

***Synthese und strukturelle Charakterisierung neuartiger  
ternärer Thio- und Selenometallate des Rubidiums und  
Cäsiums***



**Dissertation**

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

vorgelegt von

**M. Sc. Verena Winkler**

aus Irnkofen

im Jahr

2015





*Meinen Eltern und Sebastian gewidmet*



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

Einreichung des Promotionsgesuches:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Richard Weihrich

Weitere Prüfer: Herr Prof. Dr. Frank-Michael Matysik

## **Vorwort**

Die experimentellen Arbeiten wurden von September 2012 bis Januar 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Das Zustandekommen dieser Arbeit war nur durch die tatkräftige Unterstützung einer Vielzahl unterschiedlichster Personen zu bewerkstelligen. All jenen, welche mir bei meinem Projekt Promotion geholfen haben gebührt mein herzlichster Dank.

Allen voran gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Vergabe des spannenden und interessanten Forschungsthemas. Vielen Dank für die fachliche Unterstützung, die vielen anregenden Diskussionen und die große freiheitliche Gestaltung des Forschungsvorhabens.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Marc Schlosser bedanken, sowohl für die Einführung in die Röntgeneinkristallstrukturanalyse während der Masterarbeit, als auch für weitere hilfreiche Ratschläge.

Ein großer Dank gilt Herrn Dr. Václav Petricek. Durch die intensive Zusammenarbeit mit ihm und durch seine tatkräftige Unterstützung konnte die Röntgenstrukturlösung eines aperiodischen Einkristalls bewerkstelligt werden.

Herrn Dr. habil. Richard Weihrich und Herrn Dr. Florian Pielhofer danke ich für zahlreiche theoretische Berechnungen.

Dank gebührt auch Frau Dr. Martina Andratschke, Herrn Wenjie Yan, Herrn Stefan Rommel und Herrn Dr. Philipp Peter für die Durchführung einiger pulverröntgenographischer Messungen.

Herrn Dr. Michael Bodensteiner und Frau Dr. Stefanie Gärtner danke ich für viele anregende fachliche Gespräche bzgl. der Röntgeneinkristallstrukturanalyse.

Frau Ulrike Schießl möchte ich für die Messungen der thermischen Analysen danken.

Für die gute Zusammenarbeit und die präparative Unterstützung möchte ich mich bei Herrn Clemens von Ruedorffer und Herrn Maximilian Obermeier bedanken, deren Bachelorarbeiten unter meiner Anleitung entstanden.

Bei Freya von Krziwanek, Ulrike Schießl, Katharina Trögl, Bianca Frömel, Sabine Stempfhuber, Daniela Garcia, Florian Truksa, Franz Rau, Latisha Mainka, Carola Prockl, Heidi Paulus möchte ich mich für Ihre Hilfsbereitschaft und das stets freundliche Arbeitsklima bedanken.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls Prof. Dr. A. Pfitzner danke ich für das heitere Arbeitsklima und Ihre stete fachliche und menschliche Unterstützung:

Dominik Gigl, Max Vilsmeier, Dr. Dominik Frank, Dr. Sebastian Maderlehner, Dr. Stephan Dankesreiter, Dr. Philipp Peter, Andrea Furtner, Alexander Spengler, Thomas Rothenaigner, Daniel

Fiedler, Christoph Vitzthumecker, Severin Bauer, Dr. Sebastian Huber, Claudia de Giorgi, Daniel Friedrich, Constantin Pompe, Sebastian Haumann.

Abschließend gilt mein größter Dank meinen Eltern, sowie meinem geliebten Sebastian für die grenzenlose Unterstützung weit über das Studium hinaus.

### **Eidesstattliche Erklärung:**

Ich, Verena Winkler, geboren am 03.12.1986 in Straubing, erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfsmittel 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 besten Wissen und Gewissen die reine Wahrheit gesagt habe und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Dezember 2015

Verena Winkler

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einleitung.....</b>  | <b>1</b>  |
| <hr/>  |           |
| <b>2. Experimenteller Teil.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>2.1 Präparatives .....</b>  | <b>4</b>  |
| Chemikalien.....   | 4         |
| Verwendete Chemikalien .....   | 4         |
| Darstellung und Charakterisierung von $MN_3$ .....   | 5         |
| <b>2.2 Azidroute .....</b>   | <b>8</b>  |
| Allgemeine Aspekte.....  | 8         |
| Praktische Vorgehensweise.....   | 9         |
| <b>2.3 Charakterisierungsmethoden .....</b>  | <b>10</b> |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....   | 10        |
| Röntgenpulverdiffraktometrie .....   | 11        |
| Ramanspektroskopie.....  | 12        |
| Infrarotspektroskopie.....   | 13        |
| Differenzthermoanalyse .....   | 15        |
| Thermogravimetrie .....  | 15        |
| <hr/>  |           |
| <b>3A. Das ternäre Phasensystem <math>M-Al-Q</math> .....</b>                                    | <b>16</b> |
| <b>3.1 Allgemeine Übersicht .....</b>  | <b>16</b> |
| <b>3.2 Die binären Randphasen <math>M_2Q</math> und <math>Al_2Q_3</math>.....</b>                | <b>17</b> |
| Chalkogenverbindungen der Alkalimetalle mit der Zusammensetzung $M_2Q$ .....                     | 17        |
| Aluminiumsesquisulfid und seine schweren Homologen .....   | 17        |
| <b>3.3 Struktureller Aufbau und Einordnung in Strukturtypenklassen .....</b>                     | <b>19</b> |
| Die $MA/Q_2$ Phasen – ausgedehnte 3-dim. Netzwerke, 2-dim. Schichten und 1-dim. Polyanionen..... | 20        |
| Die $M_6Al_2Q_6$ Phasen – molekulare Doppeltetraeder .....                                       | 28        |
| Die Verbindung $CsAlTe_3$ .....  | 34        |

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3B. Das ternäre Phasensystem <i>M-In-Q</i></b>                                    | <b>36</b> |
| <b>3.1 Allgemeine Übersicht</b>  | <b>36</b> |
| <b>3.2 Ternäre Indate des quasi-binären Schnitts von <math>M_2Q - In_2Q_3</math></b> | <b>37</b> |
| Die $M_5InQ_4$ Phasen  | 39        |
| Das <i>ortho</i> Selenidoindat $[InSe_4]^{5-}$ in $K_{12}In_2Se_9$                   | 40        |
| Die $M_6In_2Q_6$ Phasen  | 42        |
| Die Verbindung $Na_7In_3Se_8$  | 44        |
| Die Verbindung $Rb_8In_4S_{10}$  | 45        |
| Die $MInQ_2$ Phasen  | 46        |
| Die Verbindung $K_2In_{12}Se_{19}$   | 50        |

---

## Experimentelle Ergebnisse

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4. Ternäre Cäsium und Rubidium Chalkogenoaluminate</b> | <b>51</b> |
| <b>4.1 Die Verbindung <math>Cs_6Al_2S_6</math></b>        | <b>53</b> |
| Überblick   | 53        |
| Präparation   | 53        |
| Charakterisierung   | 55        |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse                         | 55        |
| Röntgenpulverdiffraktometrie                              | 58        |
| Strukturbeschreibung                                      | 58        |
| Aluminiumkoordination                                     | 58        |
| Cäsiumkoordination  | 60        |
| <b>4.2 Die Verbindung <math>Cs_{10}Al_6S_{14}</math></b>  | <b>61</b> |
| Überblick   | 61        |
| Präparation   | 62        |
| Charakterisierung   | 63        |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse                         | 63        |
| Röntgenpulverdiffraktometrie                              | 67        |
| Strukturbeschreibung                                      | 68        |
| Das ca. 14 Å langes isolierte Polyanion                   | 68        |
| Cäsiumkoordination  | 70        |



|   |            |
|---|------------|
| <b>4.3 Die Kristallchemie von <math>\text{CsAlS}_2</math> und die Verbindung <math>\text{CsAlSe}_2</math></b> | <b>72</b>  |
| <b>4.3.1 Überblick</b>  | <b>72</b>  |
| <b>4.3.2 Die Verbindung <math>\text{CsAlS}_2</math></b>   | <b>73</b>  |
| Präparation   | 73         |
| Charakterisierung   | 74         |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse   | 74         |
| Röntgenpulverdiffraktometrie  | 77         |
| Ramanspektroskopie  | 78         |
| DTA-Messung   | 79         |
| <b>4.3.3 Die Verbindung <math>\text{CsAlSe}_2</math></b>  | <b>80</b>  |
| Präparation   | 80         |
| Charakterisierung   | 81         |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse   | 81         |
| Röntgenpulverdiffraktometrie  | 84         |
| <b>4.3.4 Gemeinsame Strukturbeschreibung von <math>\text{CsAlS}_2</math> und <math>\text{CsAlSe}_2</math></b> | <b>85</b>  |
| Aluminiumkoordination   | 85         |
| Cäsiumkoordination  | 88         |
| <b>4.4 Die Verbindung <math>\text{CsAl}_3\text{S}_5</math></b>  | <b>91</b>  |
| Überblick   | 91         |
| Präparation   | 92         |
| Charakterisierung   | 93         |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse   | 93         |
| Röntgenpulverdiffraktometrie  | 96         |
| Strukturbeschreibung  | 97         |
| Aluminiumkoordination   | 97         |
| Cäsiumkoordination  | 99         |
| <b>4.5 Der neue Strukturtyp <math>\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5</math></b>                                 | <b>101</b> |
| Überblick   | 101        |
| Präparation   | 102        |
| Charakterisierung   | 103        |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse   | 103        |
| Röntgenpulverdiffraktometrie  | 106        |

|  |            |
|--|------------|
| Strukturbeschreibung.....  | 107        |
| Aluminiumkoordination .....  | 107        |
| Rubidiumkoordination .....   | 112        |
| <b>4.6 Der systematische Abbau von Polyanionen <math>[AlS_2]^-</math> zu molekularen Doppel-</b> |            |
| <b>tetraedern <math>[Al_2S_6]^{6-}</math> durch <math>Cs_2S</math> .....</b>                     | <b>113</b> |
| <b>5. Ternäre Cäsium Chalkogenoindate .....</b>  | <b>116</b> |
| <b>5.1 Die Verbindung <math>Cs_6In_2S_6</math> .....</b>   | <b>117</b> |
| Überblick .....  | 117        |
| Präparation.....   | 118        |
| Charakterisierung.....   | 120        |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....   | 120        |
| Strukturbeschreibung.....  | 124        |
| Indiumkoordination .....   | 124        |
| Cäsiumkoordination.....  | 128        |
| <b>5.2 Die Verbindung <math>Cs_4In_2S_5</math> .....</b>   | <b>130</b> |
| Überblick .....  | 130        |
| Präparation.....   | 131        |
| Charakterisierung.....   | 132        |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....   | 132        |
| Röntgenpulverdiffraktometrie.....  | 135        |
| Ramanspektroskopie.....  | 136        |
| Strukturbeschreibung.....  | 137        |
| Indiumkoordination .....   | 137        |
| Cäsiumkoordination.....  | 140        |
| <b>6. Cäsiumthiosulfat Monohydrat <math>Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O</math>.....</b>                    | <b>143</b> |
| <b>6.1 Historischer Überblick .....</b>  | <b>143</b> |
| <b>6.2 Präparation.....</b>  | <b>144</b> |
| <b>6.3 Charakterisierung.....</b>  | <b>146</b> |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....   | 146        |
| Röntgenpulverdiffraktometrie .....   | 149        |

|  |            |
|--|------------|
| Thermogravimetrie.....   | 150        |
| <b>6.4 Strukturbeschreibung .....</b>  | <b>151</b> |
| <b>6.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an <math>\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> .....</b>                                     | <b>155</b> |
| IR-Spektroskopie .....   | 156        |
| Ramanspektroskopie.....  | 159        |
| <br><b>7. Die Verbindungen <math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math> und <math>\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3</math> .....</b>                 | <b>162</b> |
| <b>7.1. Syntheseansatz zur Darstellung von <math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math> und <math>\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3</math> .....</b> | <b>162</b> |
| <b>7.2. Die Verbindung <math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math> .....</b>   | <b>164</b> |
| Überblick .....  | 164        |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....   | 166        |
| Strukturbeschreibung.....  | 169        |
| <b>7.3. Die Verbindung <math>\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3</math>.....</b>  | <b>172</b> |
| Röntgeneinkristallstrukturanalyse.....   | 172        |
| <br><b>8. Zusammenfassung.....</b>   | <b>175</b> |
| <hr/>  |            |
| <b>9. Literaturverzeichnis .....</b>   | <b>178</b> |
| <hr/>  |            |
| <b>Anhang .....</b>  | <b>194</b> |
| <b>A1 Übersicht ternärer Literaturverbindungen des Phasensystems <math>M</math>-<math>T</math>-<math>Q</math>.....</b>   | <b>194</b> |
| <b>A2 Definitionen .....</b>   | <b>196</b> |
| <b>A3 Röntgenpulverdiffraktometrie der binären Vorstufen <math>\text{MN}_3</math> .....</b>  | <b>197</b> |
| <b>A4 Anhang zu den ternären Rubidium und Cäsium Chalkogenoaluminaten.....</b>   | <b>200</b> |
| <b>A5 Anhang zu den ternären Cäsium Thioindaten.....</b>   | <b>218</b> |
| <b>A6 Anhang zu <math>\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> .....</b>  | <b>225</b> |
| <b>A7 Anhang zu <math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math> .....</b>  | <b>231</b> |

## Liste wissenschaftlicher Publikationen

Zum Teil wurden Ergebnisse dieser Dissertation bereits im Vorfeld publiziert bzw. auf Tagungen in Form von Posterbeiträgen oder Vorträgen präsentiert.

- **Publikationen:**

*"Synthesis and Crystal Structures of  $Rb_4Al_2S_5$  and  $Cs_4In_2S_5$ "*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 549.

*"The crystal structure of  $Cs_6In_2S_6$ "*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2355.

*"The crystal structure of  $Rb_4Al_2S_5$ , a new structure type"*

V. Winkler, A. Pfitzner, M. Schlosser

*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1571.

- **Vorträge:**

*"Die märchenhafte Geschichte des Cäsium Thiosulfats  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$ "*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

Weihnachtskolloquium **2013**, Universität Regensburg.

*"Kuriositäten"*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

Hemdsärmelkolloquium **2013**, Freiburg.

*" $CsAl_3S_5$  – a new ternary alkali metal thioaluminate"*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

Travelling Seminar **2012**, Berlin, Hamburg, Reims, Grenoble, München.

- **Konferenzposter:**

*"The crystal chemistry of CsAlS<sub>2</sub>"*

V. Winkler, M. Schlosser, R. Weihrich, V. Petříček, A. Pfitzner

Jahrestagung Deutscher Kristallographie **2014**, Berlin.

*"The crystal structure of Cs<sub>6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>6</sub>"*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

Fachgruppentagung Festkörperchemie und Materialforschung **2014**, Dresden.

*"Rb<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub> and Cs<sub>4</sub>In<sub>2</sub>S<sub>5</sub> – two ternary heavy alkali metal thiotrirelates generated by the azide route"*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

European Conference on Solid State Chemistry **2013**, Bordeaux/Frankreich.

*"The crystal structure of Cs<sub>10</sub>Al<sub>6</sub>S<sub>14</sub>"*

V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner

Jahrestagung Deutscher Kristallographie **2013**, Freiberg/Sachsen.

*"The crystal structure of Rb<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, a new structure type"*

V. Winkler, A. Pfitzner, M. Schlosser

Fachgruppentagung Festkörperchemie und Materialforschung **2012**, Darmstadt.

*"The crystal structures of CsAl<sub>3</sub>S<sub>5</sub> and Cs<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>6</sub>"*

M. Modl, V. Winkler, M. Schlosser

European Conference on Solid State Chemistry **2011**, Lund/Schweden.

## 1. Einleitung

Im Allgemeinen liegt der Fokus des interdisziplinären Forschungsgebiets der Festkörperchemie in der Entwicklung/Weiterentwicklung neuer Syntheserouten bzw. der Charakterisierung neuartiger Festkörperverbindungen zur Optimierung physikalischer Eigenschaften.

