muster parallel zu b , violette P_2Se_6 -Einheiten und blaue Tl_1Se_9 -Gruppen verknüpfen die "Doppelkettenschichten" entlang a . d) Projektion entlang a mit Blick auf die Zick-Zack-Ag-Tl-Kette parallel zu b . Die Elementarzelle ist jeweils rot eingezeichnet. Darstellung der Ellipsoide in a) und b) jeweils mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4.2 Cu₂Tl₂P₂Se₆

4.2.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Verbindung Cu₂Tl₂P₂Se₆ wurde parallel zu unseren Arbeiten von McGuire et al. dargestellt und auf ihre Eignung als Thermoelektrikum untersucht [104]. Cu₂Tl₂P₂Se₆ wurde durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 2:2:2:6 bei 480 °C und anschließendem Tempern bei 400 °C erhalten. DTA-Messungen zeigen, dass der Schmelzpunkt der Verbindung bei 547 °C liegt. Da bei der Synthese unterhalb 500 °C gearbeitet wurde, ist davon auszugehen, dass sich das Produkt aus einer bereits bei tieferer Temperatur vorliegenden P-Se-Tl-Schmelze (P-Se-Gemenge werden bereits im Bereich 200-300 °C flüssig, Thallium schmilzt bei 303 °C) unter Auflösung des vorgelegten Kupfers bildet und aus dieser Schmelze direkt auskristallisiert. Cu₂Tl₂P₂Se₆ entsteht so frei von Nebenprodukten in Form eines dunklen Regulus aus orange-braunen Plättchen. Zu einem feinen Pulver zermahlen ist es von brauner bis dunkelbrauner Farbe.

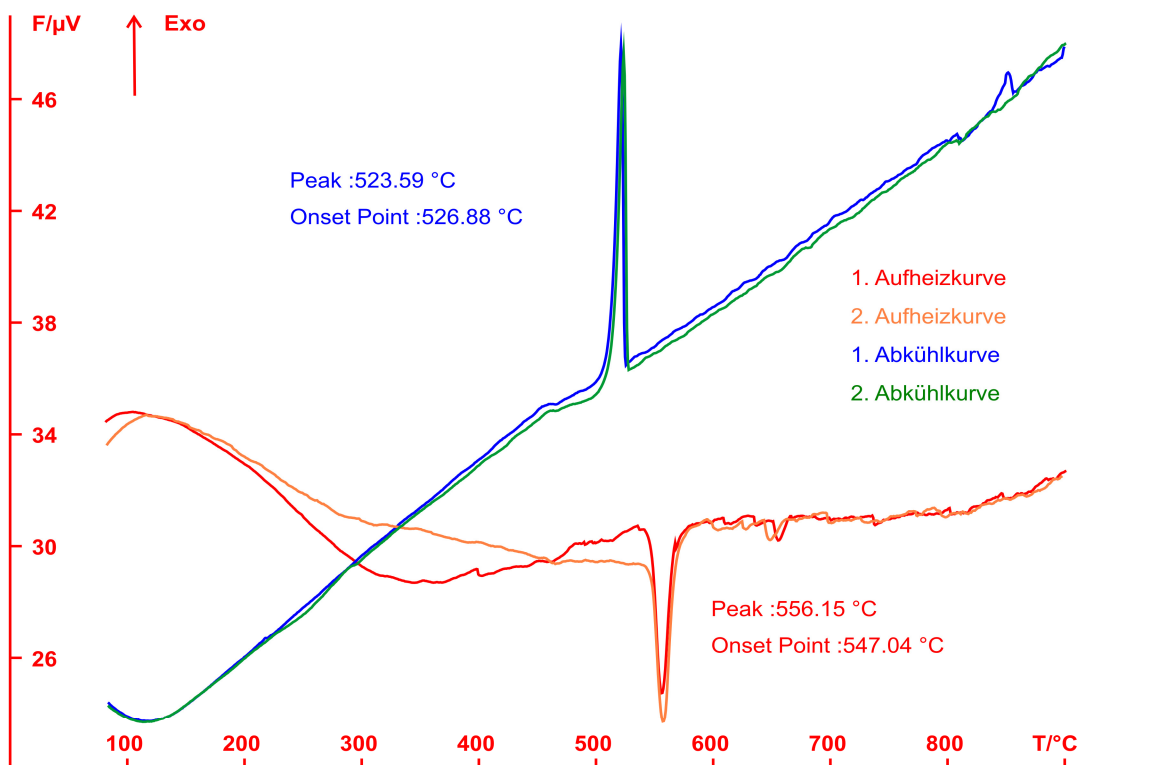


Abb. 31: DTA-Messung einer Probe Cu₂Tl₂P₂Se₆. Die Messung wurde von 25 °C bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 75 °C.

4.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Beugungsbild der Laue-Klasse $2/m$ lässt sich vollständig mit einer primitiven monoklinen Zelle mit $a = 7.504(1) \text{ \AA}$, $b = 9.308(2) \text{ \AA}$, $c = 11.350(2) \text{ \AA}$, $\beta = 131.141(8)^\circ$ indizieren. Das $|E^2-1|$ -Kriterium weist mit 0.888 auf eine zentrosymmetrische Struktur hin. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ für die Strukturlösung gewählt. Die Strukturlösung mit direkten Methoden liefert je eine Thallium-, eine Kupfer-, drei Selen- und eine Phosphor-Atomlage. Die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern führt nach Berücksichtigung der Absorption zu den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0544$ und $wR_2 = 0.1047$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 66 - 68 zu finden. Die Verbindung ist isotyp zu dem bereits in Kap. 3.2 besprochenen Cu₂Tl₂P₂S₆ und wurde auch parallel zu dieser Arbeit 2005 von McGuire et al. [104] als CuTlPSe₃ in der Nicht-Standardaufstellung $P2_1/n$ beschrieben (ICSD-Nr. 171220).

Die inversionssymmetrischen P₂Se₆-Einheiten mit $d(\text{P-P}) = 2.231(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{P-Se})$ im Bereich 2.17(2) bis 2.212(6) \AA bilden, zusammen mit den verzerrt trigonal-bipyramidal von drei Selen- und zwei Thalliumatomen koordinierten Cu-Atomen mit $d(\text{Cu-Se}) = 2.339(8) - 2.370(3) \text{ \AA}$, Schichten aus $[\text{Cu}_2\text{P}_2\text{Se}_6]^{2-}$ in der b - c -Ebene. Die Selen-Atome sind trigonal-planar um das zentrale Kupfer angeordnet, die beiden Tl-Atome bilden die Spitzen der verzerrten Tl-Se-Bipyramide um Cu.

Ähnlich wie in Cu₂Tl₂P₂S₆ scheint die Koordinationssphäre für Thallium in Cu₂Tl₂P₂Se₆ über die Summe van-der-Waals-Radien von Tl und Se zu reichen ($\Sigma_{\text{vdW}}(\text{Tl-Se}) = 2.0 \text{ \AA} + 1.9 \text{ \AA} = 3.9 \text{ \AA}$ [105]). Es finden sich sieben kürzere Abstände $d(\text{Tl-Se})$ zwischen 3.332(4) \AA - 3.79(2) \AA . Weitere drei Selenatome befinden sich ohne erkennbaren Abstandssprung in einer Entfernung von 3.915(3) \AA bis 4.227(4) \AA . Erst an dieser Stelle tritt ein kleinerer Abstandssprung auf, das nächste Se-Atom ist 4.622(1) \AA entfernt. Betrachtet man nur die sieben kürzeren Tl-Se-Abstände bis 3.79(2) \AA ergibt sich keine sehr anschauliche Koordination für Tl. Rechnet man die Koordination aber bis zu einem Abstand von 4.227(4) \AA ergibt sich ein einseitig geweitetes zweifach überkapptes quadratisches Prisma. Das Tl-Zentralatom ist dabei in Richtung auf die Dreiecksfläche Se1ⁱⁱ-Se2^{vi}-Se3ⁱⁱ um 0.392(1) \AA aus dem Zentrum der Koordination verschoben. Diese Verschiebung ist im Fall der Se-Verbindung etwas geringer als die gefundenen 0.453(1) \AA bei Cu₂Tl₂P₂S₆.

Es treten ebenfalls sehr kurze Cu-Tl-Abstände mit $d(\text{Cu-Tl}) = 3.251(3) \text{ \AA}$ bzw. 3.377(2) \AA auf, die geringfügig kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 1.4 \AA (Cu) + 2.0 \AA (Tl) = 3.40 \AA [79] sind. Der Winkel Tl-Cu-Tl beträgt 152.48(6) $^\circ$, der Winkel Cu-Tl-Cu 92.22(4) $^\circ$. Betrachtet man nur die Cu-Tl-Koordination, so ist diese am sinnvollsten topologisch als gewinkelte Kette aus Kupfer und Thalliumatomen in der a - b -Ebene und entlang der b -Achse zu beschreiben. Die Koordination um Tl sowie die Projektion einer Elementarzelle entlang der b -Achse sind in Abb. 32 gezeigt.

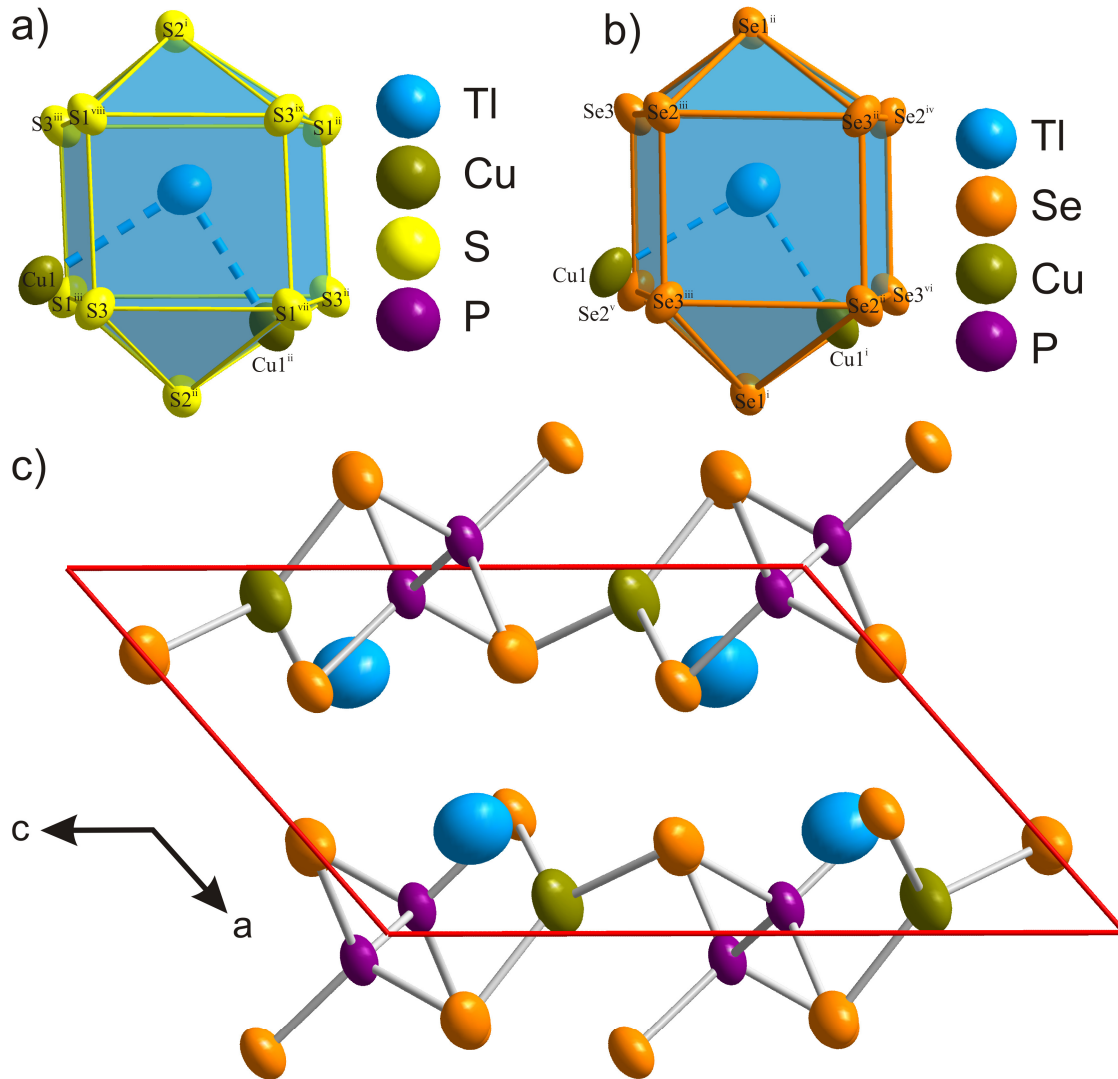


Abb. 32: Lokale Koordinationen. a) und b) Vergleich der zweifach überkappten quadratisch-prismatischen Koordination um Tl in Cu₂Tl₂P₂S₆ und in Cu₂Tl₂P₂Se₆. Abstände in Å: $d(\text{Tl-Se1}^{\text{ii}}) = 3.332(4)$, $d(\text{Tl-Se1}^{\text{vi}}) = 3.36(2)$, $d(\text{Tl-Se3}^{\text{ii}}) = 3.50(2)$, $d(\text{Tl-Se3}) = 3.517(2)$, $d(\text{Tl-Se3}^{\text{vi}}) = 3.662(3)$, $d(\text{Tl-Se2}^{\text{iv}}) = 3.734(2)$, $d(\text{Tl-Se2}^{\text{v}}) = 3.79(2)$, $d(\text{Tl-Se2}^{\text{ii}}) = 3.915(3)$, $d(\text{Tl-Se3}^{\text{vi}}) = 4.13(4)$, $d(\text{Tl-Se1}^{\text{i}}) = 4.227(4)$, $d(\text{Tl-Cu1}) = 3.377(2)$, $d(\text{Tl-Cu1}^{\text{i}}) = 3.251(3)$. Symmetrie Code: i) $-x, -0.5+y, 0.5-z$; ii) $1-x, -0.5+y, 0.5-z$; iii) $x, 0.5-y, 0.5+z$; iv) $1-x, -y, -z$; v) $1+x, y, z$; vi) $-x, -y, -z$, c) Ansicht der Schichten des $[\text{Cu}_2\text{P}_2\text{Se}_6]^{2-}$ -Netzwerks, zur besseren Übersicht sind die Tl-Se-Bindungen nicht dargestellt. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In Cu₂Tl₂P₂Se₆ liegt ebenfalls ein zweidimensionales Netzwerk aus Cu₂[P₂Se₆]²⁻ in der *b-c*-Ebene vor. Innerhalb dieses Netzwerkes verlaufen die gewinkelten Ketten aus Cu- und Tl-Atomen. In einer Elementarzelle liegen in Richtung der *c*-Achse zwei Ketten alternierend nebeneinander. Die dreidimensionale Verknüpfung der Struktur geschieht ausschließlich durch die Tl-Se-Brücken der Tl-Atome zur jeweils nächsten Schicht aus Cu₂[P₂Se₆]²⁻ entlang der *a*-Achse.

Auch hier kann man die Struktur, analog zu $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (s. Kap. 3.2) in anderer Form beschreiben. Betrachtet man nur die Packung der Tl-Atome, bilden diese eine Anordnung analog dem α -Polonium. In diesen Tl_8 -Würfeln sind die komplexen Anionen $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ derart angeordnet, dass die Se-Atome die Flächenmitten und die P_2 -Hantel die Würfelmitten besetzen. Im Unterschied zum CsCl-Typ, bei dem die Anordnung der Cl-Ionen der Anordnung der Tl-Atome entspricht, sind im $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ jedoch nur die Hälfte der Würfelmitten mit P_2 -Hanteln alternierend besetzt. Dies entspricht topologisch einer Besetzung von $\frac{1}{8}$ der Oktaederlücken der durch die Tl- und Se-Atome gebildeten verzerrten kubisch dichtesten Kugelpackung.

Auch hier ist die Verwandtschaft der Struktur zum Perowskit, wie bereits in Kapitel 3.2. beschrieben, leicht ersichtlich (s. Abb. 33).

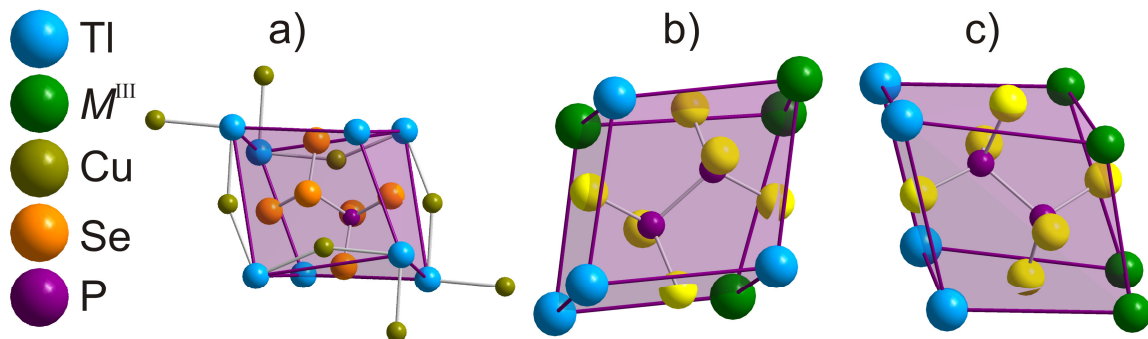


Abb. 33: Vergleich der CsCl- bzw. CaTiO_3 -Überstrukturen. a) $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Typ, Würfel nur aus Tl-Atomen, Cu-Atome überbrücken einen Teil der Würfelkanten. b) KLaP_2Se_6 -Typ, Würfel aus Tl- und M^{III} -Atomen, hier am Beispiel TlCeP_2S_6 mit Anordnung entlang der Würfelraumdiagonalen. c) $\beta\text{-KBiP}_2\text{Se}_6$ -Typ, Würfel aus Tl- und M^{III} -Atomen, hier am Beispiel TlBiP_2S_6 mit Anordnung gleichartiger Atome auf den gegenüberliegenden Würfelflächen.

4.3 $\text{TiCeP}_2\text{Se}_6$, $\text{TiLaP}_2\text{Se}_6$ und $\text{TiPrP}_2\text{Se}_6$

4.3.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

$\text{TiCeP}_2\text{Se}_6$ wurde durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 bei 800 °C für fünf Tage und anschließendes Tempern bei 650 °C für drei Tage erhalten. Es bildet sich ein silberglänzender, dunkler Regulus. Die Proben sind röntgenographisch phasenrein und ergeben fein gemörsert ein goldgelbes Pulver. Das intensive, scharfe Signal bei 749 °C in den erhaltenen DTA-Daten (siehe Abb. 34) wird daher dem Schmelzpunkt der Verbindung zugeordnet. Die Verbindung wurde im Rahmen einer Bachelor-Arbeit [100] UV-Vis-spektroskopisch untersucht und weist eine optische Bandlücke von 2.8 eV auf.

$\text{TiLaP}_2\text{Se}_6$ wurde erhalten durch stöchiometrische Umsetzung der Elemente bei 950 °C für vier Tage gefolgt von anschließendem Tempern bei 600 °C für sechs Tage. Es fällt an in Form eines grauglänzenden, teils violettschimmernden Feststoffs, der zu einem feinen Pulver gemahlen eine dunkelrote Farbe aufweist. Der Schmelzpunkt der Verbindung wird dem Signal bei 780 °C zugeordnet (siehe Abb. 34). UV-Vis Messungen [100] ergaben eine optische Bandlücke von 2.3 eV.

$\text{TiPrP}_2\text{Se}_6$ wurde durch stöchiometrische Umsetzung der Elemente bei 850 °C für 24h gefolgt von anschließendem Tempern bei 700 °C für acht Tage erhalten. Es fällt in Form eines schwarz-roten Feststoffs und dunkelroten stäbchenförmigen Kristallen an, der zu einem feinen Pulver gemahlen eine dunkelrote Farbe aufweist. Der Schmelzpunkt der Verbindung wird dem Signal bei 723 °C zugeordnet (siehe Abb. 34).

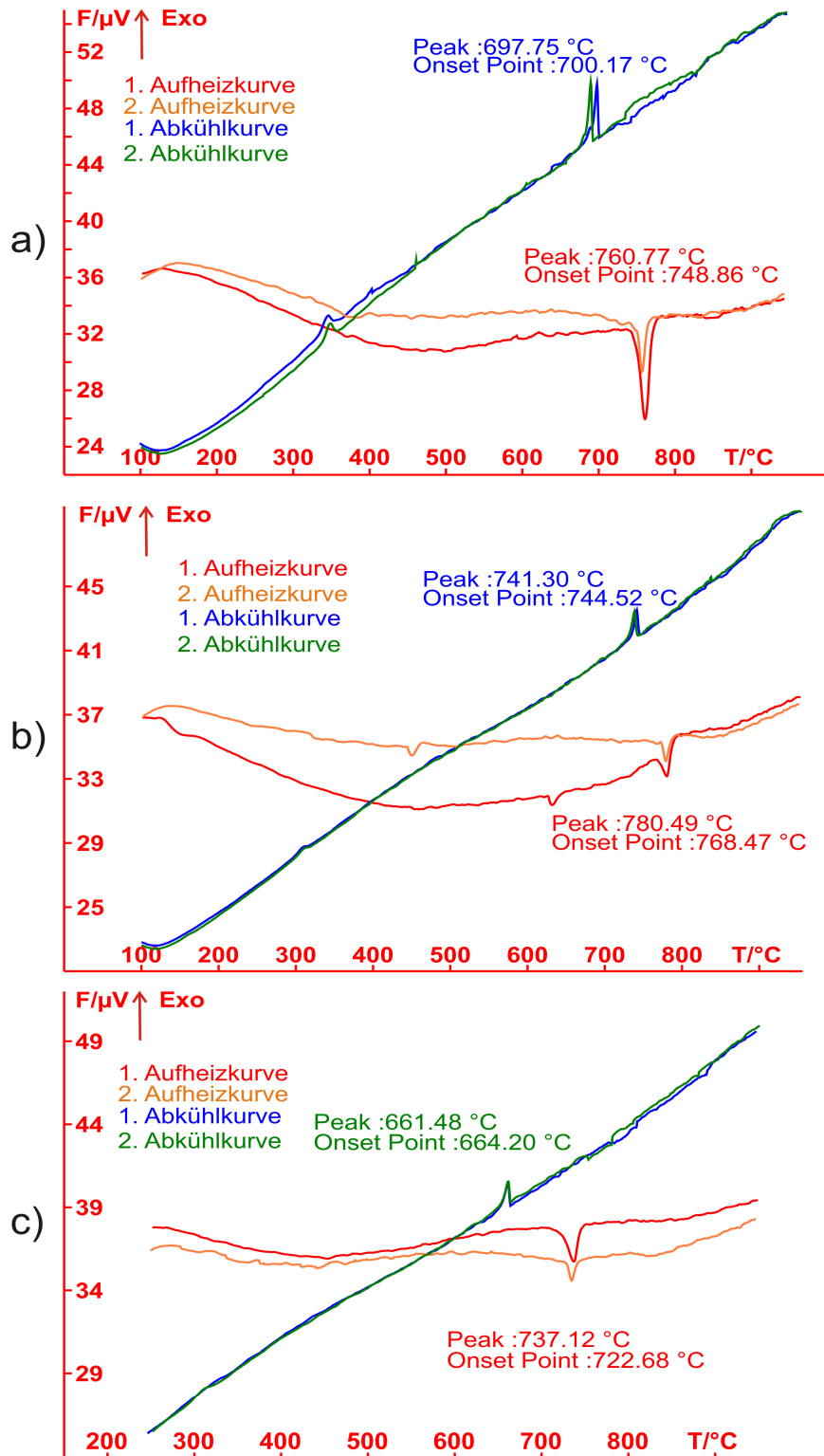


Abb. 34: DTA-Messungen. a) Einer Probe $\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$. b) Einer Probe $\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$. Die Messungen wurden von 25°C bis 850°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt. Abgebildet sind jeweils zwei Zyklen ab 100°C . c) Einer Probe $\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$. Die Messung wurde von 25°C bis 1000°C mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen von 250°C bis 950°C .

4.3.2 Einkristallstrukturanalyse

TlCeP₂Se₆, TlLaP₂Se₆ und TlPrP₂Se₆ kristallisieren isotyp zu den bereits in Kapitel 3.3 beschriebenen TlCeP₂S₆ bzw. TlLaP₂S₆ im KLaP₂Se₆-Strukturtyp [109]. Die kristallographischen Daten der Verbindungen sind im Anhang in den Tab. 69 - 77 zu finden. Die Analyse des Beugungsbildes ergab eine monokline Metrik der Laue-Klasse $2/m$ mit den Gitterparametern $a = 12.320(4) \text{ \AA}$, $b = 7.714(2) \text{ \AA}$, $c = 11.881(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.65(2)^\circ$ für TlCeP₂Se₆, $a = 12.324(4) \text{ \AA}$, $b = 7.751(2) \text{ \AA}$, $c = 11.912(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.87(3)^\circ$ für TlLaP₂Se₆ und $a = 12.294(2) \text{ \AA}$, $b = 7.674(1) \text{ \AA}$, $c = 11.838(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.52(1)^\circ$ für TlPrP₂Se₆. Die Lanthan-Verbindung hat aufgrund des etwas größeren Ionenradius ($\text{La}^{3+} = 1.356 \text{ \AA}$, $\text{Ce}^{3+} = 1.336 \text{ \AA}$, $\text{Pr}^{3+} = 1.319 \text{ \AA}$) erwartungsgemäß geringfügig größere Gitterkonstanten als die Cer- bzw. Praseodym-Verbindung. Der $|E^2-1|$ -Wert beträgt 0.968 für TlCeP₂Se₆, 0.892 für TlLaP₂Se₆ und 0.958 für TlPrP₂Se₆. Im Einklang mit den Auslöschungen wurde die Raumgruppe $P2_1/c$ für die Strukturlösung mit direkten Methoden gewählt. Die Strukturlösung liefert ein vollständiges Strukturmodell mit je einer Thallium-, einer Seltenerd-, zwei Phosphor- und sechs Selenlagen. Nach Durchführung einer numerischen Absorptionskorrektur konvergierte die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome bei den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0270$ und $wR_2 = 0.0570$ für TlCeP₂Se₆, $R_1 = 0.0532$ und $wR_2 = 0.0515$ für TlLaP₂Se₆ und $R_1 = 0.0369$ und $wR_2 = 0.0552$ für TlPrP₂Se₆.

Die Schwerpunkte der P₂-Hanteln der [P₂Se₆]⁴⁻-Baueinheiten liegen auch hier nicht auf einem Symmetrieelement und sind daher nicht inversionssymmetrisch mit $d(\text{P-P}) = 2.223(3) \text{ \AA}$ und sechs unterschiedlichen Abständen $d(\text{P-Se})$ im Bereich $2.16(1) \text{ \AA} - 2.20(1) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 2.18 \text{ \AA}$) für TlCeP₂Se₆, $d(\text{P-P}) = 2.220(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{P-Se})$ im Bereich $2.16(2) \text{ \AA} - 2.20(2) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 2.18 \text{ \AA}$) für TlLaP₂Se₆ und $d(\text{P-P}) = 2.220(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{P-Se})$ im Bereich $2.17(1) \text{ \AA} - 2.203(7) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 2.18 \text{ \AA}$) für TlPrP₂Se₆.

Die Tl-Atome in TlCeP₂Se₆ sind achtfach koordiniert mit sieben etwas kürzeren ($d(\text{Tl-Se}) = 3.281(1) - 3.442(8) \text{ \AA}$, $\bar{d} = 3.37 \text{ \AA}$) und einem deutlich längeren Tl-Se-Abstand von $3.69(1) \text{ \AA}$. Für TlLaP₂Se₆ findet man sieben ($d(\text{Tl-Se}) = 3.293(3) - 3.43(1) \text{ \AA}$, $\bar{d} = 3.37 \text{ \AA}$) Abstände und einen deutlich längeren Tl-Se-Abstand von $3.66(2) \text{ \AA}$. In TlPrP₂Se₆ liegen die sieben kürzeren Abstände im Bereich ($d(\text{Tl-Se}) = 3.264(1) - 3.443(5) \text{ \AA}$, $\bar{d} = 3.37 \text{ \AA}$) und der längere Abstand bei $3.697(8) \text{ \AA}$.

Die Koordinationssphäre der Ce-, La-Atome bzw. Pr-Atome stellt ein sehr regelmäßiges dreifach-überkapptes trigonales Prisma mit Abständen $d(\text{Ce-Se}) = 3.072(2) \text{ \AA} - 3.384(5) \text{ \AA}$, ($\bar{d} = 3.19 \text{ \AA}$), bzw. $d(\text{La-Se}) = 3.096(4) \text{ \AA} - 3.368(7) \text{ \AA}$, ($\bar{d} = 3.20 \text{ \AA}$), respektive $d(\text{Pr-Se}) = 3.047(1) \text{ \AA} - 3.396(3) \text{ \AA}$, ($\bar{d} = 3.17 \text{ \AA}$) dar.

Jede [P₂Se₆]-Baueinheit ist von je vier Seltenerdmetallatomen und vier Tl-Atomen quaderförmig umgeben. Die sechs Se-Atome der [P₂Se₆]-Baueinheit zentrieren die Flächenmitten dieses Würfels. Diese Anordnung entspricht einer leicht verzerrten, kubisch-dichtesten-Packung aus Tl, Seltenerdmetall und Se mit P₂-Hanteln in $\frac{1}{8}$ der Oktaederlücken. Dies stellt eine Überstruktur des CsCl-Typs bzw. CaTiO₃-Typs dar. Beim CsCl-Typ bilden die Cäsiumatome eine

kubisch-primitive Packung analog dem α -Po-Typ, die Cl-Atome besetzen jeweils die Lücke in der Mitte der Würfel. Überträgt man dieses Bild auf $\text{TlM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{Se}_6$, bilden Tl und M^{III} eine verzerrte kubisch-primitive Packung. Betrachtet man die P_2Se_6 -Einheiten als „Kugeln“, besetzen die Schwerpunkte dieser Moleküle die Hälfte der Würfelmitten.

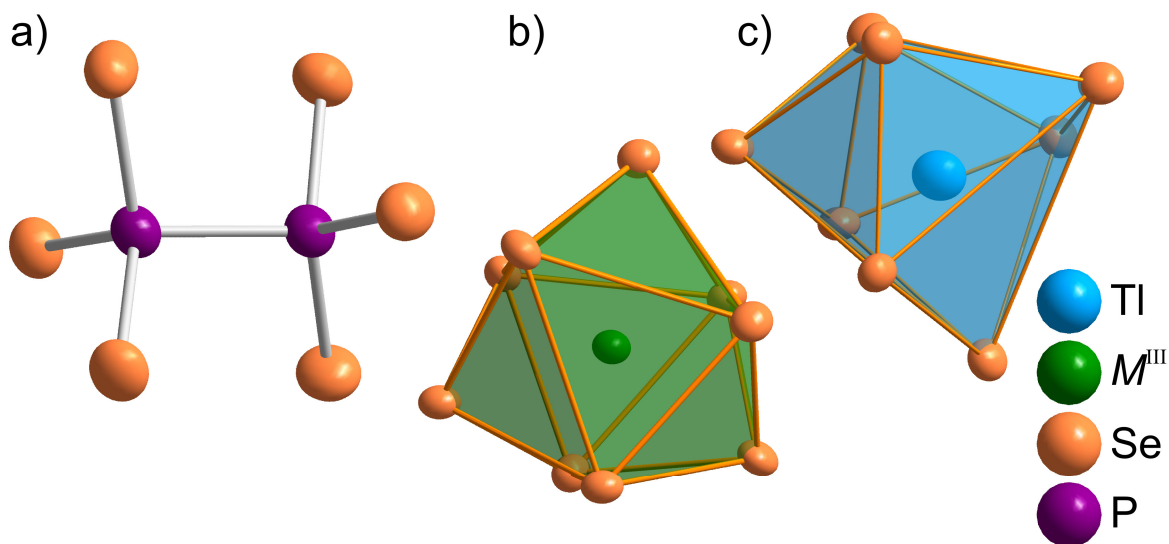


Abb. 35: a) Nicht-zentrosymmetrische P_2Se_6 -Einheit. b) Dreifach überkappte trigonale Koordination um Ce, La bzw. Pr. c) Verzerrte zweifach überkappte trigonale Koordination um Tl. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Verwandtschaft zur Perowskit-Struktur ist ebenfalls leicht zu sehen. Die Tl- bzw. M^{III} -Atome besetzen die Ca-Positionen in einem verdoppelten Perowskit ($\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$). Die Ti-Position ist hier geordnet zur Hälfte mit P_2 -Hanteln und zur Hälfte mit Lücken besetzt. Die O-Positionen entsprechen den Se-Positionen. Dies lässt sich mit Hilfe der Formel $\text{TlM}^{\text{III}}\text{P}_2\Box\text{Se}_6$ beschreiben.

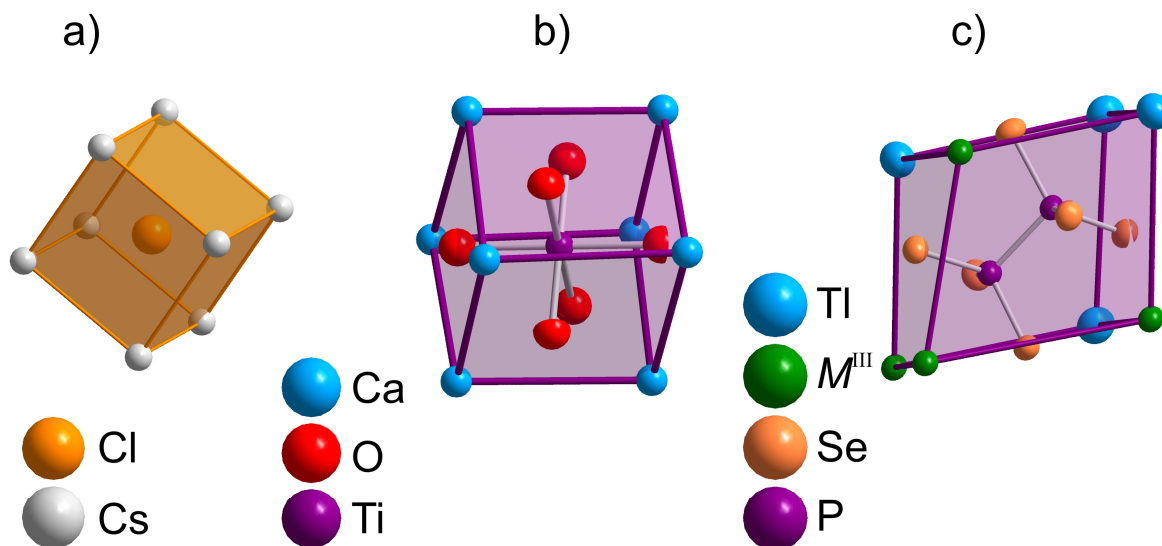


Abb. 36: a) CsCl-Struktur. b) Perowskit-Struktur. c) Topologische Darstellung eines Ausschnitts der $\text{TlM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{Se}_6$ -Struktur in Analogie zum CsCl- bzw. Perowskit-Typ.

4.4 TlBiP₂Se₆

4.4.1 Darstellung und Physikalische Eigenschaften

TlBiP₂Se₆ wird durch Umsetzung von Tl-Bi-P-Se im Verhältnis 1:1:2:6 bei 700 °C für drei Tage, gefolgt von fünftägigem Tempern bei 550 °C und langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Es entsteht in Form dunkelgrauer Reguli und schwarzer Kristalle, die feingemörsert ein dunkelgrauschwarzes Pulver ergeben. Parallel zu dieser Arbeit wurden von Gave et. al. [115] zwei Modifikationen dieser Verbindung gefunden, α -TlBiP₂Se₆ und β -TlBiP₂Se₆. Im Zuge unserer Arbeiten konnte jedoch nur eine Verbindung erhalten werden, die dem beschriebenen β -TlBiP₂Se₆ entspricht. Hinweise auf eine andere bzw. die beschriebene α -Modifikation wurden nicht gefunden, daher wird im folgenden mit TlBiP₂Se₆ immer β -TlBiP₂Se₆ verstanden, es sei denn, es ist ausdrücklich anders erwähnt. Laut Gave et al. erhält man ausschließlich α -TlBiP₂Se₆ als Produkt durch Aufschmelzen der Elemente bei 700 °C für 24 h und anschließendem langsamem (96 h) Abkühlen auf Raumtemperatur. β -TlBiP₂Se₆ dagegen wird laut Gave et al. durch Neutempen von α -TlBiP₂Se₆ bei 400 °C für 22 Tage gefolgt von Abschrecken an Luft erhalten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ansätze (siehe Tab. 8) zeigten nie auch nur Spuren der als α -TlBiP₂Se₆ beschriebenen Phase.

Tab. 8: Durchgeführte Ansätze TlBiP₂Se₆ und röntgenographisch gefundene Phasen

Ansatz	Nummer	Temperschritte	Produkte
Tl + Bi + 2P + 6Se	135	700 °C/3d 1K/min => 550 °C/5d 10K/min => RT	β -TlBiP ₂ Se ₆
Tl + Bi + 2P + 6Se	281	600 °C/3d; 1K/min => 400 °C/22d abschrecken => RT Synthese analog zu Gave et al.	β -TlBiP ₂ Se ₆
Produkt aus 135	135 - NT	560 °C /1d 2K/min => 495 °C/5d 2K/min => RT	β -TlBiP ₂ Se ₆ + Bi ₂ Se ₃ + Tl ₄ P ₂ Se ₆ + weitere Phasen

Der von Gave et al. angegebene Schmelzpunkt für α -TlBiP₂Se₆ und β -TlBiP₂Se₆ beträgt 544 °C und stimmt gut mit den DTA-Ergebnissen dieser Arbeit (s. Abb. 37) überein. Allerdings wird ein weiteres Signal bei 479 °C detektiert. Dieses wird dem Schmelzpunkt von Tl₄P₂Se₆ (485 °C) [132] zugeordnet. Das starke Signal bei 534 °C wird als Schmelzpunkt von TlBiP₂Se₆ interpretiert. Das schwache Signal bei 212 °C könnte auf eine kleine Verunreinigung durch elementares Selen (Smp. 221 °C) hindeuten. Die Signale bei 332 °C bzw. 474 °C könnten möglicherweise der von Gave et al. gefundenen Phasenumwandlung zugeordnet werden, obwohl im Rahmen dieser Arbeit strukturell kein α -TlBiP₂Se₆ nachgewiesen werden konnte.

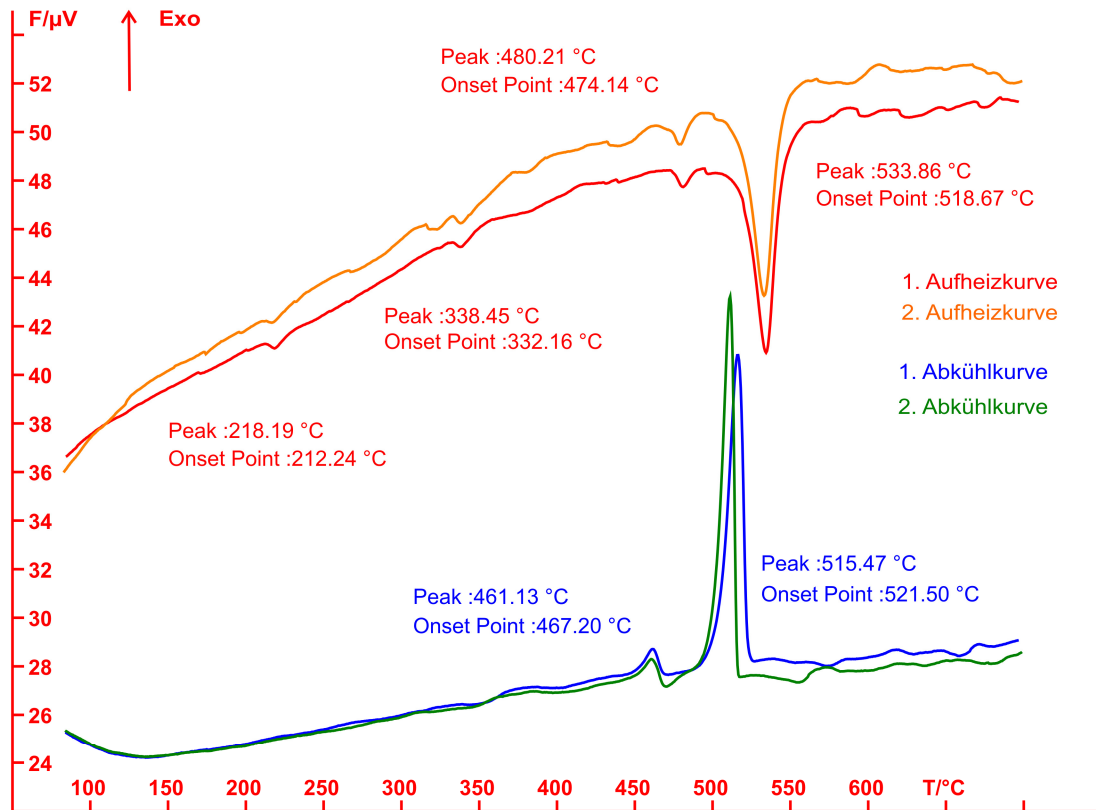


Abb. 37: DTA-Messung einer Probe TlBiP₂Se₆. Die Messungen wurden von 25 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind jeweils zwei Zyklen ab 75 °C.

Die am Lehrstuhl durchgeführten UV-Vis Messungen [100] zeigten für TlBiP₂Se₆ eine optische Bandlücke von 1,52 eV. Gave et al. geben 1,23 eV (α -TlBiP₂Se₆) respektive 1,27 eV (β -TlBiP₂Se₆) an.

4.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Das Beugungsbild von TlBiP₂Se₆ deutet auf die Laue-Klasse $2/m$ hin und lässt sich vollständig mit einer primitiven monoklinen Zelle mit $a = 12.380(3)$ Å, $b = 7.639(2)$ Å, $c = 23.062(5)$ Å, $\beta = 97.38(3)^\circ$ indizieren. Der Wert $|E^2 - 1| = 1.064$ weist auf eine zentrosymmetrische Raumgruppe hin. Im Einklang mit den Auslöschungsbedingungen wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1/c$ für die Strukturlösung mit direkten Methoden gewählt. Die Strukturlösung liefert auf Anhieb vier Schweratomlagen, zwölf Selen- und vier Phosphoratomlagen. Anhand der unterschiedlichen Koordinationen und Abstände lassen sich nun die vier Schweratomlagen eindeutig zwei Bismut- und zwei Thalliumlagen zuordnen. Die Analyse der Differenzfourierkarte zeigt keine verbleibende signifikante Restelektronendichte. Die anschließende Verfeinerung nach numerischer Absorptionskorrektur konvergierte mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome und bei den Gütefaktoren für alle Reflexe

$R_1 = 0.0404$ und $wR_2 = 0.0476$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 78 - 80 zu finden.

TlBiP₂Se₆ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp, der eine weitere Ordnungsvariante der Perowskit-Überstrukturen darstellt, wie sie bereits beim TlCeP₂S₆-Typ in Kap. 3.3, bzw. TlBiP₂S₆-Typ Kap. 3.4 beschrieben wurden. Im TlBiP₂Se₆ findet man zwei kristallographisch unabhängige und nicht-inversionssymmetrische P₂Se₆-Einheiten, wie sie z. B. auch im TlBiP₂S₆ auftreten, mit $d(\text{P-P}) = 2.25(1) \text{ \AA}$ respektive $2.26(2) \text{ \AA}$. Die jeweils sechs unterschiedlichen Abstände $d(\text{P-Se})$ liegen im Bereich $2.14(3) \text{ \AA} - 2.24(2) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 2.20(2) \text{ \AA}$) bzw. $2.18(2) \text{ \AA} - 2.22(2) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 2.20(2) \text{ \AA}$).

Die zwei kristallographisch verschiedenen Bi-Atome zeigen unterschiedliche Koordination. Die Bi1-Atome sind verzerrt oktaedrisch von sechs Selenatomen umgeben, mit drei kürzeren Abständen $d(\text{Bi1-Se}) = 2.87(2) \text{ \AA} - 2.897(1) \text{ \AA}$ und drei längeren Abständen $d(\text{Bi1-Se}) = 3.13(1) \text{ \AA} - 3.18(2) \text{ \AA}$. Der mittlere Abstand beträgt $\bar{d} = 3.0(1) \text{ \AA}$. In einer erweiterten Koordinationssphäre liegen noch drei weitere Se-Atome in $3.61(1) \text{ \AA}$, $3.78(6) \text{ \AA}$ und $4.05(4) \text{ \AA}$, $\bar{d} = 3.3(2) \text{ \AA}$ (für die neun Abstände der erweiterten Koordination). Aufgrund des relativ großen auftretenden Distanzsprungs zwischen 3.18 und 3.61 \AA ist die Koordination eher als Oktaeder zu beschreiben obwohl das Bismutatatom um ca. 0.4 \AA aus dem Schwerpunkt verlagert ist. Die erweiterte Koordination entspricht einem deutlich einseitig verzerrten dreifach überkappten trigonalen Prisma (Verschiebung des Bi1-Atoms um $\approx 0.53 \text{ \AA}$ aus dem Zentrum). Eine Übersicht der interatomaren Abstände ist in Tab. 9 zu finden.

Obwohl schon ein deutlicher Distanzsprung zwischen 3.53 \AA und 3.95 \AA (s. Tab. 9) zu beobachten ist sind die Bi2-Atome verzerrt, dreifach überkappt-trigonal-prismatisch koordiniert mit $d(\text{Bi1-Se}) = 2.90(2) \text{ \AA}$ bis $3.95(4) \text{ \AA}$ und $\bar{d} = 3.2(2) \text{ \AA}$.

Tab. 9: Übersicht der interatomaren Abstände $d(\text{Bi-Se})$ in \AA .

$d(\text{Bi1-Se7}^{\text{iv}})$	2.87(2)
$d(\text{Bi1-Se5}^{\text{iv}})$	2.867(7)
$d(\text{Bi1-Se4}^{\text{iii}})$	2.897(1)
$d(\text{Bi1-Se2}^{\text{ii}})$	3.13(1)
$d(\text{Bi1-Se3})$	3.16(2)
$d(\text{Bi1-Se6}^{\text{v}})$	3.18(2)
$d(\text{Bi1-Se8})$	3.61(1)
$d(\text{Bi1-Se8}^{\text{i}})$	3.78(6)
$d(\text{Bi1-Se1})$	4.05(4)
<hr/>	
$d(\text{Bi2-Se7}^{\text{iv}})$	2.90(2)
$d(\text{Bi2-Se5}^{\text{iv}})$	2.913(2)
$d(\text{Bi2-Se4}^{\text{iii}})$	3.022(9)
$d(\text{Bi2-Se2}^{\text{ii}})$	3.03(1)
$d(\text{Bi2-Se3})$	3.16(2)
$d(\text{Bi2-Se6}^{\text{v}})$	3.27(3)
$d(\text{Bi2-Se8})$	3.31(5)
$d(\text{Bi2-Se8}^{\text{i}})$	3.53(1)
$d(\text{Bi2-Se1})$	3.95(4)

Symmetrie Code:

- i) $1-x, 1-y, -z$
- ii) $-x, 0.5+y, 0.5-z$
- iii) $x, 1+y, z$
- iv) $1-x, 0.5+y, 0.5-z$
- v) $x, 0.5-y, -0.5+z$
- vi) $-x, -0.5+y, 0.5-z$
- vii) $1-x, -0.5+y, 0.5-z$

Die zwei Tl-Atome sind jeweils dreifach überkappt trigonal-prismatisch koordiniert. Die Abstände betragen $d(\text{Tl1-Se}) = 3.30(3) \text{ \AA} - 3.91(1) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 3.5(1) \text{ \AA}$) und $d(\text{Tl2-Se}) = 3.30(4) \text{ \AA} - 3.91(4) \text{ \AA}$ ($\bar{d} = 3.5(1) \text{ \AA}$). Die Koordinationsmuster sind in Abb. 38 dargestellt.

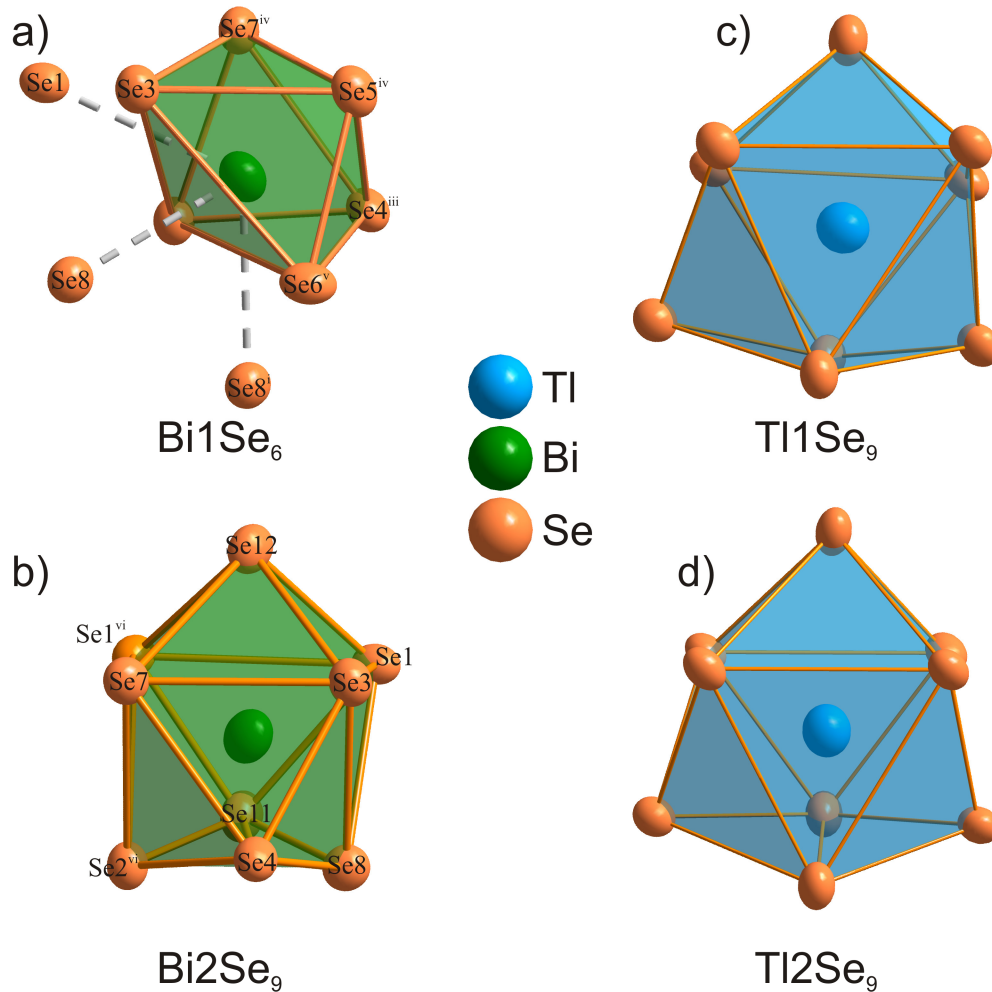


Abb. 38: a) Verzerzt oktaedrische und erweiterte Koordination (dreifach überkapptes trigonales Prisma) um Bi1. b) Dreifach überkappt trigonal-prismatisches Bi2Se₉. c) Dreifach überkappt trigonal-prismatisches Tl1. d) Dreifach überkappt trigonal-prismatisches Tl2. Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrie Code: i) 1-x, 1-y, -z; ii) -x, 0.5+y, 0.5-z; iii) x, 1+y, z; iv) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; v) x, 0.5-y, -0.5+z; vi) -x, -0.5+y, 0.5-z; vii) 1-x, -0.5+y, 0.5-z.

Auch TlBiP₂Se₆ kristallisiert in einer Überstruktur des Perowskits. Jede [P₂Se₆]-Baueinheit ist würfelförmig von je vier Bi-Atomen und vier Tl-Atomen umgeben. Die sechs Se-Atome der [P₂Se₆]-Baueinheiten zentrieren die Flächenmitten dieses Würfels. Diese Anordnung entspricht einer leicht verzernten, kubisch-dichtesten-Packung aus Tl, Bi und Se mit P₂-Hanteln in $\frac{1}{8}$ der Oktaederlücken. Dies sind ausschließlich die Oktaederlücken, die aus den Se-Atomen aufgespannt werden. Die Tl- bzw. Bi-Atome an den Ecken der Würfel sind jeweils an vier P₂Se₆-Einheiten koordiniert. Insgesamt ergeben sich zwei unterschiedliche Würfeltypen mit jeweils fünf und drei gleichen Atomen an den Eckpositionen. Typ-I wird gebildet aus fünf Tl- und drei Bi-Atomen, Typ-II aus fünf Bi- und drei Tl-Atomen, während das Zentrum von jeweils einem Typ der beiden kristallographisch verschiedenen P₂Se₆-Einheiten eingenommen wird. Diese Würfel sind über Kanten zu gewellten Schichten entlang der *b-c*-Ebene aus jeweils gleichen Würfeln verknüpft (siehe Abb. 39). Es liegt eine Überstruktur im Sinne einer

Ordnungsvariante des TlBiP₂S₆-Typs vor (s. Kap. 3.4). In TlBiP₂S₆ gibt es nur eine Sorte Würfel mit nur einer Art Typ P₂S₆-Einheiten und deshalb kann man dieses Würfelmuster nicht unterschiedlich einfärben.

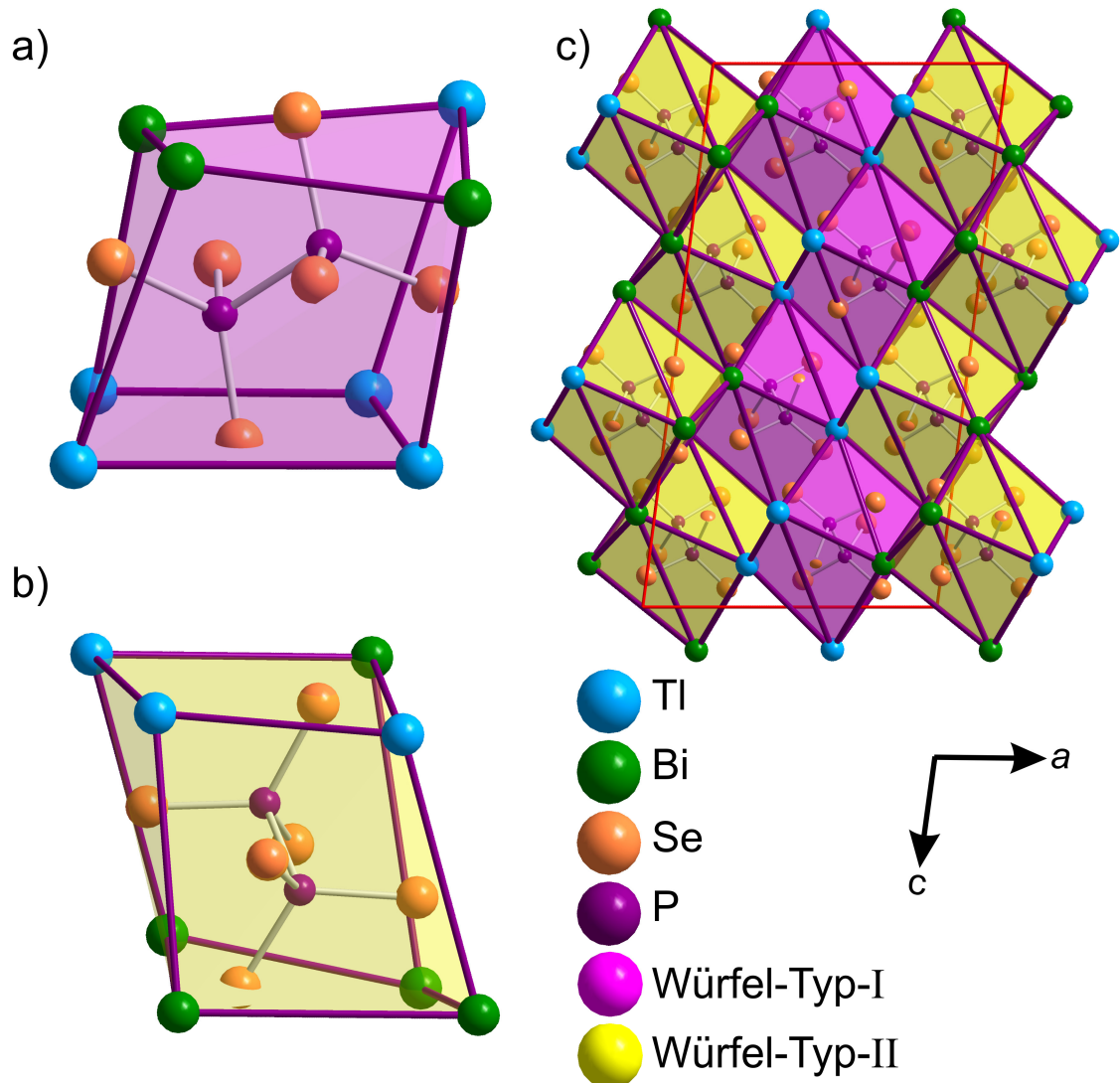


Abb. 39: a) Ansicht eines Würfels vom Typ-I. b) Ansicht eines Würfels vom Typ-II. c) Strukturausschnitt aus TlBiP₂Se₆. Projektion entlang b . Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet. Schichten jeweils gleicher Würfeltypen verlaufen in der b - c -Ebene.

4.5 TlSbP₂Se₆ und TlMP₂Se₆ (M = Dy, Er, Sm, Tb, Y)

4.5.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Diese sechs isotypen Verbindungen wurden jeweils durch stöchiometrische Umsetzung der Elemente bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Von TlSmP₂Se₆ und TlTbP₂Se₆ konnten keine röntgenographisch reinen Proben erhalten werden. TlYP₂Se₆ wurde nur als Nebenprodukt neben größeren Mengen YSe_{1.8} (Y₈Se_{15-x}) [133, 134] erhalten werden. Aufgrund dessen wurde auf DTA- und optische Messungen mit dem so erhaltenen TlYP₂Se₆ verzichtet. TlSbP₂Se₆ wird durch Aufschmelzen der Elemente bei 600 °C für drei Tage gefolgt von einem mehrtägigen Tempersschritt bei 400 °C in Form eines silbergrauen Regulus erhalten, der zu einem Pulver feingemahlen dunkelrotviolette bis fast schwarze Farbe annimmt. In der DTA ist ein starkes Signal bei 447 °C zu erkennen, das dem Schmelzpunkt zuzuordnen ist. Die optische Bandlücke ist zu 1.68 eV bestimmt worden [100].

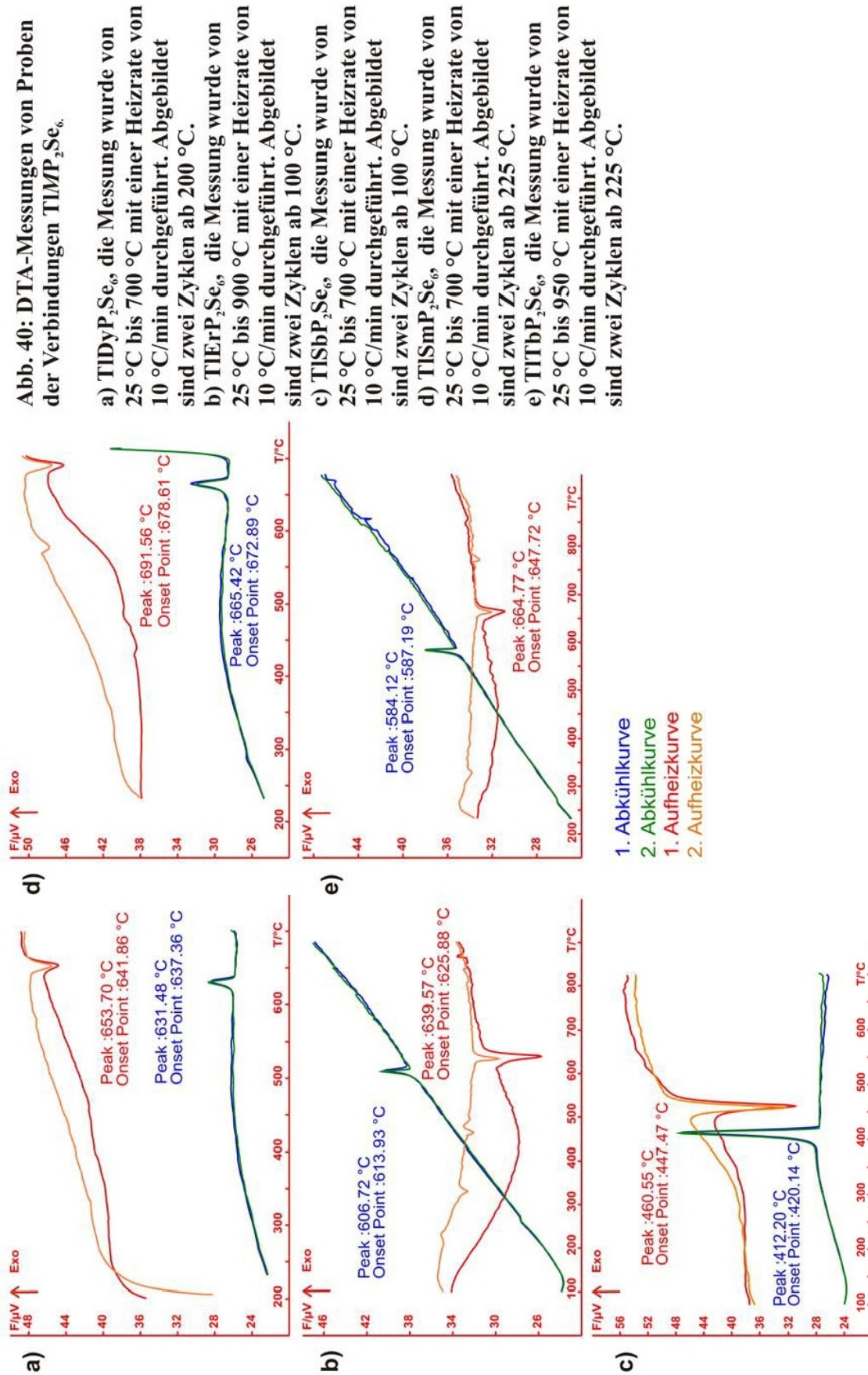
TlDyP₂Se₆ wird durch einwöchige Umsetzung bei 600 °C als schwarzer Feststoff erhalten. Zu einem Pulver gemörsert, weist die Verbindung rote Farbe auf. Die DTA-Messung zeigt einen Schmelzpunkt bei 642 °C, die optische Bandlücke passt mit 2.03 eV [100] zur roten Farbe des Pulvers. Die Verbindung wird bei Eintauchen in H₂O langsam zersetzt, ist aber an Luft auch über längere Zeiträume beständig.

TlErP₂Se₆ wird ebenfalls durch einwöchige Umsetzung bei 600 °C in Form eines orangefarbenen, gut kristallinen Feststoffes erhalten. Feingemahlen ergibt es ein helloranges Pulver. In der DTA-Kurve ist ein intensives Signal bei 626 °C zu sehen, dass dem Schmelzpunkt von TlErP₂Se₆ zugeordnet wird. Die Bandlücke wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie zu 2.13 eV bestimmt [100]. Auch TlErP₂Se₆ reagiert mit Wasser unter Gasbildung, kann aber an Luft auch über längere Zeiträume unzersetzt aufbewahrt werden.

TlSmP₂Se₆ wird durch Umsetzung bei 950 °C für vier Tage und sechstägigen Tempern bei 600 °C erhalten. TlSmP₂Se₆ bildet sich als ein grauvioletter bis schwarzvioletter Feststoff und zeigt keine beobachtbare Zersetzung in Wasser. Die DTA-Messung zeigt ein Signal bei 672-678 °C, das dem Schmelzpunkt von TlSmP₂Se₆ zugeordnet wird.

TlTbP₂Se₆ wird über Nacht bei 850 °C aufgeschmolzen und anschließend für vier Tage bei 600 °C getempert. Analog wie bei TlSmP₂Se₆ wurde kein röntgenographisch reines Produkt erhalten. Aus der DTA-Messung ist für TlTbP₂Se₆ der Schmelzpunkt bei 648 °C zu entnehmen. UV-Vis-spektroskopisch wurde die Bandlücke zu 1.62 eV bestimmt [100].

TlYP₂Se₆ wurde bei 950 °C für fünf Tage umgesetzt und bei 700 °C für acht Tage getempert. Es entsteht in Form rötlich-brauner, stäbchenförmiger Kristalle, die auf einem rot-schwarzen, weitgehend aus Y₈Se_{15-x} bestehenden Festkörper, aufgewachsen sind.



4.5.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindungen TlMP₂Se₆ mit M = Sb, Dy, Er, Sm, Tb, Y kristallisieren isotyp zu den bereits in Kap. 3.4 beschriebenen Schwefelverbindungen TlBiP₂Se₆, TlInP₂Se₆ und TlSbP₂Se₆ in der azentrischen Raumgruppe $P2_1$ mit der Wyckoff-Sequenz a^{10} und dem Pearson-Code mP20 im β -KBiP₂Se₆-Strukturtyp. Die Beugungsbilder lassen sich mit der Laue-Klasse $2/m$ und Elementarzellen mit monokliner Metrik vollständig indizieren. Aus den Auslöschungsbedingungen kommen als mögliche Raumgruppen $P2_1$, $P2_1/m$ in Frage. Gemäß der $|E^2-1|$ -Kriterien von 0.723 (TlSbP₂Se₆), 0.675 (TlDyP₂Se₆), 0.692 (TlErP₂Se₆), 0.715 (TlSmP₂Se₆), 0.704 (TlTbP₂Se₆) und 0.702 (TlYP₂Se₆) wurde die Strukturlösung in $P2_1$ versucht. Von TlYP₂Se₆ lagen keine Pulverdaten zur Einkristallverfeinerung vor.

Aus den Strukturlösungen konnten sofort je eine Thallium-, eine Metall-, sechs Selen- und zwei Phosphoratomlagen entnommen werden. Es verbleibt keine signifikante Restelektronendichte und die Verfeinerungen nach Absorptionskorrektur und mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome konvergierten zu niedrigen Gütefaktoren (s. Tab. 10).

Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 81 - 98 aufgelistet. Eine Übersicht der Gitterparameter ist in Tab. 14 zu finden.

Die Tl-Atome sind in diesem Strukturtyp neunfach von Se koordiniert im Sinne eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Die Tl-Se-Abstände variieren nur leicht, eine Übersicht ist in Tab. 11 zu finden.

Die Seltenerdmetalle sowie Yttrium zeigen eine quadratisch-antiprismatische Koordination, mit acht nur sehr wenig streuenden Metall-Selen-Abständen. Das zur Komplettierung der dreifach überkappten trigonal-prismatischen Koordination fehlende Selenatom findet sich erst nach einem Sprung von über 1 Å bei über 4 Å Entfernung (s. Tab. 12).

Dagegen zeigt Antimon in TlSbP₂Se₆ aufgrund der höheren Kovalenz und des deutlich kleineren Atomradius eine deutliche Verzerrung der Koordination. Man findet vier deutlich kürzere $d(\text{Sb-Se})$ zwischen 2.666(4) Å und 3.00(2) Å. Nach kleineren Sprüngen aber weitere fünf Selenatome in 3.27(2) Å bis 3.912(3) Å Entfernung (s. Tab. 13). Das Antimonatom ist aus dem Zentrum dieses dreifach überkappten trigonalen Prismas um

Tab. 10: Gütefaktoren der Strukturverfeinerungen

Verbindung	R_1 (alle Reflexe)	wR_2 (alle Reflexe)
TlSbP ₂ Se ₆	0.0523	0.1062
TlDyP ₂ Se ₆	0.0313	0.0493
TlErP ₂ Se ₆	0.0177	0.0431
TlSmP ₂ Se ₆	0.0176	0.0367
TlTbP ₂ Se ₆	0.0269	0.0514
TlYP ₂ Se ₆	0.0203	0.0390

Tab. 11: Abstände $d(\text{Tl-Se})$

Verbindung	\bar{d} / Å	d_{\min} / Å	d_{\max} / Å
TlSbP ₂ Se ₆	3.450	3.295	3.637
TlDyP ₂ Se ₆	3.461	3.228	3.808
TlErP ₂ Se ₆	3.471	3.223	3.840
TlSmP ₂ Se ₆	3.459	3.237	3.746
TlTbP ₂ Se ₆	3.467	3.231	3.797
TlYP ₂ Se ₆	3.481	3.239	3.830

Tab. 12: Abstände $d(M^{3+}\text{-Se})$ der Seltenerd- und Yttriumverbindungen

Verbindung	\bar{d} / Å	d_{\min} / Å	d_{\max} / Å
TlDyP ₂ Se ₆	3.015	2.965	3.087
TlErP ₂ Se ₆	2.998	2.940	3.070
TlSmP ₂ Se ₆	3.056	3.025	3.127
TlTbP ₂ Se ₆	3.027	2.982	3.099
TlYP ₂ Se ₆	3.025	2.973	3.092

≈ 0.51 Å verschoben. Der Vergleich mit dem Thiohypodiphosphat, TlSbP₂S₆, ($\Delta \approx 0.52$ Å) zeigt, dass diese Verzerrung kaum durch die Anionengröße beeinflusst wird, sondern eher auf den kleinen Radius und die erhöhte Kovalenz des Antimon zurückzuführen ist.

Die P₂Se₆-Einheiten sind auch hier nicht-zentrosymmetrisch und weisen sechs ungleiche Abstände $d(\text{P-Se})$ im Bereich 2.13 bis 2.24 Å und $d(\text{P-P})$ im Bereich 2.23 bis 2.24 Å auf.

Tab. 13: Abstände $d(\text{Sb-Se})$ in TlSbP₂Se₆ in Å

$d(\text{Sb-Se}2)$	2.666(4)
$d(\text{Sb-Se}5)$	2.69(2)
$d(\text{Sb-Se}6^{\text{i}})$	2.79(2)
$d(\text{Sb-Se}3)$	3.00(2)
$d(\text{Sb-Se}1)$	3.27(2)
$d(\text{Sb-Se}6^{\text{iii}})$	3.457(6)
$d(\text{Sb-Se}2^{\text{ii}})$	3.586(3)
$d(\text{Sb-Se}5^{\text{i}})$	3.677(8)
$d(\text{Sb-Se}2^{\text{i}})$	3.912(3)
$\bar{d}(\text{Sb-Se})$	3.23

Symmetrie Code:

i) 1-x, -0.5+y, 1-z; ii) -x, -0.5+y, 1-z; iii) x, -1+y, z.

Die Verbindungen lassen sich strukturell, analog zu den Thiohypodiphosphaten in Kap. 3.4, als Überstrukturen des Perowskits auffassen. In einer verzerrten kubisch-dichtesten Packung aus Tl-, M^{III} - und Se-Atomen sind $\frac{1}{8}$ der Oktaederlücken mit P₂-Hanteln besetzt. Die Tl- und M^{III} -Atome bilden dabei die Ecken eines Würfels. Jede [P₂Se₆]-Baueinheit ist würfelförmig von je vier M^{III} -Atomen und vier Tl-Atomen umgeben. Die sechs Se-Atome der [P₂Se₆]-Baueinheit zentrieren die Flächenmitten dieses Würfels (s. Abb. 41).

Vergleicht man den Gang der Gitterparameter innerhalb dieser Verbindungsklasse (s. Tab. 14), so findet man für die achtfach koordinierten Seltenerdmetalle einen eindeutigen Trend einer Zunahme der Gitterkonstanten a und b und einer Abnahme des c Parameters sowie des Winkels β mit zunehmendem Radius M^{3+} . Dieser Trend wird nur durch die Yttriumverbindung durchbrochen. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Gitterparameter für die Yttriumverbindung nicht aus Pulverdaten verfeinert werden konnten und die direkt aus Einkristalldaten gewonnen Gitterparameter typischerweise etwas zu groß sind. Gemäß dem Ionenradius sollte sich Yttrium genau zwischen Dysprosium und Erbium einordnen.

Auffallend ist zudem die deutliche Abweichung der Gitterparameter der Verbindungen mit quadratisch-antiprismatischer Ligandensphäre (Seltenerden und Yttrium) und den Verbindungen mit geweiteter, verzerrt dreifach überkappter trigonal-prismatischer Ligandensphäre der Hauptgruppenelemente Antimon, Indium und Bismut. Wie Tabelle 14 zeigt sind die Auslenkungen der Hauptgruppenelemente aus dem Zentrum der neunfachen Koordination deutlich größer als die der Seltenerden. Zudem werden auch die Schwerpunkte der P₂-Hanteln deutlich stärker aus den Oktaedermitten verschoben. Im TlBiP₂Se₆ fallen die Abweichungen in den Gitterparametern scheinbar am geringsten aus - dies korreliert auch gut mit den weniger deutlichen Koordinationsverzerrungen die in dieser Verbindung gefunden werden.

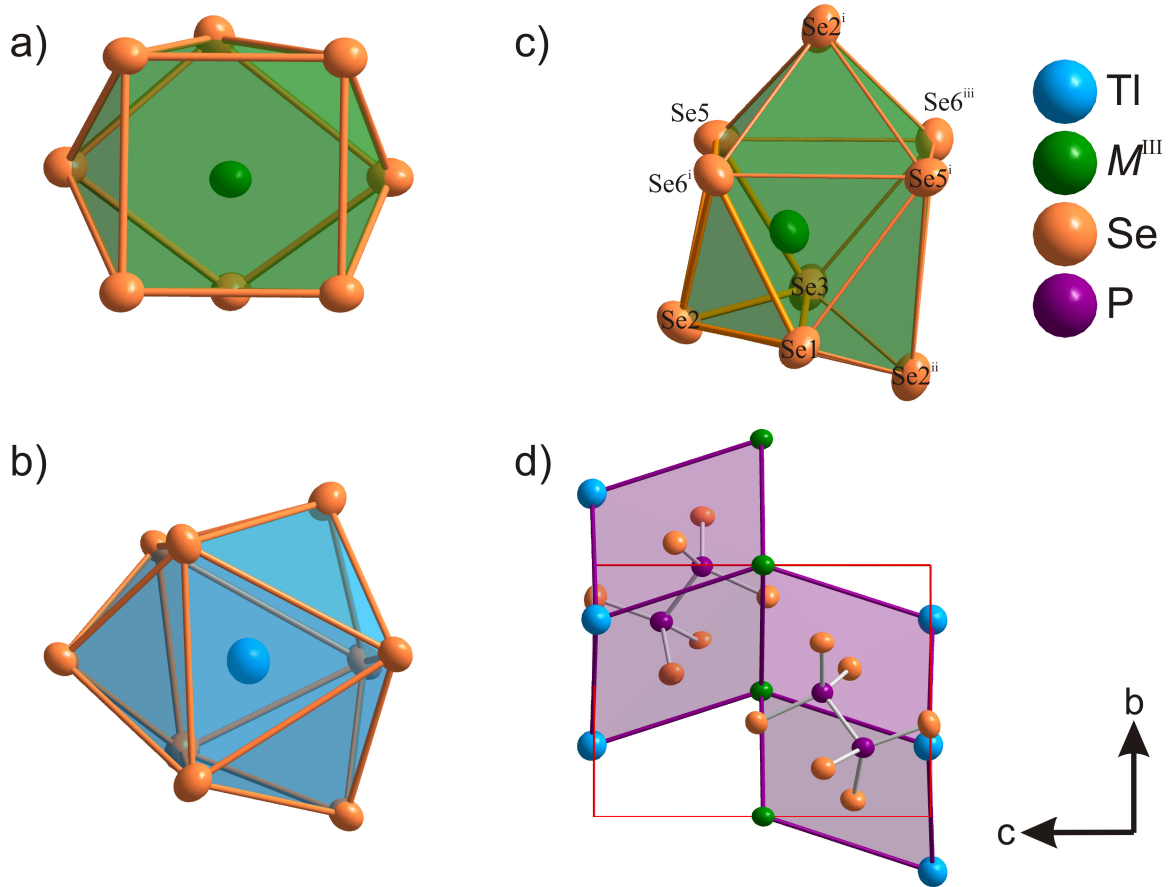


Abb. 41: a) Quadratisch-antiprismatisches $M^{\text{III}}\text{Se}_8$. b) Verzerzt dreifach überkappt trigonal-prismatisches SbSe_9 , die Abstände $d(\text{Sb-Se})$ sind in Tab. 12 zu finden. c) Dreifach überkappt trigonal-prismatisches TlSe_9 . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. d) Verdeutlichung der Perowskit-Überstruktur am Beispiel $\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet.

Symmetrie Code: i) $1-x, -0.5+y, 1-z$; ii) $-x, -0.5+y, 1-z$; iii) $x, -1+y, z$.

Tab. 14: Übersicht der Gitterparameter der Verbindungen des $\beta\text{-KBiP}_2\text{Se}_6$ -Typs sowie der Auslenkungen, des P_2 -Hantelschwerpunkts (ΔP_2) aus dem Zentrum der Oktaederlücken bzw. der M^{III} bzw. M^{I} -Ionen (ΔM^{III} respektive ΔM^{I}) aus dem Zentrum der neunfachen Koordination. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird für die Yttrium- und Seltenerdverbindungen das zur Komplettierung der Koordination nötige, über 4 Å entfernte Selenatom miteinbezogen.

Verbindung	a in Å	b in Å	c in Å	β in °	Radius/Å M^{3+} für KZ 8 [79]	ΔP_2 in Å	ΔM^{III} in Å	ΔM^{I} in Å
$\text{TlErP}_2\text{Se}_6$	6.728(1)	7.487(1)	10.194(1)	91.08(1)	1.144	0.154	0.372	0.237
$\text{TlYp}_2\text{Se}_6^*$	6.767(1)	7.544(1)	10.218(2)	91.06(2)	1.159	0.143	0.371	0.243
$\text{TlDyP}_2\text{Se}_6$	6.742(1)	7.523(1)	10.175(1)	90.99(1)	1.167	0.143	0.367	0.241
$\text{TlTbP}_2\text{Se}_6$	6.751(1)	7.547(1)	10.175(2)	91.00(1)	1.189	0.139	0.361	0.246
$\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$	6.767(1)	7.595(1)	10.147(2)	90.88(1)	1.219	0.123	0.347	0.256
$\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$	6.622(1)	7.393(1)	9.844(1)	91.32(2)	-	0.228	0.370	0.311
$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$	6.843(1)	7.841(1)	9.985(1)	90.77(2)	-	0.345	0.506	0.259
$\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$	6.596(1)	7.588(1)	9.669(1)	91.46(1)	-	0.362	0.522	0.297
$\text{TlInP}_2\text{Se}_6$	6.630(1)	7.626(2)	9.715(2)	91.43(1)	-	0.371	0.523	0.303

* nicht aus Pulverdaten verfeinert

4.6 $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$

4.6.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Die Verbindung wurde erstmals im Rahmen der Zulassungsarbeit von Stephan Eckl [103] dargestellt und fiel als Nebenprodukt bei der Synthese von $\text{TlErP}_2\text{Se}_6$ an. Nach Optimierung des Syntheseweges konnte phasenreines $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ durch fünftägige Umsetzung der Elemente Tl, Er, P und Se im Verhältnis 4:2:4:14 bei 650 °C, gefolgt von einem Temper-schritt bei 550 °C für neun Tage erhalten werden. Das Produkt bildet sich in Form eines dunkelgrauen Regulus und dunkelroten Kristallen. Zu einem feinen Pulver gemahlen ist es von dunkelroter Farbe. Die DTA-Messungen zeigen ein scharfes Signal bei 629 °C, das als Schmelzpunkt interpretiert wird.

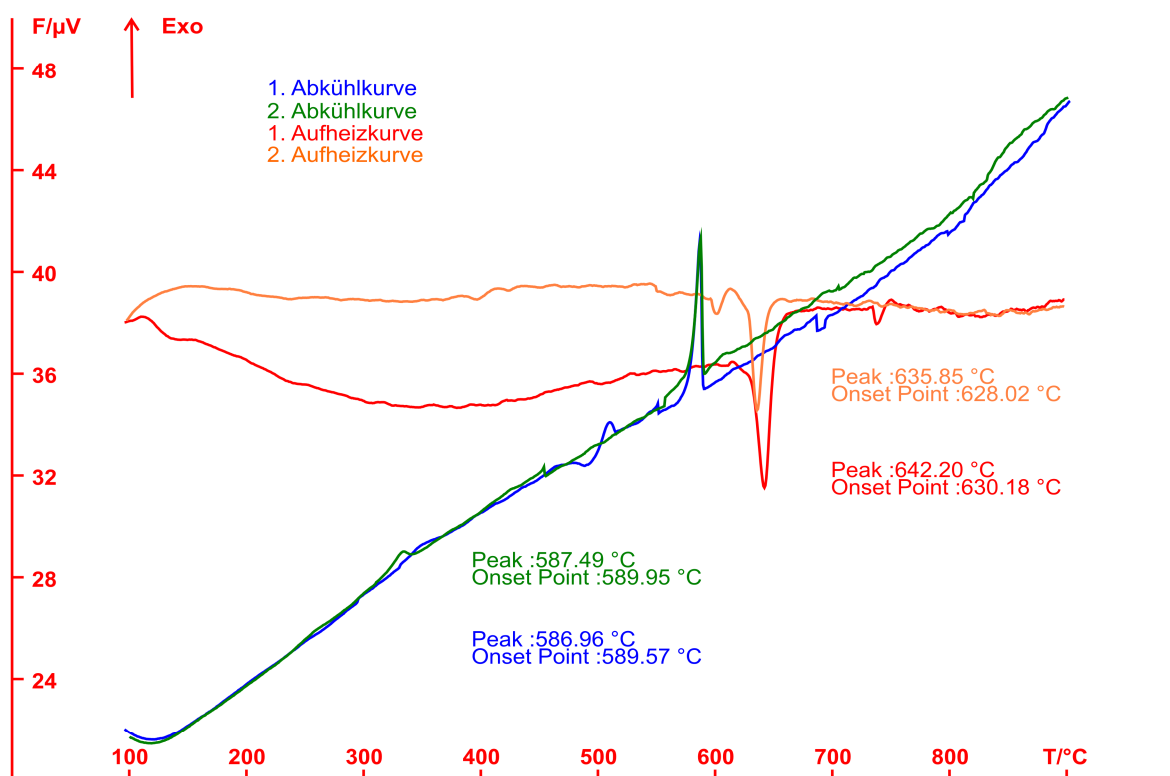


Abb. 42: DTA-Messung einer Probe $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Die Messung wurde von 25 °C bis 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 100 °C.

4.6.2 Einkristallstrukturanalyse

$\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ kristallisiert isotyp zu den bereits in Kap. 3.5 beschriebenen Verbindungen $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ im $\text{Tl}_4\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Typ [104, 115]. Auffälligstes Merkmal dieses Strukturtyps ist das gleichzeitige Auftreten von PSe_4^{3-} - und $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Einheiten. $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ stellt den ersten charakterisierten Vertreter einer derartigen Verbindung mit Selen dar. Das Beugungsbild der Laue-Klasse $2/m$ und lässt sich vollständig mit einer C-zentrierten monoklinen Zelle mit $a = 23.679(3) \text{ \AA}$, $b = 6.974(1) \text{ \AA}$, $c = 18.873(4) \text{ \AA}$, $\beta = 120.59(2)^\circ$ indizieren. Die Auslöschungsbedingungen lassen nur die zwei Raumgruppen Cc und $C2/c$ zu. Das $|E^2-1|$ -Kriterium von 0.912 legt eine zentrosymmetrische Raumgruppe nahe, daher wurde $C2/c$ für die Strukturlösung gewählt. Dies erwies sich im Zuge der Verfeinerung auch als richtig. Aus der Strukturlösung konnten sofort zwei Thallium-, eine Erbium-, sechs Selen- und zwei Phosphoratomlagen entnommen werden. Es verblieb keine signifikante Restelektronendichte und die Verfeinerung konvergierte mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome und nach Absorptionskorrektur bei den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0671$ und $wR_2 = 0.1104$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 99 - 101 aufgelistet.

In $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ findet man neben den $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Gruppen auch PSe_4^{3-} -Einheiten im Verhältnis 2:1. Die $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraeder sind kaum verzerrt mit Winkeln von $104.8(2) - 115.1(2)^\circ$, der Mittelwert liegt bei 109.4° . Die Abstände $d(\text{P-Se})$ betragen $2.19(1) - 2.21(2) \text{ \AA}$ mit einem mittleren Abstand von $2.20(2) \text{ \AA}$ (s. Abb. 43).

Die $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Einheiten weisen nur eine zweizählige Achse entlang der P-P-Bindung und kein Inversionszentrum im Molekül auf. Es treten zwei Gruppen von jeweils $2 + 1$ gleich langen P-Se-Abständen der zwei PSe_3 -Molekülhälften auf. Die Abstände $d(\text{P-Se})$ verzerren aber nur leicht mit $2.147(5) \text{ \AA}$ und $2 \times 2.187(5) \text{ \AA}$. Die P-P-Bindungslänge $d(\text{P-P})$ beträgt $2.22(3) \text{ \AA}$ (siehe Abb. 43).

Die zwei kristallographisch verschiedenen Tl-Atome sind unterschiedlich von Selen koordiniert. Für die Tl1-Lagen ergibt sich eine dreifach überkappte trigonal-prismatische Koordination mit $d(\text{Tl1-Se}) = 3.23(1) - 4.04(3) \text{ \AA}$. Für Tl2 findet man hingegen eine zweifach-überkappte-quadratisch-prismatische Koordination. Diese ist jedoch deutlich verzerrt und es treten neun kürzere Abstände mit $d(\text{Tl2-Se}) = 3.308(4) - 3.63(3) \text{ \AA}$ und ein deutlich längerer Abstand mit $4.22(3) \text{ \AA}$ auf (siehe Abb. 43). In den isotypen Schwefelverbindungen $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ ist die Koordination um Tl2 ähnlich. Der Abstandsprung zwischen dem neunten und dem zehnten Schwefelatom ist aber bei weitem nicht so ausgeprägt, wie hier mit $\Delta d = 0.59 \text{ \AA}$. Zum Vergleich: $\Delta d = 0.29 \text{ \AA}$ für Sm und $\Delta d = 0.45 \text{ \AA}$ für Y.

Auch für die Erbiumatome tritt eine deutliche Verzerrung der Koordinationszahl von acht in Richtung zu einer nurmehr siebenfachen Koordination, ähnlich wie in $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$, auf. Sieben Selenidionen mit $d(\text{Er-Se}) = 2.88(1) - 3.106(5) \text{ \AA}$ bilden ein einfach überkapptes trigonales Prisma um Erbium (s. Abb. 43). Hier ist ebenfalls ein deutlicher Abstandssprung zum nächsten Selenatom in $3.65(4) \text{ \AA}$ Entfernung ($\Delta d = 0.554 \text{ \AA}$) festzustellen. Zum Vergleich: $\Delta d = 0.271 \text{ \AA}$ für $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\Delta d = 0.559 \text{ \AA}$ für $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$.

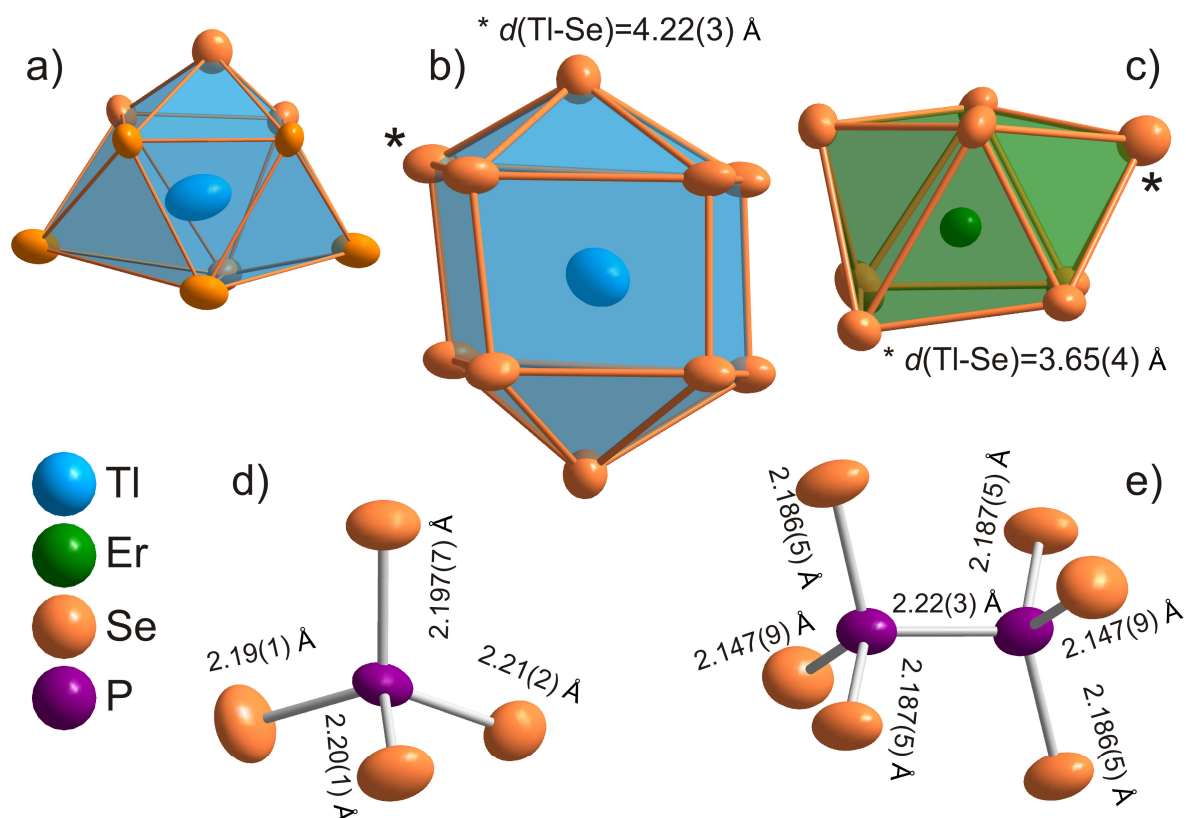


Abb. 43: a) Dreifach überkappt trigonal-prismatisches TlISe_9 . b) Verzerrt zweifach überkapptes quadratisch-prismatisches $\text{Tl}_2\text{Se}_{10}$. c) Zweifach überkapptes trigonal-prismatisches ErSe_8 , das Selenatom, bei dem der Abstandssprung auftritt, ist mit * markiert. d) Tetraedrisches $[\text{PSe}_4]^{3-}$ Anion. e) Oktaedrisches $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ Anion. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Struktur ist topologisch aus Schichten von $[\text{ErSe}_8]$, $[\text{PSe}_4]^{3-}$ -Tetraedern und $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Oktaedern in der a - b -Ebene aufgebaut, die durch dazwischen liegende Tl-Atome vernetzt werden. Innerhalb einer derartigen Schicht ergibt sich eine Abfolge der Art $[-\text{ErSe}_8-(\text{PSe}_4)_2-\text{ErSe}_8-(\text{P}_2\text{Se}_6)-]$ (s. Abb. 44).

$\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ist strukturell mit den bereits in Kap. 3.5 und 3.6 beschriebenen Verbindungen $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ bzw. $\text{Tl}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ eng verwandt. Dieser Zusammenhang ist in Kap. 3.6 auch in Form eines Bärnighausen-Stammbaumes dargestellt. $\text{Tl}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ ist gemeinsamer Aristotyp der beiden Hettotypen $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$.