Klassische Festkörperreaktionen unterliegen häufig einer äußerst langsamen Diffusion im Reaktionsraum, sodass extreme Reaktionsbedingungen (sehr hohe Temperaturen bzw. Drücke) geschaffen werden müssen, um die Reaktanden in einer chemischen Reaktion umzusetzen.<sup>[1]</sup> Die homogenisierten Ausgangssubstanzen werden dabei überwiegend in evakuierten Quarzampullen für mehrere Tage bzw. Wochen bei entsprechender Temperatur im Röhrenofen getempert. Um die zum Teil extremen vorherrschenden Temperaturen und Drücke klassischer Festphasenreaktionen positiv zu manipulieren, werden neuartige Darstellungsansätze zur Vermeidung hoher Reaktionstemperaturen bzw. -drücke erforscht. Bereits etablierte Verfahren sind beispielsweise die Solvothermal-<sup>[2,3]</sup> oder Flux-Synthesen<sup>[4,5]</sup>. Sie verringern lange Reaktionszeiten und extreme Temperaturen während des Tempervorgangs, bei gleichzeitiger Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit. Die *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> ist ein spezifisches Beispiel der Flux-Synthese, bei der die simultane Verwendung eines Alkalimetallpolychalkogenids als Reaktionsmedium und Reaktand in einfacher und eleganter Weise die Darstellung von ternären Alkalimetall Chalkogenometallaten ermöglicht.

Ternäre Alkalimetall Chalkogenometallate mit Gruppe 13 Elementen zeigen eine große strukturelle Vielfalt. Neben dreidimensionalen Netzwerkstrukturen und zweidimensionalen Schichtverbindungen, sind auch eindimensionale Polyanionen und molekulare Einheiten als charakteristische Struktur motive bekannt.

Zahlreiche Vertreter ternärer Thio- und Selenoborate mit Bor in trigonal-planarer oder tetraedrischer Koordination wurden in der Vergangenheit erforscht.<sup>[10,11]</sup> Auch viele gemischt-valente Verbindungen mit  $\text{In}^+$ ,  $\text{In}_2^{4+}$  und  $\text{In}^{3+}$  in unterschiedlichen Koordinationssphären oder oktaedrischer Koordination ( $\text{In}^{3+}$ ) sind literaturbekannt.<sup>[7,12]</sup>  $\text{In}^{3+}$  und die leichteren Homologen der Gruppe 13 weisen zudem tetraedrische Koordinationssphären mit isolierten  $[\text{TQ}_4]^{5-}$ -Einheiten, vgl.  $\text{Na}_5\text{InS}_4$ ,<sup>[13]</sup>  $\text{Na}_5\text{InTe}_4$ <sup>[14]</sup> und  $\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_9$ <sup>[15]</sup>, oder kondensierten Tetraedereinheiten auf. Bor, Aluminium und Gallium zeigen dabei eine starke Tendenz kondensierte tetraedrische  $[\text{TQ}_4]^{5-}$ -Baueinheiten auszubilden und auf unterschiedliche Art und Weise zu (poly)anionischen Struktur motiven zu verknüpfen, wie beispielsweise in  $\text{B}_4\text{S}_{10}^{8-}$ .<sup>[16,17]</sup> Zudem sind polymere Anionen<sup>[18-21]</sup> und Schichtstrukturen<sup>[22-24]</sup> mit tetraedrisch koordiniertem  $\text{B}^{3+}$  und  $\text{In}^{3+}$  bekannt. Auch die Verbindungsklasse der ternären Alkalimetall Chalkogenogallate weist kondensierte  $[\text{GaQ}_4]^{5-}$ -Tetraedereinheiten auf. In  $\text{Cs}_8\text{Ga}_6\text{Se}_{10}$  sind beispielsweise vier Tetraeder  $[\text{GaSe}_4]^{5-}$  über gemeinsame

Kanten zu tetrameren Oligoanionen  $[\text{Ga}_6\text{Se}_{10}]^{8-}$  verknüpft.<sup>[25]</sup> Außerdem sind infinite Polyanionen,<sup>[9,25,26]</sup> zweidimensionale Schichtstrukturen,<sup>[27]</sup> ein hexameres Oligoanion<sup>[25]</sup> und molekulare Doppeltetraeder  $[\text{Ga}_2\text{Q}_6]^{6-}$ <sup>[25]</sup> als zentrale Struktur motive bekannt.

Im Unterschied zur großen strukturellen Vielfalt ternärer Chalkogenometallate der Elemente Bor, Gallium und Indium beschränkt sich die Anzahl der bisher bekannten ternären Alkalimetall Chalkogenoaluminat auf Vertreter mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$ ,  $\text{MAIQ}_2$  und  $\text{MAIQ}_3$ .<sup>[28-39]</sup>  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  Festkörper zeichnen sich durch molekulare Doppeltetraeder  $[\text{Al}_2\text{Q}_6]^{6-}$  aus.<sup>[32-38]</sup> In den Kristallstrukturen der  $\text{MAIQ}_2$  Verbindungen werden zweidimensionale Schichtstrukturen oder eindimensionale Polyanionen  $[\text{AlQ}_2]^-$  ausgebildet.<sup>[28-31]</sup> Beide Verbindungsklassen sind auf dem quasi-binären Schnitt  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - M_2\text{Q}$  im ternären Phasensystem von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* lokalisiert.  $\text{CsAlTe}_3$  repräsentiert bislang den einzigen bekannten Vertreter im Phasendreieck *M-Al-Q* mit gemischter Valenz am Chalkogen.<sup>[39]</sup>  $\text{CsAlTe}_3$  befindet sich auf dem quasi-binären Schnitt  $\text{Al}_2\text{Te}_3 - M_2\text{Te}$ . Die Kristallstruktur zeichnet sich durch *spiro*-cyclische Anionen aus.<sup>[39]</sup>

Ziel der vorliegenden Dissertation war es, ausgehend von der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> neue ternäre Festkörper  $M_x\text{T}_y\text{Q}_z$  der schweren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium zu synthetisieren und anhand der Röntgenpulver- und Röntgeneinkristalldiffraktometrie, aber auch anhand schwingungsspektroskopischer Untersuchungen zu charakterisieren.

Im Fokus der Forschungsarbeit stand die systematische Untersuchung des ternären Phasensystems *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*. Ausgehend von der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> und der Fokussierung auf den quasi-binären Schnitt  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - M_2\text{Q}$  im Phasendreieck *M-Al-Q* sollten im Rahmen dieser Arbeit extrem hydrolyseempfindliche ternäre Rubidium und Cäsium Chalkogenoaluminat mit bereits bekannter Zusammensetzung, wie beispielsweise  $\text{MAIQ}_2$ <sup>[28-31]</sup> und  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$ <sup>[32-38]</sup> synthetisiert und charakterisiert werden. Auch Festkörper mit bisher unbekannter Zusammensetzung, die zu einer Erweiterung der Verbindungsklassen auf dem quasi-binären Schnitt  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - M_2\text{Q}$  beitragen, sollten im Verlauf der Forschungsarbeit strukturell untersucht werden.

Ferner sollte im ternären Phasensystem *Alkalimetall-Indium-Chalkogen* durch gezielte Substitution die Gruppe der  $M_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40,41]</sup> und  $M_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[41]</sup> Verbindungen um cäsiumhaltige Analoga ergänzt werden.

Auch Substitutionen an ternären Alkalimetall Chalkogenogallaten mit Cer sollten im Verlauf der Dissertation bewerkstelligt werden, um auf diese Weise interessante Beiträge zur Strukturchemie der Seltenerd-Chalkogenide zu leisten.

Die vorliegende Dissertation ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 2 erläutert zunächst in einer allgemeinen Übersicht die verwendeten Chemikalien und die Vorgehensweise der zur Charakterisierung der neuen Festkörper verwendeten Geräte und Methoden. Des Weiteren fasst Kapitel 2 die praktische Vorgehensweise der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> zusammen und beschreibt die Synthese der binären Vorstufe  $MN_3$  nach einer modifizierten Methode von *Suhrmann und Clusius*.<sup>[42]</sup>

Kapitel 3A beleuchtet das strukturelle Umfeld ternärer Alkalimetall Chalkogenoaluminat anhand bereits bekannter Verbindungen des ternären Phasensystems *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*. Ausgehend von ternären Festkörpern  $M_xIn_yQ_z$  mit tetraedrisch koordiniertem  $In^{3+}$ , zeigt Kapitel 3B das strukturelle Umfeld ternärer Alkalimetall Chalkogenoindate des quasi-binären Schnitts  $In_2Q_3 - M_2Q$  im Phasendreieck *Alkalimetall-Indium-Chalkogen* auf.

Kapitel 4 stellt die Synthese und strukturelle Charakterisierung von sechs bislang unbekannten ternären Rubidium bzw. Cäsium Chalkogenoaluminaten vor, vgl.  $Cs_6Al_2S_6$ ,  $Cs_{10}Al_6S_{14}$ ,  $CsAlS_2$ ,  $CsAlSe_2$ ,  $CsAl_3S_5$  und  $Rb_4Al_2S_5$ . Außerdem wird die Systematik der bevorzugten Ausbildung charakteristischer Strukturelemente anhand des *Triel : Chalkogen* Verhältnisses dieser Verbindungen erklärt.

Kapitel 5 erläutert anhand der Synthese und Charakterisierung der Festkörperverbindungen  $Cs_6In_2S_6$  und  $Cs_4In_2S_5$  den Beitrag zur Strukturchemie der ternären Alkalimetall Chalkogenoindate des quasi-binären Schnitts  $In_2Q_3 - M_2Q$ .

Kapitel 6 befasst sich mit der Aufklärung eines ausgedehnten Wasserstoffbrückenbindungssystems zwischen terminalen Schwefelatomen der  $[S_2O_3]^{2-}$ -Tetraeder und Kristallwassermolekülen in  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$ . Die Untersuchung der Wasserstoffbrücken wurde sowohl durch die Schwingungsspektroskopie als auch durch Röntgenbeugungsexperimente am Einkristall belegt.

Kapitel 7 widmet sich Substitutionsversuchen an ternären Alkalimetall Chalkogenometallaten durch Cer. Durch die Darstellung von  $Ce_6Ga_{3.33}S_{14}$ , gelang die röntgenographische Charakterisierung von  $Ce_4(Si_2O_7)S_3$ .



## 2. Experimentelles

### 2.1 Präparatives

#### 2.2.1 Chemikalien

##### Verwendete Chemikalien

Tabelle 2.1 führt die verwendeten Chemikalien mit Reinheitsangabe und Herstellerauskunft auf, die für die Synthese der in dieser Arbeit diskutierten Festkörper nötig waren. Alle Substanzen sind kommerziell erhältlich und wurden an Luft ohne weitere Aufreinigungsprozesse verwendet.

**Tabelle 2.1.** Verwendete, kommerziell erhältliche Chemikalien.

| Bezeichnung      | Summenformel                    | Äußere Form         | Reinheit  | Hersteller                  |
|------------------|---------------------------------|---------------------|-----------|-----------------------------|
| Aluminium        | Al                              | Gieß                | 99+ %     | Chempur                     |
|                  |                                 | Granalien           | 99.99 %   | Chempur                     |
|                  |                                 | Aluminiumbronze     | < 90 %    | k. A.                       |
| Gallium          | Ga                              | Stücke              | 99.99     | Chempur                     |
| Indium           | In                              | Shots               | 99.999 %  | Chempur                     |
| Schwefel         | S <sub>8</sub>                  | Stücke              | 99.999 %  | Chempur                     |
| Selen            | Se                              | Granalien           | 99.999 %  | Chempur                     |
| Natriumazid      | NaN <sub>3</sub>                | Pulver              | 99.0 %    | Sigma-Aldrich               |
| Cäsiumcarbonat   | Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Pulver              | 99.9 %    | Sigma-Aldrich               |
| Rubidiumcarbonat | Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Pulver              | 99 %      | Sigma-Aldrich               |
| Bariumthiosulfat | BaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Pulver              | 98 %      | Alfa Aesar                  |
| Schwefelsäure    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Flüssigkeit         | 95 – 97 % | Merck                       |
| Mineralöl        | k. A.                           | Viskose Flüssigkeit | k. A.     | Sigma Aldrich               |
| Cer              | Ce                              | Pulver              | 99.5 %    | Merck-Schuchardt<br>München |

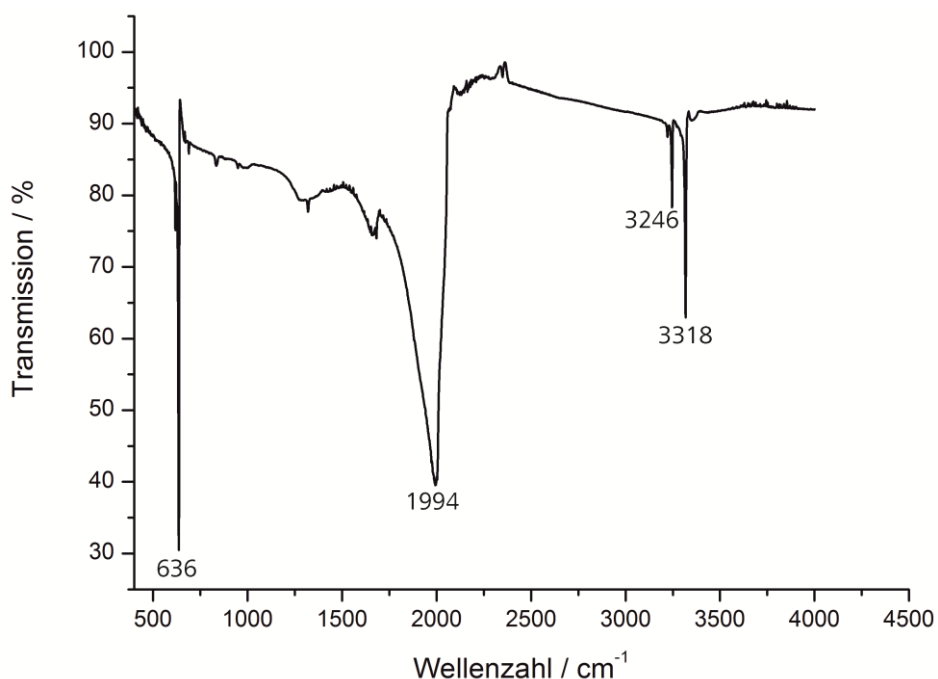
Für die Synthese der ternären Alkalimetall Chalkogenmetallate wurden außerdem Chemikalien verwendet, die vor ihrer weiteren Umsetzung aus den oben genannten Substanzen synthetisiert wurden. Eine detaillierte Beschreibung der Darstellung sowie deren Charakterisierung folgen im anschließenden Kapitel.

### Darstellung und Charakterisierung der schweren Alkalimetallazide $MN_3$ ( $M$ : Rb, Cs)

Zur Synthese ternärer Alkalimetall Chalkogenometallate wurden u. a. die Alkalimetallazide des Rubidiums und Cäsiums verwendet. Diese wurden nach einer modifizierten Methode von *Suhrmann und Clusius* aus Natriumazid  $NaN_3$  und Cäsium- bzw. Rubidiumcarbonat ( $M_2CO_3$ ,  $M$ : Rb, Cs) dargestellt.<sup>[7,42]</sup>

Eine wässrige  $NaN_3$ -Lösung wurde nach und nach mit 6%iger Schwefelsäure versetzt und auf ca. 323 K (Temperatur der Kolbenflüssigkeit) erhitzt. Anschließend wurde die *in situ* freigesetzte Stickstoffwasserstoffsäure  $HN_3$  in eine Vorlage aus wässriger  $M_2CO_3$ -Lösung destilliert. Unter heftiger Gasentwicklung ( $CO_2 \uparrow$ ) wurde das leichtlösliche Azid gebildet. Um die Konzentration der explosiven Stickstoffwasserstoffsäure so gering wie möglich zu halten, wurde der gesamte Versuchsaufbau mit einem kontinuierlichen Stickstoffstrom geflutet („modifizierte“  $MN_3$ -Darstellung nach *Suhrmann und Clusius*).<sup>[7,9]</sup> Nachdem die flüssige Phase abdestilliert war, wurde das Azid aus Ethanol umkristallisiert und im dynamischen Vakuum getrocknet.

Zur Überprüfung der Reinheit und um sicherstellen zu können, dass das jeweilige Azid vollständig getrocknet war, wurden Infrarotspektren und Röntgenpulverdiffraktogramme von  $RbN_3$  und  $CsN_3$  aufgenommen, siehe Abbildung 2.1 - 2.4.



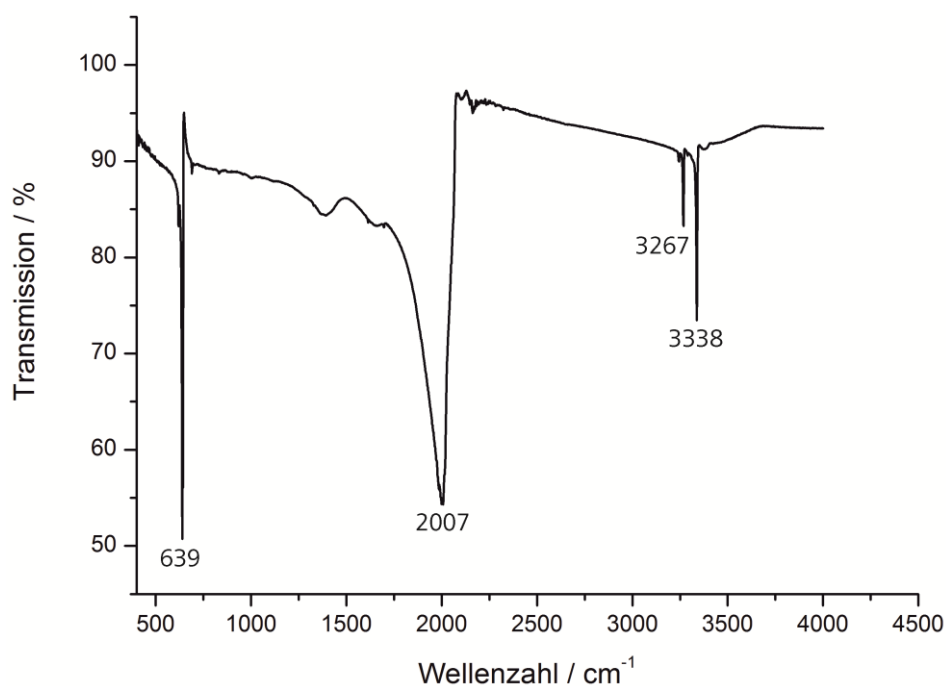
**Abb. 2.1.** Infrarotspektrum von  $CsN_3$ .

Ein Vergleich des experimentell bestimmten Infrarotspektrums von  $CsN_3$  mit Literaturdaten<sup>[43]</sup> bestätigt die phasenreine Darstellung. Des Weiteren findet sich bei  $>3000\text{ cm}^{-1}$  keine OH-Streckschwingung, die auf eine unvollständige Trocknung des Präparats hinweist. Auch das

Infrarotspektrum von  $\text{RbN}_3$  weist ausschließlich asymmetrische Valenzschwingungen bzw. Deformationsschwingungen des  $\text{N}_3^-$ -Ions auf. Tabelle 2.2 vergleicht die experimentell erhaltenen IR-Banden von  $\text{CsN}_3$  und  $\text{RbN}_3$  mit Literaturwerten.<sup>[43]</sup>

**Tabelle 2.2.** Vergleich der experimentell erhaltenen Schwingungsbanden in  $\text{MN}_3$  ( $M$ : Rb, Cs) mit Literaturwerten.

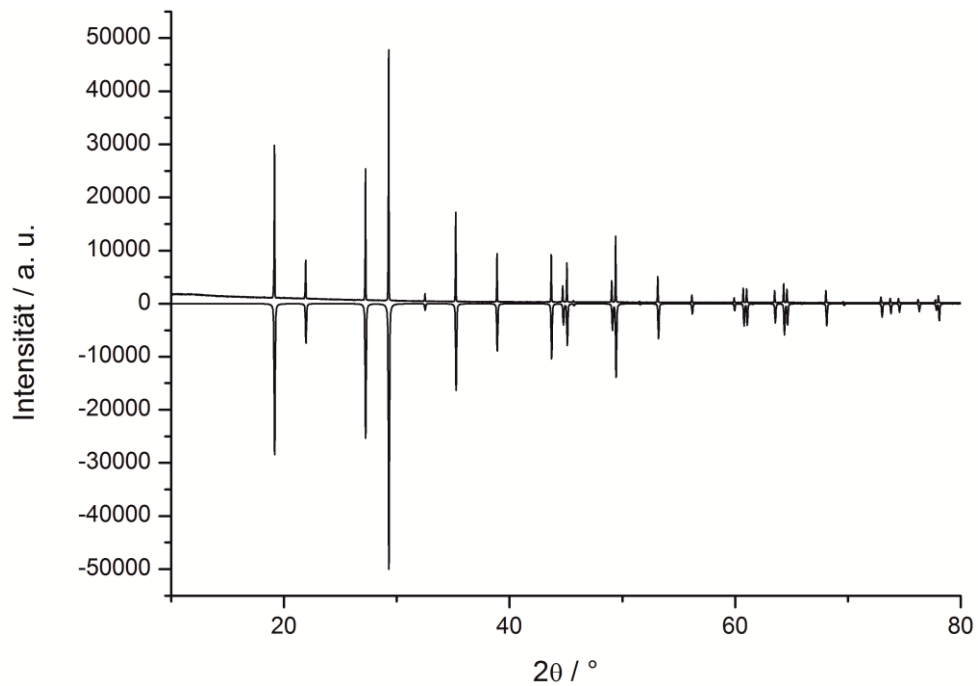
|                        |  | Experimentell | Literatur <sup>[43]</sup> | Zuordnung                       |
|------------------------|--|---------------|---------------------------|---------------------------------|
| <b>CsN<sub>3</sub></b> | $\nu_{\text{Infrarot}} / \text{cm}^{-1}$ | 3318          | 3356                      | $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ |
|                        |  | 3246          | 3284                      | $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ |
|                        |  | 1994          | 1998                      |                                 |
|                        |  | 636           | 617                       | $\delta(\text{N}_3^-)$          |
| <b>RbN<sub>3</sub></b> | $\nu_{\text{Infrarot}} / \text{cm}^{-1}$ | 3338          | 3339                      | $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ |
|                        |  | 3267          | 3267                      | $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$ |
|                        |  | 2007          |                           |                                 |
|                        |  | 639           | 638                       | $\delta(\text{N}_3^-)$          |



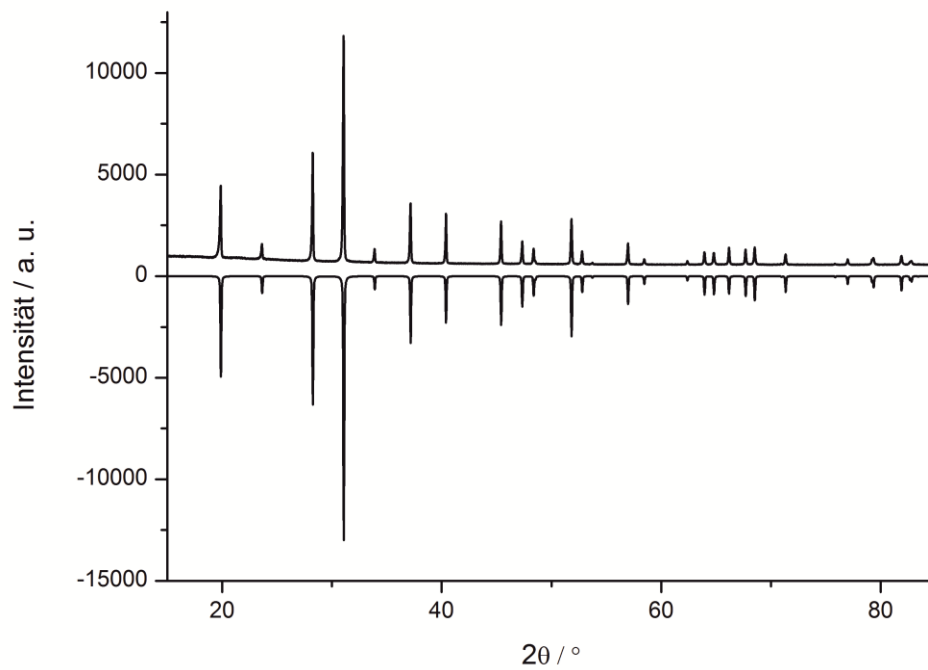
**Abb. 2.2.** Infrarotspektrum von  $\text{RbN}_3$ .

Neben der Infrarotspektroskopie wurden für die qualitative Analyse von  $\text{RbN}_3$  und  $\text{CsN}_3$  Röntgenbeugungsexperimente an mikrokristallinem Pulver durchgeführt. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramme mit dem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiagramm<sup>[44]</sup> bestätigt die phasenreine Darstellung der Edukte, siehe Abbildung 2.3 ( $\text{CsN}_3$ )

und 2.4 ( $\text{RbN}_3$ ). Die Indizierung und Verfeinerung der Gitterparameter von  $\text{MN}_3$  erfolgte mittels *WINXPOW*<sup>[62]</sup>, siehe Anhang A3.



**Abb. 2.3.** Experimentelles (oben) und berechnetes Röntgenpulverdiffratogramm (unten)<sup>[44]</sup> von  $\text{CsN}_3$ .

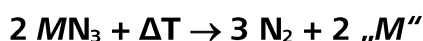


**Abb. 2.4.** Experimentelles (oben) und berechnetes Röntgenpulverdiffratogramm (unten)<sup>[44]</sup> von  $\text{RbN}_3$ .

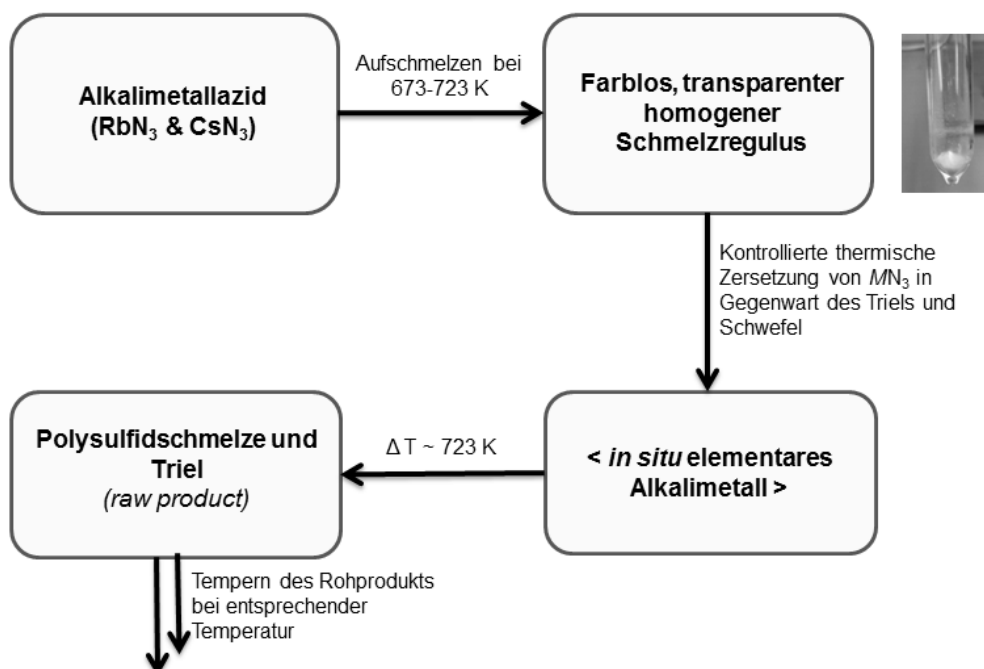
## 2.2 Azid-Route

### 2.2.1 Allgemeine Aspekte

Bereits seit geraumer Zeit wird das Wachsen von Einkristallen in Polychalkogenidschmelzen praktiziert.<sup>[4,5]</sup> Neuartige Reaktionsrouten verwenden beispielsweise das Alkalimetallpolysulfid simultan als Reaktionsmedium und Reaktand. Auch mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> wird das Alkalimetallpolysulfid auf einfache und elegante Weise als Reaktionsmatrix und Reaktand verwendet. Durch die anfängliche thermische Zersetzung des jeweiligen Alkalimetallazids  $MN_3$  wird in Gegenwart von elementarem Trierl und Schwefel rasch das kinetisch bevorzugte Polysulfid gebildet.



Nach einem mehrtägigen Tempervorgang des Rohprodukts werden dann innerhalb der Polysulfidmatrix thermodynamisch stabile Einkristalle ternärer Alkalimetall Chalkogenometallate gezüchtet. Mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup>, Schema 2.1, konnten in der Vergangenheit nicht nur eine Vielzahl an stark luftempfindlichen Thioaluminaten, sondern auch einige bislang unbekannte Thioindate dargestellt werden.



Schema 2.1. Schematische Reaktionsabfolge der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup>.

In jüngster Vergangenheit gelang es auf diese Weise auch ternäre Alkalimetall Selenometallate zu synthetisieren, obwohl die Bildung von Alkalimetallpolyseleniden im Gegensatz zur Darstellung von Alkalimetallpolysulfiden kinetisch gehemmter abläuft.

Eine detailliert Beschreibung der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> bzgl. der Vorgehensweise wird nun im folgenden Kapitel vorgenommen.

### **2.2.2 Praktische Vorgehensweise**

Um eine kontrollierte, thermische Zersetzung der moderat luftstabilen Alkalimetallazide des Rubidiums und Cäsiums zu gewährleisten, wurde im ersten Schritt  $\text{RbN}_3$  bzw.  $\text{CsN}_3$  im dynamischen Vakuum bei Temperaturen zwischen 673 – 723 K aufgeschmolzen. Unter Schutzgas wurde dann zum entstandenen homogenen farblos-transparenten Schmelzregulus ein Element der Gruppe 13 (Aluminium bzw. Indium) und Schwefel bzw. Selen zugegeben. Durch die deutlich verringerte Oberfläche des aufgeschmolzenen Azids konnte die teils heftige thermische Zersetzung von  $\text{MN}_3$  letztendlich bei Temperaturen von 553 K für  $\text{CsN}_3$  bzw. 573 K für  $\text{RbN}_3$  vollständig unter Kontrolle gebracht werden. Das *in situ* gebildete Rubidium bzw. Cäsium reagierte augenscheinlich in Gegenwart von Schwefel bzw. Selen zum kinetisch bevorzugten Alkalimetallpolychalkogenid, Schema 2.1. Neben einer deutlichen Farbveränderung konnte die thermische Zersetzung des Azids und der Reaktionsfortschritt auch anhand des starken Druckanstiegs an einem Manometer beobachtet werden. Um ein Bersten des Reaktionsraums zu verhindern, wurde die Zersetzung von  $\text{RbN}_3$  bzw.  $\text{CsN}_3$  ausschließlich im dynamischen Vakuum vorgenommen. Auf diese Weise wurde der gebildete gasförmige Stickstoff sofort dem Reaktionsgeschehen entzogen. Um eine vollständige Zersetzung des Alkalimetallazids zu gewährleisten, wurde jeder Reaktionsansatz bis auf eine Temperatur von 673 K für Cäsiumansätze bzw. 723 K für Rubidiumansätze erhitzt, bevor die evakuierte Quarzampulle am  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Brenner abgeschmolzen und schließlich bei entsprechender Temperatur im Röhrenofen getempert wurde.<sup>[45]</sup>

Nach einem mehrtägigen Tempervorgang wuchsen häufig Einkristalle ternärer Alkalimetall Chalkogenometallte. Konnte nach einigen Tagen jedoch ausschließlich ein inhomogenes Rohprodukt ohne Kristallwachstum aus dem Ofen isoliert werden, wurde das Reaktionsgemisch unter Schutzgas mit Hilfe eines Achatmörser homogenisiert und für weitere Tage bzw. Wochen im Röhrenofen getempert. Auf diese Weise wurden in den meisten Fällen phasenreine, mikrokristalline Proben erhalten.