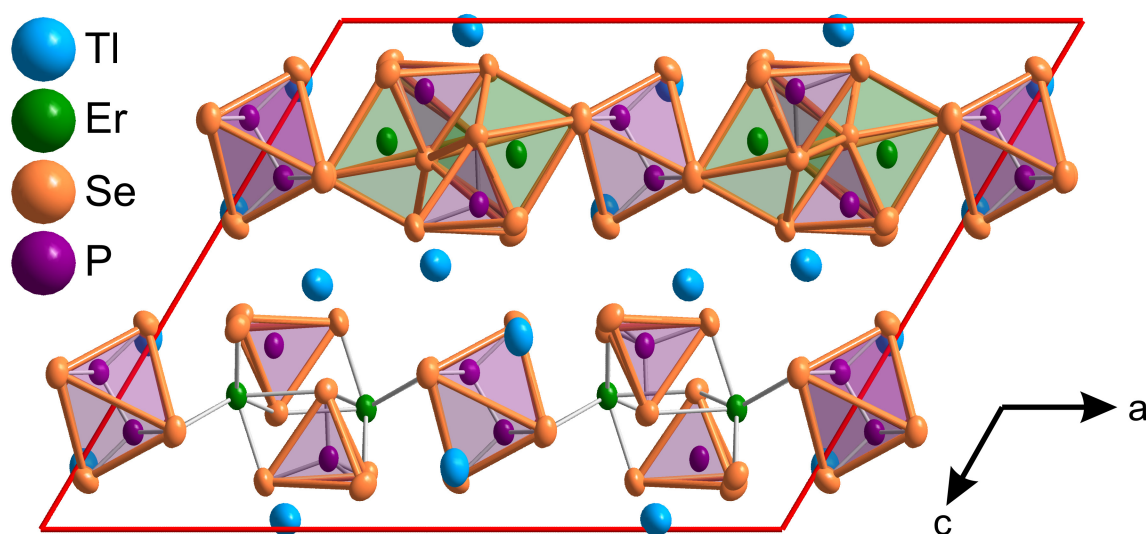


Abb. 44: Strukturausschnitt aus $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Projektion entlang b . Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4.7 AgErP₂Se₆, AgScP₂Se₆, AgTmP₂Se₆ und α -CuBiP₂Se₆

4.7.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften

Alle Verbindungen wurden durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 bei hohen Temperaturen erhalten. Die Verbindung AgScP₂Se₆ wurde bereits erstmals während der Zulassungsarbeit von Gregor Raab [135] dargestellt und untersucht. AgErP₂Se₆ wurde analog dazu während der Zulassungsarbeit von Stephan Eckl [103] erstmals beschrieben. CuBiP₂Se₆ wurde parallel zu dieser Arbeit von Gave et al. dargestellt [136].

AgErP₂Se₆ bildete sich nach viertägigem Tempern bei 600 °C als braun-schwarzer Feststoff, der mit braunen Plättchen übersät war. Pulverdiffraktometrisch war auch Er₂Se₃ als Nebenprodukt zu finden. Die Verbindung zersetzt sich langsam in Wasser, ist aber an Luft im Präparateglas auch über Wochen bis Monate haltbar. Die DTA-Messung zeigte zwei Signale, welche offenbar auf ein peritektisches Schmelzen hindeuten. Das Signal bei 654 °C wird dem peritektischen Schmelzpunkt zugeordnet, da das zweite, schwächere Signal bei 569 °C erst im zweiten Heizzyklus deutlich schärfer auftritt (s. Abb. 45). Eine Literatursuche förderte jedoch keine bekannte binäre oder ternäre Verbindung zutage, die thermische Effekte um 570 °C zeigt. Die binären Ag-Selenide schmelzen über 616 °C, binäre Er-Selenide erst bei über 1000 °C. Als ternäres Zersetzungsprodukt ist vor allem Ag₄P₂Se₆ denkbar, welches allerdings bei 572 °C nur ein schwaches Signal zeigt und bei 622 °C schmilzt.

AgScP₂Se₆ wurde durch 17-tägiges Tempern bei 650 °C als rötlich-grauer Regulus, der mit orangen Plättchen übersät war erhalten. Zu einem feinen Pulver zermahlen ist es von hellbrauner Farbe. Die Verbindung ist im Unterschied zu den Seltenerdverbindungen AgErP₂Se₆ und AgTmP₂Se₆ auch gegen Wasser beständig und an Luft haltbar. Die DTA-Kurve zeigt zwei Signale, eines bei 709 °C und ein schwächeres Signal, das erst beim zweiten Heizzyklus bei 572 °C auftritt (s. Abb. 45). UV-Vis-spektroskopisch wurde die Bandlücke zu 1.55 eV ermittelt [100].

AgTmP₂Se₆ wurde in mehreren Versuchen durch Umsetzung für drei bis sieben Tage bei 550 °C bis 600 °C erhalten. Es wurden immer Nebenprodukte in Form von Ag₄P₂Se₆, manchmal auch von Tm₂Se₃ anhand des Pulverdiffraktogramms identifiziert. Die Verbindung zersetzt sich rasch in Wasser und scheidet auch in einem Präparateglas an Luft gelagert dauerhaft Selen- bzw. Selendioxid ab (Abscheidung eines roten Feststoffes), was auf eine Reaktion mit Luftfeuchtigkeit schließen lässt. Die DTA-Kurve zeigt auch hier zwei Signale. Ein schwaches, erst beim zweiten Heizen beobachtetes Signal bei 570 °C, das aber in beiden Abkühlkurven bei 571 °C auftritt, sowie ein starkes Signal bei 658 °C, das dem peritektischen Schmelzpunkt zugeordnet wird (s. Abb. 45).

α -CuBiP₂Se₆ wird durch einwöchige Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 und eines kleinen Überschusses zusätzlichen Phosphors (+1 mol%) bei 750 °C erhalten. Es bildet sich in Form eines silber-schwarzen sehr homogenen und glatten Regulus der aus hauchdünnen, schichtartig übereinander gelagerten, sehr weichen und biegsamen Plättchen besteht. Das Material ist sehr weich und daher auch schlecht zu einem grau-schwarzen Pulver zu verarbei-

ten. Die DTA-Kurve zeigt nur ein Signal, den Schmelzpunkt bei 529 °C (s. Abb. 45). CuBiP₂Se₆ wurde parallel zu dieser Arbeit von Gave et al. gefunden [136], jedoch immer mit ca. 20 mol% Bi₂Se₃/Cu₃PSe₄ verunreinigt und nicht phasenrein. Gave et al. geben für CuBiP₂Se₆ einen Schmelzpunkt von 475 °C an. Das in dieser Arbeit dargestellte CuBiP₂Se₆ schmilzt bei 529 °C. Diese Diskrepanz kann wohl durch die Verunreinigungen bei den Arbeiten von Gave et al. erklärt werden.

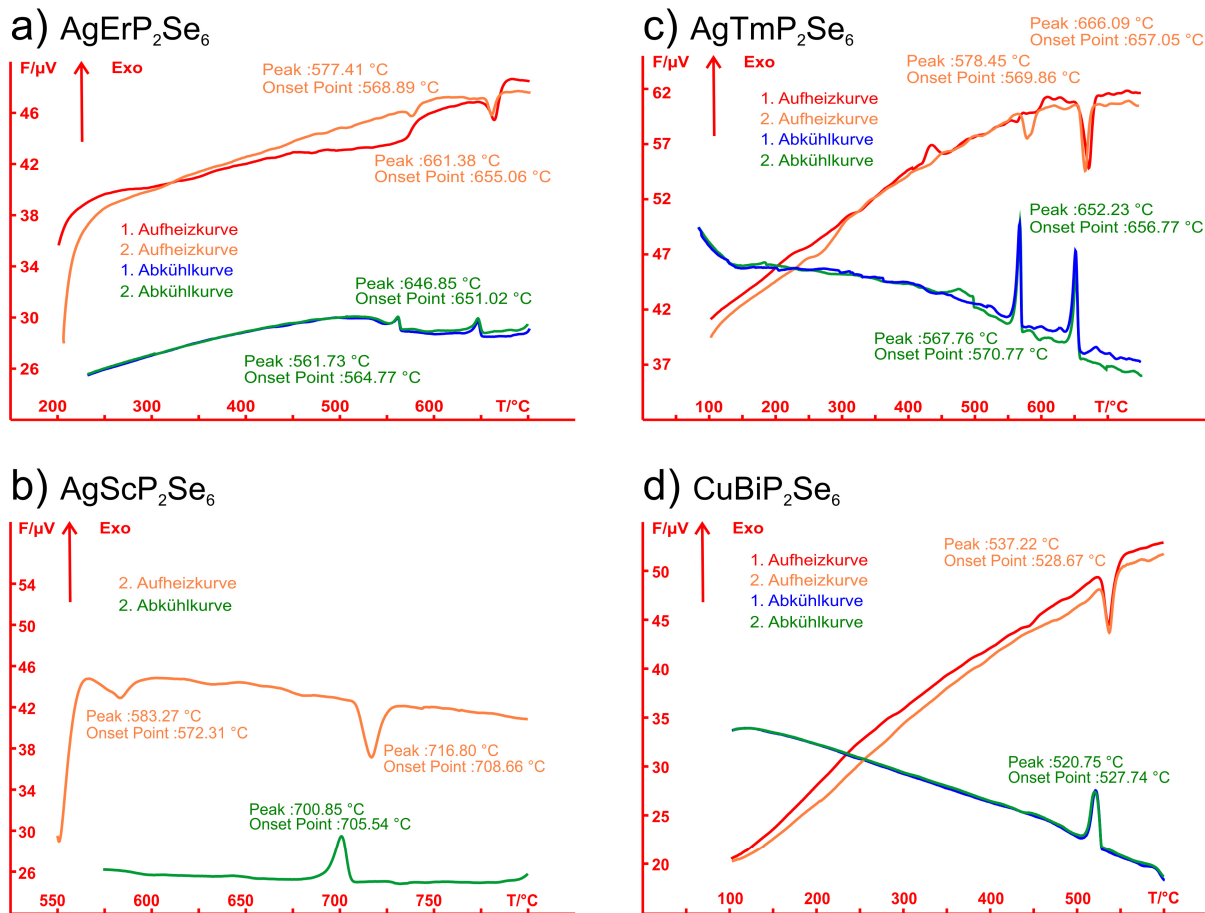


Abb. 45: DTA-Messungen. a) Die Messung wurde von 25 °C bis 700 °C durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 200 °C. b) Die Messung wurde von 25 bis 800 °C durchgeführt. Abgebildet ist der zweite Zyklus von 550 °C bis 800 °C. c) Die Messung wurde von 25 °C bis 800 °C durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 100 °C. d) Die Messung wurde von 25 °C bis 600 °C durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 100 °C. Die Heizrate betrug in allen Messungen 10 °C/min.

Die Tieftemperatur Phasenumwandlung, die von Gave et al. beschrieben wurde, ist im Rahmen dieser Arbeit strukturell nicht untersucht worden. Zur klareren Unterscheidung dieser Phasen wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Raumtemperatur-Phase ($P\bar{3}1c$, hP20) als α -Phase, die intermediäre Phase ($R\bar{3}$, hR40) als β -Phase und die Tieftemperaturphase ($R\bar{3}$, hR22) als γ -Phase bezeichnet.

4.7.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Beugungsbilder von AgErP₂Se₆, AgScP₂Se₆, AgTmP₂Se₆ und α -CuBiP₂Se₆ lassen sich vollständig mit Zellen hexagonaler Metrik beschreiben. Nach der Analyse der systematischen Auslöschungen verbleiben als mögliche Raumgruppen nur $P\bar{3}1c$ und $P31c$. Die $|E^2-1|$ -Werte für AgErP₂Se₆ und AgScP₂Se₆ sind mit 0.528 und 0.622 ungewöhnlich niedrig, für AgTmP₂Se₆ und CuBiP₂Se₆ findet man zwar auch niedrige Werte mit 0.850 und 0.819, welche eher auf azentrische Strukturen hindeuten. Die Strukturlösung aller Verbindungen gelingt auch in beiden möglichen Raumgruppen. Die Abweichung zur Inversionssymmetrie der in $P31c$ durchgeführten anschließenden Verfeinerungen war jedoch so gering, dass dennoch Zentrosymmetrie angenommen werden musste und damit einzig die Raumgruppe $P\bar{3}1c$ in Frage kommt. Im Zuge der Verfeinerung wurde dann auch die Ursache der starken Abweichung der $|E^2-1|$ -Werte für AgErP₂Se₆ und AgScP₂Se₆ ersichtlich. Es liegt in diesen Fällen eine meroedrische Verzwillingung gemäß der Matrix $|\bar{1}00|, |0\bar{1}0|, |001|$ (in Zeilen Schreibweise) vor, mit einem Zwillingungsverhältnis von 74.2(2):25.8(2) für AgErP₂Se₆ und 97.2(1) : 2.8(1) für AgScP₂Se₆. Dies erklärt auch die signifikanten Abweichungen der $|E^2-1|$ -Werte, denn für meroedrische und pseudomeroedrische Zwillinge sind diese häufig systematisch verkleinert. Die Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{3}1c$ erweist sich also als richtig. Die Strukturlösungen gelingen auch problemlos und die Verfeinerungen konvergieren gegen niedrige Gütefaktoren (s. Tab. 15).

Tab. 15: Übersicht der Gitterparameter, Gütefaktoren und Zwillingsanteile

Verbindung	Gitterparameter in Å	R_1 (alle Reflexe)	wR_2 (alle Reflexe)	Anzahl Parameter	Zwillingsanteile
AgErP ₂ Se ₆	$a = 6.578(1)$ $c = 13.410(2)$	0.0196	0.0356	19	74.2(2) : 25.8(2)
AgScP ₂ Se ₆	$a = 6.578(1)$ $c = 13.410(2)$	0.0355	0.0525	19	97.2(1) : 2.8(1)
AgTmP ₂ Se ₆	$a = 6.578(1)$ $c = 13.410(2)$	0.0580	0.0785	17	-
α -CuBiP ₂ Se ₆ (anisotrop)	$a = 6.578(1)$ $c = 13.410(2)$	0.0411	0.0807	18	-
α -CuBiP ₂ Se ₆ (anharmonisch)	$a = 6.578(1)$ $c = 13.410(2)$	0.0355	0.0647	20	-

Aus der Strukturlösung werden sofort drei spezielle Lagen erhalten. Eine zweizählige Lage für Silber respektive Kupfer, eine weitere zweizählige Lage für die dreiwertigen Metallatome und eine vierzählige Lage für die Phosphoratome, die einzige allgemeine Lage wird von Selenatomen besetzt. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 102 - 117 aufgeführt.

Die Verbindungen dieses Kapitels kristallisieren im AgInP₂S₆-Typ [137] mit der Wyckoff-Sequenz ifda und dem Pearson-Code hP20. Dieser Strukturtyp stellt eine Ordnungsvariante des

CdI₂-Typs dar. Die Selenatome bilden dabei eine hexagonal-dichteste Kugelpackung analog den Iodatomen im CdI₂. Die Hälfte der Oktaederlücken dieser Kugelpackung ist jeweils alternierend in Schichten durch die Metallatome bzw. Schwerpunkte der P₂-Hanteln der [P₂Se₆]⁴⁻-Anionen besetzt bzw. unbesetzt. So entstehen van-der-Waals-Lücken entlang der kristallographischen *c*-Achse zwischen den einzelnen Schichten, welche nur durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen der Selenatome einer Schicht mit den Selenatomen der nächsten Schicht zusammengehalten werden. Die "Größe" der van-der-Waals-Lücken beträgt 3.1 - 3.2 Å (s. Abb. 46). Bezeichnet man die zwei unterschiedlichen mit Metallen respektive P₂-Hanteln besetzten Schichten als A bzw. B, ergibt sich die Schichtfolge AB für die Gesamtstruktur.

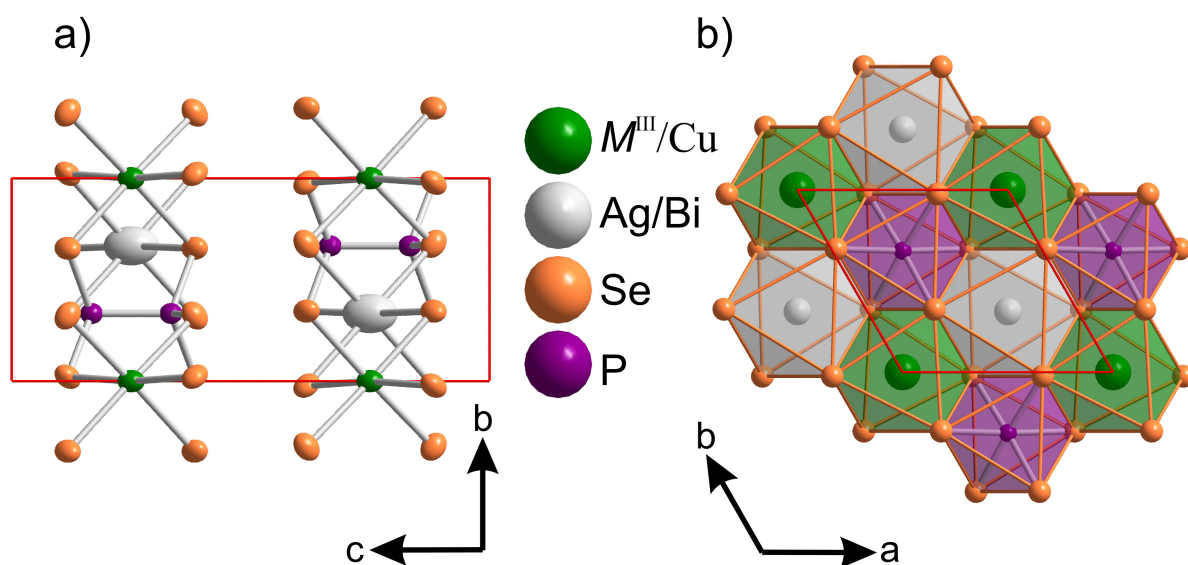


Abb. 46: a) Projektion entlang *a* parallel zu den Oktaederschichten, die Größe der van-der-Waals-Lücke zwischen den Schichten beträgt 3.1 - 3.2 Å. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. b) Projektion entlang *c* mit Blick auf eine Oktaederschicht.

Die MSe₆- respektive P₂Se₆-Oktaeder sind alle regelmäßig aufgebaut und nur wenig verzerrt. Die M-Se, P-Se bzw. P-P Bindungsabstände sind in Tabelle 16 aufgeführt, die Bindungswinkel in Tabelle 17.

Betrachtet man die Besetzung der Wyckoff-Lagen in diesem Strukturtyp näher, fällt auf, dass bei CuBiP₂Se₆ eine Vertauschung der Metallatome auf den Lagen 2a/2d stattfindet. In allen bisher beschriebenen Vertretern des AgInP₂S₆-Typs findet man das einwertige Metall immer auf der Lage 2d, das dreiwertige Metall immer auf der Lage 2a. In CuBiP₂Se₆ befindet sich jedoch Kupfer auf der Lage 2a und Bismut auf der Lage 2d. Der Schwerpunkt der P₂-Hanteln liegt in allen Verbindungen auf der Lage 2d. Die Ursache dieses Platztausches liegt in der relativen Größe der M^I- und M^{III}-Ionen zueinander begründet. Die kleineren M^{III}-Ionen besetzen üblicherweise die kleineren und stärker verzerrten Oktaederlücken der Lage 2a (siehe Tabellen 18). Die größeren M^I-Ionen besetzen die weniger stark verzerrte, aber größere Oktaederlücke der 2d Lage.

Tab. 16: Abstände $d(M\text{-Se})$, $d(P\text{-Se})$ und $d(P\text{-P})$

Verbindung	$d(M^{\text{I}}\text{-Se})$ in Å	$d(M^{\text{III}}\text{-Se})$ in Å	$d(P\text{-Se})$ in Å	$d(\text{Schwerpunkt})$ $(P_2\text{-Se})$ in Å	$d(P\text{-P})$ in Å
AgErP ₂ Se ₆	2.909(1)	2.834(1)	2.188(1)	2.742(1)	2.230(2)
AgScP ₂ Se ₆	2.897(1)	2.710(1)	2.191(1)	2.729(1)	2.210(2)
AgTmP ₂ Se ₆	2.909(1)	2.825(1)	2.192(1)	2.744(1)	2.215(6)
α -CuBiP ₂ Se ₆	2.726(1)	2.951(1)	2.190(1)	2.733(1)	2.252(6)

Tab. 17: Winkel (Se- M -Se)

Verbindung	Winkel (Se- M^{I} -Se) in °	Winkel (Se- M^{III} -Se) in °	Winkel $P_2(\text{Schwerpunkt})$ (Se- P_2 -Se) in °
AgErP ₂ Se ₆	86.36(1)	84.61(1)	82.28(1)
	86.37(1)	84.61(1)	82.29(1)
	91.86(1)	92.11(1)	96.18(1)
	95.50(1)	98.90(1)	99.33(1)
	177.34(1)	174.97(1)	177.63(1)
AgScP ₂ Se ₆	87.30(1)	82.80(1)	83.29(1)
	87.30(1)	82.80(1)	83.30(1)
	92.34(1)	93.77(1)	92.94(1)
	93.08(1)	100.92(1)	100.84(1)
	179.46(1)	174.62(1)	174.09(1)
AgTmP ₂ Se ₆	86.30(2)	84.35(2)	82.28(1)
	86.30(2)	84.35(3)	82.28(2)
	92.12(2)	92.40(3)	96.02(1)
	95.35(3)	99.12(2)	99.51(3)
	177.64(2)	175.01(2)	177.37(2)
α -CuBiP ₂ Se ₆	83.17(2)	88.39(3)	83.36(2)
	83.17(3)	88.39(3)	83.37(3)
	92.47(3)	91.48(3)	92.16(2)
	101.65(3)	91.76(3)	101.62(3)
	173.12(3)	179.80(3)	172.92(3)

Interessanterweise sind die P₂Se₆-Oktaeder in diesem Strukturtyp unabhängig von der Art der Kationen nur leicht verzerrt (siehe Winkel in Tabelle 17) und das Oktaedervolumen dieser Baueinheiten ist nahezu konstant. Das scheint im Widerspruch zu dem von Brec et al. gefundenen Zusammenhang zwischen der P-P-Bindungslänge [138] und der Kationengröße in $M^{\text{II}}_2P_2Q_6$ -Phasen zu liegen. Dies wurde als ein Anpassen der P₂Se₆-Einheiten an die Kationengröße bzw. "Atmen" interpretiert. Vielmehr dürfte dieser Effekt auf elektronische Ursachen zurückzuführen sein, insbesondere da das Oktaedervolumen der stark kovalent gebundenen P₂Q₆-Einheiten sehr viel stärker von der Art bzw. der Größe des Anions abhängt. Für die Schwefelverbindung, AgInP₂S₆, findet man beispielsweise ein Oktaedervolumen für [P₂S₆]⁴⁻ von 29.74 Å³, aber der Abstand $d(P\text{-P}) = 2.226(2)$ Å ist nahezu identisch mit den 2.230(2) Å, die im Falle der Selenverbindung AgErP₂Se₆ gefunden werden - obwohl das Oktaedervolumen auf 35.55 Å³ angewachsen ist.

Tab. 18: Oktaedervolumina^{*} und prozentuale Oktaedervolumenverzerrung^{} geordnet nach Art der Wyckoff-Lage des Zentralatoms**

Verbindung	$V(2d)$ (Ag/Bi) in Å ³	$\Delta V(2d)$ in %	$V(2a)$ (M ^{III} /Cu) in Å ³	$\Delta V(2a)$ in %	$V(2c)$ (P ₂ Se ₆) in Å ³	$\Delta V(2c)$ in %	Radius M^I	Radius M^{III}
AgErP ₂ Se ₆	43.44	-0.399	39.311	6.008	35.55	-0.516	1.29	1.03
AgScP ₂ Se ₆	42.74	-2.004	34.13	-7.968	35.61	-0.346	1.29	0.885
AgTmP ₂ Se ₆	43.02	-1.366	39.68	7.008	35.95	0.597	1.29	1.02
CuBiP ₂ Se ₆	45.25	3.770	35.21	-5.048	35.83	0.265	0.91	1.17
Median	43.61	1.885	37.08	6.508	35.73	0.431	-	-

* Das Oktaedervolumen wird berechnet durch Zerlegung des Oktaeders in geeignete Tetraeder und anschließender Summation der Tetraederteilvolumina. Die Teilvolumina werden nach der Cayley-Mengerschen Determinanten-Methode berechnet, welche in der Dissertation von Thomas Bernert ausführlich beschrieben ist [139].

** Die Volumenverzerrung ist gegeben durch $\frac{V_i - V_m}{V_m}$

Den Median-Wert erhält man gemäß $\sum_1^i \frac{|V_i|}{i}$

Aufgrund der sehr großen Auslenkungsparameter der d¹⁰-Ionen Ag⁺ und insbesondere Cu⁺ wurde in allen Fällen versucht, anharmonische Erweiterungen der anisotropen Auslenkungsparameter (sog. Gram-Charlier Erweiterung [140]) zu verwenden, um die lokale Elektronendichte besser zu beschreiben. Im Falle von CuBiP₂Se₆ gelingt dies auch sehr gut unter Berücksichtigung nur zweier zusätzlicher Parameter. Die anharmonischen Auslenkungsparameter sind im Anhang Tab. 117 zu finden. Ein Hamilton-Signifikanz-Test [141] spricht mit mehr als 99.5% Wahrscheinlichkeit für das anharmonische Strukturmodell. Die Interpretation der so erhaltenen Verfeinerung zeigt, dass das kleine Cu⁺-Ion in der zu großen Oktaederlücke erwartungsgemäß einen hohen Grad an lokaler Fehlordnung aufweist (s. Abb. 47) und nicht im Zentrum dieser Lücke sitzt.

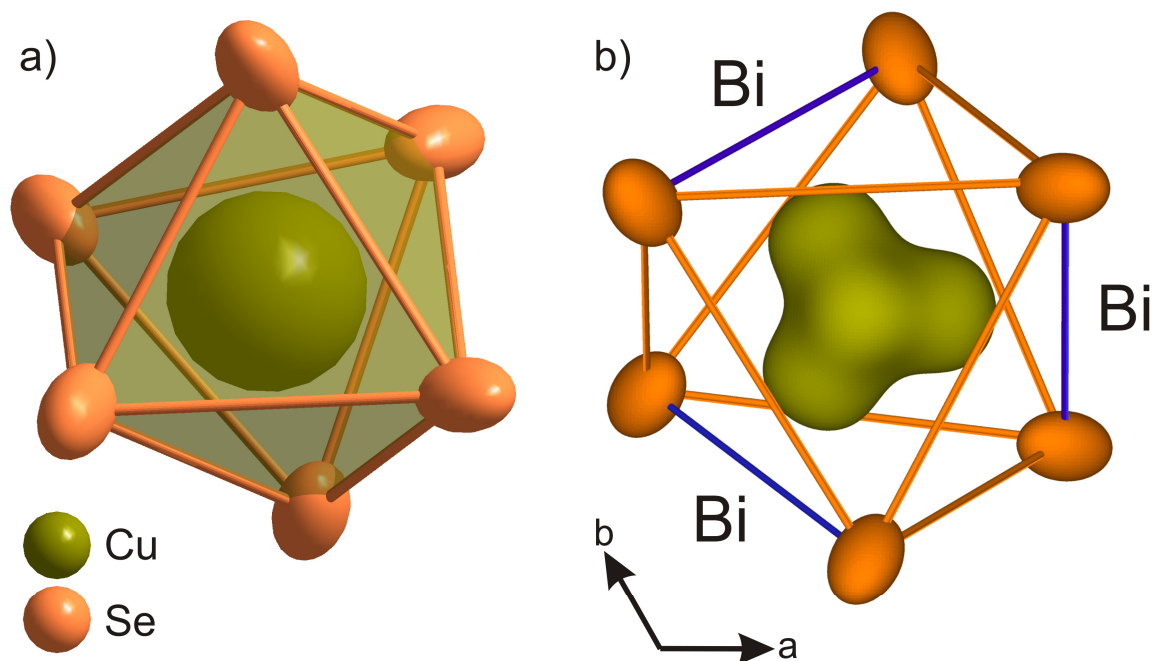


Abb. 47: a) CuSe₆-Oktaeder in Projektion entlang *c* aus dem anisotrop verfeinerten Strukturmodell mit sehr großem Cu-Ellipsoid. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. b) JPDF-Plot des CuSe₆-Oktaeders in Projektion entlang *c* aus dem anharmonisch verfeinerten Strukturmodell. Dargestellt sind 90% der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Die fünf Maxima der Elektronendichteverteilung des Kupfers in der Projektion zeigen auf die vordere bzw. hintere Oktaederdreiecksfläche bzw. auf die drei in blau eingefärbten Oktaederkanten der benachbarten BiSe₆-Oktaeder.

Wie die temperaturabhängigen Untersuchungen von Gave et al. zeigen, ist dies auch auf eine zumindest teilweise dynamische Verteilung der Cu⁺-Ionen zurückzuführen. Bei tiefer Temperatur ordnen die Cu⁺-Ionen statistisch auf zwei außerhalb des Oktaederzentrums liegenden Lagen aus. Bei Raumtemperatur hingegen sind die Cu⁺-Ionen im Oktaeder offenbar fehlgeordnet und nur im Mittel in der Oktaederlücke zu finden (s. Abb. 47). Betrachtet man die Elektronendichteverteilung des Kupfers innerhalb des Oktaeders, findet man fünf Elektronendichtemaxima im Sinne einer trigonal-bipyramidalen Anordnung. Dies entspricht einer Annäherung des Kupfers an zwei gegenüberliegende Oktaederdreiecksflächen (in der Projektion der Abb. 47 die vordere, respektive hintere Dreiecks-Fläche) sowie an genau drei der zwölf Oktaederkanten in der Art, dass diese Oktaederkanten sich nicht berühren (in Abb. 47 blau gekennzeichnet). Die Abstände zwischen den in Richtung der Oktaederkanten zeigenden Elektronendichtemaxima des Kupfers zu den Se-Atomen betragen 2x 2.2 - 2.3 Å und 2x 2.7 - 2.9 Å und entsprechen einer für Kupfer typischen tetraedrischen 2+2 Koordination. Die Entfernung der Se-Atome zu den in Richtung der Dreiecksflächen zeigenden Elektronendichtemaxima beträgt 3x 2.2 - 2.3 Å und 3x 3.3 - 3.4 Å. Eine trigonal-planare Koordination wird von Kupfer jedoch nicht ganz erreicht. Das Elektronendichtemaximum liegt noch deutlich unterhalb der Dreiecksebene aus Se-Atomen. Demnach entspricht die durch das anharmonische

Strukturmodell beschriebene Elektronendichteverteilung einer Überlagerung dieser fünf für Cu⁺ energetisch günstigen bzw. gleichwertigen Positionen. Im anisotropen Strukturmodell "verschmiert" die Elektronendichteverteilung noch stärker und liefert nur ein ungewöhnlich großes Schwingungsellipsoid für Cu. Eine Verfeinerung mit Cu-Splitlagen auf den Positionen der fünf Elektronendichtemaxima anstelle der anharmonischen Beschreibung der zentralen Cu-Lage misslingt jedoch.

4.8 AgBiP₂Se₆

4.8.1 Darstellung und Physikalische Eigenschaften

AgBiP₂Se₆ wurde 2003 - 2004 im Rahmen der eigenen Diplomarbeit [142] und parallel dazu von Galdámez et al. [143] untersucht. Es konnte bereits damals gezeigt werden, dass das von Galdámez et al. aus Pulverdaten vorgeschlagene Strukturmodell in *C2/m*, isotyp zu Fe₂P₂S₆, nicht zutreffend ist. Ob es sich bei den von Galdámez untersuchten Proben um eine zweite Modifikation von AgBiP₂Se₆ handelte, erscheint bis heute zweifelhaft. Aufgrund des sehr problematischen Kristallwachstums und der damit einhergehenden Probleme während der Strukturlösung und Verfeinerung im Rahmen der Arbeiten von 2003 - 2004 wurde während dieser Arbeit eine Überprüfung der gewonnenen Erkenntnisse angestrebt. Wiederum parallel zu dieser Arbeit wurden Einkristalldaten von Gave et al. [136] publiziert. Diese Daten stützen das bereits 2003 - 2004 gewonnene Strukturmodell, jedoch konnten auch Gave und Mitarbeiter kein phasenreines AgBiP₂Se₆ gewinnen. Das von Gave untersuchte AgBiP₂Se₆ enthielt immer AgBiSe₂ als Verunreinigung.

Die Synthese von reinem, gut kristallinem AgBiP₂Se₆ gelang durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 bei 600 °C für drei Tage gefolgt von siebentägigem Tempern der Probe bei 540 °C. Die Ampullen wurden sehr langsam auf Raumtemperatur abgekühlt (< 0.1K/min) um die so erhaltenen Kristalle nicht durch thermischen Stress zu beschädigen. Dieses Vorgehen erwies sich als vorteilhaft, um brauchbare Einkristalle zu erhalten. AgBiP₂Se₆ fällt als schwarzer, silberglänzender Feststoff mit aufgewachsenen dünnen Plättchen an. Es ist sehr weich und lässt sich nur schlecht zu einem feinen, dunkelgrauen Pulver zermahlen. Die DTA-Messungen zeigten einen Schmelzpunkt von 560 °C (s. Abb. 48). Dies steht allerdings im Widerspruch zu dem von Gave et al. gefundenen inkongruenten Schmelzpunkt von 480 °C [136]. Eine Erklärung für diese Diskrepanz liefert möglicherweise die Verunreinigung mit AgBiSe₂ in den Ansätzen von Gave und Mitarbeitern.

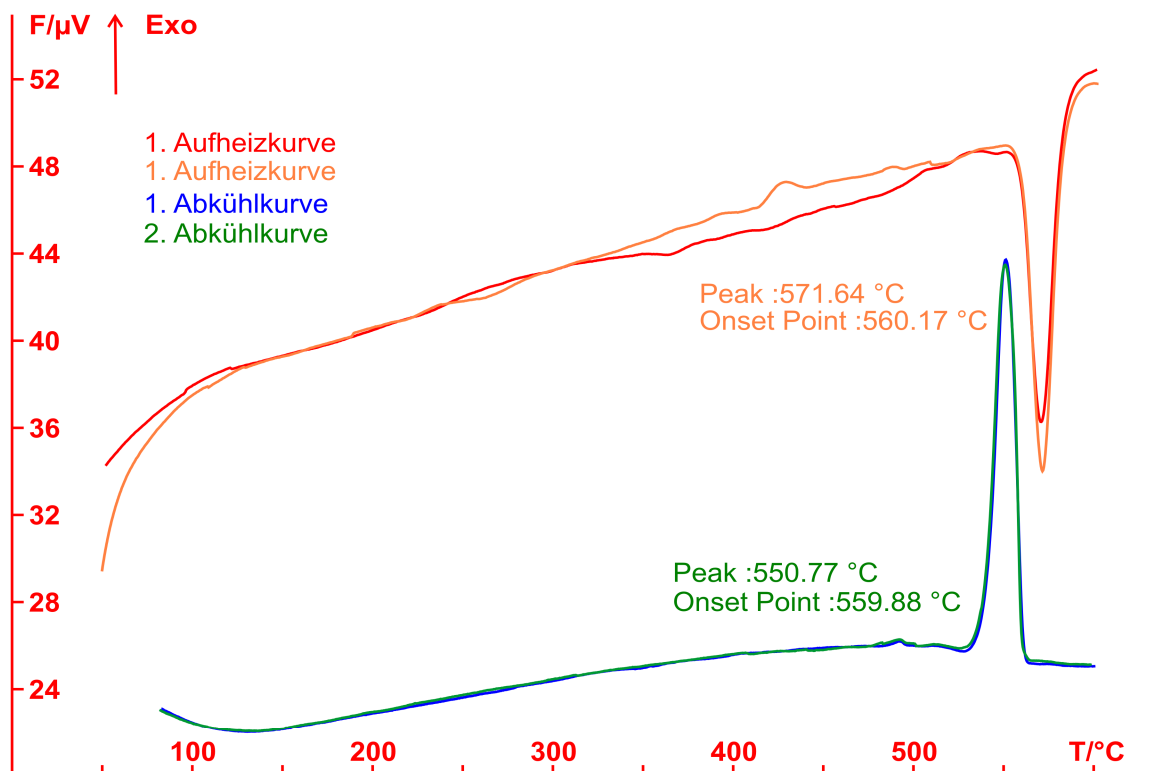


Abb. 48: DTA-Messung von AgBiP₂Se₆. Die Messung wurde von 25 °C bis 700 °C durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen von 50 °C - 600 °C. Die Heizrate betrug 10 °C/min.

4.8.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturlösung und -verfeinerung von AgBiP₂Se₆ gestaltete sich nicht so geradlinig und einfach wie bei den meisten anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen. In diesem Fall tritt eine mehrfache Verzwilligung auf. Das Beugungsbild der Laue-Klasse $\bar{3}$ kann mit einer primitiven Zelle mit $a = 6.658(1) \text{ \AA}$, $c = 39.698(4) \text{ \AA}$ vollständig indiziert werden. Eine vernünftige Strukturlösung und -verfeinerung gelingt jedoch zunächst nicht. Die Gütefaktoren sind stets sehr schlecht ($R_1 > 30\%$, $wR_2 > 60\%$) und es verbleiben große Restelektronendichten bzw. Elektronendichtelöcher auf bereits besetzten Positionen. Eine genauere Analyse des Beugungsbildes und insbesondere der Auslöschungsbedingungen (s. Tab. 19) zeigt, dass sowohl die obverse als auch die reverse Auslöschung nicht vollständig erfüllt sind und auch die $I/\sigma(I)$ -Werte für die Revers- bzw. Obvers-Aufstellung weichen signifikant, sowohl voneinander, als auch relativ zum Durchschnittswert aller Reflexe, ab.

Tab. 19: Übersicht der Auslöschungen in AgBiP₂Se₆

Auslöschung	P	A	B	C	I	F	O	R	Alle
Anzahl Reflexe	0	4159	4161	4186	4159	6253	5531	5530	8310
Mittelwert $I/\sigma(I)$	0	11.8	11.8	11.8	11.8	11.8	7.5	4.7	11.8

Für eine reine O- bzw. R-Aufstellung sollte der Mittelwert $I/\sigma(I)$ jedoch mit dem Mittelwert über alle Reflexe identisch sein und nur entweder Reflexe mit O- oder R-Auslöschung beinhalten. Für die jeweils andere Aufstellung sollte der Wert $I/\sigma(I)$ nahe 0 liegen. Diese Beobachtung kann durch eine Revers-Obvers-Verzwilligung erklärt werden [144]. Diese Verzwilligung ist eine partiell meroedrische Verzwilligung und kann sich in zweierlei Arten manifestieren, entweder als 180 ° Drehung um die c -Achse oder als 180 ° Drehung um die a - b -Diagonale. Für die Drehung um die c -Achse gilt dabei für die Revers-Aufstellung die Reflexbedingung $-h+k+l = 3n$, für die Obvers-Aufstellung gilt $h-k+l = 3n$. Für die Drehung um die a - b -Diagonale gelten entsprechend $-k-h-l = 3n$ bzw. $h+k+l = 3n$.

Im AgBiP₂Se₆ liegt eine Verzwilligung durch Drehung um die c -Achse vor. Es ergeben sich also vier Sorten Reflexe:

- I) Reflexe, die vollständig überlappen, da $-h+k+l = 3n$ und $h-k+l = 3n$ zugleich erfüllt ist.
- II) Reflexe, die nur von Individuum I stammen, da $-h+k+l = 3n$, aber $h-k+l \neq 3n$.
- III) Reflexe, die nur von Individuum II stammen, da $-h+k+l \neq 3n$, aber $h-k+l = 3n$.
- IV) Reflexe, die für beide Individuen ausgelöscht sind, da sowohl $-h+k+l \neq 3n$ als auch $h-k+l \neq 3n$ gelten.

Oder als Matrix dargestellt:

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Damit ist es möglich, zur Strukturlösung eine "unverzwilligte" hklf5-Reflexdatei zu erstellen, bei der alle Reflexe von Individuum II entfernt werden. Doch selbst mit dieser "unverzwilligten" Reflexdatei gelingt eine Strukturlösung mit SIR-92 [95] und eine anschließende Verfeinerung mit SHELX-97 [94] nur sehr schwer und auch nur zu mittelmäßigen Gütefaktoren ($R_1 > 15\%$, $wR_2 > 35\%$).

Eine Suche nach den Ursachen unter Zuhilfenahme des im PLATON-Programmpaket [98] implementierten Programms TWINROT MAT zeigte, dass noch eine weitere, meroedrische Verzwilligung, eine Drehung der Elementarzelle um die a -Achse um 180 °, berücksichtigt werden muss. Einer 180 °-Drehung um die a -Achse entspricht:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Durch Multiplikation der Matrizen wird der Zusammenhang zwischen den beiden Zwillingen hergestellt:

$$\begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

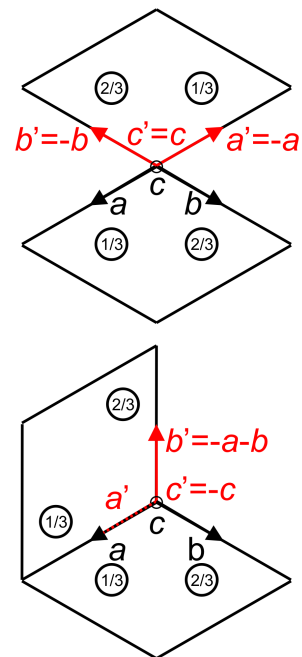


Abb. 49: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der Elementarzellen der Zwillingsindividuen: Oben) Rotation um c . Unten) Rotation um a .

Die Verfeinerung aller gemessenen Reflexe muss also mit den drei hier aufgeführten Matrizen zugleich durchgeführt werden. Da SHELX-97 weder eine Verfeinerung von Revers-Obvers Zwillingen ohne umständliche Generierung einer speziellen hklf5-Reflexdatei, noch eines doppelten Zwillings mit mehreren Matrizen wie es hier der Fall ist, erlaubt, wurden die Strukturverfeinerungen nach gelungener Strukturlösung mit JANA-2000 bzw. JANA-2006 durchgeführt. Mit diesen Programmen ist es möglich, den vollständig mit einer primitiven Elementarzelle integrierten Datensatz unter Verwendung mehrerer Zwillingsmatrizen direkt zu verfeinern. Diese Verfeinerungsmethode ist der von SHELX-97 deutlich überlegen, da keine Reflexe von der Verfeinerung ausgeschlossen werden und vor allem das Revers-Obvers-Zwillingsverhältnis anhand der nicht überlappenden Reflexe wesentlich besser bestimmt werden kann. Auch ist es so möglich, die für eine gute Verfeinerung notwendige Absorptionskorrektur nach grober Bestimmung der Kristallflächen am Diffraktometer und anschließender Optimierung der Kristallgestalt mit X-SHAPE unter Berücksichtigung der richtigen Laue-Klasse $\bar{3}$ und aller Reflexe durchzuführen. Mit dem vollständigen Datensatz ist es nun mit JANA-2006 möglich, die Struktur zu verfeinern, unter Verwendung aller gemessener Reflexe und unabhängiger Verfeinerung aller vier Zwillingsanteile. Die Güte der so erhaltenen Strukturverfeinerung spricht für die hier vorgestellte und angewendete Methode. Die Verfeinerung konvergiert zu sehr niedrigen Gütefaktoren $R_1 = 0.0229$ und $wR_2 = 0.0525$ und Zwillingsverhältnissen von 6.7(4) : 36.3(4) : 28.0(4) : 29.0(2).

Die vollständigen kristallographischen Details, Ortskoordinaten und Auslenkungsfaktoren aller Atome sind im Anhang zu finden (s. Tab. 118 - 120).

AgBiP₂Se₆ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ in einem eigenen Strukturtyp mit der Wyckoff-Sequenz f^2c^4 und dem Pearson-Code hR20. Es stellt eine zweifache Überstruktur des Fe₂P₂Se₆ dar, das seinerseits eine Variante der CdI₂-Struktur darstellt. Allen diesen Strukturtypen ist der Aufbau aus einer hexagonal dichtesten Packung der Anionen mit geordneter, schichtweiser Besetzung der Oktaederlücken mit Metallatomen respektive P₂-Hanteln gemeinsam.

Aufgrund der Verdoppelung des Zellvolumens des AgBiP₂Se₆ im Vergleich mit Fe₂P₂Se₆ befinden sich die Inversionszentren der Struktur nicht mehr innerhalb der Schichten, sondern in der van-der-Waals-Lücke dazwischen. Dies hat zur Folge, dass der Schwerpunkt der P₂-Hantel bzw. auch die Schwerpunkte der MSe₆-Oktaeder, also die Metallatome, nicht mehr symmetriebedingt auf Inversionszentren zu liegen kommen.

Die P₂-Hanteln sind nunmehr aus zwei kristallographischen P-Atomlagen aufgebaut. Es findet eine leichte Verschiebung der P₂-Hantel aus der Oktaedermitte statt. Dies führt zu zwei Sätzen aus 2x3 gleichen Abständen $d(\text{P-Se}) = 2.188(1) \text{ \AA}$ respektive $2.197(1) \text{ \AA}$. Der Abstand $d(\text{P-P})$ beträgt $2.253(4) \text{ \AA}$. Die P₂Se₆-Oktaeder sind auch in diesem Strukturtyp sehr regelmäßig aufgebaut. Das Volumen beträgt 35.89 \AA^3 und ist somit nahezu gleich mit den Oktaedervolumina der in Kap. 4.7 beschriebenen AgErP₂Se₆, AgScP₂Se₆, AgTmP₂Se₆ und α -CuBiP₂Se₆. Die P₂Se₆-Anionen im AgBiP₂Se₆ weisen aber eine azentrische Verzerrung auf.

Die BiSe₆-Oktaeder sind von dieser asymmetrischen Verzerrung nicht betroffen. Die Bi-Atome befinden sich nach wie vor im Zentrum des BiSe₆-Oktaeders und der Abstand $d(\text{Bi-Se})$ beträgt 2.954(1) Å.

Die AgSe₆-Oktaeder hingegen nutzen die zusätzliche Freiheit des Strukturtyps und verzerren deutlich asymmetrisch mit 2x3 gleichen Abständen $d(\text{Ag-Se}) = 2.768(1)$ Å respektive 3.033(2) Å. Die Bevorzugung einer trigonalen Koordination bzw. einer 3+3 Koordination über die reguläre oktaedrische Koordination durch Silber führt zu einer Auslenkung der Silberionen einer Schicht auf eine Seite des Oktaeders hin. Somit entstehen lokale Dipole innerhalb der Schichten. Diese Dipole werden durch eine jeweils gegenläufige Auslenkung der Ag-Atome von aufeinanderfolgenden Schichten aufgehoben (s. auch [136] und Abb. 50). Die "Größe" der van-der-Waals-Lücken im AgBiP₂Se₆ beträgt ~3.0 - 3.1 Å.

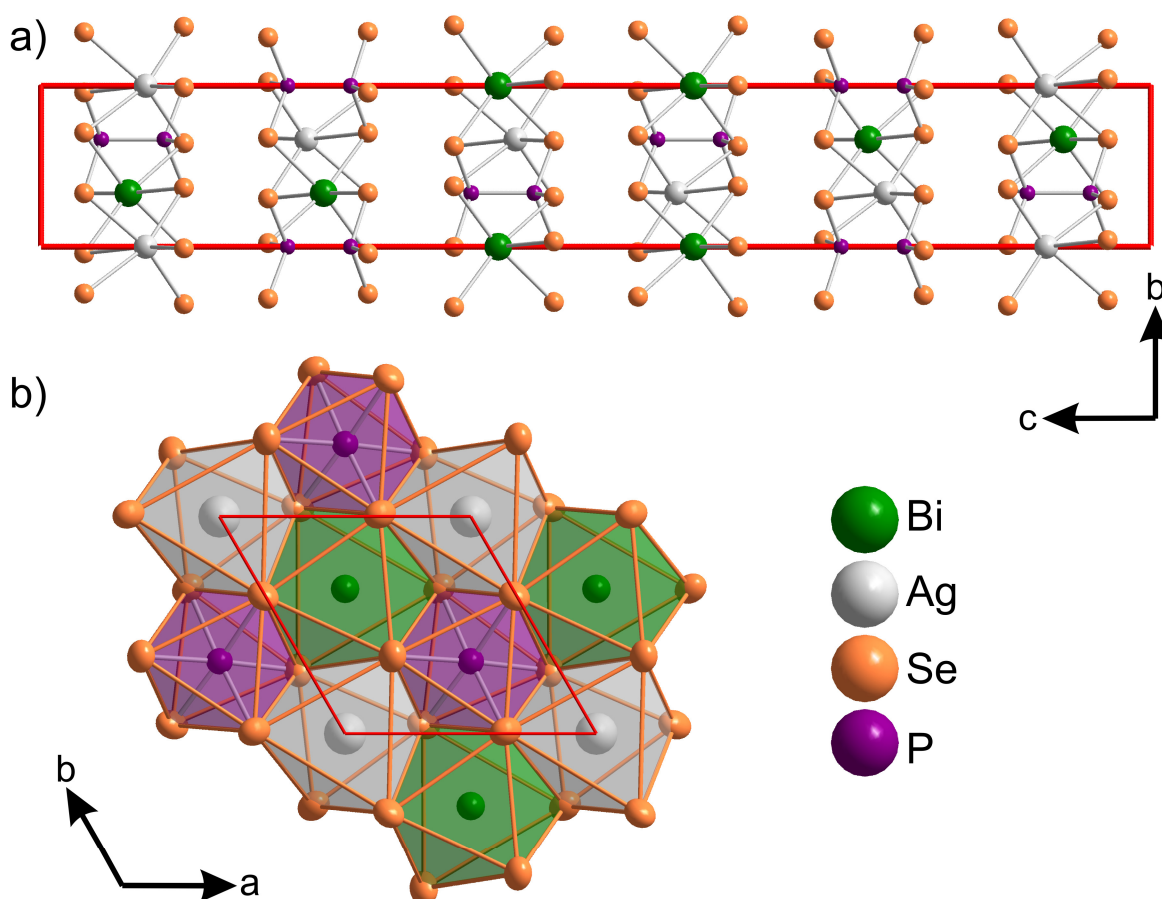


Abb. 50: a) Projektion entlang *a* senkrecht zu den Oktaederschichten, die Größe der van-der-Waals-Lücke zwischen den Schichten beträgt ~3.1 Å. b) Projektion entlang *c* mit Blick auf eine Oktaederschicht. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es herrscht auch eine nahe Verwandtschaft zum AgInP₂S₆-Typ. In allen diesen Strukturtypen bilden die Anionen eine hexagonal dichteste Packung, deren Oktaederlücken schichtweise und geordnet durch Metallatome respektive P₂-Hanteln besetzt werden. Dabei unterscheiden

sich diese Ordnungsvarianten im Wesentlichen nur in der Art der Packung bzw. Abfolge der Oktaederschichten aufeinander. Sind im CdI₂ noch alle Oktaederschichten ununterscheidbar, findet man im AgInP₂S₆-Typ eine Abfolge AB zweier zueinander alternierenden Oktaederbesetzungen der Schichten. In Fe₂P₂Se₆ liegt eine ABC-Packung von Schichten, in AgBiP₂Se₆ aufgrund der Dipolausordnung eine ABC-Packung von Doppelschichten (AA'BB'CC') vor.

Die Verdoppelung der kristallographischen *c*-Achse ergibt sich zwanglos als notwendige Voraussetzung für die geordnete Besetzung der Oktaederlücken mit unterschiedlichen Metallatomen wie Silber und Bismut. Unter Beibehaltung der Raumgruppe und Symmetrie des Fe₂P₂Se₆-Aristotyps ist dies nicht ohne Zellverdoppelung möglich (siehe Bärnighausen-Stammbaum, Abb. 51).

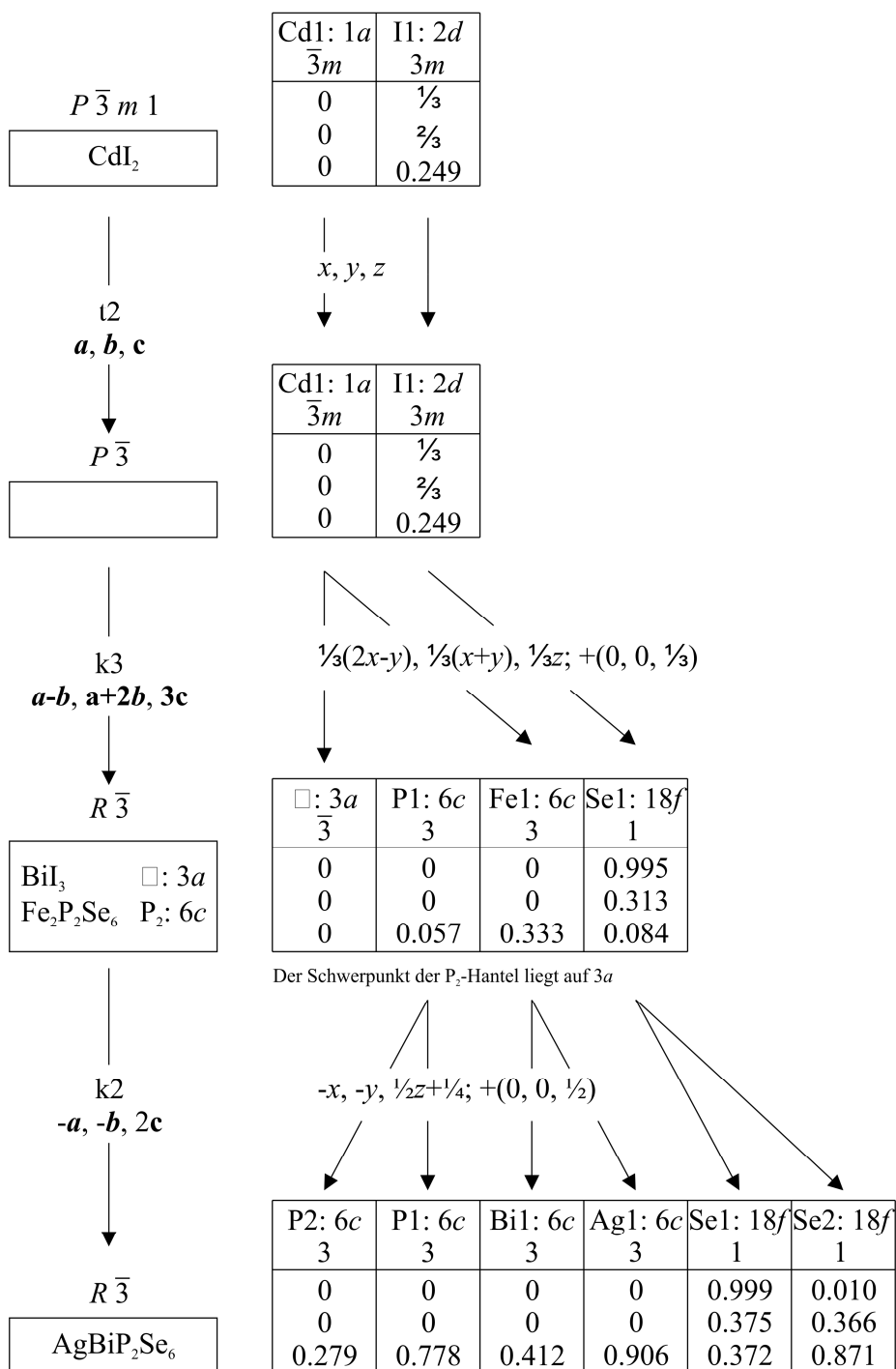


Abb. 51: Bärnighausen-Stammbaum zur Verdeutlichung des strukturellen Zusammenhangs des AgBiP₂Se₆-Typs mit dem CdI₂-, BiI₃-, und Fe₂P₂Se₆-Strukturtyp.

4.9 AgSbP₂Se₆

Im Verlauf der Arbeit wurden auch die Verbindungen AgSbP₂Se₆ und CuScP₂Se₆ dargestellt und charakterisiert. Es konnten aber bis dato von keiner dieser Verbindungen Einkristalle genügender Qualität für eine Einkristallstrukturuntersuchung erhalten werden.

Die Verbindungen bilden sich durch Umsetzung bei 600 °C von Gemengen der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6.

AgSbP₂Se₆ entsteht in Form von dunkelgrauen, silberglänzenden bis schwarzen Festkörpern. Es stellt eine sehr weiche, nur schwer mörserbare Verbindung dar, die zum Teil aus hauchdünnen, sehr weichen und plättchenartigen Kristallen besteht. Beim Versuch diese Kristalle zu präparieren, verbiegen und zerknittern diese bei der geringsten Berührung. Nicht zuletzt deswegen misslang eine Analyse am Einkristall. Anhand von DTA-Messungen konnte der Schmelzpunkt von AgSbP₂Se₆ zu 468 °C ermittelt werden (siehe Abb. 52).

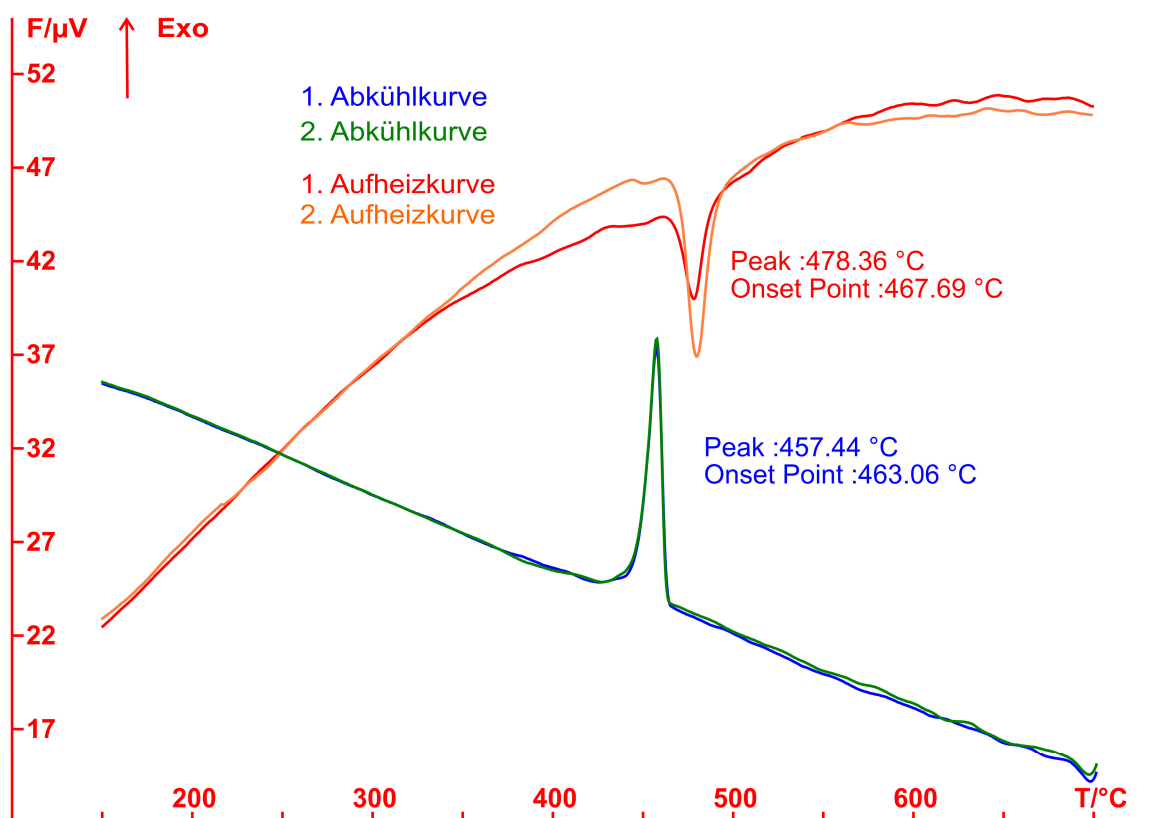


Abb. 52: DTA-Messung. Die Messung wurde von 25 °C bis 700 °C durchgeführt, Abgebildet sind zwei Zyklen ab 150 °C. Die Heizrate betrug 10 °C/min.

Wegen des ausgeprägten plättchenförmigen und drei- bzw. sechseckigen Habitus der Kristalle und aus Beugungsaufnahmen minderwertiger Kristalle kann auf das Vorliegen einer hexagonalen Elementarzelle sowie mindestens einer 3-zähligen Drehachse geschlossen werden. Aus der Analogie der erhaltenen Diffraktogramme zu AgBiP₂Se₆ (s. Abb. 53) ist zu vermuten, dass die Verbindung AgSbP₂Se₆ isotyp kristallisiert. Eine Indizierung mit einer hexagonalen

Zelle mit $a = 6.601(1) \text{ \AA}$, $c = 39.742(3) \text{ \AA}$ gelingt für alle 23 beobachteten Reflexe mit einem Figure of Merit $F(23) = 13.2 (0.010, 170)$.

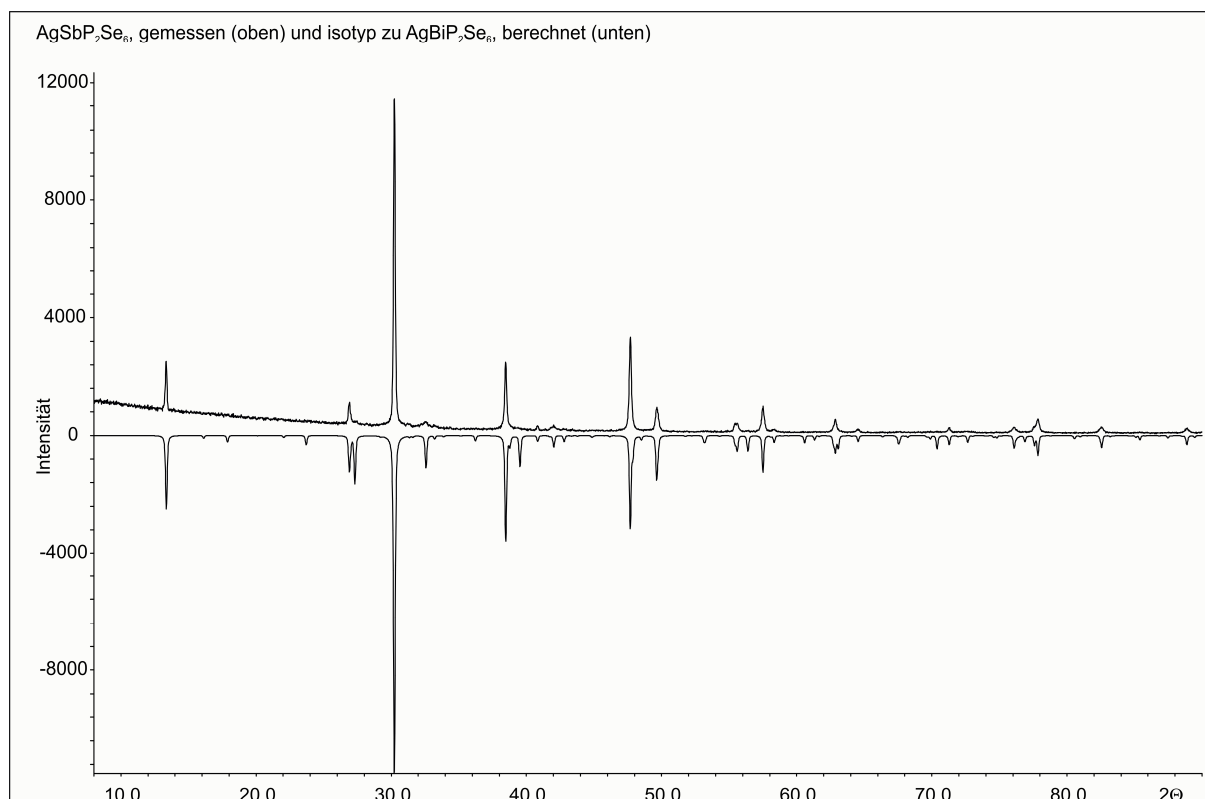


Abb. 53: Oben ist ein gemessenes Pulverdiffraktogramm einer Probe von AgSbP₂Se₆, unten ist ein durch Substitution der und Bi-Lage des CuBiP₂Se₆ mit Sb und einsetzen der verfeinerten Pulverkonstanten des AgSbP₂Se₆ berechnetes Diffraktogramm zum Vergleich abgebildet. Einige Reflexe weichen aufgrund von Textureffekten in ihren Intensitäten signifikant ab.

Parallel zu dieser Arbeit wurde AgSbP₂Se₆ auch von Galdámez et al. [143] untersucht. Die Autoren schlagen eine monokline Indizierung der Pulverdiffraktogramme vor. Dies erscheint aber aufgrund der wenigen Reflexe des Diffraktogramms und der Tatsache, dass für eine Ausordnung der Metallkationen keine geeigneten Lagen im Fe₂P₂Se₆-Typ mit der Raumgruppe $C2/m$ zur Verfügung stehen, fragwürdig. Alternativ zu dem hier vorgeschlagenen Modell in der Raumgruppe $R\bar{3}$ des AgBiP₂Se₆-Typs kommt wegen der Anzahl der benötigten Metallatomlagen noch die Raumgruppe $P\bar{3}1c$ des AgInP₂Se₆-Typs in Frage. Die Simulation eines entsprechenden Pulverdiffraktogramms weicht aber stärker als das Modell in $R\bar{3}$ von den gemessenen Diffraktogrammen ab. Eine monokline Zelle in der Raumgruppe $C2/c$ des CuScP₂Se₆-Typs erscheint hingegen aufgrund der wenigen beobachteten Linien nicht wahrscheinlich.

4.10 CuScP₂Se₆

CuScP₂Se₆ fällt in Form eines dunkelroten Feststoffes und kleiner plättchenförmiger Kristalle an. Es ist stark feuchtigkeitsempfindlich und nicht über längere Zeit ungeschützt haltbar. Auch wurde in allen Ansätzen Sc₂Se₃ als Nebenphase gefunden. Die DTA-Messungen zeigen eine peritektische Zersetzung der Verbindung bei 666 °C an. Im zweiten Heizzyklus taucht ein neues Signal bei 561 °C auf (s. Abb. 54).

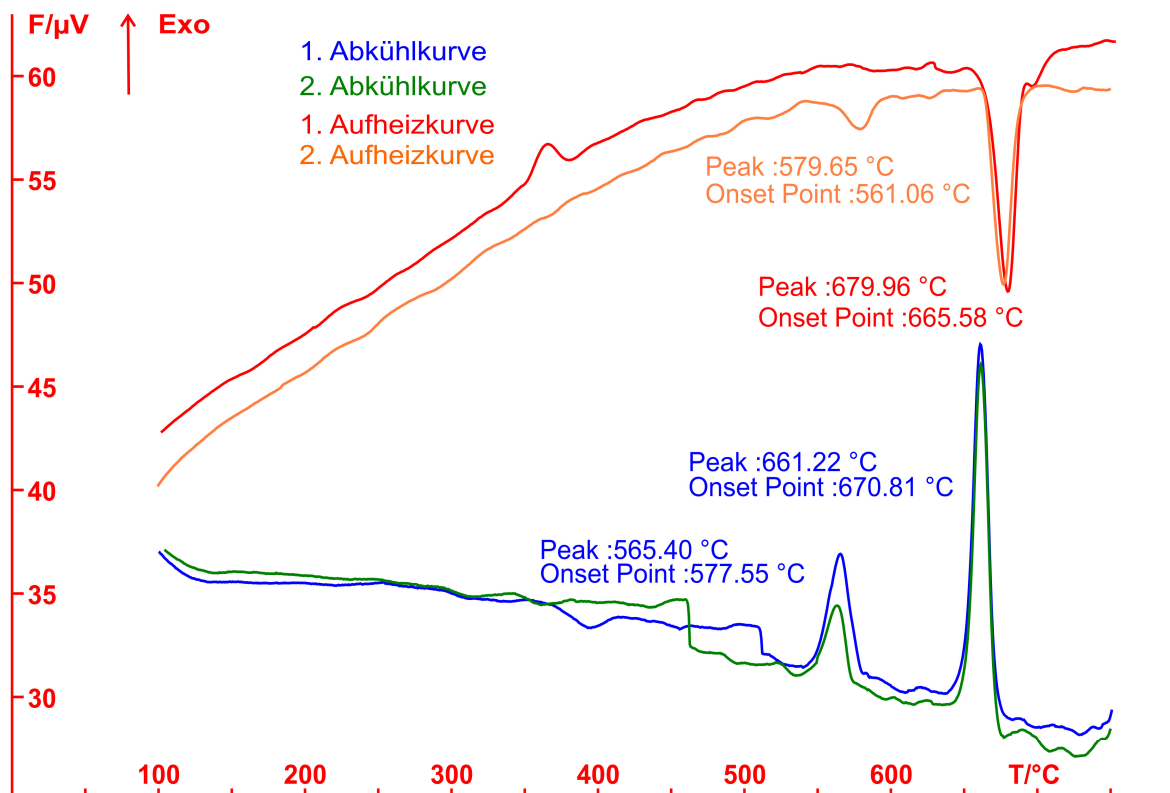


Abb. 54: DTA-Messung. Die Messung wurde von 25 °C bis 750 °C durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 100 °C. Die Heizrate betrug 10 °C/min.

Wie im Fall von AgSbP₂Se₆ wurde anhand der Analogie der erhaltenen Diffraktogramme zu AgScP₂Se₆ (s. Abb. 55) angenommen, dass die Verbindung isotyp in der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ des AgInP₂S₆-Strukturtyps kristallisiert. Die drei stärksten Reflexe des Sc₂Se₃ sind im Diffraktogramm erkennbar und grün markiert. Die Indizierung einer hexagonalen Zelle mit $a = 6.372(1) \text{ \AA}$, $c = 13.327(1) \text{ \AA}$ gelingt für 20 der 27 beobachteten Reflexe mit einem Figure of Merit $F(20) = 30.8 (0.007, 99)$. Vier weitere Reflexe (rot) konnten weder mit der hexagonalen Zelle indiziert noch dem Nebenprodukt zugeordnet werden.

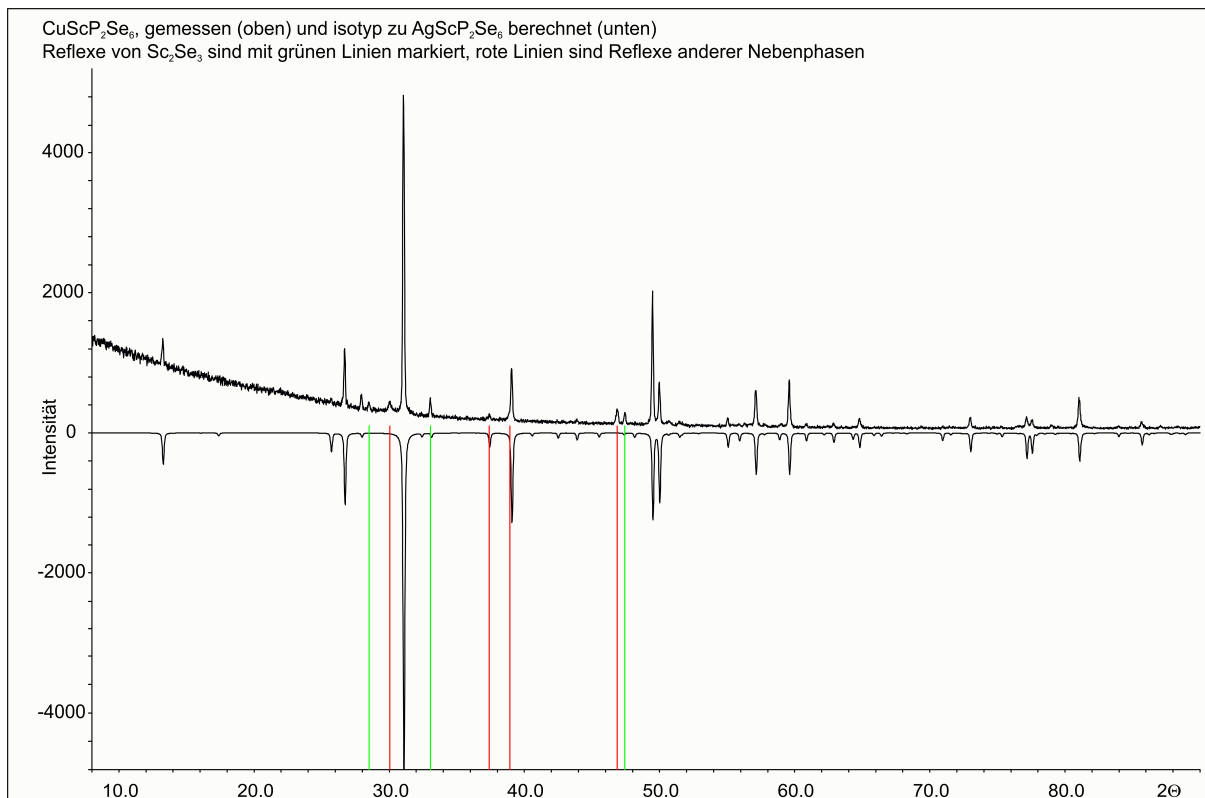


Abb. 55: Oben ist ein gemessenes Pulverdiffraktogramm einer Probe von CuScP₂Se₆, unten ein durch Substitution der Ag-Lage des AgScP₂Se₆ mit Cu und einsetzen der Pulverkonstanten des CuScP₂Se₆ berechnetes Diffraktogramm abgebildet. Grüne Linien markieren Reflexe der Nebenphase Sc₂Se₃. Rote Linien kennzeichnen Reflexe, die nicht mit der monoklinen Zelle des CuScP₂Se₆ indiziert werden konnten.

5. Neue Hexachalkogenohypoditetrele - $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

Neben der Untersuchung von Hexachalkogenohypodiphosphaten war auch die isoelektronische Substitution der zentralen P_2 -Hantel der Komplexanionen $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ mit Atomen der Kohlenstoffgruppe Thema dieser Arbeit. Basierend auf den bereits in diesem Gebiet gefundenen Verbindungen, konnten zwei weitere Vertreter dieser Art synthetisiert und strukturell charakterisiert werden, die in den folgenden zwei Kapiteln näher besprochen werden. Die Anzahl bekannter Hexachalkogenoditetrele ist dabei bedeutend geringer als die der Hexachalkogenohypodiphosphate. So sind nur ca. 40 T_2Q_6 -Verbindungen aber weit mehr als 200 Hexachalkogenohypodiphosphate bekannt (siehe Tabelle 29 im Literaturanhang, Kapitel 8).

Interessant ist in diesem Zusammenhang vor allem die nahe Verwandtschaft der Verbindung $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ zu GST (Germanium-Antimon-Tellurid, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) bzw. Indium-dotiertem GST. GST-Materialien spielen in der Datenspeicherung auf DVD's eine zentrale Rolle. Amorphes GST wird oft als stark fehlgeordnete NaCl-Struktur betrachtet. Für die erwünschten Eigenschaften als Datenspeicher scheint die Knüpfung von neuen Ge-Ge-Bindungen bzw. die Bildung von Ge_2Te_6 -Baueinheiten eine notwendige Voraussetzung zu sein. Unvollständig geklärt ist nicht nur die Struktur dieser Materialien auf atomarer Ebene, sondern auch der Mechanismus dieses Vorgangs [83-85, 145]. Möglicherweise liefert die weitere Untersuchung des in dieser Arbeit gefundenen $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ neue Ansatzpunkte. Zum einen ist die Verbindung präparativ einfach und rein darstellbar und zum anderen eindeutig röntgenographisch charakterisiert. Eine Substitution des GST durch andere Materialien wie $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$ [88] ist ebenfalls bereits untersucht worden. Das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte und charakterisierte $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ erscheint als Ansatzpunkt für weitere Forschungen ebenfalls erfolgversprechend.

5.1.1 Darstellung und physikalische Eigenschaften von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Die erste Darstellung von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ erfolgte zufällig bei der Umsetzung von Al-Bi-Te Gemengen einer 4:2:8-Stöchiometrie in Quarzampullen bei 950 °C. Dabei kommt es zur Reaktion des Aluminiums mit dem SiO_2 der Ampullen unter Reduktion zu Silicium. Der entstandene Produktregulus lässt sich leicht von der Ampullenwandung abklopfen. Die dabei erhaltenen Proben wurden im Abzug stehengelassen, bis entstandene flüchtige Nebenprodukte unter Abscheidung von Tellur zersetzt waren. Die verbleibenden blockförmigen, schwarzen, teils glänzenden Kristalle wurden zur Einkristallstrukturanalyse präpariert und die Kristallstruktur gelöst. Von den verbleibenden Kristallen wurde ein Teil für DTA-Messungen und Röntgenpulveraufnahmen gemörsert.

Durch Verwendung von graphitierten Ampullen wird die Reaktion der Schmelze mit SiO_2 zu Silicium vollständig unterdrückt und es entstehen neben Bi_2Te_3 nur feuchtigkeitsempfindliche binäre Al-Te-Verbindungen wie Al_2Te_3 und $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$. Nach der Identifikation der Verbindung und der röntgenographischen Charakterisierung wurde eine Verbesserung der Synthese ange-

strebt. Diese bildete einen Hauptpunkt der Zulassungsarbeiten von Gregor Raab und Stephan Eckl [103, 135]. Eine direkte Darstellung aus den Elementen gelang nicht bzw. nur schlecht bei sehr hohen Temperaturen. Im Rahmen der Arbeiten von Eckl konnte bereits gezeigt werden, dass die Anwendung von hohem Druck und hoher Temperatur zu besseren Ergebnissen führt. Als beste Methode zur Darstellung von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ konnte schließlich die Verwendung von Si_2Te_3 als Edukt und Siliciumquelle und ICl_3 als Transportmittel gefunden werden. Die direkte Umsetzung der Elemente unter Verwendung von ICl_3 gelingt allerdings nicht. Aufgrund der Zersetzung des Produktes bei Verwendung von I_2 als Transportmittel muss davon ausgegangen werden, dass der Transport durch das in-situ aus dem Zerfall von ICl_3 gebildete Cl_2 -Gas getragen wird und das ebenfalls gebildete I_2 der Reaktionsführung eher abträglich ist. Cl_2 -Gas oder HCl -Gas dürften also noch besser geeignete Transportmittel darstellen.

Als weitere Alternative wurden im Rahmen der Arbeiten von Eckl [103] auch Synthesen unter Hochdruck unternommen. Diese Methode führte zwar ebenfalls zu einer merklichen Produktbildung, lieferte aber selbst bei 60 kbar Druck und 1800 °C kein phasenreines Produkt. Ein großer Nachteil der Arbeit mit solchen Drücken ist vor allem das sehr kleine Probenvolumen und die damit einhergehende Limitierung der Ansatzgröße, weshalb nach weiteren möglichen Synthesewegen gesucht wurde.

Als gute Alternative zur Darstellung größerer Mengen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ kann eine Abwandlung des ursprünglichen Syntheseweges genutzt werden. Durch die Umsetzung von Gemengen $\text{Al}:\text{SiO}_2:\text{Bi}:\text{Te}$ im Verhältnis 8:6:6:18 in graphitierten Ampullen bei 950 °C für 24 h und anschließend einwöchigem Tempern bei 600 °C erhält man kristallines $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ in Form schwarzer Kristalle und eines schwarzen Pulvers, das abgesehen von dem quantitativ gebildeten Al_2O_3 nur noch geringe Mengen der Nebenprodukte Bi_2Te_3 und Si_2Te_3 enthält. Die Abtrennung des so erhaltenen $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ von den Nebenprodukten, insbesondere Al_2O_3 , ist jedoch nur unter dem Lichtmikroskop möglich.

Eine Probe $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$, welche durch 15-tägige Umsetzung eines Gemenges von $\text{Si}_2\text{Te}_3:\text{Bi}:\text{Te}$ im Verhältnis 1:2:3 bei 600 °C erhalten wurde und anschließend erneut für fünf Tage bei 550 °C getempert wurde, zeigt im Pulverdiffraktogramm das Vorliegen von vier Phasen. Neben dem Hauptprodukt $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sind die binären Phasen Bi_2Te_3 und Si_2Te_3 , sowie Spuren von elementarem Tellur zu finden. Die DTA-Messung dieser Probe (s. Abb. 56) zeigt beim ersten Aufheizzyklus ein schwaches Signal bei 409 °C, das einem Eutektikum einer Si_2Te_3 -Te-Schmelze zuzuordnen ist. Bei 565-568 °C ist andeutungsweise der Schmelzpunkt des Bi_2Te_3 zu erkennen. Das relativ starke Signal bei 639 °C wird als peritektische Zersetzung des $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ interpretiert. Bei 827 °C findet man andeutungsweise den Schmelzpunkt des Si_2Te_3 . Im ersten Abkühlzyklus taucht dann bei 827 °C der Kristallisationspunkt des Si_2Te_3 deutlich auf. Die starke Diskrepanz zum Literaturwert von 885 °C [116] ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Mischungsphänomene der ternären Schmelze zurückzuführen. Beim weiteren Abkühlen beobachtet man nur noch einen schwachen Rekristallisationspeak des Produktes bei 638 °C und eine starke Zunahme des Signals bei 565-568 °C (Kristallisationspunkt Bi_2Te_3).

Im zweiten Zyklus bleiben die Peakhöhen des Bi_2Te_3 -Signals und des $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Signals der Abkühlkurven relativ gleich, was auf die Einstellung eines konstanten Mengenverhältnisses schließen lässt. Somit scheint sich $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bei 638 °C peritektisch in Bi_2Te_3 und Si_2Te_3 zu zersetzen.

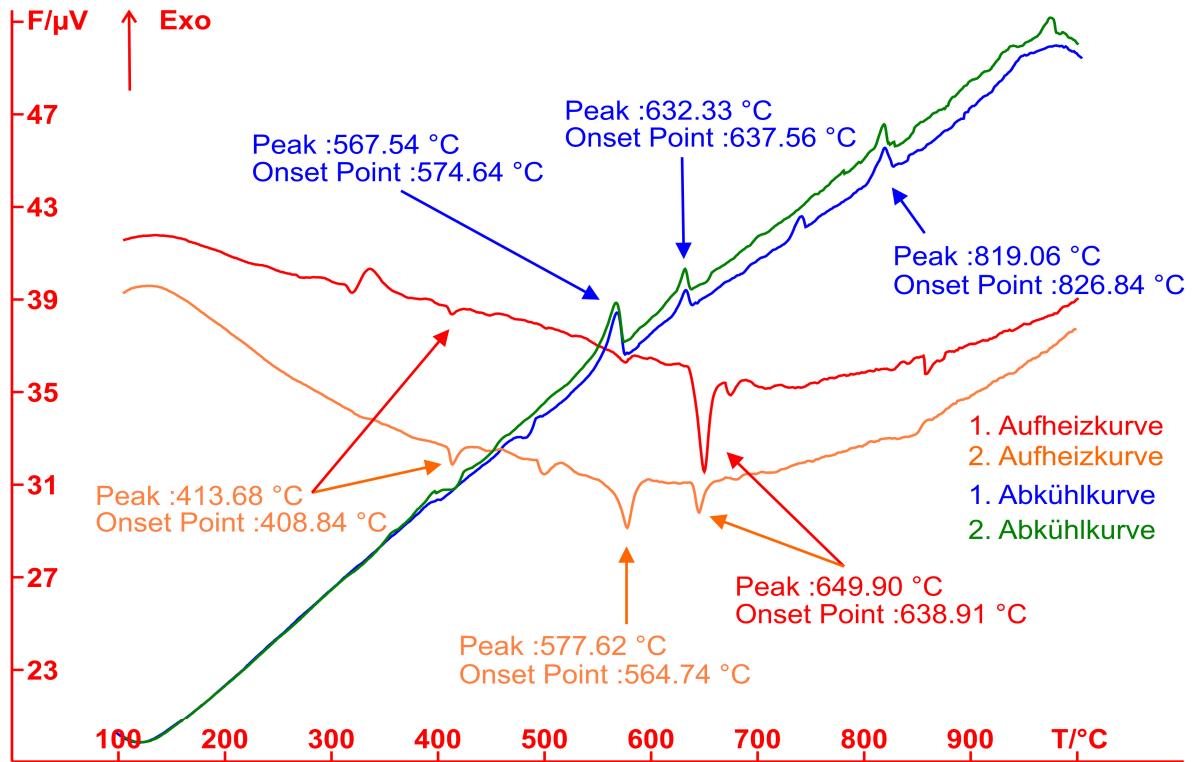


Abb. 56: DTA-Messung einer Probe $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Die Messung wurde von 25 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen von 100 °C - 1000 °C.

Die Bandlücke von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ wurde anhand ausgewählter Kristalle in UV-Vis-Messungen [100] zu 1.8 eV bestimmt. Die Kristalle sind an Luft und in Wasser beständig.

5.1.2 Darstellung und physikalische Eigenschaften von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

Bei der Umsetzung der Elemente In-Ge-Te im Verhältnis 2:2:6 bei mittleren Temperaturen im Bereich von 450 - 500 °C erhält man ein dunkelgraues Pulver und schwarze Kristalle von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. Eine Synthese unterhalb von 450 °C führt zur Bildung eines Gemisches von GeTe, In_2Te_3 und Te, bei Erhöhung der Temperatur über 500 °C erhält man ebenfalls verstärkt Nebenprodukte wie Te und In_2Te_3 . Die DTA-Messungen (s. Abb. 57) zeigen beim ersten Aufheizzyklus ein starkes Signal bei 508 °C. Beim zweiten Aufheizen tauchen zwei weitere schwache Signale auf, während das Hauptsignal in der Intensität abnimmt. Das erste schwache Signal bei 388 °C wird als Eutektikum zwischen α -GeTe und Te interpretiert, das zweite

bei 421 °C entspricht wohl der Phasenumwandlung $\alpha\text{-GeTe} \rightarrow \beta\text{-GeTe}$ [116], könnte aber auch durch das Eutektikum zwischen In_2Te_3 und Te erklärt werden [116]. Das starke Signal bei 508 °C entspricht vermutlich einer peritektischen Zersetzung des Produktes $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ in die Phasen $\beta\text{-GeTe}$, Te und In_2Te_3 .

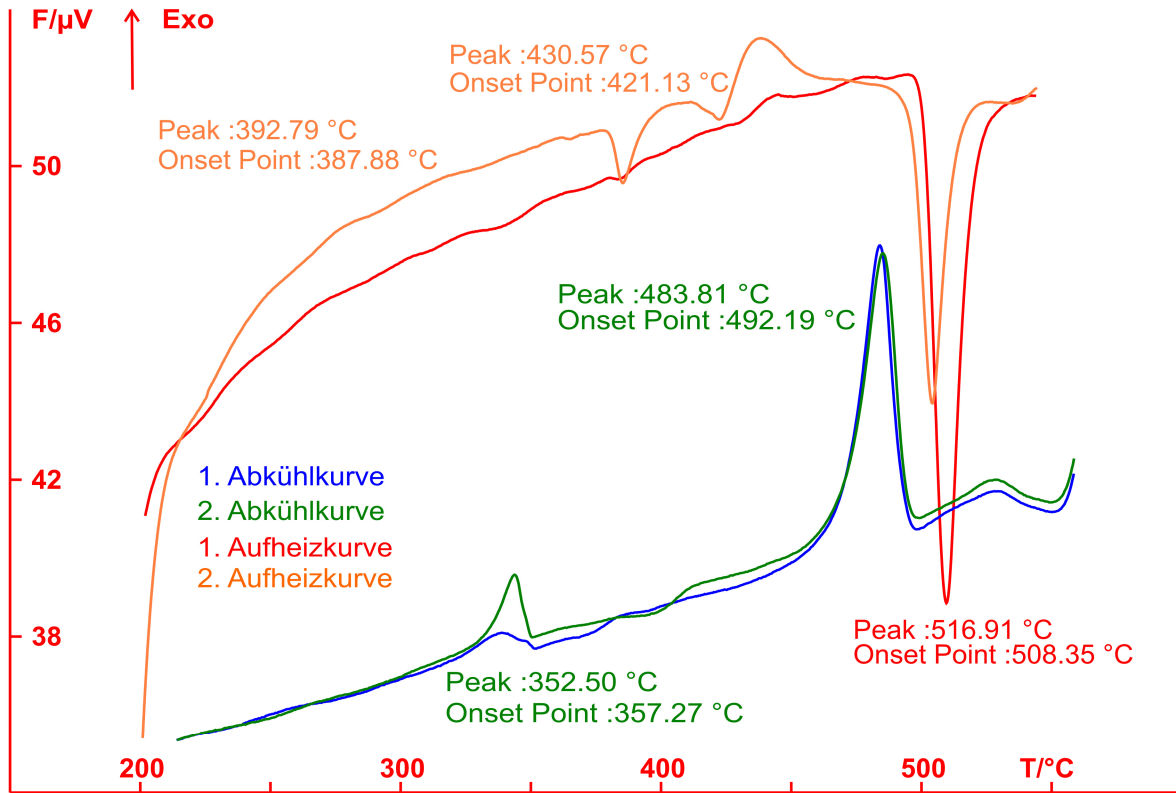


Abb. 57: DTA-Messung einer Probe $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. Die Messung wurde von 25 °C bis 600 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen von 200 °C - 550 °C.

Die Bandlücke von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ wurde zu 1.6 eV bestimmt [100]. Die Kristalle sind an Luft und in Wasser beständig.

5.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Strukturlösung und -verfeinerung von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ist mit ähnlichen Problemen behaftet wie im Falle von $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Aufgrund einer Revers-Obvers-Verzwilligung misslingt eine einfache Strukturlösung mit direkten Methoden und die Strukturverfeinerung konnte nur in JANA-2006 durchgeführt werden. Das Beugungsbild der Laue-Klasse $\bar{3}$ kann mit einer primitiven Zelle mit $a = 7.265(1) \text{ \AA}$, $c = 21.280(2) \text{ \AA}$ für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $a = 7.106(1) \text{ \AA}$, $c = 21.244(2) \text{ \AA}$ für $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ vollständig indiziert werden. Eine ab-initio Strukturlösung mit direkten Methoden misslingt jedoch zunächst. Selbst bei Einsetzen der aus dem Bärnighausen-Stammbaum anhand der Isotypie der Elementarzelle zu $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ abgeleiteten Lagen (s. Kap. 4.8.2) zur Strukturverfeinerung sind die Gütefaktoren stets sehr schlecht ($R_1 > 30\%$, $wR_2 > 60\%$) und es verbleiben große Restelektronendichten bzw. Elektronendichtelöcher auf bereits besetzten Positionen. Eine genauere Analyse des Beugungsbildes und insbesondere der Auslöschungsbedingungen (s. Tab. 20 und 21) zeigt, dass sowohl die Obvers- als auch die Revers-Auslöschung nicht vollständig erfüllt sind und auch die $I/\sigma(I)$ -Werte für die reverse bzw. obverse Aufstellung weichen signifikant sowohl voneinander als auch relativ zum Durchschnittswert aller Reflexe ab.

Tab. 20: Übersicht der Auslöschungen in $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Auslöschung	P	A	B	C	I	F	O	R	Alle
Anzahl Reflexe	0	3274	3274	3290	3279	4919	4423	4420	6573
Mittelwert $I/\sigma(I)$	0	17.7	18.0	18.1	18.1	17.9	7.0	5.6	18.3

Tab. 21: Übersicht der Auslöschungen in $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

Auslöschung	P	A	B	C	I	F	O	R	Alle
Anzahl Reflexe	0	5199	5192	51370	5202	7764	6978	6979	10397
Mittelwert $I/\sigma(I)$	0	23.1	23.0	23.5	23.0	23.2	3.0	13.5	23.3

Für eine reine O- bzw. R-Aufstellung sollte der Mittelwert $I/\sigma(I)$ jedoch identisch sein mit dem Mittelwert über alle Reflexe und nur entweder Reflexe mit O- oder R-Auslöschung beinhalten bzw. für die jeweils andere Aufstellung sollte der Wert $I/\sigma(I)$ nahe 0 liegen. Diese Beobachtung kann durch eine Revers-Obvers-Verzwilligung erklärt werden [144]. Diese Verzwilligung ist eine partiell meroedrische Verzwilligung und kann sich in zweierlei Arten manifestieren, entweder als 180° Drehung um die c -Achse oder als 180° Drehung um die a - b -Diagonale. Für die Drehung um die c -Achse gilt dabei für die reverse Aufstellung die Reflexbedingung $-h+k+l=3n$, für die obverse Aufstellung gilt $h-k+l=3n$. Für die Drehung um die a - b -Diagonale gelten entsprechend $-k-h-l=3n$ bzw. $h+k+l=3n$.