## 2.3 Charakterisierungsmethoden

### 2.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wurden entweder mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS I) der Firma STOE & Cie bei Raumtemperatur ( $T \sim 295$  K), oder mit Hilfe eines CCD-Vierkreisdiffraktometers (Gemini R Ultra und Supernova) der Firma Agilent Technologies bei 123(1) K im Stickstoffstrom durchgeführt. In beiden Fällen diente  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung als Messwellenlänge ( $\lambda = 0.71073$  Å).

Die Präparation der für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erfolgte ausschließlich unter Schutzgasatmosphäre. Im ersten Schritt wurden geeignete Einkristalle mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und separiert. Für Röntgenbeugungsexperimente am IPDS wurden die Einkristalle auf der Spitze eines Glasfadens mit geringen Mengen Silikonfett bzw. Kristallkleber fixiert. Luftempfindliche Einkristalle wurden dann gemeinsam mit dem Glasfaden in ein Markröhrchen (Außendurchmesser 0.2 mm) eingeführt und darin eingeschmolzen.

Einkristalle, die mit Hilfe des Gemini R Ultra oder der Supernova röntgenographisch untersucht wurden, wurden in inertes, farblos-transparentes Mineralöl überführt und anschließend auf einem sog. „CryoMesh“ oder „CryoLoop“ (Durchmesser 0.1 – 1.0 mm) der Firma Hampton Research präpariert. Unmittelbar im Anschluss fand dann die Messung am CCD-Vierkreisdiffraktometer statt.

Die Analyse der vom IPDS I erhaltenen Messdaten erfolgte mit dem Softwarepaket *X-AREA*<sup>[46]</sup> der Firma STOE & Cie. Eine erste Untersuchung der gemessenen Daten wurde mit dem Programm *RECIPE*<sup>[46]</sup> vorgenommen. Mit dieser Software ist es möglich, die Qualität der Messung anhand der erhaltenen Reflexe und Reflexlagen des reziproken Raums zu überprüfen. Etwaige Verwachsungen, Verzwilligungen oder andere Anomalien konnten auf diese Weise erkannt werden. Nach der Indizierung der Beugungsreflexe mit dem Programm *INDEX*<sup>[46]</sup>, wurde mit Hilfe der Software *CELL*<sup>[46]</sup> die Elementarzelle ermittelt. Anschließend folgte die Integration der Reflexe mittels *INTEGRATE*.<sup>[46]</sup> Die Reflexdaten wurden jeweils für Lorenz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Außerdem wurden Absorptionseffekte durch numerische Flächenbeschreibungen mit den Programmen *X-RED*<sup>[47]</sup> und *X-SHAPE*<sup>[48]</sup> korrigiert.

Die Auswertung der am CCD-Vierkreisdiffraktometer erhaltenen Messdaten wurde mit dem Softwarepaket *CRYSTALIS<sup>PRO</sup>* (Version 171.36.24 bzw. 171.37.35e) der Firma Agilent Technologies vorgenommen.<sup>[49]</sup> Mit Hilfe von *CRYSTALIS<sup>PRO</sup>*<sup>[49]</sup> wurde schrittweise die Auswertung der erhaltenen Messdaten durchgeführt. Zunächst wurden im *LATTICE WIZZARD*<sup>[49]</sup> alle gemessenen Reflexlagen erfasst, um im Anschluss daran die Elementarzelle festzulegen. Anschließend wurde durch Prüfen des reziproken Raums zum einen die Qualität der Messung validiert, wie auch zum anderen

Verzwilligungen, Verwachsungen oder Kristallanomalien herausgefunden. Die Integration der indizierten Beugungsreflexe wurde dann mit Hilfe der *DATA REDUCTION*<sup>[49]</sup> vorgenommen. Im letzten Schritt (*FINALIZE*<sup>[49]</sup>) erfolgte die Erstellung eines absorptionskorrigierten Datensatzes, welcher die Basis für die anschließende Strukturlösung und –Verfeinerung bildete. Flächenbeschreibungen der Kristallgestalt konnten mit Hilfe von *SCALE3 ABS*<sup>[49]</sup> vorgenommen werden. Die erhaltene optimierte Kristallform wurde als Grundlage für die analytische Absorptionskorrektur nach *Clark und Reid* herangezogen.<sup>[50]</sup>

Durch Nutzung der Software *XPREP6*<sup>[51]</sup> wurde die Auswahl der entsprechenden Raumgruppe validiert.

Für die Strukturlösung bzw. Strukturverfeinerung stand das Softwarepaket *WINGX*<sup>[52]</sup> und *JANA2006*<sup>[53]</sup> zur Verfügung. Strukturlösungen waren unter Anwendung von direkten Methoden mit Hilfe des Programms *SHELXS-97*<sup>[54,56]</sup> möglich. Auch mittels der Charge Flipping Methode (*SUPERFLIP*<sup>[55]</sup>) wurden Strukturlösungen durchgeführt. Für die Strukturverfeinerung dienten ausschließlich die Programme *SHELXL-97*<sup>[54,56]</sup> und *JANA2006*<sup>[53]</sup>. Wenn nötig, wurden weitere Strukturanalysen durch den Gebrauch von *PLATON*<sup>[57,58]</sup> durchgeführt.

Die Illustration der in dieser Arbeit diskutierten Strukturen wurde mit dem Programm *DIAMOND 3*<sup>[59]</sup> vorgenommen.

### 2.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur qualitativen Charakterisierung der untersuchten Festkörper wurden unter anderem Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Einige Messungen der mikrokristallinen Proben erfolgten im Flachbettträger an Luft. Hierzu wurde die Probensubstanz in einem Achatmörser fein verrieben und anschließend mit wenig Baysilonepaste zwischen zwei Mylarfolien fixiert. Luftempfindliche Proben wurden ausschließlich im Markröhrchen (Außendurchmesser 0.3 - 0.5 mm) unter Schutzgas präpariert und anschließend an Luft vermessen.

Alle Röntgenbeugungsexperimente an polykristallinen Proben wurden mit einem Pulverdiffraktometer vom Typ STADI P der Firma STOE & Cie durchgeführt. Als Messwellenlänge diente sowohl  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), als auch  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ - ( $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ ) Strahlung, die an einem Germaniumeinkristall monochromatisiert wurde. Mit Hilfe eines ortsempfindlichen Detektors (OED, mit einer Auflösung von  $\Delta\theta = 0.02$  im  $2\theta$  Bereich von  $8^\circ$  bis  $90^\circ$ ) bzw. einem „Single Photon Counting“ MYTHEN 1K Detektors der Firma DECTRIS wurden die Reflexintensitäten im Bereich von  $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  (für Cu-Strahlung) bzw.  $2^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  (für Mo-Strahlung) bestimmt. Die Messungen der Flachbettträger erfolgten in Transmission (*Debye-Scherrer-Geometrie*<sup>[60]</sup>). Als externer Standard wurde Silizium verwendet. Die Messzeit variierte zwischen 30 Minuten und 10 Stunden.



Vereinzelte wurden auch Röntgenpulverdiffraktogramme mit Hilfe der GUINIER IMAGING PLATE CAMERA G670 der Firma HUBER Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG aufgenommen. Im Unterschied zur klassischen Debye-Scherrer-Geometrie<sup>[60]</sup> befindet sich bei einer Guinier-Kamera<sup>[61]</sup> die Probe nicht im Zentrum der Filmkammer, sondern an dessen äußeren Rand.

Zur Registrierung der gebeugten Röntgenquanten wurde jedoch eine Bildplatte verwendet. Als Messwellenlänge diente ebenfalls  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ - ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) Strahlung.

Die Auswertung der erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Softwarepaket *WinXPOW* der Firma STOE & Cie.<sup>[62]</sup>

### 2.3.3 Ramanspektroskopie

Zur näheren Charakterisierung der Bindungsverhältnisse der neuen Festkörper wurden Ramanspektren experimentell bestimmt. Die Messung erfolgte mit Hilfe eines Varian FTS 7000e Spektrometers, welches mit einem FT-RAMAN-Modul ausgestattet ist. Die Geräteeigenschaften des Spektrometers sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

**Tabelle 2.3.** Geräteeigenschaften des Varian FTS 7000e Spektrometers mit FT-RAMAN-Modul.

| Geräteeigenschaften             |  |
|---------------------------------|--|
| Laserquelle                     | Nd:YAG (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat) Laser |
| Anregungswellenlänge des Lasers | $\lambda = 1064 \text{ nm}$                              |
| Detektor                        | Mit flüssigem $\text{N}_2$ -gekühlter Germanium-Detektor |
| Auflösung des Detektors         | $2 \text{ cm}^{-1}$ (als Voreinstellung)                 |

Die Präparation der hydrolyseempfindlichen Chalkogenometallate erfolgte unter Schutzgasatmosphäre in Duranglaskapillaren (Außendurchmesser  $1.5 \text{ mm}$ ). Des Weiteren wurden mikrokristalline Pulverproben, z. B.  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an Luft mit Hilfe von geräteeigenen Probenhaltern vermessen. Zur digitalen Steuerung des Messgeräts und für die anschließende Auswertung der erhaltenen Spektren diente die *Varian Resolution Pro Software*.<sup>[63]</sup>

Ramanspektren werden gemessen, indem man einen Strahl monochromatischen Lichts, z. B. einen Laserstrahl mit der Frequenz  $\nu_0$ , auf die flüssige oder feste Probensubstanz lenkt und anschließend das von der Probe austretende intensitätsschwächere Streulicht spektrometrisch untersucht.<sup>[64]</sup>

Neben der eingestrahlten Rayleigh-Streuung (= „Erregerfrequenz“  $\nu_0$ ) finden sich weitere schwache, um  $\Delta \nu$  verschobene Frequenzen (Stokes- und Antistokesbereich), die das Ramanspektrum der zu untersuchenden Substanz bilden. Die Frequenzabstände innerhalb des Stokes- bzw. Antistokesbereichs relativ zur Rayleighlinie entsprechen Änderungen von

Schwingungs- bzw. Rotationszuständen der Atome/Moleküle innerhalb der Probe. Voraussetzung für das Auftreten solcher Ramanfrequenzen ist, dass sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls während der Schwingung ändert.<sup>[64]</sup>

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial (q_i)} \right) \neq 0$$

mit  $q_i = Q_i \cos (2\pi \nu_i t)$  als Normalkoordinate

Quantentheoretisch kann die Rayleighstreuung auf molekularer Ebene als elastische Stöße zwischen monochromatischer Strahlung (Strom von Photonen mit der Energie  $h\nu_0$ ) und Atomen/Molekülen verstanden werden. Dabei werden die Photonen der monochromatischen Strahlung mit unveränderter Energie  $h\nu_0$  in den Raum gestreut.<sup>[64]</sup>

Ein minimaler Anteil der Photonen regt beim Stoß auf atomarer/molekularer Ebene innerhalb der Probe Molekülschwingungen bzw. Rotationen an und verliert dabei Energie, vgl. inelastische Stöße. Die gestreuten Photonen werden im Ramanspektrum als schwache Emissionen im länger welligen Spektralbereich gefunden (Stokes-Bereich  $\nu_0 - \nu_i$ ). Da die entsprechenden energiereicheren Emissionen ( $\nu_0 + \nu_i$ ) im Antistokes-Bereich zu finden sind, müssen die Photonen beim Stoß Schwingungsenergie bzw. Rotationsenergie von den Teilchen der Probe aufgenommen haben. Dies ist ausschließlich aus angeregten Molekülzuständen möglich, da sich die Teilchen bei Raumtemperatur weitestgehend im Schwingungsgrundzustand befinden.<sup>[64]</sup>

### 2.3.4 Infrarotspektroskopie

Eine weitere schwingungsspektroskopische Methode zur näheren Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Festkörpern ist die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie).

IR-Spektren von polykristallinen Proben wurden mit Hilfe der *ATR-Infrarotspektroskopie* (ATR = abgeschwächte Totalreflexion)<sup>[65,66]</sup> mit einem Varian FT-IR-670 Spektrometer gemessen. Kernstück der *ATR-Infrarotspektroskopie*<sup>[65,66]</sup> ist ein sog. Reflexionselement, das die infrarote Strahlung in eine Totalreflexion überführt. Im Falle des Varian FT-IR-670 Spektrometers handelte es sich dabei um einen Diamanteinkristall, in welchem Mehrfachreflexionen möglich sind. Im Zuge der Totalreflexion bilden sich hinter der reflektierenden Grenzfläche evaneszente Wellen, die mit der Probensubstanz in Wechselwirkung treten können und dabei das geführte Licht im Wellenleiter (= Diamanteinkristall) abschwächen. Die Messanordnung erlaubte es also unter Zuhilfenahme der GladiATR-Einheit die wellenlängenabhängige Absorption in einem evaneszenten Feld bei festen und flüssigen Proben zu messen.<sup>[65,66]</sup>

Sowohl die Präparation, als auch die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an Luft bei Raumtemperatur. Im ersten Schritt wurde das mikrokristalline Probenpulver mittels eines Achatmörzers fein verrieben. Anschließend wurde eine Spatelspitze der zu untersuchenden Substanz auf die Oberfläche des Diamanteinkristalls gegeben und mit Hilfe eines Stempels festgedrückt. Abschließend konnten nach der Messung des absorbierenden Hintergrunds (= Blindmessung ohne Probensubstanz) IR-Spektren der entsprechenden Festkörper aufgenommen werden.

Die IR-Spektroskopie lässt sich in drei Teilbereiche untergliedern: Das kurzwellige nahe Infrarot (NIR, von 800nm – 2.5  $\mu\text{m}$ ), das mittlere IR (MIR, von 2.5 – 50  $\mu\text{m}$ ) und das langwellige ferne Infrarot (FIR, von 50 – 10<sup>3</sup>  $\mu\text{m}$ ). Während im NIR hauptsächlich Moleküloberschwingungen beobachtet werden, regt das MIR Grundschrwingungen der Moleküle an. Im FIR erfolgen Gitterschwingungen, hauptsächlich werden hier jedoch Rotationen angeregt.<sup>[64]</sup>

IR-aktiv sind ausschließlich Rotationen bzw. Schwingungen von Molekülen, die entweder ein permanentes Dipolmoment  $\mu$  aufweisen, oder bei denen sich während des Rotations- bzw. Schwingungsvorgangs das Dipolmoment  $\mu$  ändert.<sup>[64]</sup>

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial (q_i)} \right) \neq 0$$

mit  $q_i = Q_i \cos(2\pi \nu_i t)$  als Normalkoordinate

Die periodische Änderung eines Dipolmoments durch Rotationen bzw. Schwingungen kann nur durch bestimmte Frequenzen erfolgen. Eine Absorption der Energie tritt ein, wenn die Lichtfrequenz mit einer der möglichen Frequenzen übereinstimmt. Die Intensität der Absorption hängt dabei von der Größe der Dipolmomentänderung und von der Richtung ab, die der Dipol zum Lichtvektor einnimmt. Je größer die Änderung des Dipolmoments, desto größer ist auch die Absorption. Die Absorption ist am stärksten, wenn die Richtungen von Dipol und Lichtvektor parallel zueinander sind; sie wird Null, wenn sie aufeinander senkrecht stehen.

Bei herkömmlichen IR-Spektrometern wird jedoch nicht die spektrale Absorption direkt gemessen, vielmehr untersucht man die Transmission  $T$ .<sup>[64]</sup>

$$T = \frac{I}{I_0}$$

mit  $I$  = Intensität der nicht absorbierten Strahlung

$I_0$  = Intensität der Anregungswellenlänge

Des Weiteren entsprechen die Flächen unter den Bandenmaxima der absorbierenden Strahlungsenergie im erhaltenen IR-Spektrum.<sup>[64]</sup>

### **2.3.5 Differenzthermoanalyse**

Zur Untersuchung thermischer Effekte, wie beispielsweise Schmelzpunkten und Kristallisierungsvorgängen, aber auch reversibler und irreversibler Phasenumwandlungen in Festkörpern wurden Differenzthermoanalysen (DTA) durchgeführt.<sup>[67,68]</sup>

Die DTA-Messungen erfolgten mit Hilfe einer Setaram DTA-TG 92-16.18. Die zu untersuchenden kristallinen Probenpulver wurden in einer evakuierten Quarzampulle (Länge ca. 10 mm, Durchmesser ca. 2 mm) mittels eines Nadelbrenners eingeschmolzen und gegen Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als externen Standard vermessen. Um auch nicht reversible Effekte, z. B. Zersetzungen mit Hilfe der Differenzthermoanalyse zu erfassen, beinhaltete das Standardheizprogramm stets zwei Messzyklen mit einer Aufheizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{Minute}$ . Das Messprogramm wurde bei Raumtemperatur gestartet und bis zu einer Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  vollzogen.

Das Messprinzip differenzthermoanalytischer Verfahren erfordert es, die zu untersuchende Substanz gemeinsam mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Standard einem Temperaturprogramm zu unterziehen. Dabei wird die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Proben- und Referenztemperatur in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  oder der Temperatur  $T$  gemessen. Tritt eine Änderung der Proben- oder Referenztemperatur auf, z. B. aufgrund eines Schmelzvorgangs in der Probe, so ist  $\Delta T \neq 0$ . In der Auftragung  $\Delta T$  gegen die Zeit  $t$  resultiert somit ein exo- bzw. endothermer Effekt.

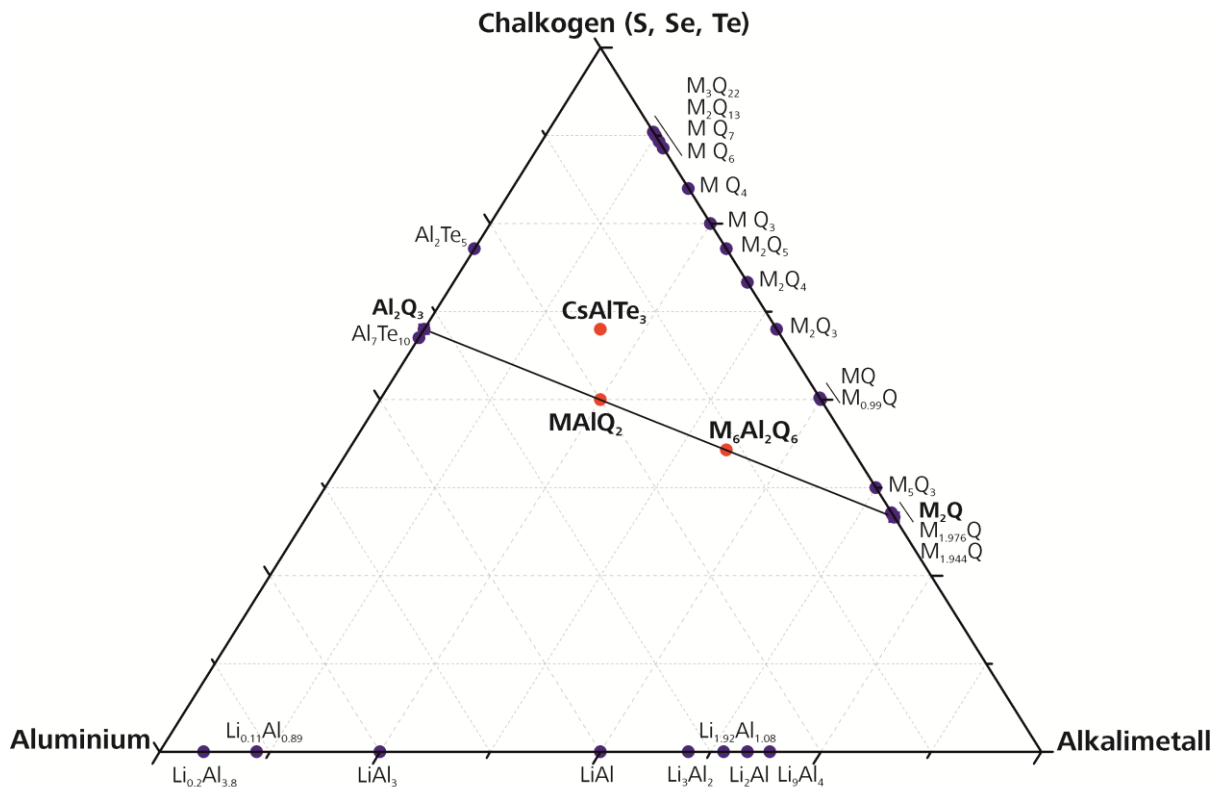
### **2.3.6 Thermogravimetrie**

Mit der Thermogravimetrie (TG) werden alle Vorgänge während einer chemischen Reaktion erfasst, die mit Massenänderungen einhergehen. In dieser Arbeit wurden TG-Messungen mit Hilfe einer Setaram DTA-TG 92-16.18 zur Quantifizierung des Kristallwassergehalts in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Dazu wurde die Probensubstanz in einen offenen Korundtiegel überführt und unter Schutzgas von Raumtemperatur auf  $350^\circ\text{C}$  in einem Ofen erhitzt. Anschließend wurde der Massenverlust in Bezug auf die „Ausgangsmasse“  $m_0$  bestimmt.<sup>[68]</sup>

### 3A Das ternäre Phasensystem *M-Al-Q*

#### 3.1 Allgemeine Übersicht

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtete sich auf das ternäre Phasendiagramm *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*, siehe Abbildung 3.1. Ziel war es, neue Festkörper dieses Systems auf dem quasi-binären Schnitt  $M_2Q$  -  $Al_2Q_3$  zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Auf diese Weise sollten interessante Beiträge zur Strukturchemie geleistet werden.



**Abb. 3.1.** Ternäres Phasensystem von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*. Hervorgehoben ist der quasi-binäre Schnitt von  $Al_2Q_3$  und  $M_2Q$ .

Ausgangspunkt der Untersuchungen bildeten neben den bereits bekannten ternären Festkörpern die binären Phasen  $M_2Q$  und  $Al_2Q_3$ . Das ternäre Phasensystem *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* setzt sich aus einer Vielzahl binärer Randphasen zusammen. Neben Lithium-Aluminiumlegierungen,<sup>[69-75]</sup> sind außerdem binäre Aluminiumchalkogenide, vgl.  $Al_2Te_5$ ,<sup>[76]</sup>  $Al_7Te_{10}$ <sup>[77]</sup> und  $Al_2Q_3$ ,<sup>[78]</sup> und Alkalimetall(poly)chalkogenide<sup>[78]</sup> am Aufbau beteiligt. Auf eine weiterführende Beschreibung der genannten Verbindungen wird – mit Ausnahme von  $M_2Q$  und  $Al_2Q_3$  – an dieser Stelle verzichtet. Weiterhin werden die Vertreter der ternären Oxoaluminatspezies vom Phasendreieck *M-Al-Q* ausgeklammert. Deren struktureller Aufbau ist im Vergleich zu den in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen zu unterschiedlich. Zudem wird Sauerstoff häufig aus der Reihe

der Chalkogene ausgeschlossen. Grund dafür ist das abweichende chemische Verhalten im Vergleich zu den schweren Homologen der Gruppe 16.

Im folgenden Kapitel werden die binären Randphasen  $M_2Q$  und  $Al_2Q_3$  hinsichtlich ihrer Kristallstruktur näher erläutert.

## 3.2 Die binären Randphasen $M_2Q$ und $Al_2Q_3$

### 3.2.1 Chalkogenverbindungen der Alkalimetalle mit der Zusammensetzung $M_2Q$

Alle Alkalimetalle bilden gemeinsam mit Gruppe 16 Elementen sog. Chalkogenide der Zusammensetzung  $M_2Q$ . In dieser Kombination kommen den Alkalimetallen und Chalkogenen die normalen Oxidationsstufen +I bzw. –II zu.<sup>[78]</sup> Die Kristallstrukturen der  $M_2Q$  Chalkogenide sind, mit Ausnahme der Cäsiumverbindungen, isotyp zum Antifluorit (anti- $CaF_2$ -Struktur). D. h., die Chalkogenidanionen  $Q^{2-}$  bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung mit den Alkalimetallkationen  $M^+$  in allen Tetraederlücken.<sup>[78]</sup>

Der Struktur von  $Cs_2S$ <sup>[78,79]</sup> liegt eine hexagonal dichteste Packung der  $S^{2-}$ -Ionen zugrunde, wobei die dadurch entstehenden Oktaeder- und die Hälfte aller Tetraederlücken von  $Cs^+$  besetzt werden. Bislang sind zwei Modifikationen von  $Cs_2Se$  bekannt. Das von *Sommer* und *Hoppe* charakterisierte  $Cs_2Se$ -I kristallisiert isotyp zu  $Cs_2S$ .<sup>[80]</sup> Die Kristallstruktur von  $Cs_2Se$ -II zeichnet sich dagegen durch eine deformierte diamantartige Selenteilstruktur aus, indem einwertige Cäsiumionen ausgewählte Tetraederlücken besetzen.<sup>[78]</sup>

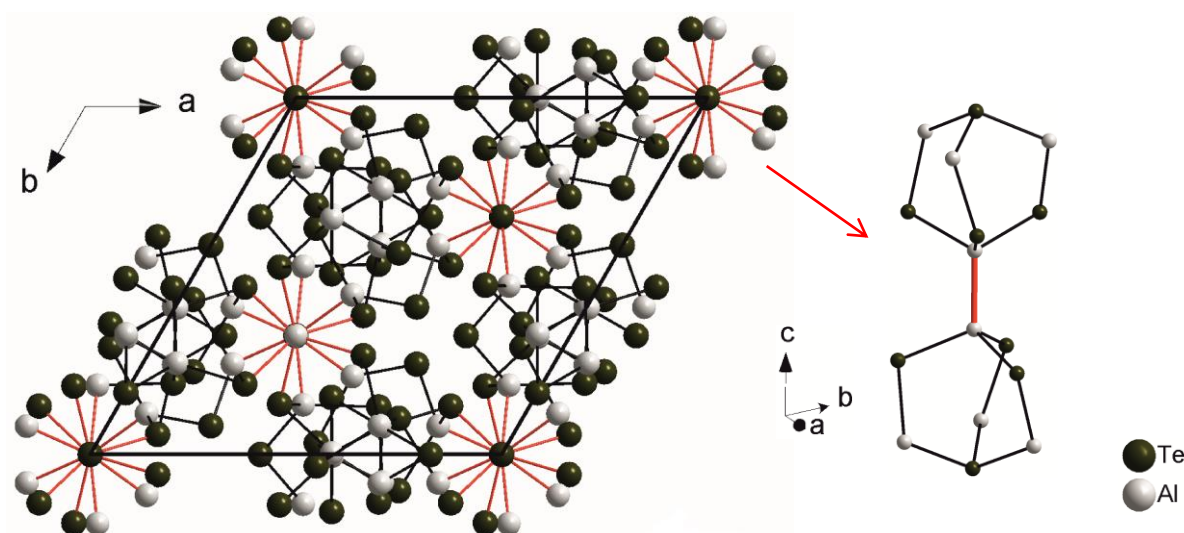
$Cs_2Te$  kristallisiert im anti- $PbCl_2$  Strukturtyp.<sup>[78]</sup> Dabei werden die Telluranionen verzerrt dreifach überkappt antiprismatisch von neun Cäsiumatomen koordiniert. Die somit resultierenden  $TeCs_9$ -Polyeder kondensieren jeweils über gemeinsame Flächen miteinander.

### 3.2.2 Aluminiumsesquisulfid $Al_2S_3$ und seine schwereren Homologen $Al_2Se_3$ und $Al_2Te_3$

Mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur bildet dreiwertiges Aluminium Chalkogenide der allgemeinen Zusammensetzung  $Al_2Q_3$ , sog. Sesquichalkogenide.<sup>[78]</sup> Strukturell unterscheiden sich die schweren Homologen der  $Al_2Q_3$  Verbindungen von der „Tonerde“  $Al_2O_3$ <sup>[78]</sup> hinsichtlich der Koordinationssphäre am Aluminium. Während  $Al^{3+}$  in der Oxospezies fast ausschließlich oktaedrisch koordiniert ist, werden in den  $Al_2Q_3$  Verbindungen Tetraederlücken besetzt. Die unterschiedlichen Modifikationen und der strukturelle Aufbau von  $Al_2Q_3$  werden im Folgenden näher erläutert.

Die Kristallstruktur der Dialuminiumtrichalkogenide kann mit der Defektstruktur des Wurtzits verglichen werden.<sup>[78]</sup> In Analogie zum Wurtzit bilden die Chalkogenide eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Anders als im hexagonalen  $\beta$ -ZnS werden jedoch nicht die Hälfte, sondern vielmehr  $\frac{1}{3}$  aller Tetraederlücken von Aluminium besetzt. Entsprechend den Modifikationen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  können auch bei den Aluminiumsesquichalkogeniden die dreiwertigen Kationen geordnet ( $\alpha$ -Form) oder ungeordnet ( $\beta$ -Form) in der Chalkogenidpackung vorliegen.<sup>[78]</sup>

$\text{Al}_2\text{S}_3$  existiert zudem in einer  $\gamma$ -Modifikation. Diese ist isostrukturell zu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[78]</sup> Darüber hinaus ist das äußerst hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Subtellurid  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ <sup>[77]</sup> bekannt. Im Sinne der Formulierung  $3 \text{ Al}_2\text{Te}_3 \cdot \text{AlTe} \approx [\text{Al}^{3+}]_{12}[\text{Al-Al}^{4+}][\text{Te}^{2-}]_{20}$  ist  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$  ein seltenes Beispiel für die Koexistenz von zwei- und dreiwertigem Aluminium, siehe Abbildung 3.2. Weiterhin ist  $\text{Al}_2\text{Te}_5$ <sup>[76]</sup> bekannt, dessen thermischer Abbau zu  $\text{Al}_2\text{Te}_3$  führt.<sup>[78]</sup>



**Abb. 3.2.** Links: Elementarzelle von  $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ <sup>[77]</sup> entlang [001]; regelmäßige Strukturelemente des Doppel-Barrelans (mit roten Bindungen hervorgehoben) wechseln sich mit irregulärer tetraedrischer Koordination am Aluminium ab. Rechts: In Rot hervorgehoben die Al-Al-Hantel mit zweiwertigem Aluminium im zentralen Strukturmotiv des Doppel-Barrelans.

Von den Chalkogeniden mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Q}_3$  leiten sich außerdem Chalkogenoaluminate ab, welche ebenfalls eine tetraedrische Koordination am Aluminium aufweisen.<sup>[78]</sup>

Das folgende Kapitel enthält eine detaillierte strukturelle Betrachtung aller bisher bekannten ternären Alkalimetall Chalkogenoaluminate. Eine ausführliche Auflistung und Unterteilung der bisher bekannten  $M_x\text{Al}_y\text{Q}_z$  Verbindungen findet sich stets in den entsprechenden Unterkapiteln.

### 3.3 Struktureller Aufbau der $M_xAl_yQ_z$ Phasen und Einordnung in bisherige Strukturtypen-Klassen

Konträr zu den zahlreich bekannten binären Festkörpern an den Rändern des ternären Phasensystems  $M$ - $Al$ - $Q$  ist die Anzahl bislang bekannter  $M_xAl_yQ_z$  Verbindungen sehr gering. In der Vergangenheit konnten fast ausschließlich ternäre Aluminiumverbindungen dargestellt und charakterisiert werden, die auf dem quasi-binären Schnitt  $Al_2Q_3$  -  $M_2Q$  lokalisiert sind.  $M_xAl_yQ_z$  Phasen, die sich auf dieser Konode befinden, weisen in Analogie zu ihren binären Vorstufen, Aluminium in der Oxidationsstufe +III, das entsprechende Alkalimetall in der Oxidationsstufe +I und das jeweilige Chalkogen in der Oxidationsstufe –II auf. Abseits des quasi-binären Schnitts von  $Al_2Q_3$  -  $M_2Q$  treten gemischt-valente ternäre Festkörper auf.  $CsAlTe_3$ ,<sup>[39]</sup> der bisher einzige Vertreter mit gemischter Valenz am Chalkogen, befindet sich auf dem quasi-binären Schnitt der Verbindungen  $Al_2Te_5$ <sup>[76]</sup> und  $Cs_2Te$ .<sup>[78]</sup>

Wie aus dem Phasendiagramm von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*, Abbildung 3.1 ersichtlich, beschränken sich die bisher synthetisierten ternären Aluminiumphasen auf Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $MAIQ_2$ ,<sup>[28-31]</sup>  $MAIQ_3$ <sup>[39]</sup> und  $M_6Al_2Q_6$ <sup>[32-38]</sup> ( $M$ : Li, Na, K, Cs, Q: S, Se, Te). Damit können die genannten Verbindungen in drei unterschiedliche Klassen unterteilt werden. Die Gruppe der alkalimetallärmeren  $MAIQ_2$  Verbindungen weist ausgedehnte zwei- bzw. dreidimensionale Netzwerkstrukturen auf.<sup>[28-31]</sup> Hauptsächlich sind adamantanähnliche Schichtstrukturen, chalkopyrit- bzw. wurtzitähnliche dreidimensionale Netzwerke und eindimensionale Polyanionen bekannt.