In $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ bzw. $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ liegt eine Verzwilligung durch Drehung um die a - b -Diagonale vor.

Es ergeben sich vier Sorten Reflexe:

- I) Reflexe, die vollständig überlappen, da $-k-h-l = 3n$ und $h+k+l = 3n$ zugleich erfüllt sind.
- II) Reflexe, die nur von Individuum I, da $-k-h-l = 3n$, aber $h+k+l \neq 3n$.
- III) Reflexe, die nur von Individuum II, da $h+k+l = 3n$, aber $-k-h-l \neq 3n$.
- IV) Reflexe, die für beide Individuen ausgelöscht sind, da sowohl $-k-h-l \neq 3n$, als auch $h+k+l \neq 3n$ gelten.

Oder als Matrix dargestellt:

$$\begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

Damit ist es nun möglich, alle Reflexe eindeutig zu indizieren und die Strukturverfeinerung mit JANA-2006 durchzuführen. Die Vorteile der Verfeinerung eines Zwillings unter Verwendung aller Reflexe anstatt der Erzeugung einer hklf5-Datei für die Absorptionskorrektur und anschließende Verfeinerung wurden bereits in Kapitel 4.8.2 dargelegt und sind auch hier gültig. Die Konvergenz zu sehr niedrigen Gütefaktoren $R_1 = 0.0215$, $wR_2 = 0.0600$ und einem Zwillingsverhältnis von $58.7(3) : 41.3(3)$ für $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ sowie $R_1 = 0.0190$, $wR_2 = 0.0516$ und einem Zwillingsverhältnis von $90.5(7) : 9.5(7)$ für $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ be-

stätigen auch hier die Vorteile der gewählten Methode. Die vollständigen kristallographischen Details, Ortskoordinaten und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang zu finden (siehe Tab. 121 - 126).

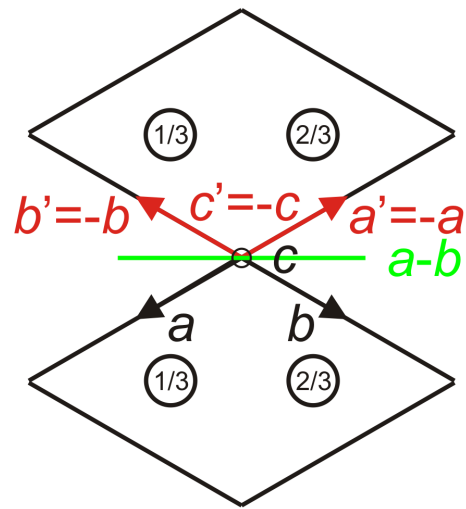


Abb. 58: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der Elementarzellen der Zwillingsindividuen durch Rotation um die Diagonale $a-b$ (in grün verdeutlicht).

$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ kristallisieren isotyp zu $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit der Wyckoff-Sequenz fc^2 und dem Pearson-Code hR10 unter Substitution von Eisen durch Bismut/Indium, Phosphor mit Silicium/Germanium und Selen durch Tellur. Der $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Strukturtyp stellt eine Variante des CdI_2 -Strukturtyps dar. In einer hexagonal dichtesten Packung der Anionen werden in geordneter Weise die Oktaederlücken in alternierenden Schichten mit Metallatomen bzw. Si_2^- / Ge_2^- / P_2 -Hanteln besetzt.

Im Unterschied zum $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ -Typ (s. Kap. 4.8.2) sind die Inversionszentren hier nicht nur im Bereich der van-der-Waals-Lücken zwischen den Oktaederschichten, sondern auch innerhalb der Schichten zu finden. Die Schwerpunkte der Si_2^- , bzw. Ge_2^- -Hanteln kommen so auf dem Inversionszentrum der 3a Lage zu liegen. Einzig die Schwerpunkte der $M\text{Se}_6$ -Oktaeder, also die Bismut- bzw. Indiumatome, sind symmetriebedingt nicht zwingend inversionssymmetrisch.

Die Si_2Te_6 - und Ge_2Te_6 -Oktaeder sind regelmäßig aufgebaut. Die Schwerpunkte der homotomaren Hanteln liegen jeweils auf einem Inversionszentrum. Es ergeben sich so zwei Sätze aus je 2×3 identischen Abständen, $d(\text{Si-Te}) = 2.518(1) \text{ \AA}$ bzw. $d(\text{Ge-Te}) = 2.572(1) \text{ \AA}$, die Bindungslängen $d(\text{Si-Si}) = 2.306(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{Ge-Ge}) = 2.407(1) \text{ \AA}$, wie für typische Si-Si- bzw. Ge-Ge-Einfachbindung zu erwarten ist (s. Abb. 59).

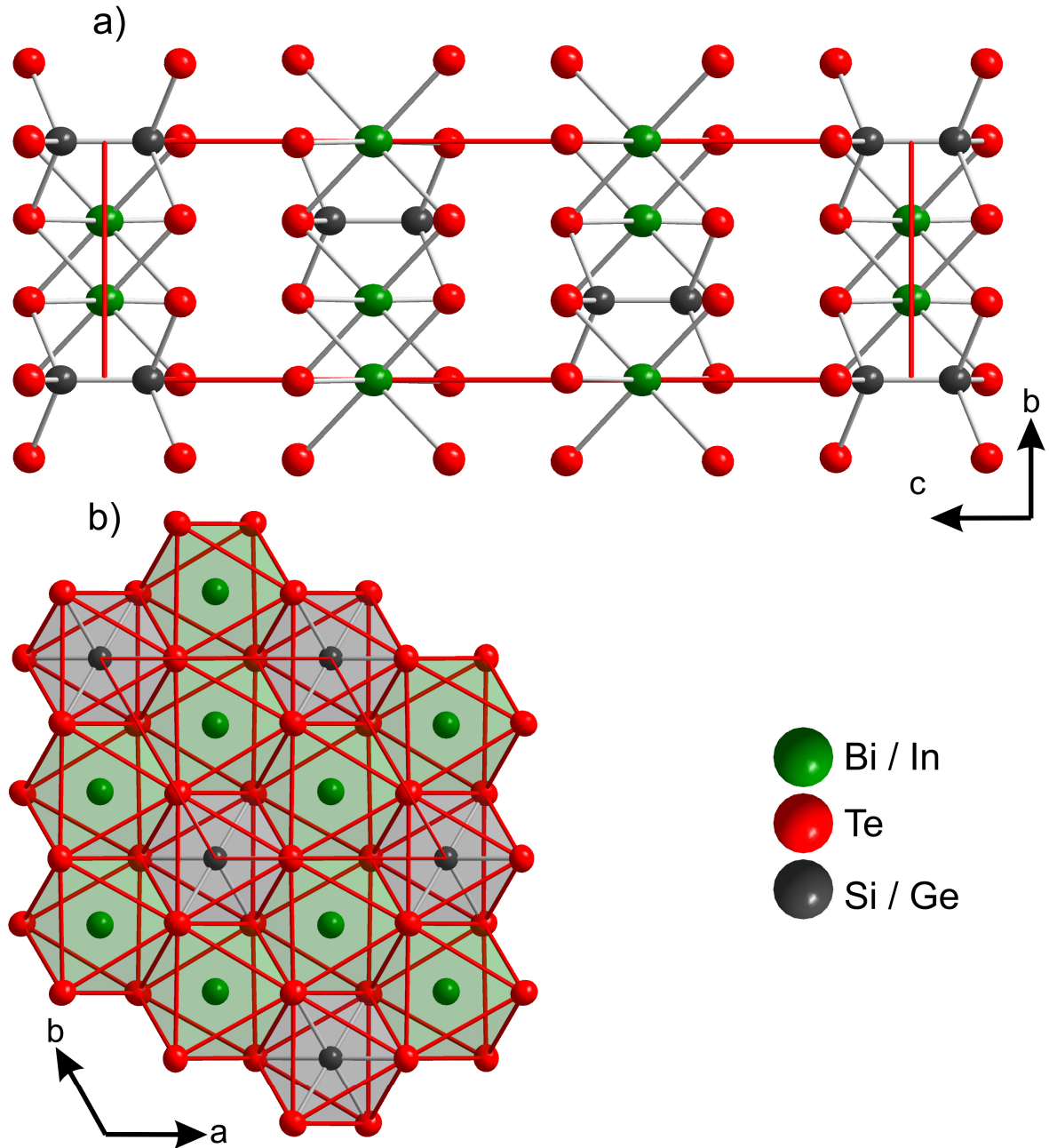


Abb. 59: Ansichten des $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ -Strukturtyps. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet. a) Projektion entlang a senkrecht zu den Oktaederschichten. b) Projektion entlang c mit Blick auf eine Oktaederschicht.

5. Neue Hexachalkogenohypoditetrele - $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ und $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

Die MTe_6 -Oktaeder sind leicht asymmetrisch verzerrt und weisen zwei Sätze aus 2x3 gleich langen Abständen auf mit $d(\text{Bi-Te}) = 3.147(1) \text{ \AA}$ und $3.163(1) \text{ \AA}$ in den BiTe_6 -Oktaedern und $d(\text{In-Te}) = 2.993(1) \text{ \AA}$ und $2.996(1) \text{ \AA}$ in den InTe_6 -Oktaedern. Die Verzerrung der InTe_6 -Oktaeder ist insgesamt also kleiner als die der BiTe_6 -Oktaeder. Die Größe der van-der-Waals-Lücken im $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ ist geringfügig größer als im $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ und $3.1 - 3.2 \text{ \AA}$. Für $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ findet man eine Lücke im Bereich $3.2 - 3.3 \text{ \AA}$. Die Stapelfolge der Schichten ist ABC.

6. Nebenprodukte

Im Zuge der Arbeit sind neben den in den Kapiteln 3, 4 und 5 beschriebenen Verbindungen der Hexachalkogenohypodiphosphat- bzw. Hexachalkogenohypoditetrel-Familie weitere Nebenprodukte angefallen und charakterisiert worden, welche nicht in direktem Zusammenhang mit den strukturellen Untersuchungen dieser Familie stehen. Diese Ergebnisse werden nachfolgend kurz dargestellt.

6.1 TiMP_2S_7 ($M = \text{Ce, Nd, Pr}$)

Die sowohl strukturell als auch chemisch am nächsten mit den Hexachalkogenohypodiphosphaten verwandten Nebenprodukte stellen die Hexachalkogenodiphosphate, oft auch als Pyrophosphate, Doppel- oder Di-phosphate bezeichnet, dar. In diesen Verbindungen sind die $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ -Anionen durch komplexe Anionen des Typs $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$ substituiert. In den Pyrophosphat-Anionen $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$ beträgt die Oxidationsstufe am Phosphor +5. Gemäß der Stellung im Periodensystem ist +5 für Phosphor die maximale Oxidationsstufe. P^{V} -Verbindungen, insbesondere mit Sauerstoff sind weit verbreitet und stellen mit Abstand die größte Gruppe der bekannten Phosphorverbindungen dar. Oxypyrophosphate werden schon lange untersucht. Bereits 1935 wurden die ersten der mittlerweile über 200 strukturell untersuchten Oxypyrophosphate mittels Einkristallstrukturanalyse belegt [146].

Thiopyrophosphate sind wesentlich seltener, das erste Thiopyrophosphat $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_7$ wurde erst 1973 beschrieben [147] und bis heute sind nur 19 Thiopyrophosphate strukturell charakterisiert. Selenopyrophosphate sind bislang unbekannt. Man kann sich die Pyrophosphate dabei formal durch oxidative Addition eines Chalkogen-Atoms in die zentrale P-P-Bindung aus den $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ -Anionen hervorgegangen denken. Man erhält so über eine P-Q-P-Brücke zu Dimeren verknüpfte PQ_4 -Untereinheiten (siehe Abb. 60).

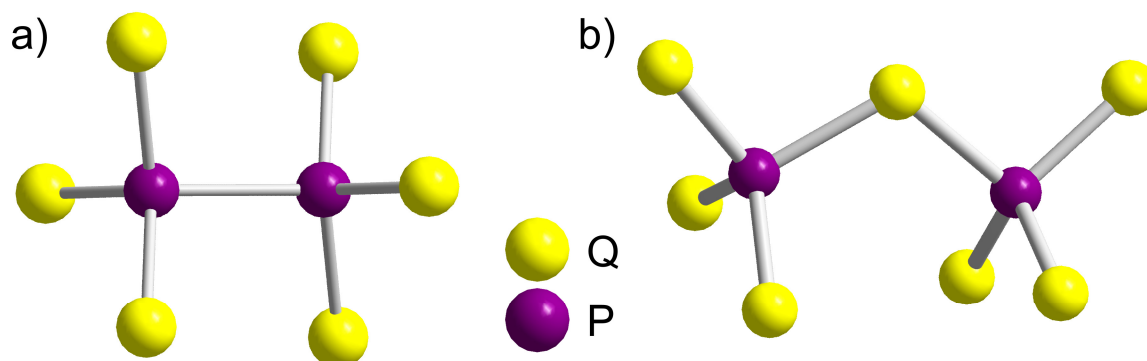


Abb. 60: a) $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ -Anion mit zentraler P-P-Bindung und zwei PQ_3 -Untereinheiten. b) $[\text{P}_2\text{Q}_7]^{4-}$ -Anion mit zentraler P-Q-P-Brücke und zwei PQ_4 -Untereinheiten.

TiCeP_2S_7 bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung von TiCeP_2S_6 . Darüber hinaus bildet sich TiCeP_2S_7 nahezu quantitativ durch erneutes Schmelzen einer Probe von TiCeP_2S_6 bei sehr hohen Temperaturen (950 °C). Dies deutet darauf hin, dass das Pyrophosphat TiCeP_2S_7 mittels Oxidation aus TiCeP_2S_6 gebildet wird und thermodynamisch stabiler als das Hypodiphosphat TiCeP_2S_6 ist.

TiNdP_2S_7 wurde durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 bei 850 °C bei Versuchen zur Darstellung von TiNdP_2S_6 erhalten. Es wurde bei diesen Ansätzen kein Hypodiphosphat beobachtet, als weiteres Nebenprodukt wurde pulverdiffraktometrisch $\text{Ti}_4\text{P}_2\text{S}_6$ gefunden.

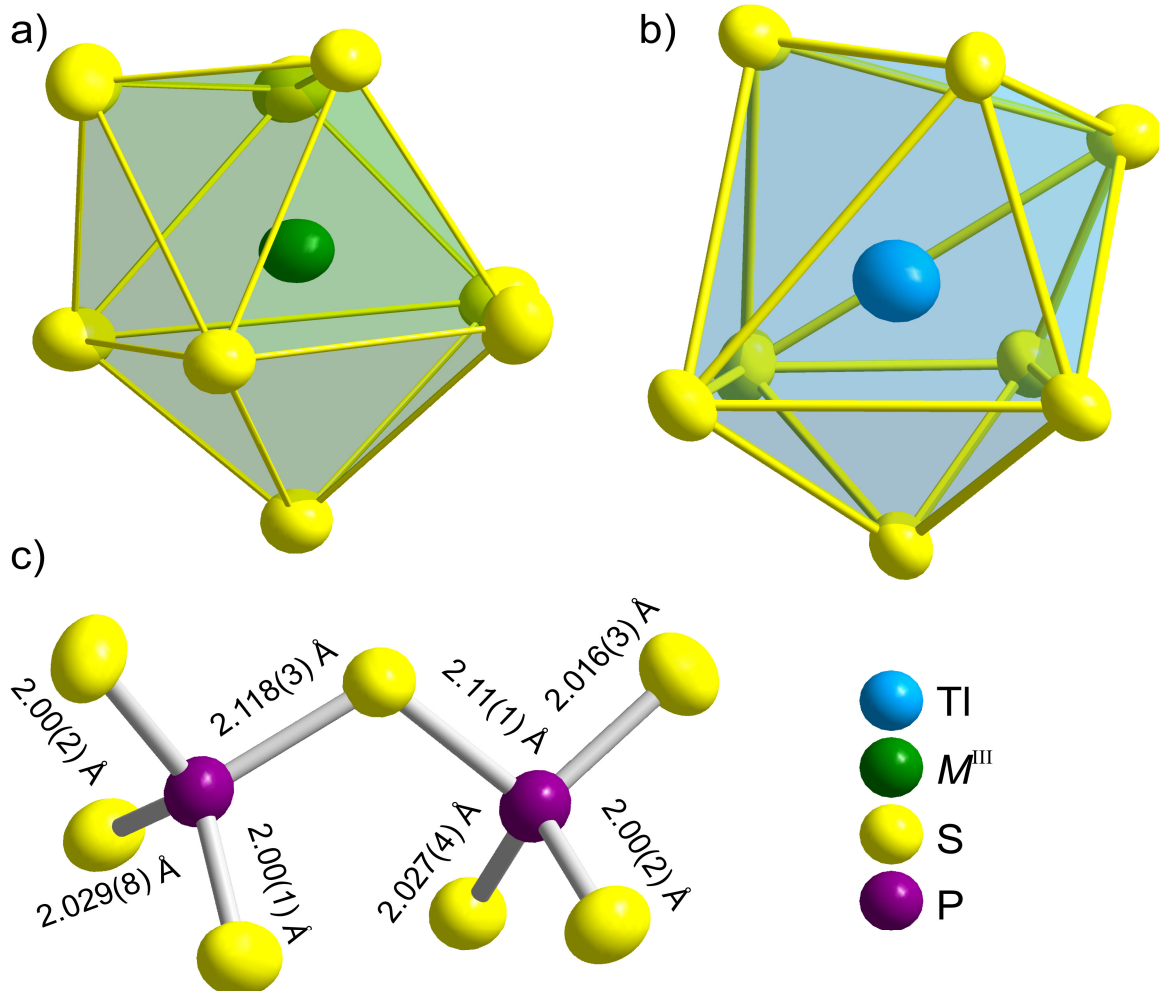
TiPrP_2S_7 ist eines der Produkte bei Versuchen zur Darstellung von TiPrP_2S_6 durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 bei 850 °C.

Die Verbindungen TiCeP_2S_7 , TiNdP_2S_7 und TiPrP_2S_7 kristallisieren monoklin und isotyp im KBiP_2S_7 -Typ [148] mit der Raumgruppe $P2_1/c$ und den Gitterkonstanten $a = 9.680(3) \text{ \AA}$, $b = 12.258(3) \text{ \AA}$, $c = 9.037(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.45(2)^\circ$ für Cer, $a = 9.651(2) \text{ \AA}$, $b = 12.272(2) \text{ \AA}$, $c = 9.031(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.50(2)^\circ$ für Neodym und $a = 9.735(2) \text{ \AA}$, $b = 12.371(3) \text{ \AA}$, $c = 9.074(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.37(2)^\circ$ für Praseodym. Die kristallographischen Details, Lageparameter und anisotropen Auslenkungsfaktoren sind in den Tabellen 127 bis 135 des Anhangs.

Die Ti- und Seltenerdmetall-Atome sind jeweils verzerrt zweifach überkappt trigonal-prismatisch koordiniert. Die tetraedrischen PS_4 -Untereinheiten der $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen sind nur wenig verzerrt mit Winkeln (S-P-S) im Bereich von 99.59° - 118.01° , die Mittelwerte liegen bei $109.44(1)^\circ$. Die Abstände $d(\text{P-S})$ der P-S-P-Brücke sind mit $2.11(1)$ - $2.13(1) \text{ \AA}$ deutlich länger als die drei Abstände $d(\text{P-S})$ zu den Tetraederecken mit $2.00(2)$ - $2.045(9) \text{ \AA}$ (s. Abb. 61). Die Tetraedervolumina der PS_4 -Untereinheiten betragen 4.291 \AA^3 und 4.309 \AA^3 für TiCeP_2S_7 , 4.325 \AA^3 bzw. 4.374 \AA^3 für TiNdP_2S_7 und 4.401 \AA^3 respektive 4.449 \AA^3 für TiPrP_2S_7 . Dies deutet darauf hin, dass die PS_4 -Tetraedervolumina reziprok auf die Größe der Ionenradien der M^{III} -Kationen reagieren. Das kleinste Ion, Pr^{3+} , ermöglicht den größten Freiraum in der Struktur und damit die größten PS_4 -Tetraeder, das größte, Ce^{3+} , zwingt die PS_4 -Tetraeder auf dem relativ gesehen kleinsten Raum zusammen.

Tab. 22: Übersicht der interatomaren Abstände $d(\text{Tl-S})$, $d(M^{\text{III}}-\text{S})$ und $d(\text{P-S})$ der Verbindungen des TlMP_2S_7 -Typs

Verbindung	Atom	$\bar{d}(M^{\text{III}}-\text{S})$ in Å	$d_{\min}(M^{\text{III}}-\text{S})$ in Å	$d_{\max}(M^{\text{III}}-\text{S})$ in Å
TlCeP_2S_7	Tl1	3.346	3.216	3.452
TlNdP_2S_7	Tl1	3.353	3.233	3.447
TlPrP_2S_7	Tl1	3.373	3.247	3.467
TlCeP_2S_7	Ce1	2.968	2.915	3.068
TlNdP_2S_7	Nd1	2.947	2.874	3.065
TlPrP_2S_7	Pr1	2.980	2.919	3.085
TlCeP_2S_7	P1	2.038	2.000	2.118
TlNdP_2S_7	P1	2.049	2.017	2.122
TlPrP_2S_7	P1	2.059	2.027	2.126
TlCeP_2S_7	P2	2.039	2.003	2.108
TlNdP_2S_7	P2	2.044	2.006	2.125
TlPrP_2S_7	P2	2.055	2.019	2.126

**Abb. 61:** Lokale Koordinationssphären. a) Verzernt zweifach überkappt-trigonal-prismatisches $M^{\text{III}}\text{S}_8$. b) Verzernt zweifach überkappt-trigonal-prismatisches TlS_8 . c) $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anion aus eckenverknüpften PS_4 -Untereinheiten ($d(\text{P-S})$ aus TlCeP_2S_7). Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im TiMP_2S_7 -Strukturtyp verknüpfen die isolierten $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen Schichten aus MS_8 -respektive TlS_8 -Einheiten miteinander. Betrachtet man Projektionen der Elementarzelle entlang der b - bzw. c -Achse (siehe Abb. 62), ist der Aufbau der Struktur aus über die $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen alternierend kondensierten Schichten von $M^{\text{III}}\text{S}_8$ -, TlS_8 -Baueinheiten in der b - c -Ebene klar erkennbar.

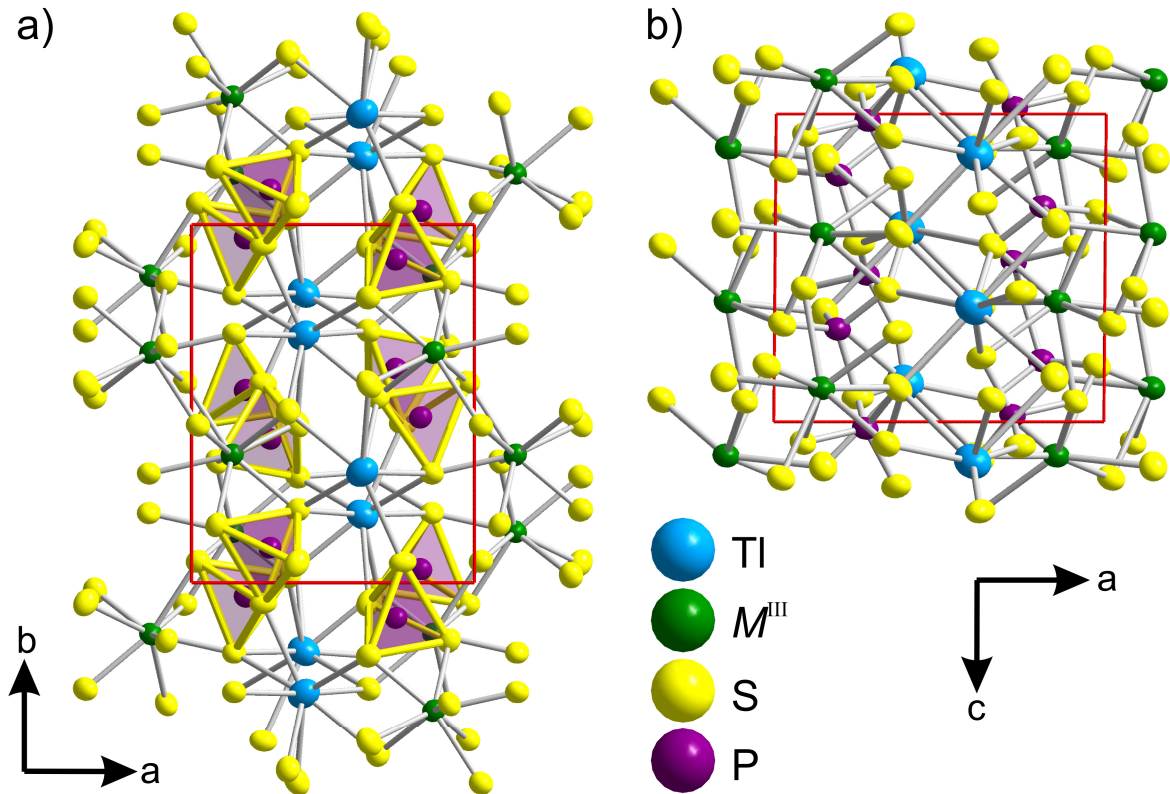


Abb. 62: Dreidimensionale Verknüpfung über $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen der Gesamtstruktur aus kondensierten Schichten der TlS_8 -, $M^{\text{III}}\text{S}_8$ -Baueinheiten in der b - c -Ebene. a) Projektion entlang c , die $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen sind als eckenverknüpfte Tetraeder hervorgehoben. b) Projektion entlang b . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet.

6.2 TlScP₂S₇

Die Verbindung wurde erstmals bei Versuchen zur Darstellung von TlScP₂S₆ durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:6 erhalten. Es bildet sich als praktisch einziges Produkt in Form gelber, nadelförmiger Kristalle und eines gelben Feststoffes, daher wurde die Synthese in einem zweiten Ansatz optimiert, um bessere Kristalle zu erhalten. TlScP₂S₇ wird phasenrein durch Umsetzung der Elemente im Verhältnis 1:1:2:7 bei 750 °C für 24h und anschließendem Tempern bei 580 °C erhalten. Die DTA-Messung zeigt ein Signal bei 703 °C, das dem Schmelzpunkt der Verbindung zugeordnet wird (s. Abb. 63).

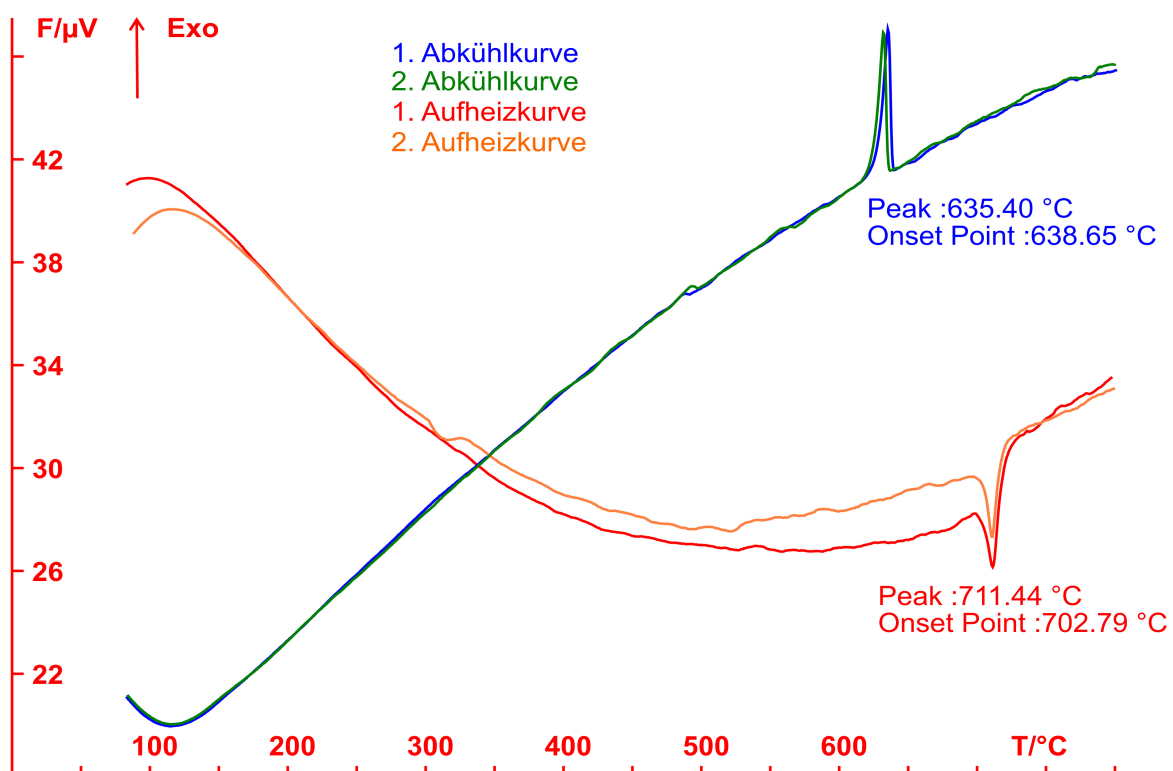


Abb. 63: DTA-Messung einer Probe TlScP₂S₇. Die Messung wurde von 25 °C bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min durchgeführt. Abgebildet sind zwei Zyklen ab 75 °C.

Trotz der optimierten Synthese waren die erhaltenen Kristalle aber von minderer Qualität und zumeist stark verzwilligt, daher wurde die Strukturlösung an einem partiell-meroedrisch verzwilligten Kristall durchgeführt. Dazu musste der Datensatz vollständig mithilfe zweier monokliner Elementarzellen mit $a = 8.673(1) \text{ \AA}$, $b = 9.784(1) \text{ \AA}$, $c = 6.308(2) \text{ \AA}$ und $\beta = 99.17(2)^\circ$ indiziert werden. Die Integration muss unter Berücksichtigung der überlappenden Reflexe der Zwillingsindividuen durchgeführt werden. Die so erhaltene hkl -Reflexliste wird dann für alle Reflexe mit der Verzwilligungsmatrix multipliziert. Alle Reflexe für die sich nach dieser Multiplikation ein ganzzahliger Index hkl ergibt, werden als Überlappende Reflexe gekennzeichnet, diese Reflexliste wird als $hklf5$ -Datei zur Strukturlösung und für die erste grobe Verfeinerung benötigt. Man erhält so anhand der überlappenden Reflexe bereits

eine näherungsweise Abschätzung der Zwillingsanteile. Zur Absorptionskorrektur wurde ähnlich verfahren und zunächst eine Reflexliste erstellt, welche nur die Reflexe des Hauptindikums umfasste, überlappende Reflexe und Reflexe des zweiten Kristallindikums wurden gelöscht. Mit dieser Reflexliste können dann die Kristallflächen mit X-SHAPE [92] gut optimiert werden. Mit der so erhaltenen Kristallgestalt ist anschließend eine Absorptionskorrektur für alle Reflexe durchführbar. Nach Absorptionskorrektur der *hkl*5-Reflexliste wurden alle äquivalenten Reflexe, auch überlappende, mit Hilfe des Programmes MERGEHKL5 [97] und unter Berücksichtigung des Zwillingsverhältnisses gemittelt. Die nun anschließende finale Strukturverfeinerung wurde mit JANA2006 [97] durchgeführt. Dabei traten gegen Ende der Verfeinerungen aufgrund der starken Korrelation von verzwilligten Datensätzen Konvergenz-Probleme mit dem linearen least-squares Verfahren auf. Die Ortskoordinate der P1-Atomlage konnte mit dem linearen least-squares-Verfahren nur zu 0.1(13) bestimmt werden. Daher wurde in den letzten Schritten der in JANA-2006 implementierte nicht-lineare Levenberg-Marquardt Algorithmus verwendet. Dieser zeigte sich in diesem Fall deutlich überlegen und die Verfeinerung konvergierte bei identischen Gütefaktoren mit zum Teil deutlich kleineren Standardabweichungen. Aufgrund der hohen Restelektronendichten um die Tl1-Lage (+3.87 / -2.64 e/Å³) und der nur mäßigen Gütefaktoren ($R_1 = 0.0793$, $wR_2 = 0.1719$) wurde eine anharmonische Verfeinerung dieser Lage versucht. Unter Berücksichtigung anharmonischer Parameter dritter und vierter Ordnung mit einer Signifikanz $\geq 4\sigma$ verbesserten sich sowohl die Restelektronendichtewerte, als auch die Gütefaktoren deutlich zu +0.84 / -0.66 e/Å³ sowie $R_1 = 0.0428$ und $wR_2 = 0.0874$. Es muss also von einer geringen lokalen Fehlordnung des Thalliums in TlScP₂S₇ ausgegangen werden. Ein Vergleich mit den isotypen Verbindungen des RbVP₂S₇-Strukturtyps [149, 150] zeigt, dass die einwertigen Kationen in allen diesen Strukturen offenbar dieselbe lokale Fehlordnung aufweisen. Diese äußert sich in hohen Restelektronendichten und sehr großen länglichen Ellipsoiden der Alkaliionen und kann sehr gut mit Hilfe eines anharmonischen Strukturmodells verfeinert werden. Die vollständigen kristallographischen Details, Ortskoordinaten und anisotropen und anharmonischen Auslenkungsparameter sind im Anhang in Tab. 136 - 139 zu finden.

TlScP₂S₇ kristallisiert nicht-zentrosymmetrisch in der Raumgruppe *C*2 des RbVP₂S₇-Strukturtyps [149] mit der Wyckoff-Sequenz *c*⁴*ba*² und dem Pearson Code mC22. Im TlScP₂S₇ treten, wie bereits bei den Verbindungen TlMP₂S₇ beschrieben, charakteristische [P₂S₇]⁴⁻-Ionen auf. Diese bestehen aus zwei, über eine gemeinsame Ecke bzw. P-S-P-Brücke verknüpften tetraedrischen PS₄-Untereinheiten. Die Abstände *d*(P-S) in der P-S-P-Brücke betragen 2.136(9) Å und 2.00(1) - 2.01(2) Å zu den Tetraederecken. Die Winkel (S-P-S) variieren im Bereich 100.99 ° bis 119.37 °, der Mittelwert liegt nahe am idealen Tetraederwinkel und beträgt 109.21 °. Die Tetraeder der PS₄-Untereinheiten sind also nur leicht verzerrt.

Die Sc-Atome sind verzerrt oktaedrisch von Schwefel koordiniert, mit *d*(Sc-S) = 2.54(2) - 2.59(2) Å. Die Winkel (S-Sc-S) liegen im Bereich 79.39 - 105.33 ° für zueinander benachbarte Ecken und 162.08 - 167.78 ° für gegenüberliegende Ecken.

Die Tl-Atome sind verzerrt zweifach-überkappt trigonal-prismatisch von Schwefel koordiniert. Die Abstände $d(\text{Tl-S})$ betragen $3.337(1) \text{ \AA}$ - $3.56(2) \text{ \AA}$ für die Schwefel-Atome des Prismagrundkörpers und $3.70(2) \text{ \AA}$ für die beiden Kappen (s. Abb. 64).

Die $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen bilden zusammen mit den ScS_6 -Oktaedern Schichten in der a - b -Ebene. Die TlS_8 -Baueinheiten zwischen den Schichten verknüpfen diese zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

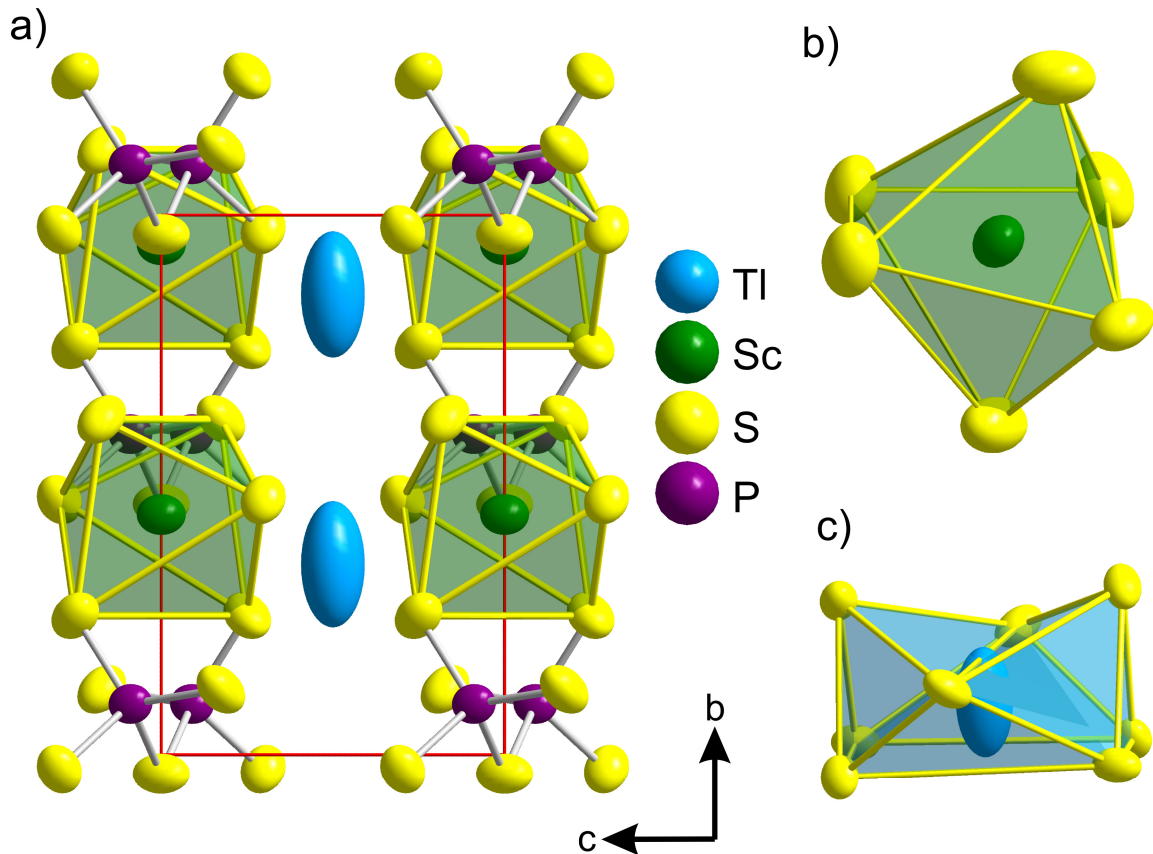


Abb. 64: a) Projektion entlang a , ScS_6 und $[\text{P}_2\text{S}_7]^{4-}$ -Anionen bilden eine zweidimensionale Schicht, TlS_8 -Baueinheiten im Raum dazwischen verknüpfen die Struktur dreidimensional. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet. b) Oktaedrisches ScS_6 . c) Zweifach überkappt trigonal-prismatisches TlS_8 . Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

6.3 AgCu₂PS₄

Bei Versuchen zur Darstellung von Ag₃CuP₂S₆ aus den Elementen bildeten sich als einzige kristalline Phase gelbe stäbchenförmige Kristalle von AgCu₂PS₄. Diese Phase wurde bereits als mögliche Überstruktur im System Cu₃PS₄ / Ag₃PS₄ anhand des nicht-linearen Verlaufs der Gitterkonstanten von Blachnik et al. postuliert [2], ist jedoch nie strukturell charakterisiert worden.

Das Beugungsbild von AgCu₂PS₄ lässt sich vollständig mit einer primitiven orthorhombischen Elementarzelle mit $a = 7.638(1) \text{ \AA}$, $b = 6.281(1) \text{ \AA}$, $c = 6.171(1) \text{ \AA}$ indizieren. Das $|E^2 - 1|$ -Kriterium deutet mit 0.769 auf eine nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe hin. Dies führt anhand der Auslöschungsbedingungen eindeutig zur Raumgruppe $Pmn2_1$. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsparameter sind im Anhang in den Tabellen 140 - 142 zu finden.

AgCu₂PS₄ kristallisiert isostrukturell zu Cu₂MnGeS₄ im Wurtzstannit-Typ [151] einer Variante des Enargit-Typs (Cu₃AsS₄) mit der Wyckoff-Sequenz b^2a^4 . Auf eine systematische Herleitung des Enargit- bzw. Wurtzstannit-Typs aus der hexagonalen Diamantstruktur (Lonsdaleit) anhand eines Bärnighausen-Stammbaumes wird hier verzichtet. Diese ist in der Arbeit von Bernert beschrieben [139]. Im Enargit-Typ bilden die Schwefelatome eine hexagonal-dichteste Packung, deren Tetraederlücken zur Hälfte mit Kationen (im Enargit, Cu⁺) besetzt sind. Im Wurtzstannit-Typ geschieht diese Besetzung in geordneter Weise mit unterschiedlichen Kationen im Verhältnis 2:1:1, wie sie z. B. in Cu₂MnGeS₄ oder AgCu₂PS₄ auftritt. AgCu₂PS₄ stellt damit bislang die einzige quaternäre Wurtzstannit-Phase mit Phosphor dar - diese Strukturvariante tritt sonst nur in Germanium-, und seltener auch in Siliciumphasen auf. Die Bindungsabstände $d(\text{Ag-S})$, $d(\text{Cu-S})$, sowie $d(\text{P-S})$ und die Winkel(S-Ag-S), (S-Cu-S) bzw. (S-P-S) der drei Tetraedersorten sind in Tab. 23 zu finden. Die tetraedrischen Koordinationssphären sind in Abb. 65 dargestellt. Die PS₄-Tetraeder sind nahezu unverzerrt, die AgS₄- respektive CuS₄ Tetraeder hingegen sind deutlich verzerrt. Dies passt in das Bild einer aufgrund der stark kovalenten Bindungen eher starren PS₄-Einheit, wohingegen die eher ionischen Kationen entsprechend verzerrte Koordinationen aufweisen.

Tab. 23: Bindungsabstände und Winkel der Tetraeder im AgCu₂PS₄

<i>MS</i> ₄ - Tetraeder	$d_{\min}(M-S)$ in Å	$\bar{d}(M-S)$ in Å	$d_{\max}(M-S)$ in Å	Winkel (S-M-S) in °	Mittelwert Winkel (S-M-S) in °
AgS ₄	2.497	2.537	2.563	107.23 - 113.21	109.48
CuS ₄	2.295	2.315	2.346	99.32 - 115.32	109.24
PS ₄	2.056	2.059	2.063	108.27 - 111.08	109.47

Die Zuordnung einer Verbindung zum Wurtzit- bzw. Wurtzstannit-Typ kann durch Analyse der Tetraedervolumina gemäß [139, 151] überprüft werden (s. Tab. 24). Für AgCu₂PS₄ erhält man $\overline{\Delta V_i} = 15.3\%$. Dieser sehr große Wert spricht eindeutig für eine Zuordnung in den Wurtzstannittyp, für diesen sind Werte $\overline{\Delta V_i} > 10\%$ charakteristisch.

Tab. 24: Tetraedervolumina* und Volumenverzerrungen der Tetraeder im AgCu₂PS₄**

Tetraeder	Tetraedervolumen V_i in Å ³	mittleres Volumen \bar{V} in Å ³	Volumenverzerrung ΔV_i in %	Median $\overline{\Delta V_i}$ in %
AgS ₄	8.301	6.337	30.99	15.3
CuS ₄	6.285		-0.82	
PS ₄	4.477		-29.36	

* Das Tetraedervolumen wird nach der Cayley-Mengerschen Determinanten-Methode berechnet und ist in der Dissertation von Thomas Bernert ausführlich beschrieben [139].

** Die Volumenverzerrung ist gegeben durch $\frac{V_i - V_m}{V_m}$

Den Median-Wert erhält man gemäß $\sum_1^i \frac{|V_i|}{i}$

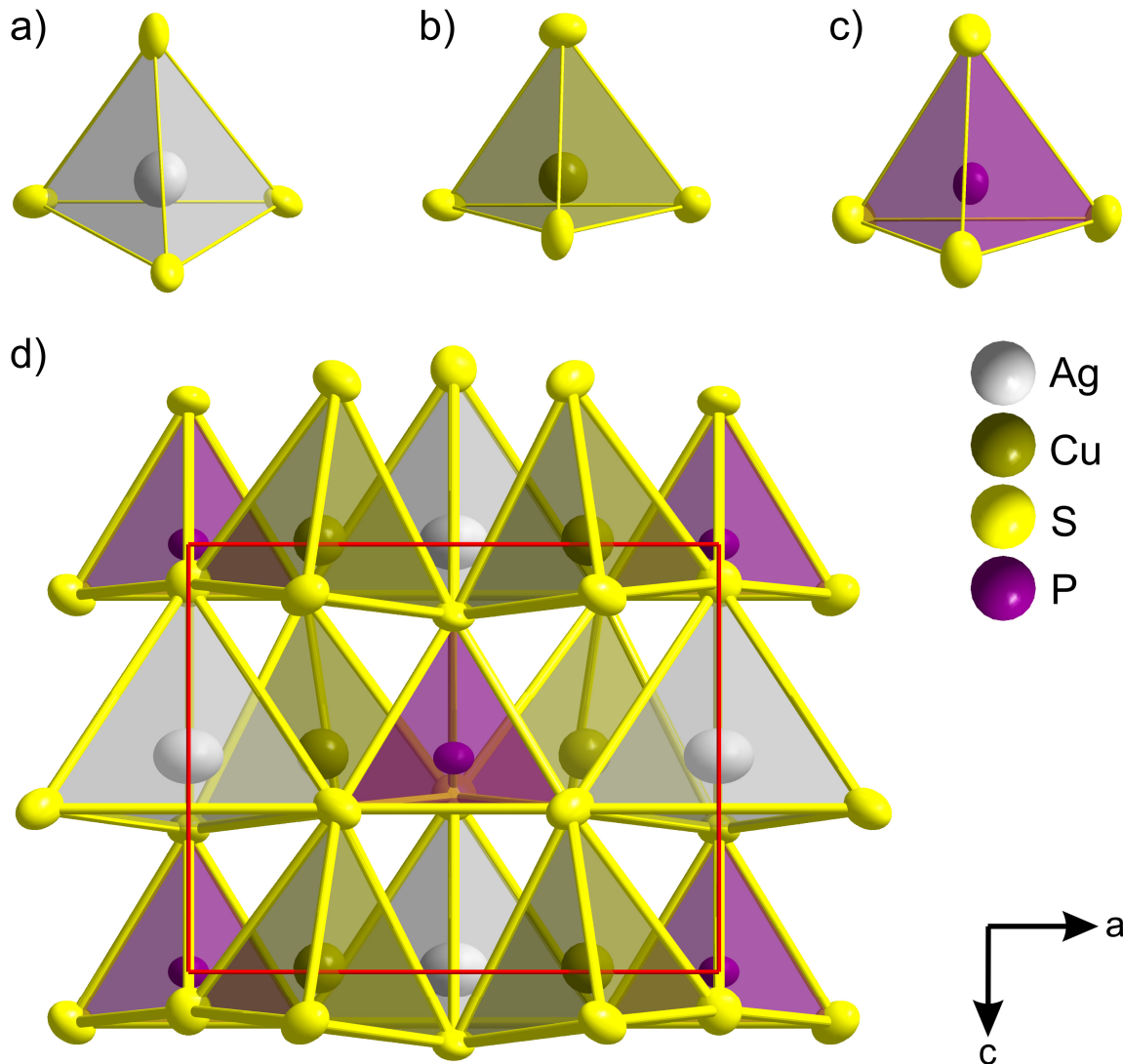


Abb. 65: a) AgS_4 -Tetraeder. b) CuS_4 -Tetraeder. c) PS_4 -Tetraeder. d) Projektion entlang *b*. Aufbau des AgCu_2PS_4 aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus allseits eckenverknüpften Tetraedern. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Randphasen Cu_3PS_4 und Ag_3PS_4 kristallisieren ebenfalls im Enargit-Strukturtyp. Nach Blachnik et al. [2] zeigt das quasibinäre System $\text{Cu}_3\text{PS}_4 / \text{Ag}_3\text{PS}_4$ vollständige Mischbarkeit im Bereich zwischen den Randphasen. Für eine derartige Mischbarkeit der Phasen gilt das Gesetz von Vegard, wonach sich das Volumen der Elementarzelle von Mischkristallen linear mit dem Substitutionsgrad ändert [152]. Die Gitterkonstanten zeigen jedoch nur dann diesen linearen Zusammenhang, sofern eine statistische Ersetzung der betreffenden Atome auftritt. Übertragen auf die kristallographische Beschreibung bedeutet dies, dass ein linearer Zusammenhang eine gleichzeitige und zugleich statistische Substitution von Cu durch Ag auf den Lagen 2a bzw. 4b vorliegen müsste. Eine Abweichung vom linearen Gang der Gitterkonstanten würde ein anderes Substitutionsmodell erfordern. Cu_3PS_4 und Ag_3PS_4 sind isotyp, demnach sollte also bei Vorliegen einer statistischen Substitution ein linearer Zusammenhang der Gitterkonstanten zwischen den Randphasen bestehen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Das Auf-

treten von "Knicken" im Gang der Gitterparameter bei der Zusammensetzung AgCu₂PS₄ zeigt die Existenz dieser Überstruktur an. Diese ist aber, wie die Einkristallstrukturdaten zeigen, ebenfalls vom Enargit-Typ. Damit bleibt als einziger Erklärungsweg für das Auftreten einer geordneten Überstruktur die Annahme, dass bei der Substitution eine eindeutige Präferenz der Ag-Atome für die spezielle Lage 2a auftritt und zunächst durch vollständige Substitution des Kupfers dieser Atomlage durch Silber zur Bildung von AgCu₂PS₄ führt, welches sodann unter Substitution des verbleibenden Kupfers auf der 4b Lage zu Ag₃PS₄ umgesetzt wird. Die Nicht-Existenz der Phase Ag₂CuPS₄, bzw. das Fehlen eines weiteren Knickes im Gang der Gitterparameter der pulverdiffraktometrischen Daten von Blachnik et al. an der Stelle, die der Zusammensetzung Ag₂CuPS₄ entspricht, zeigen, dass bei der Bildung von Mischkristallen im System Cu₃PS₄/Ag₃PS₄ eine nach Lagen geordnete und nicht rein statistische Substitution der Kupfer- respektive Silberatome auftritt und eine vollständige Mischbarkeit streng genommen nur für die quasibinären Systeme Cu₃PS₄ / AgCu₂PS₄ bzw. AgCu₂PS₄ / Ag₃PS₄ gültig ist.

6.4 HfSe₂

Bei Versuchen zur Darstellung von HfP₂Se₆ aus den Elementen bildete sich ein dunkelgrauer Festkörper, der mit schwarzen plättchenförmigen Kristallen bedeckt war. Die Einkristallstrukturuntersuchung und die Auswertung der Pulverdiffraktogramme ergaben, dass es sich dabei um HfSe₂ handelt. Eine Literatursuche zeigt, dass von dieser einfachen binären Verbindung in der Tat bislang keine Einkristallstrukturdaten vorliegen. Dies verwundert umso mehr, als HfSe₂ materialwissenschaftlich für Photovoltaikzellen ein relevantes und auch aktuelles Forschungsgebiet darstellt [153-159]. Erstmalig wurde HfSe₂ im Jahr 1958 von McTaggart et al. [1] beschrieben und die Gitterkonstanten aus Pulverdaten bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden später von mehreren unterschiedlichen Gruppen anhand von Pulveraufnahmen bestätigt [160-163]. Anhand der ähnlichen Gitterkonstanten und des Kristallhabitus wurde auf eine Isotypie zu CdI₂ geschlossen. Diese Schlussfolgerung ist nie angezweifelt, aber in den vergangenen 50 Jahren auch nicht durch eine vollständige Einkristallstrukturanalyse bestätigt worden.

Das Beugungsbild von HfSe₂ deutet auf die Laue-Klasse $\bar{3}m1$ hin und lässt sich vollständig mit einer primitiven hexagonalen Elementarzelle mit $a = 3.744(1) \text{ \AA}$ und $c = 6.155(1) \text{ \AA}$ indizieren. Anhand der Auslöschungsbedingungen ist die Wahl der Raumgruppe nicht eindeutig. Es kommen die Raumgruppen $P3$, $P\bar{3}$, $P321$, $P3m1$ und $P\bar{3}m1$ in Frage. Eine Strukturlösung gelingt nur in $P\bar{3}m1$. Aus dieser Lösung können sofort je eine Atomlage für Hafnium und Selen entnommen werden. Die Verfeinerung liefert zunächst jedoch nur mittelmäßige Gütefaktoren ($R_1 = 0.1114$, $wR_2 = 0.4583$) und hohe Restelektronendichten ($+ 19.44 \text{ e\AA}^{-3} / - 11.37 \text{ e\AA}^{-3}$).

Eine eingehende Analyse der Daten nach übersehener Symmetrie oder Hinweisen auf einen Fehler bei der Wahl der Raumgruppe bleiben ohne Ergebnis. Es liegt jedoch eine meroedrische Verzwillingung des Kristalls vor. Das Beugungsbild kann durch die Überlagerung zweier Elementarzellen, die sich durch Rotation um 180° an der a - b -Diagonale ineinander überführen lassen, beschrieben werden (s. Abb. 66). Diese Symmetrieoperation beschreibt:

$$\begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$$

Die Verfeinerung des Zwillingsverhältnisses ergibt $84.7(3)$ zu $15.3(3)$. Die Verfeinerung konvergierte nun mit anisotropen Auslenkungsfaktoren für alle Atome und nach Absorptionskorrektur bei den Gütefaktoren für alle Reflexe $R_1 = 0.0231$ und $wR_2 = 0.0447$. Es verbleibt keinerlei signifikante Restel-

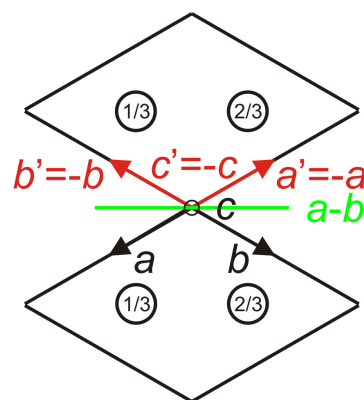


Abb. 66: Schematische Darstellung des Zusammenhangs der Elementarzellen der Zwillingsindividuen durch Rotation um die Diagonale a - b (in grün verdeutlicht).

elektronendichte mehr. Die kristallographischen Details, Lageparameter und Auslenkungsfaktoren sind im Anhang in den Tabellen 143 - 145 aufgelistet.

HfSe₂ kristallisiert im CdI₂-Strukturtyp [164]. In einer hexagonal-dichtesten-Packung der Se-Atome sind die Hälfte der Oktaeder mit Hf-Atomen besetzt und bilden Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern. Die Breite der van-der-Waals-Lücke beträgt 3.0 Å. Die HfSe₆-Oktaeder im HfSe₂ sind nahezu unverzerrt mit sechs identischen Abständen $d(\text{Hf-Se}) = 2.669(1)$ Å. Die Winkel (Se-Hf-Se) der sechs Oktaederecken zueinander liegen zwischen 89.08(1)° und 90.92(1)°, die Winkel (Se-Hf-Se) zwischen gegenüberliegender Oktaederspitzen betragen 179.99(2)°. Die Struktur ist in Abb. 67 dargestellt.

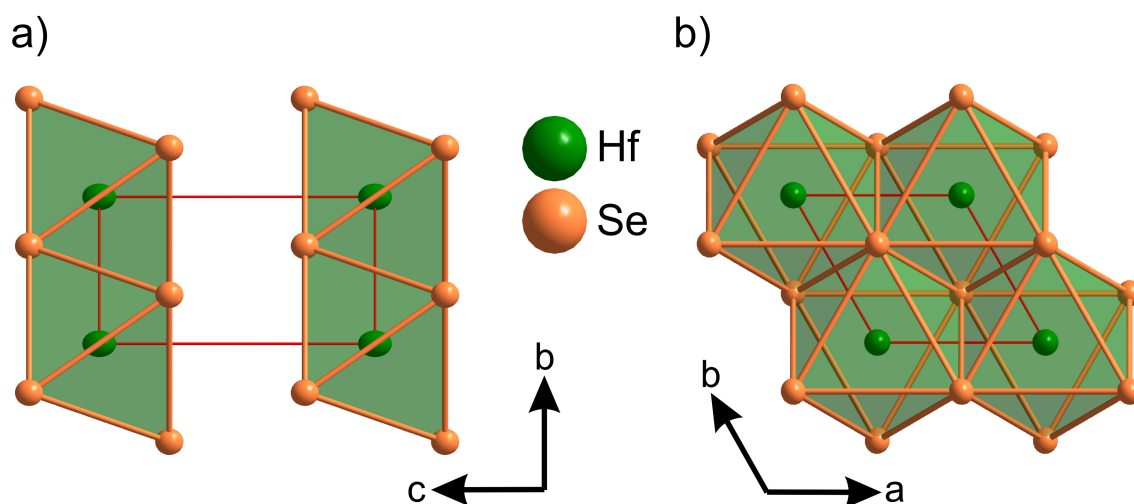


Abb. 67: a) Projektion einer Elementarzelle von HfSe₂ entlang *a*. b) Projektion einer Elementarzelle entlang *c*. Die Elementarzelle ist rot eingezeichnet. Darstellung der Ellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

7. Zusammenfassung

Im Verlauf der Arbeit wurden 37 neue Verbindungen am Einkristall beschrieben, zwei weitere wurden pulverdiffraktometrisch charakterisiert. 33 Verbindungen fallen in die Familie der Hexachalkogenohypodiphosphate bzw. -tetrele.

Die Strukturen des binären HfSe_2 , sowie des schon von Blachnik postulierten AgCu_2PS_4 [2], wurden am Einkristall bestimmt.

Vier weitere als Nebenprodukte charakterisierte Verbindungen gehören der Klasse der Thiodiphosphate an. Diese lassen sich dem KBiP_2S_7 -Typ [148] (monoklin, $P2_1/c$) sowie dem RbVP_2S_7 -Typ [149] (monoklin, $C2$) zuordnen.

Für Verbindungen, in denen eine Mischung aus $[\text{PQ}_4]^{3-}$ und $[\text{P}_2\text{Q}_6]^{4-}$ -Ionen auftritt, konnte gezeigt werden, dass sich diese in eine gemeinsame Strukturfamilie einordnen lassen. Die Strukturverwandtschaftsbeziehungen dieser $M^{\text{I}}_4M^{\text{III}}_2(\text{PQ}_4)_2\text{P}_2\text{Q}_6$ -Phasen wurden hergeleitet und in einem Bärnighausen-Stammbaum zusammengefasst. Darüber hinaus wurden vier neue Mitglieder dieser Familie beschrieben, nämlich $\text{Ti}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Ti}_4M^{\text{III}}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$ mit $M^{\text{III}} = \text{La, Sm, Y}$.

Ferner wurde gezeigt, dass die fünf Verbindungen des $\text{TiM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{Q}_6$ -Typs (monoklin, $P2_1/c$) ($M^{\text{III}} = \text{Ce, La}$ für $Q = \text{S}$ und $M^{\text{III}} = \text{Ce, La, Pr}$ für $Q = \text{Se}$), isotyp im KLaP_2Se_6 -Typ [109] kristallisieren. Neun weitere $\text{TiM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{Q}_6$ Verbindungen mit $M^{\text{III}} = \text{Bi, In, Sb}$ für $Q = \text{S}$ und $M^{\text{III}} = \text{Sb, Dy, Er, Sm, Tb, Y}$ für $Q = \text{Se}$ gehören dem $\beta\text{-KBiP}_2\text{Se}_6$ -Typ an (monoklin, $P2_1$) [118]. Eine weitere Überstruktur in dieser Strukturfamilie bildet $\beta\text{-TiBiP}_2\text{Se}_6$.

Diese Strukturtypen lassen sich als unterschiedliche Ordnungsvarianten des Perowskits auffassen, wie diese Arbeit erstmals zeigt. Im Folgenden wird deshalb eine schematische Darstellung der Ableitung dieser Überstrukturen gegeben.

Durch geordnete Substitution der Ti-Atome mit Lücken \square und P_2 -Hanteln erhält man ausgehend von CaTiO_3 den $A_2X_2Q_6$ -Typ (s. Abb. 68).

Ersetzt man in diesem Strukturtyp die Atome der Sorte A durch zwei ungleiche Atome A und B , werden unterschiedliche Anordnungen und Verknüpfungsmöglichkeiten der an den Ecken der Würfel liegenden A - respektive B -Atome möglich. Dies führt zu den drei Varianten des ABX_2Q_6 -Typs (s. Abb. 69a). Diese Würfel sind allseits kantenverknüpft angeordnet. Der azentrische $\beta\text{-KBiP}_2\text{Se}_6$ -Typ ist dabei aufgrund der möglicherweise auftretenden ferroelektrischen oder NLO-Eigenschaften besonders interessant.

Die Besetzung der Eckpositionen der Würfel in diesen Perowskit-Überstrukturen ist nicht nur auf die unterschiedlichen Kombinationsmöglichkeiten von je vier gleichen Atomen beschränkt. Allerdings erfordert eine unsymmetrische Besetzung mit Atomen eine Vergrößerung der Elementarzelle. Nur so entsteht die Möglichkeit, zwei unterschiedlich koordinierte X_2Q_6 -Einheiten und damit zwei unterscheidbare Würfelsorten unterzubringen. Das bislang einzige Beispiel hierfür ist der $\beta\text{-TiBiP}_2\text{Se}_6$ -Typ. In $\beta\text{-TiBiP}_2\text{Se}_6$ ist eine X_2Q_6 -Einheit von fünf Bismut- und drei Thalliumatomen an den Ecken des Würfels, die andere X_2Q_6 -Einheit hingegen von fünf Thallium- und drei Bismutatomen umgeben. Es ergibt sich ebenfalls ein

Muster aus allseits kantenverknüpften Würfeln. Zusätzlich liegen aber gewellte Schichten aus jeweils einer Würfelsorte entlang der b - c -Ebene in der Struktur vor (s. Abb. 69b).

Eine vollständige Übersicht der bei den Hexachalkogenohypodiphosphaten und -tetrelen auftretenden Strukturvarianten ist Tabelle 25 zu entnehmen. Auf eine schematische Darstellung der Cadmiumdihalogenidvarianten wird hier verzichtet. Diese sind bereits teilweise in der Sekundärliteratur beschrieben.

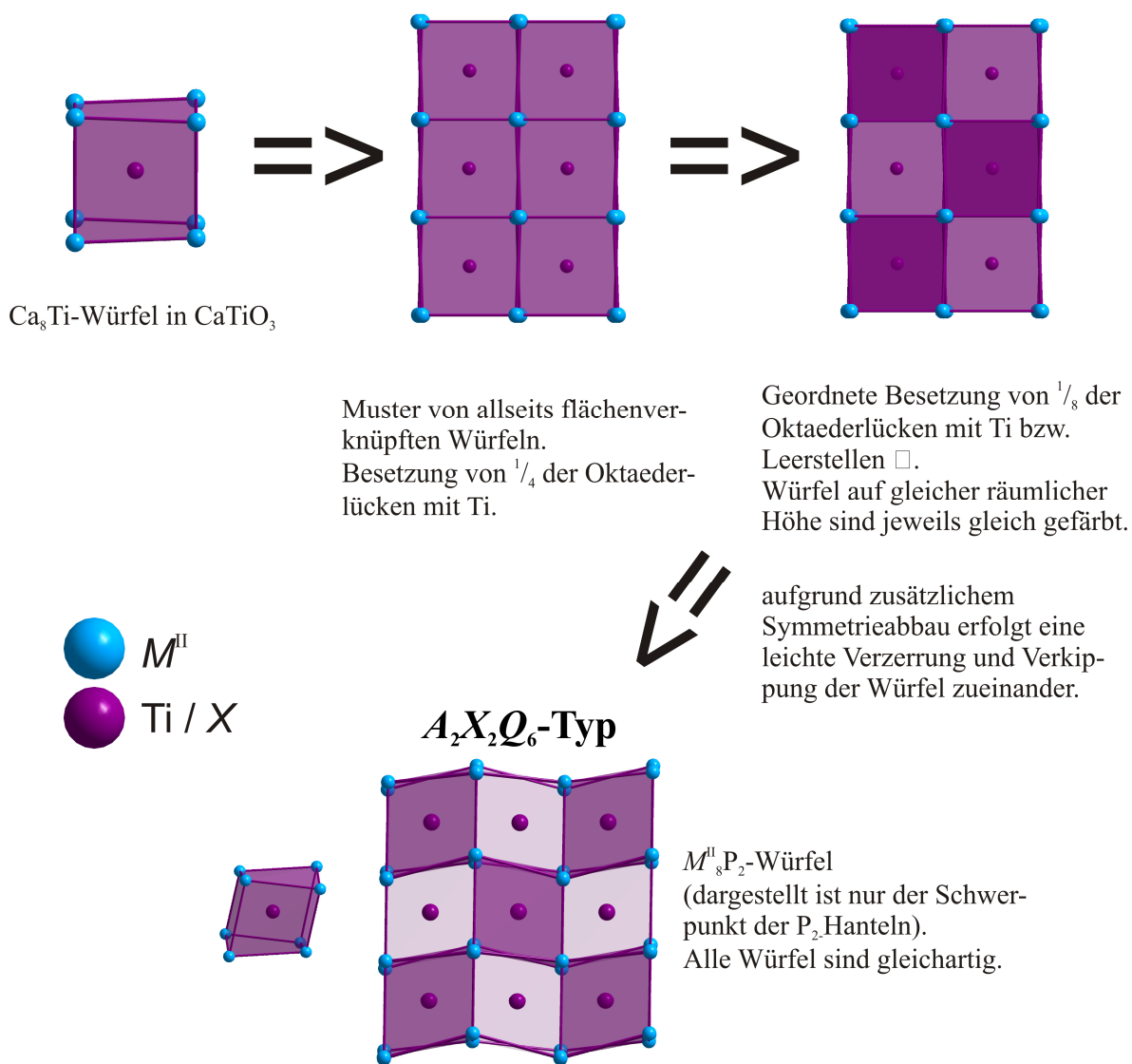
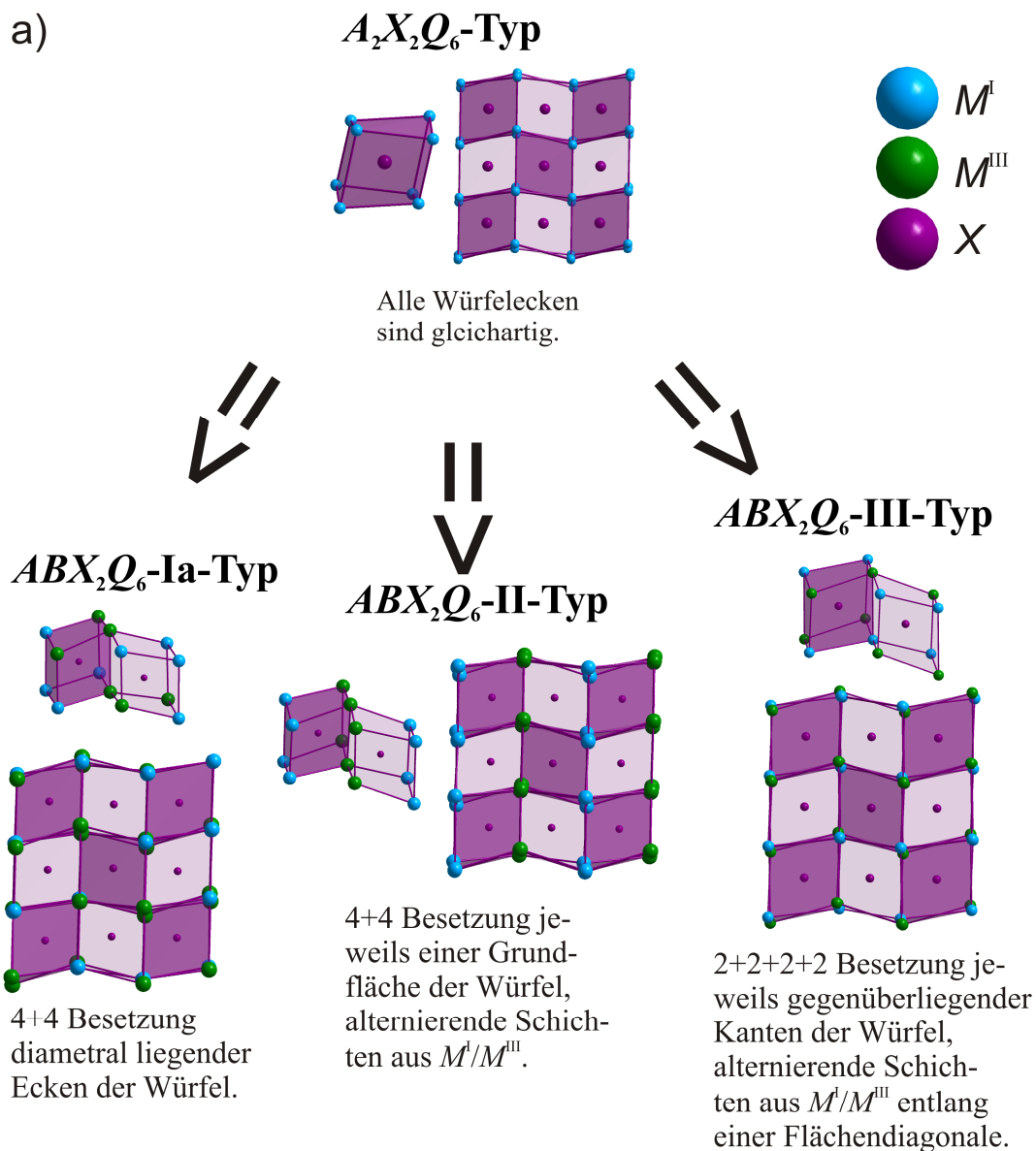


Abb. 68: Schematische Ableitung des $A_2X_2Q_6$ -Typs aus CaTiO_3 . Die Chalkogenatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die X_2 -Hanteln werden durch ihre Schwerpunktlage abstrahiert. Unterschiedliche Färbung der Würfel deutet ihre unterschiedliche Tiefe in der Zeichenebene an.



b) ABX_2Q_6 -Ib-Typ

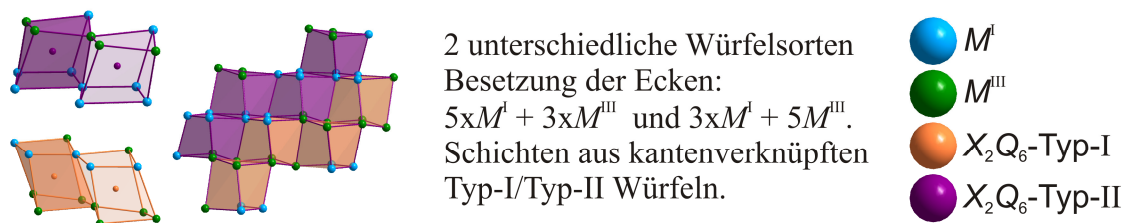


Abb. 69: Schematische Ableitung der ABX_2Q_6 -Substitutionsvarianten aus dem $A_2X_2Q_6$ -Typ. Die Chalkogenatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Die X_2 -Hanteln werden durch ihre Schwerpunktlage abstrahiert. Unterschiedliche Färbung der Würfel deutet ihre unterschiedliche Tiefe in der Zeichenebene an. a) Subtypen mit nur einer strukturbildenden Würfelsorte. b) ABX_2Q_6 -Ib-Typ mit zwei strukturbildenden Würfelsorten.

Die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Q}_6$ (monoklin, $P2_1/c$) weisen ebenfalls eine strukturelle Parallele zum Perowskit-Typ auf und können als "gefüllter" Perowskit aufgefasst werden. Dabei überbrücken die Cu-Atome die Kanten der Tl_8 -Würfel der Perowskit-Topologie.

Das chemisch verwandte $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ weist eine komplexere, nicht strukturell naheliegende Struktur auf. Sowohl in den $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Q}_6$ -Phasen, als auch in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ treten verhältnismäßig kurze Cu-Tl-, Ag-Ag- bzw. Ag-Tl-Abstände auf. Auch in anderen Chalkogenohypodiphosphaten mit d^{10} -Ionen treten vergleichbar kurze Abstände auf [106-108]. Die Frage, inwiefern diese Abstände elektronischer Natur sind und auf Wechselwirkungen hindeuten, ist anhand der kristallographischen Daten nicht eindeutig zu klären. Um diesem Sachverhalt auf den Grund zu gehen, werden zur Zeit von Richard Weihrich DFT-Rechnungen mit dem CRYSTAL06 Programmpaket [165] durchgeführt. Methodisch wurde die Dichtefunktionaltheorie mit LDA-Näherung unter Verwendung von Gauß-Basisätzen zur Beschreibung der Atomorbitale benutzt. Die Analyse der Bindungen erfolgte anhand der projizierten Zustandsdichten, der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) und unter Anwendung der AIM-Theorie [166]. Die ersten vorläufigen Ergebnisse legen nahe, dass sowohl $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (gelb), als auch $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (dunkelrot), Halbleiter mit berechneten Bandlücken von 2.2 eV respektive 1.5 eV darstellen. Die Bindungsanalyse zeigt außerdem Anzeichen für schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen. Es liegen bindungskritische Punkte (BCP) der Elektronendichte für Cu-Tl-, Ag-Tl- und Ag-Ag-Wechselwirkungen vor. Das Auftreten bindungskritischer Punkte lässt jedoch keine Aussage über die Art der Wechselwirkungen zu. Die für $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ berechneten Orbitalüberlappungen betragen für Tl-S = 0.06, Cu-Tl = 0.05. Höhere Werte wurden für Cu-S = 0.23 und P-S = 0.28 sowie P-P = 0.17 erhalten. Für $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ sind die Orbitalüberlappungen Ag-Tl = 0.05 und Ag-Ag = 0.04. Daraus kann auf schwache Metall-Bindungen geschlossen werden. Die Elektronenlokalisierungsfunktion zeigt nach den bisher durchgeführten Analysen geschlossenschalige Wechselwirkungen an. Allerdings tritt hier eine Schwierigkeit auf. Während kovalente Hauptgruppenelement-Bindungen durch ELF-Maxima eindeutig angezeigt werden (z.B. P-P, P-S bzw. P-Se), findet man bei Übergangsmetallen mit d -Elektronen oft nur eine Strukturierung der inneren Schalen in der ELF [167]. Zudem zeigen sich π - und δ -Bindungen oft erst in 3D-Analysen der ELF, die noch nicht vorliegen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt können nur Hinweise auf schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen berichtet werden. Die zum Vergleich durchgeführten Rechnungen für $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ zeigen keine der oben berichteten Hinweise an. Dies passt auch strukturell gut in das Gesamtbild. In $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ treten keine vergleichbar kurzen M - M -Abstände wie in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ auf.

Mit $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ (monoklin, $C2/c$) wurde ein weiterer neuer Strukturtyp beschrieben, der aus einer komplexen Netzwerkstruktur unterschiedlicher, zu Ketten verknüpfter Baueinheiten aufgebaut ist.

Es wurden drei AgMP_2Se_6 -Phasen ($M = \text{Sc}, \text{Er}, \text{Tm}$) sowie $\alpha\text{-CuBiP}_2\text{Se}_6$ charakterisiert. Diese Verbindungen stellen Varianten des CdI_2 -Typs dar und sind isotyp zu AgInP_2S_6 [137] (hexagonal, $P\bar{3}1c$). In $\alpha\text{-CuBiP}_2\text{Se}_6$ tritt eine lokale Fehlordnung der Cu-Atome auf, die mittels anharmonischer Verfeinerung beschrieben wurde.

$\text{CuScP}_2\text{Se}_6$ konnte nur pulverdiffraktometrisch charakterisiert werden. Die Auswertung des Diffraktogramms legt eine Einordnung des $\text{CuScP}_2\text{Se}_6$ ebenfalls in den AgInP_2S_6 -Typ nahe.

Das an einem Vierlings-Kristall verfeinerte $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (hexagonal, $R\bar{3}$) und stellt ebenfalls eine Variante der CdI_2 -Struktur dar. Anhand eines Bärnighausen-Stammbaumes wurde die Verwandtschaftsbeziehung hergeleitet. Daraus ist zu ersehen, dass eine geordnete Substitution der Fe-Atome des $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -Typs durch zwei unterschiedliche Atome nur unter Zellverdoppelung oder Symmetrieabbau stattfindet. Das nur pulverdiffraktometrisch charakterisierte $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ wird in Übereinstimmung mit den erhaltenen Pulverdiffraktogrammen dem $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ -Typ zugeordnet.

Es gelang auch die Synthese der Hexachalkogenohypoditetrele $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ und $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Beide Verbindungen wurden anhand von revers-obvers verzwilligten Kristallen bestimmt und sind isotyp zu $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (hexagonal, $R\bar{3}$). Aufgrund seiner nahen Verwandtschaft zu Phasenwechselverbindungen wie GST ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) ist $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ strukturell besonders interessant.

Eine Klassifizierung der meisten beschriebenen Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele in wenige grundlegende Strukturtypen ist in Tabelle 25 dargestellt. Ein Großteil dieser Verbindungen lässt sich als Substitutionsvarianten des Perowskits, CdCl_2 oder CdI_2 beschreiben.

Tab. 25: Klassifizierung bekannter X_2Q_6 -Phasen ($X = \text{IV. / V. HG}$, $Q = \text{O, S, Se, Te}$)

Basistyp	Variante	Raumgruppe	Bekannte Phasen
CaTiO ₃	$A_2X_2Q_6$ -I	$P2_1/c$	Ba ₂ P ₂ S ₆ , Ca ₂ P ₂ S ₆ , Eu ₂ P ₂ S ₆ , β -Pb ₂ P ₂ S ₆ , β -Sn ₂ P ₂ S ₆ , Sr ₂ P ₂ S ₆
			Ba ₂ P ₂ Se ₆ , Ca ₂ P ₂ Se ₆ , Eu ₂ P ₂ Se ₆ , β -Pb ₂ P ₂ Se ₆ , β -Sn ₂ P ₂ Se ₆ , Sr ₂ P ₂ Se ₆
CaTiO ₃	$A_2X_2Q_6$ -II	Pc	α -Pb ₂ P ₂ S ₆ , α -Sn ₂ P ₂ S ₆ α -Pb ₂ P ₂ Se ₆ , α -Sn ₂ P ₂ Se ₆
CaTiO ₃	ABX_2Q_6 -Ia	$P2_1/c$	KLaP ₂ S ₆ , α -NaSbP ₂ S ₆ , NaSmP ₂ S ₆ , TlCeP ₂ S ₆ , TlLaP ₂ S ₆ Cu _{0.4} Ce _{1.2} P ₂ Se ₆ , α -KBiP ₂ Se ₆ , KLaSbP ₂ Se ₆ , NaCeP ₂ Se ₆ , α -TlBiP ₂ Se ₆ , TlCeP ₂ Se ₆ , TlLaP ₂ Se ₆ , TlPrP ₂ Se ₆
CaTiO ₃	ABX_2Q_6 -Ib	$P2_1/c$	β -TlBiP ₂ Se ₆ (Überstruktur von ABX_2Q_6 -Ia) KBiP ₂ S ₆ , KSbP ₂ S ₆ , β -NaSbP ₂ S ₆ , TlBiP ₂ S ₆ , TlInP ₂ S ₆ , TlSbP ₂ S ₆
CaTiO ₃	ABX_2Q_6 -II	$P2_1$	β -KBiP ₂ Se ₆ , KSbP ₂ Se ₆ , TlDyP ₂ Se ₆ , TlErP ₂ Se ₆ , TlSbP ₂ Se ₆ , TlSmP ₂ Se ₆ , TlTbP ₂ Se ₆ , TlYP ₂ Se ₆
CaTiO ₃	ABX_2Q_6 -III	$P\bar{1}$	AgBiP ₂ S ₆ , NaErP ₂ S ₆ , NaYbP ₂ S ₆
aufgefülltes CaTiO ₃	$A_2B_2X_2Q_6$	$P2_1/c$	Cu ₂ Tl ₂ P ₂ S ₆ Cu ₂ Tl ₂ P ₂ Se ₆ Cu ₂ K ₂ P ₂ Se ₆ (Überstruktur)
CdI ₂	$A_2X_2Q_6$ -I	$R\bar{3}$	Fe ₂ P ₂ Se ₆ , Mg ₂ P ₂ Se ₆ , Mn ₂ P ₂ Se ₆ , Zn ₂ P ₂ Se ₆ , CuAlP ₂ Se ₆ Bi ₂ Si ₂ Te ₆ , Cr ₂ Si ₂ Te ₆ , Cr ₂ Ge ₂ Te ₆ , In ₂ Ge ₂ Te ₆
CdI ₂	$A_2X_2Q_6$ -II	$R3$	β -Cd ₂ P ₂ S ₆
CdI ₂	$A_2X_2Q_6$ -III	$P\bar{3}$	Al ₂ Si ₂ Te ₆ , In ₂ Si ₂ Te ₆ ,
CdI ₂	ABX_2Q_6 -I	$R\bar{3}$	AgBiP ₂ Se ₆ AgInP ₂ S ₆ , AgScP ₂ S ₆
CdI ₂	ABX_2Q_6 -II	$P\bar{3}1c$	AgErP ₂ Se ₆ , β -AgGaP ₂ Se ₆ , AgInP ₂ Se ₆ , AgScP ₂ Se ₆ , AgTmP ₂ Se ₆ , α -CuBiP ₂ Se ₆ , CuInP ₂ Se ₆ ,
CdI ₂	$A_2BX_2Q_6$	$P\bar{3}m1$	Li _{2.66} Mg _{0.66} P ₂ S ₆ , Li _{3.33} Mg _{0.33} P ₂ S ₆
CdI ₂	$A_3BX_2Q_6$	$P\bar{3}1c$	Mn ₃ Si ₂ Te ₆
CdI ₂	AX_2Q_6	$R3$	SnP ₂ S ₆
CdCl ₂	$A_2X_2Q_6$ -I	$C2/m$	α -Cd ₂ P ₂ S ₆ , CdFeP ₂ S ₆ , Co ₂ P ₂ S ₆ , Cu _{0.54} Mn _{1.74} P ₂ S ₆ , Fe ₂ P ₂ S ₆ , Mg ₂ P ₂ S ₆ , Mn ₂ P ₂ S ₆ , Ni ₂ P ₂ S ₆ , V _{1.56} P ₂ S ₆ , Zn ₂ P ₂ S ₆ α -CuCrP ₂ Se ₆
			Hg ₂ P ₂ Se ₆
CdCl ₂	$A_2X_2Q_6$ -II	$P\bar{1}$	Hg ₂ P ₂ S ₆
CdCl ₂	ABX_2Q_6 -I	$C2/c$	α -CuCrP ₂ S ₆ , CuScP ₂ S ₆
CdCl ₂	ABX_2Q_6 -II	Cc	CuInP ₂ S ₆
CdCl ₂	ABX_2Q_6 -III	$C2$	CuVP ₂ S ₆ β -CuCrP ₂ Se ₆ , AgVP ₂ Se ₆
CdCl ₂	ABX_2Q_6 -IV	$P2/c$	AgCrP ₂ S ₆ , AgVP ₂ S ₆
CdCl ₂	ABX_2Q_6 -V	Pc	β -CuCrP ₂ S ₆ ,
CdCl ₂	$A_2BX_2Q_6$ -I	$C2/c$	Ag ₂ MgP ₂ S ₆ , Ag ₂ MgP ₂ Se ₆ , Ag ₂ ZnP ₂ S ₆
CdCl ₂	$A_2BX_2Q_6$ -II	$C2$	Li ₂ NiP ₂ S ₆

8. Literaturanhang

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

In den folgenden Tabellen sind zu allen bislang bekannten Phasen die jeweiligen Literaturstellen und sofern bekannt, auch die Gitterkonstanten und Raumgruppen aufgeführt. Die ICSD- (Inorganic Structure Data Base) bzw. CSD-Nummern (Cambridge Structure Database) sind ebenfalls beigefügt. Die Tabellen sind alphabetisch nach Elementen sortiert. Bei Verbindungen mit mehreren Elementen auf den Kationenplätzen werden diese zunächst gemäß ihrer Wertigkeit geordnet und dann alphabetisch sortiert. In der letzten Spalte der Tabelle ist neben dem Jahr der Erstsynthese der jeweiligen Verbindung auch das Jahr der Strukturaufklärung, sowie die Art der Strukturbestimmung zu finden. Bei Verbindungen mit mehreren Strukturbestimmungen wurde immer diejenige mit der höchsten Güte aufgeführt und in der Spalte "Anmerkung, Jahr" durch Fettdruck hervorgehoben. Desweiteren wurde bei Vorliegen von Einkristalldaten auf die Angabe pulverdiffraktometrischer Daten verzichtet. Da aufgrund der Vielzahl an durch Interkalation dargestellten Phasen der Rahmen der Tabellen ins uferlose gewachsen wäre, wurden ausschließlich über Interkalation zugängliche Phasen zumeist den jeweiligen Mutterphasen zugeordnet. So finden sich also z. B. unter dem Eintrag $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ auch alle daraus durch Interkalation dargestellten Verbindungen. Bei einigen interkalativ zugänglichen Phasen wurde dennoch ein eigener Eintrag geschaffen, um die zugehörige Literatur dem geneigten Leser ohne größere Recherche zugänglich zu machen - diese sind mit der Anmerkung "Interkalat" gekennzeichnet.