Ternäre Chalkogenoaluminate der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6Al_2Q_6$  repräsentieren die Klasse der alkalimetallreicheren Aluminate im Phasendreieck. Sie zeichnen sich im Unterschied zu  $MAIQ_2$ <sup>[28-31]</sup> und  $CsAlTe_3$ <sup>[39]</sup> durch molekulare Einheiten kantenverknüpfter Tetraeder  $[Al_2Q_6]^{6-}$  aus.

Charakteristisches Strukturmotiv von  $CsAlTe_3$ <sup>[39]</sup> sind eindimensionale spirocyclische  $\text{--[}AlTe_3\text{]}$  Stränge. In  $CsAlTe_3$  wird  $Al^{3+}$  ebenfalls tetraedrisch koordiniert. Aluminium und Tellur bilden dabei nicht-planare Fünfringe  $[Al_2Te_3]$ , welche durch Eckenverknüpfung zu Strängen verbunden sind.<sup>[39]</sup>

Wie bereits eingangs erwähnt, richtet sich das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf den quasi-binären Schnitt  $M_2Q$  -  $Al_2Q_3$ . Bislang existieren auf dieser Konode ausschließlich Festkörper im molaren Verhältnis  $M_2Q : Al_2Q_3 = 1 : 1$ , vgl.  $MAIQ_2$  und  $M_2Q : Al_2Q_3 = 3 : 1$ , vgl.  $M_6Al_2Q_6$ .

Im Folgenden werden die Vertreter ternärer  $M_xAl_yQ_z$  Festkörper auf dem quasi-binären Schnitt  $M_2Q$  -  $Al_2Q_3$  sowohl hinsichtlich ihrer strukturellen Merkmale bzw. Unterschiede, als auch strukturchemischer Besonderheiten näher beleuchtet. Auch das gemischt-valente Aluminat  $CsAlTe_3$ <sup>[39]</sup> wird im letzten Unterkapitel dieses Abschnitts strukturell betrachtet.



**$M_xAl_yQ_z$  Festkörper die auf dem quasi-binären Schnitt von  $M_2Q$  und  $Al_2Q_3$  lokalisiert sind**

### **3.3.1 Die $MAIQ_2$ Phasen – ausgedehnte dreidimensionale Netzwerke, zweidimensionale Schichtstrukturen und infinite Polyanionenstränge**

Bisher sind ausschließlich ternäre Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $MAIQ_2$  für die leichteren Alkalimetalle des Lithiums, Natriums und Kaliums bekannt.<sup>[28-31]</sup> Die Kristallstrukturen dieser ternären Metallate unterscheiden zwischen lithiumhaltigen Chalkogenoaluminaten und  $MAIQ_2$  Verbindungen des Natriums und Kaliums. Die Struktur der  $LiAlQ_2$  Verbindungen weist ausgedehnte dreidimensionales Netzwerke aus Tetraedern  $[AlQ_4]^{5-}$  und  $Li^+$  Atomen auf.<sup>[28,29]</sup> Natrium- und Kaliumvertreter sind strukturelle Beispiele für zweidimensionale Schichtstrukturen bzw. eindimensionale Polyanionen.<sup>[28,30-31]</sup>

Die schweren Homologen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $MAIQ_2$  konnten bislang weder synthetisiert noch strukturell charakterisiert werden.

Tabelle 3.1 zeigt alle bisher bekannten Vertreter dieses Formeltyps unter Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps auf.

**Tabelle 3.1.** Auflistung aller bisher bekannten Phasen der allgemeinen Zusammensetzung  $MAIQ_2$  mit Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps.

|  | <b>Raumgruppe, Gitterkonstanten<br/>und Formeleinheit [<math>\text{\AA}</math> bzw. °]</b>                                 | <b>Strukturtyp</b> | <b>Literatur</b> |
|--|--|--------------------|------------------|
| <b><math>LiAlS_2</math></b>                      | orthorhombisch, $Pna2_1$<br>$a = 6.484$ , $b = 7.875$ , $c = 6.188$ ,<br>$V = 315.97 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$              | $\beta$ - $KFeO_2$ | [28]             |
| <b><math>LiAlSe_2</math></b>                     | orthorhombisch, $Pna2_1$<br>$a = 6.8228(9)$ , $b = 8.266(1)$ ,<br>$c = 6.5236(7)$ ,<br>$V = 367.9 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$ | $\beta$ - $KFeO_2$ | [29]             |
| <b><math>\alpha</math>-<math>LiAlTe_2</math></b> | tetragonal, $I\bar{4}2d$<br>$a = 6.3517(4)$ , $c = 11.6904(9)$ ,<br>$V = 471.64 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$                   | $CuFeS_2$          | [29]             |
| <b><math>\beta</math>-<math>LiAlTe_2</math></b>  | trigonal, $P3m1$<br>$a = 4.4810(6)$ , $c = 7.096(1)$   | -k. A.-            | [29]             |
| <b><math>NaAlSe_2</math></b>                     | tetragonal, $I4/mcm$<br>$a = 7.76(2)$ , $c = 6.16(2)$ ,<br>$V = 370.94 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$                            | $Tl_2Se_2$         | [30]             |

|                            |  |  |      |
|----------------------------|--|--|------|
| <b>NaAlSe<sub>2</sub></b>  | monoklin, <i>C2/c</i><br>$a = 10.720(5)$ , $b = 10.708(5)$ ,<br>$c = 14.126(6)$ , $\beta = 100.90(6)$<br>$V = 1592.27 \text{ \AA}^3$ , $Z = 16$  | KInS <sub>2</sub>  | [89] |
| <b>NaAlTe<sub>2</sub></b>  | tetragonal, <i>I4/mcm</i><br>$a = 8.31(2)$ , $c = 6.71(2)$ ,<br>$V = 463.37 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$   | Tl <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>                                      | [30] |
| <b>„KAlSe<sub>2</sub>“</b> | triklin, <i>P1</i> bzw. $\bar{P}1$<br>$a = 7.69(2)$ , $b = 7.69(2)$ , $c = 60.0(1)$ ,<br>$\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 90^\circ$ , $\gamma = 90^\circ$<br>$V = 3545.2 \text{ \AA}^3$ , $Z = 32$ | „KGaSe <sub>2</sub> “ =<br>„KGaTe <sub>2</sub> “ = KInS <sub>2</sub> | [30] |
| <b>KAlTe<sub>2</sub></b>   | tetragonal, <i>I4/mcm</i><br>$a = 8.77(2)$ , $c = 6.71(2)$ ,<br>$V = 516.09 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$   | Tl <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>                                      | [30] |
|                            | monoklin, <i>C2/c</i><br>$a = 11.808(2)$ , $b = 11.812(2)$ ,<br>$c = 16.465(3)$ , $\beta = 100.32(3)$<br>$V = 2259.32 \text{ \AA}^3$ , $Z = 16$  | KInS <sub>2</sub>  | [31] |

Die charakteristischen Struktur motive der bislang bekannten Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $MAIQ_2$  variieren zwischen dreidimensionalen Netzwerken,<sup>[28,29]</sup> zweidimensionalen Schichtstrukturen<sup>[28,30-31]</sup> und eindimensionalen Polyanionen.<sup>[28,30-31]</sup> Der Einfluss der Ionenradien der beteiligten Alkalimetallkationen ist deutlich erkennbar. Während bei den  $LiAlQ_2$  Festkörpern ausschließlich Vertreter mit wurtzit- oder chalkopyritähnlicher dreidimensionaler Struktur bekannt sind,<sup>[28,29]</sup> kristallisieren die ternären Natrium- und Kalium Chalkogenoaluminat in Schichtstrukturen oder bilden infinite Polyanionenstränge.<sup>[28,30-31]</sup>

Im Folgenden werden sowohl die Gruppe der ternären  $Li^+$  Chalkogenoaluminat als auch die Vertreter der natrium- und kaliumhaltigen  $MAIQ_2$  Verbindungen anhand der vorherrschenden Kristallstrukturtypen näher beleuchtet.

### 3.3.1.1 Dreidimensionale Netzwerkstrukturen der $LiAlQ_2$ Phasen – eine strukturelle Beschreibung anhand der Strukturtypen $\beta\text{-KFeO}_2$ und $CuFeS_2$

$LiAlQ_2$  Verbindungen kristallisieren bevorzugt in Strukturtypen mit chalkopyrit- oder wurtzitähnlicher Struktur. Das Trier ist dabei ausschließlich tetraedrisch vom jeweiligen Chalkogen koordiniert. Die Tetraeder  $[AlQ_4]^{5-}$  sind ihrerseits durch gemeinsame Ecken zu ausgedehnten dreidimensionalen Netzwerken verknüpft.

Während  $LiAlS_2$ <sup>[28]</sup> und  $LiAlSe_2$ <sup>[29]</sup> isotyp zu  $\beta\text{-KFeO}_2$ <sup>[81,82]</sup> sind, kristallisiert  $\alpha\text{-LiAlTe}_2$ <sup>[29]</sup> im  $CuFeS_2$ <sup>[83,84]</sup> Strukturtyp. Neben der  $\alpha$ -Modifikation ist auch das trigonale  $\beta\text{-LiAlTe}_2$  bekannt. Dessen Kristallstruktur bisher jedoch unbekannt ist.<sup>[29]</sup>

Die Kristallstruktur der chalkopyrit- und wurtzitähnlichen Struktur von  $\text{LiAlQ}_2$  wird nun anhand einer strukturellen Betrachtung von  $\beta\text{-KFeO}_2$  und  $\text{CuFeS}_2$  vorgenommen.

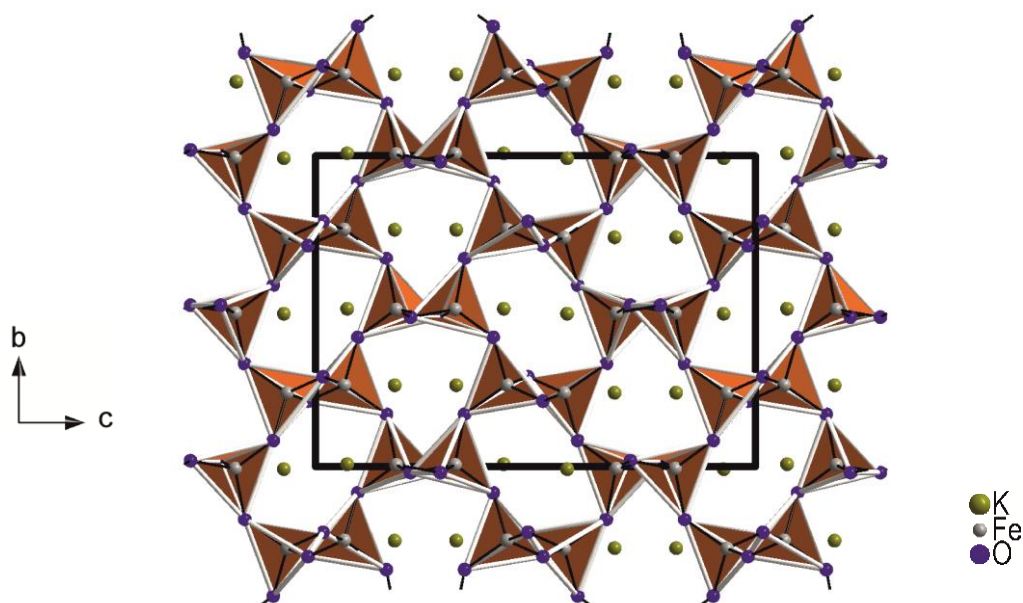
### Der $\beta\text{-KFeO}_2$ Strukturtyp

$\text{KFeO}_2$  existiert in zwei unterschiedlichen Modifikationen. Oberhalb von 1015 K ist die kubische Hochtemperaturphase von  $\text{KFeO}_2$  stabil, während bei Raumtemperatur das orthorhombische  $\beta\text{-KFeO}_2$  Polymorph vorgefunden wird.<sup>[82]</sup> Strukturell kann  $\beta\text{-KFeO}_2$  als Überstruktur des Wurtzits mit vierfach vergrößertem Zellvolumen beschrieben werden. Der Zusammenhang zwischen der Metrik des hexagonalen Kristallsystems im Wurtzit und der idealen Überstruktur des  $\beta\text{-KFeO}_2$  ist im Folgenden aufgezeigt.

$$a_w = \frac{c_o}{\sqrt{8/3}} = \frac{a_o}{\sqrt{3}} = \frac{b_o}{2}$$

mit  $a_w$  als  $a$ -Achse des Wurtzits und  
 $a_o$ ,  $b_o$  und  $c_o$  als Gitterkonstanten des orthorhombischen Kristallgitters.

Die ausgedehnte dreidimensionale Netzwerkstruktur des  $\beta\text{-KFeO}_2$  wird durch Eckenverknüpfung verzerrter  $[\text{FeO}_4]$  Tetraeder hervorgerufen, siehe Abbildung 3.3. Wie die Eisenatome besetzt auch das Alkalimetall regelmäßig ausgewählte Tetraederlücken innerhalb derselben Schichten.<sup>[81,82]</sup>

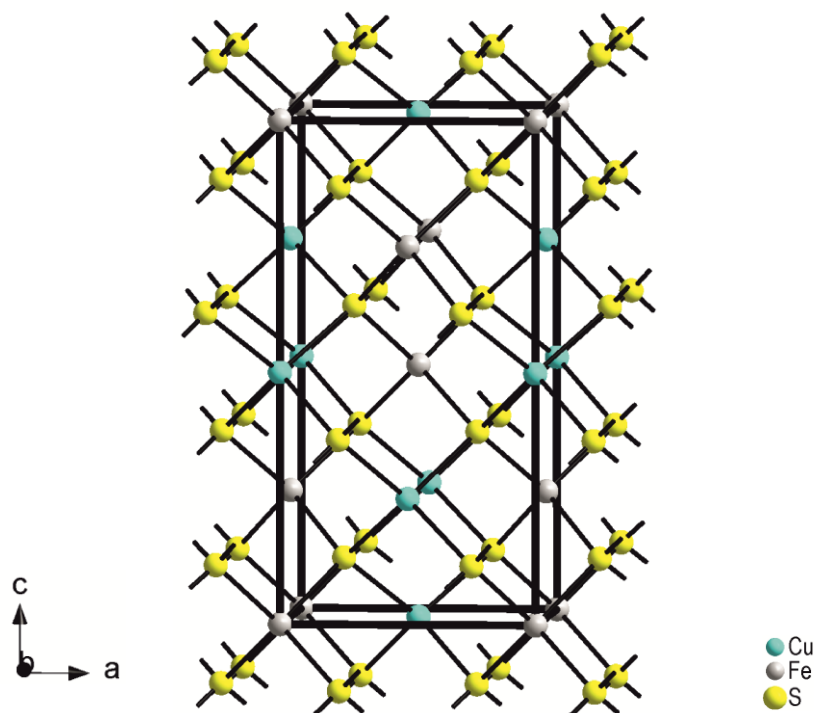


**Abb. 3.3.** Ausgedehnte dreidimensionale Netzwerkstruktur in  $\beta\text{-KFeO}_2$  entlang der kristallographischen  $[100]$  Richtung.