Tab. 26: Übersicht bekannter Oxohypodiphosphate und zugehörige Literatur;

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Ag ₄ P ₂ O ₆	-	-	-	[9, 19, 168-175]	S, 1883
Ba ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[5, 8, 15, 170, 171, 175-179]	S, 1878
Be ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[170]	S, 1892
(CH ₃) ₄ P ₂ O ₆ (Methylester)	-	-	-	[7, 8, 19-21, 23]	S, 1886
(C ₂ H ₅) ₄ P ₂ O ₆ (Ethylester)	-	-	-	[8, 12, 19]	S, 1886
(C ₃ H ₇) ₄ P ₂ O ₆ (Propylester)	-	-	-	[19]	S, 1886
(C ₄ H ₉) ₄ P ₂ O ₆ (Butylester)	-	-	-	[19]	S, 1886
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₄ P ₂ O ₆ (Benzylester)	-	-	-	[9]	S, 1910
(CN ₃ H ₅) ₄ P ₂ O ₆ (Guanidat)				[9, 172]	S, 1910
Ca ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[5, 174, 176, 179]	S, 1878
Cd ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[180]	S, 1888
CeP ₂ O ₆	-	-	-	[174, 175, 181, 182]	S, 1912
Ce ₄ (P ₂ O ₆) ₃	-	-	-	[174]	S, 1961
Co ₂ P ₂ O ₆ •12H ₂ O	<i>Pbam</i>	<i>a</i> = 6.710(2) <i>b</i> = 12.196(2) <i>c</i> = 10.073(3)	79080	[178, 180, 183]	S, 1888 EK = 1995
Cu ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[180]	S, 1888 (= Cu ₄ P ₂ O ₆ ?)
Cu ₄ P ₂ O ₆	-	-	-	[10, 11]	S, 1918
HBa(C ₃ H ₇)P ₂ O ₆	-	-	-	[19]	S, 1886
HBa(C ₄ H ₉)P ₂ O ₆	-	-	-	[19]	S, 1886
HCa(CH ₃)P ₂ O ₆	-	-	-	[19]	S, 1886
HCa(C ₂ H ₅)P ₂ O ₆	-	-	-	[19]	S, 1886
HDyP ₂ O ₆ •4H ₂ O	<i>Pnna</i>	<i>a</i> = 9.859(4) <i>b</i> = 11.530(9) <i>c</i> = 7.202(2)	65515	[184]	S, 1987 EK, 1987
HErP ₂ O ₆ •4H ₂ O	<i>Pnna</i>	<i>a</i> = 9.816(3) <i>b</i> = 11.530(3) <i>c</i> = 7.187(1)	20723	[185, 186]	S, 1983 EK, 1983
HEuP ₂ O ₆ •4H ₂ O	<i>Pnna</i>	<i>a</i> = 9.948(3) <i>b</i> = 11.604(4) <i>c</i> = 7.231(2)	202303	[187, 188]	S, 1987 EK, 1987
HGdP ₂ O ₆ •4H ₂ O	<i>Pnna</i>	<i>a</i> = 9.927(2) <i>b</i> = 11.588(9) <i>c</i> = 7.220(1)	65514	[184]	S, 1987 EK, 1987
HHoP ₂ O ₆ •4H ₂ O	<i>Pnna</i>	<i>a</i> = 9.840(2) <i>b</i> = 11.514(3) <i>c</i> = 7.187(2)	65513	[184]	S, 1987 EK, 1987
HK ₃ P ₂ O ₆	-	-	-	[5]	S, 1882
HNa ₃ P ₂ O ₆ •9H ₂ O	<i>Pc</i>	<i>a</i> = 26.96 <i>b</i> = 6.00 <i>c</i> = 9.26 <i>β</i> = 110	-	[5, 176, 189]	S, 1878 PD, 1957

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
$\text{HNdP}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Pnna</i>	$a = 10.946(2)$ $b = 11.698(2)$ $c = 7.281(2)$	66766	[190]	S, 1983 EK, 1983
$\text{HYbP}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>Pnn2</i>	$a = 9.360(5)$ $b = 11.575(6)$ $c = 7.325(5)$	201708	[191]	S, 1984 EK, 1984
$\text{H}_2\text{BaP}_2\text{O}_6$	-	-	-	[5, 24, 170, 176-178]	S, 1878
$\text{H}_2\text{CaP}_2\text{O}_6$	-	-	-	[169, 179]	S, 1886
$\text{H}_2\text{CdP}_2\text{O}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ ("Doppelsalz")	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{H}_2\text{CoP}_2\text{O}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ ("Doppelsalz")	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{H}_2\text{CuP}_2\text{O}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ ("Doppelsalz")	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[5, 175, 176, 178]	S, 1878
$\text{H}_2\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[169]	S, 1886
$\text{H}_2\text{MnP}_2\text{O}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ ("Doppelsalz")	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{H}_2(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_6$	<i>Pccn</i>	$a = 7.240(5)$ $b = 11.465(5)$ $c = 9.350(5)$	79270	[5, 18, 24, 25, 176, 179]	S, 1878 EK, 1964
$\text{H}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>C2/c</i>	$a = 14.090(3)$ $b = 6.998(1)$ $c = 12.700(6)$ $\beta = 115.94(2)$	9060	[3-5, 7, 9, 15, 19, 24, 172, 173, 175, 178-180, 189, 192- 199]	S, 1877 EK, 1971
$\text{H}_2\text{NiP}_2\text{O}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ ("Doppelsalz")	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{H}_2\text{Rb}_2\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[179]	S, 1954
$\text{H}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[170]	S, 1892
$\text{H}_2(\text{UO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[200]	S, 1908
$\text{H}_2\text{ZnP}_2\text{O}_6 \cdot x(\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ ("Doppelsalz")	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{H}_3\text{KP}_2\text{O}_6$	-	-	-	[5]	S, 1882
$\text{H}_3\text{NaP}_2\text{O}_6$	-	-	-	[5, 195]	S, 1882
$\text{H}_3(\text{NH}_4)\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[5, 23, 24, 175]	S, 1882
$(\text{H}_3\text{O})_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (= $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	<i>Pccn</i>	$a = 6.557(1)$ $b = 11.634(2)$ $c = 9.464(9)$	9130	[201]	S, 1877 EK, 1971
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[3, 5-24, 168-171, 173, 174, 178, 192, 199-209]	S, 1877
$\text{H}_5\text{K}_3(\text{P}_2\text{O}_6)_2$	-	-	-	[5]	S, 1882
$\text{H}_5\text{Na}_3(\text{P}_2\text{O}_6)_2$	-	-	-	[5]	S, 1882
$\text{K}_2\text{CoP}_2\text{O}_6$	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{K}_2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[178, 179]	S, 1894
$\text{K}_2\text{NiP}_2\text{O}_6$	-	-	-	[178]	S, 1894
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[5, 175]	S, 1882
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[170, 175, 210]	S, 1892
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[169, 170, 175]	S, 1886
$\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{P}_2\text{O}_6$	-	-	-	[175]	S, 1961

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Na ₂ CdP ₂ O ₆	-	-	-	[180]	S, 1888
Na ₂ CoP ₂ O ₆	-	-	-	[180]	S, 1888
Na ₂ NiP ₂ O ₆	-	-	-	[180]	S, 1888
(NH ₄) ₂ P ₂ O ₄ (NH ₂) ₂	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 7.634(4) <i>b</i> = 8.237(4) <i>c</i> = 7.127(4) <i>β</i> = 116.63(4)	6211	[211]	S, 1974 EK, 1974
(NH ₄) ₄ P ₂ O ₆	-	-	-	[5, 176]	S, 1878
Na ₄ P ₂ O ₆ •10H ₂ O	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 16.97 <i>b</i> = 6.97 <i>c</i> = 14.50 <i>β</i> = 116	-	[3, 5, 10, 11, 170, 171, 174, 175, 179-181, 189, 192]	S, 1877 PD, 1957
Nd ₄ (P ₂ O ₆) ₃	-	-	-	[196]	S, 1952
Ni ₂ P ₂ O ₆ •12H ₂ O	<i>Pnnm</i>	<i>a</i> = 11.242(1) <i>b</i> = 11.525(1) <i>c</i> = 7.319(1)	414634	[178, 180, 212, 213]	S, 1888 EK, 2005
Pb ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[3, 10, 11, 24, 170, 175, 179, 192]	S, 1877
Sr ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[179]	S, 1954
ThP ₂ O ₆	-	-	-	[171, 181, 182, 194, 196, 207, 214-216]	S, 1912
TiP ₂ O ₆	-	-	-	[171, 194]	S, 1912
Tl ₄ P ₂ O ₆	-	-	-	[170, 175]	S, 1892
UP ₂ O ₆	-	-	-	[171]	S, 1928
Nd ₄ (P ₂ O ₆) ₃	-	-	-	[196]	S, 1952
Zn ₂ P ₂ O ₆	-	-	-	[174, 180]	S, 1888
ZrP ₂ O ₆	-	-	-	[171, 182, 194]	S, 1912

Tab. 27: Übersicht bekannter Thiohypodiphosphate und zugehörige Literatur

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
AgAlP ₂ S ₆	<i>Fdd2</i>	<i>a</i> = 7.711(1) <i>b</i> = 10.838(1) <i>c</i> = 20.863(2)	-	[217]	S, 2004 EK, 2004
AgBiP ₂ S ₆	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 6.383(1) <i>b</i> = 7.144(1) <i>c</i> = 9.537(2) α = 91.89(3) β = 91.45(3) γ = 94.05(3)	170639	[136, 142, 218]	S, 2004 EK, 2004 EK, 2005
AgCrP ₂ S ₆	<i>P2/c</i>	<i>a</i> = 6.745(4) <i>b</i> = 10.632(4) <i>c</i> = 5.892(3) β = 105.88(4)	36455 36456	[219-227]	S, 1983 EK, 1983
AgCr _{0.3} In _{0.7} P ₂ S ₆	<i>P2</i> ₁ 22 ₁	<i>a</i> = 6.167(2) <i>b</i> = 10.669(2) <i>c</i> = 12.923(5)	-	[221]	S, 1985 PD, 1985
AgInP ₂ S ₆	<i>P</i> $\bar{3}$ 1 <i>c</i>	<i>a</i> = 6.182(2) <i>c</i> = 12.957(2)	202185	[137, 221, 228]	S, 1985 EK, 1987
AgScP ₂ S ₆	<i>P</i> $\bar{3}$ 1 <i>c</i>	<i>a</i> = 6.174(1) <i>c</i> = 12.897(2)	63273	[228, 229]	S, 1988 EK, 1988
AgAu ₃ P ₂ S ₆	<i>P6</i> ₃ 22	<i>a</i> = 6.202(1) <i>c</i> = 15.457(2)	-	[230]	S, 2004 EK, 2004
AgVP ₂ S ₆	<i>P2/c</i>	<i>a</i> = 6.755(1) <i>b</i> = 10.684(2) <i>c</i> = 5.921(1) β = 106.62(2)	202045	[222, 223, 225, 226, 228, 231-238]	S, 1986 EK, 1986
Ag ₂ CdP ₂ S ₆	-	-	-	[239, 240]	S, 1988
Ag ₂ FeP ₂ S ₆	-	-	-	[241]	S, 2000
Ag ₂ MgP ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 6.364(1) <i>b</i> = 10.975(2) <i>c</i> = 13.999(3) β = 108.29(3)	413167	[242]	S, 2004 EK, 2004
Ag ₂ MnP ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 6.339(1) <i>b</i> = 10.933(1) <i>c</i> = 13.339(2) β = 98.53(1)	66108 73236 73237 73238	[220, 239, 240, 242-246]	S, 1983 EK, 1991 EK, 1993
Ag ₂ Nb(S ₂)P ₂ S ₆	<i>Pnma</i>	<i>a</i> = 12.219(1) <i>b</i> = 26.373(2) <i>c</i> = 6.752(1)	400032	[247]	S, 2009 EK, 2009
Ag ₂ NiP ₂ S ₆	-	-	-	[248]	S, 1983
Ag ₂ ZnP ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 6.295(1) <i>b</i> = 10.866(2) <i>c</i> = 26.528(6) β = 98.23(1)	72719	[245, 246, 249]	S, 1991 EK, 1991 EK, 1993
Ag ₃ Tl ₅ (P ₂ S ₆) ₂	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 25.829(3) <i>b</i> = 7.475(1) <i>c</i> = 13.003(1) β = 109.80(1)	-	Diese Arbeit	S, 2007 Ek, 2007
α -Ag ₄ P ₂ S ₆	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.552(4) <i>b</i> = 11.797(6) <i>c</i> = 19.616(8) β = 93.58(2)	24782	[27, 250-254]	S, 1894 EK, 1982

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
$\beta\text{-Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$	$P2_12_12_1$	$a = 6.303(4)$ $b = 11.073(6)$ $c = 13.901(7)$	35628	[253]	EK, 1983
$\text{Al}_2\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[27]	S, 1894 (= $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$?)
$\text{Au}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot (\text{PR}_3)$ ($R = \text{Phenyl}$)	$P2_1/c$	$a = 24.020(5)$ $b = 17.416(4)$ $c = 17.312(4)$ $\beta = 91.37(3)$	CSD 118791	[255]	S, 2000 EK, 2000
$\text{Ba}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	$a = 6.737(2)$ $b = 7.580(2)$ $c = 11.915(1)$ $\beta = 123.25(3)$	412764	[256, 257]	S, 1987 EK, 2003
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	$a = 6.523(2)$ $b = 7.281(2)$ $c = 11.101(4)$ $\beta = 124.00(4)$	405192	[256, 258, 259]	S, 1973 EK, 1996
$(\text{Cd}, \text{Fe})_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C2/m$	$a = 6.080(2)$ $b = 10.478(4)$ $c = 6.801(3)$ $\beta = 107.26(4)$	63274	[228, 229, 260, 261]	S, 1988 EK, 1988
$\text{CdIn}_{0.66}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[262]	S, 2002 Interkalat
$\text{Cd}_{1.16}\text{Ga}_{0.56}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[262]	S, 2002 Interkalat
$\text{Cd}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[263]	S, 1986 Interkalat
$\text{Cd}_{1.66}\text{Al}_{0.3}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[262]	S, 2002 Interkalat
$\alpha\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C2/m$	$a = 6.218(1)$ $b = 10.763(2)$ $c = 6.867(1)$ $\beta = 107.58(1)$	61393 79556	[30, 32-45, 47, 52, 138, 239, 240, 245, 250, 258, 261-316]	S, 1899 EK, 1985 EK, 1994
$\beta\text{-Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$R3$	$a = 6.224(3)$ $c = 19.49(1)$	80875	[299]	EK, 1995
$\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C2/m$	$a = 5.901(1)$ $b = 10.222(2)$ $c = 6.658(2)$ $\beta = 107.17(2)$	61394	[29, 258, 271, 276, 279, 279, 284, 286, 317-324]	S, 1965 EK, 1985
$\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$	-	$a = 8.692(5)$ $b = 7.562(4)$ $c = 8.344(6)$ $\beta = 91.97(7)$	-	[264, 325]	S, 1899 PD, 1999
$\text{CsCd}_{1.5}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[32, 307]	S, 1983 Interkalat
$\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	$a = 9.538(3)$ $b = 12.793(4)$ $c = 10.429(2)$ $\beta = 103.76(2)$	85627	[106]	S, 1998 EK, 1998
$\text{Cs}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	$a = 5.957(4)$ $b = 12.696(7)$ $c = 9.419(4)$ $\beta = 125.54(5)$	93485	[326]	S, 2001 EK, 2001

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
$\text{Cs}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	$a = 7.429(2)$ $b = 9.298(2)$ $c = 9.368(2)$ $\alpha = 95.65(2)$ $\beta = 112.87(2)$ $\gamma = 112.77(2)$	417328	[327, 328]	S, 1985 EK, 2007
$\text{Cs}_4\text{Th}_2(\text{P}_2\text{S}_6)_3$	$P\bar{1}$	$a = 12.303(4)$ $b = 12.471(4)$ $c = 12.541(4)$ $\alpha = 114.61(1)$ $\beta = 102.55(1)$ $\gamma = 99.89(1)$	152375	[329]	S, 2005
$\text{Cu}_{0.52}\text{Cd}_{1.74}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[239, 240, 286]	S, 1986
$\text{Cu}_{0.68}\text{Ni}_{1.66}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[63]	S, 1998
$\text{Cu}_{0.52}\text{Mn}_{1.74}\text{P}_2\text{S}_6$	$C2/m$	$a = 6.090(4)$ $b = 10.540(1)$ $c = 6.815(4)$ $\beta = 107.11(3)$	36385	[131, 220, 239, 240, 243, 286]	S, 1983 EK, 1984
$\alpha\text{-CuCrP}_2\text{S}_6$	$C2/c$	$a = 5.916(1)$ $b = 10.246(2)$ $c = 13.415(5)$ $\beta = 107.09(3)$	32638	[124-127, 220, 228, 276, 330-333]	S, 1980 PD, 1982
$\beta\text{-CuCrP}_2\text{S}_6$	Pc	$a = 5.935(6)$ $b = 10.282(2)$ $c = 13.37(1)$ $\beta = 106.78(7)$	74024	[330]	PD, 1993
CuInP_2S_6	Cc	$a = 6.096(1)$ $b = 10.565(1)$ $c = 13.623(1)$ $\beta = 107.10(1)$	79219	[128, 129, 331, 332, 334-342]	S, 1994 EK, 1995
CuScP_2S_6	$C2/c$	$a = 6.139(1)$ $b = 10.658(2)$ $c = 13.256(3)$ $\beta = 98.54(3)$	-	Diese Arbeit	S, 2006 EK, 2006
CuVP_2S_6	$C2$	$a = 5.946(1)$ $b = 10.299(1)$ $c = 6.687(1)$ $\beta = 107.25(1)$	63697	[130, 343]	S, 1990 EK, 1990
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[27]	S, 1894 (= $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{S}_6$?)
$\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	$a = 7.209(2)$ $b = 9.069(2)$ $c = 10.863(3)$ $\beta = 130.76(2)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
$\text{Cu}_4\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[264]	S, 1899
$\text{Cu}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot (\text{PR}_3)$ (R = Phenyl)	$C2/c$	$a = 24.555(5)$ $b = 24.285(5)$ $c = 23.838(5)$ $\beta = 92.38(3)$	CSD 118789	[255]	S, 2000 EK, 2000

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
$\text{Cu}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot (\text{CuCl})_2(\text{PR}_3)$ (R = Phenyl)	$P\bar{1}$	$a = 13.584(3)$ $b = 15.537(3)$ $c = 15.952(3)$ $\alpha = 110.71(3)$ $\beta = 93.49(3)$ $\gamma = 115.50(3)$	CSD 118790	[255]	S, 2000 EK, 2000
$\text{Eu}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	$a = 9.396(2)$ $b = 7.531(2)$ $c = 11.338(2)$ $\beta = 124.06(2)$	412763	[257, 344]	S, 1987 EK, 2003
$(\text{Fe, Ni})_2\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[63, 345]	S, 1992
$(\text{Fe, Zn})_2\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[346-348]	S, 1975
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$C2/m$	$a = 5.947(1)$ $b = 10.300(1)$ $c = 6.722(1)$ $\beta = 107.16(1)$	27307 16252 61392	[27, 29, 46, 48, 138, 229, 241, 258, 261, 263-266, 268-271, 276, 279, 284, 286, 317, 319, 320, 322-324, 346-406]	S, 1894 EK, 1970 EK, 1973 EK, 1985
$\text{Ga}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$	-	$a = 11.842$ $b = 7.786$ $c = 8.289$ $\beta = 133.41$	-	[407]	S, 1986 PD, 1986
HfP_2S_6	$Fdd2$	$a = 11.007(3)$ $b = 7.476(2)$ $c = 22.008(4)$	47228	[408]	S, 1985 EK, 1985
$\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$P\bar{1}$	$a = 6.252(3)$ $b = 6.262(4)$ $c = 7.126(6)$ $\alpha = 96.21(6)$ $\beta = 105.69(6)$ $\gamma = 119.15(4)$	2564	[27, 258, 265, 276, 409-411]	S, 1894 EK, 1978
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$	$P2_1/c$	$a = 6.842(2)$ $b = 10.528(2)$ $c = 18.266(5)$ $\beta = 107.67(2)$	1700	[250, 276, 320, 412-414]	S, 1976 EK, 1978
KBiP_2S_6	$P2_1$	$a = 6.620(1)$ $b = 7.406(1)$ $c = 9.900(1)$ $\beta = 92.11(1)$	409686	[117]	S, 2003 EK, 2003
$\text{KCd}_{1.5}\text{P}_2\text{S}_6$	-	-	-	[32, 262, 307, 311-313]	S, 1983 Interkalat
KLaP_2S_6	$P2_1/c$	$a = 11.963(1)$ $b = 7.53(1)$ $c = 11.39(1)$ $\beta = 109.88(4)$	279616	[120]	S, 2001 EK, 2001
KSbP_2S_6	$P2_1$	$a = 6.605(1)$ $b = 7.651(2)$ $c = 9.754(2)$ $\beta = 92.11(3)$	409751	[117]	S, 2003 EK, 2003
$\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$	$P2_1/c$	$a = 6.062(4)$ $b = 12.172(1)$ $c = 7.379(1)$ $\beta = 101.11(1)$	300226	[415, 416]	S, 1992 EK, 1992
$\text{K}_2\text{MgP}_2\text{S}_6$	-	-	-	[242]	S, 2004

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
K ₂ MnP ₂ S ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.197(1) <i>b</i> = 12.133(2) <i>c</i> = 8.668(1) <i>β</i> = 122.94(2)	74846 658727	[262, 263, 417, 418]	S, 1986 EK, 1994
K ₂ PdP ₂ S ₆	<i>Pnma</i>	<i>a</i> = 15.612(2) <i>b</i> = 7.072(1) <i>c</i> = 10.080(1)	-	[419]	S, 1997 EK, 1997
K _{2x} Zn _{2-x} P ₂ S ₆	-	-	-	[420]	S, 1987 Interkalat <i>x</i> = 0 - 0.3
K ₄ P ₂ S ₆ •4H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 8.037(1) <i>b</i> = 11.292(1) <i>c</i> = 11.606(1) <i>β</i> = 129.60(1)	417326	[328, 421]	S, 1981 EK, 2007
K ₄ La ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 9.066(6) <i>b</i> = 6.793(3) <i>c</i> = 20.948(7) <i>β</i> = 107.87(3)	279617	[120]	S, 2001 EK, 2001
K ₄ Nd ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 9.048(1) <i>b</i> = 6.774(1) <i>c</i> = 20.777(2) <i>β</i> = 108.30(5)	95849	[121]	S, 2002 EK, 2002
K ₄ Sm ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>C</i> 2	<i>a</i> = 22.746(5) <i>b</i> = 6.763(1) <i>c</i> = 8.900(1) <i>β</i> = 99.68(3)	93760	[122]	S, 2008 EK, 2008
Li _x Cd ₂ P ₂ S ₆				[52, 312, 315]	S, 1998 Interkalat
Li _x Fe ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[46, 270, 323, 351, 359, 368, 375, 382, 405, 406]	S, 1978 Interkalat <i>x</i> = 0 - 4
Li _x Mg ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[64]	S, 2002 Interkalat
Li _{2.66} Mg _{0.66} P ₂ S ₆	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	<i>a</i> = 6.083(1) <i>c</i> = 6.586(1)	95607	[64]	PD, 2002
Li _{3.33} Mg _{0.33} P ₂ S ₆	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>m</i> 1	<i>a</i> = 6.075(1) <i>c</i> = 6.595(1)	95606	[64]	PD, 2002
Li _x Mn ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[263, 422, 423]	S, 1986 Interkalat <i>x</i> = 0 - 1
Li _x Ni ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[46, 49, 51, 53, 359, 424-432]	S, 1978 Interkalat <i>x</i> = 0 - 3
Li ₂ Ni ₂ P ₂ S ₆	<i>C</i> 2	<i>a</i> = 5.926(8) <i>b</i> = 10.917(5) <i>c</i> = 6.718(9) <i>β</i> = 104.40	66734	[426]	PD, 1986
Li ₄ P ₂ S ₆	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m c m</i>	<i>a</i> = 6.070(4) <i>c</i> = 6.577(4)0	33506 35055	[210, 212, 335, 433-439]	S, 1982 EK, 1982

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
[Mg(H ₂ O) ₆](NH ₄) ₂ P ₂ S ₆ •2H ₂ O	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 10.961(2) <i>b</i> = 6.866(1) <i>c</i> = 12.981(2) <i>β</i> = 111.19(1)	409875	[440]	S, 2006 EK, 2006
Mg ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 6.085(1) <i>b</i> = 10.560(2) <i>c</i> = 6.835(1) <i>β</i> = 106.97(3)	413164	[31, 64, 242, 256, 258, 284, 317, 395, 441]	S, 1968 EK, 2004
(Mn, Zn) ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[241, 442-446]	S, 1996
Mn _{1.16} Ga _{0.56} P ₂ S ₆	-	-	-	[311]	S, 1999
Mn _{1.40} In _{0.40} P ₂ S ₆	-	-	-	[311]	S, 1999
Mn _{1.56} Al _{0.42} P ₂ S ₆	-	-	-	[262]	S, 2002 Interkalat
Mn ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 6.077(1) <i>b</i> = 10.524(3) <i>c</i> = 6.796(1) <i>β</i> = 107.35(2)	61391	[31, 35, 42-44, 47, 138, 239-241, 258, 262, 263, 265, 266, 268-272, 276, 279, 282, 284, 286, 289, 297, 302, 304, 310, 311, 316, 317, 319, 322, 323, 349, 352, 355, 357, 358, 361, 365, 367, 370, 374, 376-378, 384-386, 391, 394, 395, 399, 422, 441-443, 445, 447-490] [388]	S, 1968 EK, 1985
(NH ₄) ₄ P ₂ S ₆ •2H ₂ O	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.931(1) <i>b</i> = 12.730(2) <i>c</i> = 17.446(2) <i>β</i> = 96.87(1)	417640	[256, 421, 491, 492]	S, 1981 EK, 2007
Na _{0.16} Bi _{1.28} P ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.554(4) <i>b</i> = 7.297(2) <i>c</i> = 11.243(1) <i>β</i> = 123.59(2)	81774	[493]	S, 1996 EK, 1996
NaCd _{1.5} P ₂ S ₆	-	-	-	[32, 307, 309]	S, 1983 Interkalat
α-NaCrP ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 7.028(1) <i>b</i> = 5.880(1) <i>c</i> = 22.142(1) <i>β</i> = 106.38(1)	-	[494]	S, 2002 EK, 2002
β-NaCrP ₂ S ₆	<i>Fdd2</i>	<i>a</i> = 10.974(1) <i>b</i> = 7.983(1) <i>c</i> = 20.859(1)	-	[494]	EK, 2002
NaErP ₂ S ₆	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 6.857(1) <i>b</i> = 7.079(1) <i>c</i> = 9.110(1) <i>α</i> = 87.42(1) <i>β</i> = 87.64(1) <i>γ</i> = 88.16(1)	415672	[495]	S, 2006 EK, 2006
α-NaSbP ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 11.231(2) <i>b</i> = 7.281(1) <i>c</i> = 11.640(2) <i>β</i> = 108.99(3)	155269	[114]	S, 2006 EK, 2006
β-NaSbP ₂ S ₆	<i>P2₁</i>	<i>a</i> = 6.617(1) <i>b</i> = 7.399(1) <i>c</i> = 9.895(2) <i>β</i> = 92.12(3)	155270	[114]	EK, 2006

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
NaSmP ₂ S ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 11.579(3) <i>b</i> = 7.300(1) <i>c</i> = 11.072(1) <i>β</i> = 111.30(2)	93759	[111]	S, 2001 EK, 2001
NaV _{0.84} P ₂ S ₆ (= NaV ^{III} _{0.49} V ^{IV} _{0.35} P ₂ S ₆)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.968(1) <i>b</i> = 5.906(1) <i>c</i> = 22.212(1) <i>β</i> = 105.30(1)	-	[496]	S, 2003 PD, 2003
NaYbP ₂ S ₆	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 6.824(1) <i>b</i> = 7.037(1) <i>c</i> = 9.107(2) <i>α</i> = 87.17(2) <i>β</i> = 87.62(2) <i>γ</i> = 88.30(2)	93758	[111]	S, 2001 EK, 2001
Na ₂ CdP ₂ S ₆	-	-	-	[32, 263]	S, 1983 Interkalat
Na _{2x} Ni _{2-x} P ₂ S ₆	-	-	-	[497]	S, 1988 Interkalat <i>x</i> = 0 - 0.4
Na ₄ P ₂ S ₆ •6H ₂ O	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 25.476(1) <i>b</i> = 7.104(1) <i>c</i> = 20.328(1) <i>β</i> = 113.48	51082	[304, 320, 327, 328, 421, 440, 486, 498-501]	S, 1968 EK, 1998
(Ni, Zn) ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[347]	S, 1987 Mischkristallreihe
Ni ₂ P ₂ S ₆	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>a</i> = 5.812(2) <i>b</i> = 10.070(3) <i>c</i> = 6.632(1) <i>β</i> = 106.98(3)	61395	[29, 30, 46, 49-51, 62, 63, 212, 258, 263, 264, 268-271, 276, 279, 284, 286, 317, 319-323, 345, 347, 349, 351, 352, 354-357, 363, 365, 367, 370, 371, 374, 377, 378, 384-386, 388, 392, 394, 395, 402, 404, 420, 424, 425, 427-430, 432, 434, 436, 489, 497, 502-518]	S, 1899 EK, 1985
Pb ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[27, 258, 259, 264, 276, 507, 519-544]	S, 1894
α-Pb ₂ P ₂ S ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.612(3) <i>b</i> = 7.466(3) <i>c</i> = 11.349(4) <i>β</i> = 124.09(5)	-	[259]	EK, 1996
β-Pb ₂ P ₂ S ₆	<i>P</i> <i>c</i>	<i>a</i> = 6.612(3) <i>b</i> = 7.466(3) <i>c</i> = 11.349(5) <i>β</i> = 124.12(6)	40756 655561	[522]	EK, 1983
(Pb, Sn) ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[520, 521, 523, 525-541, 543-545]	S, 1978 Mischkristallreihe
Pd ₂ P ₂ S ₆	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>a</i> = 5.97 <i>b</i> = 10.32 <i>c</i> = 6.73 <i>β</i> = 107.1	-	[258, 284]	S, 1973 PD, 1978
RbCd _{1.5} P ₂ S ₆	-	-	-	[32]	S, 1983 Interkalat

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Rb ₂ MnP ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.157(1) <i>b</i> = 12.308(3) <i>c</i> = 9.085(2) <i>β</i> = 124.45(3)	280907	[546]	S, 2002 EK, 2002
Rb ₂ NiP ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 5.960(2) <i>b</i> = 12.323(4) <i>c</i> = 8.982(4) <i>β</i> = 124.14(3)	-	[326]	S, 2001 PD, 2001
Rb ₄ P ₂ S ₆ •6H ₂ O	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 9.094(2) <i>b</i> = 12.766(2) <i>c</i> = 9.149(2) <i>β</i> = 114.34(2)	417327	[328]	S, 2007 EK, 2007
SnP ₂ S ₆	<i>R3</i>	<i>a</i> = 5.999(2) <i>c</i> = 19.424(4)	79818	[27, 547]	S, 1894 EK, 1995
Sn ₂ P ₂ S ₆	-	-	-	[27, 65-70, 257, 258, 265, 266, 276, 335, 339, 342, 437, 507, 519, 520, 523-541, 543-545, 548-660]	S, 1894
α-Sn ₂ P ₂ S ₆	<i>Pc</i>	<i>a</i> = 6.513(5) <i>b</i> = 7.488(5) <i>c</i> = 11.310(5) <i>β</i> = 124.00(5)	25357	[549]	EK, 1974
β-Sn ₂ P ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.550(3) <i>b</i> = 7.493(1) <i>c</i> = 11.316(2) <i>β</i> = 124.19(3)	39232 72835 657344	[586, 661]	EK, 1990 EK, 1992
γ-Sn ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 5.99 <i>b</i> = 10.36 <i>c</i> = 6.80 <i>β</i> = 107.1	-	[409]	PD, 1978
[(RSn) ₂ (μ-S) ₂] ₃ Sn ₂ S ₆ •0.93CH ₂ Cl ₂ <i>R</i> = Hexaoxycyclohexan	-	-	-	[662]	S, 2009
Sr ₂ P ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.643(2) <i>b</i> = 7.557(3) <i>c</i> = 11.397(3) <i>β</i> = 124.07(2)	405191	[256, 259, 491]	S, 1987 EK, 1996
Sr ₂ P ₂ S ₆ •10H ₂ O	<i>P1̄</i>	<i>a</i> = 8.353(1) <i>b</i> = 9.130(1) <i>c</i> = 12.788(1) <i>α</i> = 92.29(1) <i>β</i> = 101.47(1) <i>γ</i> = 92.59(1)	409904	[491]	S, 2006 EK, 2006
ThP ₂ S ₆	<i>P42/m</i>	<i>a</i> = 6.880(1) <i>c</i> = 9.903(2)	35299	[663]	S, 1982 EK, 1982
TiP ₂ S ₆	<i>Fdd2</i>	<i>a</i> = 10.842(4) <i>b</i> = 7.440(5) <i>c</i> = 21.536(6)	16403	[276, 664]	S, 1980 EK, 1980
TlBiP ₂ S ₆	<i>P2₁</i>	<i>a</i> = 6.637(2) <i>b</i> = 7.423(1) <i>c</i> = 9.871(3) <i>β</i> = 91.28(2)	249461	Diese Arbeit und [115]	S, 2007 EK, 2007

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
TlCeP ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 12.068(2) <i>b</i> = 7.483(1) <i>c</i> = 11.418(2) β = 109.35(1)	249461	Diese Arbeit und [115]	S, 2007 EK, 2007
TlInP ₂ S ₆	<i>P2₁</i>	<i>a</i> = 6.630(1) <i>b</i> = 7.626(2) <i>c</i> = 9.715(2) β = 91.43(1)	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlLaP ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 12.017(2) <i>b</i> = 7.480(2) <i>c</i> = 11.424(3) β = 109.61(2)	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlSbP ₂ S ₆	<i>P2₁</i>	<i>a</i> = 6.650(1) <i>b</i> = 7.644(1) <i>c</i> = 9.749(2) β = 91.52(2)	-	Diese Arbeit	S, 2008 EK, 2008
Tl ₄ P ₂ S ₆	<i>Pbca</i>	<i>a</i> = 16.366(6) <i>b</i> = 13.321(7) <i>c</i> = 11.410(5)	39803	[665]	S, 1994 EK, 1994
Tl ₄ Bi ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 22.964(7) <i>b</i> = 6.694(2) <i>c</i> = 18.472(6) β = 121.20(1)	171208	[104, 115]	S, 2005 EK, 2005
Tl ₄ Ce ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 9.270(2) <i>b</i> = 6.675(1) <i>c</i> = 20.486(3) β = 108.41(1)	171219	[104]	S, 2005 EK, 2005
Tl ₄ La ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 20.716(4) <i>b</i> = 6.703(1) <i>c</i> = 9.342(2) β = 108.27(1)	-	Diese Arbeit	S, 2008 EK, 2008
Tl ₄ Sm ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 22.846(5) <i>b</i> = 6.712(1) <i>c</i> = 18.692(4) β = 122.00(1)	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
Tl ₄ Y ₂ (PS ₄) ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 22.785(3) <i>b</i> = 6.656(1) <i>c</i> = 18.598(2) β = 121.57(1)	-	Diese Arbeit	S, 2008 EK, 2008
UP ₂ S ₆	<i>P42/m</i>	<i>a</i> = 6.797(7) <i>c</i> = 9.74(1)	47390	[666]	S, 1993 EK, 1993
V _{1.56} P ₂ S ₆ (= V ^{II} _{0.47} V ^{III} _{1.09} □ _{0.44} P ₂ S ₆)	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 5.867(1) <i>b</i> = 10.160(2) <i>c</i> = 6.657(1) β = 107.08(2)	61419	[258, 265, 271, 284, 286, 319, 384, 667, 668]	S, 1970 EK, 1985
Zn ₂ P ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 5.972(1) <i>b</i> = 10.342(1) <i>c</i> = 6.757(1) β = 107.14(1)	201933 79557	[31, 35, 138, 245, 258, 263-265, 268, 270, 271, 282, 284, 298, 302, 319, 346, 347, 352, 356, 361, 374, 377, 384, 395, 420, 442, 443, 669-672]	S, 1899 EK, 1986 EK, 1994
Zn ₂ P ₂ S ₆ •2ZnP ₂ S ₆	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 18.178(1) <i>b</i> = 10.680(5) <i>c</i> = 6.552(3) β = 95.27(5)	1434	[673]	S, 1978 EK, 1978

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
α -ZrP ₂ S ₆	$P42/m$	$a = 6.682(2)$ $c = 9.489(2)$	35298	[663, 674]	S, 1982 EK, 1982
β -ZrP ₂ S ₆	$P\bar{4}$	$a = 6.676(1)$ $c = 9.491(1)$	50700	[674]	EK, 1999

Tab. 28: Übersicht bekannter Selenohypodiphosphate und zugehörige Literatur

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
AgAlP ₂ Se ₆	<i>C2/m</i>	$a = 6.384(5)$ $b = 10.989(3)$ $c = 7.028(4)$ $\beta = 107.2(5)$	-	[675, 676]	S, 1992 PD, 1992
AgAlP ₂ Se ₆	<i>C2/c</i>	$a = 6.353(1)$ $b = 11.007(1)$ $c = 13.588(1)$ $\beta = 98.46(1)$	-	[675, 676]	S, 2004 EK, 2004
AgBiP ₂ Se ₆	<i>R</i> $\bar{3}$	$a = 6.690(1)$ $c = 39.813(4)$	170640	Diese Arbeit und [136, 143, 677]	S, 2003 EK, 2003 EK, 2005 EK, 2007
AgCeP ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i> ($\alpha 0\gamma$)	$a = 9.971(5)$ $b = 7.482(3)$ $c = 11.757(4)$ $\beta = 145.63(1)$	280812	[112]	S, 2002 EK, 2002
AgCrP ₂ Se ₆	<i>C2/m</i>	$a = 6.305(8)$ $b = 10.724(2)$ $c = 6.991(1)$ $\beta = 107.7(1)$	-	[675, 676]	S, 1992 PD, 1992
AgErP ₂ Se ₆	<i>P</i> $\bar{3} 1 c$	$a = 6.613(1)$ $c = 13.474(3)$	420303	Diese Arbeit und [678]	S, 2007 EK, 2007
α -AgGaP ₂ Se ₆	<i>Pbca</i>	$a = 12.169(5)$ $b = 22.484(6)$ $c = 7.473(2)$	71970	[675]	S, 1992 PD, 1992
β -AgGaP ₂ Se ₆	<i>P</i> $\bar{3} 1 c$	$a = 6.375(6)$ $c = 13.32(1)$	71971	[675]	S, 1992 PD, 1992
AgInP ₂ Se ₆	<i>P</i> $\bar{3} 1 c$	$a = 6.483(1)$ $c = 13.330(4)$	71968	[675, 676]	S, 1992 PD, 1992
AgSbP ₂ Se ₆	<i>R</i> $\bar{3}$	$a = 6.601(1)$ $c = 39.742(3)$	-	Diese Arbeit und [143]	S, 2003 PD, 2006
AgScP ₂ Se ₆	<i>P</i> $\bar{3} 1 c$	$a = 6.463(1)$ $c = 13.349(1)$	420302	Diese Arbeit und [678]	S, 2006 EK, 2006
AgTmP ₂ Se ₆	<i>P</i> $\bar{3} 1 c$	$a = 6.567(1)$ $c = 13.422(2)$	420304	Diese Arbeit und [678]	S, 2006 EK, 2006
AgVP ₂ Se ₆	<i>C2</i>	$a = 6.340(1)$ $b = 11.020(1)$ $c = 6.982(1)$ $\beta = 106.62(2)$	68143	[679]	S, 1988 EK, 1988
Ag ₂ Cs ₂ P ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	$a = 6.807(3)$ $b = 12.517(3)$ $c = 10.315(3)$ $\beta = 125.29(3)$	-	[108]	S, 1995 EK, 1995
Ag ₂ K ₂ P ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	$a = 8.528(6)$ $b = 11.251(6)$ $c = 20.975(4)$ $\beta = 93.24(3)$	-	[108]	S, 1995 EK, 1995
Ag ₂ Tl ₂ P ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	$a = 10.346(2)$ $b = 12.650(2)$ $c = 9.617(2)$ $\beta = 96.39(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
α -Ag ₄ P ₂ Se ₆	$P2_12_12_1$	$a = 6.585(4)$ $b = 11.598(6)$ $c = 14.169(7)$	1727	[250, 680-683]	S, 1977 EK, 1978
β -Ag ₄ P ₂ Se ₆	Pc	$a = 6.780(1)$ $b = 11.953(1)$ $c = 20.699(2)$ $\beta = 90.28(1)$	-	[230]	EK, 2004
Ag ₄ P ₂ Se ₆ •(AgBr) ₂	$P2_1/c$	$a = 7.702(2)$ $b = 7.701(2)$ $c = 12.945(3)$ $\beta = 93.39(3)$	-	[684]	S, 2007 EK, 2007
Ag ₄ Rb ₄ Sn ₂ (P ₂ Se ₆) ₃	$P2_1/c$	$a = 11.189(2)$ $b = 7.688(2)$ $c = 23.788(3)$ $\beta = 113.66(1)$	-	[685]	S, 1998 EK, 1998
AuK ₂ P ₂ Se ₆ (= Au ^I _{0.5} K ₂ Au ^{III} _{0.5} P ₂ Se ₆)	-	-	-	[686]	S, 1996
Au ₂ K ₂ P ₂ Se ₆	$C2/m$	$a = 12.289(2)$ $b = 7.210(1)$ $c = 8.107(1)$ $\beta = 115.13(1)$	-	[107]	S, 1997 EK, 1997
AuRb ₂ P ₂ Se ₆ (= Au ^I _{0.5} Rb ₂ Au ^{III} _{0.5} P ₂ Se ₆)	$P2_1/c$	$a = 11.961(2)$ $b = 10.062(2)$ $c = 32.137(3)$ $\beta = 91.37(1)$	-	[686]	S, 1996 PD, 1996
Au ₂ Rb ₂ P ₂ Se ₆	-	-	-	[107]	S, 1997
Au ₂ Tl ₂ P ₂ Se ₆	$C2/m$	$a = 12.164(2)$ $b = 7.123(1)$ $c = 8.270(2)$ $\beta = 120.18(1)$	171216	[104]	S, 2005 EK, 2005
Ba ₂ P ₂ Se ₆	$P2_1/c$	$a = 7.046(1)$ $b = 7.862(2)$ $c = 12.440(2)$ $\beta = 123.66(3)$	412768	[257, 687]	S, 1987 EK, 2003
α -Bi ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	$P2_1/c$	$a = 9.592(1)$ $b = 7.475(1)$ $c = 22.703(3)$ $\beta = 113.25(1)$	78747	[688, 689]	S, 1995 EK, 1995
β -Bi ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	$P\bar{1}$	$a = 12.230(1)$ $b = 6.764(1)$ $c = 17.866(1)$ $\alpha = 90.49(1)$ $\beta = 94.13(1)$ $\gamma = 91.16(1)$	280260	[689]	EK, 1999
CaMgP ₂ Se ₆	$R3$	$a = 6.39$ $c = 20.12$	-	[258, 683]	S, 1973 PD, 1978
Ca ₂ P ₂ Se ₆	$P2_1/c$	$a = 6.859(1)$ $b = 7.519(2)$ $c = 11.652(2)$ $\beta = 124.02(3)$	412765	[257, 683, 687]	S, 1987 EK, 2003
Cd ₂ P ₂ Se ₆	$R\bar{3}$	$a = 6.512(1)$ $c = 20.065(4)$	-	[258, 265, 267, 271, 276, 281, 282, 294, 682, 683]	S, 1970 PD, 1980

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Ce ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.806(1) <i>b</i> = 22.969(2) <i>c</i> = 11.723(1) β = 124.10(3)	280811	[112]	S, 2002 EK, 2002
Cr ₂ P ₂ Se ₆	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>a</i> = 6.148(1) <i>b</i> = 10.590(2) <i>c</i> = 6.689(2) β = 107.71(2)	-	[271]	S, 1980 PD, 1980 (= Cr ₄ (P ₂ Se ₆) ₃ ?)
Cs ₂ Cu ₂ P ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 9.958(3) <i>b</i> = 13.067(3) <i>c</i> = 10.730(2) β = 102.46(2)	-	[108]	S, 1995 EK, 1995
Cs ₂ CdP ₂ Se ₆	-	-	-	[690]	S, 1998
Cs ₂ FeP ₂ Se ₆	-	-	-	[108]	S, 1995
Cs ₂ MnP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.476(1) <i>b</i> = 13.006(2) <i>c</i> = 9.998(1) β = 127.21(1)	-	[108]	S, 1995 EK, 1995
Cs ₂ PdP ₂ Se ₆	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>a</i> = 12.975(1) <i>b</i> = 8.328(1) <i>c</i> = 13.057(1) β = 102.94(1)	-	[419, 690]	S, 1997 EK, 1997
Cs ₄ (P ₂ Se ₆) ₂ (P ₂)	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 10.836(1) <i>b</i> = 10.544(1) <i>c</i> = 15.100(1) β = 126.53(8)	CSD 650232	[691]	S, 2007 EK, 2007
Cs ₄ Gd ₂ (PSe ₄) ₂ P ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 10.137(2) <i>b</i> = 7.212(1) <i>c</i> = 21.352(2) β = 109.80(1)	44884	[123]	S, 1998 EK, 1998
Cs ₅ Bi(P ₂ Se ₆) ₂	<i>Pmc</i> 2 ₁	<i>a</i> = 7.536(1) <i>b</i> = 13.778(1) <i>c</i> = 28.081(1)	-	[692]	S, 2009 EK, 2009
Cs ₅ In(P ₂ Se ₆) ₂	<i>P</i> 42/ <i>m</i>	<i>a</i> = 13.886(1) <i>c</i> = 7.597(2)	50504	[693]	S, 1998 EK, 1998
Cs ₅ P(P ₂ Se ₆) ₂	<i>P</i> $\bar{4}$	<i>a</i> = 13.968(1) <i>c</i> = 7.546(1)	CSD 650231	[691]	S, 2007 EK, 2007
Cs ₈ Bi ₄ (P ₂ Se ₆) ₅	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 15.752(4) <i>b</i> = 11.523(2) <i>c</i> = 22.759(2) β = 128.37(2)	-	[694]	S, 1994 EK, 1994
Cs ₈ Sb ₄ (P ₂ Se ₆) ₅	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 15.489(3) <i>b</i> = 11.505(2) <i>c</i> = 22.408(3) β = 127.88(2)	-	[694]	S, 1994 EK, 1994
Cs ₈ Th ₄ (Se ₂) ₂ (P ₂ Se ₆) ₅	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 10.238(1) <i>b</i> = 32.182(2) <i>c</i> = 10.749(1) β = 95.83(1)	280220	[695]	S, 2000 EK, 2000
CuAlP ₂ Se ₆	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>a</i> = 6.280(1) <i>c</i> = 19.971(1)	67892	[676]	S, 1993 PD, 1993

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
$\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$	$P2_1/c$	$a = 12.041(1)$ $b = 7.642(1)$ $c = 11.700(1)$ $\beta = 111.27(1)$	280810	[112]	S, 2002 EK, 2002
$\alpha\text{-CuBiP}_2\text{Se}_6$	$P\bar{3}1c$	$a = 6.555(1)$ $c = 13.271(4)$	170643	Diese Arbeit und [136, 143, 677]	S, 2003 EK, 2005 EK, 2007
$\beta\text{-CuBiP}_2\text{Se}_6$	$R\bar{3}$	$a = 6.553(2)$ $c = 39.76(1)$	170641	[136]	
$\text{CuCrP}_2\text{Se}_6$	$C2$	$a = 6.221(1)$ $b = 10.770(1)$ $c = 6.935(3)$ $\beta = 107.09(2)$	88073	[675, 676, 696]	S, 1992 PD, 1992
$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	$P\bar{3}1c$	$a = 6.402(1)$ $c = 13.358(1)$	71969 88074	[337, 339, 342, 675, 676, 696, 697]	S, 1992 PD, 1992 PD, 1999
$\text{CuSbP}_2\text{Se}_6$	$C2/m$	$a = 6.16(2)$ $b = 10.71(4)$ $c = 6.89(2)$ $\beta = 106.48(6)$	-	[143]	S, 2003 PD, 2003
$\text{CuScP}_2\text{Se}_6$	$P\bar{3}1c$	$a = 6.372(1)$ $c = 13.327(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2006 EK, 2006
$\text{Cu}_7\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$P2_1/c$	$a = 8.741(2)$ $b = 10.774(2)$ $c = 20.033(3)$ $\beta = 92.96(2)$	78949	[698]	S, 1996 EK, 1996
$\text{Cu}_7\text{K}_2\text{P}_4\text{Se}_{10}$	$P2_1/c$	$a = 10.627(2)$ $b = 7.767(1)$ $c = 13.144(1)$ $\beta = 120.67(1)$	85766	[699]	S, 1998 EK, 1998
$\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$P2_1/c$	$a = 7.504(1)$ $b = 9.308(2)$ $c = 11.350(2)$ $\beta = 131.14(1)$	171220	Diese Arbeit und [104]	S, 2005 EK, 2005 EK, 2007
$\text{Cu}_{12}\text{P}_2\text{Se}_6$ [Se ₂ P(OR) ₂] ₈ •2H ₂ O R = Isopropyl	$P\bar{1}$	$a = 14.523(1)$ $b = 14.573(1)$ $c = 14.596(1)$ $\alpha = 84.06(1)$ $\beta = 71.49(1)$ $\gamma = 78.21(1)$	CSD 157621	[700]	S, 2001 EK, 2001
$\text{Cu}_{12}\text{P}_2\text{Se}_6$ [Se ₂ P(OR) ₂] ₈ •4CH ₂ Cl ₂ R = Ethyl	$P\bar{1}$	$a = 13.196(1)$ $b = 14.295(1)$ $c = 15.168(1)$ $\alpha = 63.02(1)$ $\beta = 82.32(1)$ $\gamma = 86.79(1)$	CSD 157620	[700]	S, 2001 EK, 2001
$\text{Eu}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$P2_1/c$	$a = 9.779(2)$ $b = 7.793(2)$ $c = 11.873(1)$ $\beta = 124.57(3)$	412767	[257, 701]	S, 1996 EK, 2003
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$R\bar{3}$	$a = 6.265(6)$ $c = 19.80(2)$	633094 56890 86272 54141	[29, 250, 258, 268-271, 276, 317, 319, 347, 350, 357, 369-371, 373, 374, 376, 378, 702-704]	S, 1965 EK, 1968 EK, 1973 EK, 1981

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Hg ₂ P ₂ Se ₆	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>a</i> = 6.545(3) <i>b</i> = 11.377(3) <i>c</i> = 13.610(5) β = 98.47(5)	2565	[258, 265, 276, 409-411, 683]	S, 1970 EK, 1978
InP ₂ Se ₆ •[(<i>R</i>) ₄ P] <i>R</i> = Phenyl	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>a</i> = 23.127(7) <i>b</i> = 6.564(1) <i>c</i> = 19.083(3) β = 97.42(2)	-	[693]	S, 1998 EK, 1998
In ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>a</i> = 6.362(3) <i>c</i> = 19.929(6)	56891	[250, 276, 413, 683, 705-709]	S, 1974 EK, 1991
α -KBiP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 12.403(5) <i>b</i> = 7.595(2) <i>c</i> = 12.412(3) β = 111.58(3)	75500	[113, 118]	S, 1994 EK, 1994
β -KBiP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁	<i>a</i> = 6.918(1) <i>b</i> = 7.663(1) <i>c</i> = 10.239(2) β = 91.51(1)	90153	[118]	EK, 2000
KCeP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 12.396(2) <i>b</i> = 7.757(1) <i>c</i> = 11.872(2) β = 109.41(2)	-	[701]	S, 1996 PD, 1996
KGdP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>a</i> = 6.759(1) <i>b</i> = 7.473(2) <i>c</i> = 21.596(4)	-	[701]	S, 1996 PD, 1996
KInP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 7.511(1) <i>b</i> = 6.486(1) <i>c</i> = 22.863(2) β = 100.0(2)	-	[494]	S, 2002 EK, 2002
KLAP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 12.425(1) <i>b</i> = 7.805(1) <i>c</i> = 11.928(1) β = 109.61(1)	81300	[109, 701]	S, 1995 EK, 1995
KPrP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 12.392(3) <i>b</i> = 7.735(1) <i>c</i> = 11.860(2) β = 109.28(2)	-	[109, 701, 710]	S, 1995 PD, 1996
KSbP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁	<i>a</i> = 6.893(1) <i>b</i> = 7.857(1) <i>c</i> = 10.166(1) β = 91.49(1)	90152	[113, 118]	S, 1994 EK, 2000
KTbP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>a</i> = 6.741(1) <i>b</i> = 7.450(1) <i>c</i> = 21.578(2)	-	[710]	S, 2000 PD, 2000
KYP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>a</i> = 6.737(1) <i>b</i> = 7.429(1) <i>c</i> = 21.603(2)	81712	[109, 701]	S, 1995 EK, 1996
K ₂ CdP ₂ Se ₆	-	-	-	[690]	S, 1998
K ₂ FeP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.421(2) <i>b</i> = 12.720(5) <i>c</i> = 8.771(3) β = 123.02(3)	-	[108]	S, 1995 EK, 1995

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
K ₂ HgP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 13.031(2) <i>b</i> = 7.308(2) <i>c</i> = 14.167(2) <i>β</i> = 110.63(1)	50960	[690]	S, 1998 EK, 1998
K ₂ MgP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.546(1) <i>b</i> = 12.724(3) <i>c</i> = 8.842(2) <i>β</i> = 123.14(3)	413168	[242]	S, 2004 EK, 2004
K ₂ MnP ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 6.535(1) <i>b</i> = 12.696(3) <i>c</i> = 8.862(2) <i>β</i> = 123.34(2)	-	[108]	S, 1995 EK, 1995
K ₂ ZnP ₂ Se ₆	-	-	-	[690]	S, 1998
K ₃ Ru(P ₃ Se ₄)P ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	<i>a</i> = 11.210(1) <i>b</i> = 7.287(1) <i>c</i> = 12.347(1) <i>β</i> = 93.96(1)	406200	[711, 712]	S, 1997 EK, 1997
K ₃ P ₄ Se ₉	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 9.746(2) <i>b</i> = 8.332(1) <i>c</i> = 24.945(4) <i>β</i> = 112.46(1)	-	[713]	S, 1998 EK, 1998
K ₄ P ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 13.664(1) <i>b</i> = 12.399(1) <i>c</i> = 8.763(1) <i>β</i> = 91.27(1)	409814	[714]	S, 2005 EK, 2005
K ₄ In ₂ (PSe ₅) ₂ P ₂ Se ₆	<i>Cc</i>	<i>a</i> = 11.156(1) <i>b</i> = 22.877(1) <i>c</i> = 12.653(1) <i>β</i> = 109.04(1)	50933	[715]	S, 1998 EK, 1998
K ₄ La ₂ (PSe ₄) ₂ P ₂ Se ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 9.427(1) <i>b</i> = 7.205(1) <i>c</i> = 21.896(1) <i>β</i> = 107.79(1)	279611	[120]	S, 2001 EK, 2001
α-K ₄ Th ₂ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 10.458(1) <i>b</i> = 16.538(1) <i>c</i> = 10.225(1) <i>α</i> = 107.64(1) <i>β</i> = 91.65(1) <i>γ</i> = 90.34(1)	280222	[695]	S, 2000 EK, 2000
β-K ₄ Th ₂ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>a</i> = 10.270(1) <i>b</i> = 7.777(1) <i>c</i> = 22.438(1) <i>β</i> = 114.32(1)	98356	[716]	EK, 2002
K ₄ U ₂ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 10.407(3) <i>b</i> = 16.491(7) <i>c</i> = 10.143(3) <i>α</i> = 107.51(3) <i>β</i> = 91.74(2) <i>γ</i> = 90.28(3)	81377	[717]	S, 1996 EK, 1996
Li _{2x} Fe _{2-x} P ₂ Se ₆	-	-	-	[270]	S, 1979 Interkalat x = 0 - 1

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
$\text{Li}_{2x}\text{Mn}_{2-x}\text{P}_2\text{Se}_6$	-	-	-	[270]	S, 1979 Interkalat x = 0 - 1.25
$\text{Li}_2\text{P}_2\text{Se}_4\text{R}_2 \cdot 2[\text{TMEDA}]$ R = Cyclohexyl	<i>Cmca</i>	a = 16.972(1) b = 12.453(1) c = 16.988(1)	CSD 208130	[718]	S, 2003 EK, 2003
$\text{Li}_2\text{P}_2\text{Se}_4\text{R}_2 \cdot 4[\text{THF}]$ R = Phenyl	<i>P2₁/c</i>	a = 13.512(1) b = 11.603(1) c = 17.005(3) β = 140.44(1)	-	[719]	S, 2009 EK, 2009
$\text{Li}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	-	a = 11.239(5) b = 11.811(5) c = 13.528(5)	-	[683, 720]	S, 1993 PD, 1993
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	<i>R$\bar{3}$</i>	a = 6.404(1) c = 20.194(4)	413165	[242, 258, 276, 317, 676, 683, 687]	S, 1968 EK, 2004
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	<i>R$\bar{3}$</i>	a = 6.394(2) c = 20.019(6)	54140 86271	[35, 258, 268-271, 276, 317, 319, 357, 376, 703, 704]	S, 1968 EK, 1981
$\text{NaCeP}_2\text{Se}_6$	<i>P2₁/c</i>	a = 12.142(1) b = 7.698(1) c = 11.740(1) β = 111.55(1)	280809	[112]	S, 2002 EK, 2002
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{Se}_4\text{R}_2 \cdot 3[\text{THF}]$ R = Phenyl	<i>P2₁/c</i>	a = 11.550(1) b = 24.898(1) c = 11.756(1) β = 116.90(1)	CSD 603362	[721]	S, 2007 EK, 2007
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{Se}_4\text{R}_2$ R = Thiophen	<i>Pccn</i>	a = 11.739(2) b = 29.450(6) c = 7.202(1)	-	[719]	S, 2009 EK, 2009
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	<i>Cmca</i>	a = 11.836(3) b = 13.311(4) c = 8.061(2)	415240	[722, 723]	S, 1986 EK, 2006
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	<i>C2/m</i>	a = 6.137(2) b = 10.611(1) c = 6.870(2) β = 107.71(2)	-	[29, 258, 271, 276, 317, 319, 321, 357, 507]	S, 1965 PD, 1980
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	-	-	-	[71, 258, 276, 507, 519, 521, 523, 525, 526, 529, 532-544, 630, 683, 705, 724-732]	S, 1973
$\alpha\text{-Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	<i>P2₁/c</i>	a = 6.897(3) b = 7.642(3) c = 11.750(5) β = 124.42(1)	62230	[725]	EK, 1987
$\beta\text{-Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	<i>Pc</i>	a = 6.898(3) b = 7.646(3) c = 11.795(5) β = 124.33(6)	40757 655565	[724]	EK, 1983
$(\text{Pb}, \text{Sn})_2\text{P}_2\text{Se}_6$	-	-	-	[71-73, 521, 523, 525, 526, 529, 532-541, 543, 544, 630, 726-735]	S, 1979 Mischkristallreihe
$\text{Rb}_2\text{CdP}_2\text{Se}_6$	<i>P2₁/c</i>	a = 6.640(1) b = 12.729(2) c = 9.475(1) β = 125.67(1)	50959	[690]	S, 1998 EK, 1998
$\text{Rb}_2\text{HgP}_2\text{Se}_6$	-	-	-	[690]	S, 1998

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Rb ₂ MnP ₂ Se ₆	-	-	-	[108]	S, 1995
Rb ₃ Sn(PSe ₅)P ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 21.983(4) <i>b</i> = 7.344(1) <i>c</i> = 14.013(2) <i>β</i> = 106.61(1)	50934	[715]	S, 1998 EK, 1998
Rb ₄ Ce ₂ (PSe ₄) ₂ P ₂ Se ₆	-	-	-	[123]	S, 1998
Rb ₄ P ₆ Se ₁₂	<i>Pca2₁</i>	<i>a</i> = 16.409(3) <i>b</i> = 10.640(2) <i>c</i> = 15.105(3)	171420	[736]	S, 2005 EK, 2005
Rb ₄ Th ₂ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>P1</i>	<i>a</i> = 10.537(1) <i>b</i> = 16.691(1) <i>c</i> = 10.286(1) <i>α</i> = 107.61(1) <i>β</i> = 92.06(1) <i>γ</i> = 90.41(1)	280221 280224	[695]	S, 2000 EK, 2000
Rb ₁₄ Th ₄ ((PSe ₄) ₆ (P ₂ Se ₆) ₃)	<i>P1̄</i>	<i>a</i> = 11.531(3) <i>b</i> = 12.359(4) <i>c</i> = 16.161(5) <i>α</i> = 87.29(1) <i>β</i> = 75.90(1) <i>γ</i> = 88.04(1)	-	[329]	S, 2005 EK, 2005
Sb ₄ (P ₂ Se ₆) ₃	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 9.495(1) <i>b</i> = 7.494(1) <i>c</i> = 22.655(4) <i>β</i> = 113.52(1)	78747	[688]	S, 1995 EK, 1995
Sn ₂ P ₂ Se ₆	-	-	-	[71, 258, 276, 339, 342, 507, 519, 521, 523, 525, 526, 529, 532-541, 543, 544, 556, 564, 566, 570, 573, 576, 579-581, 587, 589, 590, 599, 600, 606, 607, 612-614, 616, 618, 623, 630, 636, 638-640, 642, 644, 655-657, 683, 705, 726-731, 733, 734, 737-765]	S, 1973
α-Sn ₂ P ₂ Se ₆	<i>Pc</i>	<i>a</i> = 6.815(1) <i>b</i> = 7.717(1) <i>c</i> = 11.694(1) <i>β</i> = 124.5(1)	403097	[757, 759]	EK, 1998 EK, 1999
β-Sn ₂ P ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.808(2) <i>b</i> = 7.682(3) <i>c</i> = 11.667(7) <i>β</i> = 124.75(6)	64659 655564 403098	[757, 759, 766]	EK, 1988 EK, 1998 EK, 1999
Sr ₂ P ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 6.963(1) <i>b</i> = 7.788(2) <i>c</i> = 11.909(1) <i>β</i> = 124.27(3)	412766	[257]	S, 2003 EK, 2003
α-TlBiP ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 12.539(3) <i>b</i> = 7.499(2) <i>c</i> = 12.248(3) <i>β</i> = 113.73(1)	249459	[115]	S, 2007
β-TlBiP ₂ Se ₆	<i>P2₁</i>	<i>a</i> = 12.380(3) <i>b</i> = 7.639(2) <i>c</i> = 23.062(5) <i>β</i> = 97.38(3)	249562	Diese Arbeit und [115]	S, 2006 EK, 2006

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
TlCeP ₂ Se ₆	$P2_1/c$	$a = 12.383(1)$ $b = 7.755(1)$ $c = 11.939(1)$ $\beta = 109.60(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlDyP ₂ Se ₆	$P2_1$	$a = 6.783(1)$ $b = 7.578(1)$ $c = 10.248(2)$ $\beta = 91.09(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlErP ₂ Se ₆	$P2_1$	$a = 6.747(1)$ $b = 7.506(1)$ $c = 10.221(2)$ $\beta = 91.10(2)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlInP ₂ Se ₆	$P\bar{1}$	$a = 6.431(1)$ $b = 7.500(2)$ $c = 12.124(3)$ $\alpha = 100.55(1)$ $\beta = 93.74(1)$ $\gamma = 113.45(1)$	171212	[104]	S, 2005 EK, 2005
TlLaP ₂ Se ₆	$P2_1/c$	$a = 12.410(2)$ $b = 7.796(1)$ $c = 11.983(2)$ $\beta = 109.90(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlPrP ₂ Se ₆	$P2_1/c$	$a = 12.294(2)$ $b = 7.674(1)$ $c = 11.838(2)$ $\beta = 109.52(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2008 EK, 2008
TlSbP ₂ Se ₆	$P2_1$	$a = 6.843(1)$ $b = 7.841(1)$ $c = 9.985(2)$ $\beta = 90.77(2)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlSmP ₂ Se ₆	$P2_1$	$a = 6.767(1)$ $b = 7.595(1)$ $c = 10.147(2)$ $\beta = 90.88(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlTbP ₂ Se ₆	$P2_1$	$a = 6.768(2)$ $b = 7.564(1)$ $c = 10.202(3)$ $\beta = 90.96(2)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
TlYP ₂ Se ₆	$P2_1$	$a = 6.767(2)$ $b = 7.544(1)$ $c = 10.218(2)$ $\beta = 91.06(2)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
Tl ₄ P ₂ Se ₆	$P2_1/c$	$a = 12.216(5)$ $b = 9.038(3)$ $c = 12.300(5)$ $\beta = 98.9(1)$	62697	[132, 250, 722]	S, 1977 EK, 1985
Tl ₄ Er ₂ (PSe ₄) ₂ P ₂ Se ₆	$C2/m$	$a = 23.763(3)$ $b = 6.998(1)$ $c = 18.927(2)$ $\beta = 120.54(1)$	-	Diese Arbeit	S, 2007 EK, 2007
Zn ₂ P ₂ Se ₆	$R\bar{3}$	$a = 6.290(3)$ $c = 19.93(2)$	413166	[242]	S, 2004 EK, 2004

Tab. 29: Übersicht bekannter Chalkogenohypoditetrele und zugehörige Literatur

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Al ₂ Si ₂ Te ₆	$P\bar{3}$	$a = 6.829(4)$ $c = 6.995(1)$	75001	[767]	S, 1994 EK, 1994
Ba ₂ Ge ₂ Te ₅	$Pna2_1$	$a = 13.397(5)$ $b = 9.177(3)$ $c = 9.950(3)$	59001	[768, 769]	S, 1984 EK, 1984
Bi ₂ Si ₂ Te ₆	$R\bar{3}$	$a = 7.265(1)$ $c = 21.280(2)$	-	Diese Arbeit	S, 2006 EK, 2006
(CF ₃) ₆ C ₂ S ₆	-	-	-	[770]	S, 1979
Cr ₂ Si ₂ Se ₆	-	$a = 6.644(1)$ $c = 19.643(1)$	-	[771]	S, 1988 PD, 1988
Cr ₂ Si ₂ Te ₆	$R\bar{3}$	$a = 6.758(1)$ $c = 20.665(3)$	71020	[772-775]	S, 1988 EK, 1988
Cr ₂ Ge ₂ Te ₆	$R\bar{3}$	$a = 6.828(1)$ $c = 20.562(1)$	79268 79269 79270	[775, 776]	S, 1995 EK, 1995
Cs ₆ Ge ₂ Se ₆	$C2/c$	$a = 16.280(3)$ $b = 13.528(3)$ $c = 9.621(2)$ $\beta = 96.70(3)$	409512	[777]	S, 2001 EK, 2001
Cs ₆ Ge ₂ Te ₆	$C2/c$	$a = 17.027(2)$ $b = 14.237(1)$ $c = 10.104(1)$ $\beta = 96.70(1)$	89683	[778]	S, 1999 EK, 1999
Cs ₆ Sn ₂ Se ₆	-	-	-	[769]	S, 1983
Cs ₆ Sn ₂ Te ₆	$C2/c$	$a = 17.460(4)$ $b = 14.330(3)$ $c = 10.250(2)$ $\beta = 96.73(3)$	280070	[779]	S, 1999 EK, 1999
Eu ₂ Ge ₂ Se ₅	$P2_1/c$	$a = 12.216(5)$ $b = 9.038(3)$ $c = 12.300(5)$ $\beta = 98.9(1)$	412229	[780]	S, 2002 EK, 2002
In ₂ Ge ₂ Te ₆	$R\bar{3}$	$a = 7.106(1)$ $c = 21.244(2)$	-	Diese Arbeit	S, 2006 EK, 2006
In ₂ Si ₂ Te ₆	$P\bar{3}$	$a = 7.041(1)$ $c = 7.101(1)$	66356	[781]	S, 1992 EK, 1992
K ₄ [R] ₂ [Pd ₆ (C ₂ S ₆)(S ₃) ₆]• 2CH ₃ OH $R = C_{11}H_{27}N_2$	$P\bar{1}$	$a = 12.542(3)$ $b = 13.166(3)$ $c = 10.341(3)$ $\alpha = 112.88(2)$ $\beta = 112.41(2)$ $\gamma = 86.32(2)$	-	[782]	S, 1995 EK, 1995
K ₆ Si ₂ Te ₆	$C2/m$	$a = 9.652(5)$ $b = 13.621(8)$ $c = 8.902(5)$ $\beta = 117.34(5)$	1238	[75, 769, 783, 784]	S, 1977 EK, 1977
K ₆ Ge ₂ S ₆	$C2/m$	$a = 8.705(4)$ $b = 12.346(6)$ $c = 8.224(4)$ $\beta = 116.62(5)$	47111	[78, 769]	S, 1984 EK, 1984

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å bzw. °	ICSD-Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
K ₆ Ge ₂ Se ₆	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 9.076(4) <i>b</i> = 12.851(6) <i>c</i> = 8.480(4) <i>β</i> = 116.76(5)	47112	[78, 769]	S, 1984 EK, 1984
K ₆ Ge ₂ Te ₆	<i>C2/c</i>	<i>a</i> = 16.010(8) <i>b</i> = 13.619(8) <i>c</i> = 9.713(5) <i>β</i> = 95.19(5)	10108	[76, 769]	S, 1978 EK, 1978
K ₆ Sn ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 9.056(2) <i>b</i> = 12.774(3) <i>c</i> = 8.887(2) <i>β</i> = 115.86(3)	410863	[785]	S, 1999 EK, 1999
K ₆ Sn ₂ Te ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 9.590(5) <i>b</i> = 13.654(8) <i>c</i> = 9.606(5) <i>β</i> = 116.84(5)	101009	[76, 769]	S, 1978 EK, 1978
LiGeTe ₂	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 7.255(3) <i>b</i> = 9.132(4) <i>c</i> = 11.340(4) <i>α</i> = 75.75(5) <i>β</i> = 77.11(5) <i>γ</i> = 70.77(5)	35676	[769, 786]	S, 1983 EK, 1983
Mn ₃ Si ₂ Se ₆	-	<i>a</i> = 6.510(3) <i>c</i> = 13.715(4)	-	[771]	S, 1988 PD, 1988
Mn ₃ Si ₂ Te ₆	<i>P</i> $\bar{3} 1 c$	<i>a</i> = 7.029(2) <i>c</i> = 14.255(3)	-	[787, 788]	S, 1981 EK, 1986
Na ₂ [<i>R</i>] ₄ [Pd ₆ (C ₂ S ₆)(S ₃) ₄ (S ₄) ₂]• CH ₃ OH <i>R</i> = C ₇ H ₁₅ N ₂	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 12.967(6) <i>b</i> = 13.414(3) <i>c</i> = 11.262(3) <i>α</i> = 110.41(2) <i>β</i> = 95.65(3) <i>γ</i> = 113.17(2)	-	[782]	S, 1995 EK, 1995
Na ₃ [<i>R</i>] ₃ [Pd ₆ (C ₂ S ₆)(S ₃) ₆]• 3CH ₃ OH <i>R</i> = C ₇ H ₁₅ N ₂	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>a</i> = 22.320(3) <i>c</i> = 20.701(7)	-	[782]	S, 1995 EK, 1995
Na ₆ Si ₂ S ₆	-	-	-	[789, 790]	S, 1983
Na ₆ Si ₂ Se ₆	-	-	-	[789, 790]	S, 1983
Na ₆ Si ₂ Te ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 8.786(3) <i>b</i> = 12.780(4) <i>c</i> = 8.864(3) <i>β</i> = 119.71(5)	15579	[77, 769]	S, 1981 EK, 1981
Na ₆ Ge ₂ S ₆	-	-	-	[789-791]	S, 1978
Na ₆ Ge ₂ Se ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 8.367(5) <i>b</i> = 11.924(8) <i>c</i> = 8.158(5) <i>β</i> = 118.6(2)	61400	[769, 789-792]	S, 1978 EK, 1985
Na ₆ Ge ₂ Te ₆	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 8.899(4) <i>b</i> = 12.946(6) <i>c</i> = 8.908(4) <i>β</i> = 119.87(5)	47113	[78, 769]	S, 1984 EK, 1984
Na ₈ Eu ₂ (Si ₂ Se ₆) ₂	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 7.090(1) <i>b</i> = 12.228(2) <i>c</i> = 7.950(1) <i>β</i> = 107.43(1)	154547	[793]	S, 2006 EK, 2006

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
$\text{Na}_8\text{Pb}_2(\text{Si}_2\text{Se}_6)_2$	$C2/m$	$a = 7.070(3)$ $b = 12.214(3)$ $c = 7.969(3)$ $\beta = 107.29(3)$	84072	[794]	S, 1997 EK, 1997
$\text{Na}_8\text{Eu}_2(\text{Si}_2\text{Te}_6)_2$	$C2/m$	$a = 7.648(1)$ $b = 13.223(2)$ $c = 8.439(1)$ $\beta = 107.67(1)$	409827	[795]	S, 2005 EK, 2005
$\text{Na}_8\text{Pb}_2(\text{Ge}_2\text{S}_6)_2$	$C2/m$	$a = 6.839(2)$ $b = 11.783(2)$ $c = 7.744(2)$ $\beta = 107.00(2)$	84070	[794]	S, 1997 EK, 1997
$\text{Na}_8\text{Sn}_2(\text{Ge}_2\text{S}_6)_2$	$C2/m$	$a = 6.849(1)$ $b = 11.777(1)$ $c = 7.705(1)$ $\beta = 106.44(1)$	84071	[794]	S, 1997 EK, 1997
$\text{Na}_8\text{Eu}_2(\text{Ge}_2\text{Se}_6)_2$	$C2/m$	$a = 7.137(2)$ $b = 12.330(2)$ $c = 8.019(3)$ $\beta = 107.28(1)$	409828	[795]	S, 2005 EK, 2005
$\text{Na}_8\text{Si}_4\text{S}_{10}$	-	-	-	[796]	S, 1984
$\text{Na}_8\text{Si}_4\text{Se}_{10}$	-	-	-	[796]	S, 1984
$\text{Na}_8\text{Si}_4\text{Te}_{10}$	$P2_1/c$	$a = 14.07(1)$ $b = 12.84(1)$ $c = 14.88(1)$ $\beta = 92.2(1)$	38050	[769]	S, 1983 EK, 1983
$\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{S}_{10}$	-	-	-	[796]	S, 1984
$\alpha\text{-Na}_8\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$	$P\bar{1}$	$a = 7.074(5)$ $b = 8.098(5)$ $c = 10.657(6)$ $\alpha = 73.4(2)$ $\beta = 70.8(2)$ $\gamma = 81.7(2)$	61401	[769, 792, 796-798]	S, 1984 EK, 1985
$\beta\text{-Na}_8\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$	$P2_1/c$	$a = 13.104(5)$ $b = 12.057(5)$ $c = 14.101(5)$ $\beta = 92.9(1)$	49004	[797]	EK, 1985
$\alpha\text{-Na}_8\text{Ge}_4\text{Te}_{10}$	$P\bar{1}$	$a = 10.701(5)$ $b = 9.639(5)$ $c = 7.923(4)$ $\alpha = 67.9(1)$ $\beta = 70.7(1)$ $\gamma = 68.3(1)$	37183	[769, 799]	S, 1983 EK, 1983
$\beta\text{-Na}_8\text{Ge}_4\text{Te}_{10}$	$P2_1/c$	$a = 14.13(1)$ $b = 12.94(1)$ $c = 15.03(1)$ $\beta = 92.7(1)$	38050	[800]	EK, 1983
$\text{Na}_9\text{Sm}(\text{Si}_2\text{Se}_6)_2$	$C2/m$	$a = 7.011(2)$ $b = 12.098(2)$ $c = 7.916(2)$ $\beta = 107.18(1)$	409829	[795]	S, 2005 EK, 2005

8.1 Tabellarische Übersicht über Literatur- und Strukturdaten der Hexachalkogenohypodiphosphate und -tetrele

Verbindung	Raum- gruppe	Gitterkonstan- ten in Å bzw. °	ICSD- Nr.	Literatur	Anmerkung, Jahr S = Erstsynthese PD = Pulverdaten EK = Einkristalldaten
Na ₉ La(Ge ₂ Se ₆) ₂	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 7.974(1) <i>b</i> = 12.337(2) <i>c</i> = 7.114(1) <i>β</i> = 107.10(1)	409826	[801]	S, 2005 EK, 2005
Na ₉ Sm(Ge ₂ Se ₆) ₂	<i>C2/m</i>	<i>a</i> = 7.916(2) <i>b</i> = 12.244(2) <i>c</i> = 7.105(1) <i>β</i> = 106.99(1)	154548	[793]	S, 2006 EK, 2006
[Ni ₃ (C ₅ H ₅) ₂ C ₂ S ₆	<i>Pbcm</i>	<i>a</i> = 12.273(1) <i>b</i> = 17.366(5) <i>c</i> = 18.077(9)	-	[802]	S, 1992 EK, 1992
Rb ₆ Sn ₂ Te ₆	-	-	-	[769]	S, 1983
Sb ₂ Ge ₂ Te ₅	-	-	-	[83, 84]	S, 2006
Sc ₂ Si ₂ Te ₆	-	<i>a</i> = 7.007(1) <i>c</i> = 21.292(1)	-	[767]	S, 1994 PD, 1994
Sr ₂ Ge ₂ Se ₅	<i>P2₁/c</i>	<i>a</i> = 8.445(1) <i>b</i> = 12.302(2) <i>c</i> = 12.060(2) <i>β</i> = 130.58(3)	410790	[803]	S, 2000 EK, 2000
Tl ₆ Si ₂ Te ₆	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 9.424(1) <i>b</i> = 9.661(1) <i>c</i> = 10.389(1) <i>α</i> = 89.16(1) <i>β</i> = 96.54(1) <i>γ</i> = 100.69(1)	416310	[804]	S, 2006 EK, 2006
Tl ₆ Ge ₂ Te ₆	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>a</i> = 9.471(2) <i>b</i> = 9.714(2) <i>c</i> = 10.389(2) <i>α</i> = 89.39(1) <i>β</i> = 97.27(1) <i>γ</i> = 100.79(1)	49658	[769, 804-806]	S, 1984 EK, 1984
V ₂ Si ₂ Se ₆	-	<i>a</i> = 6.520(8) <i>c</i> = 19.550(9)	-	[771]	S, 1988 PD, 1988

8.2 Literaturverzeichnis

- [1] **McTaggart F. K., Wadsley A. D.**, The sulfides, selenides, and tellurides of titanium, zirconium, hafnium, and thorium. I. Preparation and characterization, *Aust. J. Chem.*, **1958**, *11*, 445.
- [2] **Blachnik R., Gather B., Andrae H.**, Ternary chalcogenide systems X: The quasiternary system, $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{P}_4\text{S}_{10}$, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **1991**, *37*, 1289.
- [3] **Salzer T.**, Ueber die Unterphosphorsäure, *Liebigs Annalen*, **1877**, *187*, 322.
- [4] **Collin R. L., Willis M.**, The Crystal Structure of Disodium Dihydrogen Hypophosphate Hexahydrate ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and Disodium Dihydrogen Pyrophosphate Hexahydrate ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1971**, *27*, 291.
- [5] **Salzer T.**, Ueber Unterphosphorsäure; Dritte Abhandlung, *Liebigs Annalen*, **1882**, *221*, 1.
- [6] **Salzer T.**, Ueber Unterphosphorsäure, *Liebigs Annalen*, **1886**, *232*, 271.
- [7] **Rosenheim A., Stadler W., Jacobsohn F.**, Ueber die Molekulargröße der Unterphosphorsäure, *Chemische Berichte*, **1906**, *39*, 2837.
- [8] **Rosenheim A., Pritze M.**, Über die Molekulargröße und die Hydrate der Unterphosphorsäure, *Chemische Berichte*, **1908**, *41*, 2708.
- [9] **Rosenheim A., Pinsker J.**, Über die Darstellung und die Molekulargröße der Unterphosphorsäure, *Chemische Berichte*, **1910**, *43*, 2003.
- [10] **van Name R. G., Huff W. J.**, The Rate of Hydrolysis and Electrical Conductivity of Hypophosphoric Acid Solutions, *American Journal of Science*, **1918**, *45*, 103.
- [11] **van Name R. G., Huff W. J.**, The Estimation of Phosphorous, Hypophosphoric and Phosphoric Acids in Mixture, *American Journal of Science*, **1918**, *43*, 91.
- [12] **Arbusow A. E., Arbusow B. A.**, Über die Ester der pyrophosphorigen, der Unterphosphor- und der Pyrophosphorsäure, *J. Prakt. Chem.*, **1931**, *130*, 103.
- [13] **Nylén P., Stelling O.**, Zur Struktur der Unterphosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1934**, *218*, 301.
- [14] **Nylén P.**, Über eine spontane Umlagerung der Unterphosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1936**, *229*, 36.
- [15] **Nylén P., Stelling O.**, Über die Struktur der Unterphosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1933**, *212*, 169.
- [16] **Blaser B., Halpern P.**, Die Oxydation der Unterphosphorsäure durch Brom, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1933**, *215*, 33.
- [17] **Hantzsch A.**, Über die Konstitution der Unterphosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1934**, *221*, 64.
- [18] **Raistrick B., Hobbs E.**, Structure of the Hypophosphate Ion, *Nature*, **1949**, *164*, 113.
- [19] **Sänger A.**, Ueber einige Aether und eine neue Bildungsweise der Unterphosphorsäure, *Liebigs Annalen*, **1886**, *232*, 1.
- [20] **Remy H., Falius H.**, Über den Methylester der Unterphosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1955**, *282*, 217.
- [21] **Baudler M.**, Über den Methylester der Unterphosphorsäure, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **1953**, *8*, 326.
- [22] **Schwarzenbach G., Zurc J.**, Die Pyro- und die Unterphosphorsäure im Vergleich mit organischen Diphosphonsäuren, *Monatsh. Chem.*, **1950**, *81*, 202.
- [23] **Baudler M.**, Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure, *Angew. Chem.*, **1952**, *64*, 616.
- [24] **Baudler M.**, RAMAN-Spektrum und Konstitution der Unterphosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1955**, *279*, 115.
- [25] **Wilson A., McGeachin H. M.**, The Crystal Structure of Diammonium Dihydrogen Hypophosphate ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$), *Acta Crystallogr.*, **1964**, *17*, 1352.
- [26] **Rosenheim A., Meyer R. J., Koppel J.**, Hypophosphorus acid and hypophosphates, *Patent*, **1910**, DE 230927.
- [27] **Friedél M. C.**, Sur une nouvelle serie de sulfophosphures, les thiohypophosphates, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1894**, *119*, 260.
- [28] **Ferrand L., Friedél M. C.**, Sur une nouvelle série de sulfophosphures, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1896**, *122*, 621.
- [29] **Hahn H., Klingen W.**, Über Sulfid- und Selenidphosphide des Eisens, Kobalts und Nickels, *Naturwissenschaften*, **1965**, *52*, 494.
- [30] **Foot P. J. S., Shaker N. S.**, Amine Intercalates of Lamellar Compounds NiPS_3 and CdPS_3 , *Mater. Res. Bull.*, **1983**, *18*, 173.
- [31] **Yamanaka S., Kobayashi H., Tanaka M.**, New Intercalated Complexes of MPS_3 ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) with *n*-Alkylamines, *Chem. Lett.*, **1976**, *9*, 329.

- [32] **Barj M., Lucazeau G.**, RAMAN spectra of lamellar CdPS₃ intercalated with alkali ions, *Solid State Ionics*, **1983**, 9-10, 475.
- [33] **Clement R., Leaustic A., Francis A. H.**, Synthesis and Luminescence Properties of Eu³⁺-Intercalated Cd₂P₂S₆, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5405.
- [34] **Clement R., Leaustic A., Marney K., Francis A. H.**, Synthesis and luminescence properties of CdPS₃ intercalated with rare earth cations, *J. Phys. Chem. Solids*, **1994**, 55, 9.
- [35] **Mathey Y., Clement R., Sourisseau C., Lucazeau G.**, Vibrational Study of Layered MPX₃ Compounds and of Some Intercalates with Co(η⁵-C₅H₅)₂⁺ or Cr(η⁶-C₆H₆)₂⁺, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2773.
- [36] **Audiere J. P., Clement R., Mathey Y., Mazieres C.**, Organometallic intercalates of the layered transition metal phosphorus trisulfides, *Physica B+C*, **1980**, 99, 133.
- [37] **Cleary D. A., Hamizar E. M., Francis A. H.**, Spectroscopic and ESR studies of Cd₂P₂S₆ intercalated with pyridine complexes of ferric ion, *J. Phys. Chem. Solids*, **1987**, 48, 21.
- [38] **McDaniel P. L., Liu G., Jonas J.**, Deuterium NMR Investigation of the Dynamics of Pyridine-Intercalated CdPS₃, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 5055.
- [39] **Randzio S., Boerio-Goates J.**, Nonisothermal Calorimetric Studies of Pyridine Intercalation In CdPS₃, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2201.
- [40] **Lifshitz E., Clement R., Yu-Hallada L. C., Francis A. H.**, Preparation and photoluminescence characterization of [Ru(bipy)₃]²⁺ intercalated Cd₂P₂S₆, *J. Phys. Chem. Solids*, **1991**, 52, 1081.
- [41] **Jakubiak R., Francis A. H.**, Photoinduced Electron Transfer Process of CdPS₃ Intercalated with Ruthenium tris(bipyridyl) and Methylviologen Cations, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 362.
- [42] **Clément R., Lacroix P. G., O'Hare D., Evans J.**, Multi-Property Materials: Magnetism and NLO Properties, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 794.
- [43] **Lacroix P. G., Clément R., Nakatani K., Zyss J., Ledoux I.**, Stilbazolium-MPS₃ Nanocomposites with Large Second-Order Optical Nonlinearity and Permanent Magnetization, *Science*, **1994**, 263, 658.
- [44] **Lagadic I., Léaustic A., Clement R.**, Intercalation of Polyethers into the MPS₃ (M = Mn, Cd) Host Lattice, *Chem. Commun.*, **1992**, 1396.
- [45] **Jeevanandam P., Vasudevan S.**, Intercalation of Alkali Metal-Polyethylene Oxide Polymer Electrolytes in Layered CdPS₃, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1276.
- [46] **Manríquez V., Barahona P., Ruiz D., Avila R. E.**, Intercalation of polyethylene oxide PEO in layered MPS₃ (M = Ni, Fe) materials, *Mater. Res. Bull.*, **2005**, 40, 475.
- [47] **Lacroix P., Audière J. P., Clément R.**, Novel Tetrathiafulvalene-MPS₃ (M = Mn, Cd) Layered Materials, *Chem. Commun.*, **1989**, 536.
- [48] **Lomas L., Lacroix P., Audière J. P., Clément R.**, Tetrathiafulvalene-FePS₃ Layered Intercalation Compound: A New Type of Organic-Inorganic Metal, *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1, 475.
- [49] **Foot P. J. S., Nevett B. A.**, Lithium ion diffusion in Li_xNiPS₃ single crystals, *Solid State Ionics*, **1983**, 8, 169.
- [50] **Foot P. J. S., Nevett B. A.**, Electronic Conduction in p- and n-Type NiPS₃, *Phys. Status Solidi A*, **1986**, 93, 283.
- [51] **Foot P. J. S., Katz T., Patel S. N., Nevett B. A., Piercy A. R., Balchin A. A.**, The Structures and Conduction Mechanisms of Lithium-Intercalated and Lithium-Substituted Nickel Phosphorus Trisulphide (NiPS₃), and the Use of the Material as a Secondary Battery Electrode, *Phys. Status Solidi A*, **1987**, 100, 11.
- [52] **Jeevanandam P., Vasudevan S.**, Conductivity of a Confined Polymer Electrolyte: Lithium-Polypropylene Glycol Intercalated in Layered CdPS₃, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4753.
- [53] **Fragnaud P., Brec R., Prouzet E., Deniard P.**, Reassessing of the Lithium intercalation mechanism in layered Nickel, *Mater. Res. Bull.*, **1993**, 28, 337.
- [54] **Patent-Nr. DE-2716661.**
- [55] **Patent-Nr. FR-7704518.**
- [56] **Patent-Nr. FR-77054519.**
- [57] **Patent-Nr. US-4049879.**
- [58] **Patent-Nr. CAN-101134173.**
- [59] **Patent-Nr. GB-2132181A.**
- [60] **Patent-Nr. GB-2132181B.**
- [61] **Patent-Nr. JP-2003206110.**
- [62] **Manova E., Severac C., Andreev A., Clément R.**, NiPS₃ Intercalates as Catalysts for the Oxidation of Sulfide Ions: Synthesis, Catalytic Activity, and XPS Study, *J. Catal.*, **1997**, 169, 503.
- [63] **Manova E., Andreev A., Severac C., Clement R.**, Catalytic Sulfide Ion Oxidation over substituted NiPS₃ layered compounds and their sodium intercalates: A kinetic and XPS study, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, 311, 149.
- [64] **Takada K., Inada T., Kajiyama A., Sasaki H., Kondo S., Watanabe M., Kanda M.**, Lithium ion conduction in lithium magnesium thio-phosphate, *Solid State Ionics*, **2002**, 147, 23.

- [65] **Odoulov S. G., Shumelyuk A. N., Hellwig U., Rupp R. A., Grabar A. A.**, Photorefractive beam coupling in tin hypophosphite in the near infrared, *Optics Letters*, **1996**, *21*, 752.
- [66] **Anema A., Grabar A., Rasing T.**, The nonlinear optical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Ferroelectrics*, **1996**, *183*, 181.
- [67] **Kroupa J., Tyagur Y. I., Grabar A. A., Vysochanskii Y. M.**, Electro-Optic Properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Ferroelectrics*, **1999**, *223*, 421.
- [68] **Ruediger A., Schirmer O., Odoulov S., Shumelyuk A., Grabar A.**, Studies of light-induced charge transfer in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ by combined EPR/optical absorption spectroscopy, *Optical Materials*, **2001**, *18*, 123.
- [69] **Haertle D., Caimi G., Haldi A., Montemezzani G., Günter P., Grabar A. A., Stoika I. M., Vysochanskii Y. M.**, Electro-optical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Opt. Commun.*, **2003**, *215*, 333.
- [70] **Shumelyuk A., Odoulov S., Kip D., Krätzig E.**, Electric-field enhancement of beam coupling in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **2001**, *72*, 707.
- [71] **Penning F. C., Maior M. M., Strehlow P., Wiegers S. A. J., van Kempen H., Maan J. C.**, Magnetic field independent capacitance thermometers at very low temperatures, *Physica B*, **1995**, *211*, 363.
- [72] **Penning F. C., Maior M. M., Wiegers S. A. J., van Kempen H., Maan J. C.**, A sensitive capacitance thermometer at low temperature for use in magnetic fields up to 20 T, *Rev. Sci. Instrum.*, **1996**, *67*, 2602.
- [73] **Wiegers S. A. J., Maior M. M., Penning F. C., Molnar S. B., van Kempen H., Vysochanskii Y., Maan J. C.**, Reproducibility of low temperature capacitance thermometers based on $(\text{Pb}_{0.45}\text{Sn}_{0.55})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ single crystal, *Ferroelectrics*, **1997**, *192*, 349.
- [74] **Joergens S., Johrendt D., Mewis A.**, BaP_4Te_2 - A ternary telluride with P-Te bonds and a structural fragment of black phosphorus, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2405.
- [75] **Dittmar G.**, $\text{K}_6(\text{Si}_2\text{Te}_6)$ - Synthese und Struktur des ersten tellurodisilikats, *Angew. Chem.*, **1977**, *89*, 566.
- [76] **Dittmar G.**, Die Kristallstrukturen von $\text{K}_6(\text{Ge}_2\text{Te}_6)$ und $\text{K}_6(\text{Sn}_2\text{Te}_6)$ und ihre kristall-chemische Beziehung zum $\text{K}_6(\text{Si}_2\text{Te}_6)$ -Typ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, *453*, 68.
- [77] **Eisenmann B., Schwerer H., Schaefer H.**, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ - ein neues Tellurohypodisilikat, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1981**, *36*, 1538.
- [78] **Eisenmann B., Kieselbach E., Schaefer H., Schrod H.**, Über Thio-, Selenido- und Telluridogermanate(III): Zur Kenntnis von $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{S}_6$, $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$ und $\text{Na}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, *516*, 49.
- [79] **Holleman, A. F. and Wiberg, E.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1995, 101. Auflage, S. 141.
- [80] **Holleman, A. F. and Wiberg, E.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1995, 101. Auflage, S. 312.
- [81] **Holleman, A. F. and Wiberg, E.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1995, 101. Auflage, S. 976.
- [82] **Weiss H., Braeu M. F.**, How Much Water Does Calcined Gypsum Contain?, *Angew. Chem.*, **2009**, *48*, 3520.
- [83] **Baker D. A., Paesler M. A., Lucovsky G., Agarwal S. C., Taylor P. C.**, Application of Bond Constraint Theory to the Switchable Optical Memory Material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *96*, 255501.
- [84] **Paesler M. A., Baker D. A., Lucovsky G., Edwards A. E., Taylor P. C.**, EXAFS study of local order in the amorphous chalcogenide semiconductor $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **2006**, *8*, 2039.
- [85] **Paesler M. A., Baker D. A., Lucovsky G., Edwards A. E., Taylor P. C.**, EXAFS study of local order in the amorphous chalcogenide semiconductor $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, *J. Phys. Chem. Solids*, **2007**, *68*, 873.
- [86] **Tomforde J., Bensch W., Steimer C., Wamwangi D., Dieker H., Wuttig M.**, Einfluss der Selen substitution auf die Phasenwechseleigenschaften von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, *632*, 2119.
- [87] **Abrutis A., Plausinaitiene V., Skapas M., Wiemer C., Salicio O., Pirovano A., Varesi E., Rushworth S., Gawelda W., Siegel J.**, Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Chalcogenide Materials for Phase Change Memory Applications, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 3557.
- [88] **Matsunaga T., Kojima R., Yamada N., Kifune K., Kubota Y., Takata M.**, Structure of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in a GeTe - Bi_2Te_3 pseudobinary system, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2007**, *63*, 346.
- [89] **STOE & CIE GmbH**, STOE Powder Diffraction Software, Version 1.08, **2000**, Darmstadt.
- [90] **STOE & CIE GmbH**, X-Area Software, Version 1.35, **2006**, Darmstadt.
- [91] **Bruker AXS**, XPrep - Reciprocal Space Exploration version 2005/2, **2005**.
- [92] **STOE & CIE GmbH**, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, X-SHAPE, Version 2.07, **1997**, Darmstadt.
- [93] **STOE & CIE GmbH**, STOE Data Reduction Program, X-RED, Version 1.31, **1997**, Darmstadt.
- [94] **Sheldrick G. M.**, A short history of *SHELX*, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112.

- [95] **Altomare A., Casciarano G., Giacobazzo C., Gualardi A.**, Completion and refinement of crystal structures with SIR92, *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343.
- [96] **V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus**, JANA2000. The crystallographic computing system, **2000**, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [97] **V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus**, Jana2006. The crystallographic computing system., **2006**, Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- [98] **Spek A. L.**, Single-crystal structure validation with the program PLATON, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 7.
- [99] **SETARAM Engineering**, Setsoft 2000, Version 1.5, **2000**, 7 rue de l'Oratoire, 69300, Caluire, France.
- [100] **Hack H.**, Bestimmung der optischen Bandlücke von Hexachalkogenodiphosphaten und $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, **2008**, *Bachelorarbeit*.
- [101] **Kubelka F., Munk P.**, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift für Technische Physik*, **1931**, 12, 531.
- [102] **Kubelka F.**, New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I, *J. Opt. Soc. Am.*, **1948**, 38, 448.
- [103] **Eckl S.**, Neue Hexachalkogenohypodiphosphate: TlCeP_2S_6 , TlLaP_2S_6 , $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$, $\text{Tl}_2\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ag}_3\text{Ti}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$, $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - mit weiterführenden Überlegungen zu strukturellen Abhängigkeiten in der Klasse der Hexachalkogenohypoditetre, *Zulassungsarbeit*, **2007**.
- [104] **McGuire M. A., Reynolds T. K., DiSalvo F. J.**, Exploring Thallium Compounds as Thermoelectric Materials: Seventeen New Thallium Chalcogenides, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2875.
- [105] **Holleman, A. F. and Wiberg, E.**, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 1995, 101. Auflage, S. 1838ff.
- [106] **Hanko J. A., Sayettat J., Jobic S., Brec R., Kanatzidis M. G.**, $\text{A}_2\text{CuP}_3\text{S}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$, and $\text{K}_3\text{CuP}_2\text{S}_7$: New Phases from the Dissolution of Copper in Molten Polythiophosphate Fluxes, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3040.
- [107] **Chondroudis K., Hanko J. A., Kanatzidis M. G.**, Chemistry of Gold in Molten Alkali Metal Polychalcophosphate Fluxes, Synthesis and Characterization of the Low-Dimensional Compounds $\text{A}_3\text{AuP}_2\text{Se}_8$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{A}_2\text{Au}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), A_2AuPS_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) and AAuP_2S_7 ($A = \text{K}, \text{Rb}$), *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2623.
- [108] **McCarthy T. J., Kanatzidis M. G.**, Synthesis in Molten Alkali Metal Polyselenophosphate Fluxes: A New Family of Transition Metal Selenophosphate Compounds, $\text{A}_2\text{MP}_2\text{Se}_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; M = \text{Mn}, \text{Fe}$) and $\text{A}_2\text{M}'_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($A = \text{K}, \text{Cs}; M' = \text{Cu}, \text{Ag}$), *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1257.
- [109] **Chen J. H., Dorhout P. K.**, Synthesis and Structural Characterization of a New Rare-Earth Selenodiphosphate(IV): KLaP_2Se_6 , *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5705.
- [110] **Evenson IV C. R., Dorhout P. K.**, Thiophosphate Phase Diagrams Developed in Conjunction with the Synthesis of the New Compounds KLaP_2S_6 , $\text{K}_2\text{La}(\text{P}_2\text{S}_6)_{1/2}(\text{PS}_4)$, $\text{K}_3\text{La}(\text{PS}_4)_2$, $\text{K}_4\text{La}_{0.67}(\text{PS}_4)_2$, $\text{K}_{9-x}\text{La}_{1+x/3}(\text{PS}_4)_4$ ($x = 0.5$), $\text{K}_4\text{Eu}(\text{PS}_4)_2$, and KEuPS_4 , *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2884.
- [111] **Goh E.-Y., Kim E.-J., Kim S.-J.**, Structure Modification on Quaternary Rare Earth Thiophosphates: NaYbP_2S_6 , NaSmP_2S_6 , and KSmP_2S_7 , *J. Solid State Chem.*, **2001**, 160, 195.
- [112] **Aitken J. A., Evain M., Iordanidis L., Kanatzidis M. G.**, $\text{NaCeP}_2\text{Se}_6$, $\text{Cu}_{0.4}\text{Ce}_{1.2}\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ce}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ and the Incommensurately Modulated $\text{AgCeP}_2\text{Se}_6$: New Selenophosphates Featuring the Ethane-Like $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ Anion, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 180.
- [113] **McCarthy T. J., Kanatzidis M. G.**, Coordination Chemistry of $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ in Molten Fluxes. Isolation of the Structurally Complex KMP_2Se_6 ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$), *Chem. Commun.*, **1994**, 1089.
- [114] **Manríquez V., Galdámez A., Ruiz-León D.**, Preparation, crystal structure and characterization of α - NaSbP_2S_6 and β - NaSbP_2S_6 phases, *Mater. Res. Bull.*, **2006**, 41, 1337.
- [115] **Gave M. A., Malliakas C. D., Weliky D. P., Kanatzidis M. G.**, Wide Compositional and Structural Diversity in the System Ti/Bi/P/Q ($Q = \text{S}, \text{Se}$) and Observation of Vicinal P-Tl J Coupling in the Solid State, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3632.
- [116] **Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L.**, Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition Plus Updates, **1990**.
- [117] **Manríquez V., Galdámez A., Ruiz-León D., Garland M. T., Jiménez M.**, Crystal structure of potassium bismuth hexthiodiphosphate, KBiP_2S_6 , *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2003**, 218, 151.
- [118] **Breshears J. D., Kanatzidis M. G.**, β - KMP_2Se_6 ($M = \text{Sb}, \text{Bi}$): Kinetically Accessible Phases Obtained from Rapid Crystallization of Amorphous Precursors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7839.
- [119] **Manríquez V., Galdámez A., Ruiz-León D., Garland M. T.**, Crystal structure of potassium antimony hexathiodiphosphate, KSbP_2S_6 , *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2008**, 218, 403.
- [120] **Evenson IV C. R., Dorhout P. K.**, Selenophosphate Phase Diagrams Developed in Conjunction with the Synthesis of the New Compounds $\text{K}_2\text{La}(\text{P}_2\text{Se}_6)_{1/2}(\text{PSe}_4)$, $\text{K}_3\text{La}(\text{PSe}_4)_2$, $\text{K}_4\text{La}_{0.67}(\text{PSe}_4)_2$, $\text{K}_{9-x}\text{La}_{1+x/3}(\text{PSe}_4)_4$ ($x = 0.5$), and KEuPSe_4 , *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2875.
- [121] **Schleid T., Hartenbach I., Komm T.**, $\text{K}_2\text{NdP}_2\text{S}_7$: A Mixed-Valent Neodymium(III) Thiophosphate According to $\text{K}_4\text{Nd}_2[\text{PS}_4]_2[\text{P}_2\text{S}_6]$ with Discrete $[\text{PS}_4]^{3-}$ and $[\text{S}_3\text{P-PS}_3]^{4-}$ Anions, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 7.

- [122] **Manríquez V., Galdámez A., Guzman-Águila D.**, New quaternary alkali metal, rare earth (3+) thiophosphate, $K_2SmP_2S_7$ with both $[P_2S_6]^{4-}$ and $[PS_4]^{3-}$ anions, *Mater. Res. Bull.*, **2008**, 43, 2469.
- [123] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, New Lanthanide Selenophosphates. Influence of Flux Composition on the Distribution of $[PSe_4]^{3-}/[P_2Se_6]^{4-}$ Units and the Stabilization of the Low-Dimensional Compounds $A_3RE P_2Se_8$, and $A_2(RE)P_2Se_7$ ($A = Rb, Cs$; $RE = Ce, Gd$), *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3792.
- [124] **Leblanc-Soreau A., Rouxel J.**, Obtention et caractérisation d'un nouveau composé lamellaire: $Cu_{0.50}Cr_{0.50}PS_3$, *C. R. Acad. Sc. Paris Série C*, **1980**, 291, 263.
- [125] **Colombet P., Leblanc A., Danot M., Rouxel J.**, Structural Aspects and Magnetic Properties of the Lamellar Compound $Cu_{0.5}Cr_{0.5}PS_3$, *J. Solid State Chem.*, **1982**, 41, 174.
- [126] **Mathey Y., Mercier H., Michalowicz A., Leblanc A.**, Metal vacancies and partial disorder in the layers of $Cu_{0.5}Cr_{0.5}PS_3$: an EXAFS reinvestigation of the structure, *J. Phys. Chem. Solids*, **1985**, 46, 1025.
- [127] **Maisonneuve V., Payen C., Cajipe V. B.**, On $CuCrP_2S_6$: Copper Disorder, Stacking Distortions, and Magnetic Ordering, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 116, 208.
- [128] **Simon A., Ravez J.**, Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate $CuInP_2S_6$, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1575.
- [129] **Maisonneuve V., Cajipe V. B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J.**, Ferrielectric ordering in lamellar $CuInP_2S_6$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1997**, 56, 10860.
- [130] **Burr G., Durand E., Evain M., Brec R.**, Low-Temperature Copper Ordering in the Layered Thiophosphate $CuVP_2S_6$: A Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study, *J. Solid State Chem.*, **1993**, 103, 514.
- [131] **Mathey Y., Michalowicz A., Toffoli P., Vlaic G.**, Resolution of a Structural Disorder through Apparently Inconsistent X-ray Diffraction and EXAFS Data: Structure of the New Layered System $Mn_{1-x}Cu_xPS_3$ ($x = 0.13$), *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 897.
- [132] **Brockner W., Ohse L., Paetzmann U., Eisenmann B., Schaefer H.**, Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thalliumhexaselenidohypodiphosphates $Tl_4P_2Se_6$, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1985**, 40, 1248.
- [133] **Kim S.-J., Oh H. J.**, Structure and physical properties of $YSe_{1.83}$, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1995**, 16, 515.
- [134] **Doert T., Dashjav E., Fokwa B. P. T.**, Die Seltenerdmetallpolyselenide Gd_8Se_{15} , $Tb_8Se_{(15-x)}$, $Dy_8Se_{(15-x)}$, $Ho_8Se_{(15-x)}$, $Er_8Se_{(15-x)}$ und $Y_8Se_{(15-x)}$ - Zunehmende Fehlordnung in ausgeduehten, planaren Selenschichten, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 261.
- [135] **Raab G.**, Von den Hexachalkogenohypodiphosphaten zu den Hexachalkogenotetrelen: $AgScP_2Se_6$, $Bi_2Si_2Te_6$, $In_2Ge_2Te_6$, *Zulassungsarbeit*, **2006**.
- [136] **Gave M. A., Bile D., Mahanti S. D., Breshears J. D., Kanatzidis M. G.**, On the Lamellar Compounds $CuBiP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$ and $AgBiP_2S_6$. Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative Cu^+ and Bi^{3+} Ion Motion, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5293.
- [137] **Ouili Z., Leblanc A., Colombet P.**, Crystal structure of a new lamellar compound: $Ag_{1/2}In_{1/2}PS_3$, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 66, 86.
- [138] **Brec R., Ouyard G., Rouxel J.**, Relationship between Structure Parameters and Chemical Properties in some MPS_3 Layered Phases, *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1257.
- [139] **Bernert T.**, Untersuchungen zum Einfluss der Tetraedervolumina auf den Strukturtyp in quaternären Zinkblende- und Wurtzitvarianten., *Dissertation*, **2005**.
- [140] **Zucker U. H., Schulz H.**, Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I. A comparison of the most frequently used formalisms of anharmonic thermal vibrations, *Acta Crystallogr. , Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1982**, 38, 563.
- [141] **Hamilton W. C.**, Significance Tests on the Crystallographic R Factor, *Acta Crystallogr.*, **1965**, 18, 502.
- [142] **Seidlmayer S.**, Synthese und Charakterisierung neuer Bismut- und Antimonhexachalkogenohypodiphosphate, *Diplomarbeit*, **22-12-2004**.
- [143] **Galdámez A., Manríquez V., Kasaneva J., Avila R. E.**, Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP_2Se_6 with $A = Cu, Ag$ and $M = Bi, Sb$, *Mater. Res. Bull.*, **2003**, 38, 1063.
- [144] **Herbst-Irmer R., Sheldrick M. G.**, Refinement of obverse/reverse twins, *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **2002**, 58, 477.
- [145] **Steimer C., Welnic W., Kalb J., Wuttig M.**, Towards an atomistic understanding of phase change materials, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **2006**, 8, 2044.
- [146] **Levi G. R., Peyronel G.**, Struttura cristallografica del gruppo isomorfo (Si, Ti, Zr, Sn, Hf), *Z. Kristallogr.*, **1935**, 92, 190.
- [147] **Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.**, Tetrasilber heptathiodiphosphate, *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1977**, 33, 1492.

- [148] **McCarthy T. J., Kanatzidis M. G.**, Use of molten alkali-metal polythiophosphate fluxes for synthesis at intermediate temperatures. Isolation and structural characterization of $ABiP_2S_7$ ($A = K, Rb$), *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1061.
- [149] **Durand E., Evain M., Brec R.**, Synthesis and structure of $Rb V P_2 S_7$: a new thiophosphate in the M(I)-V-P-S family, *J. Solid State Chem.*, **1993**, 102, 146.
- [150] **Kopnin E., Coste S., Jobic S., Evain M., Brec R.**, Synthesis and crystal structure determination of three layered-typethiophosphate compounds KMP_2S_7 ($M = Cr, V, In$), *Mater. Res. Bull.*, **2000**, 35, 1401.
- [151] **Bernert T., Pfitzner A.**, $Cu_2MnM(IV)S_4$ ($M(IV) = Si, Ge, Sn$) - analysis of crystal structures and tetrahedra volumes of normal tetrahedral compounds, *Z. Kristallogr.*, **2005**, 220, 968.
- [152] **Vegard L.**, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **1921**, 5, 17.
- [153] **Gaiser C., Zandt T., Krapf A., Serverin R., Janowitz C., Manzke R.**, Band-gap engineering with HfS_xSe_{2-x} , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2004**, 69, 075205.
- [154] **Radhakrishnan K., Pilla K., Mohanan K.**, Electrical properties of $HfSe_2$ single crystals grown by chemical vapour transport technique, *Asian J. Chem.*, **2008**, 20, 3774.
- [155] **Hussain Reshak A., Auluck S.**, Ab initio calculations of the electronic and optical properties of 1T- HfX_2 compounds, *Physica B*, **2005**, 363, 25.
- [156] **Lucovsky G.**, Amorphous morphology, thermal stability and electronic structure of non-crystalline transition-metal elemental and binary oxides, and chalcogenides, *J. Non-Cryst. Solids*, **2002**, 299-302, 231.
- [157] **Le Bail P., Deniard P., Trichet L.**, Lithium intercalation in the lamellar dichalcogenides hafnium(IV) sulfide and selenide, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1990**, 27, 589.
- [158] **Law A. R., Hughes H. P., Andrews P. T., Levy F. A.**, On the unoccupied electronic states of hafnium titanium selenide ($Hf_xTi_{1-x}Se_2$) alloys, *Solid State Commun.*, **1991**, 78, 599.
- [159] **Shimada T., Ohuchi F. S., Parkinson B. A.**, Work function and photothreshold of layered metal dichalcogenides, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1994**, 33, 2696.
- [160] **Greenaway D. L., Nitsche R.**, Preparation and optical properties of Group IV-VI₂ chalcogenides having the CdI_2 structure, *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, 26, 1449.
- [161] **Brattas L., Kjekshus A.**, Properties of the zirconium and hafnium dichalcogenides, *Acta Chemica Scandinavica*, **1973**, 27, 1290.
- [162] **Rimmington H. P. B., Balchin A. A.**, Crystal data for layer compounds in the series hafnium sulfide selenide (HfS_xSe_{2-x}), *J. Mater. Chem.*, **1974**, 9, 343.
- [163] **LePage Y., Rodgers J. R., White P. S.**, Modeling of hP3 intermetallics in space group P-3m: calculated powder patterns from CRYSTMET x-ray cell data and ab initio coordinates, *Powder Diffr.*, **2002**, 17, 165.
- [164] **Bozorth R. M.**, Crystal structure of CdI_2 , *J. Am. Chem. Soc.*, **1922**, 44, 2232.
- [165] **R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicowich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civalieri, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell**, CRYSTAL2006, **2006**.
- [166] **Bader, R. F. W.**, Atoms in molecules: A quantum theory, Int. Series of monographs in Chemistry, 1990, Vol. 22, Oxford university press.
- [167] **Kohout M., Wagner F. R., Grin Y.**, Electron localization function for transition metal compounds, *Theor. Chem. Acc.*, **2002**, 108, 150.
- [168] **Philipp J.**, Ueber unterphosphorsaures Silber, *Chemische Berichte*, **1883**, 16, 749.
- [169] **Salzer T.**, Ueber Unterphosphorsäure: Vierte Abhandlung, *Liebigs Annalen*, **1886**, 232, 114.
- [170] **Rammelsberg C.**, Ueber einige Salze der Unterphosphorsäure, *J. Prakt. Chem.*, **1892**, 45, 153.
- [171] **Treadwell W. D., Schwarzenbach G.**, Zur Kenntnis der Unterphosphorsäure, *Helv. Chim. Acta*, **1928**, 11, 405.
- [172] **Bell F., Sugden S.**, The Formula of Hypophosphoric Acid, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 48.
- [173] **Joly M.**, Recherches sur l'acide hypophosphorique, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1885**, 101, 1058.
- [174] **Palmer W. G.**, The Preparation and Methods of Determination of Hypophosphate, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1071.
- [175] **Palmer W. G.**, The Vibrational Spectra and Structures of Dithionate, Hypophosphate, and Related Ions., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1552.
- [176] **Salzer T.**, Ueber Unterphosphorsäure und deren Salze; Zweite Abhandlung, *Liebigs Annalen*, **1878**, 194, 28.
- [177] **Joly M.**, Sur la préparation de l'acide hypophosphorique, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1885**, 101, 1148.
- [178] **Bansa C.**, Über Kaliumdoppelsalze der Unterphosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1894**, 6, 128.
- [179] **Corbridge D. E. C., Lowe E. J.**, The Infra-red Spectra of Inorganic Phosphorus Compounds. Part II. Some Salts of Phosphorus Oxy-acids, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4555.
- [180] **Drawe P.**, Ueber die Unterphosphorsäure und einige neue Salze derselben, *Chemische Berichte*, **1888**, 21, 3401.

- [181] **Rosenheim A.**, Die quantitative Bestimmung des Thoriums durch Natriumsubphosphat besonders im Monazitsande, *Chemiker-Zeitung*, **1912**, 36, 821.
- [182] **Hecht F.**, Studien über die exakte Bestimmung des Thoriums nach Fällung als Subphosphat, *Zeitschrift für analytische Chemie*, **1928**, 75, 28.
- [183] **Hagen S., Jansen M.**, Darstellung und Kristallstruktur von Cobalt(II)-Hexathiodiphosphat(P-P)(4 -)-dodecahydrat, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 149.
- [184] **Palkina K. K., Maksimova S. I., Chibiskova N. T., Mironova V. S., Tananaev I. V.**, The crystal structures of $\text{LnHP}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) and the variation in the P-P bond length in the hypophosphate anion for $\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Yb}$, *Zh. Neorg. Khim.*, **1987**, 32, 1790.
- [185] **Palkina K. K., Maksimova S. I., Mironova V. S., Chibiskova N. T., Tananaev I. V.**, The structure and chemical properties of erbium hypophosphate $\text{ErHP}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_4$, *Zh. Neorg. Khim.*, **1983**, 28, 566.
- [186] **Mironova V. S., Tananaev I. V.**, Study of erbium hypophosphates, *Zh. Neorg. Khim.*, **1982**, 27, 81.
- [187] **Palkina K. K., Maksimova S. I., Chibiskova N. T., Mironova V. S., Tananaev I. V.**, The structure of europium hydrogen hypophosphate and the reasons for the change in the bond lengths in the hypophosphate anion $(\text{P}_2\text{O}_6)^4$, *Zh. Neorg. Khim.*, **1987**, 32, 20.
- [188] **Pakhomov V. I., Palkina K. K., Maksimova S. I., Chibiskova N. T., Mironova V. S., Tananaev I. V.**, Structure of europium hydrogen hypophosphate and the causes of the change of the bond lengths in the hypophosphate anion $(\text{P}_2\text{O}_6)^4$, *Zh. Neorg. Khim.*, **1987**, 32, 37.
- [189] **Corbridge D. E. C.**, Crystallographic data on some hypophosphates and pyrophosphates, *Acta Crystallogr.*, **1957**, 10, 85.
- [190] **Palkina K. K., Maksimova S. I., Chibiskova N. T.**, Structural features of lanthanide hydrogen hypophosphate crystals, *Zh. Neorg. Khim.*, **1983**, 28, 885.
- [191] **Palkina K. K., Maksimova S. I., Chibiskova N. T., Mironova V. S.**, Crystal structure of acid ytterbium hypophosphate $\text{YbHP}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_3$, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1984**, 20, 1889.
- [192] **Salzer T.**, Sur l'acide hypophosphorique, *J. Pharm. Chim.*, **1878**, 28, 349.
- [193] **Amat L.**, Sur l'analyse des acides hypophosphoreux, phosphoreux et hypophosphorique, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1890**, 111, 676.
- [194] **Koss M.**, Ein neues Reagens auf Thorium, *Chemiker-Zeitung*, **1912**, 36, 686.
- [195] **Leininger E., Chulski T.**, A New Method for the Preparation of Disodium Dihydrogen Hypophosphate, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2385.
- [196] **Moeller T., Quinty G. H.**, Radiometric Determination of the Solubilities of Thorium and Certain Rare Earth Metal Hypophosphates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6123.
- [197] **Moeller T., Quinty G. H.**, Preparation of Radiohypophosphate Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6122.
- [198] **Leininger E., Chulski T.**, Disodium Dihydrogen Hypophosphate, *Inorganic Syntheses*, **1953**, 4, 68.
- [199] **Blaser B., Worms K.-H.**, Über Oxydation und Hydrolyse der P(2)-P(4)-Säure und der P(4)-P(4)-Säure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1959**, 300, 229.
- [200] **Rosenheim A., Pinsker J.**, Über die Bestimmung der Unterphosphorsäure, phosphorigen und unterphosphorigen Säure nebeneinander und neben Phosphorsäure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1909**, 64, 327.
- [201] **Mootz D., Altenburg H.**, Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen. VI. *Dioxonium-dihydrogendiphosphat, $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}]$, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1971**, 27, 1520.
- [202] **Corne I.**, Préparation de l'acide hypophosphorique, *J. Pharm. Chim.*, **1882**, 6, 123.
- [203] **Joly M. A.**, Sur les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique: Hydrate secondaire, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1886**, 102, 1065.
- [204] **Joly M. A.**, Sur les produits de décomposition de l'acide hypophosphorique, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1886**, 102, 760.
- [205] **Joly M. A.**, Sur les hydrates de l'acide hypophosphorique, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1886**, 102, 110.
- [206] **Joly M. A.**, Recherches thermiques sur l'acide hypophosphorique, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.*, **1886**, 102, 259.
- [207] **Wirth F.**, Über die Gewinnung der Thorerde aus dem Monazitsand mit Hilfe der Unterphosphorsäure sowie über den Nachweis des Cers mit einer alkalischen Ammontartratlösung, *Chemiker-Zeitung*, **1913**, 37, 773.
- [208] **Probst J.**, Über die Gewinnung von Unterphosphorsäure durch Einwirkung von Hypochlorit auf roten Phosphor, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1929**, 179, 155.
- [209] **Remy H., Falius H.**, Über das Verhalten der Unterphosphorsäure, *Naturwissenschaften*, **1956**, 43, 177.
- [210] **Prouzet E., Fukatani M., Barj M., Janvier P.**, Oxygen substitution of the hexathiodiphosphate(IV) ion in aqueous solution, *Dalton Trans.*, **1999**, 4, 635.
- [211] **Sheldrick G. M.**, The Crystal Structure of Ammonium Diaminodiphosphate, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1974**, 408, 175.

- [212] **Fragnaud P., Prouzet E., Mansot J. L., Wery J., Ouvrard G., Brec R.**, EXAFS and EELS evidence for the synthesis of a new amorphous nickel oxythiophosphate NiPS_2O , *J. Non-Cryst. Solids*, **1993**, 162, 158.
- [213] **Haag J. M., LeBret G. C., Cleary D. A., Twamley B.**, Room temperature synthesis and solid-state structure of $\text{Ni}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 1308.
- [214] **Wirth F.**, Die Reindarstellung der Thorerde aus dem Monazitsand mit Hilfe der Unterphosphorsäure, *Angew. Chem.*, **1912**, 25, 1678.
- [215] **Brzeziner**, Bericht: Chemische Analyse anorganischer Körper. Zur Bestimmung und Trennung des Thoriums, *Zeitschrift für analytische Chemie*, **1919**, 58, 286.
- [216] **Brzeziner**, Bericht: Chemische Analyse anorganischer Stoffe. Thorium, *Zeitschrift für analytische Chemie*, **1923**, 63, 54.
- [217] **Pfützner A., Andratschke M., Rau F., Brunklaus G., Eckert H.**, Präparation, Kristallstruktur und NMR-Spektroskopie an AgAlP_2Q_6 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1752.
- [218] **Seidlmayer S., Pfützner A.**, Darstellung und Kristallstruktur von AgBiP_2S_6 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1759.
- [219] **Ouili Z., Leblanc A., Danot M., Colombet P., Mutka H.**, Irradiation- and Substitution- Induced Disorder in the Quasi One-Dimensional Antiferromagnet $\text{Ag}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PS}_3$, *Solid State Commun.*, **1984**, 51, 259.
- [220] **Poizat O., Sourisseau C.**, A Comparative Vibrational Study of $\text{Cr}^{\text{III}}_{0.5}\text{M}^{\text{I}}_{0.5}\text{PS}_3$ and $\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{I}}_{2x}\text{PS}_3$ Layer-Type Compounds with $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$ ($x = 0.13$) and Ag ($x = 0.5$), *J. Solid State Chem.*, **1985**, 59, 371.
- [221] **Leblanc A., Ouili Z., Colombet P.**, Ordre et Desordre de Repartition des Cations Metalliques dans le Nouveau Systeme $\text{Ag}_{1/2}\text{Cr}_{(1/2-x)}\text{In}_x\text{PS}_3$; Comportement Verre de Spin, *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20, 947.
- [222] **Payen C., Molinié P., Colombet P., Fillion G.**, Powder and single crystal susceptibility of the quasi-1D Heisenberg antiferromagnetic chain compounds AgVP_2S_6 ($S = 1$) and AgCrP_2S_6 ($S = 3/2$), *J. Magn. Magn. Mater.*, **1990**, 84, 95.
- [223] **Payen C., Mutka H., Soubeyroux J. L., Molinié P., Colombet P.**, Static and dynamic properties of the quasi-1D Heisenberg antiferromagnets AgVP_2S_6 ($S = 1$) and AgCrP_2S_6 ($S = 3/2$), *J. Magn. Magn. Mater.*, **1992**, 104-107, 797.
- [224] **Mutka H., Payen C., Molinié P.**, One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet with Spin $S = 3/2$. Experiments on AgCrP_2S_6 , *Europhys. Lett.*, **1993**, 21, 623.
- [225] **Mutka H., Payen C., Molinié P.**, Finite segments in quasi-1D Heisenberg antiferromagnets: comparison of the isostructural systems AgVP_2S_6 ($S = 1$) and AgCrP_2S_6 ($S = 3/2$), *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, 140-144, 1677.
- [226] **Mutka H., Payen C., Molinié P., Eccleston R. S.**, Quasi-1D antiferromagnets with $S = 1$ and $S = 3/2$: The isostructural compounds AgVP_2S_6 and AgCrP_2S_6 , *Physica B*, **1995**, 213-214, 170.
- [227] **Colombet P., Leblanc A., Danot M., Rouxel J.**, Coordinance inhabituelle de l'argent dans un sulfure lamellaire a sous-reseau magnetique 1D: le compose $\text{Ag}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PS}_3$, *Nouveau Journal de Chimie*, **1983**, 7, 333.
- [228] **Payen C., McMillan P., Colombet P.**, A Raman spectroscopic study of some $\text{MM}'\text{P}_2\text{S}_6$ layered phases [$\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cd}$; $\text{M}' = \text{Sc}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$], *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1990**, 27, 881.
- [229] **Lee S., Colombet P., Ouvrard G., Brec R.**, General Trends Observed in the Substituted Thiophosphate Family. Synthesis and Structure of AgScP_2S_6 and CdFeP_2S_6 , *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 1291.
- [230] **Leitl M., Pfützner A.**, Synthese und Struktur des Thiophosphats $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 1739.
- [231] **Lee S., Colombet P., Ouvrard G., Brec R.**, A New Chain Compound Of Vanadium (III): $\text{Ag}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{PS}_3$ Structure, Metal Ordering, And Magnetic Properties, *Mater. Res. Bull.*, **1986**, 21, 917.
- [232] **Colombet P., Lee S., Ouvrard G., Brec R.**, Magnetic Properties of New Thiophosphates containing Vanadium(III) Chains or Dimers: AgVP_2S_6 and $\text{V}_2\text{P}_4\text{S}_{13}$, *J. Chem. Res.*, **1987**, 5, 134.
- [233] **Mutka H., Soubeyroux J. L., Bourleaux G., Colombet P.**, Support for the Haldane Conjecture: Gap for magnetic excitations in the quasi-one-dimensional $S = 1$ Heisenberg antiferromagnet AgVP_2S_6 , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1989**, 39, 4820.
- [234] **Mutka H., Soubeyroux J. L., Bourleaux G., Colombet P.**, Erratum: Support for the Haldane Conjecture: Gap for magnetic excitations in the quasi-one-dimensional $S = 1$ Heisenberg antiferromagnet AgVP_2S_6 , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1991**, 44, 933.
- [235] **Mutka H., Payen C., Molinié P., Soubeyroux J. L., Colombet P., Taylor A. D.**, Dynamic Structure Factor [$S(\text{Q}, \omega)$] of the $S = 1$, Quasi-One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet: Neutron Scattering Study on AgVP_2S_6 , *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 497.
- [236] **Mutka H., Payen C., Molinié P., Soubeyroux J. L., Colombet P., Taylor A. D.**, Magnetic correlations in the $S = 1$ quasi-one-dimensional Heisenberg antiferromagnet AgVP_2S_6 , *Physica B*, **1992**, 180-181, 197.

- [237] **Mutka H., Payen C., Molinié P.**, Finite segments, "free spins" and random exchange in Spin $S=1$ quasi one-dimensional antiferromagnets, *Solid State Commun.*, **1993**, 85, 597.
- [238] **Asano T., Ajiro Y., Mekata M., Yamazaki H., Hosoi N., Shinjo T., Kikuchi H.**, Single crystal susceptibility of the $S=1$ one-dimensional Heisenberg antiferromagnet AgVP_2S_6 , *Solid State Commun.*, **1994**, 90, 125.
- [239] **Poizat O., Sourisseau C., Mathey Y.**, Vibrational Study of Metal-Substituted MPS_3 Layered Compounds: $M^{II-x}M^{IIx}\text{PS}_3$ with $M^{II} = \text{Mn, Cd}$, and $M^{II} = \text{Cu}$ ($x = 0.13$) or Ag ($x = 0.50$) I. Comprehensive Infrared and Raman Analysis and Structural Properties, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 72, 272.
- [240] **Poizat O., Fillaux F., Sourisseau C.**, Vibrational Study of Metal-Substituted MPS_3 Layered Compounds: $M^{II-x}M^{IIx}\text{PS}_3$ with $M^{II} = \text{Mn, Cd}$, and $M^{II} = \text{Cu}$ ($x = 0.13$) or Ag ($x = 0.50$) II. Low-Frequency Raman Study and Ionic Transport, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 72, 283.
- [241] **Ichimura K., Nakano H., Takashima M.**, Electrical Conduction Mechanisms of M_xPS_3 , $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{PS}_3$ and their Intercalation Compounds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 341, 111.
- [242] **Jörgens S., Mewis A.**, Die Kristallstrukturen von Hexachalcogeno-Hypodiphosphaten des Magnesiums und Zinks, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 51.
- [243] **Mathey Y., Clément R., Audiere J. P., Poizat O., Sourisseau C.**, Structural, vibrational and conduction properties of a new class of layer-type MPS_3 compounds : $\text{Mn}^{II-x}\text{M}^{IIx}\text{PS}_3$ ($M^{II} = \text{Cu, Ag}$), *Solid State Ionics*, **1983**, 9-10, 459.
- [244] **Evain M., Boucher F., Brec R., Mathey Y.**, The question of silver pairing in the new structurally resolved two-dimensional phase $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 90, 8.
- [245] **Boucher F.**, Étude du comportement non-harmonique des ions d^{10} (Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+}) dans des Chalcogénures Ternaires et Quaternaires, *Dissertation*, **1993**.
- [246] **van der Lee A., Boucher F., Evain M., Brec R.**, Temperature dependence of the silver distribution in $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ by single crystal X-ray diffraction, *Z. Kristallogr.*, **1993**, 203, 247.
- [247] **Wu Y., Bensch W.**, Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties of $\text{Ag}_2\text{Nb}[\text{P}_2\text{S}_6][\text{S}_2]$ and $\text{KAg}_2[\text{PS}_4]$, *J. Solid State Chem.*, **2009**, 182, 471.
- [248] **Honders A., Hintzen A. J. H., der Kinderen J. M., de Wit J. H. W., Broers G. H. J.**, The thermoelectric power in solid solution electrodes: a disregarded phenomenon, *Solid State Ionics*, **1983**, 9-10, 1205.
- [249] **Boucher F., Evain M., Brec R.**, Synthesis and structure of the layered phase $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 383.
- [250] **Brusilovets A. I., Fedoruk T. I.**, Preparation of New Hexachalcogenodiphosphates of Certain Metals, *Zh. Neorg. Khim.*, **1977**, 22, 2085.
- [251] **Toffoli P., Khodadad P., Wyart J.**, L'hexathiohypodiphosphate d'argent $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$, *C. R. Acad. Sc. Paris Série C*, **1980**, 291, 275.
- [252] **Toffoli P., Michelet A., Khodadad P., Rodier N.**, Structure de l'Hexathiodiphosphate(IV) d'Argent, *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1982**, 38, 706.
- [253] **Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.**, Structure d'une Deuxième Variété d'Hexathiodiphosphate(IV) d'Argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$. Comparaison des Structures des Deux Variétés, *Acta Crystallogr. , Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1983**, 39, 1485.
- [254] **Zhang Z., Kennedy J. H., Eckert H.**, Glass Formation and Structure in Non-Oxide Chalcogenide Systems. The Short Range Order of $\text{Ag}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Glasses Studied by ^{31}P MAS-NMR and Dipolar NMR Techniques, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5775.
- [255] **Weigend F., Wirth S., Ahlrichs R., Fenske D.**, Synthesis, Structures and Theoretical Investigation of $[\text{Cu}_4(\text{P}_2\text{S}_6)(\text{PPh}_3)_4]$, $[\text{Cu}_6(\text{P}_2\text{S}_6)\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]$, and $[\text{Au}_4(\text{P}_2\text{S}_6)(\text{PPh}_3)_4]$, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 545.
- [256] **Pätzmann U., Brockner W.**, Raman-Spektren der Hexathiohypodiphosphate des NH_4 , Mg , Ca , Sr , Ba , *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1987**, 42, 593.
- [257] **Jörgens S., Mewis A., Hoffmann R.-D., Pöttgen R., Mosel B. D.**, Neue Hexachalkogeno-hypodiphosphate der Erdalkalimetalle und des Europiums, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 429.
- [258] **Klingen W., Ott R., Hahn H.**, Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 396, 271.
- [259] **Hadenfeldt C., Hoedel D.**, Kristallstruktur und Eigenschaften von Calcium- und Strontiumhexathiodiphosphat(IV), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$, mit einem Beitrag zu Ca_5P_8 und $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1495.
- [260] **Bhowmick A., Bal B., Ganguly S., Bhattacharya M., Kundu M. L.**, Investigation of the layered compound $\text{Fe}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{PS}_3$, *J. Phys. Chem. Solids*, **1992**, 53, 1279.
- [261] **Léaustic A., Rivière E., Clément R., Manova E., Mitov I.**, Investigation of the Influence of Intercalation on the Magnetic Properties of $\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}\text{PS}_3$ Layered Compounds, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4833.
- [262] **Ruiz-León D., Manríquez V., Kasaneva J., Avila R. E.**, Insertion of trivalent cations in the layered MPS_3 (Mn, Cd) materials, *Mater. Res. Bull.*, **2002**, 37, 981.

- [263] **Clement R., Garnier O., Jegoudez J.**, Coordination Chemistry of the Lamellar MPS_3 Materials: Metal-Ligand Cleavage as the Source of an Unusual "Cation-Transfer" Intercalation Process, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1404.
- [264] **Ferrand L.**, Sur Quelques Sulfophosphures Metalliques, *Ann. Chim. Physique*, **1899**, 17, 388.
- [265] **Klingen W., Eulenberger G., Hahn H.**, Ueber Hexachalkogenohypodiphosphate vom Typ $M_2P_2X_6$, *Naturwissenschaften*, **1970**, 57, 88.
- [266] **Nitsche R., Wild P.**, Crystal Growth of Metal-Phosphorus-Sulfur Compounds by Vapor Transport, *Mater. Res. Bull.*, **1970**, 5, 419.
- [267] **Brusilovets A. I., Fedoruk T. I.**, Reaction in the $CdSe-P_2Se_5$ and $Cd-S-P_2S_5$ Systems, *Zh. Neorg. Khim.*, **1976**, 21, 1648.
- [268] **Brec R., Schleich D., Louisy A., Rouxel J.**, Optical properties of some layered chalcogenophosphates MPX_3 and their Lithium intercalates Li_xMPX_3 , *Ann. Chim.*, **1978**, 3, 347.
- [269] **Berthier C., Chabre Y., Minier M.**, NMR Investigation Of The Layered Transition Metal Phosphorus Trichalcogenides And The Intercalation Compounds Li_xNiPS_3 , *Solid State Commun.*, **1978**, 28, 327.
- [270] **Brec R., Schleich D. M., Ouyard G., Louisy A., Rouxel J.**, Physical Properties of Lithium Intercalation Compounds of the Layered Transition Chalcogenophosphates, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, 1814.
- [271] **Brec R., Ouyard G., Louisy A., Rouxel J.**, Proprietes Structurales de Phases M^IIPX_3 ($X = S, Se$), *Ann. Chim.*, **1980**, 5, 499.
- [272] **Boerio-Goates J., Lifshitz E., Francis A. H.**, Electronic Spectroscopy of Nearly Octahedrally Coordinated Manganese in $MnPS_3$ and $CdPS_3$ Lattices, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3019.
- [273] **Lifshitz E., Francis A. H.**, Analysis of the Electron Spin Resonance Spectrum of Manganese(II) Impurity Centers in the Layered $CdPS_3$, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 4714.
- [274] **Lifshitz E., Francis A. H., Clarke R.**, An ESR and X-Ray Diffraction Study of a First-Order Phase Transition in $CdPS_3$, *Solid State Commun.*, **1983**, 45, 273.
- [275] **Lifshitz E., Gentry E., Francis A. H.**, Electron Spin Resonance and Dielectric Relaxation Studies of Pyridine-Intercalated $Cd_2P_2S_6$, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 3038.
- [276] **Kliche G.**, Far Infrared Spectra of Hexachalcogenohypodiphosphates, *J. Solid State Chem.*, **1984**, 51, 118.
- [277] **Cleary D. A., Francis A. H.**, Electron Spin Resonance Spectra of Cobaltocene Intercalated $CdPS_3$ Layered Host Lattices, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 97.
- [278] **Covino J., Dragovich P., Lowe-Ma C. K., Kubin R. F., Schwartz R. W.**, Synthesis and characterization of stoichiometric $CdPS_3$, *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1099.
- [279] **Ouyard G., Brec R., Rouxel J.**, Structural Determination of some MPS_3 Layered Phases ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ and Cd), *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1181.
- [280] **Bal B., Ganguli S., Bhattacharya M.**, Intercalation of Ferrocene in $CdPS_3$, *Physica B*, **1985**, 133, 64.
- [281] **Cleary D. A., Francis A. H., Lifshitz E.**, Analysis of the ESR Spectrum of Manganese (II) in the Layered Compound $Cd_2P_2Se_6$, *Chem. Phys.*, **1986**, 106, 123.
- [282] **Cleary D. A., Francis A. H., Lifshitz E.**, Photoluminescence studies of layered transition metal phosphorus chalcogenides and their pyridine intercalation compounds, *J. Lumin.*, **1986**, 35, 163.
- [283] **Lifshitz E., Vega S., Luz Z., Francis A. H., Zimmermann H.**, Deuterium NMR of pyridine intercalated cadmium chalcogenophosphate, *J. Phys. Chem. Solids*, **1986**, 47, 1045.
- [284] **Ohno Y., Hiram K.**, S K and P K Absorption Spectra and Electronic Structures of Layered Thiophosphates MPS_3 , *J. Solid State Chem.*, **1986**, 63, 258.
- [285] **Covino J., Lowe-Ma C. K.**, Synthesis and Characterization of Stoichiometric $CdPS_3$ - Addendum, *Mater. Res. Bull.*, **1986**, 21, 639.
- [286] **Brec R.**, Review on structural and chemical properties of transition metal phosphorous trisulfides MPS_3 , *Solid State Ionics*, **1986**, 22, 3.
- [287] **Bal B., Ganguli S., Bhattacharya M.**, Mössbauer Studies of ^{57}Fe Intercalated $CdPS_3$, *Hyperfine Interact.*, **1987**, 35, 899.
- [288] **Lifshitz E., Cleary D. A., Francis A. H.**, ESR Studies of metallocene intercalated $Cd_2P_2S_6$, *Chem. Phys.*, **1988**, 127, 305.
- [289] **Barj M., Lucazeau G., Ouyard G., Brec R.**, Atomic mean-square vibrational amplitudes from normal coordinates analysis in some (2D) MPS_3 phases. Evidence of static random disorder., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1988**, 25, 449.
- [290] **Cleary D. A., Grob J., Lifshitz E., Francis A. H.**, An ESR Investigation of a Cation-Exchange Intercalation Reaction in $Cd_2P_2S_6$, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 551.
- [291] **Lifshitz E., Francis A. H.**, Investigations of $Mn(pyr)(aq)^{+2}$ and Pyridine intercalated $Cd_2P_2S_6$ lattices: Mechanism of intercalation and perturbation of the host lattice, *Synth. Met.*, **1989**, 34, 653.
- [292] **Ouyard G., Brec R.**, Chalcogen stacking and symmetry: application to layered chalcogenophosphates MPX_3 , *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1990**, 27, 477.

- [293] **Kim K., Liddle D. J., Cleary D. A.**, A quantitative ESR study of $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ intercalated with Cobaltocene, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 3205.
- [294] **Long G. T., Cleary D. A.**, ESR spectroscopy of Co^{2+} impurities in $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1990**, *2*, 4747.
- [295] **Hefni M. A., Nagasundaram N., Kreszowski D., Francis A. H.**, ESR studies of inter- and intra-lamellar cation exchange processes in $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Phys. Chem. Solids*, **1990**, *51*, 1405.
- [296] **Read J. A., Chick C., Francis A. H.**, Dielectric Relaxation of Intercalated $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 2010.
- [297] **Lacroix P. G., Lemarinier A. V. V., Clément R., Nakatani K., Delaire J. A.**, Synthesis and Non-linear Optical Properties of Substituted Styrylpyridinium-MPS₃ Intercalation Compounds ($M = \text{Mn}, \text{Cd}$), *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, 499.
- [298] **Boucher F., Evain M., Brec R.**, Second-order Jahn-Teller effect in CdPS_3 and ZnPS_3 demonstrated by a non-harmonic behaviour of Cd^{2+} and Zn^{2+} d^{10} ions, *J. Alloys Compd.*, **1994**, *215*, 63.
- [299] **Boucher F., Evain M., Brec R.**, Phase transition upon $d^{(10)} \text{Cd}^{(2+)}$ ordering in CdPS_3 , *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1995**, *51*, 952.
- [300] **Mason S. J., Heyes S. J., O'Hare D.**, Evidence for the Chemical Nature and Ordering of Cobaltocene Intercalated in CdPS_3 using Single Crystal Solid State ^2H NMR Spectroscopy, *Chem. Commun.*, **1995**, 1657.
- [301] **Zhukov V., Boucher F., Alemany P., Evain M., Alvarez S.**, Electronic Structure, Chemical Bonding, and Jahn-Teller Distortions in CdPS_3 , *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 1159.
- [302] **Coradin T., Clément R., Lacroix P. G., Nakatani K.**, From Intercalation to Aggregation: Nonlinear Optical Properties of Stilbazolium Chromophores-MPS₃ Layered Hybrid Materials, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2153.
- [303] **Oriakhi C., Nafshun R. L., Lerner M. M.**, Preparation of nanocomposites of linear Poly(ethylenimine) with layered hosts, *Mater. Res. Bull.*, **1996**, *31*, 1513.
- [304] **Lagadic I., Lacroix P. G., Clément R.**, Layered MPS₃ ($M = \text{Mn}, \text{Cd}$) Thin Films as Host Matrixes for Nonlinear Optical Material Processing, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 2004.
- [305] **Jeevanandam P., Vasudevan S.**, Anomalous low frequency dispersion and dielectric relaxation in the layered intercalated compounds $\text{Cd}_{0.75}\text{PS}_{3A_{0.5}}(\text{H}_2\text{O})$ [$A = \text{K}, \text{Cs}$], *J. Chem. Phys.*, **1997**, *108*, 1206.
- [306] **Sourisseau C., Cavagnat R., Evain M., Brec R.**, Raman Evidence for a Phase Transition in CdPS_3 , *J. Raman Spectrosc.*, **1997**, *27*, 185.
- [307] **Jeevanandam P., Vasudevan S.**, Preparation and characterization of $\text{Cd}_{0.75}\text{PS}_{3A_{0.5}}(\text{H}_2\text{O})_y$ [$A = \text{Na}, \text{K}$ and Cs], *Solid State Ionics*, **1997**, *104*, 45.
- [308] **Field C. N., Boillot M.-L., Clément R.**, Observation of a thermally induced spin crossover in a CdPS_3 intercalate, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 283.
- [309] **Jeevanandam P., Vasudevan S.**, Conductivity and Dielectric Response in the Ion-Exchange Intercalated Mono- and Double-Layer Hydrates $\text{Cd}_{0.75}\text{PS}_3\text{Na}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_y$, $y = 1, 2$, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 3082.
- [310] **Manríquez V., Galdámez A., Ponce J., Brito I., Kasaneva J.**, Intercalation of Polyaniline in the layered materials MPS₃, $M = \text{Mn}, \text{Cd}$, *Mater. Res. Bull.*, **1999**, *34*, 123.
- [311] **Manríquez V., Galdámez A., Villanueva A., Aranda P., Galván J. C., Ruiz-Hitzky E.**, Insertio of In(III) and Ga(III) into MPS₃ ($M = \text{Mn}, \text{Cd}$) layered materials, *Mater. Res. Bull.*, **1999**, *34*, 673.
- [312] **Yang D., Westreich P., Frindt R. F.**, Exfoliated CdPS_3 Single Layers and Restacked Films, *J. Solid State Chem.*, **2002**, *166*, 421.
- [313] **Schmedt auf der Günne J., Eckert H., Léaustic A., Babonneau F.**, Vacancy ordering and host-guest interactions in CdPS_3 intercalates: Results from multidimensional solid state NMR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 1306.
- [314] **Westreich P., Yang D., Frindt R. F.**, The encapsulation of nucleoside monophosphates into $\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3$, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*, 583.
- [315] **Westreich P., Yang D., Frindt R. F.**, Host layer buckling in the compounds formed by exfoliation and restacking of cadmium phosphorus trisulphide with adenosine monophosphate included, *Mater. Res. Bull.*, **2006**, *41*, 502.
- [316] **Yang D., Frindt R. F.**, Structure of polymer intercalated MnPS_3 and CdPS_3 , *J. Mater. Res.*, **2000**, *15*, 2408.
- [317] **Klingen W., Eulenberger G., Hahn H.**, Über Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphate vom Typ $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$, *Naturwissenschaften*, **1968**, *55*, 229.
- [318] **Ouvrard G., Brec R., Rouxel J.**, Synthèse et caractérisation physique de la phase lamellaire CoPS_3 , *C. R. Acad. Sc. Paris Série II*, **1982**, *294*, 971.
- [319] **Brec R., Ouvrard G., Louisy A., Rouxel J., Le Mehaute A.**, The influence of lithium electrochemical intercalation, of bond ionicity in layered chalcogenophosphates of transition metals, *Solid State Ionics*, **1982**, *6*, 185.

- [320] **Sourisseau C., Forgerit J. P.**, Vibrational Study of the $[P_2S_6]^{4-}$ Anion, and of Some MPS_3 Layered Compounds ($M = Fe, Co, Ni, In_{2/3}$), and of Their Intercalates with $[Co(\eta_5-C_5H_5)_2]^+$ Cations, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 49, 134.
- [321] **Kliche G.**, Infrarotspektren der Hexachalkogenohypodiphosphat-Mischkristalle $Ni_2P_2S_{6-x}Se_x$ und $Co_{2-x}Ni_xP_2S_6$, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, **1983**, 38, 1133.
- [322] **Grasso V., Santangelo S., Piacentini M.**, Optical absorption spectra of some transition metal thiophosphates, *Solid State Ionics*, **1986**, 20, 9.
- [323] **Colombet P., Ouvrard G., Antson O., Brec R.**, Microdomains occurrence in the $Li_xFeP_2S_6$ intercalates: a Mössbauer and ESR spectroscopy study, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1987**, 71, 100.
- [324] **Nagasundaram N., Francis A. H.**, FTIR electronic spectra of $Fe_2P_2S_6$ and $Co_2P_2S_6$: trigonal field splitting and lithium intercalation effects, *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**, 50, 163.
- [325] **Huang Z.-L., Zhao J.-T., Mi J.-X., Mao S.-Y., Zheng L.-S.**, Room Temperature Solid State Synthesis and Characterization of a New Chromium Thiophosphate $Cr_4(P_2S_6)_3$, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 144, 388.
- [326] **Dong Y., Lee K., Yun H., Hur N.-H.**, Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of One-Dimensional Thiophosphates, $A_2NiP_2S_6$ ($A = Rb, Cs$), *J. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 45, 242.
- [327] **Cyvin S. J., Cyvin B. N., Wibbelmann C., Becker R., Brockner W., Paresen M.**, Synthesis, Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Cesium-Hexathiohypodiphosphate $Cs_4P_2S_6$, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, **1985**, 40, 709.
- [328] **Gjikaj M., Ehrhardt C.**, New Hexachalcogeno - Hypodiphosphates of the Alkali Metals: Synthesis, Crystal Structure and Vibrational Spectra of the Hexathiodiphosphate(IV) Hydrates $K_4[P_2S_6] \cdot 4H_2O$, $Rb_4[P_2S_6] \cdot 6H_2O$, and $Cs_4[P_2S_6] \cdot 6H_2O$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 1048.
- [329] **Chan B. C., Hess R. F., Feng P. L., Abney K. D., Dorhout P. K.**, Synthesis and Characterization of Two Quaternary Thorium Chalcophosphates: $Cs_4Th_2P_6S_{18}$ and $Rb_7Th_2P_6Se_{21}$, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 2106.
- [330] **Maisonneuve V., Cajipe V. B., Payen C.**, Low-Temperature Neutron Powder Diffraction Study of $CuCrP_2S_6$: Observation of an Ordered, Antipolar Copper Sublattice, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 758.
- [331] **Cajipe V. B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J. E.**, Copper ordering in lamellar $CuMP_2S_6$ ($M=Cr, In$): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase, *Ferroelectrics*, **1996**, 185, 135.
- [332] **Maisonneuve V., Reau J. M., Dong M., Cajipe V. B., Payen C., Ravez J.**, Ionic conductivity in ferroic $CuInP_2S_6$ and $CuCrP_2S_6$, *Ferroelectrics*, **1997**, 196, 257.
- [333] **Moriya K., Kariya N., Inaba A., Matsuo T., Pritz I., Vysochanskii Y. M.**, Low-temperature calorimetric study of phase transitions in $CuCrP_2S_6$, *Solid State Commun.*, **2005**, 136, 173.
- [334] **Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V. B., Molinié P.**, Room-temperature crystal structure of the layered phase $Cu^{III}InP_2S_6$, *J. Alloys Compd.*, **1995**, 218, 157.
- [335] **Bourdon X., Cajipe V. B.**, Soft-Chemistry Forms of $Sn_2P_2S_6$ and $CuInP_2S_6$, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 141, 290.
- [336] **Vysochanskii Y. M., Stephanovich V. A., Molnar A. A., Cajipe V. B., Bourdon X.**, Raman spectroscopy study of the ferrielectric-paraelectric transition in layered $CuInP_2S_6$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1998**, 58, 9119.
- [337] **Grzechnik A., Cajipe V. B., Payen C., McMillan P. F.**, Pressure-Induced Phase Transition In Ferrielectric $CuInP_2S_6$, *Solid State Commun.*, **1998**, 108, 43.
- [338] **Bourdon X., Grimmer A.-R., Cajipe V. B.**, ^{31}P MAS NMR Study of the Ferrielectric-Paraelectric Transition In Layered $CuInP_2S_6$, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2680.
- [339] **Vysochanskii Y. M., Molnar A. A., Stephanovich V. A., Cajipe V. B., Bourdon X.**, Dipole ordering and critical behavior of the static and dynamic properties in three-dimensional and layered $MM'P_2X_6$ crystals ($M, M' = Sn, Cu, In; X = S, Se$), *Ferroelectrics*, **1999**, 226, 243.
- [340] **Misuryaev T. V., Murzina T. V., Aktsipetrov O. A., Shestyuk N. E., Cajipe V. B., Bourdon X.**, Second harmonic generation in the lamellar ferrielectric $CuInP_2S_6$, *Solid State Commun.*, **2000**, 115, 605.
- [341] **Banys J., Macutkevicius J., Grigalaitis R., Vysochanskii J.**, Influence of small amount of $CuInP_2S_6$ to conductivity of $CuInP_2S_6$ crystals, *Solid State Ionics*, **2008**, 179, 79.
- [342] **Vysochanskii Y. M., Stephanovich V., Mytroveij V., Mykajlo O., Yevych R., Gurzan M. I.**, Phonon spectra and phase transitions in $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ and $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ ferroelectrics, *Ferroelectrics*, **2002**, 267, 397.
- [343] **Durand E., Ouvrard G., Evain M., Brec R.**, Split Model Description of the Copper Site Distribution in the New Layered (2D) $Cu^{IV}V^{III}P_2S_6$ Phase, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4916.
- [344] **Brockner W., Becker R.**, $Eu_2P_2S_6$: Das erste Seltenerd-Thiohypodiphosphat, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, **1987**, 42, 511.
- [345] **Rao R. R., Raychaudhuri A. K.**, Structural and vibrational studies of the layered structure solid $Fe_{1-x}Ni_xPS_3$ ($1 \geq x \geq 0$), *J. Phys. Chem. Solids*, **1992**, 53, 949.

- [346] **Odile J.-P., Steger J. J., Wold A.**, Preparation and Properties of the Solid Solution Series $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PS}_3$ ($0 < x < 1$), *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 2400.
- [347] **Balkanski M., Jouanne M., Ouvrard G., Scagliotti M.**, Effects due to spin ordering in a layered MPX_3 compounds revealed by inelastic light scattering, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1987**, 20, 4397.
- [348] **Sakai H., Yamazaki T., Machida N., Shigematsu T., Nakashima S.**, Mössbauer spectra of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{PS}_3$ and its pyridine intercalate, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1999**, 239, 241.
- [349] **Taylor B. E., Steger J., Wold A.**, Preparation and Properties of Some Transition Metal Phosphorus Trisulfide Compounds, *J. Solid State Chem.*, **1973**, 7, 461.
- [350] **Klingen W., Eulenberger G., Hahn H.**, Ueber die Kristallstrukturen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 401, 97.
- [351] **Whittingham M. S.**, Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts, *Prog. Solid State Chem.*, **1978**, 12, 41.
- [352] **Clement R.**, Organometallic Intercalates of some Lamellar Metal Phosphorus Trisulphides, *Dalton Trans.*, **1979**, 1566.
- [353] **Chandra R., Ericsson T.**, Goldanskii-Karyagin Effect in FePS_3 , *Hyperfine Interact.*, **1979**, 7, 229.
- [354] **Foot P. J. S., Suradi J., Lee P. A.**, Optical and Electronic Properties of the Layered Semiconductors NiPS_3 and FePS_3 , *Mater. Res. Bull.*, **1980**, 15, 189.
- [355] **Khumalo F. S., Hughes H. P.**, Reflectance spectra of some FePS_3 -type layer compounds in the vacuum ultraviolet, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1981**, 23, 5375.
- [356] **Piacentini M., Khumalo F. S., Leveque G., Olson C. G., Lynch D. W.**, X-Ray Photoemission and Optical Spectra of NiPS_3 , FePS_3 and ZnPS_3 , *Chem. Phys.*, **1982**, 72, 61.
- [357] **Le Flem G., Brec R., Ouvrard G., Louisy A., Segransan P.**, Magnetic interactions in the layer compounds MPX_3 ($M = \text{Mn, Fe, Ni}$; $X = \text{S, Se}$), *J. Phys. Chem. Solids*, **1982**, 43, 455.
- [358] **Kurosawa K., Saito S., Yamaguchi Y.**, Neutron Diffraction Study on MnPS_3 and FePS_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1983**, 52, 3919.
- [359] **Barj M., Sourisseau C., Ouvrard G., Brec R.**, Infrared studies of lithium intercalation in the FePS_3 and NiPS_3 layer-type compounds, *Solid State Ionics*, **1983**, 11, 179.
- [360] **Clement R., Garnier O., Mercier H., Audiere J. P., Michalowicz A., Rousseau B., Setton R.**, Dibenzenechromium as a Reagent for Ready Insertion of Large Amounts of Chromium into Solid Layered FePS_3 , *Chem. Commun.*, **1984**, 1354.
- [361] **Poizat O., Sourisseau C., Mathey Y.**, Vibrational Study of the Methyl Viologen Dication MV^{2+} and Radical Cation $\text{MV}^{+ \cdot}$ in Several Salts and as an Intercalate in Some Layered MPS_3 Compounds, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1984**, 80, 3257.
- [362] **Jernberg P., Bjarman S., Wäppling R.**, FePS_3 : A First-order phase transition in a "2D" Ising Antiferromagnet, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1984**, 46, 178.
- [363] **Piacentini M., Grasso V., Santangelo S., Fanfoni M., Modesti S., Savoia A.**, Soft X-ray Absorption of FePS_3 and NiPS_3 , *Solid State Commun.*, **1984**, 51, 467.
- [364] **Whangbo M.-H., Brec R., Ouvrard G., Rouxel J.**, Reduction Sites of Transition-Metal Phosphorus Trichalcogenides, MPX_3 , *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2459.
- [365] **Ohno Y., Nakai S.**, Multiplet Structures of Metal $L_{2,3}$ Absorption Spectra of Ionic 3d Transition-Metal Compounds, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1985**, 54, 3591.
- [366] **Scagliotti M., Jouanne M., Balkanski M., Ouvrard G.**, Spin dependent phonon RAMAN scattering in antiferromagnetic FePS_3 layer-type compound, *Solid State Commun.*, **1985**, 54, 291.
- [367] **Grasso V., Santangelo S., Piacentini M.**, $M_{2,3}$ Absorption Spectra of Transition Metal Ions in MnPS_3 , FePS_3 and NiPS_3 , *Solid State Commun.*, **1986**, 60, 381.
- [368] **Fatseas G. A., Evain M., Ouvrard G., Brec R., Whangbo M.-H.**, Unusual Mössbauer phenomenon in Li_xFePS_3 , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1987**, 35, 3082.
- [369] **Scagliotti M., Jouanne M., Balkanski M., Ouvrard G., Benedek G.**, Raman scattering in antiferromagnetic FePS_3 and FePSe_3 crystals, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1987**, 35, 7097.
- [370] **Ziolo J., Torre S., Rigamonti A., Borsa F.**, ^{31}P NMR relaxation study of spin dynamics in layered transition-metal compounds MPX_3 , *J. Appl. Phys.*, **1988**, 63, 3095.
- [371] **Jouanne M., Julien C.**, Fourier transform infrared spectroscopy studies at low temperatures of MPX_3 layered compounds, *J. Appl. Phys.*, **1988**, 64, 3637.
- [372] **Glédél C., Audié J. P., Clément R., Cortés R.**, Synthesis and EXAFS characterization of amorphous FePS_3 thin films, *J. Mater. Sci. Letters*, **1988**, 7, 1054.
- [373] **Aruchamy A., Berger H., Levy F.**, Photoelectronic Properties of the p -type Layered Trichalcogenophosphates FePS_3 and FePSe_3 , *J. Solid State Chem.*, **1988**, 72, 316.
- [374] **Bernasconi M., Marra G. L., Benedek G., Miglio L., Jouanne M., Julien C., Scagliotti M., Balkanski M.**, Lattice dynamics of layered MPX_3 ($M = \text{Mn, Fe, Ni, Zn}$; $X = \text{S, Se}$) compounds, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1988**, 38, 12089.

- [375] **Bernasconi M., Benedek G., Miglio L.**, Lattice dynamics of lithium intercalated FePS₃, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1988**, 38, 12100.
- [376] **Benedek G., Marra G. L., Miglio L., Scagliotti M., Jouanne M.**, Lattice Dynamics of Layered Crystals in the Class MPX₃ (*M* = Fe, Mn; *X* = Se, S), *Phys. Scr.*, **1988**, 37, 759.
- [377] **Kurita N., Nakao K.**, Band Structure and Physical Properties of Magnetic Layered Semiconductors MPS₃, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1989**, 58, 610.
- [378] **Torre S., Ziolo J.**, Spin dynamics and magnetic properties of two-dimensional systems MPX₃ from ³¹P NMR and relaxation, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1989**, 39, 8915.
- [379] **Clement R., Lomas L., Audiere J. P.**, Intercalation Chemistry of Layered FePS₃. An Approach toward Insulating Magnets below 90 K, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 641.
- [380] **Grasso V., Neri F., Patanè S., Silipigni L.**, Conduction processes in the layered semiconductor compound FePS₃, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1990**, 42, 1690.
- [381] **Sekine T., Jouanne M., Julien C., Balkanski M.**, Light-scattering study of dynamical behavior of antiferromagnetic spins in the layered magnetic semiconductor FePS₃, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1990**, 42, 8382.
- [382] **Ouvrard G., Prouzet E., Brec R., Dexpert H.**, EXAFS Study of Lithium-Intercalated Iron Thiophosphate, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 91, 271.
- [383] **Puppin E., Scagliotti M., Chemelli C.**, UV inverse photoemission from FePS₃, *Solid State Commun.*, **1991**, 78, 905.
- [384] **Ichimura K., Sano M.**, Electrical conductivity of layered transition-metal phosphorus trisulfide crystals, *Synth. Met.*, **1991**, 45, 203.
- [385] **Joy P. A., Vasudevan S.**, Optical-absorption spectra of the layered transition-metal thiophosphates MPS₃ (*M* = Mn, Fe, and Ni), *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1992**, 46, 5134.
- [386] **Joy P. A., Vasudevan S.**, Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates MPS₃ (*M* = Mn, Fe, and Ni), *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1992**, 46, 5425.
- [387] **Joy P. A., Vasudevan S.**, Intercalation of *n*-Alkylamines in FePS₃, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1182.
- [388] **Joy P. A., Vasudevan S.**, Infrared (700-100 cm⁻¹) vibrational spectra of the layered transition metal thiophosphates, MPS₃ (*M* = Mn, Fe and Ni), *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, 54, 343.
- [389] **Bhowmick A., Ganguli S., Bhattacharya M.**, Amine intercalation in FePS₃: A ⁵⁷Fe Mössbauer study, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1994**, 49, 5549.
- [390] **Choi W.-K., Kneedler E., Kevan S. D.**, Delocalization of the Fe 3*d* levels in the quasi-two-dimensional correlated insulator FePS₃, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1994**, 50, 15276.
- [391] **Léaustic A., Audièrre J. P., Lacroix P. G., Clément R., Lomas L., Michalowicz A., Dunham W. R., Francis A. H.**, Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of Lamellar MPS₃ Crystals Intercalated with Tetrathiafulvalene (*M* = Mn, Fe), *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1103.
- [392] **Miyazaki T., Fujimoto H., Ichimura K., Lee K. P., Hasegawa S., Inokuchi H.**, UPS study of NiPS₃ and FePS₃ crystals using synchrotron radiation, *Chem. Phys.*, **1995**, 201, 539.
- [393] **Léaustic A., Audièrre J. P., Cointereau D., Clément R., Lomas L., Varret F., Constant-Machado H.**, High-*T_c* Magnets in a Series of Substituted Pyridinium-FePS₃ Layered Intercalates, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1954.
- [394] **Zhukov V., Alvarez S., Novikov D.**, Electronic band structure of the magnetic layered semiconductors MPS₃ (*M* = Mn, Fe, Ni), *J. Phys. Chem. Solids*, **1996**, 57, 647.
- [395] **Sugiura C., Kamata A., Nakai S.**, X-Ray Spectroscopic Investigation of the Valence-Band Structure of Layered Compounds MPS₃ (*M* = Mn, Fe, Ni, Zn, Mg), *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1996**, 65, 2152.
- [396] **Sakai H., Yamazaki T., Shigematsu T., Nakashima S., Hinomura T., Nasu S.**, Mössbauer Spectra of FePS₃ and Its Intercalation Compounds, *Chem. Lett.*, **1997**, 26, 1101.
- [397] **Lomas L., Azcue L., Negrón G., Flores J., Clément R.**, Reacciones de intercalación en las fases FePS₃ y Fe_{0.86}Mn_{0.18}PS₃ mediante radiaciones de microondas, *Journal of the Mexican Chemical Society*, **2000**, 44, 112.
- [398] **Chen X., Yang C., Qin J., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K.**, The Intercalation Reaction of 1,10-Phenanthroline with Layered Compound FePS₃, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 150, 258.
- [399] **Zhang D., Qin J., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K.**, Preparation of a new nanocomposite of conducting polyaniline into layered MnPS₃, *Materials Science and Engineering A*, **2000**, 286, 183.
- [400] **Sakai H., Yamazaki H., Machida N., Shigematsu T., Nasu S.**, Mössbauer Spectra of FePS₃-Cobaltocene Intercalation Compound, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, 341, 105.
- [401] **Chen X., Yang C., Qin J., Inokuchi M., Fujii Y., Kinoshita M., Yakushi K., Ichimura K., Liu Y.**, Nanocomposite system of *N*-Methylstilbazoliums intercalated into lamellar FePS₃, *Synth. Met.*, **2001**, 121, 1307.
- [402] **Piacentini M., Grasso V., Santangelo S., Fanfoni M., Modesti S., Savoia A.**, Study of the valence bands of iron thiophosphate (FePS₃) and nickel thiophosphate (NiPS₃) by resonant-photoemission spectroscopy, *Nuovo Cimento della Soceita Italiana di Fisica, D: Condensed Matter, Atomic, Molecular and Chemical Physics, Fluids, Plasmas, Biophysics*, **1984**, 4, 444.

- [403] **Clement R., Mercier H., Michalowicz A.**, Mild reaction of dibenzenechromium with layered iron phosphorus trisulfide (FePS_3): EXAFS characterization of new nonstoichiometric $\text{FePS}_3\text{Cr}_x\text{C}_y\text{H}_z$ materials, *Revue de Chimie Minerale*, **1985**, 22, 135.
- [404] **Brec R., Fatseas G. A., Ouvrard G., Whangbo M. H.**, Nature of the oxidizing centers in transition metal phosphorus trisulfides MPS_3 (M = iron, nickel), *J. Power Sources*, **1987**, 20, 205.
- [405] **Sekine T., Jouanne M., Julien C., Balkanski M.**, Raman scattering in the antiferromagnet iron phosphorus trisulfid (FePS_3) intercalated with lithium, *Mater. Sci. Eng. , B*, **1989**, 3, 91.
- [406] **Bernasconi M., Benedek G., Miglio L.**, Lattice dynamics of lithium-intercalated iron phosphorus trisulfide, *Mater. Sci. Eng. , B*, **1989**, 3, 167.
- [407] **Kyriakos D. S., Anagnostopoulos A. N., Christidis P., Gountsidou V.**, Growth and some properties of $\text{Ga}_{2/3}\text{PS}_3$ single crystals, *J. Cryst. Growth*, **1986**, 86, 6.
- [408] **Simon A., Hahn H., Peters K.**, Darstellung und Aufbau von HfP_2S_6 , *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **1985**, 40, 730.
- [409] **Jandali M. Z., Eulenberger G., Hahn H.**, Die Kristallstrukturen von $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 447, 105.
- [410] **Brockner W., Pätzmann U.**, Schwingungsspektrum des Quecksilber-Hexaselenidohypodiphosphates $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1987**, 42, 517.
- [411] **Calareso C., Grasso V., Neri F., Silipigni L.**, The low-energy absorption and reflectivity of $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1997**, 9, 4791.
- [412] **Soled S., Wold A.**, Crystal Growth and Characterization of $\text{In}_{2/3}\text{PS}_3$, *Mater. Res. Bull.*, **1976**, 11, 657.
- [413] **Diehl R., Carpentier C.-D.**, The Structural Chemistry of Indium Phosphorus Chalcogenides, *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1978**, 34, 1097.
- [414] **Kranjcec M., Studenyak I. P., Kovacs G. S., Mitrovcij V. V., Gurzan M. I., Voroshilov Y. V.**, Specific features of the optical absorption edge anisotropy in $\text{In}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$ layered crystals, *Mater. Res. Bull.*, **2002**, 37, 2499.
- [415] **Carrillo C. W., Sassmannshausen J., von Schnering H. G., Menzel F., Brockner W.**, Crystal structure of dipotassium iron thiohypodiphosphate, $\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, *Z. Kristallogr.*, **1992**, 202, 150.
- [416] **Carrillo-Cabrera W., Saßmannshausen J., von Schnering H. G.**, Synthesis, Crystal Structure, Magnetism and Vibrational Spectrum of Dipotassium Iron(II) Hexathiodiphosphate(IV), $\text{K}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 489.
- [417] **Menzel F., Brockner W.**, Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Dipotassium Manganese(II)-Hexathiodiphosphate(IV), $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 1081.
- [418] **Silipigni L., Di Marco G., Salvato G., Grasso V.**, X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the layered intercalated compound $\text{K}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$, *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, 252, 1998.
- [419] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G., Sayettat J., Jobic S., Brec R.**, Palladium Chemistry in Molten Alkali Metal Polychalcophosphate Fluxes. Synthesis and Characterization of $\text{K}_4\text{Pd}(\text{PS}_4)_2$, $\text{Cs}_4\text{Pd}(\text{PSe}_4)_2$, $\text{Cs}_{10}\text{Pd}(\text{PSe}_4)_4$, K_2PdPS_4 , $\text{K}_2\text{PdP}_2\text{S}_6$, $\text{Cs}_2\text{PdP}_2\text{Se}_6$, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5859.
- [420] **Foot P. J. S., Nevett B. A.**, Properties of NiPS_3 and ZnPS_3 prepared at Ambient Temperature, *Chem. Commun.*, **1987**, 380.
- [421] **Falius H., Krause W.**, Thio- und Amidothioderivate der Diphosphor(IV)-säure, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 477, 21.
- [422] **Léaustic A., Rivière E., Clément R.**, Photoinduced Modifications of the Magnetization of a Stilbazolium- MnPS_3 Layered Intercalate, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4784.
- [423] **Silipigni L., Grasso V., De Luca G., Monsù Scolaro L., Salvato G.**, Electronic core levels of layered $\text{Li}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$ film, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 98, 043307.
- [424] **Le Mehaute A.**, Sur quelques conséquences thermodynamiques et cinétiques du polymorphisme des produits d'électroréduction de NiPS_3 , *C. R. Acad. Sc. Paris Série C*, **1978**, 287, 309.
- [425] **Patel S. N., Balchin A. A.**, Preparation and structural studies of lithium substituted nickel phosphorus trisulphide, $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, *Solid State Ionics*, **1984**, 14, 45.
- [426] **Patel S. N., Balchin A. A.**, A correction to preparation and structural studies of lithium substituted nickel phosphorus trisulphide, $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$, *Solid State Ionics*, **1986**, 20, 223.
- [427] **Ouvrard G., Prouzet E., Brec R., Benazeth S., Dexpert H.**, X-Ray Absorption Study of Lithium Intercalated Thiophosphate NiPS_3 , *J. Solid State Chem.*, **1990**, 86, 238.
- [428] **Giunta G., Grasso V., Neri F., Silipigni L.**, Electrical conductivity of lithium-intercalated thiophosphate NiPS_3 single crystals, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1994**, 50, 8189.
- [429] **Sourisseau C., Mathey Y., Kerrache I., Julien C.**, Vibrational Study of Lithium Insertion and Bondings in Intercalated Li_3HfS_3 and $\text{Li}_{1.5}\text{NiPS}_3$ Semiconducting Phases, *J. Raman Spectrosc.*, **1996**, 27, 303.
- [430] **Kerrache I., Julien C., Sourisseau C.**, Raman scattering studies of lithium-intercalated NiPS_3 , *Solid State Ionics*, **1996**, 92, 37.

- [431] **Prouzet E., Ouvrard G., Brec R., Benazeth S., Dexpert H.**, EXAFS study of the lithium intercalated lamellar nickel thiophosphate (NiPS_3), *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **1989**, 86, 1675.
- [432] **Ouvrard G.**, EXAFS study of transition metal coordination change upon lithium intercalation in nickel thiophosphate (NiPS_3), *Mater. Sci. Eng. , B*, **1989**, 3, 81.
- [433] **Mercier R., Malugani J. P., Fahys B., Douglade J., Robert G.**, Synthèse, structure cristalline et analyse vibrationnelle de l'hexathiohypodiphosphate de lithium $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Solid State Chem.*, **1982**, 43, 151.
- [434] **Prouzet E., Ouvrard G., Brec R., Segueineau P.**, Room temperature synthesis of pure amorphous nickel hexathiodiphosphate $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Solid State Ionics*, **1988**, 31, 79.
- [435] **Eckert H., Zhang Z., Kennedy J. H.**, Structural Transformation of Non-Oxide Chalcogenide Glasses. The Short-Range Order of $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Glasses Studied by Quantitative ^{31}P and ^6Li High-Resolution Solid-State NMR, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 273.
- [436] **Fragnaud P., Prouzet E., Brec R.**, Structural study of room temperature synthesized nickel thiophosphate $\alpha\text{-NiPS}_3$, *J. Mater. Res.*, **1992**, 7, 1839.
- [437] **Bourdon X., Prouzet E., Cajipe V. B.**, Room-Temperature Synthesis of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 129, 157.
- [438] **Mizuno F., Hayashi A., Tadanaga K., Tatsumisago M.**, New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ Glasses, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 918.
- [439] **Minami K., Mizuno F., Hayashi A., Tatsumisago M.**, Lithium ion conductivity of the $\text{Li}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ glass-based electrolytes prepared by the melt quenching method, *Solid State Ionics*, **2007**, 178, 837.
- [440] **Hinrichs F., Gjikaj M.**, Crystal structure of hexaaquamagnesium diammonium hexathiodiphosphate(IV) dihydrate, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NH}_4)_2[\text{P}_2\text{S}_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2006**, 221, 121.
- [441] **Wildes A. R., Kennedy S. J., Hicks T. J.**, Possible spin-glass in $(\text{Mn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{PS}_3$, *Physica B*, **1995**, 213-214, 372.
- [442] **Chandrasekharan N., Vasudevan S.**, Dilution of a layered antiferromagnet: Magnetism in $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_3$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1996**, 54, 14903.
- [443] **Goossens D. J., Hicks T. J.**, The magnetic phase diagram of $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{PS}_3$, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1998**, 10, 7643.
- [444] **Goossens D. J., Studer A. J., Kennedy S. J., Hicks T. J.**, The impact of magnetic dilution on magnetic order in MnPS_3 , *J. Phys. : Condens. Matter*, **2000**, 12, 4233.
- [445] **Mulders A. M., Klaasse J. C. P., Goossens D. J., Chadwick J., Hicks T. J.**, High-field magnetization in the diluted quasi-two-dimensional antiferromagnet $\text{Mn}_{1-x}\text{ZnPS}_3$, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2002**, 14, 8697.
- [446] **de Châtel P. F., Chadwick J., Mulders A. M., Hicks T. J.**, Non-magnetic defect in the two-dimensional $s = 1/2$ Heisenberg antiferromagnet with honeycomb lattice, *Physica B*, **2004**, 344, 117.
- [447] **Clement R.**, A Novel Route to Intercalation into Layered MnPS_3 , *Chem. Commun.*, **1980**, 647.
- [448] **Clément R., Girerd J. J., Morgenstern-Badarau I.**, Dramatic Modification of the Magnetic Properties of Lamellar MnPS_3 upon Intercalation, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2852.
- [449] **Clement R.**, Intercalation of Potentially Reactive Transition-Metal Complexes in the Lamellar MnPS_3 Host Lattice, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 6998.
- [450] **Sourisseau C., Mathey Y., Poinssignon C.**, Inelastic Neutron Scattering Study of Low Frequency Motions in $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ and $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ Intercalated in the MnPS_3 Layered Compound, *Chem. Phys.*, **1982**, 71, 257.
- [451] **Michalowicz A., Clement R.**, EXAFS Study of the Structural Modifications Induced into MnPS_3 upon Intercalation, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3872.
- [452] **Barj M., Lucazeau G., Clément R.**, Vibrational study of lamellar MnPS_3 intercalated with alkali ions, *J. Mol. Struct.*, **1982**, 79, 329.
- [453] **Poizat O., Sourisseau C.**, Infrared, Raman, and Resonance Raman Studies of the $\text{Ru}(2,2'\text{-bpy})_3^{2+}$ Cation in its Chloride Crystal and as an Intercalate in the Layered MnPS_3 Compound, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 3007.
- [454] **Michalowicz A., Clement R.**, Correlation Between the Structural Disorder Studied by EXAFS and the Magnetic Properties of Intercalated MnPS_3 , *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **1986**, 4, 265.
- [455] **Okuda K., Kurosawa K., Saito S., Honda M., Yu Z., Date M.**, Magnetic Properties of Layered Compound MnPS_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1986**, 55, 4456.
- [456] **Hangyo M., Nakashima S., Mitsuishi A., Kurosawa K., Saito S.**, Raman Spectra Of MnPS_3 Intercalated With Pyridine, *Solid State Commun.*, **1988**, 65, 419.
- [457] **Grasso V., Neri F., Santangelo S., Silipigni L., Piacentini M.**, Electronic conduction in the layered semiconductor MnPS_3 , *J. Phys. : Condens. Matter*, **1989**, 1, 3337.
- [458] **Grasso V., Neri F., Silipigni L., Piacentini M.**, Fluorescence spectra of the layered semiconductor compound MnPS_3 , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1989**, 40, 5529.

- [459] **Kim K., Cleary D. A.**, ESR Study of the Magnetic Behaviour of $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Intercalation Compounds, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 3816.
- [460] **Grasso V., Neri F., Perillo P., Silipigni L., Piacentini M.**, Optical-absorption spectra of crystal-field transitions in MnPS_3 at low temperatures, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1991**, *44*, 11060.
- [461] **Joy P. A., Vasudevan S.**, The Intercalation Reaction of Pyridine with Manganese Thiophosphate, MnPS_3 , *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7792.
- [462] **Joy P. A., Vasudevan S.**, Magnetism and spin dynamics in MnPS_3 and pyridine intercalated MnPS_3 : An electron paramagnetic resonance study, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4411.
- [463] **Miyazaki T., Ichimura K., Matsuzaki S., Sano M.**, Pyridine-intercalated MnPS_3 single crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, *54*, 1023.
- [464] **Miyazaki T., Matsuzaki S., Ichimura K., Sano M.**, Mixed-valence TTF intercalated in lamellar MnPS_3 crystals, *Solid State Commun.*, **1993**, *85*, 949.
- [465] **Lagadic I., Clément R., Kahn O., Ren J., Whangbo M.-H.**, Atomic Force Microscopy Study of Layered MnPS_3 and Its Intercalation Compounds, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1940.
- [466] **Wildes A. R., Kennedy S. J., Hicks T. J.**, True two-dimensional magnetic ordering in MnPS_3 , *J. Phys. : Condens. Matter*, **1994**, *6*, L335.
- [467] **Evans J. S. O., O'Hare D., Clement R., Léaustic A., Thuéry P.**, Origins of the Spontaneous Magnetization in MnPS_3 Intercalates: A Magnetic Susceptibility and Powder Neutron Diffraction Study, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 735.
- [468] **Evans J. S. O., O'Hare D., Clement R.**, The Structure of $\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2^+$ and NMe_4^+ Intercalates of MnPS_3 : An X-ray, Neutron-Diffraction, and Solid-State NMR Study, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4595.
- [469] **Pich C., Schwabl F.**, Spin-wave dynamics of two-dimensional isotropic dipolar honeycomb antiferromagnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, *148*, 30.
- [470] **Qin J., Yang C., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K.**, Synthesis and properties of a new ferromagnetic 2,2'-bipyridine- MnPS_3 intercalation compound, *Solid State Commun.*, **1996**, *100*, 427.
- [471] **Qin J., Yang C., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K., Liu D.**, Synthesis and Ferromagnetism of a New Intercalation Compound : $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{bipy})_{0.56}$, *Synth. Met.*, **2007**, *85*, 1673.
- [472] **Goossens D. J., Hicks T. J.**, Investigation of the temperature/field/composition magnetic phase diagram of $\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PS}_3$, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, *177-181*, 721.
- [473] **Coradin T., Veber M., Francis A. H., Clément R.**, The MnPS_3 layered phase as a substrate for aggregate formation: the example of triarylpyrylium cations, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 1471.
- [474] **Wildes A. R., Roessli B., Lebech B., Godfrey K. W.**, Spin waves and the critical behaviour of the magnetization in MnPS_3 , *J. Phys. : Condens. Matter*, **1998**, *10*, 6417.
- [475] **Gonbeau D., Coradin T., Clement R.**, XPS Study of Stilbazolium Chromophores and Their Intercalation Compounds in the MnPS_3 Layered Phase, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 3545.
- [476] **Yang C., Qin J., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K.**, BEDT-TTF being inserted into a layered MnPS_3 , *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1482.
- [477] **Yang C., Chen X., Qin J., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K.**, Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Intercalation Compound of 1,10-Phenanthroline with Layered MnPS_3 , *J. Solid State Chem.*, **2000**, *150*, 281.
- [478] **Bhide M. K., Kadam R. M., Sastry M. D., Qin J., Yang C., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K., Sra A. K., Yakhmi J. V.**, Electron Paramagnetic Resonance Study of Magnetic Ordering in MnPS_3 , $\text{Mn}_{0.79}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipy})_{0.42}$ and $\text{Mn}_{0.84}\text{PS}_3(1,10\text{-Phen})_{0.64}$ Compounds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2000**, *341*, 119.
- [479] **Bénard S., Léaustic A., Rivière E., Yu P., Clément R.**, Interplay between Magnetism and Photochromism in Spiropyran- MnPS_3 Intercalation Compounds, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3709.
- [480] **Yang C., Chen X., Qin J., Yakushi K., Nakazawa Y., Ichimura K., Liu Y.**, Novel inorganic-organic magnet: intercalation compound of α -aminopyridine into layered MnPS_3 , *Synth. Met.*, **2001**, *121*, 1802.
- [481] **Floquet S., Salunke S., Boillot M.-L., Clément R., Varret F., Boukheddaden K., Rivière E.**, The spin Transition of an Iron(III) Complex Intercalated in a MnPS_3 Layered Magnet. Occurrence of a Hysteresis Effect on Removal of Lattice Solvent, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 4164.
- [482] **Coradin T., Coupé A., Livage J.**, Intercalation of biomolecules in the MnPS_3 layered phase, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 705.
- [483] **Yang K., Chen X., Fu E., Qin J., Inokuchi M., Kinoshita M.**, New magnetic intercalation compound of cyclic polyamine into MnPS_3 , *Synth. Met.*, **2003**, *137*, 1353.
- [484] **Chen X., Qin J., Inokuchi M., Kinoshita M., Yakushi K.**, Magnetic intercalate of pararosaniline into layered MnPS_3 , *Synth. Met.*, **2003**, *137*, 1339.

- [485] **Yang K., Su X., Zhang X., Chen X., Fu E., Qin J., Inokuchi M., Kinoshita M.**, Synthesis, structural characterization and ferrimagnetic property of MnPS_3 intercalated with nickel(II) cyclopolyamine complex cations, *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 4300.
- [486] **Li C., Wang X., Peng Q., Li Y.**, Synthesis and Characterization of $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single-Crystal Nanorods and Nanotubes, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6641.
- [487] **Zhou H., Zhang X., Chen X., Yang C., Qin J., Inokuchi M.**, Intercalation of amino acids into layered MnPS_3 : Synthesis, characterization and magnetic properties, *Mater. Res. Bull.*, **2006**, 41, 2161.
- [488] **Zhang X., Zhou H., Su X., Chen X., Yang C., Qin J., Inokuchi M.**, Synthesis, characterization and magnetic properties of transition metal salen complexes intercalated into layered MnPS_3 , *J. Alloys Compd.*, **2007**, 432, 247.
- [489] **Clement R., Michalowicz A.**, Soft chemistry in the MPS_3 series: EXAFS characterization of $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PS}_3$ heterometallic layers, *Revue de Chimie Minerale*, **1984**, 21, 426.
- [490] **Matsuzaki S., Ichimura K., Miyzaki T., Sano M.**, Infrared spectra of pyridine-intercalated MnPS_3 at high pressure, *Synth. Met.*, **1994**, 64, 39.
- [491] **Ehrhardt C., Gjikaj M.**, Crystal structure of strontium hexathiohypodiphosphate(IV) decahydrate, $\text{Sr}[\text{P}_2\text{S}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2006**, 221, 437.
- [492] **Gjikaj M., Brockner W.**, Crystal Structure, Vibrational Spectrum and Thermal Behavior of the Ammonium Hexathiohypodiphosphate Dihydrate, $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **2007**, 62, 1102.
- [493] **McCarthy T. J., Kanatzidis M. G.**, Synthesis in molten alkali metal polythiophosphate fluxes. The new quaternary bismuth and antimony thiophosphates ABiP_2S_7 ($A = \text{K}, \text{Rb}$), $A_3\text{M}(\text{PS}_4)_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Sb}, \text{Bi}$), $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{PS}_4)_3$, and $\text{Na}_{0.16}\text{Bi}_{1.28}\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Alloys Compd.*, **1996**, 236, 70.
- [494] **Coste S., Kopnin E., Evain M., Jobic S., Brec R., Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, Polychalcogenophosphate flux synthesis of 1D- KInP_2Se_6 and 1D and 3D- NaCrP_2S_6 , *Solid State Sci.*, **2002**, 4, 709.
- [495] **Komm T., Schleid T.**, Drei Alkalimetall-Erbium-Thiophosphate: Von der Schichtstruktur bei $\text{KEr}[\text{P}_2\text{S}_7]$ zur dreidimensionalen Vernetzung in $\text{NaEr}[\text{P}_2\text{S}_6]$ und $\text{Cs}_3\text{Er}_5[\text{PS}_4]_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 632, 42.
- [496] **Coste S., Gautier E., Evain M., Bujoli-Doeuff M., Brec R., Jobic S., Kanatzidis M. G.**, $\text{NaV}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.16$): A New Compound with Infinite Straight $(^{1/\infty})[\text{V}_{0.837}\text{P}_2\text{S}_6]^-$ Chains that Exfoliate Forming Gels, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2323.
- [497] **Doeuff M., Cartier C., Clement R.**, Phosphorus Vacancies and Intercalation in Lamellar NiPS_3 , *Chem. Commun.*, **1988**, 629.
- [498] **Falius H.**, Hexathiohypophosphate, Salze einer neuen Säure des Phosphors, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1968**, 356, 189.
- [499] **Krause W., Falius H.**, Oxydation von elementarem Phosphor mit polysulfidische Schwefel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 496, 80.
- [500] **Brockner W., Pätzmann U.**, Raman-Spektren von gelöstem $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1983**, 38, 92.
- [501] **Fincher T., LeBret G., Cleary D. A.**, Single-Crystal Structure Determination of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 141, 274.
- [502] **Thompson A. H., Whittingham M. S.**, Transition Metal Phosphorus Trisulfides As Battery Cathodes, *Mater. Res. Bull.*, **1977**, 12, 741.
- [503] **Le Méhauté A., Ouvrard G., Brec R., Rouxel J.**, Insertion de Lithium dans la structure lamellaire NiPS_3 , *Mater. Res. Bull.*, **1977**, 12, 1191.
- [504] **Ghamgui N., Crouigneau P., Lamy C., Le Mehaute A.**, Étude in situ par résonance paramagnétique de l'insertion électrochimique du lithium dans NiPS_3 , *C. R. Acad. Sc. Paris Série II*, **1981**, 293, 19.
- [505] **Piacentini M., Khumalo F. S., Olson C. G., Anderegg J. W., Lynch D. W.**, Optical Transitions, XPS, and Electronic States in NiPS_3 , *Chem. Phys.*, **1982**, 65, 289.
- [506] **Kelly M. K., Daniels R. R., Margaritondo G., Lévy F.**, Resonant-Photoemission identification of the valence states of NiPS_3 , *Solid State Commun.*, **1984**, 50, 233.
- [507] **Vysochanskii Y. M., Furtsev V. G., Khoma M. M., Gurzan M. I., Slivka V. Y.**, Splitting of the ferroelectric phase transition in a laser radiation field and self-focusing of light in the incommensurate phase, *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, **1985**, 89, 939.
- [508] **Banda E. J. K. B.**, Optical absorption of NiPS_3 in the near-infrared, visible and near-ultraviolet regions, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1986**, 19, 7329.
- [509] **Grasso V., Neri F., Santangelo S., Silipigni L.**, Electronic transport properties of NiPS_3 , *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1988**, 37, 4419.
- [510] **Kurita N., Nakao K.**, Band Structure of Magnetic Layered Semiconductor NiPS_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1989**, 58, 232.
- [511] **Ouvrard G., Prouzet E., Brec R., Benazeth S., Dexpert H.**, Electronic and structural modifications induced by Lithium intercalation in NiPS_3 , *Physica B*, **1989**, 158, 523.