Der „Kupferkies“, auch „Chalkopyrit“ ( $\text{CuFeS}_2$  Strukturtyp)

Die Kristallstruktur des Chalkopyrits leitet sich vom Sphalerit  $\alpha\text{-ZnS}$  ab.<sup>[84]</sup> In der geordneten Zinkblendestruktur, welche vom kubischen Diamantgitter ausgeht, bilden die  $\text{S}^{2-}$ -Ionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Kupfer- und Eisenatome besetzen geordnet die Hälfte aller Tetraederlücken.<sup>[83]</sup>

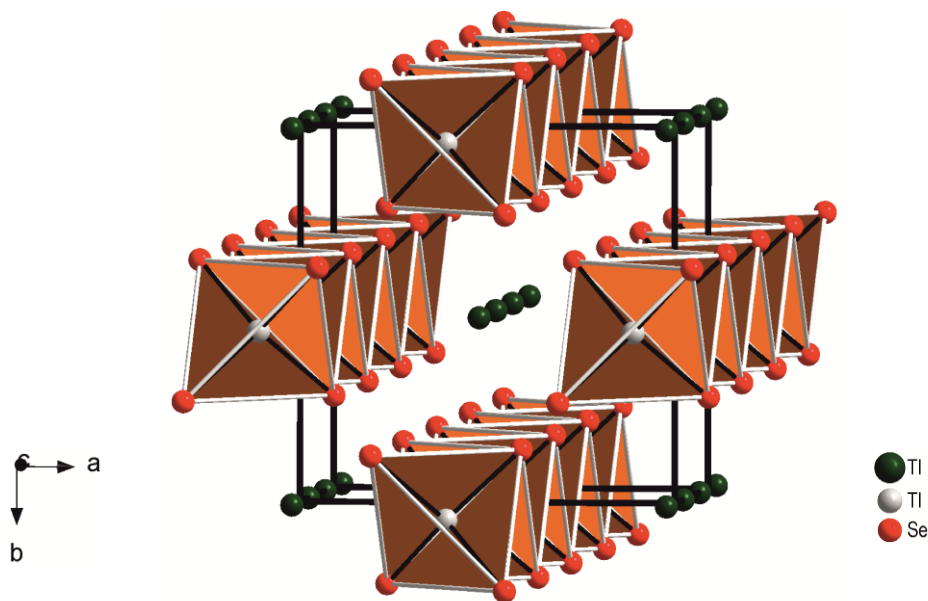
Die Schwefelatome werden nahezu ideal tetraedrisch von je zwei Kupfer- und zwei Eisenatomen koordiniert.<sup>[84]</sup> Durch die Verknüpfung der  $[\text{CuS}_4]$ - und  $[\text{FeS}_4]$ -Tetraeder über gemeinsame Ecken wird die dreidimensionale Netzwerkstruktur des Kupferkieses aufgebaut, siehe Abbildung 3.4.



**Abb. 3.4.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Chalkopyrits<sup>[84]</sup> entlang  $[010]$ . Durch Eckenverknüpfung der  $[\text{CuS}_4]$  und  $[\text{FeS}_4]$  Baueinheiten wird das dreidimensionale Netzwerk aufgebaut.

### 3.3.1.2 Zweidimensionale adamantanähnliche Schichtstrukturen der $MAIQ_2$ Phasen, eine geschichtliche und strukturelle Erläuterung anhand der Strukturtypen $Tl_2Se_2$ , $KInS_2$ und $TlGaSe_2$

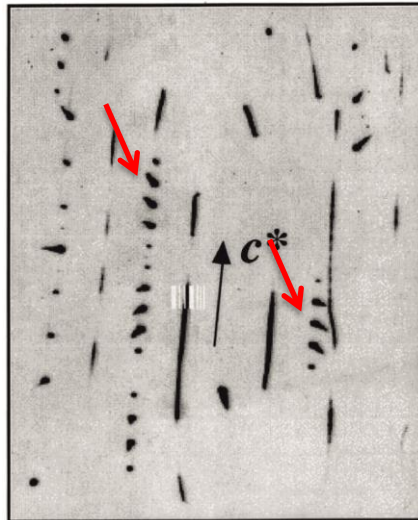
In älteren Arbeiten von *Weiß, Schäfer und Schön* wurden die Verbindungen  $NaAlQ_2$  (Q: Se, Te) und  $KAlTe_2$  strukturell stets mit  $Tl_2Se_2$  gleichgesetzt.<sup>[30]</sup> Die Kristallstruktur von  $Tl_2Se_2$ <sup>[85,86]</sup> zeichnet sich durch parallel zur *c*-Achse verlaufende Anionenstränge aus, die aus kantenverknüpften Tetraedern aufgebaut sind, siehe Abbildung 3.5.



**Abb. 3.5.** Ausschnitt aus der Elementarzelle von  $Tl_2Se_2$ .<sup>[85]</sup> Hervorgehoben sind die eindimensionalen, entlang der *c*-Achse verlaufenden Stränge aus kantenverknüpften  $[Tl^{III}Se_4]$  Baueinheiten.

Die Analyse der plättchenförmigen Einkristalle von  $NaAlQ_2$  und  $KAlTe_2$  ergab laut *Weiß, Schäfer und Schön* ein tetragonales Kristallsystem mit einer zu  $Tl_2Se_2$  isotypen Kristallstruktur.<sup>[30]</sup> Allerdings wurden bereits in der 1976 erschienenen Veröffentlichung deutlich abweichende Intensitätsverhältnisse in den Röntgendiffraktogrammen mehrerer identischer Proben beobachtet. Die Indizierung der Beugungsreflexe von  $NaAlQ_2$  und  $KAlTe_2$  lieferte jedoch stets das tetragonale Kristallsystem mit ähnlichen Gitterkonstanten zu  $Tl_2Se_2$ .<sup>[30]</sup>

Neuere Veröffentlichungen von *Kim und Hughbanks* widerlegen die Existenz des tetragonalen Kristallsystems und die Isotypie zu  $Tl_2Se_2$ .<sup>[31]</sup> Das Auftreten von diffusen Reflexen und „Streaks“ im Beugungsbild von  $KAlTe_2$ , siehe Abbildung 3.6, zeigt, dass die genannten Verbindungen starke zweidimensionale Kristalldefekte aufweisen.<sup>[31]</sup>



**Abb. 3.6.** „Diffuse Reflexe und Streaks“ entlang der  $c^*$ -Achse in Röntgenbeugungsexperimenten von  $\text{KAlTe}_2$ <sup>[31]</sup>.

Sog. zweidimensionale Stapelfehler treten typischerweise in Schichtstrukturen auf. Sie erzeugen eine fehlerhafte Orientierung der Schichtstapelfolge aufgrund der verschiedenen geometrisch und energetisch vergleichbaren Möglichkeiten wie sich die benachbarten Schichten relativ zueinander anordnen können.<sup>[31]</sup>

Bei Einkristallen mit zweidimensionalen Stapelfehlern finden sich im Beugungsbild häufig diffuse Reflexe und „Streaks“ neben scharfen, regulären Röntgenbeugungsreflexen, vgl. Abbildung 3.6. Vielfach zeigen diese Beugungsbilder systematische Auslöschungen, die nicht mit einer der 230 kristallographischen Raumgruppen für periodische, dreidimensionale Strukturen vereinbar sind.<sup>[31]</sup>

Erst durch die Verwendung von Methoden zur Ermittlung von Beugungsintensitäten für Einkristalle mit Flächendefekten gelang *Kim und Highbanks* die letztendliche Strukturanalyse von  $\text{KAlTe}_2$ .<sup>[31]</sup>

Monoklines  $\text{KAlTe}_2$  kristallisiert demnach im  $\text{KInS}_2$ <sup>[87]</sup> bzw.  $\text{TlGaSe}_2$ <sup>[88]</sup> Strukturtyp. Strukturell repräsentieren die zu  $\text{KInS}_2$ <sup>[87]</sup> bzw.  $\text{TlGaSe}_2$ <sup>[88]</sup> isotypen Festkörper zweidimensionale, adamantan-ähnliche Schichtstrukturen.

Wie Tabelle 3.1 entnommen, existieren bisher lediglich für  $\text{NaAlSe}_2$ <sup>[89]</sup> und  $\text{KAlTe}_2$ <sup>[31]</sup> neuere Einkristallstrukturanalysen die sicher das Vorhandensein der zweidimensionalen Schichtstruktur belegen.

Ebenfalls 1976 postulierten *Weiß, Schäfer und Schön* die Existenz eines weiteren, bis dahin unbekannten Festkörpers mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MAIQ}_2$ .<sup>[30]</sup> „ $\text{KAlSe}_2$ “ kristallisiert ebenfalls in Form blass gelber, dünner Plättchen und ist isotyp zu  $\text{KGaSe}_2$ .<sup>[90]</sup> Die Einkristallaufnahmen nach der Weißenberg- und Präzisionsmethode ergaben, dass die Elementarzelle von „ $\text{KAlSe}_2$ “ mit einer  $c$ -Achse von  $c = 60.0(1) \text{ \AA}$  und einem Zellvolumen von  $V = 3545.2 \text{ \AA}^3$  ungewöhnlich groß ist. Weiterhin zeigen die Einkristalle senkrecht zur

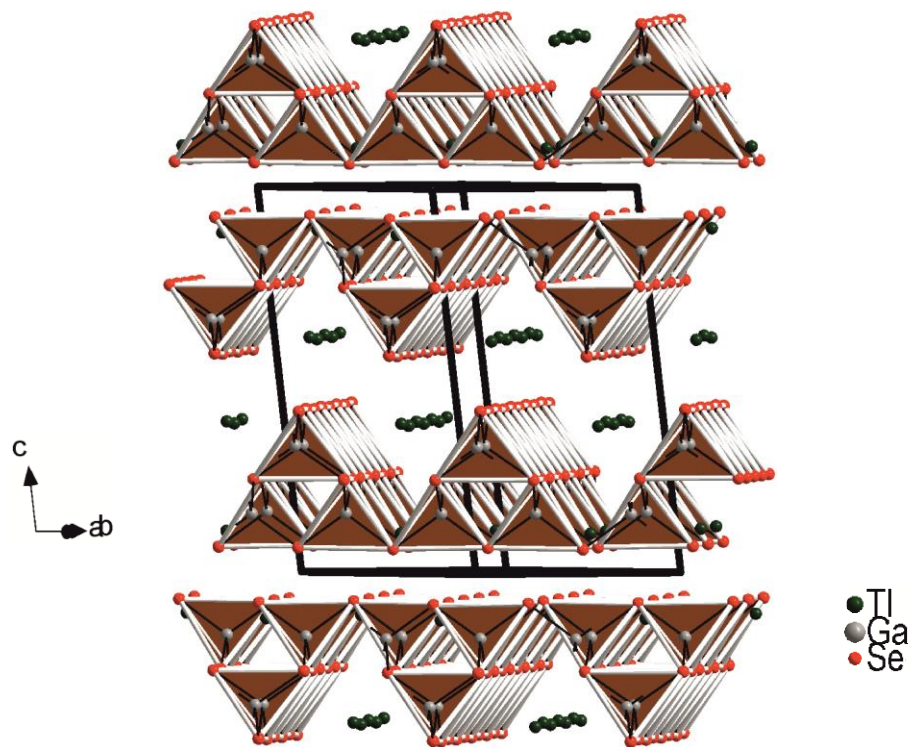
Plättchenoberfläche eine nahezu tetragonale Symmetrie. Das Vorhandensein schwacher Reflexe verletzt jedoch die Vierzähligkeit. Obwohl die Winkel zwischen den Achsen der Elementarzelle im Rahmen der Messgenauigkeit  $90^\circ$  ergaben, wurde letztendlich das triklin System zur Beschreibung der Metrik herangezogen.<sup>[30]</sup> *Weiß, Schäfer und Schön* verzichteten in ihrer Veröffentlichung auf eine weiterführende Beschreibung der Kristallstruktur des neuen Festkörpers. 2012 gelang *Feng und Wu* erneut die Synthese und Einkristallstrukturlösung von  $\text{KGaSe}_2$ .<sup>[90]</sup> Die Kristallstruktur der monoklinen Verbindung zeichnet sich, wie das oben diskutierte  $\text{KAlTe}_2$ <sup>[31]</sup> durch adamantanähnliche Schichten aus.  $\text{KGaSe}_2$ <sup>[90]</sup> und „ $\text{KAlSe}_2$ “<sup>[30]</sup> repräsentieren somit ebenfalls zwei weitere Vertreter der zweidimensionalen  $\text{KInS}_2$ <sup>[87]</sup> bzw.  $\text{TlGaSe}_2$ <sup>[88]</sup> Schichtstrukturen.

In neueren wissenschaftlichen Arbeiten konnten einige weitere Chalkogenometallate mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MTQ}_2$  eindeutig mit Hilfe der Röntgeneinkristallstrukturanalyse den Strukturtypen  $\text{KInS}_2$  bzw.  $\text{TlGaSe}_2$  zugeordnet werden.<sup>[109,179]</sup> Im anschließenden Kapitel wird nun die Kristallstruktur dieser Festkörper ausführlicher betrachtet.

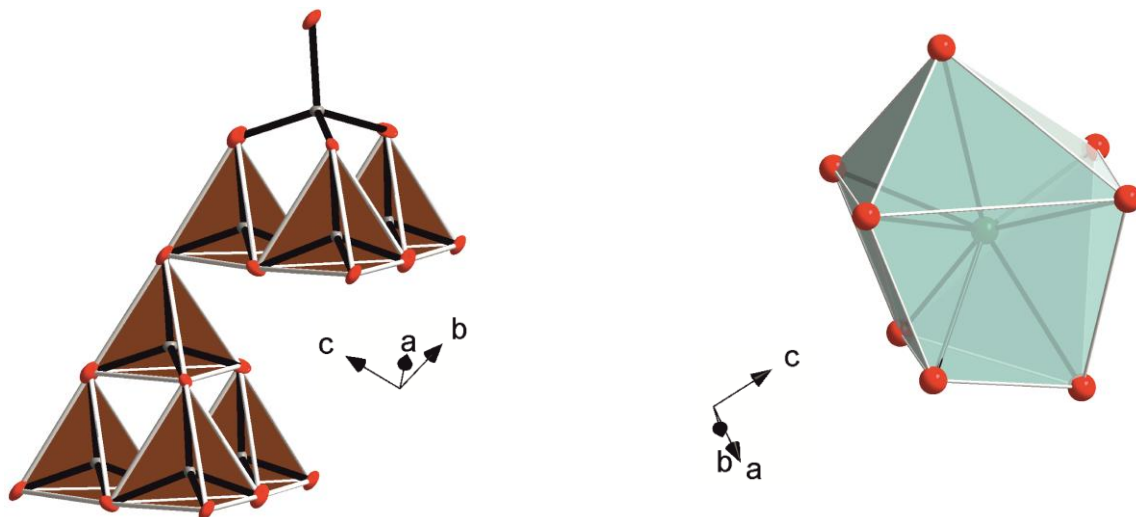
### Der $\text{KInS}_2$ und $\text{TlGaSe}_2$ Strukturtyp

In der Literatur wird häufig im Zusammenhang mit ternären Chalkogenometallaten der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MTQ}_2$  der  $\text{KInS}_2$ -Typ<sup>[87]</sup> als vorherrschender Strukturtyp angegeben, siehe z. B. *NIST ICSD-Datenbank*.  $\text{KInS}_2$ <sup>[87]</sup> wurde jedoch von *Eisenmann* erst 1991 publiziert, während das charakteristische Strukturmotiv der adamantanähnlichen Schichtstruktur bereits 1974 von *Müller, Poltmann und Hahn* bzw. 1982 von *Henkel und v. Schnering* in der Verbindung  $\text{TlGaSe}_2$  beschrieben wurde.<sup>[88,91]</sup>

In Abbildung 3.7 sind die Stapelung der anionischen Schichten und die Positionen der  $\text{Tl}^+$ -Ionen zwischen diesen Schichten anhand der Verbindung  $\text{TlGaSe}_2$ <sup>[88,91]</sup> dargestellt. Das dreiwertige Triel  $\text{Ga}^{+III}$  wird vom Chalkogenid leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Vier Tetraeder  $[\text{GaSe}_4]^{5-}$  bauen durch gemeinsame Ecken einen sog. Supertetraeder  $[\text{Ga}_4\text{Se}_{10}]$  auf, siehe Abbildung 3.8. Die  $[\text{Ga}_4\text{Se}_{10}]$ -Einheiten sind über gemeinsame Ecken zu  $^2[\text{GaSe}_2]$  Schichten verknüpft, die parallel zu  $[001]$  orientiert sind. Jeweils die obere bzw. untere Seite einer dieser  $^2[\text{GaSe}_2]$  Schichten zeigt dabei entlang der kristallographischen  $[110]$  bzw.  $[\bar{1}10]$  Richtung. Zueinander sind zwei dieser Schichten stets um  $90^\circ$  gedreht.<sup>[91]</sup>  $\text{Tl}^+$ -Ionen bilden gemeinsam mit Selenidionen  $[\text{TlSe}_8]$ -Polyeder zwischen den Schichten, siehe Abbildung 3.8. Die  $[\text{TlSe}_8]$ -Polyeder sind entlang der kristallographischen  $[110]$  Richtung angeordnet.<sup>[91]</sup>



**Abb. 3.7.** Ausschnitt aus der Elementarzelle von TI GaSe<sub>2</sub> zur Verdeutlichung der Anordnung der adamantanähnlichen Schichtstruktur.