- [512] **Fragnaud P., Prouzet E., Ouvrard G., Mansot J. L., Payen C., Brec R., Dexpert H.**, Room temperature synthesis study of highly disordered a-Ni₂P₂S₆, *J. Non-Cryst. Solids*, **1993**, 160, 1.
- [513] **Rosenblum S., Francis A. H., Merlin R.**, Two-magnon light scattering in the layered antiferromagnet NiPS₃: Spin-1/2-like anomalies in a spin-1 system, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1994**, 49, 4352.
- [514] **Manova E., Leautic A., Mitov I., Gonbeau D., Clement R.**, The NiPS₃-Cobaltocene intercalation compound: a new ferromagnet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1998**, 311, 155.
- [515] **Prouzet E., Ouvrard G., Brec R., Benazeth S., Dexpert H.**, EXAFS study of the room temperature synthesized amorphous nickel thiophosphate (NiPS₃), *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **1989**, 86, 1683.
- [516] **Curro G., Grasso V., Neri F., Silipigni L.**, The effects of the lithium intercalation on the x-ray photoelectron spectra of NiPS₃, *Nuovo Cimento della Socieita Italiana di Fisica, D: Condensed Matter, Atomic, Molecular and Chemical Physics, Fluids, Plasmas, Biophysics*, **1995**, 17, 37.
- [517] **Andreev A., Ivanova V., Kirilov K., Passage G.**, Catalytic oxidation of sulfide ions over NiPS₃, *Appl. Catal. , A*, **1994**, 107, 189.
- [518] **Julien C., Eh-Farh L., Balkanski M., Samaras I., Saikh S. I.**, Studies of the transport properties in lithium-intercalated nickel phosphorus sulfide (NiPS₃), *Mater. Sci. Eng. , B*, **1992**, 14, 127.
- [519] **Nitsche R.**, Vapour Growth and Crystal Data of the Thio(Seleno)-Hypodiphosphates Sn₂P₂S₆, Sn₂P₂Se₆, Pb₂P₂S₆, Pb₂P₂Se₆ and their mixed Crystals, *Mater. Res. Bull.*, **1974**, 9, 401.
- [520] **Slivka V. Y., Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Soft mode, interaction of modes, and critical Rayleigh scattering of light in Sn₂P₂S₆, *Fizika Tverdogo Tela*, **1978**, 20, 3530.
- [521] **Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Koperles B. M., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Ferroelectric soft mode in (Sn_{1-x}Pb_x)₂P₂S₆ and Sn₂P₂(S_{1-x}Se_x)₆ solid solutions, *Fizika Tverdogo Tela*, **1979**, 21, 1497.
- [522] **Becker R., Brockner W., Schäfer H.**, Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexathiohypodiphosphates Pb₂P₂S₆, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1983**, 38, 874.
- [523] **Ritus A. I., Roslik N. S., Vysochanskii Y. M., Grabar A. A., Slivka V. Y.**, Brillouin light scattering in an Sn₂P₂S₆ crystal in the vicinity of a phase transition, *Fizika Tverdogo Tela*, **1985**, 27, 2225.
- [524] **Agekyan V. F., Muzyka L. N.**, Spectroscopic properties of a Pb₂P₂S₆ and its analogs: absorption, photoconductivity, and luminescence, *Fizika Tverdogo Tela*, **1986**, 28, 3217.
- [525] **Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Rizak V. M., Seikovskaya L. A., Slivka V. Y., Furtsev V. G., Khoma M. M.**, Spectrum of soft phonons and nature of the phase diagram of Sn(Pb)₂P₂S(Se)₆ ferroelectrics, *Fizika Tverdogo Tela*, **1987**, 29, 530.
- [526] **Maier M. M., Vysochanskii Y. M., Salo L. A., Rizak V. M., Potorii M. V., Slivka V. Y.**, Evolution of an incommensurate phase to a chaotic state in (Pb_ySn_{1-y})₂P₂(Se_xS_{1-x})₆ solid solutions, *Fizika Tverdogo Tela*, **1989**, 31, 203.
- [527] **Shusta V. S., Gerzanich E. I., Slivka A. G., Guranich P. P.**, Phase (*p*, *T*, *x*) diagram of ferroelectric (Pb_xSn_{1-x})₂P₂S₆ crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1989**, 31, 308.
- [528] **Baltrunas D., Mikaitis R., Slivka V. Y., Vysochanskii Y. M.**, Manifestation of the Ferroelectric Phase Transition in the Mössbauer Parameters of the System (Sn_xPb_{1-x})₂P₂S₆, *Phys. Status Solidi A*, **1990**, 119, 71.
- [529] **Rizak I. M., Rizak V. M., Vysochansky Y. M., Gurzan M. I., Slivka V. Y.**, Tricritical Lifshitz point in phase diagram of (Pb_ySn_{1-y})₂P₂(Se_xS_{1-x})₆ ferroelectrics, *Ferroelectrics*, **1993**, 143, 135.
- [530] **Shusta V. S., Gerzanich E. I., Slivka A. G., Guranich P. P., Bobela V. A.**, Phase transitions and physical properties of (Pb_ySn_{1-y})₂P₂S₆ crystals at high hydrostatic pressures, *Ferroelectrics*, **1993**, 145, 61.
- [531] **Moriya K., Iwauchi K., Ushida M., Nakagawa A., Watanabe K., Yano S., Motojima S., Akagi Y.**, Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in Pb_{2x}Sn_{2x(1-x)}P₂S₆ Single Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1994**, 64, 1775.
- [532] **Baltrunas D., Mazeika K., Vysochanskii Y. M., Grabar A. A., Slivka V. Y.**, Mössbauer Spectroscopy Of The Phase Transitions In The Ferroelectric System Sn(Pb)₂P₂S(Se)₆, *Ferroelectrics*, **1995**, 165, 359.
- [533] **Rizak V. M., Bokotey A. A., Rizak I. M., Al'-Shoufi.K., Slivka V. Y.**, Electric Conduction of Sn(Pb)₂P₂S(Se)₆-like crystals, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 149.
- [534] **Rizak V. M., Al'-Shoufi.K., Rizak I. M., Bokotey A. A., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Thermal conduction of Sn(Pb)₂P₂S(Se)₆-like compounds, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 167.
- [535] **Tyagur Y. I., Jun J.**, The influence of high hydrostatic pressures on phase transitions temperature in ferroelectric crystals of (Pb_ySn_{1-y})₂P₂Se_xS_{1-x})₆ family, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 187.
- [536] **Drobnich A., Vysochanskii Y.**, Dipole models of proper ferroelectrics NaNO₂ and Sn(Pb)₂P₂S(Se)₆, *Condens. Matter Phys.*, **1998**, 1, 331.
- [537] **Drobnich A., Vysochanskii Y.**, Monte-Carlo computer simulation of the phase transitions in Sn(Pb)₂P₂S(Se)₆ crystals, *Ferroelectrics*, **1999**, 226, 37.

- [538] **Drobnich A., Vysochanskii Y.**, Monte-Carlo simulation of the phase diagrams in Ising model of $[\text{Sn}(\text{Pb})]_2\text{P}_2[\text{S}(\text{Se})]_6$ crystals, *Ferroelectrics*, **1999**, 233, 145.
- [539] **Slivka A. G., Gerzanich E. I., Shusta V. S., Guranich P. P.**, Influence of isomorphous substitution and external hydrostatic pressure on the fundamental light-absorption edge in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals, *Russian Physics Journal*, **1999**, 22, 796.
- [540] **Vysochanskii Y. M., Drobnich A. V.**, Lattice Dynamics and Relaxation Effects in Ferroelectrics of $(\text{Sn},\text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$ System, *Ferroelectrics*, **2000**, 236, 105.
- [541] **Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Static and dynamic properties of the tin(lead) thiophosphite(selenophosphite) $(\text{Sn},\text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$, *Izvestiya Akadmiy Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **1987**, 51, 2156.
- [542] **Tyagur Y. I.**, Ferroelectric phase surface of (lead, tin) phosphide (selenide, sulfide) $(\text{PbSn})_2\text{P}_2(\text{SeS})_6$ mixed crystals, *Izvestiya Akadmiy Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **1993**, 57, 171.
- [543] **Vysochanskii Y. M., Maior M. M., Medvedev V. A., Rizak V. M., Slivka V. Y., Sorkin E. A.**, Low-temperature heat capacity and pyroactivity of ferroelectric crystals of the systems tin(lead)thio(seleno)phosphate $(\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6)$, *Crystallogr. Rep.*, **1990**, 35, 918.
- [544] **Tyagur Y. I.**, From a Lifshitz point to a surface of Lifshitz points in ferroelectric $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ crystals, *Crystallogr. Rep.*, **1995**, 40, 322.
- [545] **Grabar A. A., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Lattice dynamics and mechanisms of phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -type crystals considered in the rigid-ion model, *Fizika Tverdogo Tela*, **1984**, 26, 3086.
- [546] **Taylor S. P., Krawiec M., Hwu S.-J.**, High-temperature synthesis of $\text{Rb}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ in molten salt medium, *Acta Crystallogr. , Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2002**, 58, i27.
- [547] **Wang Z., Willet R. D., Laitinen R. A., Cleary D. A.**, Synthesis and Crystal Structure of SnP_2S_6 , *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 856.
- [548] **Carpentier C. D., Nitsche R.**, Ferroelectricity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Mater. Res. Bull.*, **1974**, 9, 1097.
- [549] **Dittmar G., Schäfer H.**, Die Struktur des Di-Zinn-Hexathiohypodiphosphats $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **1974**, 29, 312.
- [550] **Buturlakin A. P., Gurzan M. I., Slivka V. Y.**, Ferroelectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1977**, 19, 1990.
- [551] **Gurzan M. I., Buturlakin A. P., Gerasimenko V. S., Korda N. F., Slivka V. Y.**, Optical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1977**, 19, 3068.
- [552] **Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Buturlakin A. P., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Soft mode in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1978**, 20, 90.
- [553] **Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Voroshilov Y. V., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Polarization spectra of Raman scattering in ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1979**, 21, 211.
- [554] **Slivka V. Y., Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Orientational dependence and attenuation of a soft mode in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1979**, 21, 2396.
- [555] **Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Voroshilov Y. V., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Model of the phase transition in the ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and its lattice dynamics, *Fizika Tverdogo Tela*, **1979**, 21, 2402.
- [556] **Slivka V. Y., Vysochanskii Y. M., Salo L. A., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Tricritical phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1979**, 21, 3195.
- [557] **Gomonnai A. V., Koperles B. M., Groshik I. I., Gurzan M. I.**, Thermal expansion of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and SbSI crystals near ferroelectric phase transitions, *Fizika Tverdogo Tela*, **1980**, 22, 930.
- [558] **Gerzanich E. I., Buturlakin A. P., Tyagur Y. I., Gurzan M. I., Chepur D. V.**, Study of the semiconductor properties of tin phosphorus sulfide $(\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6)$ ferroelectric crystals along the p-T diagram, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika*, **1980**, 23, 93.
- [559] **Gomonnai A. V., Grabar A. A., Vysochanskii Y. M., Belyaev A. D., Machulin V. F., Gurzan M. I., Slivka V. Y.**, Splitting of a phase transition in ferroelectric solid solutions, *Fizika Tverdogo Tela*, **1981**, 23, 3602.
- [560] **Gomonnai A. V., Vysochanskii Y. M., Grabar A. A., Slivka V. Y.**, Anisotropy of the Raman spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1981**, 23, 3623.
- [561] **Flerova S. A., Bochkov O. E., Kudzin A. Y., Krochmal Y. D.**, Influence of magnetic field on the ferroelectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, *Ferroelectrics*, **1982**, 45, 131.
- [562] **Gomonnai A. V., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Angular dispersion of soft phonons in the uniaxial ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1982**, 24, 1068.
- [563] **Maior M. M., Koperles B. M., Savchenko B. A., Gurzan M. I., Morozova O. V., Korda N. F.**, Specific heat and linear expansion of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ crystals near phase transition, *Fizika Tverdogo Tela*, **1983**, 25, 214.
- [564] **Gomonnai A. V., Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Slivka V. Y.**, Characteristics of the lattice dynamics of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ solid solutions, *Fizika Tverdogo Tela*, **1983**, 25, 1454.

- [565] Volkov A. A., Kozlov G. V., Afanas'eva N. I., Vysochanskii Y. M., Grabar A. A., Slivka V. Y., Low-frequency modes in the infrared spectra of an $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal, *Fizika Tverdogo Tela*, **1983**, 25, 2575.
- [566] Grabar A. A., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Afanas'eva N. I., Burlakov V. M., Infrared spectroscopy of the splitting of the ferroelectric phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1983**, 25, 3161.
- [567] Becker R., Brockner W., Wibbelmann C., Schwingungsspektren von $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1983**, 38, 555.
- [568] Grabar A. A., Vysochanskii Y. M., Mel'nik N. N., Subbotin S. I., Panfilov V. V., Slivka V. Y., Influence of hydrostatic pressure on the vibrational spectra of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1984**, 26, 65.
- [569] Maior M. M., Bovtun V. P., Poplavko Y. M., Koperles B. M., Gurzan M. I., Dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1984**, 26, 659.
- [570] Furtsev V. G., Salo L. A., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Self-focusing and diffraction of light in the incommensurate phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ and photoinduced broadening of the range of existence of this phase, *Fizika Tverdogo Tela*, **1984**, 26, 1946.
- [571] Grabar A. A., Vysochanskii Y. M., Perechinskii S. I., Salo L. A., Gurzan M. I., Slivka V. Y., Thermo-optic investigations of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1984**, 26, 3469.
- [572] Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Maior M. M., Slivka V. Y., Furtsev V. G., Khoma M. M., Electric field control of the ferroelectric state near the Lifshitz point, *Fizika Tverdogo Tela*, **1985**, 27, 3676.
- [573] Parsamyan T. K., Khasanov S. S., Shekhtman V. S., Invar effect in crystals of a quasibinary system with a Lifshitz point, *Fizika Tverdogo Tela*, **1987**, 29, 1665.
- [574] Valyavichyus V. D., Samulonis V. I., Gurzan M. I., Elastic anomalies near the phase transition along the polar axis in the uniaxial ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1987**, 29, 3703.
- [575] Valevichius V., Samulionis V., Skritskij V., Orientational dependence of ultrasonic velocity near the phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals, *Ferroelectrics*, **1988**, 79, 225.
- [576] Grigas J., Kalesinskas V., Lapinskas S., Paprotny W., Soft mode behavior in ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ near phase transitions, *Ferroelectrics*, **1988**, 80, 225.
- [577] Rogach Y. D., Savchenko E. A., Sandjiev D. N., Protsenko N. P., Rodin A. I., Film structures based on the ferroelectric-semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Ferroelectrics*, **1988**, 83, 179.
- [578] Grigas J., Kalesinskas V., Lapinskas S., Gurzan M. I., Microwave Study of the Soft Ferroelectric Mode in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals, *Phase Transitions*, **1988**, 12, 263.
- [579] Isaverdiev A. A., Lebedev N. I., Levanyuk A. P., Sigov A. S., Influence of point defects on the properties of ferroelectrics with one spontaneous polarization axis near the Lifshitz point, *Fizika Tverdogo Tela*, **1989**, 31, 272.
- [580] Vysochanskii Y. M., Mayor M. M., Rizak V. M., Slivka V. Y., Khoma M. M., The tricritical Lifshitz point on the phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics, *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, **1989**, 95, 1355.
- [581] Slivka A. G., Gerzanich E. I., Guranich P. P., Shusta V. S., Phase p, T, x -Diagram and peculiarities of physical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectric crystals near Lifshitz point, *Ferroelectrics*, **1990**, 103, 71.
- [582] Bravina S. L., Kremenchugsky L. S., Morozovsky N. V., Strokach A. A., Experimental and theoretical investigations of the pyroelectric effect in ferroelectric crystals at low temperatures, *Ferroelectrics*, **1991**, 118, 41.
- [583] Bravina S. L., Morozovsky N. V., Pyroelectricity in some ferroelectric semiconductors and its applications, *Ferroelectrics*, **1991**, 118, 217.
- [584] Grabar A. A., Muzhikash R. I., Kostyuk A. D., Vysochanskii Y. M., Investigation of the switching processes in the domain structure of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ by the dynamic holography method, *Fizika Tverdogo Tela*, **1991**, 33, 2335.
- [585] Arnautova E., Sviridov E., Rogach E., Savchenko E., Grekov A., $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ films for memory devices with nondestructive readout, *Integrated Ferroelectrics*, **1992**, 1, 147.
- [586] Scott B., Pressprich M., Willet R. D., Cleary D. A., High Temperature Crystal Structure and DSC of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 96, 294.
- [587] Vysochanskii Y. M., Perechinskii S. I., Prits I. P., Rizak V. M., Rizak I. M., Seikovskaya A. A., Influence of uniaxial compression on phase transitions in ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1992**, 34, 3119.
- [588] Apperley D. C., Harris R. K., Cleary D. A., Solid-State NMR Studies of Two Phases for Tin Hexathiohypodiphosphate, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1772.
- [589] Barsamian T. K., Khasanov S. S., Shekhtman V. S., Diffraction analysis of incommensurate phases in crystals of quasi-binary system $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_{(1-x)\text{Se}_x}_6$, *Ferroelectrics*, **1993**, 138, 63.

- [590] **Vysochansky Y. M., Perechinsky S. I., Rizak V. M., Rizak I. M.**, Critical behaviour of uniaxial $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics, *Ferroelectrics*, **1993**, 143, 59.
- [591] **Cleary D. A., Willet R. D., Ghebremichael F., Kuzyk M. G.**, Temperature dependent second harmonic generation in tin phosphorus sulfides, *Solid State Commun.*, **1993**, 88, 39.
- [592] **Molnar A. A., Vysochanskii Y. M., Gorvat A. A., Nakonechnyi Y. S.**, Relaxation variation of the nature of the phase transition in a ferroelectric semiconductor, *J. Exp. Theor. Phys.*, **1994**, 79, 945.
- [593] **Vysochanskii Y. M., Molnar A. A., Gorvat A. A., Nakonechnyi Y. S.**, Phase transitions in the vicinity of the Lifshitz point in ferroelectrics-semiconductors, *Ferroelectrics*, **1995**, 169, 141.
- [594] **Molnar A. A., Vysochanskii Y. M., Horvat A. A., Nakonechnyi Y. S.**, Relaxational change of the phase transition character in ferroelectric-semiconductor, *Ferroelectrics*, **1995**, 174, 41.
- [595] **Odoulov S. G., Shumelyuk A. N., Brost G. A., Magde K. M.**, Enhancement of beam coupling in the near infrared for tin hypthiodiphosphate, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 3665.
- [596] **Malyskhina O. V., Bogomolov A. A., Major M. M.**, Surface layers of TGS class ferroelectrics and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric-semiconductor in the phase transition region, *Ferroelectrics*, **1996**, 182, 11.
- [597] **Vysochanskii Y. M., Horvat A. A., Molnar A. A., Nakonechnii Y. S., Tisovskii S. I.**, Critical behaviour in a field for uniaxial ferroelectrics near the Lifshitz point, *Ferroelectrics*, **1996**, 183, 143.
- [598] **Odoulov S. G., Shumelyuk A. N., Hellwig U., Rupp R. A., Grabar A. A., Stoyka I. M.**, Photorefractive in tin hypthiodiphosphate in the near infrared, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1996**, 13, 2352.
- [599] **Vysochanskii Y. M., Khoma M. M., Molnar A. A.**, The lock-in transition in proper $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics, *Ferroelectrics*, **1997**, 191, 231.
- [600] **Fenchak V. Y., Kityk I. V., Grabar A. A., Slivka V. Y.**, Electron spectra calculations of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family crystals, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 129.
- [601] **Bercha D. M., Kharkhalis L. Y., Mitin O. B., Melnic R.**, Relation of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics electron and phonon spectra peculiarities connected and unconnected with Fedorov symmetry, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 135.
- [602] **Molnar A. A., Vysochanskii Y. M., Horvat A. A., Nakonechnii Y. S.**, Critical phenomena in ferroelectric-semiconductor crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: dielectric investigation, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 137.
- [603] **Grabar A. A.**, Light-induced electric conductivity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 155.
- [604] **Rizak V. M., Al'-Shoufi. K., Rizak I. M., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, On the origin of the anomalies in the temperature dependences of thermal conduction in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -like crystal at the phase transition, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 177.
- [605] **Bravina S. L., Morozovsky N. V., Kadashchuk A. K., Manzhara V. S.**, Low-temperature pyroelectric and luminescence phenomena in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 197.
- [606] **Eijt S. W. H., Currat R., Lorenzo J. E., Katano S., Saint-Gregoire P., Hennion B., Vysochanskii Y. M.**, Soft mode behaviour of incommensurate $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$: An inelastic neutron scattering study, *Ferroelectrics*, **1997**, 202, 121.
- [607] **Vysochanskii Y., Molnar A.**, The Relaxation Phenomenon In Proper Uniaxial Ferroelectric-Semiconductor Crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ With Incommensurate Phase, *Journal of Physical Studies*, **1997**, 1, 535.
- [608] **Eijt S. W. H., Currat R., Lorenzo J. E., Saint-Grégoire P., Hennion B., Vysochanskii Y. M.**, Structural study of the ferroelectric instability in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Eur. Phys. J. B*, **1998**, 5, 169.
- [609] **Shumelyuk A., Odoulov S., Brost G.**, Nearly degenerate two-beam coupling in photorefractive crystals with two species of movable carriers, *J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, 15, 2125.
- [610] **Grabar A. A.**, Directional light scattering by domain walls in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ uniaxial ferroelectrics, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1998**, 10, 2339.
- [611] **Iwata M., Miyashita A., Ishibashi Y., Moriya K., Yano S.**, Low Temperature Dielectric Dispersion in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1998**, 67, 499.
- [612] **Moriya K., Kuniyoshi H., Tashita K., Ozaki Y., Yano S., Matsuo T.**, Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1998**, 67, 3505.
- [613] **Drobnich A., Vysochanskii Y.**, Investigations of the phase transitions in a dipole model of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectrics by Monte Carlo method, *Journal of Physical Studies*, **1998**, 2, 65.
- [614] **Khoma M. M., Molnar A. A., Vysochanskii Y. M.**, The Mean-Field Analysis of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ Thermodynamical Properties in the Paraelectric, Incommensurate and Ferroelectric Phases, *Journal of Physical Studies*, **1998**, 2, 524.
- [615] **Shumelyuk A., Odoulov S., Brost G.**, Multiline coherent oscillation in photorefractive crystals with two species of movable carriers, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **1999**, 68, 959.
- [616] **Vysochanskii Y. M., Molnar A. A., Khoma M. M.**, Influence of Defects and Conductivity on the Phase Transitions and the Domain Structure Properties in Ferroelectric-Semiconductors $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se})_6$, *Ferroelectrics*, **1999**, 223, 19.
- [617] **Samulionis V., Banyas J., Vysochanskii Y.**, Investigation of Acoustoelectric Phenomena in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals, *Ferroelectrics*, **1999**, 224, 89.

- [618] **Baltrunas D., Grabar A. A., Mazeika K., Vysochanskii Y. M.**, Temperature investigations of the ferroelectric crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ by means of ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1999**, *11*, 2983.
- [619] **Hlinka J., Janssen T., Dvůrák V.**, Order-disorder versus soft mode behaviour of the ferroelectric phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1999**, *11*, 3209.
- [620] **Guranich P. P., Lukach P. M., Tovt V. V., Gerzanich E. I., Slivka A. G., Shusta V. S., Kedyulich V. M.**, Phase transitions in the ferroelectrics $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ at high pressures, *Phys. Solid State*, **1999**, *41*, 1166.
- [621] **Maier M. M.**, Dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals as a function of their growth conditions, *Phys. Solid State*, **1999**, *41*, 1333.
- [622] **Samulionis V., Banys J., Vysochanskii Y., Grabar A. A.**, The Critical Behaviour of Ultrasonic Velocity at a Second-Order Phase Transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals, *Phys. Status Solidi B*, **1999**, *215*, 1151.
- [623] **Vysochanskii Y. M., Mitrovicij V. V., Grabar A. A., Perechinskii S. I., Motrija S. F., Kroupa J.**, Birefringence Investigations of the $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial Ferroelectrics Behaviour Near the Lifshitz Point, *Ferroelectrics*, **2000**, *237*, 193.
- [624] **Guranich P. P., Lukach P. M., Tovt V. V., Gerzanich E. I., Slivka A. G., Shusta V. S., Kedyulich V. M.**, Dynamic Shift of the Phase-Transition Temperature in $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals with Incommensurate Phase, *JETP Lett.*, **2000**, 380.
- [625] **Seres I., Stepanov S., Mansurova S., Grabar A.**, Non-steady-state photoelectromotive force effect in photorefractive $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2000**, *17*, 1986.
- [626] **Smirnov M. B., Hlinka J., Solov'ev A. V.**, Lattice dynamics and the ferroelectric phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2000**, *61*, 15051.
- [627] **Grabar A. A., Kedyk I. V., Gurzan M. I., Stoika I. M., Molnar A. A., Vysochanskii Y. M.**, Enhanced photorefractive properties of modified $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Opt. Commun.*, **2001**, *188*, 187.
- [628] **Weber M., von Bally G., Shumelyuk A., Odoulov S.**, Reflection-type photorefractive gratings in tin hypophosphite, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **2002**, *74*, 29.
- [629] **Hlinka J., Gregora I., Vorlíček V.**, Complete spectrum of long-wavelength phonon modes in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ by Raman scattering, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2002**, *65*, 064308.
- [630] **Maier M. M., Molnar S. B., Vrabel V. T., Gurzan M. I., Motrija S. F., Vysochanskii Y. M.**, Dielectric relaxation and freezing effect in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Condens. Matter Phys.*, **2003**, *6*, 293.
- [631] **Lavrentyev A. A., Gabrelian B. V., Nikiforov I. Y., Rehr J. J., Ankudinov A. L.**, Electronic structure and chemical bonding of phosphorus-contained sulfides InPS_4 , Ti_3PS_4 , and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, *64*, 2479.
- [632] **Gomonnai A. V., Azhniuk Y. M., Vysochanskii Y. M., Kikineshi A. A., Kis-Varga M., Daroczy L., Prits I. P., Voynarovich I. M.**, Raman and x-ray diffraction studies of nanometric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, *J. Phys. : Condens. Matter*, **2003**, *15*, 6381.
- [633] **Kuepper K., Schneider B., Caciuc V., Neumann M., Postnikov A. V., Ruediger A., Grabar A. A., Vysochanskii Y. M.**, Electronic structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2003**, *67*, 115101.
- [634] **Shumelyuk A., Hryhorashchuk A., Odoulov S.**, Coherent optical oscillator with periodic zero- π phase modulation, *Phys. Rev. A: At. , Mol. , Opt. Phys.*, **2005**, *72*, 023819.
- [635] **Bravina S. L., Kremenchugskii L. S., Kladkevich M. D., Morozovski N. M., Samoilov V. B., Maier M. M., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Pyroelectric properties of tin thiophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) crystals, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1987**, *23*, 733.
- [636] **Potorii M. V., Prits I. P., Voroshilov Y. V.**, Formation character of tin and lead hexathio(seleno)hypodiphosphates and their crystal growth., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1990**, *26*, 2363.
- [637] **Vlokh R. O., Vysochanskii Y. M., Grabar A. A., Kityk A. V., Slivka V. Y.**, Electrooptical effect in ferroelectric tin thiophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$), *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1991**, *27*, 689.
- [638] **Slivka V. Y., Gerzanich E. I., Guranich P. P., Shusta V. S., Gurzan M. I.**, Critical behavior of the spontaneous polarization in tin thiophosphate selenophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$) crystals near the Lifshitz point under hydrostatic pressure, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **1987**, *51*, 2162.
- [639] **Vysochanskii Y. M., Maier M. M., Rizak V. M., Perechinskii S. I., Slivka V. Y., Khoma M. M., Bravina S. L.**, Thermodynamic description of tin phosphorus selenide sulfide ($\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$) ferroelectrics with a Lifshitz point and virtual tricritical point in the concentration phase diagram, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **1990**, *54*, 677.
- [640] **Vysochanskii Y. M., Grabar A. A., Dovka N. D., Perechinskii S. I., Rizak V. M., Slivka V. Y.**, Appearance of fluctuation effects in the environment of a tricritical Lifshitz point in tin phosphide selenide sulfide [$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$], *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **1991**, *55*, 1027.

- [641] **Curro G., Grasso V., Neri F., Silipigni L.**, An x-ray photoemission spectroscopy study of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ monoclinic II phase, *Nuovo Cimento della Soceta Italiana di Fisica, D: Condensed Matter, Atomic, Molecular and Chemical Physics, Fluids, Plasmas, Biophysics*, **1998**, 20, 1163.
- [642] **Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Koperles B. M., Slivka V. Y., Chepur D. V.**, Ferroelectric properties of tin phosphide selenide ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) crystals and tin phosphide selenide sulfide ($\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$) solid solutions, *Ukr. Fiz. Zh.*, **1979**, 24, 1760.
- [643] **Gerzanich E. I., Buturlakin A. P., Tyagur Y. I., Gurzan M. I.**, Study of the pressure-temperature diagram of tin phosphorus sulfide ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) near a singular point, *Ukr. Fiz. Zh.*, **1980**, 25, 897.
- [644] **Slivka A. G., Gerzanich E. I., Tyagur Y. I., Yatskovich I. I.**, Phase p, T, x-diagram of tin thiophosphite selenophosphite ($\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$) ferroelectric solid solutions, *Ukr. Fiz. Zh.*, **1986**, 31, 1327.
- [645] **Grabar A. A., Vysochanskii Y. M., Furtsev Y. G., Rizak V. M., Slivka V. Y.**, Raman scattering of zinc phosphorus sulfide ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) ferroelectric in the phase transition region, *Ukr. Fiz. Zh.*, **1986**, 31, 908.
- [646] **Geifman I. N., Kozlova I. V., Vysochanskii Y. M., Kofman V. Y., Mikailo O. A.**, Temperature dependence of manganese(2+) EPR in tin thiophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) near the phase transition, *Applied Magnetic Resonance*, **1991**, 2, 435.
- [647] **Gregora I., Hlinka I.**, Directional dispersion of polar optical phonon frequencies in low-symmetry crystals: Raman studies in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Ferroelectrics*, **2002**, 267, 237.
- [648] **Kedyulich V. M., Slivka A. G., Gerzanich E. I., Shusta V. S., Guranich P. P.**, The influence of uniform pressure and electric field on phase transitions of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Ferroelectrics*, **2001**, 254, 243.
- [649] **Grabar A. A., Kedyk I. V., Stoika I. M., Vysochanskii Y. M.**, Reflection of light by charged domain walls in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ uniaxial ferroelectrics, *Ferroelectrics*, **2001**, 254, 285.
- [650] **Studeniyak I. P., Mitrovciy V. V., Kovacs G. S., Mykajlo O. A., Gurzan M. I., Vysochanskii Y. M.**, Temperature variation of optical absorption edge in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and SnP_2S_6 crystals, *Ferroelectrics*, **2001**, 254, 295.
- [651] **Shusta V. S., Tovt V. V., Slivka A. G., Guranich P. P., Gerzanich E. I., Kuritsa I. Y.**, Temperature and Pressure Effect on the Absorption Edge in $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystal, *Ferroelectrics*, **2005**, 317, 83.
- [652] **Cho Y. W., Choi S. K., Vysochanskii Y. M.**, Photovoltaic effect of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystal and ceramics, *J. Mater. Res.*, **2001**, 16, 3317.
- [653] **Tyagur Y. I., Gerzanich E. I.**, Phase p-T diagram of the ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Crystallogr. Rep.*, **1984**, 29, 957.
- [654] **Vysochanskii Y. M., Gerzanich E. I., Grabar A. A., Maior M. M., Perechinskii S. I., Salo L. A., Slivka A. G., Slivka V. Y., Tyagur Y. I., Khoma M. M.**, Phase diagram of mixed crystals of tin thiohypophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) type. Phenomenological analysis and lattice dynamics., *Crystallogr. Rep.*, **1985**, 30, 1116.
- [655] **Khoma M. M., Maior M. M., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Phenomenological analysis of ferroelectric phase transition splitting in tin phosphide selenide sulfide ($\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$), *Crystallogr. Rep.*, **1986**, 31, 1045.
- [656] **Slivka A. G., Gerzanich E. I., Tyagur Y. I., Yatskovich I. I., Voroshilov Y. V., Gurzan M. I.**, Lattice parameters and phase diagrams of tin phosphorus selenide sulfide ($\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$) crystals, *Crystallogr. Rep.*, **1988**, 33, 885.
- [657] **Maior M. M., Khoma M. M., Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Slivka V. Y.**, The effect of an electric field on the phase diagram of intrinsic ferroelectrics tin thiophosphate selenophosphate ($(\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6)$) in the vicinity of the Lifshitz point, *Crystallogr. Rep.*, **1988**, 33, 91.
- [658] **Maior M. M., Vysochanskii Y. M., Prits I. P., Molnar S. B., Seikovskaya L. A., Slivka V. Y.**, Pyroelectric properties of oblique sections of tin thiophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) crystal, *Crystallogr. Rep.*, **1990**, 35, 1300.
- [659] **Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Maior M. M., Rogach E. D., Savenko F. I., Slivka V. Y.**, Piezoelectric properties of single crystals of tin thiophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$), *Crystallogr. Rep.*, **1990**, 35, 784.
- [660] **Vysochanskii Y. M., Maior M. M., Perechinskii S. I., Tikhomirova N. A.**, Dynamic domain structure of the ferroelectric-semiconductor tin thiophosphate $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, *Crystallogr. Rep.*, **1992**, 37, 171.
- [661] **Voroshilov Y. V., Vysochansky Y. M., Grabar A. A., Potorii M. V., Prits I. P., Rizak V. M., Seikovskaya L. A., Slivka V. Y., Vatsenko A. V.**, The structural features and phase transitions for $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals, *Ukr. Fiz. Zh.*, **1990**, 35, 71.
- [662] **Fard Z. H., Müller C., Harmening T., Pöttgen R., Dehnen S.**, Thiostannate Tin-Tin Bond Formation in Solution: In-Situ Generation of the Mixed-Valent, Functionalized Complex $[\{(R\text{Sn}^{\text{IV}})_2(\mu\text{-S})_2\}_3\text{Sn}^{\text{III}}_2\text{S}_6]$, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, in Druck.
- [663] **Simon A., Peters K., Perters E. M.**, Darstellung und Kristallstruktur von ZrP_2S_6 und ThP_2S_6 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 491, 295.

- [664] **Jandali M. Z., Eulenberger G., Hahn H.**, Synthese und Kristallstruktur von TiP_2S_6 , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 470, 39.
- [665] **Voroshilov Y. V., Potorii M. V., Gebesh V. Y.**, A study of Tl-P-S system, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1994**, 30, 479.
- [666] **Do J., Kim J., Lah S., Yun H.**, Synthesis and Crystal Structure of UP_2S_6 , *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1993**, 14, 678.
- [667] **Ouvrard G., Fréour R., Brec R., Rouxel J.**, A Mixed Valence Compound in the Two Dimensional MPS_3 Family: $\text{V}_{0.78}\text{PS}_3$ Structure and Physical Properties, *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1053.
- [668] **Ichimura K., Sano M.**, Valence States of Layered Vanadium Chalcogenophosphates, VPS_3 and $\text{V}_{0.78}\text{PS}_3$, *Chem. Lett.*, **1988**, 17, 787.
- [669] **Sourisseau C., Forgerit J. P., Mathey Y.**, Vibrational study of layered ZnPS_3 compounds intercalated with $[\text{Cp}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ and $[\text{Cr}(\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ cations, *J. Phys. Chem. Solids*, **1983**, 44, 119.
- [670] **Prouzet E., Ouvrard G., Brec R.**, Structure Determination of ZnPS_3 , *Mater. Res. Bull.*, **1986**, 21, 195.
- [671] **Prouzet E., Ouvrard G., Brec R.**, Structure Determination of ZnPS_3 - Corrigendum, *Mater. Res. Bull.*, **1986**, 21, 643.
- [672] **Kurita N., Nakao K.**, Self-Consistent Band Structure of Layered Semiconductor ZnPS_3 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1987**, 56, 4455.
- [673] **Bouchetiere M., Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.**, Structure Cristalline de $\text{Zn}_4(\text{P}_2\text{S}_6)_3$, *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1978**, 34, 384.
- [674] **Lott D. R., Fincher T., LeBret G. C., Cleary D. A., Breneman G. L.**, Synthesis and Crystal Structure of ZrP_2S_6 and ZrP_2S_7 , *J. Solid State Chem.*, **1999**, 143, 239.
- [675] **Pfeiff R., Kniep R.**, Quaternary selenodiphosphates(IV): $M^I M^{III}[\text{P}_2\text{Se}_6]$, ($M^I = \text{Cu, Ag}$; $M^{III} = \text{Cr, Al, Ga, In}$), *J. Alloys Compd.*, **1992**, 186, 111.
- [676] **Pfeiff R., Kniep R.**, Darstellung von quaternären Selenodiphosphaten(IV) aus Halogenidschmelzen: Die Kristallstruktur von $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **1993**, 48, 1270.
- [677] **Galdámez A., Manríquez V., Ruiz D., Avila R. E.**, Physical Properties of the Phases $\text{A}_{0.7}\text{Bi}_{1.1}\text{P}_2\text{Se}_6$ ($A = \text{Cu, Ag}$) and $\text{CuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_6$, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2005**, 50, 413.
- [678] **Pfützner A., Seidlmayer S.**, Synthesis and Structure Determination of $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$ and $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 704.
- [679] **Ouvrard G., Brec R.**, Modification of the cationic ordering with respect to the chalcogen in the layered $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ phases. Synthesis and structure of two-dimensional AgVP_2Se_6 , *Mater. Res. Bull.*, **1988**, 23, 1199.
- [680] **Toffoli P., Khodadad P.**, L'hexasélenohypodiphosphate d'argent $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, *C. R. Acad. Sc. Paris Série C*, **1977**, 285, 559.
- [681] **Toffoli P., Khodadad P., Rodier N.**, Structure cristalline de l'hexasélenohypodiphosphate d'argent, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1978**, 34, 1779.
- [682] **Gulbinski W. B., Feltz A.**, Preparation and properties of substances in the series $\text{Cd}_{2-x}\text{Ag}_{2x}\text{P}_2\text{Se}_6$, $0 < x < 2$, *Solid State Ionics*, **1986**, 20, 159.
- [683] **Eckert H.**, Compound Formation and Local Structure in Ternary Metal-Phosphorus-Selenium Systems, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 112, 270.
- [684] **Walczak M.**, Silver ion conductors synthesis, structures and physical characteristics, *Dissertation*, **2007**.
- [685] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, $\text{Rb}_4\text{Sn}_2\text{Ag}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$: First Example of a Quinary Selenophosphate and an Unusual Sn-Ag s^2-d^{10} Interaction, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2848.
- [686] **Chondroudis K., McCarthy T. J., Kanatzidis M. G.**, $\text{A}_2\text{AuP}_2\text{Se}_6$ ($A = \text{K, Rb}$): Mixed-Valent Compounds with All Possible Coordination Geometries for Gold, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3451.
- [687] **Pätzmann U., Brockner W.**, Raman-Spektren der Hexaselenidohypodiphosphate des Mg, Ca, und Ba, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1987**, 42, 515.
- [688] **Ruck M.**, Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate (IV) von Antimon und Bismut, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, 621, 1344.
- [689] **Aitken J. A., Brown S., Chondroudis K., Jobic S., Brec R., Kanatzidis M. G.**, $\beta\text{-Bi}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$: A New Ternary Selenodiphosphate Obtained in a P_2Se_5 Flux, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 4795.
- [690] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, Group 10 and Group 12 One-Dimensional Selenodiphosphates: $\text{A}_2\text{MP}_2\text{Se}_6$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Pd, Zn, Cd, Hg}$), *J. Solid State Chem.*, **1998**, 138, 321.
- [691] **Chung I., Jang J. I., Gave M. A., Weliky D. P., Kanatzidis M. G.**, Low valent phosphorus in the molecular anions $[\text{P}_5\text{Se}_{12}]^{5-}$ and $\beta\text{-}[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: phase change behavior and near infrared second harmonic generation, *Chem. Commun.*, **2007**, 4998.
- [692] **Chung I., Song J.-H., Freeman A. J., Ketterson J. B., Kanatzidis M. G.**, Flexible Polar Nanowires of $\text{Cs}_5\text{BiP}_4\text{Se}_{12}$ from Weak Interactions between Coordination Complexes: Strong Nonlinear Optical Second Harmonic Generation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 2647.

- [693] **Chondroudis K., Chakrabarty D., Axtell E. A., Kanatzidis M. G.**, Synthesis of the One-dimensional Compound $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)]$ in a Ph_4P^+ -Containing Selenophosphate Flux, and Structure of $[\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2]^{5-}$ - a Discrete Molecular Fragment of the $[\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)]_n^{n-}$ Chain, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 975.
- [694] **McCarthy T. J., Hogan T., Kannewurf C. R., Kanatzidis M. G.**, Sb \cdots Sb and Bi \cdots Bi Interactions in $\text{Cs}_8\text{M}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_5$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$), *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1072.
- [695] **Briggs Piccoli P. M., Abney K. D., Schoonover J. R., Dorhout P. K.**, Synthesis and Structural Characterization of Quaternary Thorium Selenophosphates: $\text{A}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) and $\text{Cs}_4\text{Th}_2\text{P}_5\text{Se}_{17}$, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2970.
- [696] **Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V. B., Payen C., Fischer J. E.**, Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 ($\text{M} = \text{In}, \text{Cr}$), *J. Alloys Compd.*, **1999**, 283, 122.
- [697] **Vysochanskii Y. M., Molnar A. A., Gurzan M. I., Cajipe V. B., Bourdon X.**, Dielectric measurement study of lamellar $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$: successive transitions towards a ferroelectric state via an incommensurate phase?, *Solid State Commun.*, **2000**, 115, 13.
- [698] **Dorhout P. K., Malo T. D.**, A Three-dimensional Network Structure Built from Selenodiphosphate(IV) and Copper Selenide Tetrahedral Building Blocks: $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{P}_3\text{Se}_9$, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 385.
- [699] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, Flux Synthesis of $\text{K}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{Se}_{10}$: A Layered Selenophosphate with a New Cyclohexane-like $[\text{P}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ Group, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2098.
- [700] **Liu C. W., Chen H.-C., Wang J.-C., Keng T.-C.**, $[\text{Cu}_{12}(\text{P}_2\text{Se}_6)\{\text{Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_8]$: Discrete Copper Clusters Containing an Ethane-Like Hexaselenodiphosphate(IV), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2342.
- [701] **Chen J. H., Dorhout P. K., Ostenson J. E.**, A Comparative Study of Two New Structure Types. Synthesis and Structural and Electronic Characterization of $\text{K}(\text{RE})\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$), *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 5627.
- [702] **Taylor B., Steger J., Wold A., Kostiner E.**, Preparation and Properties of Iron Phosphorus Triselenide, FePSe_3 , *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 2719.
- [703] **Otani S., Shimada M., Kanamaru F., Koizumi M.**, Preparation and Characterization of $\text{MPSe}_3(\text{py})_{1/n}$ Complexes, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1249.
- [704] **Wiedenmann A., Rossat-Mignod J.**, Neutron Diffraction Study of the Layered Compounds MnPSe_3 and FePSe_3 , *Solid State Commun.*, **1981**, 40, 1067.
- [705] **Brusilovets A. I., Teplyakova N. V.**, Reaction of Phosphorus(V) Selenide with Metal Selenides, *Zh. Neorg. Khim.*, **1974**, 19, 3167.
- [706] **Katty A., Soled S., Wold A.**, Crystal Growth and Characterization of $\text{In}_{2/3}\text{PSe}_3$, *Mater. Res. Bull.*, **1977**, 12, 663.
- [707] **Etman M., Katty A., Levy-Clement C., Lemasson P.**, Photoelectrochemical Study of the Layered Compound $\text{In}_{2/3}\text{PSe}_3$, *Mater. Res. Bull.*, **1982**, 17, 579.
- [708] **Kranjcec M., Desnica I. D., Studenyak I. P., Kovacs G. S., Potory M. V., Voroshilov Y. V., Gebesh V. Y.**, Preparation and fundamental optical absorption edge of $\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ single crystals, *Mater. Res. Bull.*, **1999**, 34, 2297.
- [709] **Voroshilov Y. V., Gebesh V. Y., Potorii M. V.**, Phase equilibria in In-P-Se system and crystal structure of $\beta\text{-In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **1991**, 27, 2495.
- [710] **Orgzall I., Lorenz B., Dorhout P. K., Van Calcar P. M., Brister K., Sander T., Hochheimer H. D.**, High pressure optical and X-ray diffraction studies of two polymorphs of $\text{K}(\text{RE})\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{RE} = \text{Pr}$ and Tb), *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, 61, 123.
- [711] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, $[\text{P}_3\text{Se}_4]^-$: A Novel Polyanion in $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$: Formation of Ru-P Bonds in a Molten Polyselenophosphate Flux, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1324.
- [712] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, $[\text{P}_3\text{Se}_4]^-$: ein neuartiges Polyanion in $\text{K}_3\text{RuP}_5\text{Se}_{10}$ und die Bildung von Ru-P-Bindungen in einer Polyselenophosphatschmelze, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1382.
- [713] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, $[\text{P}_8\text{Se}_{18}]^{6-}$: A New Oligomeric Selenophosphate Anion with P^{4+} and P^{3+} Centers and Pyramidal $[\text{PSe}_3]$ Fragments, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 2582.
- [714] **Chan B. C., Feng P. L., Hulvey Z., Dorhout P. K.**, Crystal structure of tetrapotassium hexaselenidohypodiphosphate, $\text{K}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2005**, 220, 9.
- [715] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, $\text{K}_4\text{In}_2(\text{PSe}_5)_2(\text{P}_2\text{Se}_6)$ and $\text{Rb}_3\text{Sn}(\text{PSe}_5)(\text{P}_2\text{Se}_6)$: One-dimensional compounds with mixed selenophosphate anions, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 136, 79.
- [716] **Briggs Piccoli P. M., Abney K. D., Dorhout P. K.**, The Synthesis and Structural Characterization of a New Beta Phase of $\text{K}_2\text{ThP}_3\text{Se}_9$, *J. Nucl. Sci. Technol. - Supplement*, **2002**, 3, 611.
- [717] **Chondroudis K., Kanatzidis M. G.**, Synthesis and characterization of $\text{K}_2\text{UP}_3\text{Se}_9$, *C. R. Acad. Sc. Paris Série II B*, **1996**, 322, 887.
- [718] **Davies R. P., Martinelli G. M., Wheatley A. E. H., White A. J. P., Williams D. J.**, Structural Studies of Lithium Telluro- and Seleno-Phosphorus Compounds, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 18, 3409.

- [719] **Lux K., Eckstein K., Schön O., Karaghiosoff K.**, Alkali Metal Tetraselenyhypodiphosphonates: Synthesis, NMR Spectroscopy and Crystal Structures, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 9, 1208.
- [720] **Francisco R. H. P., Tepe T., Eckert H.**, A Study of the System Li-P-Se, *J. Solid State Chem.*, **1993**, 107, 452.
- [721] **Shi W., Shafaei-Fallah M., Zhang L., Anson C. E., Matern E., Rothenberger A.**, Polymeric Organometallic Architectures of Novel P-Se Anions, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 598.
- [722] **Parensen M., Brockner W., Cyvin B. N., Cyvin S. J.**, Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse des $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Anions in den konformeren staggered- und eclipsed-Anordnungen in $\text{Ti}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1986**, 41, 1233.
- [723] **Knaust J. M., Dorhout P. K.**, Synthesis and structures of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, Cs_3PSe_4 , and $\text{Rb}_4\text{P}_2\text{Se}_9$, *J. Chem. Crystallogr.*, **2006**, 36, 217.
- [724] **Becker R., Brockner W., Schäfer H.**, Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexaselenohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.*, **1984**, 39, 357.
- [725] **Yun H., Ibers J. A.**, Structure of PbPSe_3 , *Acta Crystallogr. , Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1987**, 43, 2002.
- [726] **Guranich P. P., Gerzanich E. I., Shusta V. S., Slivka A. G.**, Phase (p, T, x) diagram of ferroelectric $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals exhibiting an incommensurate phase, *Fizika Tverdogo Tela*, **1988**, 30, 1189.
- [727] **Guranich P. P., Gerzanich E. I., Slivka A. G., Shusta V. S., Bobela V. A.**, Phase p, T, x -diagram and peculiarities of physical properties of $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals with an incommensurate phase, *Ferroelectrics*, **1992**, 132, 173.
- [728] **Maior M. M., Vysochanskii Y. M., Molnar S. V., Khoma M. M.**, Influence of a static electric field on the incommensurate phase of proper ferroelectrics of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ type, *Fizika Tverdogo Tela*, **1992**, 34, 1070.
- [729] **Maior M. M., Molnar S. B., Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I., Loosdrecht P. H. M., van der Linden P. J. E. M., van Kempen H.**, New dielectric material for low temperature thermometry in high magnetic fields, *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62, 2646.
- [730] **Maior M. M., Molnar S. B., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Rasing T., van Loosdrecht P. H. M., van Kempen H.**, Freezing of the incommensurate modulation dynamics in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1995**, 51, 9325.
- [731] **Moriya K., Yamada T., Sakai K., Yano S., Baluja S., Matsuo T., Pritz I., Vysochanskii Y. M.**, Ferroelectric phase transitions in $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{Se}_6$ system, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2002**, 70, 321.
- [732] **Moriya K., Yamada T., Baluja S., Matsuo T., Pritz I., Vysochanskii Y. M.**, Low-temperature thermal properties of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Pb}_{1.424}\text{Sn}_{0.576}\text{P}_2\text{Se}_6$, *Thermochim. Acta*, **2003**, 403, 153.
- [733] **Maior M. M., Vysochanskii Y. M., Bovtun V. P., Poplavko Y. M., Koperles B. M.**, Dispersion of the permittivity of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1985**, 27, 1263.
- [734] **Maior M. M., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y., Gurzan M. I.**, Influence of cation and anion substitution on an anomalous hysteresis of the permittivity of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1985**, 27, 1560.
- [735] **Maior M. M., Wiegers S. A. J., Penning F. C., van Kempen H., Maan J. C.**, Amorphous dielectric behaviour of incommensurate ferroelectric $(\text{Pb}_{0.45}\text{Sn}_{0.55})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ at low temperatures, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1997**, 55, 3507.
- [736] **Chung I., Karst A. L., Weliky D. P., Kanatzidis M. G.**, $[\text{P}_6\text{Se}_{12}]^{4-}$: A Phosphorus-Rich Selenophosphate with Low-Valent P Centers, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 2785.
- [737] **Gomonnai A. V., Belyaev A. D., Machulin V. F., Korda N. F., Slivka V. Y.**, New phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1981**, 23, 1623.
- [738] **Maior M. M., Koperles B. M., Vysochanskii Y. M., Gurzan M. I.**, Phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1984**, 26, 690.
- [739] **Parsamyan T. K., Khasanov S. S., Shekhtman V. S., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Incommensurate phase in the proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1985**, 27, 3327.
- [740] **Barsamian T. K., Khasanov S. S., Shekhtman V. S., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Incommensurate phase in proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Ferroelectrics*, **1986**, 67, 47.
- [741] **Vysochanskii Y. M., Furtsev V. G., Khoma M. M., Grabar A. A., Gurzan M. I., Maior M. M., Perechinskii S. I., Rizak V. M., Slivka V. Y.**, Critical behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial ferroelectrics near the Lifshitz point, *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, **1986**, 91, 1384.
- [742] **Popik Y. V., Seikovskii I. D., Zhikharev V. N.**, Influence of adsorption of polar molecules on the formation of solitons in an incommensurate phase of a proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1988**, 30, 870.
- [743] **Parsamyan T. K., Shekhtman V. S.**, Diffraction analysis of atomic displacements in the incommensurate phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1989**, 31, 69.
- [744] **Valyavichyus V. D., Samulenis V. I., Vysochanskii Y. M., Maior M. M., Gurzan M. I.**, Velocity and absorption of ultrasound in the ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ with an incommensurate phase, *Fizika Tverdogo Tela*, **1989**, 31, 144.

- [745] **Rizak V. M., Vysochanskii Y. M., Grabar A. A., Slivka V. Y.**, Incommensurate phase of ferroelectrics in the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ system in the rigid ion model, *Fizika Tverdogo Tela*, **1989**, 31, 154.
- [746] **Popik Y. V., Zhikharev V. N., Seikovskii I. D., Dolinich A. I., Kogut M. M.**, Photopolarization effects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ single crystals, *Fizika Tverdogo Tela*, **1992**, 34, 1865.
- [747] **Perechinskii S. I., Rizak V. M., Rizak I. M., Vysochanskii Y. M., Motrya S. F., Filonenko E. V.**, Anomalous hysteresis of the birefringence and thermooptic memory effect in an incommensurate phase of a ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Fizika Tverdogo Tela*, **1992**, 34, 2641.
- [748] **Rizak I. M., Rizak V. M., Perechinskii S. I., Vysochanskii Y. M., Slivka V. Y.**, Critical behavior of the birefringence of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ in the vicinity of its phase transition from a paraelectric to an incommensurate phase, *Fizika Tverdogo Tela*, **1992**, 34, 3709.
- [749] **Rizak I. M., Rizak V. M., Perechinsky S. I., Vysochansky Y. M., Slivka V. Y.**, On the role of charge carriers in the thermooptical memory effect for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectric-semiconductor in the incommensurate phase, *Ferroelectrics*, **1993**, 143, 67.
- [750] **Greznnev Y. S., Mamin R. F., Motrya S. F.**, Shift of a phase-transition temperature in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ due to a rapid change in temperature, *Fizika Tverdogo Tela*, **1993**, 35, 96.
- [751] **Maier M. M., Loosdrecht P. H. M., van Kempen H., Rasing T., Molnar S. B., Motrij S. F.**, Fluctuation effects on the thermal expansion of the incommensurate crystal $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1993**, 5, 6023.
- [752] **van Loosdrecht P. H. M., Maier M. M., Molnar A. A., Vysochanskii Y. M., van Bentum P. J. M., van Kempen H.**, Raman study of the ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1993**, 48, 6014.
- [753] **Maier M. M., Rasing T., Eijt S. W. H., van Loosdrecht P. H. M., van Kempen H., Molnar S. B., Vysochanskii Y. M., Motrij S. F., Slivka V. Y.**, The role of charge carriers in the memory effect in the incommensurate phase of the semiconducting ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1994**, 6, 11211.
- [754] **Eijt S. W. H., Maier M. M., Vysochanskii Y. M.**, Soft and folded modes in incommensurate $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ studied by RAMAN spectroscopy, *Ferroelectrics*, **1996**, 185, 237.
- [755] **Maier M. M., Molnar S. B., Slivka V. Y.**, The nature of dielectric anomaly near T_c in ferroelectric phase of the proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ with an incommensurate phase, *Ferroelectrics*, **1997**, 192, 161.
- [756] **Eijt S. W. H., Currat R., Lorenzo J. E., Saint-Grégoire P., Katano S., Janssen T., Hennion B., Vysochanskii Y. M.**, Soft modes and phonon interactions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ studied by means of neutron scattering, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1998**, 10, 4811.
- [757] **Israël R., de Gelder R., Smits J. M. M., Beurskens P. T., Eijt S. W. H., Rasing T., van Kempen H., Maier M. M., Motrija S. F.**, Crystal structure of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase, *Z. Kristallogr.*, **1998**, 213, 34.
- [758] **Vysochanskii Y. M., Molnar A. A., Khoma M. M., Motrija S. F.**, The influence of defects and conductivity on the domain structure properties and the memory effect in the ferroelectrics-semiconductors $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Condens. Matter Phys.*, **1999**, 2, 421.
- [759] **Enjalbert R., Galy J., Vysochanskii Y., Ouédraogo A., Saint-Grégoire P.**, Structural study of the ferroelectric instability in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Eur. Phys. J. B*, **1999**, 8, 169.
- [760] **Eijt S., Maier M. M.**, Raman and infrared hard mode spectroscopy of the internal vibrations in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *J. Phys. Chem. Solids*, **1999**, 60, 631.
- [761] **Berezovsky S. V., Korda V. Y., Klepikov V. F.**, Multilevel genetic-algorithm optimization of the thermodynamic analysis of the incommensurate phase in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2001**, 64, 064103.
- [762] **Caracas R., Gonze X.**, First-principle study of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectrics, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **2002**, 66, 104106.
- [763] **Maier M. M., Vysochanskii Y. M., Rizak V. M., Burlakov V. M., Salo L. A., Potorii M. V., Slivka V. Y.**, Effect of structural disorder on the incommensurate phase of tin phosphoride selenide ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$)-type crystals, *Izvestiya Akadmii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **1990**, 54, 682.
- [764] **Slivka A. G., Kedyulich V. M., Gerzanich E. I.**, Pressure Effect on $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ Type Incommensurate Crystals, *Ferroelectrics*, **2005**, 317, 89.
- [765] **Vysochanskii Y. M., Maier M. M., Molnar S. B., Motrya S. F., Perechinskii S. I., Rizak V. M.**, Nonequilibrium phenomena in an incommensurate phase of tin selenophosphate ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$), *Crystallogr. Rep.*, **1991**, 36, 699.
- [766] **Voroshilov Y. V., Potorii M. N., Seikovskaya L. A., Yatsenko A. V., Prits I. P.**, Crystal structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, *Kristallografiya*, **1988**, 33, 1282.
- [767] **Sandre E., Carteaux V., Marie A. M., Ouvrard G.**, Structural determination of a new lamellar tellurosilicate, AlSiTe_3 , *J. Alloys Compd.*, **1994**, 204, 145.

- [768] **Brinkmann C., Eisenmann B., Schäfer H.**, Ba₂Ge₂Te₅, ein neues Kettentelluridogermanat(III), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 517, 143.
- [769] **Sheldrick W. S., Wachhold M.**, Chalcogenidometalates of the heavier Group 14 and 15 elements, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 176, 211.
- [770] **Oberhammer H., Haas A., Schlosser K.**, Molecular Structure of Hexakis(trifluoromethylthio)ethane, *Dalton Trans.*, **1979**, 1075.
- [771] **Gopalakrishnan J., Nanjundaswamy K. S.**, New Transition Metal Silicoselenides Possessing CdI₂-Type Structures, *Mater. Res. Bull.*, **1988**, 23, 107.
- [772] **Ouvrard G., Sandre E., Brec R.**, Synthesis and Crystal Structure of a New Layered Phase: The Chromium Hexatellurosilicate Cr₂Si₂Te₆, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 73, 27.
- [773] **Marsh R. E.**, The Crystal Structure of Cr₂Si₂Te₆: Corrigendum, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 77, 190.
- [774] **Carteaux V., Ouvrard G., Grenier J. C., Laligant Y.**, Magnetic structure of the new layered ferromagnetic chromium hexatellurosilicate Cr₂Si₂Te₆, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1991**, 94, 127.
- [775] **Siberchicot B., Jobic S., Carteaux V., Gressier P., Ouvrard G.**, Band Structure Calculations of Ferromagnetic Chromium Tellurides CrSiTe₃ and CrGeTe₃, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 5863.
- [776] **Carteaux V., Brunet D., Ouvrard G., Andre G.**, Crystallographic, magnetic and electronic structures of a new layered ferromagnetic compound Cr₂Ge₂Te₆, *J. Phys. : Condens. Matter*, **1995**, 7, 69.
- [777] **Schlirf J., Deiseroth H. J.**, Crystal structure of hexacesium hexaselenido-digermanate(III), Cs₆Ge₂Se₆, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2001**, 216, 27.
- [778] **Friede B., Jansen M.**, Darstellung und Kristallstruktur von Hexaacesium-hexatelluridodigermanat(III) (Cs₆Ge₂Te₆), *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **1999**, 54, 1095.
- [779] **Friede B., Jansen M.**, Cs₆Sn₂Te₆, a new tellurodistannate(III), *Acta Crystallogr. , Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1999**, 55, 282.
- [780] **Tampier M., Johrendt D., Pöttgen R., Kotzyba G., Rosenhahn C., Mosel B. D.**, Crystal structures and properties of Eu₂GeSe₄ and Eu₂Ge₂Se₅, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **2002**, 57, 133.
- [781] **Sandré E., Carteaux V., Ouvrard G.**, Un nouveau tellurosilicate lamellaire : InSiTe₃, *C. R. Acad. Sc. Paris Série II*, **1992**, 314, 1151.
- [782] **Kim K.-W., Kanatzidis M. G.**, Isolation of the Hexathioorthoxalate [C₂S₆]⁶⁻ Ligand in the Complexes α- and β-[Pd₆(C₂S₆)(S₃)₆]⁶⁻ and [Pd₆(C₂S₆)(S₃)₄(S₄)₂]⁶⁻, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5606.
- [783] **Dittmar G.**, K₆[Si₂Te₆]-Synthesis and Structure of the First Tellurodisilicate, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1977**, 16, 554.
- [784] **Dittmar G.**, Die Kristallstruktur des Hexakaliumtellurodisilikats, K₆[Si₂Te₆], *Acta Crystallogr. , Sect. B: Struct. Sci.*, **1978**, 34, 2390.
- [785] **Zimmermann C., Dehnen S.**, Hexakaliumhexaselenodistannat(III) K₆Sn₂Se₆: Synthese, Struktur und Eigenschaften einer neuen salzartigen Sn(III)-Verbindung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1963.
- [786] **Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H.**, LiGeTe₂, Das erste Kettenhypotelluridogermanat, *Mater. Res. Bull.*, **1983**, 18, 1189.
- [787] **Rimet R., Schlenker C., Vincent H.**, A new semiconducting ferrimagnet: a silicon manganese telluride, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1981**, 25, 7.
- [788] **Vincent H., Leroux D., Bijaoui D., Rimet R., Schlenker C.**, Crystal structure of Mn₃Si₂Te₆, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 63, 349.
- [789] **Feltz A., Pfaff G.**, Zur Bindungsenergie der Si-Si- und Ge-Ge-Bindung in den Verbindungen Na₆Si₂X₆ und Na₆Ge₂X₆ (X = S, Se), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 504, 173.
- [790] **Feltz A., Pfaff G.**, Über Glasbildung und Eigenschaften in Chalkogenidsystemen; Die Verbindungen Na₆Si₂S₆ und Na₆Si₂Se₆ und deren Bromspaltungsprodukte Na₃Si₃Br und Na₃Si₃Se₃Br, *Zeitschrift für Chemie*, **1983**, 23, 68.
- [791] **Feltz A., Pfaff G.**, Über die Verbindungen Na₆Ge₂S₆ · 4 CH₃OH und Na₆Ge₂Se₆ · 4 CH₃OH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1978**, 442, 41.
- [792] **Eisenmann B., Hansa J., Schaefer H.**, Oligoselenidogermanate(III): Zur Kenntnis von Na₆Ge₂Se₆ und Na₈Ge₄Se₁₀, *Mater. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1339.
- [793] **Martin B. R., Polyakova L. A., Dorhout P. K., Grasso V.**, Synthesis and characterization of a family of two related quaternary selenides: Na₈Eu₂(Si₂Se₆)₂ and Na₉Sm(Ge₂Se₆)₂, *J. Alloys Compd.*, **2006**, 408-412, 490.
- [794] **Marking G. A., Kanatzidis M. G.**, The ethane-like [Ge₂S₆]⁶⁻ and [Si₂Se₆]⁶⁻ ligands bound to main-group metals in Na₈Pb₂[Ge₂S₆]₂, Na₈Sn₂[Ge₂S₆]₂, and Na₈Pb₂[Si₂Se₆]₂, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 259, 122.
- [795] **Knaust J. M., Polyakova L. A., Dorhout P. K.**, Crystal structures of octasodium dieuropium(II) bis[hexatellurodisilicate], Na₈Eu₂[Si₂Te₆]₂, octasodium dieuropium(II) bis[hexaselenodigermanate], Na₈Eu₂[Ge₂Se₆]₂, and nonasodium samarium(III) bis[hexaselenodisilicate], Na₉Sm[Si₂Se₆]₂, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2005**, 220, 295.
- [796] **Feltz A., Pfaff G.**, Kondensierte Thio- und Selenohypodigermanate und -silicate Na₈M₄X₁₀ (M = Si, Ge) und Na₄Ge₄X₈ (X = S, Se), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 517, 136.

- [797] **Eisenmann B., Hansa J., Schäfer H.**, Zur Kenntnis der Selenidosilikate und -germanate $\text{Na}_4\text{Si}_4\text{Se}_{10}$, Na_2GeSe_3 und $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **1985**, 40, 450.
- [798] **Choudhury A., Strobel S., Martin B. R., Karst A. L., Dorhout P. K.**, Synthesis of a Family of Solids through the Building-Block Approach: A Case Study with Ag^+ Substitution in the Ternary Na-Ge-Se System, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2017.
- [799] **Eisenmann B., Schäfer H., Schwerer H.**, Ringförmige $[(\text{GeTe}_2)_4\text{Te}_2]^{8-}$ -Anionen im $\text{Na}_8\text{Ge}_4\text{Te}_{10}(\text{II})$, *Z. Naturforsch. , B: Chem. Sci.*, **1983**, 38, 924.
- [800] **Eisenmann B., Schwerer H., Schäfer H.**, Neuartige $\text{Si}_4\text{Te}_{10}^{8-}$ und $\text{Ge}_4\text{Te}_{10}^{8-}$ Anionen im $\text{Na}_8\text{Si}_4\text{Te}_{10}$ bzw. $\text{Na}_8\text{Se}_4\text{Te}_{10}$, *Revue de Chimie Minerale*, **1983**, 20, 78.
- [801] **Martin B. R., Knaust J. M., Dorhout P. K.**, Crystal structure of nonasodium lanthanum(III) bis[hexaselenodigermanate], $\text{Na}_9\text{La}[\text{Ge}_2\text{Se}_6]_2$, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.*, **2005**, 220, 294.
- [802] **North T. E., Thoden J. B., Bjarnason A., Dahl L. F.**, Synthesis and Stereochemical Analysis of $[\text{Ni}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_3]_2(\text{C}_2\text{S}_6)$ Containing the Previously Unknown Hexathioethane Ligand $\text{C}_2\text{S}_6^{6-}$: Crystallographic Redetermination and Structural Reformulation of the Crystal-Disordered $[\text{Ni}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3(\mu_2\text{-S})]_2(\text{C}_2\text{S}_4)$ as $[\text{Ni}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]_2(\text{C}_2\text{S}_6)$, *Organometallics*, **1992**, 11, 4338.
- [803] **Johrendt D., Tampier M.**, Strontium-selenogermanate(III) and barium-selenogermanate(II,IV): crystal structures and chemical bonding, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 994.
- [804] **Assoud A., Soheilnia N., Kleinke H.**, Crystal structure, electronic structure and physical properties of the new low-valent thallium silicon telluride $\text{Tl}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$ in comparison to $\text{Tl}_6\text{Ge}_2\text{Te}_6$, *J. Solid State Chem.*, **2006**, 179, 2707.
- [805] **Eulenberger G.**, The Crystal Structure of Hexathallium(I) Hexatellurodigermanate(III), $\text{Tl}_6(\text{Ge}_2\text{Te}_6)$, *J. Solid State Chem.*, **1984**, 55, 306.
- [806] **Kalieva N. A., Babanly M. B.**, Phase equilibriums and thermodynamic properties of the thallium telluride-germanium telluride-tellurium ($\text{Tl}_2\text{Te-GeTe-Te}$) system, *Zh. Neorg. Khim.*, **1982**, 27, 1531.
- [807] **Coppens P., Ahmed F. R., Hall S. R., Huber C. P.**, Method used in X-Red32, *Crystallographic Computing*, **1970**, 255.
- [808] **Flack H. D.**, On Enantiomorph-Polarity Estimation, *Acta Crystallogr. , Sect. A: Found. Crystallogr.*, **1983**, 39, 876.

A. Anhang

A.1 Übersicht der Publikationen und Posterbeiträge

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Publikationen und Tagungsbeiträge vor Abschluss dieser Doktorarbeit veröffentlicht:

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 2008, 19. Dezember
(eingereicht) | Synthesis and Structure Determination of $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$ and $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$ |
| 2009, 27. Februar
(erschienen) | <i>Z. anorg. allg. Chem.</i> , 2009 , 635, 704,
A. Pfitzner, S. Seidlmayer |
| 2008, 24. - 26.
September | 14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und
Materialforschung der Gesellschaft Deutscher Chemiker
Bayreuth, Posterbeitrag
Synthesen und Kristallstrukturen azentrischer TlMP_2Q_6 -Verbindungen
<i>Z. anorg. allg. Chem.</i> , 2008 , 634, 2080,
S. Seidlmayer, S. Eckl, A. Pfitzner |
| 2008, 26. - 31. Juli | 16th International Conference on Solid Compounds of Transition
Elements, Dresden, Posterbeitrag
Chalcogenohypodiphosphates with short transitionmetal-thallium
contacts |
| 2007, 5. - 9. März | DGK Jahrestagung
Bremen, Posterbeitrag
$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ - ein Hexatellurodisilikat(III) des Bismuts |
| 2006, 20. - 22.
September | 13. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und
Materialforschung
Aachen, Posterbeitrag
Synthese und Kristallstruktur von $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$
<i>Z. anorg. allg. Chem.</i> , 2006 , 632, 2122,
S. Seidlmayer, R. Weihrich, A. Pfitzner |

A.2 Definitionen

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{hkl} ||F_o|^2 - |\overline{F_o}|^2|}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w\Delta^2}{m-n}}$$

mit m = Zahl der Reflexe, n = Zahl der Parameter

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

A.3 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 3**Tabelle 30**Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$

Summenformel		$\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$
molare Masse in g mol^{-1}		1854.20
Kristallfarbe		gelb
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$C2/c$ (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	25.690(3)
	b	7.441(1)
	c	12.929(2)
	β	109.82(1)
Volumen in \AA^3	V	2324.8(5)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.298
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.86 – 25.60
		$-30 \leq h \leq 30$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-15 \leq l \leq 15$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		38.335
min. / max. Transmission	T_{\min} / T_{\max}	0.0546, 0.1698
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		15400 / 2176
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.0320, 0.0162
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	99.8 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		111 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.890 / - 1.149
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0239, 0.0565
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0268, 0.0565
Goof		1.056

Tabelle 31

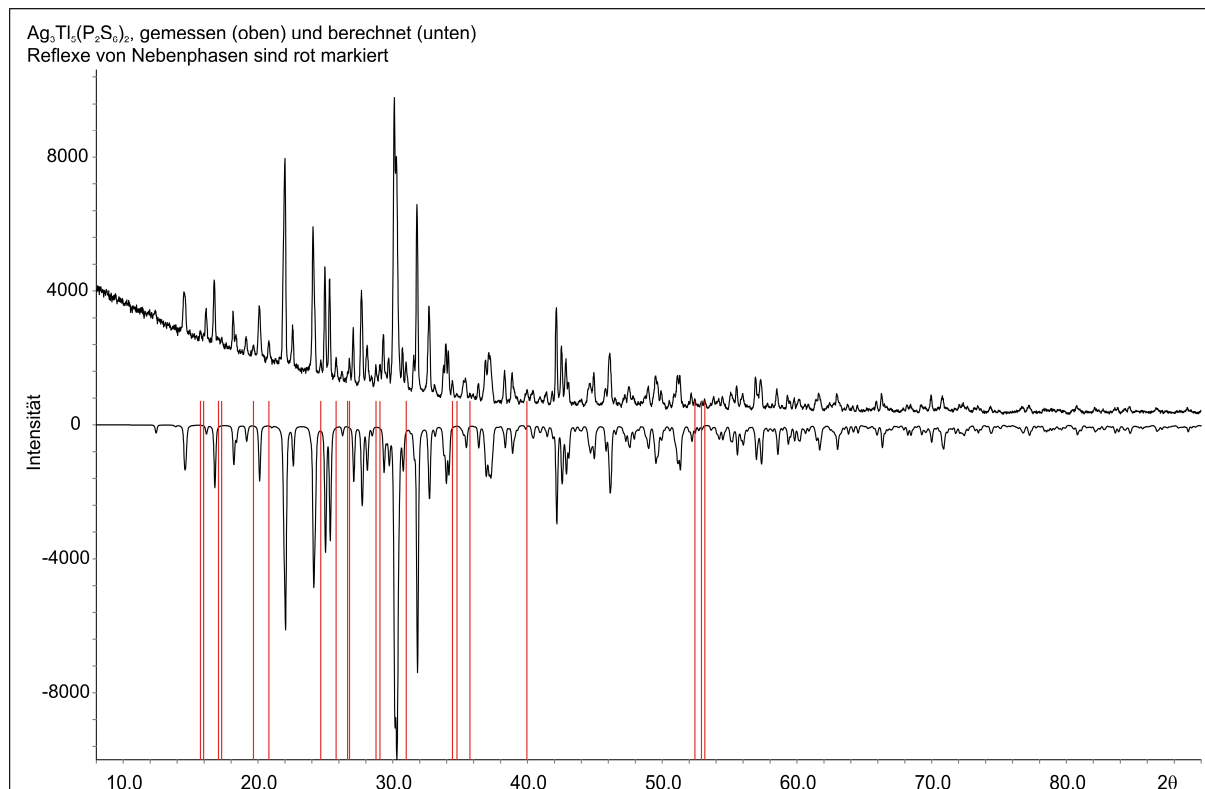
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $Ag_3Tl_5(P_2S_6)_2$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	8f	0.15770(1)	0.39270(4)	0.11534(2)	0.0353(1)
Tl2	8f	0.33856(1)	0.37086(5)	0.22740(3)	0.0490(1)
Tl3	4e	0	0.50165(7)	$\frac{1}{4}$	0.0667(2)
Ag1	4e	0	0.0150(1)	$\frac{1}{4}$	0.0413(2)
Ag2	8f	0.11782(3)	0.1527(1)	0.46455(6)	0.0585(2)
S1	8f	0.24646(7)	0.1806(2)	0.3028(1)	0.0284(3)
S2	8f	0.06226(7)	0.1805(2)	0.1671(1)	0.0298(3)
S3	8f	0.20556(8)	0.0406(3)	0.0330(1)	0.0403(4)
S4	8f	0.16040(7)	0.4258(3)	0.3889(1)	0.0335(4)
S5	8f	0.43764(6)	0.3286(2)	0.0892(1)	0.0273(3)
S6	8f	0.55273(7)	0.1958(2)	0.0455(2)	0.0345(4)
P1	8f	0.23909(6)	0.3384(2)	0.4248(1)	0.0200(3)
P2	8f	0.01464(6)	0.1453(2)	0.0076(1)	0.0196(3)

Tabelle 32

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $Ag_3Tl_5(P_2S_6)_2$; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 4e, Tl3 und Ag1, $U_{12} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0322(2)	0.0318(2)	0.0384(2)	-0.0025(1)	0.0074(1)	0.0018(1)
Tl2	0.0423(2)	0.0528(2)	0.0537(2)	0.0039(1)	0.0188(1)	0.0141(1)
Tl3	0.0794(4)	0.0322(3)	0.0862(4)	0	0.0249(3)	0
Ag1	0.0564(5)	0.0466(5)	0.0268(3)	0	0.0220(3)	0
Ag2	0.0374(3)	0.0732(5)	0.0729(4)	-0.0125(3)	0.0291(3)	-0.0175(4)
S1	0.0346(8)	0.0307(8)	0.0216(7)	0.0061(6)	0.0119(6)	-0.0005(6)
S2	0.0320(8)	0.0346(8)	0.0221(7)	-0.0084(7)	0.0082(6)	-0.0043(6)
S3	0.047(1)	0.0346(9)	0.0338(8)	0.0188(8)	0.0056(7)	-0.0050(7)
S4	0.0276(8)	0.045(1)	0.0276(7)	0.0116(7)	0.0089(6)	0.0021(7)
S5	0.0244(7)	0.0340(8)	0.0264(7)	-0.0017(6)	0.0125(6)	0.0019(6)
S6	0.0302(8)	0.0273(8)	0.0492(9)	0.0081(7)	0.0175(7)	0.0078(7)
P1	0.0217(7)	0.0218(7)	0.0163(6)	-0.0011(6)	0.0062(5)	0.0010(5)
P2	0.0185(7)	0.0207(7)	0.0206(7)	-0.0014(5)	0.0078(6)	-0.0008(5)

Abbildung 70: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_3\text{Tl}_5(\text{P}_2\text{S}_6)_2$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 152 Reflexen wurde die Zelle in $C2/c$ bestimmt zu $a = 25.690(3) \text{ \AA}$, $b = 7.441(1) \text{ \AA}$, $c = 12.929(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.83(1)^\circ$;

Figure of Merit $F(30) = 45.6 (0.010, 64)$.

20 Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert, können aber nicht zugeordnet werden.

Tabelle 33Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Summenformel		$\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		790.20
Kristallfarbe		orange
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	7.190(1)
	b	9.042(2)
	c	10.833(2)
	β	130.78(1)
Volumen in Å ³	V	533.4(1)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.920
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	3.34 – 26.55
		$-9 \leq h \leq 9$
		$-11 \leq k \leq 11$
		$-13 \leq l \leq 13$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		35.462
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0411, 0.1288
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		7866 / 1113
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0479, 0.0360
Vollständigkeit der Messung in θ		99.6 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		55 / 0
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 1.424 / - 0.822
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0264, 0.0517
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0413, 0.0544
Goof		0.904

Tabelle 34

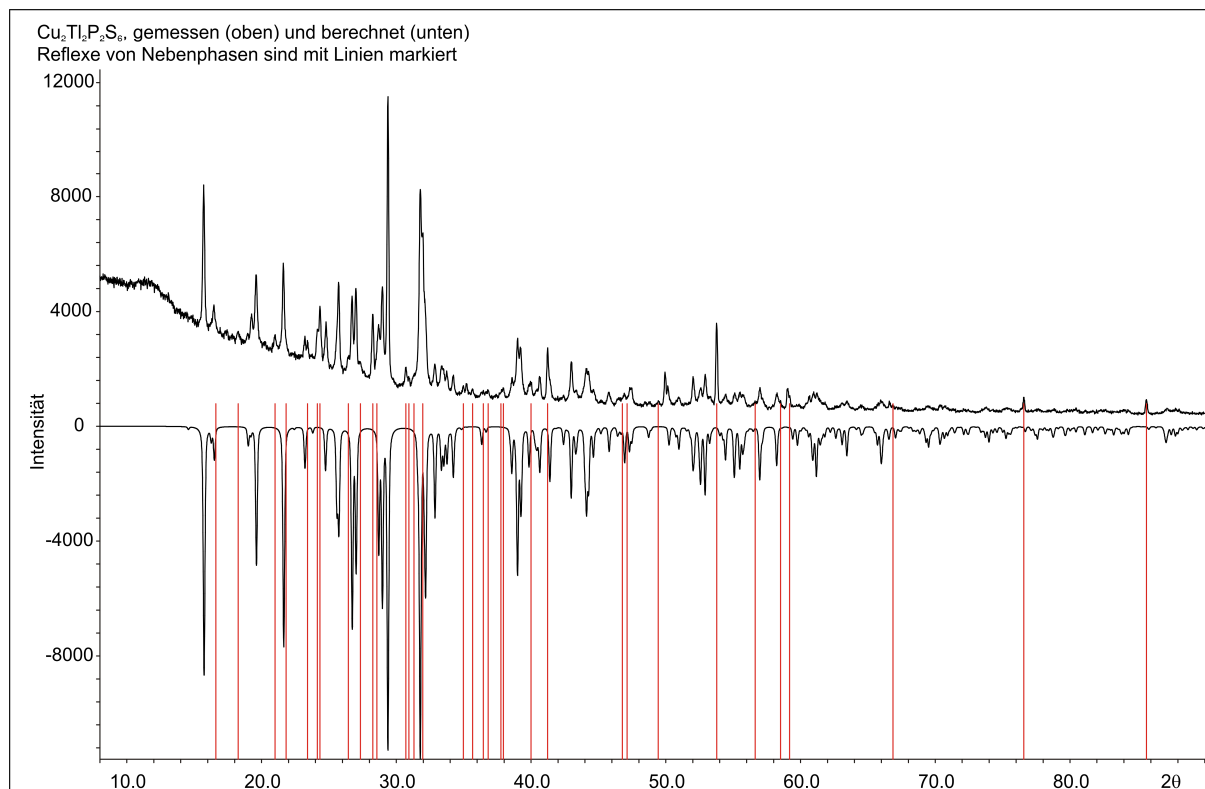
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.20459(7)	0.01632(4)	0.26517(5)	0.0466(1)
Cu1	4e	0.4149(2)	0.3324(1)	0.2350(1)	0.0318(2)
S1	4e	0.7303(4)	0.2189(2)	0.0032(2)	0.0262(4)
S2	4e	0.1872(3)	0.5319(2)	0.1926(2)	0.0232(4)
S3	4e	0.2698(4)	0.2103(2)	0.0096(2)	0.0254(4)
P1	4e	0.5720(3)	0.1023(2)	0.0743(2)	0.0192(4)

Tabelle 35

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0418(2)	0.0475(2)	0.0522(2)	0.0073(2)	0.0314(2)	0.0055(2)
Cu1	0.0385(6)	0.0318(5)	0.0254(5)	0.0033(4)	0.0210(5)	-0.0047(4)
S1	0.031(1)	0.0247(9)	0.025(1)	-0.0054(8)	0.0197(9)	0.0001(7)
S2	0.0267(8)	0.0240(9)	0.0168(8)	0.0006(7)	0.0133(7)	-0.0010(7)
S3	0.027(1)	0.0257(9)	0.022(1)	0.0044(7)	0.0152(9)	-0.0022(7)
P1	0.0241(9)	0.0165(8)	0.0180(8)	0.0003(7)	0.0141(8)	-0.0002(7)

Abbildung 71: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 90 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 7.190(1) \text{ \AA}$, $b = 9.042(2) \text{ \AA}$, $c = 10.833(2) \text{ \AA}$, $\beta = 130.78(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 38.8 (0.017, 46)$.

33 Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert, können aber nicht zugeordnet werden.

Tabelle 36Kristallographische Daten und Angaben zu TlCeP_2S_6

Summenformel		TlCeP_2S_6
molare Masse in g mol^{-1}		598.84
Kristallfarbe		hellgelb
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	11.988(2)
	b	7.438(1)
	c	11.368(1)
	β	109.40(1)
Volumen in \AA^3	V	956.0(2)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.161
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.28 – 27.78
		$-15 \leq h \leq 15$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-14 \leq l \leq 14$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		23.101
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0626, 0.1724
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		15811 / 2219
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0357, 0.0222
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	98.2 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 0
Extinktionskoeffizient		0.00022(5)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.340 / - 0.964
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0195, 0.0386
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0260, 0.0396
Goof		0.943

Tabelle 37

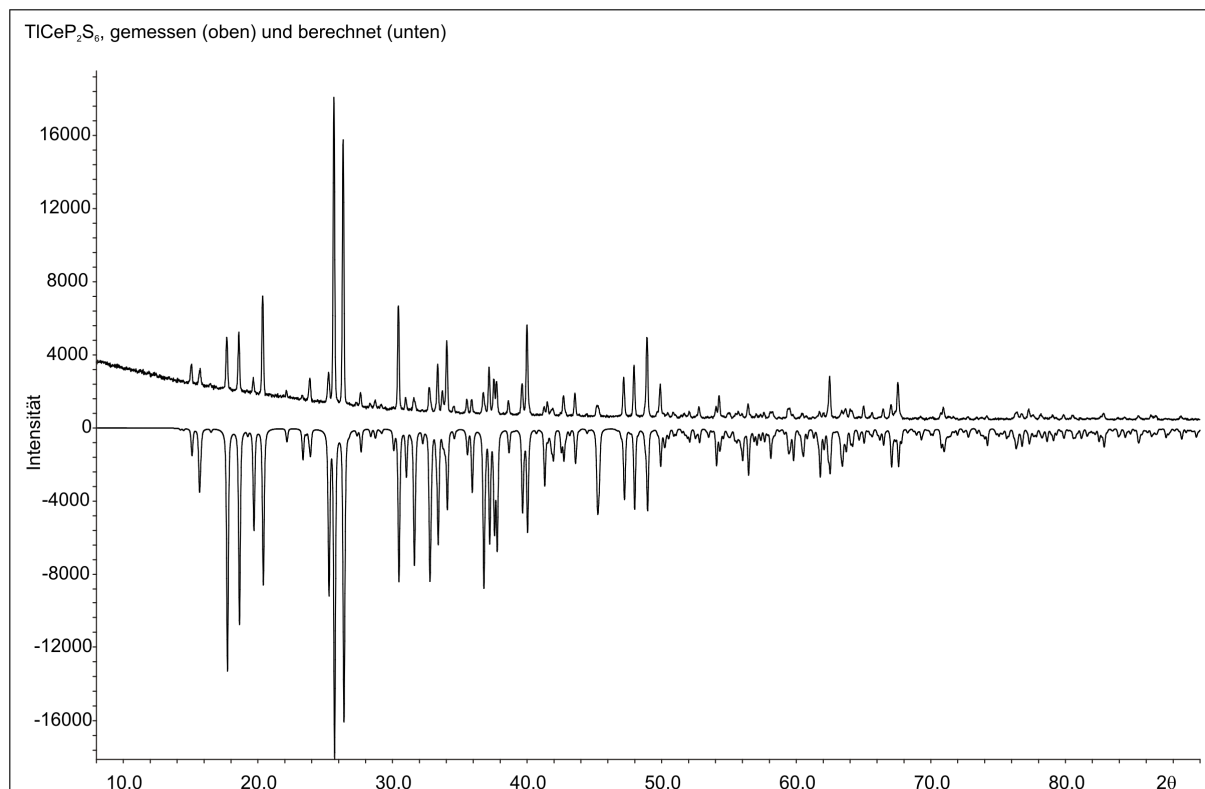
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TlCeP_2S_6

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.12634(2)	0.58957(2)	0.37406(2)	0.0314(1)
Ce1	4e	0.35182(2)	0.39456(3)	0.09771(2)	0.0161(1)
S1	4e	0.22141(9)	0.7131(1)	0.1441(1)	0.0205(2)
S2	4e	0.1167(1)	0.0258(1)	0.3721(1)	0.0207(2)
S3	4e	0.44476(9)	0.0167(1)	0.1844(1)	0.0196(2)
S4	4e	0.32861(9)	0.3097(1)	0.3659(1)	0.0192(2)
S5	4e	0.59096(9)	0.3119(1)	0.0679(1)	0.0180(2)
S6	4e	0.13078(9)	0.2107(1)	0.0962(1)	0.0202(2)
P1	4e	0.21093(9)	0.1218(1)	0.2709(1)	0.0153(2)
P2	4e	0.67304(9)	0.3994(1)	0.2449(1)	0.0156(2)

Tabelle 38

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TlCeP_2S_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0316(1)	0.0309(1)	0.0326(1)	0.00384(7)	0.01184(8)	0.00148(7)
Ce1	0.0186(1)	0.0155(1)	0.0150(1)	-0.00017(8)	0.00677(8)	0.00023(8)
S1	0.0234(5)	0.0183(4)	0.0185(5)	-0.0010(4)	0.0055(4)	-0.0040(4)
S2	0.0235(4)	0.0236(4)	0.0179(5)	-0.0015(4)	0.0108(4)	0.0009(4)
S3	0.0202(4)	0.0204(4)	0.0211(5)	0.0029(4)	0.0108(4)	0.0054(4)
S4	0.0222(4)	0.0161(4)	0.0191(5)	-0.0025(4)	0.0064(4)	-0.0008(3)
S5	0.0216(4)	0.0181(4)	0.0144(5)	-0.0025(3)	0.0061(4)	-0.0015(3)
S6	0.0212(4)	0.0231(4)	0.0156(5)	0.0006(4)	0.0053(4)	0.0044(4)
P1	0.0182(4)	0.0146(4)	0.0141(5)	0.0013(3)	0.0067(4)	0.0008(3)
P2	0.0191(4)	0.0145(4)	0.0142(5)	-0.0009(4)	0.0068(4)	0.0004(4)

Abbildung 72: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von TiCeP_2S_6 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von TiCeP_2S_6 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 127 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 11.988(2) \text{ \AA}$, $b = 7.438(1) \text{ \AA}$, $c = 11.368(1) \text{ \AA}$, $\beta = 109.40(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 71.5 (0.007, 61)$.

Tabelle 39Kristallographische Daten und Angaben zu TlLaP_2S_6

Summenformel		TlLaP_2S_6
molare Masse in g mol^{-1}		597.63
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in Å bzw. °	a	12.017(2)
	b	7.480(2)
	c	11.424(3)
	β	109.61(2)
Volumen in Å ³	V	967.3(4)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.104
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	3.26 – 25.58
		$-14 \leq h \leq 14$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-13 \leq l \leq 13$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		22.543
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0903, 0.2368
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		12619 / 1775
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0379, 0.0228
Vollständigkeit der Messung in θ		98.1 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 0
Extinktionskoeffizient		0.00008(7)
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 1.116 / - 1.033
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0217, 0.0471
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0271, 0.0483
Goof		0.971

Tabelle 40

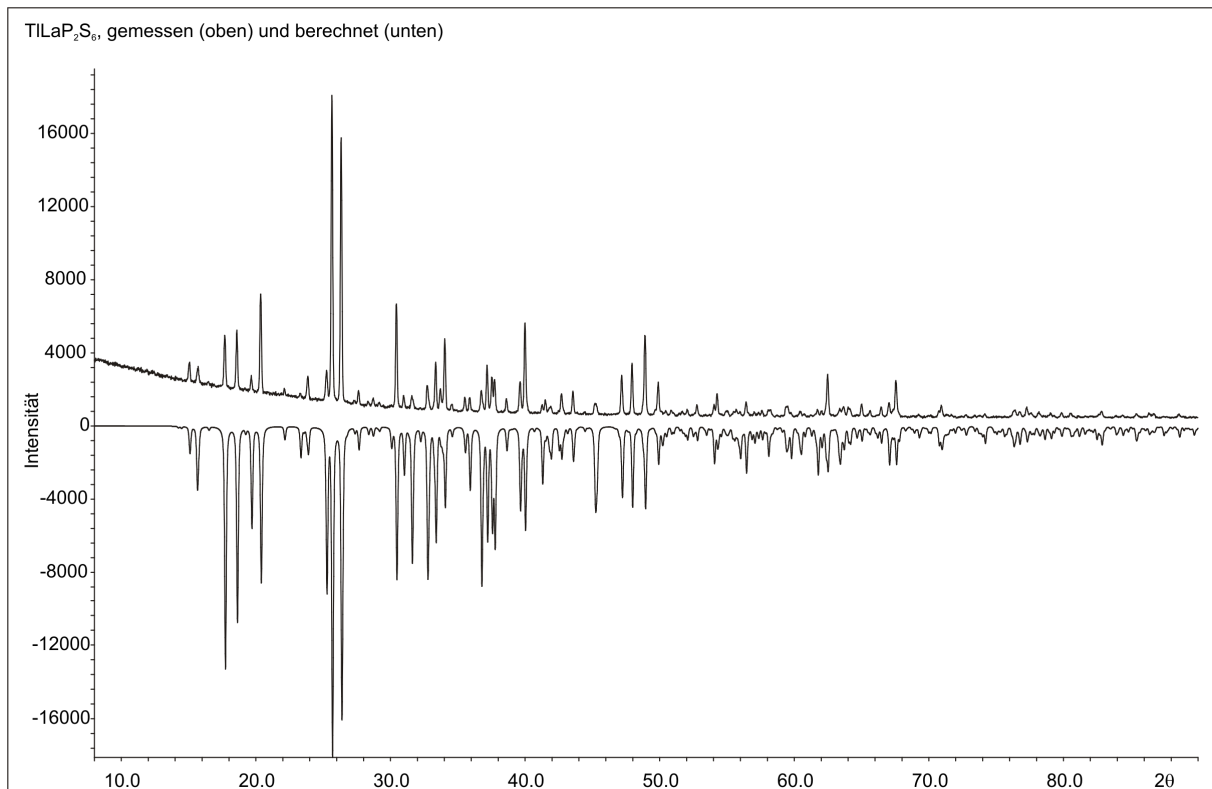
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TlLaP_2S_6

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.12635(2)	0.58955(3)	0.37405(3)	0.0314(1)
La1	4e	0.35183(3)	0.39465(4)	0.09772(3)	0.0145(1)
S1	4e	0.1164(1)	0.0255(2)	0.3720(1)	0.0206(3)
S2	4e	0.1308(1)	0.2105(2)	0.0961(1)	0.0201(3)
S3	4e	0.2214(1)	0.7128(2)	0.1441(1)	0.0204(3)
S4	4e	0.3284(1)	0.3097(2)	0.3658(1)	0.0190(3)
S5	4e	0.4450(1)	0.0167(2)	0.1845(1)	0.0194(3)
S6	4e	0.5910(1)	0.3116(2)	0.0679(1)	0.0179(3)
P1	4e	0.2109(1)	0.1218(2)	0.2709(1)	0.0151(3)
P2	4e	0.6731(1)	0.3995(2)	0.2448(1)	0.0152(3)

Tabelle 41

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TlLaP_2S_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0302(2)	0.0316(2)	0.0328(2)	0.0038(1)	0.0111(1)	0.0015(1)
La1	0.0161(2)	0.0143(2)	0.0135(2)	-0.0004(1)	0.0056(1)	0.0001(1)
S1	0.0223(7)	0.0242(7)	0.0181(7)	-0.0016(5)	0.0105(6)	0.0005(5)
S2	0.0189(6)	0.0245(6)	0.0151(7)	0.0000(5)	0.0035(6)	0.0038(5)
S3	0.0212(6)	0.0187(6)	0.0192(7)	-0.0003(5)	0.0038(6)	-0.0041(5)
S4	0.0205(6)	0.0177(6)	0.0180(7)	-0.0023(5)	0.0054(6)	-0.0007(5)
S5	0.0191(6)	0.0213(6)	0.0202(7)	0.0031(5)	0.0099(6)	0.0053(5)
S6	0.0205(6)	0.0184(6)	0.0142(7)	-0.0016(5)	0.0052(5)	-0.0013(5)
P1	0.0164(6)	0.0152(6)	0.0145(7)	0.0009(5)	0.0063(6)	0.0006(5)
P2	0.0173(6)	0.0147(6)	0.0141(7)	-0.0006(5)	0.0061(6)	-0.0006(5)

Abbildung 73: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von TlLaP_2S_6 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von TlLaP_2S_6 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 98 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 12.017(2) \text{ \AA}$, $b = 7.480(2) \text{ \AA}$, $c = 11.424(3) \text{ \AA}$, $\beta = 109.61(2)^\circ$, Figure of Merit $F(30) = 35.0 (0.012, 72)$.

Tabelle 42Kristallographische Daten und Angaben zu TlBiP_2S_6

Summenformel		TlBiP_2S_6
molare Masse in g mol^{-1}		667.70
Kristallfarbe		rot
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.622(1)
	b	7.393(1)
	c	9.844(2)
	β	91.32(2)
Volumen in Å ³	V	481.8(1)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.603
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	2.06 – 25.44
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-8 \leq k \leq 8$
		$-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		36.495
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.2166, 0.3203
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		4796 / 1770
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.0449, 0.0534
Vollständigkeit der Messung in	θ	99.7 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 1
Flack-Parameter [808]	x	0.97(1)
Extinktionskoeffizient		0.0018(3)
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 1.281 / - 1.671
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0314, 0.0644
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0378, 0.0658
Goof		0.964

Tabelle 43

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TlBiP_2S_6

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Bi1	2a	0.29404(8)	-0.00001(8)	0.48008(5)	0.0264(2)
Tl1	2a	0.1965(1)	0.75017(9)	0.00040(6)	0.0363(2)
S1	2a	0.5546(5)	0.1515(5)	0.3034(4)	0.0236(8)
S2	2a	0.1591(5)	0.3483(5)	0.5138(3)	0.0230(8)
S3	2a	0.0853(5)	0.0428(5)	0.2315(3)	0.0238(9)
S4	2a	0.0717(5)	0.0512(5)	0.7546(3)	0.0235(8)
S5	2a	0.4171(5)	0.6510(5)	0.3225(4)	0.0230(8)
S6	2a	0.3258(6)	0.3152(6)	0.0086(3)	0.0271(9)
P1	2a	0.2987(5)	0.2341(6)	0.1976(3)	0.0197(8)
P2	2a	0.1906(5)	0.4626(5)	0.3242(3)	0.0175(8)

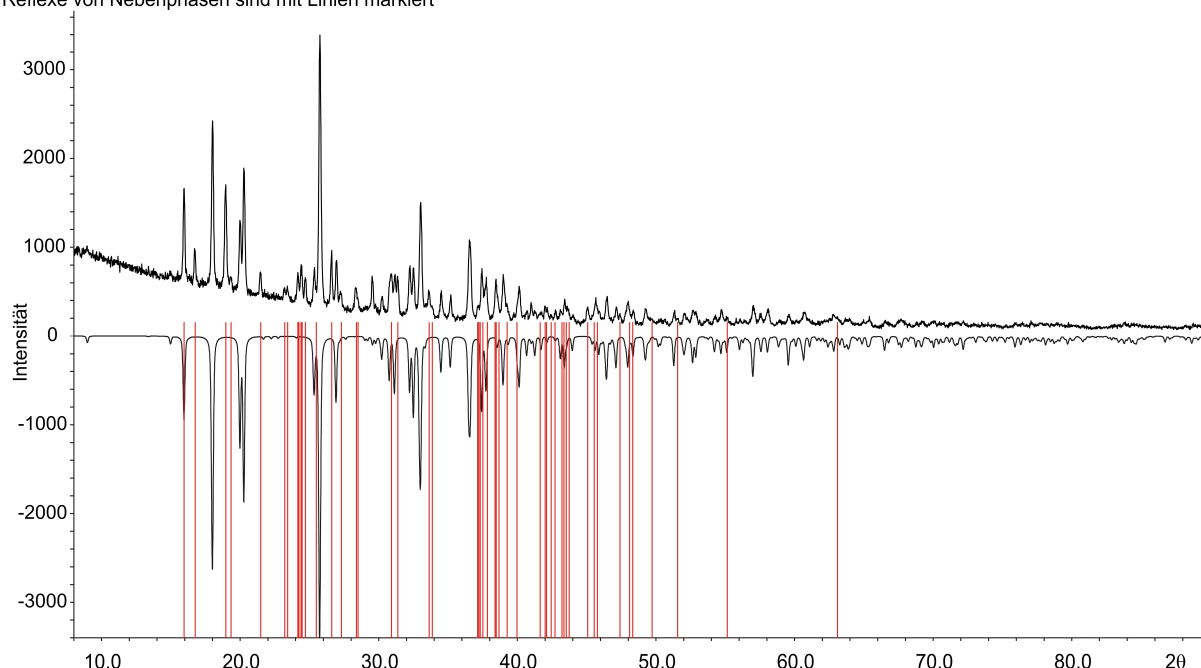
Tabelle 44

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TlBiP_2S_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0263(3)	0.0249(3)	0.0279(3)	0.0010(3)	-0.0001(2)	0.0054(3)
Tl1	0.0328(4)	0.0422(5)	0.0339(3)	0.0005(3)	-0.0026(2)	-0.0008(3)
S1	0.018(2)	0.027(2)	0.026(2)	0.003(2)	-0.002(1)	0.006(2)
S2	0.026(2)	0.024(2)	0.019(2)	0.002(2)	0.002(1)	0.002(1)
S3	0.023(2)	0.023(2)	0.026(2)	-0.004(1)	-0.004(1)	0.002(1)
S4	0.019(2)	0.026(2)	0.025(2)	-0.002(1)	-0.003(1)	-0.000(1)
S5	0.021(2)	0.022(2)	0.027(2)	-0.004(1)	-0.003(1)	0.001(1)
S6	0.027(2)	0.036(3)	0.019(2)	0.003(2)	0.001(1)	-0.001(2)
P1	0.017(2)	0.024(2)	0.018(1)	-0.001(2)	-0.001(1)	-0.002(2)
P2	0.015(2)	0.019(2)	0.019(2)	0.001(1)	0.001(1)	0.000(1)

Abbildung 74: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von TlBiP_2S_6

TlBiP_2S_6 , gemessen (oben) und berechnet (unten)
 Reflexe von Nebenphasen sind mit Linien markiert



Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von TlBiP_2S_6 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 77 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1$ bestimmt zu $a = 6.622(1) \text{ \AA}$, $b = 7.393(1) \text{ \AA}$, $c = 9.844(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.32(2)^\circ$;

Figure of Merit $F(30) = 48.8 (0.013, 47)$.

50 Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert. Davon können 42 der quaternären Phase $\text{Tl}_2\text{BiP}_2\text{S}_7$ zugeordnet werden (siehe [104]; diese entspricht den $\text{Tl}_4\text{M}_2(\text{PQ}_4)_2\text{P}_2\text{Q}_6$ -Phasen der Kapitel 3.5 und 4.6). Die 8 verbleibenden Reflexe können nicht eindeutig einer Nebenphase zugeordnet werden.

Tabelle 45Kristallographische Daten und Angaben zu TlInP_2S_6

Summenformel		TlInP_2S_6
molare Masse in g mol^{-1}		573.54
Kristallfarbe		gelb
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.630(1)
	b	7.626(2)
	c	9.715(2)
	β	91.43(1)
Volumen in Å ³	V	491.0(2)
Berechnete Dichte in g cm^{-3}	ρ	3.879
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	2.10 – 25.55
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		20.262
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.2382, 0.4966
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		6578 / 1800
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0412, 0.0320
Vollständigkeit der Messung in θ		98.6 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 1
Flack-Parameter [808] x		0.561(5)
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 0.950 / - 0.759
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0234, 0.0469
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0260, 0.0474
Goof		1.014

Tabelle 46

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TlInP_2S_6

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.19166(6)	0.71658(4)	0.00585(4)	0.0369(1)
In1	2a	0.31649(9)	0.00000(6)	0.48144(6)	0.0213(1)
S1	2a	0.4153(3)	0.6119(3)	0.3241(2)	0.0245(4)
S2	2a	0.3258(4)	0.2829(3)	0.0030(2)	0.0291(5)
S3	2a	0.1721(3)	0.3072(3)	0.5189(2)	0.0254(4)
S4	2a	0.0861(3)	0.0154(3)	0.2327(2)	0.0258(4)
S5	2a	0.0682(3)	0.0101(3)	0.7522(2)	0.0242(4)
S6	2a	0.5558(3)	0.1232(3)	0.3022(2)	0.0250(4)
P1	2a	0.2966(3)	0.2007(3)	0.1937(2)	0.0200(4)
P2	2a	0.1946(3)	0.4219(3)	0.3253(2)	0.0186(4)

Tabelle 47

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TlInP_2S_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0340(2)	0.0434(2)	0.0332(2)	-0.0009(2)	-0.0021(1)	-0.0004(2)
In1	0.0254(3)	0.0163(3)	0.0221(3)	0.0017(2)	-0.0006(2)	0.0024(3)
S1	0.025(1)	0.0231(9)	0.025(1)	-0.0032(8)	-0.0032(8)	0.0022(8)
S2	0.030(1)	0.039(1)	0.0181(9)	0.0048(9)	0.0007(8)	0.0038(9)
S3	0.036(1)	0.023(1)	0.0178(9)	0.0060(9)	0.0016(8)	0.0011(8)
S4	0.025(1)	0.025(1)	0.028(1)	-0.0057(8)	-0.0038(8)	-0.0001(9)
S5	0.022(1)	0.027(1)	0.024(1)	-0.0049(8)	-0.0031(8)	0.0005(9)
S6	0.018(1)	0.032(1)	0.025(1)	0.0039(9)	-0.0003(7)	0.0040(9)
P1	0.022(1)	0.0196(9)	0.0183(9)	-0.0001(9)	-0.0008(7)	-0.003(1)
P2	0.019(1)	0.0183(8)	0.018(1)	0.0007(8)	-0.0025(7)	-0.0022(8)

Tabelle 48Kristallographische Daten und Angaben zu TiSbP_2S_6

Summenformel		TiSbP_2S_6
molare Masse in g mol^{-1}		580.48
Kristallfarbe		hellorange
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	6.596(1)
	b	7.588(1)
	c	9.669(1)
	β	91.46(1)
Volumen in \AA^3	V	483.74(7)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	3.985
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.11 – 26.81
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		20.975
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0870, 0.1688
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		7476 / 2053
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0450, 0.0458
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	99.4 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 1
Flack-Parameter [808] x		0.866(6)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.259 / - 0.605
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0284, 0.0532
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0385, 0.0553
Goof		0.949

Tabelle 49

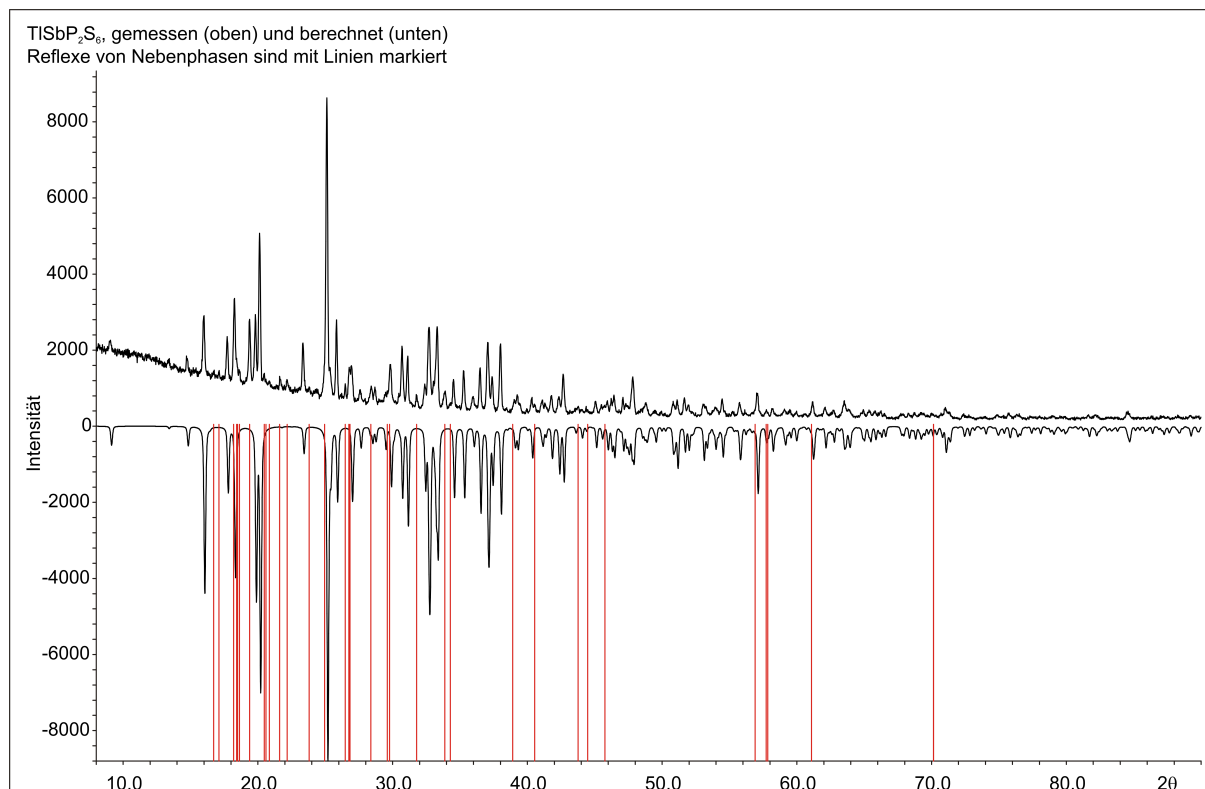
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TlSbP_2S_6

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.19162(8)	0.71621(6)	0.00569(5)	0.0403(1)
Sb1	2a	0.3164(1)	0.00000(8)	0.48144(7)	0.0276(2)
S1	2a	0.4159(4)	0.6121(4)	0.3245(3)	0.0282(5)
S2	2a	0.0863(4)	0.0153(4)	0.2334(2)	0.0291(5)
S3	2a	0.1723(4)	0.3068(4)	0.5187(2)	0.0276(5)
S4	2a	0.5553(4)	0.1231(4)	0.3017(3)	0.0273(5)
S5	2a	0.0688(3)	0.0097(4)	0.7520(2)	0.0275(5)
S6	2a	0.3256(4)	0.2836(4)	0.0029(3)	0.0329(6)
P1	2a	0.2970(3)	0.2011(5)	0.1937(2)	0.0230(5)
P2	2a	0.1948(4)	0.4231(4)	0.3251(2)	0.0218(5)

Tabelle 50

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TlSbP_2S_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0382(2)	0.0454(3)	0.0370(2)	-0.0004(3)	-0.0033(2)	-0.0005(3)
Sb1	0.0315(4)	0.0224(4)	0.0286(3)	0.0011(3)	-0.0015(3)	0.0025(3)
S1	0.029(1)	0.025(1)	0.030(1)	-0.003(1)	-0.0051(9)	0.002(1)
S2	0.031(1)	0.025(1)	0.031(1)	-0.005(1)	-0.0030(9)	0.001(1)
S3	0.035(1)	0.027(1)	0.021(1)	0.007(1)	0.0012(9)	0.001(1)
S4	0.023(1)	0.032(1)	0.027(1)	0.003(1)	-0.0011(8)	0.004(1)
S5	0.025(1)	0.030(1)	0.028(1)	-0.005(1)	-0.0051(9)	0.001(1)
S6	0.034(1)	0.043(2)	0.022(1)	0.006(1)	-0.0001(9)	0.004(1)
P1	0.024(1)	0.022(1)	0.0225(9)	0.003(1)	-0.0016(7)	-0.001(1)
P2	0.022(1)	0.022(1)	0.022(1)	0.002(1)	-0.0027(9)	-0.001(1)

Abbildung 75: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von TlSbP_2S_6 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von TlSbP_2S_6 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 149 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1$ bestimmt zu $a = 6.596(1) \text{ \AA}$, $b = 7.588(1) \text{ \AA}$, $c = 9.699(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.46(1)^\circ$;

Figure of Merit $F(30) = 72.8 (0.011, 36)$.

32 Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert. Davon stimmen vier mit Sb_2O_3 und fünf mit Ti_2O gut überein. Alle weiteren Reflexe können nicht eindeutig einer Nebenphase zugeordnet werden.

Tabelle 51Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Ti}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

Summenformel		$\text{Ti}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		1690.90
Kristallfarbe		gelb-orange
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$C2/c$ (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	22.749(4)
	b	6.675(1)
	c	18.617(4)
	β	122.05(2)
Volumen in \AA^3	V	2396.2(7)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.688
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.11 – 26.67
		$-28 \leq h \leq 28$
		$-8 \leq k \leq 8$
		$-23 \leq l \leq 23$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		33.101
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0457, 0.1509
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		11374 / 2514
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0410, 0.0331
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	99.4 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		109 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 2.781 / - 1.211
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0302, 0.0626
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0439, 0.0657
Goof		0.932

Tabelle 52

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

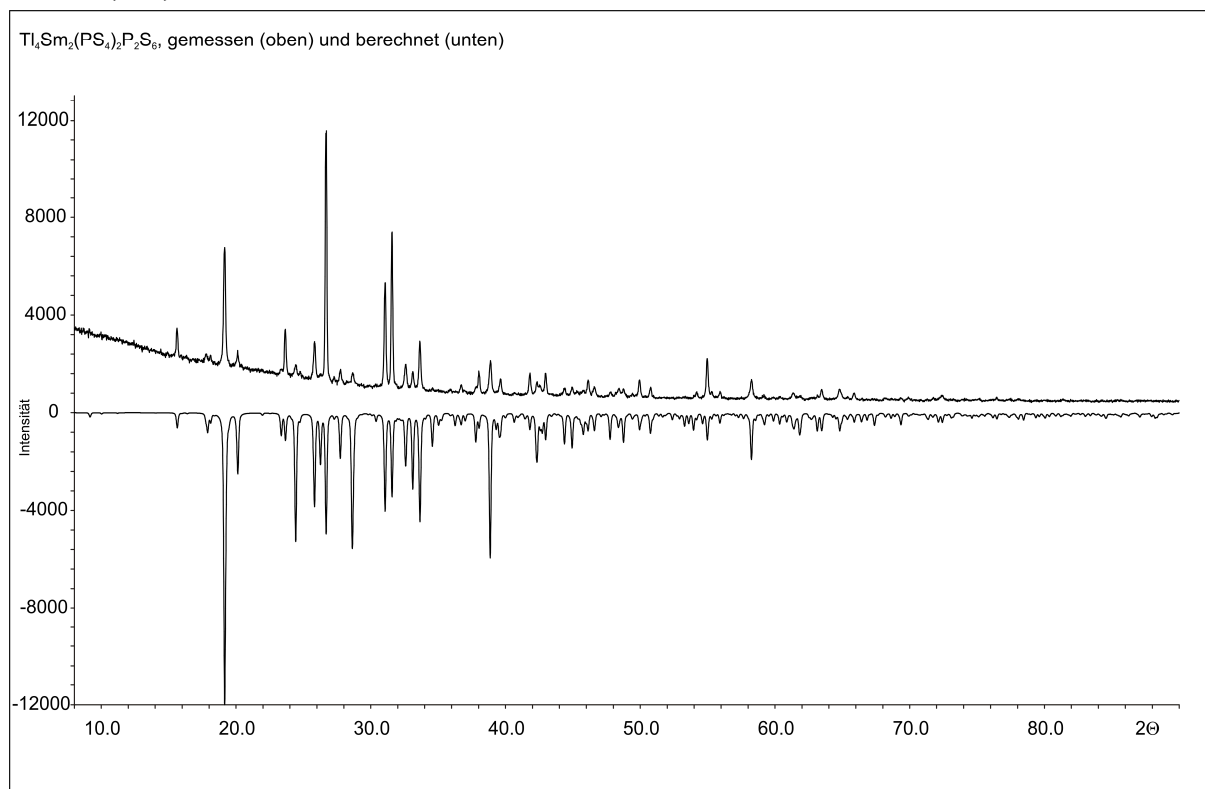
Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	8f	0.18594(2)	0.00236(8)	0.02587(2)	0.0510(1)
Tl2	8f	0.48743(2)	0.02215(7)	0.11737(3)	0.0432(1)
Sm1	8f	0.15353(2)	0.03595(6)	0.23436(2)	0.0234(1)
S1	8f	0.0174(1)	0.0196(3)	0.3943(1)	0.0303(4)
S2	8f	0.0998(1)	0.2620(3)	0.0815(1)	0.0269(4)
S3	8f	0.1004(1)	0.2709(3)	0.3147(2)	0.0291(4)
S4	8f	0.21998(9)	0.4486(3)	0.2638(1)	0.0260(4)
S5	8f	0.2674(1)	0.0107(3)	0.4044(1)	0.0295(4)
S6	8f	0.3944(1)	0.2483(3)	0.3998(1)	0.0275(4)
S7	8f	0.3984(1)	0.2764(3)	0.1870(1)	0.0279(4)
P1	8f	0.04861(9)	0.0214(3)	0.3119(1)	0.0221(4)
P2	8f	0.16519(9)	0.4985(3)	0.1353(1)	0.0215(4)

Tabelle 53

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{Tl}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0474(2)	0.0655(3)	0.0442(2)	0.0071(2)	0.0272(2)	0.0031(2)
Tl2	0.0443(2)	0.0341(2)	0.0629(2)	0.0021(2)	0.0364(2)	0.0042(2)
Sm1	0.0232(2)	0.0210(2)	0.0312(2)	-0.0008(2)	0.01800(1)	-0.0003(2)
S1	0.037(1)	0.028(1)	0.0356(9)	-0.0004(8)	0.0261(8)	-0.0005(8)
S2	0.027(1)	0.019(1)	0.033(1)	-0.0049(7)	0.0149(8)	-0.0016(7)
S3	0.030(1)	0.019(1)	0.047(1)	-0.0043(7)	0.0265(9)	-0.0048(8)
S4	0.0244(8)	0.028(1)	0.0285(8)	-0.0042(7)	0.0161(7)	0.0008(7)
S5	0.0254(8)	0.036(1)	0.0334(8)	0.0007(8)	0.0201(7)	0.0003(8)
S6	0.0254(9)	0.019(1)	0.036(1)	-0.0036(7)	0.0154(8)	-0.0004(8)
S7	0.028(1)	0.018(1)	0.044(1)	-0.0016(7)	0.0229(9)	-0.0018(8)
P1	0.0232(8)	0.016(1)	0.0325(9)	-0.0008(7)	0.0186(7)	-0.0003(7)
P2	0.0206(8)	0.017(1)	0.0300(8)	-0.0003(7)	0.0157(7)	-0.0014(7)

Abbildung 76: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Ti}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$



Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{Ti}_4\text{Sm}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 69 Reflexen wurde die Zelle in $C2/c$ bestimmt zu $a = 22.749(4) \text{ \AA}$, $b = 6.675(1) \text{ \AA}$, $c = 18.617(4) \text{ \AA}$, $\beta = 122.05(2)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 25.5 (0.009, 128)$.

Tabelle 54Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Ti}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

Summenformel		$\text{Ti}_4\text{Y}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		1568.15
Kristallfarbe		gelb-orange
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$C2/c$ (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	22.785(3)
	b	6.657(1)
	c	18.598(2)
	β	121.57(1)
Volumen in \AA^3	V	2396.2(7)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.334
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.10 – 25.46
		$-27 \leq h \leq 27$
		$-7 \leq k \leq 7$
		$-22 \leq l \leq 22$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		32.969
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0499, 0.1479
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		12822 / 2208
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0339, 0.0187
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	98.9 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		110 / 0
Extinktionskoeffizient		0.00039(3)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 2.377 / - 1.595
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0264, 0.0672
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0299, 0.0684
Goof		1.061

Tabelle 55

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $Tl_4Y_2(PS_4)_2P_2S_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	8f	0.18554(2)	0.01004(5)	0.02548(2)	0.0485(1)
Tl2	8f	0.48606(1)	0.02602(5)	0.11728(2)	0.0414(1)
Y1	8f	0.15749(3)	0.04239(9)	0.23744(3)	0.0221(2)
S1	8f	0.39406(7)	0.2576(2)	0.39467(9)	0.0255(3)
S2	8f	0.09974(7)	0.2771(2)	0.3080(1)	0.0265(3)
S3	8f	0.09973(7)	0.2654(2)	0.08679(9)	0.0254(3)
S4	8f	0.39776(7)	0.2821(2)	0.19300(9)	0.0257(3)
S5	8f	0.26865(7)	0.0170(2)	0.40408(9)	0.0272(3)
S6	8f	0.22208(7)	0.4522(2)	0.26632(9)	0.0235(3)
S7	8f	0.02549(9)	0.0228(2)	0.3989(1)	0.0304(3)
P1	8f	0.05020(7)	0.0257(2)	0.31015(9)	0.0207(3)
P2	8f	0.33507(7)	0.0051(2)	0.36193(9)	0.0198(3)

Tabelle 56

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $Tl_4Y_2(PS_4)_2P_2S_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0440(2)	0.0643(3)	0.0384(2)	0.0072(1)	0.0224(1)	0.0023(1)
Tl2	0.0417(2)	0.0355(2)	0.0554(2)	0.0024(1)	0.0312(2)	0.0045(1)
Y1	0.0227(3)	0.0203(3)	0.0267(3)	-0.0002(2)	0.0152(2)	0.0002(2)
S1	0.0227(7)	0.0197(8)	0.0298(7)	-0.0028(5)	0.0108(6)	-0.0004(6)
S2	0.0275(7)	0.0180(8)	0.0403(8)	-0.0035(5)	0.0221(6)	-0.0037(6)
S3	0.0243(7)	0.0199(8)	0.0279(7)	-0.0040(5)	0.0109(5)	-0.0023(6)
S4	0.0260(7)	0.0179(8)	0.0373(7)	-0.0023(5)	0.0193(6)	-0.0024(6)
S5	0.0238(7)	0.0355(9)	0.0271(7)	0.0012(6)	0.0167(6)	0.0011(6)
S6	0.0225(6)	0.0251(8)	0.0231(6)	-0.0021(5)	0.0121(5)	0.0014(5)
S7	0.0410(8)	0.0286(9)	0.0315(8)	0.0001(6)	0.0257(7)	0.0005(6)
P1	0.0211(7)	0.0174(8)	0.0264(7)	-0.0001(5)	0.0145(6)	0.0005(5)
P2	0.0190(7)	0.0186(8)	0.0231(7)	0.0001(5)	0.0119(6)	0.0003(5)

Tabelle 57Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

Summenformel		$\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		1668.15
Kristallfarbe		mattweiß
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$C2/m$ (Nr. 12)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	20.716(4)
	b	6.703(1)
	c	9.342(2)
	β	108.27(1)
Volumen in Å ³	V	1231.8(3)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.498
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	2.07 – 25.48
		$-24 \leq h \leq 24$
		$-7 \leq k \leq 7$
		$-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		30.896
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0758, 0.1738
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		8039 / 1233
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0322, 0.0261
Vollständigkeit der Messung in θ		98.3 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		67 / 0
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 1.949 / - 0.887
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0306, 0.0638
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0408, 0.0661
Goof		1.001

Tabelle 58

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Ti1	4i	0.01006(3)	0	0.25325(6)	0.0486(2)
Ti2	4i	0.31281(3)	0	0.67240(6)	0.0574(2)
La1	4i	0.34762(3)	0	0.16108(7)	0.0334(2)
S1	4i	0.5107(1)	0	0.2390(3)	0.0339(7)
S2	4i	0.2334(1)	0	0.2795(3)	0.0342(7)
S3	8j	0.09919(9)	0.2523(3)	0.5600(2)	0.0346(5)
S4	8j	0.1034(1)	0.2432(4)	0.0415(2)	0.0367(5)
S5	4i	0.7866(2)	0	0.0916(3)	0.058(1)
P1	4i	0.1646(1)	0	0.0685(3)	0.0252(6)
P2	4i	0.4537(1)	0	0.5337(3)	0.0249(6)

Tabelle 59

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{Ti}_4\text{La}_2(\text{PS}_4)_2\text{P}_2\text{S}_6$; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für alle Atome der Lage 4i, $U_{12} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ti1	0.0472(3)	0.0439(4)	0.0464(3)	0	0.0026(2)	0
Ti2	0.0565(3)	0.0737(5)	0.0424(3)	0	0.0164(2)	0
La1	0.0211(3)	0.0505(5)	0.0255(3)	0	0.0030(2)	0
S1	0.031(1)	0.043(2)	0.025(1)	0	0.0048(10)	0
S2	0.028(1)	0.048(2)	0.023(1)	0	0.0043(9)	0
S3	0.0306(9)	0.028(1)	0.038(1)	0.0055(8)	-0.0007(7)	-0.0014(9)
S4	0.0315(9)	0.028(1)	0.047(1)	0.0045(8)	0.0072(8)	0.0047(9)
S5	0.030(1)	0.119(4)	0.025(1)	0	0.007(1)	0
P1	0.021(1)	0.026(2)	0.025(1)	0	0.0030(9)	0
P2	0.021(1)	0.024(2)	0.026(1)	0	0.0023(9)	0

Tabelle 60Kristallographische Daten und Angaben zu CuScP_2S_6

Summenformel		CuScP_2S_6
molare Masse in g mol^{-1}		362.84
Kristallfarbe		gelb
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$C2/c$ (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	6.139(2)
	b	10.658(4)
	c	13.265(3)
	β	98.54(2)
Volumen in \AA^3	V	858.3(3)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	2.808
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.11 – 26.48
		$-7 \leq h \leq 7$
		$-13 \leq k \leq 13$
		$-16 \leq l \leq 16$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		5.011
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.5740, 0.6430
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		3702 / 887
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0420, 0.0375
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	98.7 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		51 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 2.908 / - 0.544
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0536, 0.1253
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0807, 0.1340
Goof		0.986

Tabelle 61

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von CuScP_2S_6

Atom	Wyckoff-Lage	Besetzungsfaktor	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Cu1	8f	0.5	0.4672(4)	0.0833(2)	0.1408(2)	0.0535(7)
Sc1	4e	1	0	0.2512(2)	$\frac{1}{4}$	0.0175(4)
S1	8f	1	0.3646(3)	0.2622(2)	0.3778(1)	0.0201(4)
S2	8f	1	0.1054(2)	0.0809(2)	0.1243(1)	0.0180(4)
S3	8f	1	0.1409(3)	0.4049(2)	0.1212(1)	0.0178(4)
P1	8f	1	0.4738(2)	0.4169(2)	0.1657(1)	0.0150(4)

Tabelle 62

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von CuScP_2S_6 ; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für alle Atome der Lage 4e, $U_{12} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cu1	0.025(1)	0.0200(9)	0.119(2)	-0.0003(9)	0.020(1)	-0.003(1)
Sc1	0.0172(9)	0.0156(7)	0.0196(8)	0	0.0029(6)	0
S1	0.0173(8)	0.0199(9)	0.0221(7)	-0.0040(8)	-0.0002(5)	0.0068(7)
S2	0.0228(8)	0.0118(6)	0.0211(7)	-0.0054(7)	0.0086(5)	-0.0022(7)
S3	0.0130(7)	0.0174(8)	0.0225(7)	-0.0010(7)	0.0006(5)	0.0036(7)
P1	0.0147(8)	0.0133(6)	0.0171(7)	-0.0003(6)	0.0023(5)	0.0002(6)

Tabelle 63Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		1160.21
Kristallfarbe		dunkelrot
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	10.306(1)
	b	12.590(2)
	c	9.570(1)
	β	96.39(1)
Volumen in \AA^3	V	1233.9(3)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	6.246
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.56 – 25.66
		$-12 \leq h \leq 12$
		$-15 \leq k \leq 15$
		$-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		47.070
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0443, 0.1650
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		16640 / 2276
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0530, 0.0376
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	97.1 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		109 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 3.030 / - 2.361
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0308, 0.0655
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0434, 0.0684
Goof		0.970

Tabelle 64

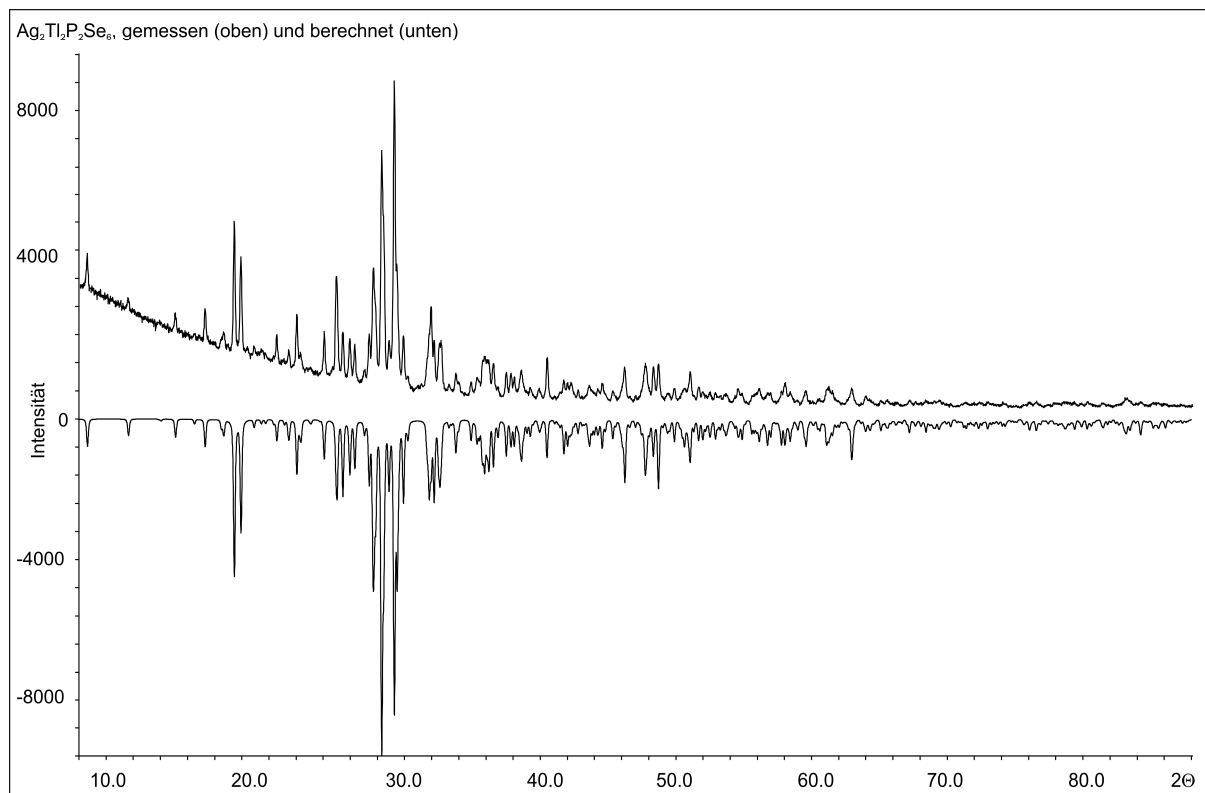
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $Ag_2Tl_2P_2Se_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.07712(5)	0.11533(4)	0.11475(4)	0.0366(1)
Tl2	4e	0.67546(6)	0.32609(4)	0.10691(6)	0.0494(2)
Ag1	4e	0.2159(1)	0.55289(8)	0.28821(8)	0.0390(2)
Ag2	4e	0.3260(1)	0.3120(1)	0.2634(1)	0.0555(3)
Se1	4e	0.2277(1)	0.07356(8)	0.41017(9)	0.0237(2)
Se2	4e	0.1008(1)	0.68730(8)	0.1038(1)	0.0253(2)
Se3	4e	0.2713(1)	0.58947(8)	0.5574(1)	0.0234(2)
Se4	4e	0.3794(1)	0.19048(8)	0.0425(1)	0.0261(2)
Se5	4e	0.5461(1)	0.00254(9)	0.29248(9)	0.0269(3)
Se6	4e	0.0678(1)	0.37617(9)	0.2284(1)	0.0277(3)
P1	4e	0.4354(3)	0.0230(2)	0.0852(2)	0.0180(5)
P2	4e	0.0454(3)	0.4186(2)	0.0049(2)	0.0194(5)

Tabelle 65

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $Ag_2Tl_2P_2Se_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0313(3)	0.0472(3)	0.0308(2)	0.0021(2)	0.0016(2)	0.0004(2)
Tl2	0.0542(4)	0.0435(3)	0.0540(3)	-0.0038(3)	0.0210(3)	-0.0122(2)
Ag1	0.0342(6)	0.0509(6)	0.0291(4)	0.0057(5)	-0.0079(4)	-0.0034(4)
Ag2	0.0620(9)	0.0647(7)	0.0368(5)	0.0155(6)	-0.0078(5)	-0.0119(5)
Se1	0.0202(7)	0.0282(5)	0.0231(4)	-0.0009(4)	0.0045(4)	0.0007(4)
Se2	0.0245(7)	0.0239(5)	0.0268(5)	-0.0026(4)	-0.0003(4)	-0.0038(4)
Se3	0.0202(6)	0.0268(5)	0.0229(4)	0.0050(4)	0.0018(4)	-0.0001(4)
Se4	0.0320(7)	0.0213(5)	0.0253(5)	0.0024(5)	0.0048(4)	-0.0009(4)
Se5	0.0249(7)	0.0377(6)	0.0175(4)	-0.0038(5)	-0.0009(4)	0.0012(4)
Se6	0.0323(7)	0.0318(6)	0.0192(4)	0.0020(5)	0.0033(4)	0.0053(4)
P1	0.016(2)	0.021(1)	0.017(1)	-0.000(1)	0.0016(9)	-0.0006(9)
P2	0.018(2)	0.023(1)	0.017(1)	0.000(1)	0.0015(9)	0.0011(9)

Abbildung 77: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 151 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 10.306(1) \text{ \AA}$, $b = 12.590(2) \text{ \AA}$, $c = 9.570(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96.39(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 45.7 (0.011, 59)$.

A.4 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 4**Tabelle 66**Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		1071.57
Kristallfarbe		orange-braun
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	7.504(1)
	b	9.308(2)
	c	11.350(2)
	β	131.14(1)
Volumen in \AA^3	V	597.0(2)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.961
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.24 – 26.50
		$-9 \leq h \leq 9$
		$-11 \leq k \leq 11$
		$-13 \leq l \leq 13$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		48.925
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0166, 0.1327
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		7743 / 1220
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0652, 0.0462
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	98.0 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		56 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 2.468 / - 1.563
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0421, 0.1009
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0544, 0.1047
Goof		0.973

Tabelle 67

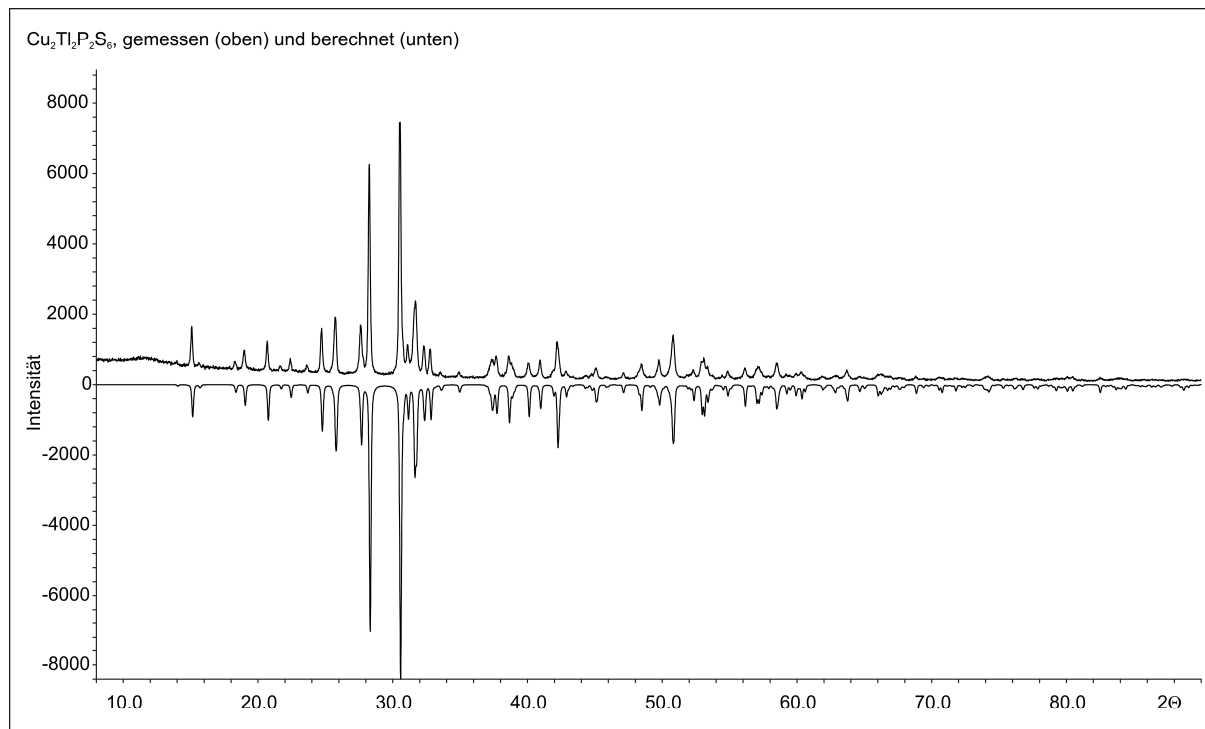
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.2866(1)	0.02031(6)	0.24032(9)	0.0538(3)
Se1	4e	0.3253(2)	0.5287(1)	0.3117(1)	0.0228(3)
Se2	4e	0.7653(2)	0.2753(1)	0.0031(1)	0.0260(3)
Se3	4e	0.2451(2)	0.2842(1)	0.0015(1)	0.0258(3)
Cu1	4e	0.0869(3)	0.3324(1)	0.2681(2)	0.0331(4)
P1	4e	0.0711(5)	0.6010(2)	0.0702(3)	0.0182(6)

Tabelle 68

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0501(4)	0.0511(4)	0.0595(5)	-0.0073(3)	0.0358(4)	-0.0025(3)
Se1	0.0262(6)	0.0217(5)	0.0159(5)	-0.0019(4)	0.0119(5)	0.0007(4)
Se2	0.0314(6)	0.0234(5)	0.0252(6)	-0.0060(4)	0.0194(5)	-0.0001(4)
Se3	0.0273(6)	0.0251(5)	0.0215(6)	0.0056(4)	0.0146(5)	-0.0026(4)
Cu1	0.042(1)	0.0308(7)	0.0254(8)	-0.0065(6)	0.0220(8)	0.0040(5)
P1	0.025(1)	0.015(1)	0.015(1)	0.0002(9)	0.014(1)	-0.0003(9)

Abbildung 78: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 91 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 7.504(1) \text{ \AA}$, $b = 9.308(2) \text{ \AA}$, $c = 11.350(2) \text{ \AA}$, $\beta = 131.14(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 40.3 (0.014, 52)$.

Tabelle 69Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		880.21
Kristallfarbe		orange
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	12.320(4)
	b	7.714(2)
	c	11.881(2)
	β	109.45(2)
Volumen in \AA^3	V	1063.4(3)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.498
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.17 – 26.69
		$-15 \leq h \leq 15$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-14 \leq l \leq 14$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		40.130
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0286, 0.2104
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		15672 / 2232
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0460, 0.0208
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	99.2 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 0
Extinktionskoeffizient		0.00124(9)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.734 / - 1.243
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0236, 0.0556
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0270, 0.0570
Goof		1.013

Tabelle 70

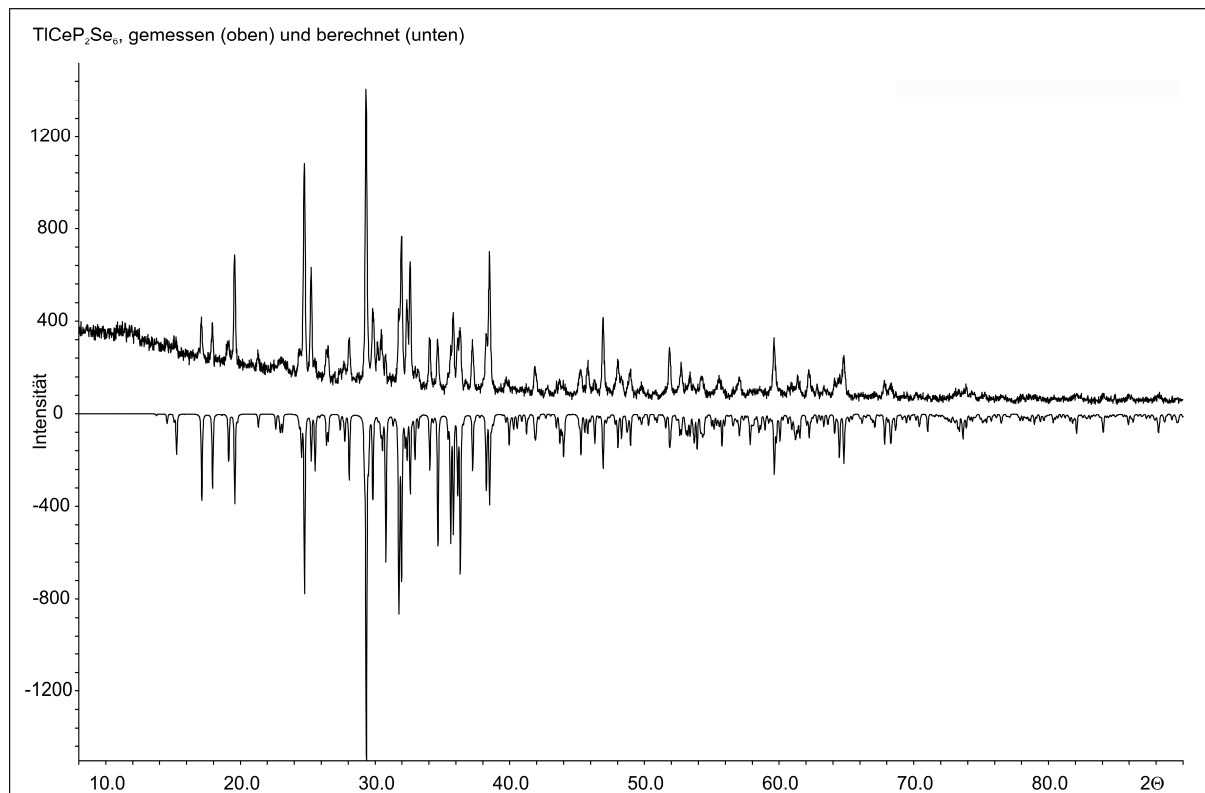
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.12774(2)	0.58838(3)	0.37485(2)	0.0328(1)
Ce1	4e	0.34925(3)	0.39724(4)	0.09510(3)	0.0169(1)
Se1	4e	0.12528(5)	0.21294(7)	0.08548(5)	0.0197(1)
Se2	4e	0.32887(5)	0.31462(6)	0.36703(5)	0.0198(1)
Se3	4e	0.20858(5)	0.71014(7)	0.13811(5)	0.0209(1)
Se4	4e	0.44673(5)	0.02474(7)	0.18337(5)	0.0199(1)
Se5	4e	0.59205(5)	0.30602(6)	0.06396(4)	0.0184(1)
Se6	4e	0.10635(5)	0.01763(7)	0.37064(5)	0.0210(1)
P1	4e	0.6788(1)	0.4023(2)	0.2462(1)	0.0154(3)
P2	4e	0.2070(1)	0.1184(2)	0.2677(1)	0.0156(3)

Tabelle 71

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0336(2)	0.0320(2)	0.0335(2)	0.0042(1)	0.0120(1)	0.00086(9)
Ce1	0.0197(2)	0.0158(2)	0.0161(2)	-0.0004(1)	0.0071(1)	0.0002(1)
Se1	0.0204(3)	0.0221(3)	0.0161(2)	0.0005(2)	0.0054(2)	0.0033(2)
Se2	0.0222(3)	0.0169(2)	0.0196(3)	-0.0025(2)	0.0063(2)	-0.0006(2)
Se3	0.0238(3)	0.0186(2)	0.0189(3)	-0.0005(2)	0.0053(2)	-0.0044(2)
Se4	0.0203(3)	0.0212(3)	0.0208(3)	0.0030(2)	0.0106(2)	0.0050(2)
Se5	0.0221(3)	0.0182(2)	0.0147(2)	-0.0023(2)	0.0059(2)	-0.0006(2)
Se6	0.0244(3)	0.0234(3)	0.0186(3)	-0.0019(2)	0.0117(2)	0.0011(2)
P1	0.0181(6)	0.0143(6)	0.0144(6)	-0.0006(5)	0.0061(5)	0.0002(4)
P2	0.0181(6)	0.0153(6)	0.0142(6)	0.0009(5)	0.0063(5)	0.0014(4)

Abbildung 79: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TlCeP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 77 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 12.320(4) \text{ \AA}$, $b = 7.714(2) \text{ \AA}$, $c = 11.881(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.65(2)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 31.2 (0.017, 55)$.

Tabelle 72Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		879.00
Kristallfarbe		dunkelrot
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	12.324(7)
	b	7.751(2)
	c	11.912(2)
	β	109.87(3)
Volumen in \AA^3	V	1070.1(3)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.456
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.16 – 26.73
		$-15 \leq h \leq 15$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-14 \leq l \leq 14$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		39.615
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0334, 0.1091
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		15853 / 2198
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0690, 0.0561
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	97.0 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 0
Extinktionskoeffizient		0.00004(3)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.228 / - 1.160
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0297, 0.0477
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0532, 0.0515
Goof		0.884

Tabelle 73

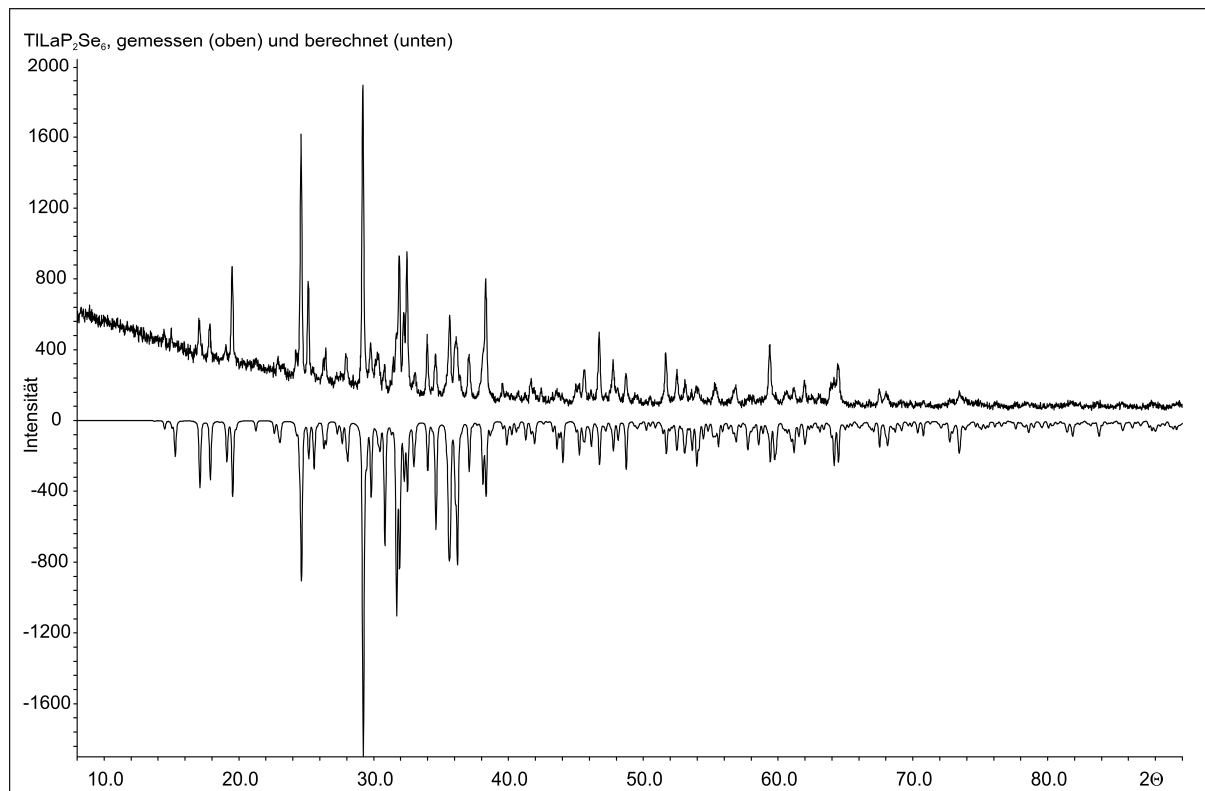
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.12929(4)	0.58963(6)	0.37529(5)	0.0337(1)
La1	4e	0.34842(4)	0.39722(7)	0.09513(5)	0.0175(1)
Se1	4e	0.12303(8)	0.2106(1)	0.08447(9)	0.0206(2)
Se2	4e	0.20619(8)	0.7110(1)	0.13741(9)	0.0217(2)
Se3	4e	0.32866(8)	0.3133(1)	0.36493(9)	0.0203(2)
Se4	4e	0.59297(8)	0.3054(1)	0.06566(9)	0.0193(2)
Se5	4e	0.10575(9)	0.0181(1)	0.3695(1)	0.0220(2)
Se6	4e	0.44468(8)	0.0217(1)	0.1813(1)	0.0207(2)
P1	4e	0.6804(2)	0.4021(3)	0.2473(2)	0.0171(5)
P2	4e	0.2063(2)	0.1178(3)	0.2663(2)	0.0171(5)

Tabelle 74

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0353(2)	0.0327(2)	0.0334(3)	0.0041(2)	0.0119(2)	0.0009(2)
La1	0.0210(2)	0.0165(2)	0.0152(3)	-0.0004(2)	0.0063(2)	0.0006(2)
Se1	0.0220(4)	0.0231(4)	0.0161(6)	0.0008(4)	0.0058(4)	0.0033(4)
Se2	0.0256(5)	0.0193(4)	0.0183(6)	0.0000(4)	0.0048(4)	-0.0037(4)
Se3	0.0245(5)	0.0177(4)	0.0181(6)	-0.0030(4)	0.0062(4)	-0.0008(4)
Se4	0.0238(4)	0.0187(4)	0.0153(6)	-0.0025(4)	0.0064(4)	-0.0013(4)
Se5	0.0258(5)	0.0243(4)	0.0184(6)	-0.0012(4)	0.0107(4)	0.0014(4)
Se6	0.0227(4)	0.0214(4)	0.0202(6)	0.0041(4)	0.0100(4)	0.0054(4)
P1	0.021(1)	0.0151(9)	0.014(1)	0.0006(9)	0.0035(9)	0.0000(9)
P2	0.021(1)	0.016(1)	0.015(1)	0.0005(8)	0.007(1)	0.0007(9)

Abbildung 80: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TlLaP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 77 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 12.324(4) \text{ \AA}$, $b = 7.751(2) \text{ \AA}$, $c = 11.912(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.87(3)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 33.5 (0.014, 63)$.

Tabelle 75Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		881.00
Kristallfarbe		dunkelrot
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	12.294(2)
	b	7.674(1)
	c	11.838(2)
	β	109.52(2)
Volumen in \AA^3	V	1052.6(3)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.559
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.168– 26.65
		$-15 \leq h \leq 15$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-14 \leq l \leq 14$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		40.844
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0457, 0.3967
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		14579 / 2173
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0696, 0.0440
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	97.8 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 0
Extinktionskoeffizient		0.00057(6)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.728 / - 0.998
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0261, 0.0533
Gütefaktoren R_1 (alle R.), wR_2 (alle R.)		0.0369, 0.0552
Goof		0.924

Tabelle 76

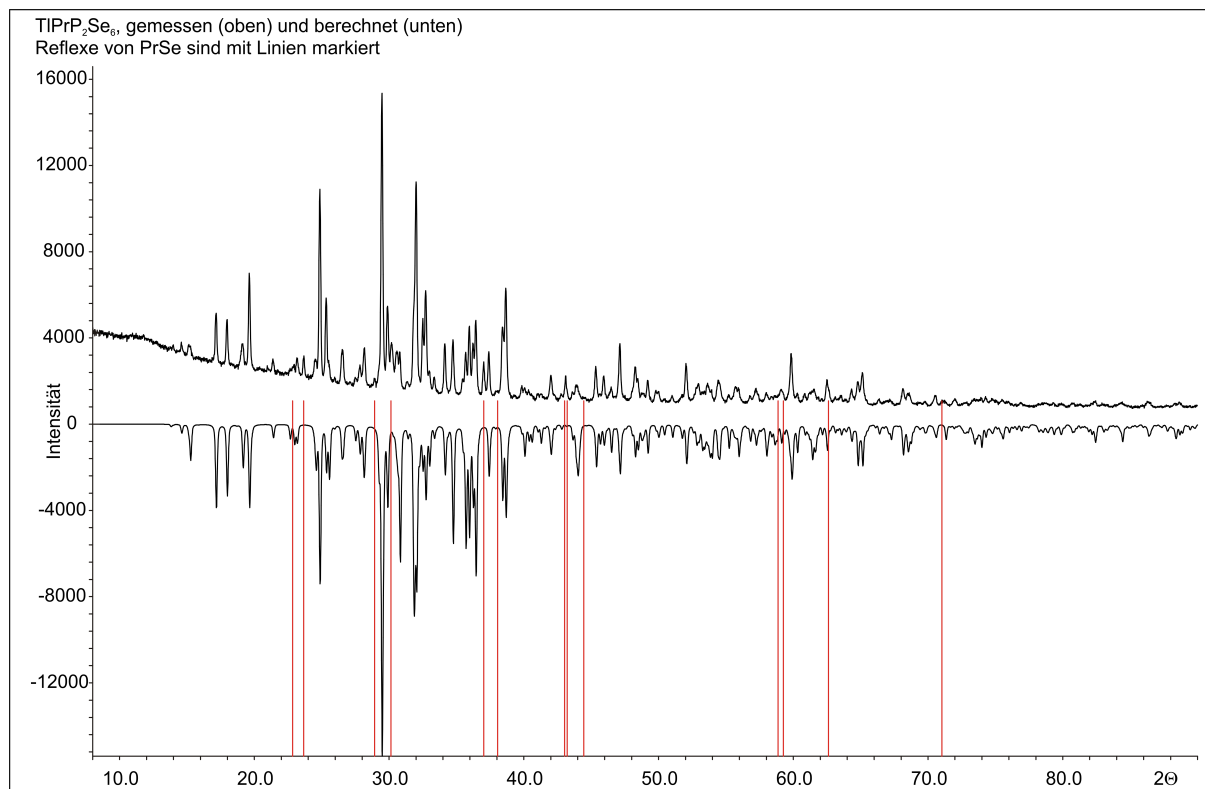
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl	4e	0.12653(3)	0.58731(4)	0.37470(3)	0.0336(1)
Pr	4e	0.35002(4)	0.39736(5)	0.09510(4)	0.0176(1)
Se	4e	0.12720(7)	0.21519(9)	0.08666(7)	0.0201(2)
Se	4e	0.32901(7)	0.31585(8)	0.36900(7)	0.0208(2)
Se	4e	0.44810(7)	0.02671(9)	0.18515(7)	0.0202(2)
Se	4e	0.21032(7)	0.70949(9)	0.13883(7)	0.0213(2)
Se	4e	0.59158(7)	0.30628(8)	0.06267(7)	0.0186(2)
Se	4e	0.10642(7)	0.01726(9)	0.37135(7)	0.0219(2)
P	4e	0.6780(2)	0.4026(2)	0.2450(2)	0.0161(4)
P	4e	0.2075(2)	0.1193(2)	0.2690(2)	0.0163(4)

Tabelle 77

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl	0.0334(2)	0.0325(2)	0.0354(2)	0.0045(1)	0.0121(2)	0.0009(1)
Pr	0.0195(2)	0.0164(2)	0.0175(2)	-0.0005(2)	0.0071(2)	0.0002(2)
Se	0.0196(4)	0.0231(3)	0.0171(4)	0.0010(3)	0.0058(3)	0.0036(3)
Se	0.0221(4)	0.0174(3)	0.0220(4)	-0.0023(3)	0.0062(3)	-0.0009(3)
Se	0.0197(4)	0.0213(3)	0.0223(4)	0.0030(3)	0.0105(3)	0.0052(3)
Se	0.0234(4)	0.0194(3)	0.0197(4)	-0.0001(3)	0.0052(3)	-0.0044(3)
Se	0.0217(4)	0.0184(3)	0.0154(4)	-0.0026(3)	0.0057(3)	-0.0007(3)
Se	0.0251(4)	0.0237(3)	0.0205(4)	-0.0015(3)	0.0124(4)	0.0013(3)
P	0.018(1)	0.0147(7)	0.016(1)	-0.0017(7)	0.0062(8)	-0.0006(7)
P	0.019(1)	0.0151(7)	0.016(1)	0.0009(7)	0.0069(8)	0.0009(6)

Abbildung 81: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TlPrP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 150 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 12.294(2) \text{ \AA}$, $b = 7.674(1) \text{ \AA}$, $c = 11.838(2) \text{ \AA}$, $\beta = 109.52(1)^\circ$;

Figure of Merit $F(30) = 55.8 (0.012, 45)$.

13 Reflexe von PrSe sind rot markiert.

Tabelle 78Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		949.07
Kristallfarbe		schwarz
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		8
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	12.380(3)
	b	7.639(2)
	c	23.062(5)
	β	109.87(3)
Volumen in \AA^3	V	2163.0(7)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.289
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.27 – 25.50
		$-14 \leq h \leq 14$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-27 \leq l \leq 27$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		51.550
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0612, 0.1541
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		16423 / 3751
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0406, 0.0392
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	93.1 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		181 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.217 / - 0.772
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0223, 0.0448
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0404, 0.0476
Goof		0.827

Tabelle 79

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.33683(4)	0.41754(6)	0.42197(2)	0.0396(1)
Tl2	4e	0.58185(4)	0.40887(6)	0.17413(2)	0.0412(1)
Bi1	4e	0.20111(3)	0.65435(5)	0.07957(2)	0.0311(1)
Bi2	4e	0.06168(4)	0.15075(5)	0.17124(2)	0.0339(1)
Se1	4e	0.05102(9)	0.5043(1)	0.21751(5)	0.0249(2)
Se2	4e	0.02410(8)	0.3203(1)	0.40365(5)	0.0254(2)
Se3	4e	0.27747(8)	0.3162(1)	0.15426(5)	0.0254(2)
Se4	4e	0.19860(9)	0.0070(1)	0.03323(5)	0.0263(2)
Se5	4e	0.56718(9)	0.1968(1)	0.41044(5)	0.0276(2)
Se6	4e	0.27795(9)	0.0035(1)	0.46498(5)	0.0299(3)
Se7	4e	0.74364(9)	0.3115(1)	0.30765(5)	0.0259(2)
Se8	4e	0.00044(9)	0.3104(1)	0.05775(5)	0.0256(2)
Se9	4e	0.45868(9)	0.4907(2)	0.28971(5)	0.0316(3)
Se10	4e	0.46765(9)	0.2281(1)	0.05013(5)	0.0265(2)
Se11	4e	0.18235(9)	0.7006(1)	0.34164(5)	0.0274(2)
Se12	4e	0.21448(9)	0.2165(1)	0.29778(5)	0.0266(2)
P1	4e	0.5981(2)	0.4041(3)	0.3474(1)	0.0225(6)
P2	4e	0.3359(2)	0.1247(3)	0.0932(1)	0.0211(6)
P3	4e	0.0826(2)	0.1257(3)	0.3442(1)	0.0208(5)
P4	4e	0.8556(2)	0.4032(3)	0.0967(1)	0.0216(6)

Tabelle 80Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlBiP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0372(3)	0.0414(2)	0.0408(3)	0.0028(2)	0.0075(2)	0.0027(2)
Tl2	0.0373(3)	0.0433(2)	0.0424(3)	0.0008(2)	0.0027(2)	-0.0009(2)
Bi1	0.0286(3)	0.0290(2)	0.0358(2)	-0.0046(2)	0.0042(2)	-0.0032(2)
Bi2	0.0364(3)	0.0302(2)	0.0352(2)	0.0056(2)	0.0051(2)	0.0030(2)
Se1	0.0222(6)	0.0272(5)	0.0244(6)	0.0027(4)	-0.0002(4)	-0.0038(4)
Se2	0.0257(6)	0.0225(4)	0.0285(5)	0.0009(4)	0.0056(4)	-0.0021(4)
Se3	0.0254(6)	0.0229(4)	0.0287(5)	0.0005(4)	0.0067(4)	-0.0015(4)
Se4	0.0213(6)	0.0262(5)	0.0304(6)	-0.0021(4)	-0.0007(5)	0.0026(4)
Se5	0.0227(6)	0.0263(5)	0.0349(6)	-0.0005(4)	0.0083(5)	0.0048(4)
Se6	0.0247(6)	0.0347(5)	0.0283(6)	-0.0064(4)	-0.0034(5)	0.0040(4)
Se7	0.0243(6)	0.0285(5)	0.0262(5)	0.0025(4)	0.0081(4)	-0.0002(4)
Se8	0.0247(6)	0.0279(5)	0.0250(5)	0.0025(4)	0.0066(4)	-0.0011(4)
Se9	0.0239(6)	0.0382(6)	0.0311(6)	0.0031(4)	-0.0020(5)	-0.0016(5)
Se10	0.0217(6)	0.0295(5)	0.0296(6)	-0.0025(4)	0.0078(4)	0.0018(4)
Se11	0.0239(6)	0.0263(5)	0.0328(6)	0.0012(3)	0.0062(5)	-0.0049(4)
Se12	0.0222(6)	0.0298(4)	0.0288(6)	-0.0008(4)	0.0069(4)	0.0054(4)
P1	0.020(2)	0.023(1)	0.025(1)	-0.0003(9)	0.003(1)	-0.003(1)
P2	0.017(1)	0.022(1)	0.025(1)	0.0004(9)	0.005(1)	-0.000(1)
P3	0.020(1)	0.022(1)	0.021(1)	0.0001(9)	0.003(1)	0.0024(9)
P4	0.020(1)	0.021(1)	0.023(1)	0.0011(9)	0.003(1)	-0.0007(9)

Tabelle 81Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TiSbP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TiSbP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		861.85
Kristallfarbe		schwarz
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	6.843(1)
	b	7.841(1)
	c	9.985(2)
	β	90.77(2)
Volumen in \AA^3	V	535.7(2)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.343
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.04 – 25.57
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		38.158
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0296, 0.0939
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		5097 / 1966
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0654, 0.0700
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	97.3 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 1
Flack-Parameter [808] x		0.35(2)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.824 / - 1.416
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0435, 0.1032
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0523, 0.1062
Goof		0.954

Tabelle 82

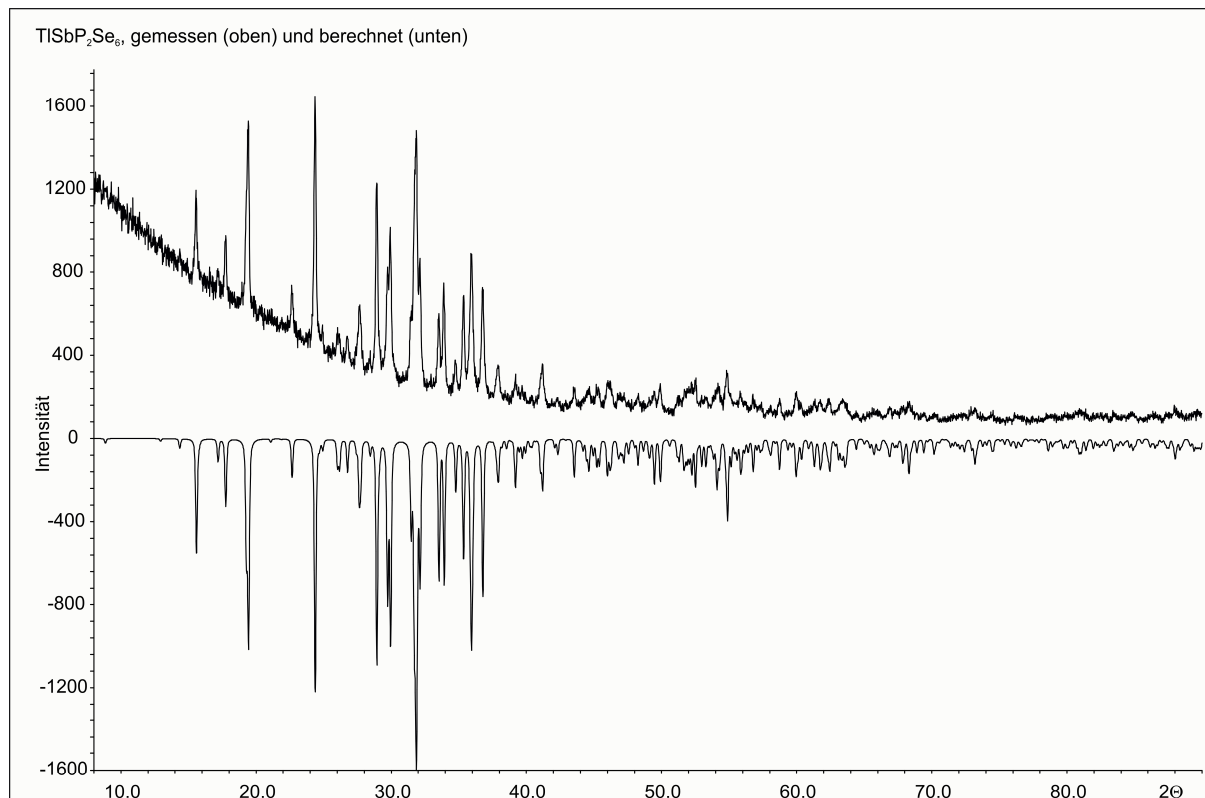
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.1877(2)	0.7208(1)	0.00307(9)	0.0398(3)
Sb1	2a	0.3181(2)	0.0000(2)	0.4835(1)	0.0279(3)
Se1	2a	0.0771(3)	0.0197(3)	0.7633(2)	0.0264(5)
Se2	2a	0.1559(3)	0.3049(3)	0.5224(2)	0.0270(4)
Se3	2a	0.0833(3)	0.0133(3)	0.2280(2)	0.0288(5)
Se4	2a	0.6647(3)	0.8031(3)	0.0063(2)	0.0315(5)
Se5	2a	0.5668(3)	0.1292(3)	0.3042(2)	0.0266(4)
Se6	2a	0.4241(3)	0.6231(3)	0.3202(2)	0.0255(4)
P1	2a	0.2995(7)	0.2102(7)	0.1922(5)	0.022(1)
P2	2a	0.1949(8)	0.4244(6)	0.3209(5)	0.021(1)

Tabelle 83

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$;

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0398(6)	0.0408(5)	0.0387(5)	-0.0016(5)	-0.0038(4)	0.0003(4)
Sb1	0.0272(8)	0.0214(6)	0.0350(7)	0.0015(6)	-0.0016(6)	0.0035(6)
Se1	0.021(1)	0.028(1)	0.030(1)	-0.0055(8)	-0.0053(8)	0.0029(9)
Se2	0.031(1)	0.026(1)	0.024(1)	0.0081(9)	0.0014(8)	0.0018(8)
Se3	0.027(1)	0.025(1)	0.034(1)	-0.0062(9)	-0.0062(9)	0.0012(9)
Se4	0.033(1)	0.037(1)	0.024(1)	-0.004(1)	-0.0018(9)	-0.003(1)
Se5	0.020(1)	0.030(1)	0.030(1)	0.0019(9)	-0.0012(8)	0.0024(9)
Se6	0.025(1)	0.022(1)	0.030(1)	-0.0028(8)	-0.0052(8)	0.0025(8)
P1	0.021(3)	0.021(2)	0.023(2)	0.003(2)	-0.002(2)	-0.004(2)
P2	0.020(3)	0.020(2)	0.023(2)	0.001(2)	-0.001(2)	-0.001(2)

Abbildung 82: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TiSbP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TiSbP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 76 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1$ bestimmt zu $a = 6.843(1) \text{ \AA}$, $b = 7.841(1) \text{ \AA}$, $c = 9.985(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.77(2)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 54.9 (0.011, 50)$.

Tabelle 84Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TlDyP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TlDyP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		902.59
Kristallfarbe		rotorange
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	6.742(7)
	b	7.523(1)
	c	10.175(1)
	β	90.99(1)
Volumen in \AA^3	V	516.0(1)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.809
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.02 – 26.66
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		44.177
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0482, 0.1371
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		7935 / 2135
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.0396, 0.0397
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	97.4 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		93 / 1
Flack-Parameter [808]	x	0.45(1)
Extinktionskoeffizient		0.00026(2)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.515 / - 1.220
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0268, 0.0485
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0313, 0.0493
Goof		1.053

Tabelle 85

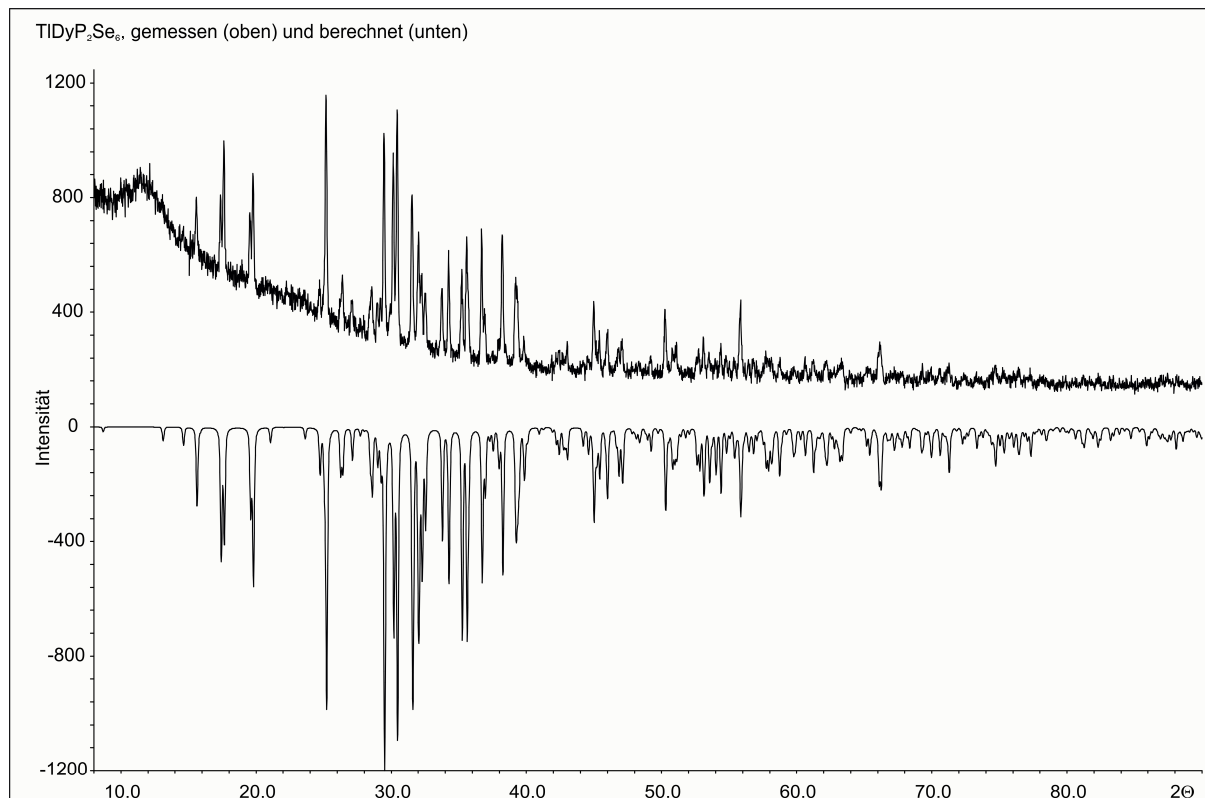
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlDyP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.81671(8)	0.27963(6)	0.00724(6)	0.0321(2)
Dy1	2a	0.28545(8)	0.00000(6)	0.49793(5)	0.0163(1)
Se1	2a	0.0928(2)	0.0861(2)	0.7589(1)	0.0191(2)
Se2	2a	0.0968(2)	0.0614(2)	0.2322(1)	0.0206(3)
Se3	2a	0.1310(2)	0.3680(2)	0.5159(1)	0.0179(2)
Se4	2a	0.3475(2)	0.3649(2)	0.0068(1)	0.0249(3)
Se5	2a	0.4257(2)	0.6922(1)	0.3274(1)	0.0168(2)
Se6	2a	0.5718(2)	0.1904(1)	0.3251(1)	0.0179(2)
P1	2a	0.1868(4)	0.4922(4)	0.3228(3)	0.0156(5)
P2	2a	0.3109(4)	0.2722(4)	0.2029(3)	0.0171(6)

Tabelle 86

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlDyP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0335(3)	0.0317(3)	0.0310(3)	0.0000(2)	-0.0031(2)	-0.0013(2)
Dy1	0.0166(2)	0.0146(2)	0.0176(3)	-0.0008(2)	-0.0025(2)	0.0006(2)
Se1	0.0167(5)	0.0196(5)	0.0206(6)	-0.0025(4)	-0.0034(5)	-0.0011(5)
Se2	0.0214(5)	0.0185(5)	0.0217(6)	-0.0037(4)	-0.0052(5)	0.0022(4)
Se3	0.0198(6)	0.0172(5)	0.0166(6)	0.0030(4)	0.0002(5)	0.0015(4)
Se4	0.0296(7)	0.0276(6)	0.0175(6)	0.0022(5)	0.0010(5)	0.0040(5)
Se5	0.0160(5)	0.0145(5)	0.0198(6)	-0.0002(4)	-0.0026(4)	0.0003(4)
Se6	0.0151(5)	0.0171(5)	0.0213(6)	0.0010(4)	-0.0032(4)	0.0009(4)
P1	0.016(1)	0.014(1)	0.017(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
P2	0.016(1)	0.017(1)	0.018(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.000(1)

Abbildung 83: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TlDyP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TlDyP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 73 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1$ bestimmt zu $a = 6.742(1) \text{ \AA}$, $b = 7.523(1) \text{ \AA}$, $c = 10.175(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.99(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 80.3 (0.008, 49)$.

Tabelle 87Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TlErP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TlErP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		907.35
Kristallfarbe		hellorange
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	6.728(1)
	b	7.487(1)
	c	10.194(1)
	β	91.08(1)
Volumen in \AA^3	V	513.39(8)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.870
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.03 – 26.59
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		45.299
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0636, 0.2455
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		7762 / 2088
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0260, 0.0197
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	97.3 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 1
Flack-Parameter [808] x		0.590(7)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.239 / - 0.887
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0170, 0.0430
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0177, 0.0431
Goof		1.099

Tabelle 88

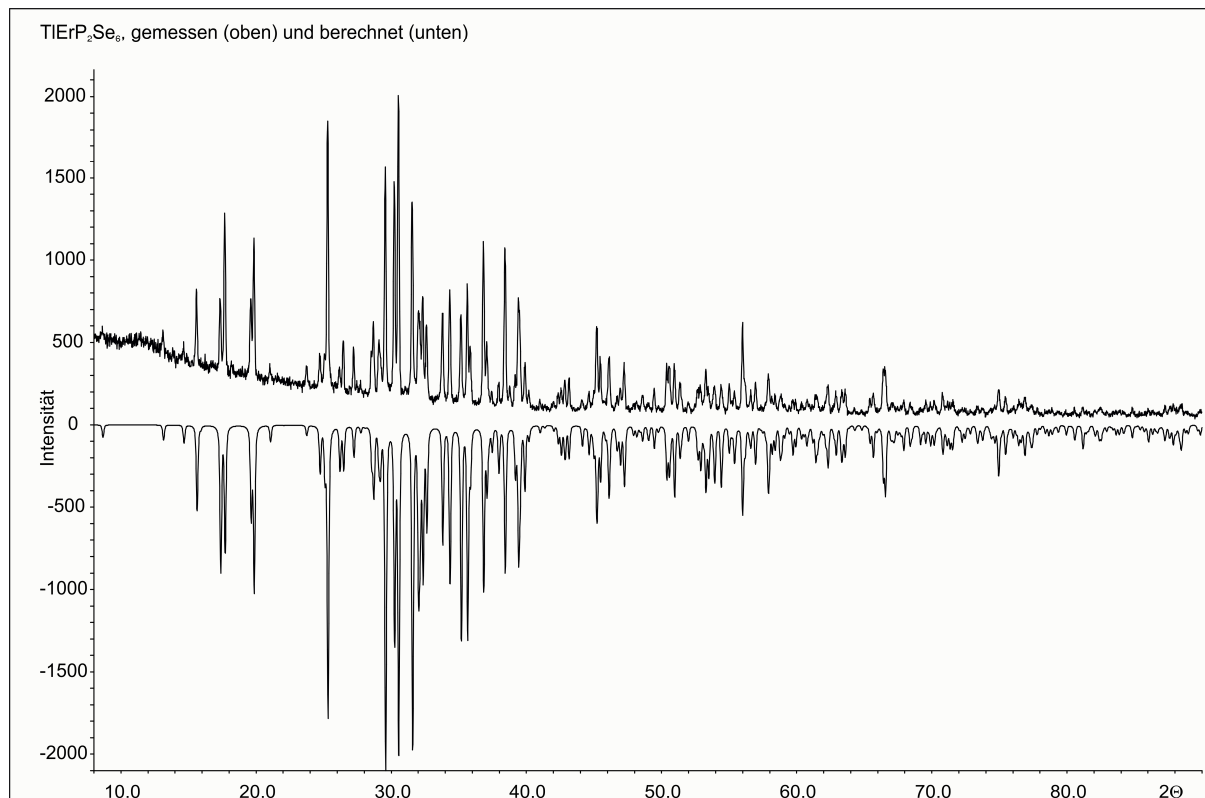
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlErP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.81868(4)	0.27858(5)	0.00786(3)	0.0333(1)
Er1	2a	0.28508(4)	0.00001(4)	0.49797(3)	0.0173(1)
Se1	2a	0.09416(9)	0.0863(1)	0.75811(7)	0.0196(2)
Se2	2a	0.09749(9)	0.0583(1)	0.23281(7)	0.0211(2)
Se3	2a	0.42612(9)	0.6924(1)	0.32953(7)	0.0180(1)
Se4	2a	0.3490(1)	0.3636(1)	0.00827(7)	0.0261(2)
Se5	2a	0.57223(9)	0.1894(1)	0.32772(7)	0.0192(2)
Se6	2a	0.12861(9)	0.3657(1)	0.51578(7)	0.0185(2)
P1	2a	0.1863(2)	0.4911(3)	0.3235(2)	0.0165(3)
P2	2a	0.3113(2)	0.2704(3)	0.2040(2)	0.0173(3)

Tabelle 89

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlErP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0333(2)	0.0340(2)	0.0327(2)	-0.0002(1)	-0.0015(1)	-0.0014(1)
Er1	0.0166(1)	0.0156(2)	0.0197(1)	-0.0007(1)	-0.00074(9)	0.0006(1)
Se1	0.0164(3)	0.0214(4)	0.0211(3)	-0.0030(2)	-0.0013(2)	0.0001(3)
Se2	0.0210(3)	0.0193(4)	0.0229(4)	-0.0038(2)	-0.0028(2)	0.0015(3)
Se3	0.0166(3)	0.0155(4)	0.0220(3)	-0.0004(2)	-0.0005(2)	0.0001(3)
Se4	0.0285(3)	0.0299(5)	0.0201(4)	0.0019(3)	0.0023(3)	0.0041(3)
Se5	0.0154(3)	0.0190(4)	0.0231(3)	0.0001(2)	-0.0012(2)	0.0014(3)
Se6	0.0180(3)	0.0186(4)	0.0190(3)	0.0029(2)	0.0015(2)	0.0011(3)
P1	0.0150(6)	0.0153(9)	0.0191(8)	0.0013(7)	0.0006(5)	0.0007(8)
P2	0.0165(7)	0.017(1)	0.0186(8)	0.0010(7)	0.0007(6)	-0.0004(7)

Abbildung 84: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TlErP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TlErP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 119 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1$ bestimmt zu $a = 6.728(1) \text{ \AA}$, $b = 7.487(1) \text{ \AA}$, $c = 10.194(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.08(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 95.2 (0.008, 38)$.

Tabelle 90Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		902.59
Kristallfarbe		dunkelrot
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P 2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.767(1)
	b	7.595(1)
	c	10.147(2)
	β	90.88(1)
Volumen in Å ³	V	521.5(1)
Berechnete Dichte in g cm^{-3}	ρ	5.671
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	2.01 – 26.78
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		42.182
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0473, 0.1685
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		8006 / 2196
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0265, 0.0205
Vollständigkeit der Messung in θ		99.1 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		93 / 1
Flack-Parameter [808] x		0.179(5)
Extinktionskoeffizient		0.0012(1)
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 1.310 / - 0.612
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0164, 0.0364
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0176, 0.0367
Goof		1.073

Tabelle 91

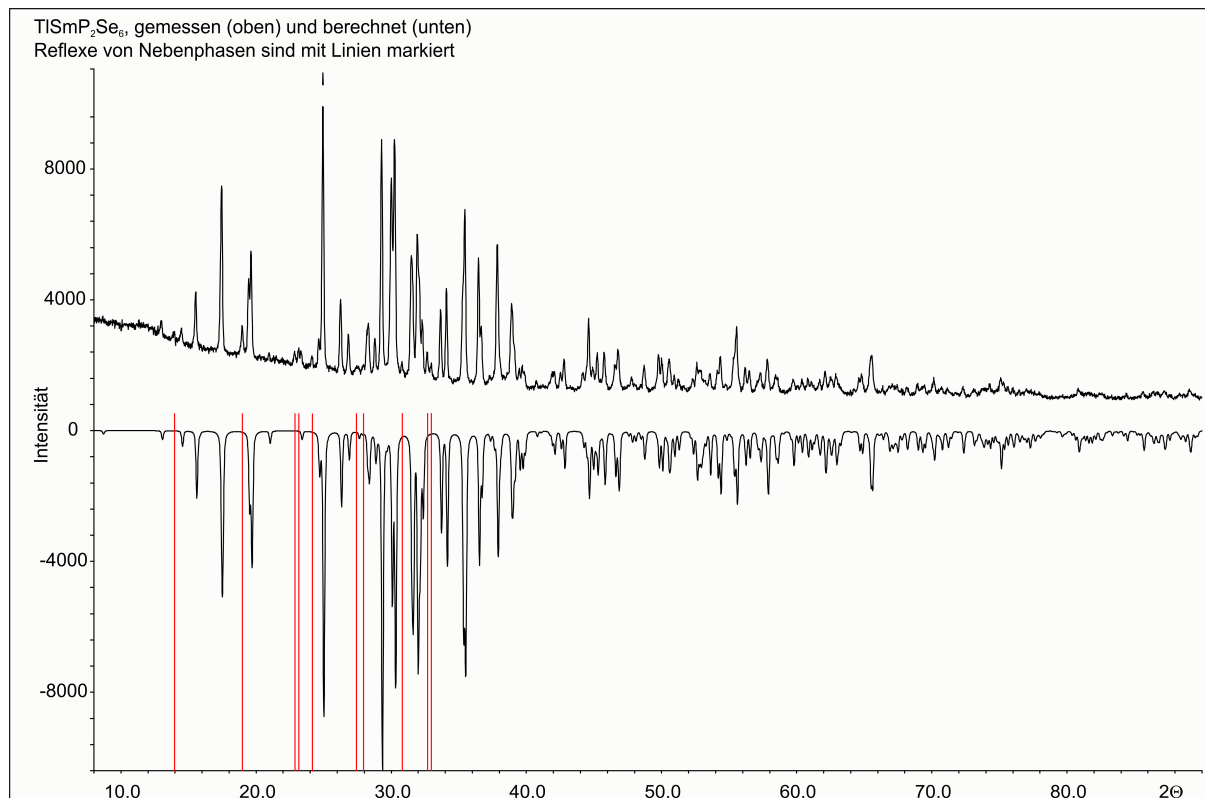
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.81273(4)	0.28358(4)	0.00636(3)	0.0329(1)
Sm1	2a	0.28749(4)	0.00000(4)	0.49743(3)	0.0175(1)
Se1	2a	0.09348(8)	0.06787(9)	0.23009(7)	0.0212(1)
Se2	2a	0.08983(8)	0.08876(9)	0.76012(6)	0.0195(1)
Se3	2a	0.3439(1)	0.3684(1)	0.00429(6)	0.0255(2)
Se4	2a	0.57134(8)	0.19266(9)	0.31891(6)	0.0187(1)
Se5	2a	0.13860(9)	0.37466(9)	0.51684(6)	0.0196(1)
Se6	2a	0.42524(8)	0.69270(9)	0.32243(6)	0.0182(1)
P1	2a	0.3081(2)	0.2754(2)	0.2002(2)	0.0170(3)
P2	2a	0.1882(2)	0.4941(2)	0.3214(1)	0.0162(3)

Tabelle 92

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0327(1)	0.0337(2)	0.0321(2)	0.0002(1)	-0.0015(1)	-0.0014(1)
Sm1	0.0172(1)	0.0156(2)	0.0197(2)	-0.0007(1)	-0.0013(1)	0.0006(1)
Se1	0.0201(2)	0.0192(3)	0.0243(3)	-0.0039(2)	-0.0038(2)	0.0016(3)
Se2	0.0156(2)	0.0213(3)	0.0215(3)	-0.0032(2)	-0.0016(2)	-0.0002(3)
Se3	0.0274(3)	0.0296(4)	0.0195(3)	0.0021(3)	0.0015(2)	0.0032(3)
Se4	0.0147(2)	0.0191(3)	0.0224(3)	0.0005(2)	-0.0015(2)	0.0005(3)
Se5	0.0198(3)	0.0196(3)	0.0193(3)	0.0046(2)	0.0010(2)	0.0011(3)
Se6	0.0158(2)	0.0160(3)	0.0228(3)	-0.0002(2)	-0.0012(2)	-0.0003(3)
P1	0.0157(6)	0.0157(8)	0.0197(7)	0.0014(6)	-0.0006(5)	-0.0001(7)
P2	0.0153(6)	0.0158(8)	0.0175(6)	0.0005(6)	0.0002(5)	0.0000(7)

Abbildung 85: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TlSmP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 124 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1$ bestimmt zu $a = 6.767(1) \text{ \AA}$, $b = 7.595(1) \text{ \AA}$, $c = 10.147(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.88(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 180.9 (0.004, 43)$.

10 Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert, können aber nicht zugeordnet werden.

Tabelle 93Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{TiTbP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{TiTbP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		899.02
Kristallfarbe		dunkelrot-schwarz
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P 2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	6.751(1)
	b	7.547(1)
	c	10.175(2)
	β	91.00(1)
Volumen in \AA^3	V	518.4(1)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.760
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.02 – 26.63
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		43.591
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0473, 0.1685
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		7909 / 2137
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0344, 0.0375
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	98.4 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 1
Flack-Parameter [808] x		0.65(1)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.523 / - 0.967
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0230, 0.0506
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0269, 0.0514
Goof		0.972

Tabelle 94

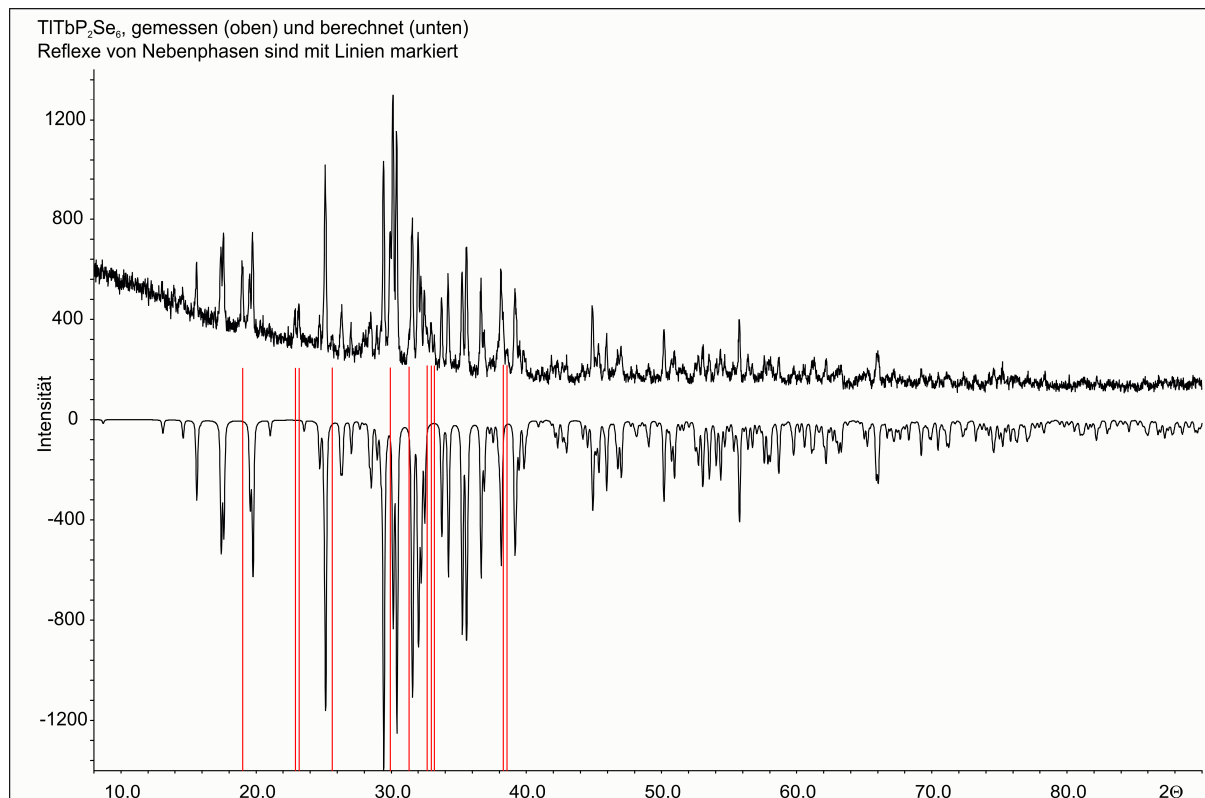
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{TlTbP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.81569(7)	0.28056(7)	0.00722(5)	0.0336(1)
Tb1	2a	0.28603(6)	0.00000(7)	0.49785(5)	0.0177(1)
Se1	2a	0.0962(2)	0.0626(2)	0.2315(1)	0.0214(2)
Se2	2a	0.0919(1)	0.0873(2)	0.7592(1)	0.0199(2)
Se3	2a	0.5718(1)	0.1907(2)	0.3238(1)	0.0193(2)
Se4	2a	0.3466(2)	0.3656(2)	0.0063(1)	0.0262(3)
Se5	2a	0.1330(2)	0.3697(2)	0.5164(1)	0.0192(2)
Se6	2a	0.4255(1)	0.6923(2)	0.3263(1)	0.0184(2)
P1	2a	0.3098(3)	0.2722(5)	0.2022(3)	0.0174(5)
P2	2a	0.1867(3)	0.4929(5)	0.3225(2)	0.0159(5)

Tabelle 95

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{TlTbP}_2\text{Se}_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0330(2)	0.0344(3)	0.0335(3)	0.0000(2)	-0.0009(2)	-0.0013(2)
Tb1	0.0167(2)	0.0154(3)	0.0211(2)	-0.0005(2)	-0.0004(2)	0.0006(2)
Se1	0.0211(4)	0.0186(7)	0.0245(6)	-0.0040(4)	-0.0035(4)	0.0017(5)
Se2	0.0160(4)	0.0218(7)	0.0219(5)	-0.0029(4)	-0.0012(4)	0.0000(5)
Se3	0.0156(4)	0.0189(6)	0.0233(5)	0.0005(4)	-0.0010(4)	0.0002(5)
Se4	0.0283(5)	0.0295(7)	0.0209(5)	0.0024(5)	0.0028(4)	0.0031(5)
Se5	0.0191(5)	0.0186(6)	0.0198(5)	0.0036(4)	0.0019(4)	0.0016(5)
Se6	0.0165(4)	0.0154(6)	0.0234(5)	-0.0007(4)	-0.0009(4)	-0.0005(5)
P1	0.017(1)	0.015(2)	0.021(1)	0.001(1)	0.0002(9)	-0.001(1)
P2	0.015(1)	0.014(2)	0.018(1)	0.000(1)	0.0014(8)	0.001(1)

Abbildung 86: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{TiTbP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{TiTbP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 83 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1$ bestimmt zu $a = 6.751(1) \text{ \AA}$, $b = 7.547(1) \text{ \AA}$, $c = 10.175(1) \text{ \AA}$, $\beta = 91.00(1)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 71.1 (0.009, 45)$.

11 Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert, können aber nicht zugeordnet werden.

Tabelle 96Kristallographische Daten und Angaben zu TiYP_2Se_6

Summenformel		TiYP_2Se_6
molare Masse in g mol^{-1}		829.00
Kristallfarbe		rotbraun
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1$ (Nr. 4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.767(2)
	b	7.544(1)
	c	10.218(2)
	β	91.06(2)
Volumen in Å ³	V	521.6(2)
Berechnete Dichte in g cm^{-3}	ρ	5.278
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	1.99 – 26.51
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-9 \leq k \leq 9$
		$-12 \leq l \leq 12$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		42.133
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0551, 0.1110
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		7864 / 2147
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0316, 0.0260
Vollständigkeit der Messung in θ		98.7 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		92 / 1
Flack-Parameter [808] x		0.000(7)
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 0.893 / - 0.556
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0182, 0.0385
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0203, 0.0390
Goof		1.003

Tabelle 97

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TIYP_2Se_6

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2a	0.81665(5)	0.27964(4)	0.00758(3)	0.0355(1)
Y1	2a	0.2850(1)	0.00002(8)	0.49792(6)	0.0196(1)
Se1	2a	0.4259(1)	0.69225(8)	0.32787(6)	0.0202(1)
Se2	2a	0.5717(1)	0.19018(8)	0.32559(6)	0.0214(1)
Se3	2a	0.1308(1)	0.36808(8)	0.51603(6)	0.0207(1)
Se4	2a	0.0966(1)	0.06080(8)	0.23181(7)	0.0235(2)
Se5	2a	0.0928(1)	0.08696(8)	0.75889(6)	0.0222(1)
Se6	2a	0.3475(1)	0.3647(1)	0.00733(7)	0.0285(2)
P1	2a	0.1868(3)	0.4918(2)	0.3226(2)	0.0180(3)
P2	2a	0.3109(2)	0.2715(2)	0.2027(2)	0.0186(3)

Tabelle 98

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TIYP_2Se_6

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0350(2)	0.0364(1)	0.0350(2)	-0.0001(1)	-0.0008(1)	-0.0016(1)
Y1	0.0181(4)	0.0188(3)	0.0221(3)	-0.0007(2)	0.0000(2)	0.0006(2)
Se1	0.0178(3)	0.0182(3)	0.0247(3)	-0.0003(3)	-0.0001(2)	-0.0001(2)
Se2	0.0168(3)	0.0218(3)	0.0255(3)	0.0003(3)	-0.0006(2)	0.0011(2)
Se3	0.0198(4)	0.0212(3)	0.0211(3)	0.0032(3)	0.0024(2)	0.0008(2)
Se4	0.0225(4)	0.0216(3)	0.0263(3)	-0.0040(3)	-0.0024(3)	0.0017(2)
Se5	0.0180(4)	0.0238(3)	0.0246(3)	-0.0028(2)	-0.0008(3)	0.0002(2)
Se6	0.0309(4)	0.0326(3)	0.0220(3)	0.0025(3)	0.0027(3)	0.0038(3)
P1	0.0160(9)	0.0172(7)	0.0207(7)	0.0003(6)	0.0013(6)	-0.0003(6)
P2	0.0174(9)	0.0176(7)	0.0208(7)	0.0018(7)	0.0006(6)	-0.0001(6)

Tabelle 99Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		2381.39
Kristallfarbe		dunkelrot
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$C2/c$ (Nr. 15)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	23.679(3)
	b	6.974(1)
	c	18.873(4)
	β	120.59(2)
Volumen in \AA^3	V	2396.2(7)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	5.896
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.28 – 25.54
		$-28 \leq h \leq 28$
		$-8 \leq k \leq 8$
		$-22 \leq l \leq 22$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		49.349
min. / max. Transmission	T_{\min} / T_{\max}	0.0161, 0.0678
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		14278 / 2484
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.0670, 0.0423
Vollständigkeit der Messung in	θ	98.8 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		109 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 3.254 / - 1.318
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0487, 0.1047
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0671, 0.1104
Goof		1.127

Tabelle 100

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $Tl_4Er_2(PSe_4)_2P_2Se_6$

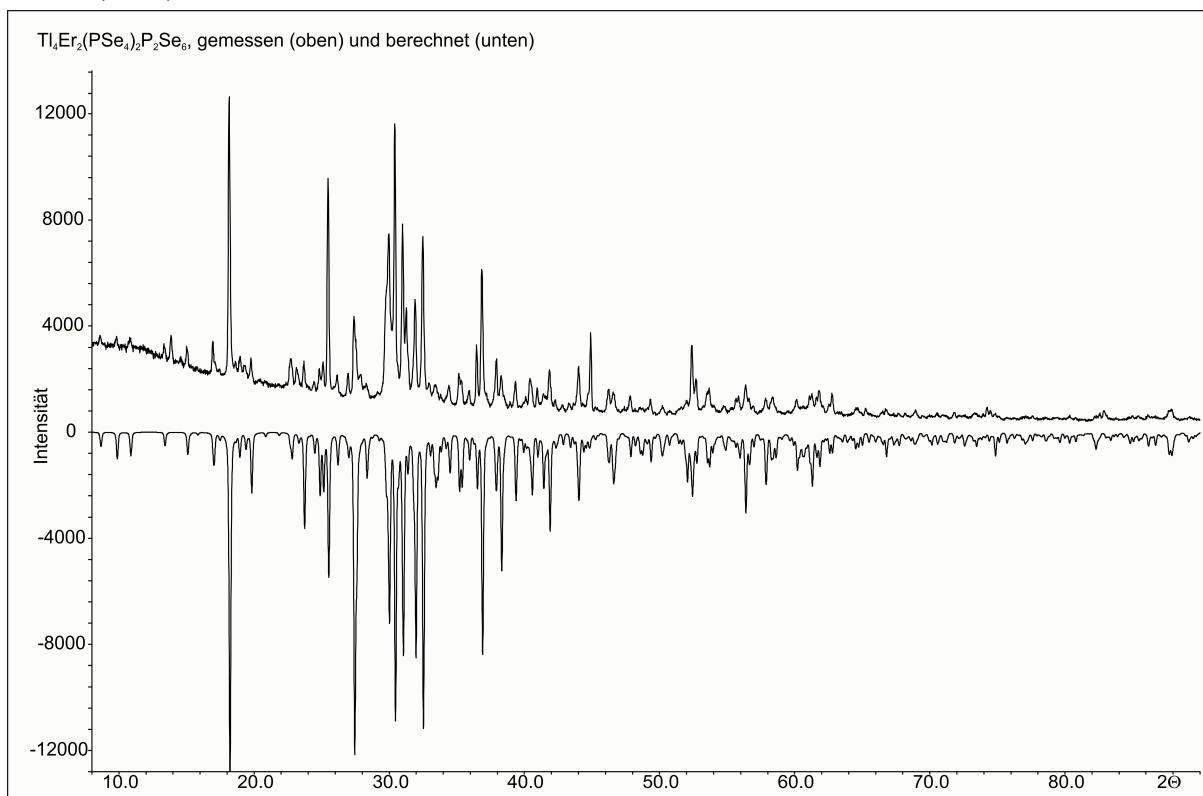
Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	8f	0.17808(4)	0.0142(2)	0.01924(6)	0.0569(3)
Tl2	8f	0.49103(4)	0.0299(1)	0.12141(6)	0.0473(2)
Er1	8f	0.15761(3)	0.0495(1)	0.23743(4)	0.0241(2)
Se1	8f	0.01981(9)	0.0279(3)	0.4016(1)	0.0325(4)
Se2	8f	0.09917(7)	0.2876(2)	0.3075(1)	0.0277(4)
Se3	8f	0.09962(8)	0.2686(2)	0.0843(1)	0.0287(4)
Se4	8f	0.22536(7)	0.4477(2)	0.2719(1)	0.0255(3)
Se5	8f	0.26369(8)	0.0250(3)	0.4070(1)	0.0330(4)
Se6	8f	0.39499(7)	0.2663(2)	0.3949(1)	0.0272(4)
Se7	8f	0.39740(7)	0.2814(2)	0.1929(1)	0.0268(4)
P1	8f	0.0473(2)	0.0302(6)	0.3093(2)	0.0217(8)
P2	8f	0.3320(2)	0.0114(5)	0.3613(2)	0.0200(8)

Tabelle 101

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $Tl_4Er_2(PSe_4)_2P_2Se_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0435(4)	0.0847(7)	0.0453(4)	0.0115(4)	0.0246(4)	0.0051(4)
Tl2	0.0430(4)	0.0447(5)	0.0625(5)	0.0022(3)	0.0329(4)	0.0063(4)
Er1	0.0234(3)	0.0200(4)	0.0338(4)	-0.0002(3)	0.0181(3)	-0.0002(3)
Se1	0.0398(8)	0.0315(9)	0.0347(8)	-0.0002(7)	0.0251(7)	0.0003(7)
Se2	0.0258(8)	0.0166(8)	0.046(1)	-0.0035(6)	0.0217(7)	-0.0041(7)
Se3	0.0254(8)	0.0185(8)	0.0354(9)	-0.0046(6)	0.0106(7)	-0.0015(7)
Se4	0.0228(7)	0.0244(8)	0.0287(7)	-0.0026(6)	0.0128(6)	0.0024(7)
Se5	0.0255(7)	0.046(1)	0.0349(8)	0.0028(7)	0.0204(7)	0.0028(8)
Se6	0.0228(7)	0.0194(8)	0.0351(8)	-0.0031(6)	0.0117(7)	-0.0004(7)
Se7	0.0251(8)	0.0178(8)	0.0412(9)	-0.0027(6)	0.0194(7)	-0.0025(7)
P1	0.022(2)	0.018(2)	0.029(2)	0.000(1)	0.016(2)	0.002(2)
P2	0.019(2)	0.015(2)	0.029(2)	-0.001(1)	0.014(2)	0.003(2)

Abbildung 87: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$



Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{Tl}_4\text{Er}_2(\text{PSe}_4)_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 149 Reflexen wurde die Zelle in $C2/c$ bestimmt zu $a = 23.679(3) \text{ \AA}$, $b = 6.974(1) \text{ \AA}$, $c = 18.873(4) \text{ \AA}$, $\beta = 120.59(2)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 45.9 (0.012, 54)$.

Tabelle 102Kristallographische Daten und Angaben zu AgErP₂Se₆

Summenformel	AgErP ₂ Se ₆
molare Masse in g mol ⁻¹	810.83
Kristallfarbe	braun
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	$P\bar{3}1c$ (Nr. 163)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	2
Gitterparameter in Å bzw. °	a 6.578(1)
	c 13.410(2)
Volumen in Å ³	V 502.6(1)
Berechnete Dichte in g cm ³	ρ 5.358
Messtemperatur in K	T 293(2)
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ 0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)	
Messbereich in °	θ 3.04 – 26.69
	$-8 \leq h \leq 8$
	$-8 \leq k \leq 8$
	$-16 \leq l \leq 16$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm ⁻¹	32.210
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}	0.0631, 0.6183
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe	6968 / 362
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ	0.0432, 0.0142
Vollständigkeit der Messung in θ	99.5 %
Strukturlösung, Verfeinerung	SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen	19 / 0
Extinktionskoeffizient	0.0019(3)
Restelektronendichte in e Å ⁻³	+ 0.622 / - 1.068
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$	0.0152, 0.0347
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0196, 0.0356
$Goof$	1.167
Zwillingsmatrix	$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %	74.2(2) : 25.8(2)

Tabelle 103

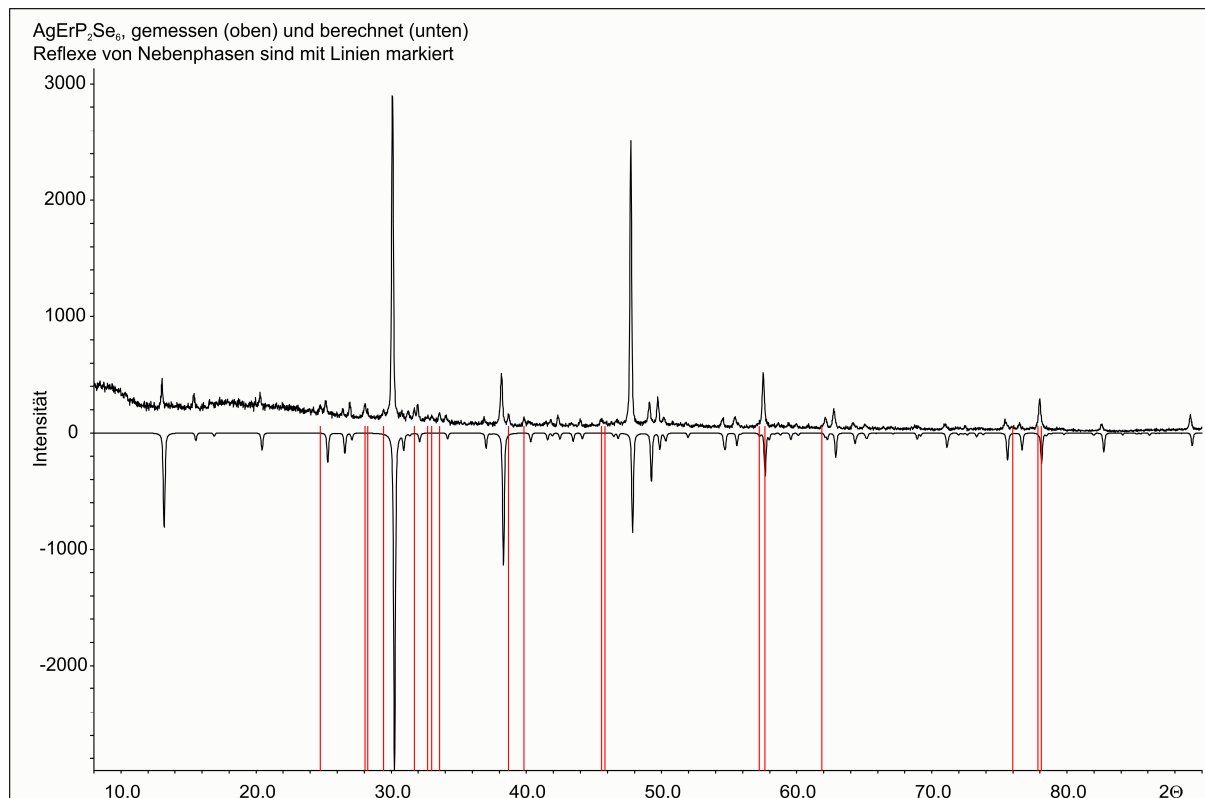
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Er1	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	0.0184(1)
Ag1	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0.0643(4)
Se1	12i	0.02183(6)	0.34516(6)	0.11705(3)	0.0209(1)
P1	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1669(1)	0.0148(3)

Tabelle 104

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 2a, 2d und 4f, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5xU_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Er1	0.0158(2)	0.0158(2)	0.0235(2)	0.00792(7)	0	0
Ag1	0.0485(4)	0.0485(4)	0.096(1)	0.0242(2)	0	0
Se1	0.0190(2)	0.0171(2)	0.0221(2)	0.0055(1)	-0.0050(2)	0.0003(1)
P1	0.0140(4)	0.0140(4)	0.0163(7)	0.0070(2)	0	0

Abbildung 88: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. 18 Reflexe von Er_2Se_3 sind rot markiert. Anhand von 46 Reflexen wurde die Zelle in $P\bar{3}1c$ bestimmt zu $a = 6.578(1) \text{ \AA}$, $c = 13.410(2) \text{ \AA}$. Figure of Merit $F(30) = 59.6 (0.011, 45)$.

Tabelle 105Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{AgScP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		688.53
Kristallfarbe		orange
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{3}1c$ (Nr. 163)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.463(1)
	c	13.349(2)
Volumen in Å ³	V	502.6(1)
Berechnete Dichte in g cm^{-3}	ρ	4.735
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	3.05 – 27.69
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-8 \leq k \leq 8$
		$-17 \leq l \leq 17$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		25.594
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.1987, 0.7359
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		5097 / 393
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.0746, 0.0315
Vollständigkeit der Messung in	θ	100 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		19 / 0
Extinktionskoeffizient		0.0126(9)
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 1.728 / - 1.159
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0258, 0.0495
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0355, 0.0525
Goof		1.074
Zwillingsmatrix		$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %		97.2(1) : 2.8(1)

Tabelle 106

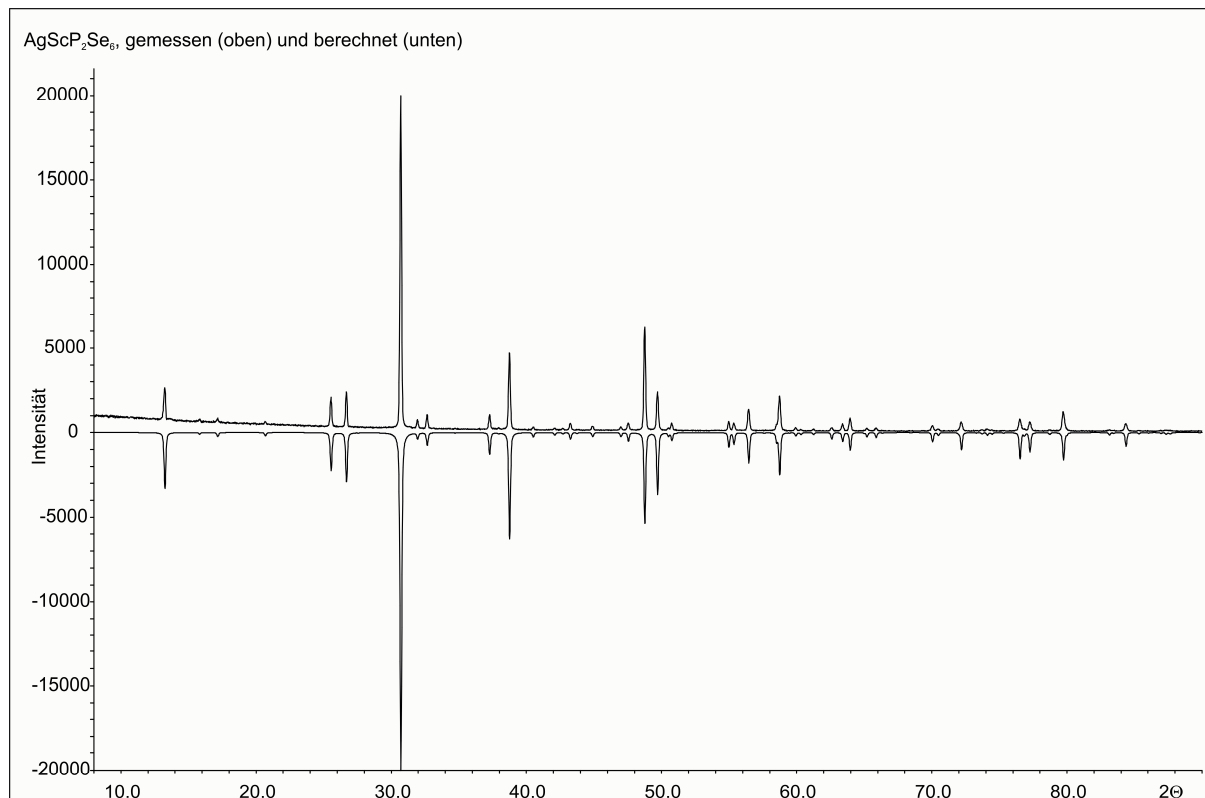
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $AgScP_2Se_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Ag1	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0.0533(4)
Se1	12i	0.02270(7)	0.33088(6)	0.11893(3)	0.0185(2)
Sc1	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	0.0169(4)
P1	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1672(1)	0.0143(3)

Tabelle 107

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $AgScP_2Se_6$; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 2a, 2d und 4f, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5xU_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag1	0.0450(4)	0.0450(4)	0.0698(8)	0.0225(2)	0	0
Se1	0.0179(2)	0.0157(2)	0.0188(3)	0.0062(2)	-0.0036(1)	-0.0005(1)
Sc1	0.0156(5)	0.0156(5)	0.0194(9)	0.0078(2)	0	0
P1	0.0148(5)	0.0148(5)	0.0134(7)	0.0074(2)	0	0

Abbildung 89: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 54 Reflexen wurde die Zelle in $P\bar{3}1c$ bestimmt zu $a = 6.578(1) \text{ \AA}$, $c = 13.410(2) \text{ \AA}$.

Figure of Merit $F(30) = 165.4 (0.003, 53)$.

Tabelle 108Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$

Summenformel		$\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		812.59
Kristallfarbe		dunkelbraun
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{3}1c$ (Nr. 163)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.567(1)
	c	13.422(2)
Volumen in Å ³	V	501.27(9)
Berechnete Dichte in g cm^{-3}	ρ	5.383
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	3.04 – 27.85
		$-7 \leq h \leq 8$
		$-8 \leq k \leq 8$
		$-17 \leq l \leq 17$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		32.773
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0255, 0.0939
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		4480 / 407
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.1242, 0.0538
Vollständigkeit der Messung in °	θ	100 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		17 / 0
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 1.433 / - 1.748
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0360, 0.0734
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0580, 0.0785
$Goof$		1.025

Tabelle 109

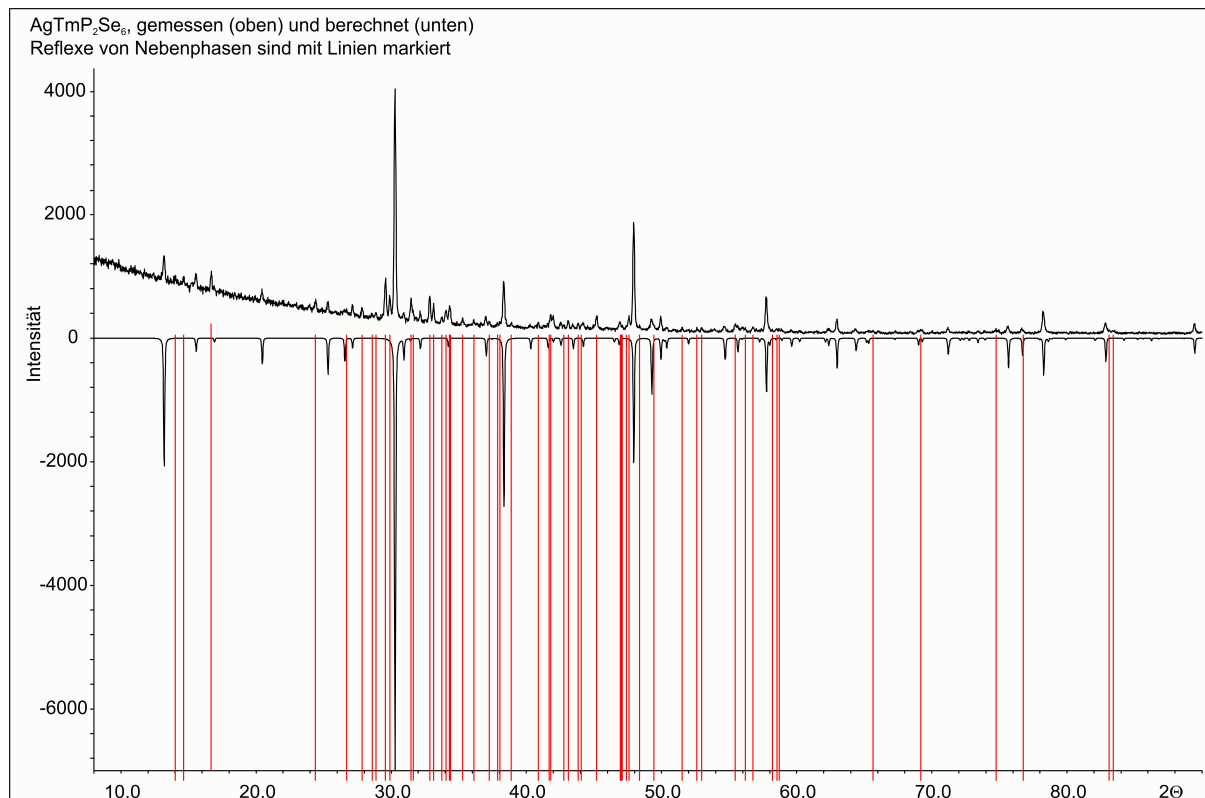
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tm1	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	0.0244(3)
Ag1	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0.0688(8)
Se1	12i	0.0216(2)	0.3439(1)	0.11704(7)	0.0270(3)
P1	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1675(3)	0.0206(8)

Tabelle 110

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 2a, 2d und 4f, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5 \times U_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tm1	0.0184(3)	0.0184(3)	0.0364(5)	0.0092(1)	0	0
Ag1	0.0512(9)	0.0512(9)	0.104(2)	0.0256(4)	0	0
Se1	0.0212(4)	0.0201(4)	0.0354(5)	0.0072(3)	-0.0051(4)	0.0001(3)
P1	0.0156(9)	0.0156(9)	0.030(2)	0.0078(4)	0	0

Abbildung 90: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Reflexe des Nebenproduktes $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ sind rot markiert. Anhand von 43 Reflexen wurde die Zelle in $P\bar{3}1c$ bestimmt zu $a = 6.567(1) \text{ \AA}$, $c = 13.422(2) \text{ \AA}$.

Figure of Merit $F(30) = 60.1 (0.010, 51)$.

Tabelle 111

Kristallographische Daten und Angaben zu α -CuBiP₂Se₆; anisotrope Verfeinerung mit JANA-2006

Summenformel		CuBiP ₂ Se ₆
molare Masse in g mol ⁻¹		808.23
Kristallfarbe		schwarz
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{3}1c$ (Nr. 163)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.549(1)
	c	13.249(7)
Volumen in Å ³	V	492.1(3)
Berechnete Dichte in g cm ³	ρ	5.455
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	3.05 – 25.47
		$-7 \leq h \leq 7$
		$-7 \leq k \leq 7$
		$-16 \leq l \leq 16$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ in mm ⁻¹		42.454
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0218, 0.1027
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		4137 / 311
Gütwerte der Messung $R_{\text{Int}}, R_{\sigma}$		0.0629, 0.0317
Vollständigkeit der Messung in θ		99.0 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], JANA-2006 [97]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		18 / 0
Extinktionskoeffizient		0.030(6)
Restelektronendichte in e Å ⁻³		+ 2.48 / - 0.91
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 3\sigma(I))$		0.0282, 0.0614
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0343, 0.0796
Gütefaktoren R_1 (alle R.), wR_2 (alle R.)		0.0427, 0.0829
$Goof$		1.48

Tabelle 112

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von α -CuBiP₂Se₆

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in Å ²
Bi1	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0.0296(3)
Se1	12i	0.0289(2)	0.3323(2)	0.11790(8)	0.0334(5)
Cu1	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	0.178(5)
P1	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1651(3)	0.0231(8)

Tabelle 113

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von α -CuBiP₂Se₆; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 2a, 2d und 4f, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5xU_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$;

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0220(4)	0.0220	0.0448(6)	0.0111	0	0
Se1	0.0234(6)	0.0244(6)	0.0442(6)	0.0057(4)	0.0021(4)	-0.0113(4)
Cu1	0.152(5)	0.152	0.23(1)	0.076	0	0
P1	0.017(1)	0.017	0.035(2)	0.0085	0	0

Tabelle 114

Kristallographische Daten und Angaben zu α -CuBiP₂Se₆; anharmonische Verfeinerung mit JANA-2006

Summenformel		CuBiP ₂ Se ₆
molare Masse in g mol ⁻¹		808.23
Kristallfarbe		schwarz
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{3}1c$ (Nr. 163)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in Å bzw. °	a	6.549(1)
	c	13.249(7)
Volumen in Å ³	V	492.1(3)
Berechnete Dichte in g cm ³	ρ	5.455
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	3.05 – 25.47
		$-7 \leq h \leq 7$
		$-7 \leq k \leq 7$
		$-16 \leq l \leq 16$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ in mm ⁻¹		42.454
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0218, 0.1027
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		4137 / 311
Gütwerte der Messung $R_{\text{Int}}, R_{\sigma}$		0.0629, 0.0317
Vollständigkeit der Messung in θ		99.0 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], JANA-2006 [97]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		20 / 0
Extinktionskoeffizient		0.030(4)
Restelektronendichte in e Å ⁻³		+ 1.06 / - 0.76
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 3\sigma(I))$		0.0282, 0.0614
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0355, 0.0647
$Goof$		1.15

Tabelle 115

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von α -CuBiP₂Se₆

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in Å ²
Bi1	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0.0296(2)
Se1	12i	0.0290(1)	0.3326(1)	0.11786(6)	0.0336(4)
Cu1	2a	0	0	$\frac{1}{4}$	0.152(3)
P1	4f	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.1651(2)	0.0233(6)

Tabelle 116

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von α -CuBiP₂Se₆; Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 2a, 2d und 4f, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5xU_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0220(3)	0.0220(3)	0.0449(4)	0.0110(2)	0	0
Se1	0.0233(4)	0.0252(4)	0.0443(5)	0.0061(3)	0.0020(3)	-0.0111(3)
Cu1	0.142(4)	0.142(4)	0.173(9)	0.071(2)	0	0
P1	0.017(1)	0.017(1)	0.034(2)	0.0086(6)	0	0

Tabelle 117

Anharmonische Tensoren der thermischen Auslenkungsparameter C_{ijk} (alle Werte $\times 10^3$) und D_{ijkl} (alle Werte $\times 10^4$) von α -CuBiP₂Se₆. Es wurden nur Parameter mit einer Signifikanz $\geq 4\sigma$ verfeinert. Parameter mit kleinerer Signifikanz als 4σ wurden gleich Null gesetzt und nicht zur Verfeinerung benutzt. Diese sind in der Tabelle mit 0(0) aufgeführt. Aufgrund der Lagensymmetrie gelten zusätzlich folgende Einschränkungen:

$$C_{112} = 0.5 \times C_{111}, C_{122} = -0.5 \times C_{111}, C_{222} = -C_{111}$$

$$C_{113} = C_{123} = C_{133} = C_{223} = C_{233} = C_{333} = 0$$

$$D_{1113} = D_{1333} = D_{2223} = D_{2333} = 0$$

$$D_{1112} = D_{1122} = D_{1222} = 0.5 \times D_{1111}$$

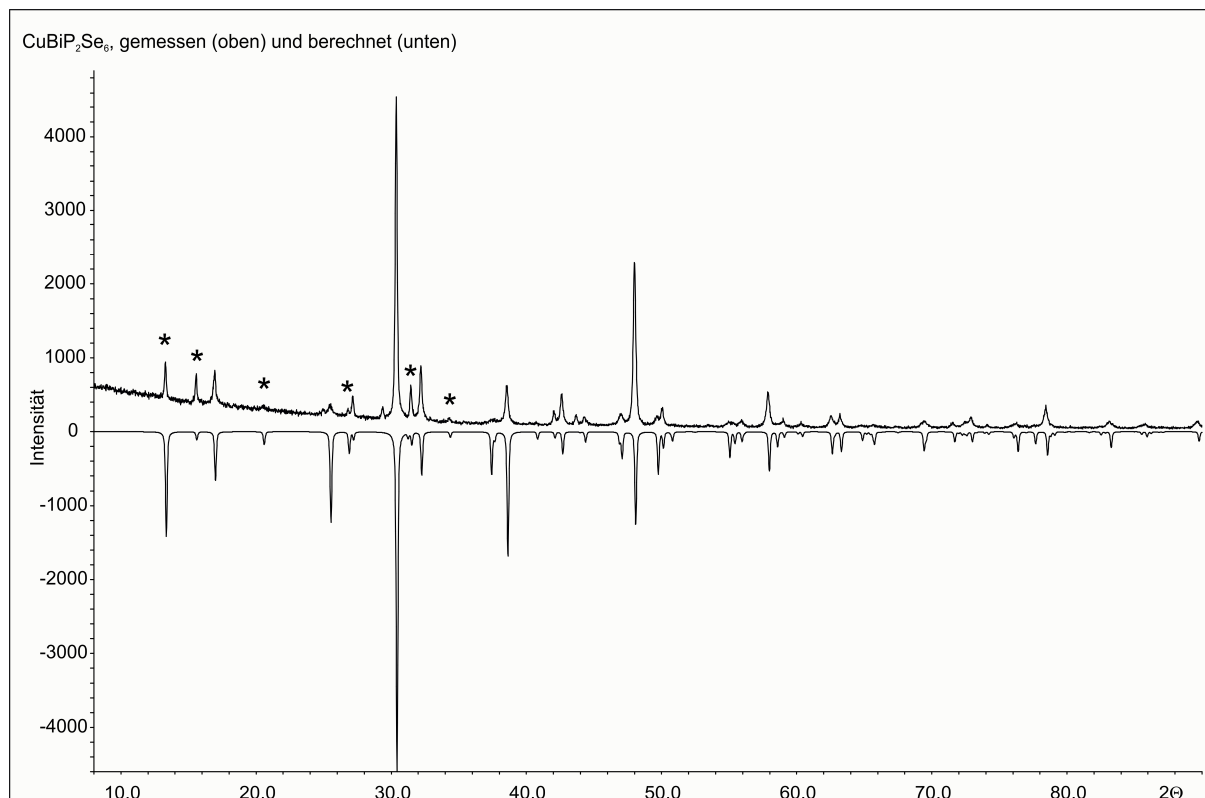
$$D_{1233} = 0.5 \times D_{1133}$$

$$D_{1223} = D_{1123}$$

$$D_{2222} = D_{1111}$$

$$D_{2233} = D_{1133}$$

C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}
0.26(2)	0.13	0	-0.13	0
C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
0	-0.26	0	0	0
D_{1111}	D_{1112}	D_{1113}	D_{1122}	D_{1123}
0	0	0	0	0
D_{1133}	D_{1222}	D_{1223}	D_{1233}	D_{1333}
-0.0303(3)	0	0	-0.0152	0
D_{2222}	D_{2223}	D_{2233}	D_{2333}	D_{3333}
0	0	-0.0303	0	0

Abbildung 91: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von α -CuBiP₂Se₆

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von α -CuBiP₂Se₆. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt.

Mit * markiert, sind Reflexe deren Intensität entweder aufgrund der lokalen Fehlordnung des Kupfers oder aufgrund von Textureffekten verändert sind. Anhand von 28 Reflexen wurde die Zelle in $P\bar{3}1c$ bestimmt zu $a = 6.549(1) \text{ \AA}$, $c = 13.249(7) \text{ \AA}$.

Figure of Merit $F(28) = 14.7 (0.014, 136)$.

Tabelle 118Kristallographische Daten und Angaben zu AgBiP₂Se₆

Summenformel	AgBiP ₂ Se ₆
molare Masse in g mol ⁻¹	852.56
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	6
Gitterparameter in Å bzw. °	a 6.658(1)
	c 39.698(4)
Volumen in Å ³	V 1524.1(2)
Berechnete Dichte in g cm ³	ρ 5.573
Messtemperatur in K	T 293(2)
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ 0.71073
(Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator)	
Messbereich in °	θ 3.08 – 25.49
	$-7 \leq h \leq 8$
	$-8 \leq k \leq 7$
	$-48 \leq l \leq 48$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ in mm ⁻¹	42.139
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}	0.0498, 0.1799
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe aller Zwillingsindivuen	8320
Anzahl Reflexe Hauptindividuum / unabhängige Reflexe Hauptindividuum	2783 / 636
Gütwerte der Messung $R_{\text{Int}}(\text{alle})$	0.0306
$R_{\text{Int}}(\text{Hauptindividuum}), R_{\sigma}(\text{Hauptindividuum})$	0.0700, 0.0517
Vollständigkeit der Messung in θ	99.5 %
Strukturlösung, Verfeinerung	SIR-92 [95], JANA-2006 [97]
Anzahl Parameter / Einschränkungen	35 / 0
Restelektronendichte in e Å ⁻³	+ 0.44 / - 0.47
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 3\sigma(I))$	0.0208, 0.0489
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0239, 0.0506
$Goof$	0.74
Extinktionskoeffizient	0.017(4)
Zwillingsmatrizen	$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \bar{1} & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %	6.7(4) : 36.3(4) : 28.0(4) : 29.0(2)

Tabelle 119

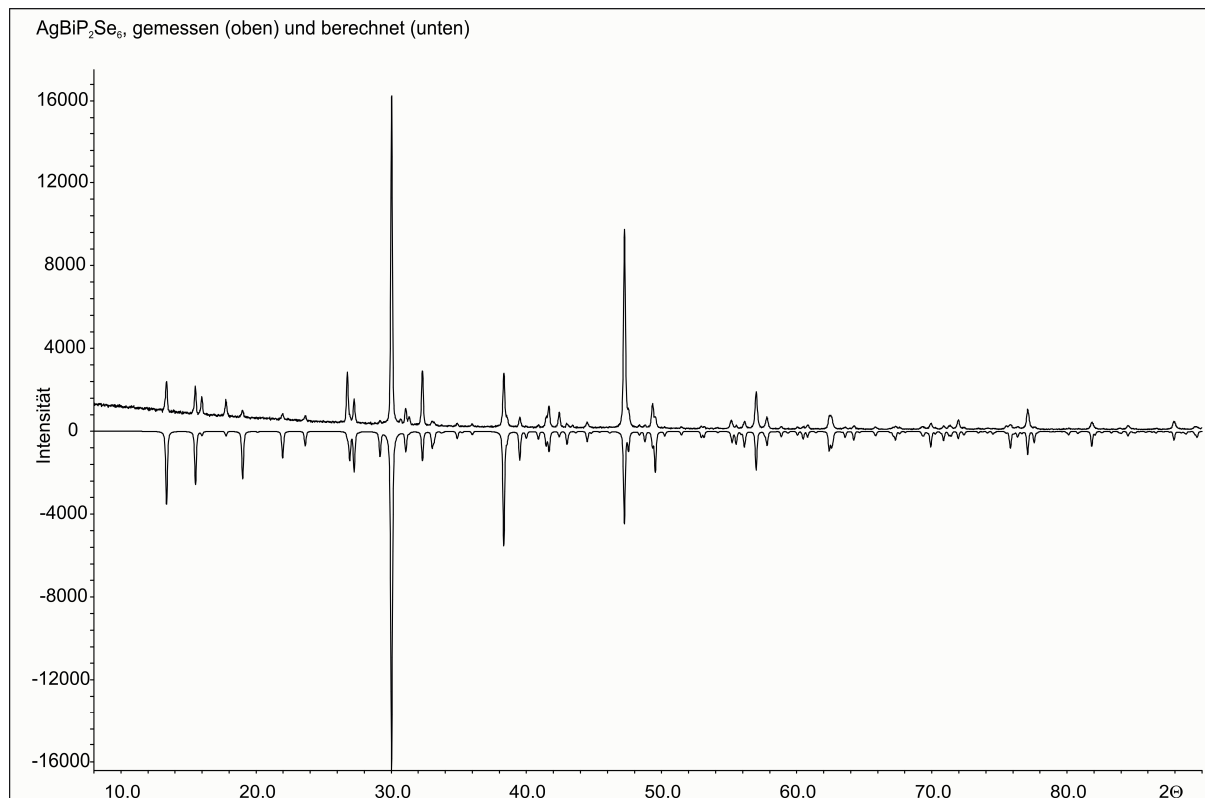
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Bi1	6c	0	0	0.41196(1)	0.0287(2)
Ag1	6c	0	0	0.09422(5)	0.0666(5)
Se1	18f	0.33232(15)	0.04106(13)	0.03884(2)	0.0305(3)
Se2	18f	0.02290(14)	0.32350(14)	0.20460(2)	0.0288(3)
P1	6c	0	0	0.22225(7)	0.0219(7)
P2	6c	0	0	0.27900(7)	0.0230(7)

Tabelle 120

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 6c, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5 \times U_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0234(2)	0.0234	0.0391(2)	0.0117	0	0
Ag1	0.0504(5)	0.0504	0.099(1)	0.0252	0	0
Se1	0.0261(4)	0.0247(4)	0.0357(4)	0.0090(3)	-0.0071(3)	0.0005(3)
Se2	0.0309(4)	0.0236(4)	0.0331(4)	0.0144(4)	-0.0031(3)	0.0015(3)
P1	0.0193(8)	0.0193	0.027(1)	0.0096	0	0
P2	0.0204(8)	0.0204	0.028(1)	0.0102	0	0

Abbildung 92: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 40 Reflexen wurde die Zelle in $R\bar{3}$ bestimmt zu $a = 6.658(1) \text{ \AA}$, $c = 39.698(4) \text{ \AA}$.

Figure of Merit $F(30) = 82.5 (0.006, 65)$.

A.5 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 5**Tabelle 121**Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Summenformel	$\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$
molare Masse in g mol^{-1}	1239.73
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z	3
Gitterparameter in Å bzw. °	a 7.265(1)
	c 21.280(2)
Volumen in Å ³	V 972.7(1)
Berechnete Dichte in g cm^{-3}	ρ 6.349
Messtemperatur in K	T 293(2)
Messgerät	STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ 0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)	
Messbereich in °	θ 2.87 – 25.55
	$-8 \leq h \leq 8$
	$-8 \leq k \leq 8$
	$-25 \leq l \leq 25$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}	42.305
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}	0.0630, 0.1186
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe aller Zwillingsindividuen	6573
Anzahl Reflexe Hauptindividuum / unabhängige Reflexe Hauptindividuum	2150 / 402
Gütwerte der Messung $R_{\text{Int}}(\text{alle})$	0.0125
$R_{\text{Int}}(\text{Hauptindividuum}), R_\sigma(\text{Hauptindividuum})$	0.0372, 0.0219
Vollständigkeit der Messung in θ	99.0 %
Strukturlösung, Verfeinerung	SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen	17 / 0
Restelektronendichte in e Å^{-3}	+ 0.56 / - 0.94
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 3\sigma(I))$	0.0212, 0.0597
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0215, 0.0600
Goof	1.06
Zwillingsmatrix	$\begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %	58.7(3) : 41.3(3)

Tabelle 122

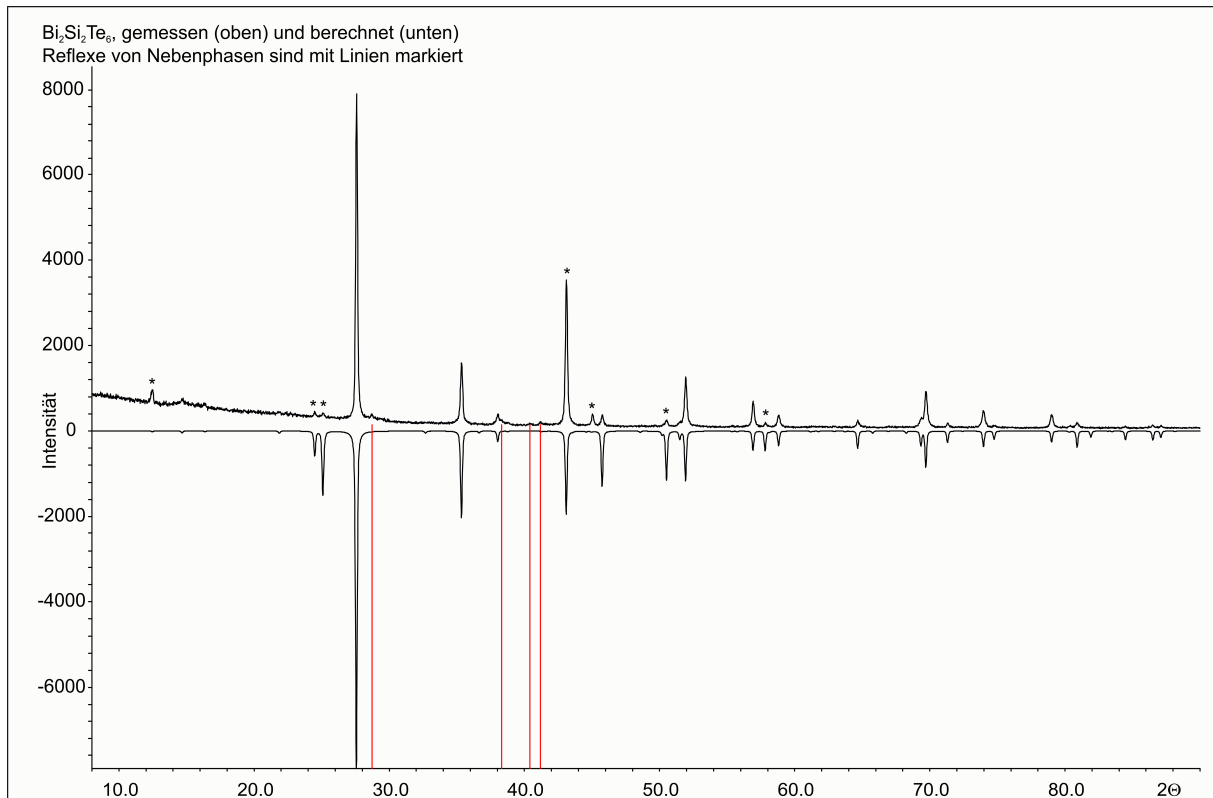
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Bi1	6c	0	0	0.33349(2)	0.0335(2)
Te1	18f	0.00133(6)	0.32743(6)	0.09365(2)	0.0287(2)
Si1	6c	0	0	0.0542(2)	0.0257(8)

Tabelle 123

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 6c, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5xU_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0298(2)	0.0298	0.0409(4)	0.0149	0	0
Te1	0.0314(3)	0.0269(3)	0.0294(4)	0.0157(2)	-0.0002(2)	-0.0010(2)
Si1	0.0238(8)	0.0238	0.029(2)	0.0119	0	0

Abbildung 93: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 30 Reflexen wurde die Zelle in $R\bar{3}$ bestimmt zu $a = 7.265(1) \text{ \AA}$, $c = 21.280(2) \text{ \AA}$.

Figure of Merit $F(30) = 32.7 (0.009, 107)$.

4 Reflexe von Bi_2Te_3 sind rot - aufgrund der Kristallgestalt stark texturierte Reflexe sind mit * markiert.

Tabelle 124Kristallographische Daten und Angaben zu $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

Summenformel		$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$
molare Masse in g mol^{-1}		1140.52
Kristallfarbe		schwarz
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe (Nr.)		$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		3
Gitterparameter in Å bzw. °	a	7.106(1)
	c	21.244(2)
Volumen in Å ³	V	929.0(1)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	6.116
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	2.88 – 25.43
		$-8 \leq h \leq 8$
		$-8 \leq k \leq 8$
		$-25 \leq l \leq 25$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		22.275
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0881, 0.2339
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe aller Zwillingsindivuen		10379
Anzahl Reflexe Hauptindividuum / unabhängige Reflexe Hauptindividuum		3419 / 386
Gütwerte der Messung $R_{\text{Int}}(\text{alle})$		0.0089
$R_{\text{Int}}(\text{Hauptindividuum}), R_\sigma(\text{Hauptindividuum})$		0.0287, 0.0138
Vollständigkeit der Messung in θ		99.0 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		18 / 0
Restelektronendichte in e Å^{-3}		+ 0.46 / - 0.53
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0176, 0.0501
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0190, 0.0516
Goof		1.09
Extinktionskoeffizient		0.014(4)
Zwillingsmatrix		$\begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %		90.5(7) : 9.5(7)

Tabelle 125

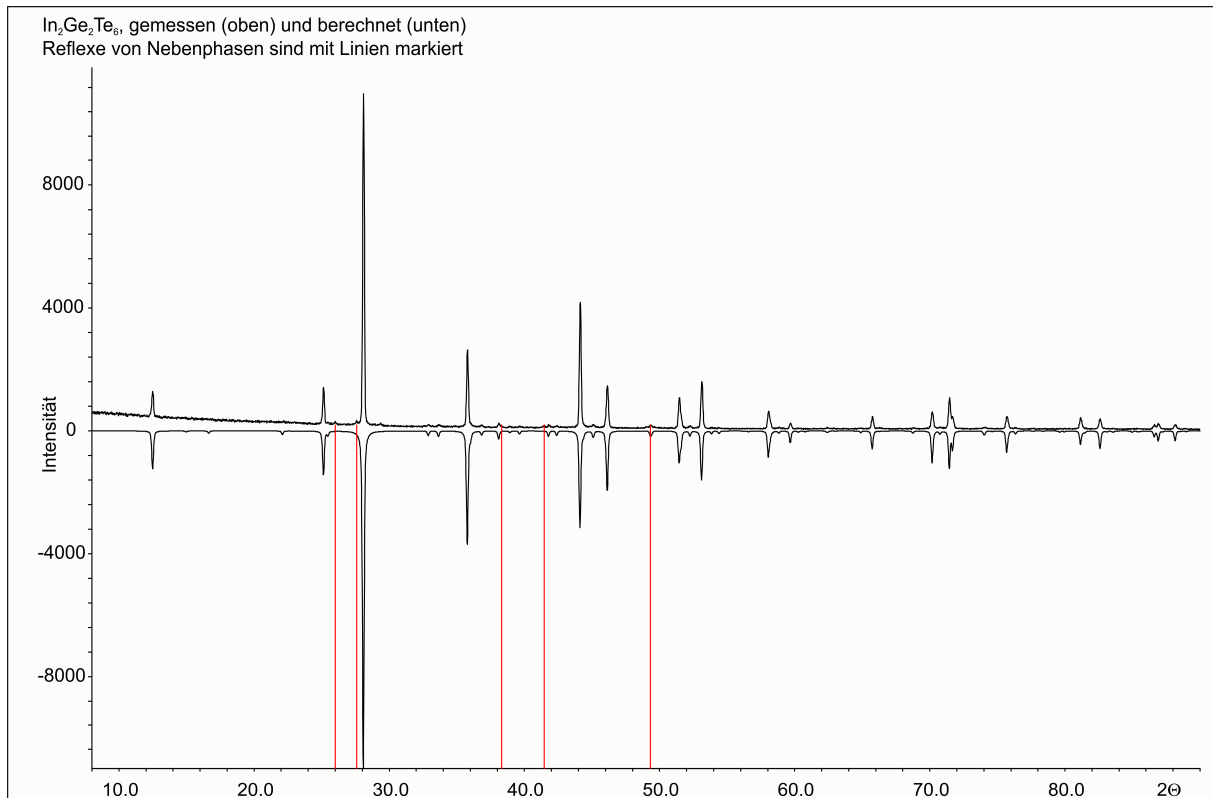
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Te1	18f	-0.00149(3)	0.34779(4)	0.08930(1)	0.0212(2)
In1	6c	0	0	0.33367(2)	0.0268(2)
Ge1	6c	0	0	0.05664(3)	0.0199(2)

Tabelle 126

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 6c, $U_{11} = U_{22}$, $U_{12} = 0.5 \times U_{11}$ und $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0.0219(2)	0.0186	0.0241(3)	0.0110	-0.00010(7)	-0.00133(8)
In1	0.0220(2)	0.0220	0.0363(4)	0.0110	0	0
Ge1	0.0165(3)	0.0165	0.0266(4)	0.0083	0	0

Abbildung 94: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 44 Reflexen wurde die Zelle in $R\bar{3}$ bestimmt zu $a = 7.106(1) \text{ \AA}$, $c = 21.244(2) \text{ \AA}$. Fünf Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert.

Figure of Merit $F(30) = 60.4 (0.011, 45)$.

A.6 Kristallographische Tabellen zu Kapitel 6**Tabelle 127**Kristallographische Daten und Angaben zu TlCeP_2S_7

Summenformel		TlCeP_2S_7
molare Masse in g mol^{-1}		630.90
Kristallfarbe		hellgelb
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	9.680(3)
	b	12.258(3)
	c	9.037(2)
	β	90.45(2)
Volumen in \AA^3	V	1072.2(5)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	3.908
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.10 – 26.79
		$-12 \leq h \leq 12$
		$-15 \leq k \leq 15$
		$-11 \leq l \leq 11$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		20.796
min. / max. Transmission	T_{\min} / T_{\max}	0.0835, 0.1694
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		14555 / 2158
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.0757, 0.0648
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	93.9 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		100 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.298 / - 0.686
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0300, 0.0507
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0554, 0.0557
Goof		0.870

Tabelle 128

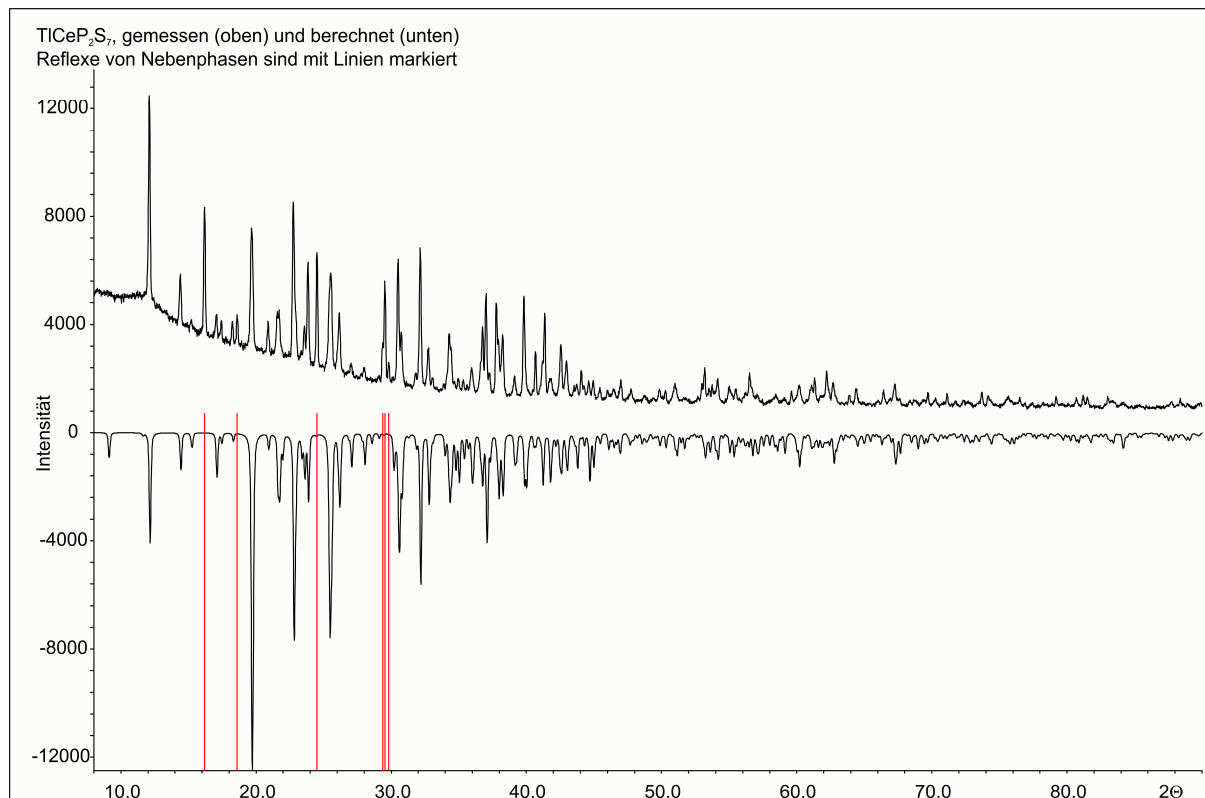
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TlCeP_2S_7

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.60307(5)	0.30947(3)	0.12905(6)	0.0445(1)
Ce1	4e	0.14376(5)	0.14294(3)	0.39025(6)	0.0234(1)
S1	4e	0.0228(2)	0.4398(2)	0.1823(3)	0.0251(5)
S2	4e	0.3749(2)	0.2963(2)	0.3891(3)	0.0282(5)
S3	4e	0.3725(2)	0.0547(2)	0.2093(3)	0.0294(5)
S4	4e	0.1504(2)	0.6948(2)	0.1449(3)	0.0274(5)
S5	4e	0.0888(2)	0.1617(2)	0.0673(3)	0.0247(5)
S6	4e	0.2537(2)	0.5572(2)	0.4211(3)	0.0261(5)
S7	4e	0.3409(2)	0.4786(2)	0.0715(3)	0.0280(5)
P1	4e	0.2771(2)	0.0980(2)	0.0212(3)	0.0218(5)
P2	4e	0.1903(2)	0.5383(2)	0.1989(3)	0.0227(5)

Tabelle 129

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TlCeP_2S_7

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0488(3)	0.0424(2)	0.0425(3)	0.0064(2)	0.0049(2)	0.0056(2)
Ce1	0.0259(2)	0.0244(2)	0.0200(3)	-0.0014(2)	0.0014(2)	-0.0011(2)
S1	0.028(1)	0.0248(9)	0.023(1)	-0.0017(8)	0.004(1)	-0.0006(8)
S2	0.030(1)	0.0267(9)	0.028(1)	-0.0015(8)	0.008(1)	-0.0017(8)
S3	0.032(1)	0.036(1)	0.020(1)	0.0069(9)	-0.002(1)	-0.0022(8)
S4	0.028(1)	0.0233(9)	0.031(1)	-0.0004(8)	0.001(1)	0.0046(9)
S5	0.025(1)	0.028(1)	0.021(1)	0.0035(7)	0.002(1)	0.0035(7)
S6	0.036(1)	0.0218(9)	0.020(1)	-0.0023(8)	-0.001(1)	-0.0003(7)
S7	0.028(1)	0.033(1)	0.024(1)	0.0012(9)	0.003(1)	-0.0028(8)
P1	0.025(1)	0.0226(9)	0.018(1)	0.0010(8)	0.002(1)	-0.0003(8)
P2	0.026(1)	0.0234(9)	0.019(1)	0.0012(8)	0.001(1)	0.0004(8)

Abbildung 95: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von TiCeP_2S_7 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von TiCeP_2S_7 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 113 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 9.680(3) \text{ \AA}$, $b = 12.258(2) \text{ \AA}$, $c = 9.037(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.45(2)^\circ$;

Figure of Merit $F(30) = 32.5 (0.015, 62)$.

6 Reflexe von Nebenphasen sind rot markiert.

Tabelle 130Kristallographische Daten und Angaben zu TiNdP_2S_7

Summenformel		TiNdP_2S_7
molare Masse in g mol^{-1}		635.03
Kristallfarbe		blassgelb
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	9.651(2)
	b	12.272(2)
	c	9.031(2)
	β	90.50(2)
Volumen in \AA^3	V	1069.6(5)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	3.944
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.68 – 26.64
		$-12 \leq h \leq 12$
		$-15 \leq k \leq 15$
		$-10 \leq l \leq 10$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		21.446
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0424, 0.1300
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		14606 / 2083
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.0581, 0.0421
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	92.5 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		100 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 1.804 / - 1.043
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0372, 0.0761
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0523, 0.0802
Goof		1.015

Tabelle 131

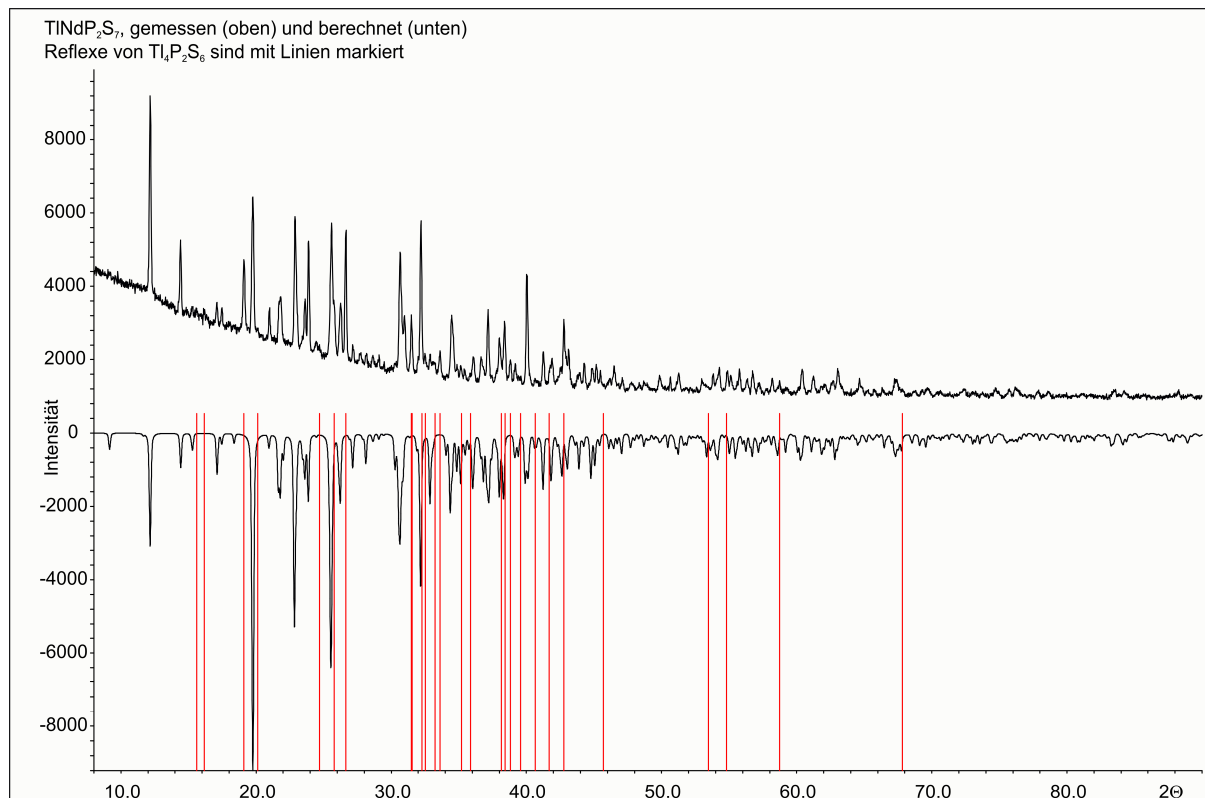
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TiNdP_2S_7

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.60496(5)	0.30984(3)	0.12884(6)	0.0432(2)
Nd1	4e	0.14373(5)	0.14280(4)	0.39198(6)	0.0223(1)
S1	4e	0.1487(3)	0.6949(2)	0.1451(3)	0.0267(5)
S2	4e	0.3387(3)	0.4766(2)	0.0714(3)	0.0266(5)
S3	4e	0.2521(3)	0.5565(2)	0.4233(3)	0.0251(5)
S4	4e	0.3738(3)	0.2950(2)	0.3880(3)	0.0272(5)
S5	4e	0.0894(3)	0.1653(2)	0.0709(3)	0.0249(5)
S6	4e	0.3727(3)	0.0557(2)	0.2113(3)	0.0285(5)
S7	4e	0.0181(3)	0.4402(2)	0.1814(3)	0.0249(5)
P1	4e	0.1873(3)	0.5378(2)	0.1996(3)	0.0223(5)
P2	4e	0.2765(3)	0.0993(2)	0.0226(3)	0.0213(5)

Tabelle 132

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TiNdP_2S_7

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0490(3)	0.0370(2)	0.0438(4)	0.0064(2)	0.0037(2)	0.0057(2)
Nd1	0.0266(2)	0.0189(2)	0.0214(3)	-0.0008(2)	0.0008(2)	-0.0013(2)
S1	0.031(1)	0.019(1)	0.030(2)	0.0006(9)	0.000(1)	0.0047(9)
S2	0.028(1)	0.028(1)	0.024(2)	0.0018(9)	0.001(1)	-0.0034(9)
S3	0.036(1)	0.0174(9)	0.022(2)	0.0004(8)	-0.002(1)	-0.0007(8)
S4	0.031(1)	0.0189(9)	0.032(2)	-0.0012(9)	0.008(1)	-0.0025(9)
S5	0.029(1)	0.0213(9)	0.025(2)	0.0022(8)	0.003(1)	0.0043(8)
S6	0.035(1)	0.027(1)	0.024(2)	0.0085(9)	-0.002(1)	-0.0021(9)
S7	0.030(1)	0.0193(9)	0.026(2)	-0.0022(8)	0.0004(9)	-0.0003(8)
P1	0.028(1)	0.018(1)	0.021(2)	0.0002(8)	0.001(1)	0.0010(8)
P2	0.026(1)	0.0175(9)	0.020(2)	0.0007(8)	0.0019(9)	-0.0003(8)

Abbildung 96: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von TiNdP_2S_7 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von TiNdP_2S_7 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 117 Reflexen wurde die Zelle in $P2_1/c$ bestimmt zu $a = 9.651(2) \text{ \AA}$, $b = 12.272(2) \text{ \AA}$, $c = 9.031(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.50(2)^\circ$;

Figure of Merit $F(30) = 31.8 (0.017, 55)$.

27 Reflexe von $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{S}_6$ sind rot markiert.

Tabelle 133Kristallographische Daten und Angaben zu TiPrP_2S_7

Summenformel		TiPrP_2S_7
molare Masse in g mol^{-1}		631.69
Kristallfarbe		fahlgrün
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$P2_1/c$ (Nr. 14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		4
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	9.735(2)
	b	12.371(3)
	c	9.074(2)
	β	90.37(2)
Volumen in \AA^3	V	1092.8(4)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	3.840
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	2.09 – 26.51
		$-12 \leq h \leq 12$
		$-12 \leq k \leq 15$
		$-11 \leq l \leq 9$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		20.696
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.1196, 0.2186
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		5943 / 2237
Gütwerte der Messung R_{Int}, R_σ		0.1009, 0.0881
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	98.5 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		100 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 2.380 / - 1.874
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0567, 0.1316
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0768, 0.1398
Goof		0.975

Tabelle 134

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TlPrP_2S_7

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	4e	0.60415(8)	0.30978(6)	0.12900(9)	0.0471(2)
Pr1	4e	0.14368(7)	0.14295(6)	0.39128(9)	0.0261(2)
S1	4e	0.2524(4)	0.5563(3)	0.4225(4)	0.0294(7)
S2	4e	0.1499(4)	0.6951(3)	0.1456(5)	0.0299(7)
S3	4e	0.3403(3)	0.4775(3)	0.0716(4)	0.0307(7)
S4	4e	0.0206(4)	0.4397(3)	0.1828(4)	0.0280(7)
S5	4e	0.3745(4)	0.2954(3)	0.3881(5)	0.0320(8)
S6	4e	0.3726(4)	0.0555(3)	0.2105(4)	0.0322(8)
S7	4e	0.0886(4)	0.1635(3)	0.0685(4)	0.0293(7)
P1	4e	0.1886(4)	0.5380(3)	0.1994(4)	0.0250(7)
P2	4e	0.2763(3)	0.0983(3)	0.0216(4)	0.0251(7)

Tabelle 135

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TlPrP_2S_7

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0570(4)	0.0371(4)	0.0472(5)	0.0062(3)	0.0026(3)	0.0058(3)
Pr1	0.0342(4)	0.0196(4)	0.0244(4)	-0.0013(3)	0.0000(3)	-0.0011(3)
S1	0.046(2)	0.018(2)	0.024(2)	-0.000(1)	-0.002(1)	-0.000(1)
S2	0.036(2)	0.018(2)	0.036(2)	-0.002(1)	-0.001(1)	0.004(1)
S3	0.035(2)	0.028(2)	0.030(2)	-0.000(1)	0.001(1)	-0.002(1)
S4	0.040(2)	0.018(2)	0.026(2)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
S5	0.039(2)	0.023(2)	0.034(2)	-0.000(1)	0.007(1)	-0.001(1)
S6	0.043(2)	0.029(2)	0.024(2)	0.007(1)	-0.004(1)	-0.004(1)
S7	0.038(2)	0.026(2)	0.024(2)	0.004(1)	0.000(1)	0.001(1)
P1	0.035(2)	0.017(2)	0.024(2)	0.001(1)	0.000(1)	-0.001(1)
P2	0.033(2)	0.019(2)	0.024(2)	0.002(1)	-0.001(1)	-0.001(1)

Tabelle 136**Kristallographische Daten und Angaben zu TiScP_2S_7**

Summenformel		TiScP_2S_7
molare Masse in g mol^{-1}		535.74
Kristallfarbe		gelb
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe (Nr.)		$C 2$ (Nr. 5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z	2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	8.673(1)
	b	9.784(1)
	c	6.308(2)
	β	99.17(2)
Volumen in \AA^3	V	528.4(3)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	3.367
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.16 – 26.81
		$-10 \leq h \leq 0$
		$-11 \leq k \leq 12$
		$-7 \leq l \leq 7$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		17.487
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0679, 0.1615
Absorptionskorrektur		numerisch, HKLF-5 Integration, nach Abtrennung der Reflexe eines Individuums erfolgte eine Optimierung der Kristallgestalt mit X-SHAPE [92] und anschließend die Korrektur aller Reflexe mit X-RED [807]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		8031 / 2139
nicht-überlappende Reflexe; Alle / unabhängige		4732 / 1307
überlappende Reflexe; Alle / unabhängige		3299 / 832
Gütwerte der Messung		
$R_{\text{int}}(\text{alle})$ $R_{\text{int}}(\text{nicht-überlappende Reflexe})$, $R_\sigma(\text{alle})$		0.1185, 0.0450, 0.0853
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	97.8 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], JANA2006 [97], Verfeinerung mit Levenberg-Marquardt-Least-Squares-Methode
Anzahl Parameter / Einschränkungen		60 / 0
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 0.84 / - 0.66
Gütefaktoren R_1 , $wR_2 (> 3\sigma(I))$		0.0369, 0.0837
Gütefaktoren R_1 , wR_2 (alle Reflexe)		0.0428, 0.0874
Goof		1.27
Zwillingsmatrix		$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0.232 & 0 & 1 \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %		66.5(2) : 33.5(2)

Tabelle 137

Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von TiScP_2S_7

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Tl1	2b	0	0.8531(2)	$\frac{1}{2}$	0.1130(3)
Sc1	2a	0	0.4452(2)	0	0.0234(3)
S1	4c	0.3358(1)	0.9728(2)	0.2968(2)	0.0262(3)
S2	4c	0.2036(2)	0.6214(2)	0.1736(2)	0.0306(3)
S3	2a	0	0.9644(2)	0	0.0289(5)
S4	4c	0.1388(2)	0.2578(2)	0.2504(2)	0.0322(4)
P1	4c	0.1977(1)	0.0942(1)	0.0896(2)	0.0202(3)

Tabelle 138

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von TiScP_2S_7 . Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 2a, und 2b, $U_{12} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0.0766(3)	0.2103(7)	0.0538(3)	0	0.0160(2)	0
Sc1	0.0169(5)	0.0220(7)	0.0318(6)	0	0.0055(4)	0
S1	0.0198(4)	0.0319(6)	0.0270(6)	0.0072(4)	0.0039(4)	0.0043(5)
S2	0.0313(5)	0.0313(7)	0.0313(5)	-0.0091(4)	0.0111(4)	-0.0093(5)
S3	0.0197(6)	0.0220(8)	0.0429(9)	0	-0.0011(6)	0
S4	0.0354(6)	0.0289(6)	0.0302(6)	0.0104(5)	-0.0012(5)	-0.0062(5)
P1	0.0137(4)	0.0212(5)	0.0253(5)	0.0014(4)	0.0017(3)	-0.0004(5)

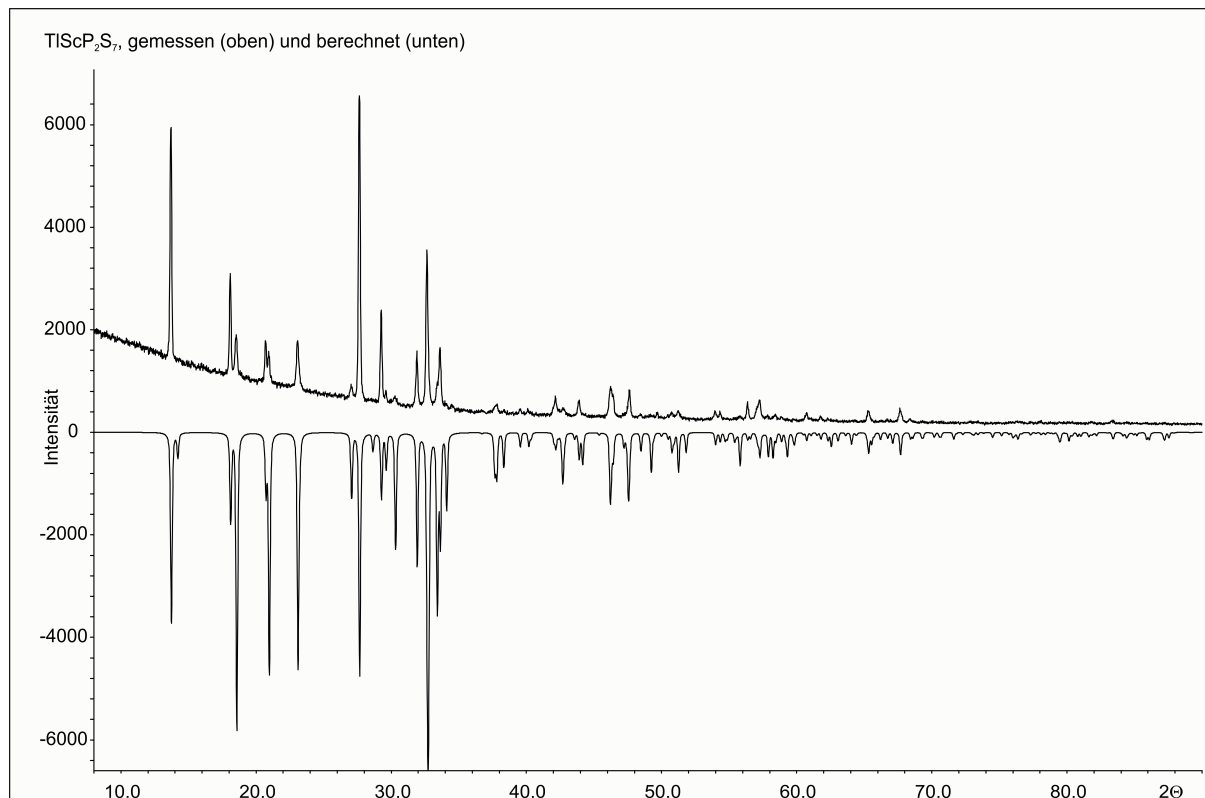
Tabelle 139

Anharmonische Tensoren der thermischen Auslenkungsparameter C_{ijk} (alle Werte $\times 10^3$) und D_{ijkl} (alle Werte $\times 10^4$) von TiScP_2S_7 . Es wurden nur Parameter mit einer Signifikanz $\geq 4\sigma$ verfeinert. Parameter mit kleinerer Signifikanz als 4σ wurden gleich Null gesetzt und nicht zur Verfeinerung benutzt. Diese sind in der Tabelle mit 0(0) aufgeführt. Aufgrund der Lagensymmetrie gelten zusätzlich folgende Einschränkungen:

$$C_{111} = C_{113} = C_{122} = C_{133} = C_{223} = C_{333} = 0$$

$$D_{1112} = D_{1123} = D_{1222} = D_{1233} = D_{2223} = D_{2333} = 0$$

C_{111}	C_{112}	C_{113}	C_{122}	C_{123}
0	0.0073(3)	0	0	0.0116(3)
C_{133}	C_{222}	C_{223}	C_{233}	C_{333}
0	0	0	0	0
D_{1111}	D_{1112}	D_{1113}	D_{1122}	D_{1123}
0	0	0	-0.0062(2)	0
D_{1133}	D_{1222}	D_{1223}	D_{1233}	D_{1333}
0	0	-0.0026(3)	0	0
D_{2222}	D_{2223}	D_{2233}	D_{2333}	D_{3333}
-0.0264(9)	0	-0.0064(4)	0	0

Abbildung 97: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von TlScP_2S_7 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von TlScP_2S_7 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 46 Reflexen wurde die Zelle in *C*2 bestimmt zu $a = 8.673(1) \text{ \AA}$, $b = 9.784(1) \text{ \AA}$, $c = 6.308(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.17(2)^\circ$; Figure of Merit $F(30) = 37.4 (0.014, 58)$.

Tabelle 140Kristallographische Daten und Angaben zu AgCu_2PS_4

Summenformel		AgCu_2PS_4
molare Masse in g mol^{-1}		394.19
Kristallfarbe		gelb
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)		$Pmn2_1$ (Nr. 31)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		2
Gitterparameter in \AA bzw. $^\circ$	a	7.638(1)
	b	6.281(1)
	c	6.171(1)
Volumen in \AA^3	V	296.07(5)
Berechnete Dichte in g cm^3	ρ	4.422
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in \AA	λ	0.71073
(Mo- K_α , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in $^\circ$	θ	3.24 – 26.60
		$-9 \leq h \leq 9$
		$-7 \leq k \leq 9$
		$-7 \leq l \leq 7$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ in mm^{-1}		11.928
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.2559, 0.3600
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		2910 / 662
Gütwerte der Messung	R_{Int}, R_σ	0.0243, 0.0204
Vollständigkeit der Messung in $^\circ$	θ	99.7 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		44 / 1
Flack-Parameter [808]	x	0.02(2)
Extinktionskoeffizient		0.0023(7)
Restelektronendichte in e \AA^{-3}		+ 0.723 / - 0.544
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0195, 0.0407
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0213, 0.0409
Goof		1.057

Tabelle 141

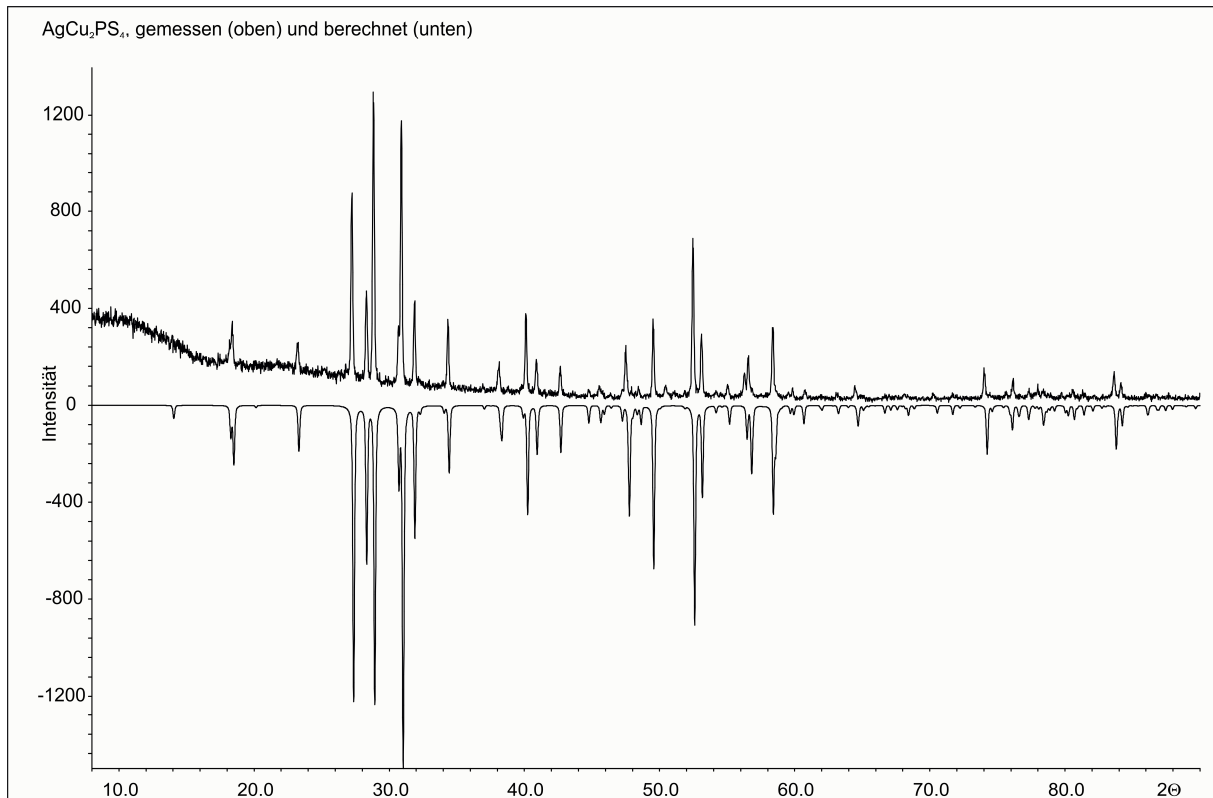
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von AgCu_2PS_4

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Ag1	2a	0	0.64732(9)	0.4953(1)	0.0350(2)
Cu1	4b	0.25249(6)	0.18652(7)	0.4905(2)	0.0239(2)
S1	4b	0.2198(1)	0.1635(2)	0.1186(2)	0.0168(2)
S2	2a	0	0.2825(3)	0.6669(3)	0.0168(3)
S3	2a	0	0.6276(2)	0.0912(3)	0.0158(3)
P1	2a	0	0.3123(2)	-0.0001(4)	0.0119(3)

Tabelle 142

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von AgCu_2PS_4 . Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lagen 2a, $U_{12} = U_{13} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ag1	0.0414(3)	0.0369(3)	0.0266(4)	0	0	0.0015(4)
Cu1	0.0234(2)	0.0260(2)	0.0223(3)	0.0010(2)	0.0009(2)	-0.0008(3)
S1	0.0197(4)	0.0156(4)	0.0151(6)	0.0055(4)	-0.0038(5)	-0.0022(4)
S2	0.0160(6)	0.0257(8)	0.0088(8)	0	0	-0.0037(6)
S3	0.0179(6)	0.0102(6)	0.0193(9)	0	0	-0.0018(6)
P1	0.0140(5)	0.0125(6)	0.0091(7)	0	0	-0.0006(8)

Abbildung 98: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von AgCu_2PS_4 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von AgCu_2PS_4 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 59 Reflexen wurde die Zelle in $Pmn2_1$ bestimmt zu $a = 7.638(1) \text{ \AA}$, $b = 6.281(1) \text{ \AA}$, $c = 6.171(1) \text{ \AA}$; Figure of Merit $F(30) = 77.4 (0.009, 43)$.

Tabelle 143Kristallographische Daten und Angaben zu HfSe₂

Summenformel		HfSe ₂
molare Masse in g mol ⁻¹		336.41
Kristallfarbe		schwarz
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe (Nr.)		$P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Formeleinheiten pro Elementarzelle Z		1
Gitterparameter in Å bzw. °	a	3.744(1)
	c	6.155(1)
Volumen in Å ³	V	74.73(1)
Berechnete Dichte in g cm ³	ρ	7.475
Messtemperatur in K	T	293(2)
Messgerät		STOE IPDS I
Strahlung in Å	λ	0.71073
(Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator)		
Messbereich in °	θ	3.34 – 26.55
		$-5 \leq h \leq 4$
		$-5 \leq k \leq 5$
		$-8 \leq l \leq 8$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ in mm ⁻¹		58.906
min. / max. Transmission T_{\min} / T_{\max}		0.0916, 0.6513
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [807] und X-SHAPE [92]
Anzahl Reflexe / unabhängige Reflexe		749 / 99
Gütwerte der Messung	$R_{\text{Int}}, R_{\sigma}$	0.0592, 0.0311
Vollständigkeit der Messung in θ		100 %
Strukturlösung, Verfeinerung		SIR-92 [95], SHELXL-97 [94]
Anzahl Parameter / Einschränkungen		7 / 0
Restelektronendichte in e Å ⁻³		+ 1.038 / - 1.184
Gütefaktoren $R_1, wR_2 (> 2\sigma(I))$		0.0218, 0.0443
Gütefaktoren R_1, wR_2 (alle Reflexe)		0.0231, 0.0447
$Goof$		1.256
Zwillingsmatrix		$\begin{vmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$
Zwillingsanteile in %		84.7(3) : 15.3(3)

Tabelle 144

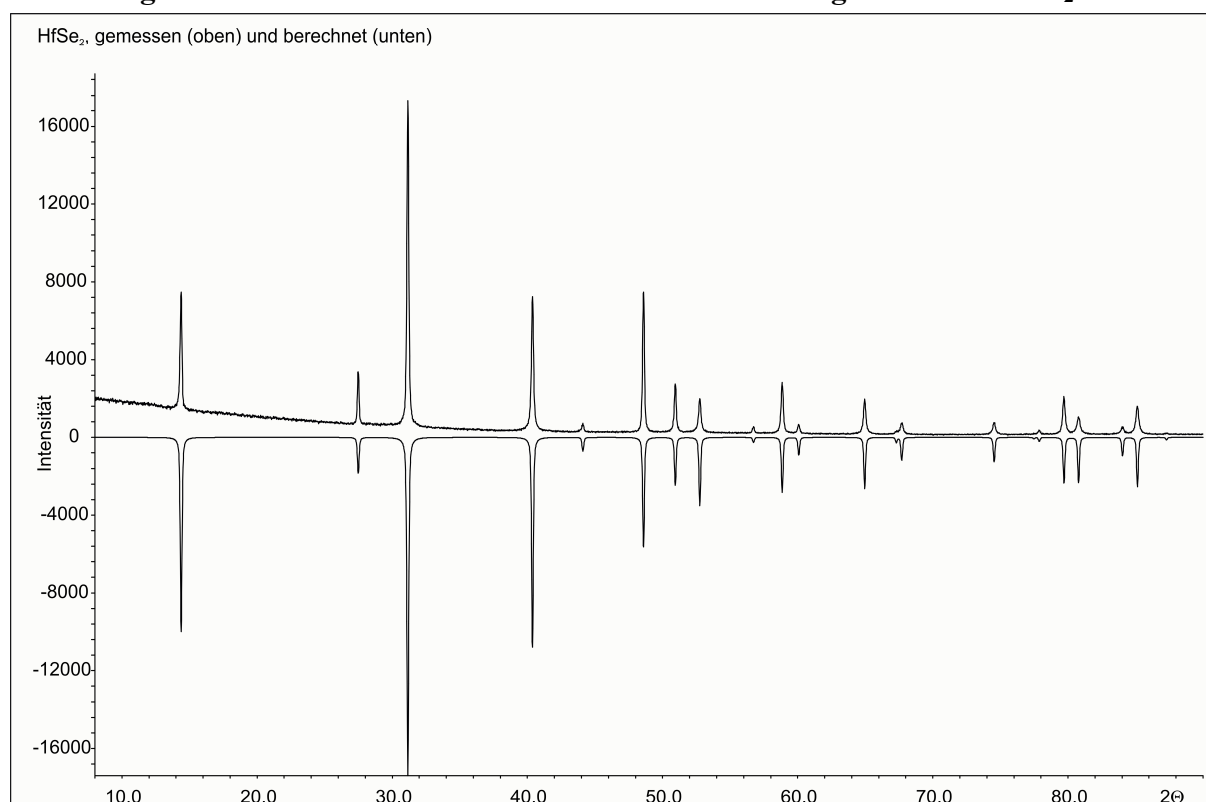
Ortskoordinaten und äquivalente Koeffizienten U_{eq} der anisotropen Auslenkungsparameter von HfSe_2

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	U_{eq} in \AA^2
Hf1	1a	0	0	0	0.0168(3)
Se1	2d	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.2544(2)	0.0140(3)

Tabelle 145

Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} von HfSe_2 . Aufgrund der Lagensymmetrie gilt für die Lage 1a und 2d, $U_{11} = U_{22}$; $U_{12} = \frac{1}{2} U_{11}$; $U_{13} = U_{23} = 0$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Hf1	0.0138(3)	0.0138(3)	0.0228(4)	0.0069(1)	0	0
Se1	0.0131(4)	0.0131(4)	0.0158(6)	0.0066(2)	0	0

Abbildung 99: Gemessenes und berechnetes Pulverdiffraktogramm von HfSe_2 

Vergleich des gemessenen und berechneten Pulverdiffraktogramms von HfSe_2 . Das gemessene Diffraktogramm ist in der Abbildung mit positiver Intensität, das berechnete Diffraktogramm mit negativer Intensität dargestellt. Anhand von 19 Reflexen wurde die Zelle in $P\bar{3}m1$ bestimmt zu $a = 3.744(1) \text{ \AA}$ und $c = 6.155(1) \text{ \AA}$; Figure of Merit $F(19) = 220.3 (0.004, 24)$.