**Abb. 3.8.** Links: „Supertetraeder“ in TI GaSe<sub>2</sub>. Aufgebaut durch Eckenverknüpfung der [GaSe<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> Tetraeder. Rechts: [TISe<sub>8</sub>] Polyeder eingelagert zwischen den zweidimensionalen <sup>2</sup>[GaSe<sub>2</sub>] Schichten.



### 3.3.2 Die $M_6Al_2Q_6$ Phasen – molekulare $[Al_2Q_6]^{6-}$ Doppeltetraeder

Die Gruppe der alkalimetallreichsten Spezies im ternären Phasensystem von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*, siehe Abbildung 3.1, zeichnet sich durch molekulare  $[Al_2Q_6]^{6-}$ -Einheiten aus. Tabelle 3.2 führt alle bislang bekannten Vertreter der ternären Verbindungen  $M_6Al_2Q_6$  unter Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps auf.

**Tabelle 3.2.** Übersicht der bekannten  $M_6Al_2Q_6$  Phasen.

|   | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]   | Strukturtyp                                      | Literatur |
|---|--|--|-----------|
| <b><math>Na_6Al_2S_6</math></b>           | monoklin, $P2_1/n$<br>$a = 7.191$ , $b = 6.897$ , $c = 12.699$ ,<br>$\beta = 90.12^\circ$<br>$V = 629.8 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$           | $Na_6Fe_2S_6$                                    | [32]      |
| <b><math>Na_6Al_2S_6\text{-HT}</math></b> | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 13.706(5)$ , $b = 12.071(5)$ ,<br>$c = 7.608(3)$ , $\beta = 98.60(6)$<br>$V = 1244.55 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$  | $Na_6Al_2S_6\text{-HT}$<br>(eigener Strukturtyp) | [33]      |
| <b><math>Na_6Al_2Se_6</math></b>          | monoklin, $P2_1/n$<br>$a = 7.499(4)$ , $b = 7.203(4)$ ,<br>$c = 13.196(5)$ , $\beta = 90.37(6)$<br>$V = 712.77 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$    | $Na_6Fe_2S_6$                                    | [34]      |
| <b><math>Na_6Al_2Te_6</math></b>          | monoklin, $P2_1/n$<br>$a = 8.062(4)$ , $b = 7.756(4)$ ,<br>$c = 14.106(5)$ , $\beta = 90.37(6)$<br>$V = 882.01 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$    | $Na_6Fe_2S_6$                                    | [35]      |
| <b><math>K_6Al_2Se_6</math></b>           | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 8.047(3)$ , $b = 12.964(6)$ ,<br>$c = 10.498(4)$ , $\beta = 127.71(6)$<br>$V = 866.4 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$   | $Cs_6Ga_2Se_6$                                   | [36]      |
| <b><math>K_6Al_2Te_6</math></b>           | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 8.632(3)$ , $b = 13.723(6)$ ,<br>$c = 11.264(4)$ , $\beta = 127.71(6)$<br>$V = 1055.63 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | $Cs_6Ga_2Se_6$                                   | [37]      |
| <b><math>Cs_6Al_2Te_6</math></b>          | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 9.100(4)$ , $b = 14.427(5)$ ,<br>$c = 11.908(4)$ , $\beta = 126.38(6)$<br>$V = 1258.65 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | $Cs_6Ga_2Se_6$                                   | [38]      |

In Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6Al_2Q_6$  besetzt Aluminium paarweise ausgewählte Tetraederlücken. Diese werden durch die Packung der verschiedenen Chalkogen- und Alkalimetallatome innerhalb der Elementarzelle gebildet. Im daraus resultierenden zentralen Strukturmotiv der kantenverknüpften Tetraeder  $[Al_2Q_6]^{6-}$  wird dreiwertiges Aluminium

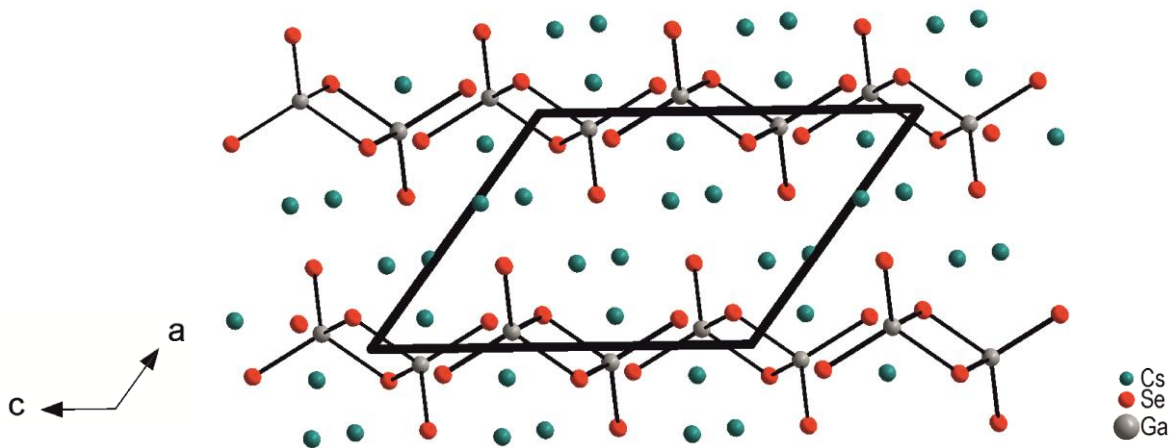
ausschließlich verzerrt tetraedrisch von je zwei terminalen und zwei verbrückenden Chalkogenidatomen koordiniert. Allgemein werden dabei signifikant verkürzte Bindungslängen zwischen Aluminium und den terminalen Chalkogenatomen bzw. eine ebenfalls signifikante Verlängerung der interatomaren Abstände zwischen Aluminium und den verbrückenden  $Q^{2-}$ -Ionen beobachtet. Je nach Ausmaß der Verlängerung bzw. Verkürzung resultieren unterschiedlich starke Verzerrungen der Doppeltetraeder. Auch die verschiedenen Ionenradien der entsprechenden Alkalimetalle separieren die  $[Al_2Q_6]^{6-}$ -Baueinheiten räumlich ungleich stark voneinander. Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6Al_2Q_6$  kristallisieren in den Strukturtypen  $Cs_6Ga_2Se_6$ <sup>[92]</sup>,  $Na_6Al_2S_6$ -HT<sup>[33]</sup> bzw.  $Na_6Fe_2S_6$ <sup>[93]</sup>, siehe Tabelle 3.2. Während die ternären Natrium Chalkogenoaluminat, bis auf die Hochtemperaturphase des  $Na_6Al_2S_6$ <sup>[33]</sup>, isotyp zu  $Na_6Fe_2S_6$ <sup>[93]</sup> kristallisieren, findet sich bei den Vertretern der Kalium- und Cäsiumspezies ausschließlich der  $Cs_6Ga_2Se_6$  Strukturtyp.<sup>[92]</sup> In  $Cs_6Ga_2Se_6$ <sup>[92]</sup> finden sich aufgrund des vorherrschenden Ionenradius des entsprechenden Alkalimetalls Koordinationszahlen von sechs und sieben am einwertigen Metall, in Kristallstrukturen mit  $Na_6Fe_2S_6$ <sup>[93]</sup> Struktur ist dagegen eine regelmäßige oktaedrische Koordination am Alkalimetall bevorzugt.

In den folgenden Kapiteln wird nun der strukturelle Aufbau der drei unterschiedlichen Strukturtypen näher betrachtet.

### Der $Cs_6Ga_2Se_6$ Strukturtyp

Der häufigste Strukturtyp ternärer Chalkogenoaluminat mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6Al_2Q_6$  ist der  $Cs_6Ga_2Se_6$ <sup>[92]</sup> Strukturtyp, siehe Abbildung 3.9 und 3.10.  $Cs_6Ga_2Se_6$ <sup>[92]</sup> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .

Deiseroth<sup>[92]</sup> wählte für die strukturelle Betrachtung der Titelverbindung das sog. „topologische Schichtmodell“, in dem die dichtgepackte Elementarzelle von  $Cs_6Ga_2Se_6$  in unterschiedliche Ebenen unterteilt wird. Die einzelnen Schichten sind aus  $Cs^+$  und  $Se^{2-}$  Ionen aufgebaut, wobei die  $a^*$ -Achse senkrecht auf den gebildeten Schichtebenen steht. Je vier der topologischen Schichten aus Alkalimetall und Chalkogen bilden gemeinsam mit den in ausgewählten Tetraederlücken sitzenden Galliumatomen eine ladungsneutrale Einheit mit der Zusammensetzung  $Cs_6Ga_2Se_6$ .<sup>[92]</sup>

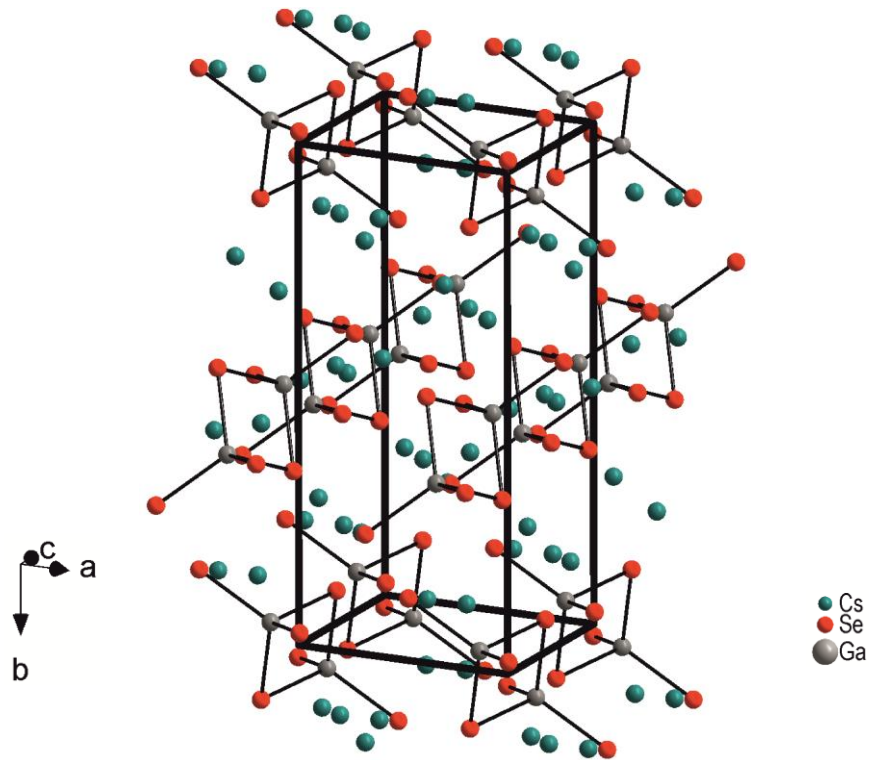


**Abb. 3.9.** Ausschnitt aus der Elementarzelle von  $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ . Hervorgehoben sind die molekularen  $[\text{Ga}_2\text{Se}_6]^{6-}$  Tetraeder.

In den kantenverknüpften Tetraedern  $[\text{Ga}_2\text{Se}_6]^{6-}$  von  $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ <sup>[92]</sup> finden sich signifikant kürzere Bindungsabstände der terminalen Selenatome Se2 und Se3 im Vergleich zum Abstand der verbrückenden Selenatome Se1. Die daraus resultierende charakteristische Verzerrung der  $[\text{Ga}_2\text{Se}_6]^{6-}$ -Einheiten ist vergleichbar mit ebenfalls isolierten Anionen  $[\text{T}_2\text{Q}_6]^{5-}$  ( $\text{T}^{+III}$ : In, Fe;  $\text{Q}^{II}$ : O, S) anderer Festkörper, wie beispielsweise in  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup> oder  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ <sup>[94]</sup>. Entsprechend ist auch der terminale Se2-Ga-Se3 Bindungswinkel am Metall deutlich größer.

### Übertragung des $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ Strukturtyps auf isotype ternäre Aluminate $\text{M}_6\text{Al}_2\text{Q}_6$

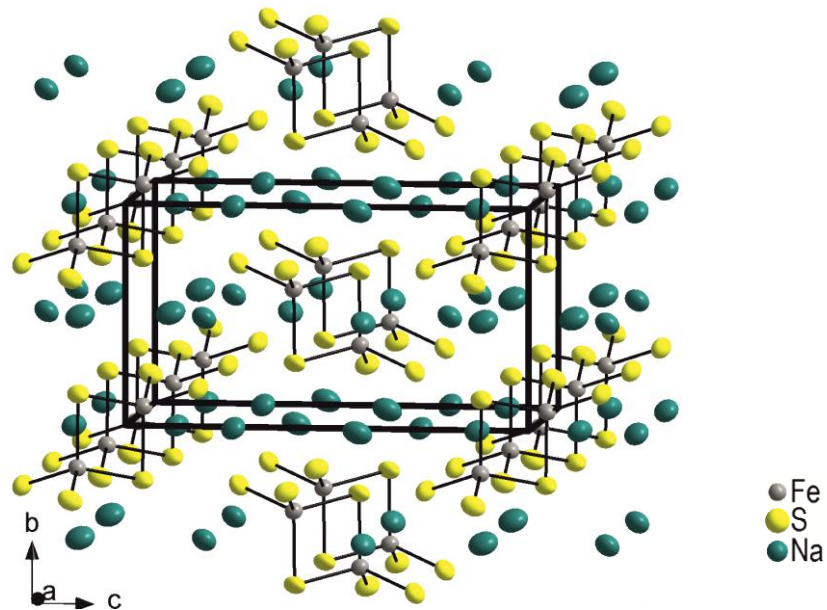
Als ternäre Aluminiumvertreter dieser Spezies sind bislang  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ ,<sup>[36]</sup>  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ <sup>[37]</sup> und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ <sup>[38]</sup> bekannt, siehe Tabelle 3.2. Die genannten Verbindungen weisen in Analogie zur Titelverbindung eine kristallographisch unabhängige Trier- und je drei unabhängige Alkalimetall- bzw. Chalkogenlagen auf. Während die Alkalimetalle auf den allgemeinen Lagen M1 und M3 oktaedrisch von Chalkogenatomen koordiniert werden, ergibt sich für die kristallographische M2-Punktlage eine siebenfache Koordination.



**Abb. 3.10.** Ausschnitt aus der Elementarzelle von  $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$  zur Verdeutlichung der Anordnung der kantenverknüpften  $[\text{Ga}_2\text{Se}_6]^{6-}$  Tetraedern.

Der  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$  Strukturtyp

Zentrales Strukturmotiv des  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$  Strukturtyps sind, wie bei allen Festkörpern mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6T_2Q_6$ , molekulare Doppeltetraeder  $[T_2Q_6]^{6-}$ , siehe Abbildung 3.11. Zu  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$  isotype Verbindungen können idealisiert durch eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Chalkogenatome beschrieben werden. Innerhalb der Kristallstruktur besetzen die  $\text{Na}^+$ -Ionen alle Oktaederlücken, während  $\frac{1}{6}$  der Tetraederlücken geordnet vom dreiwertigen Metall eingenommen werden.<sup>[93]</sup>  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ .



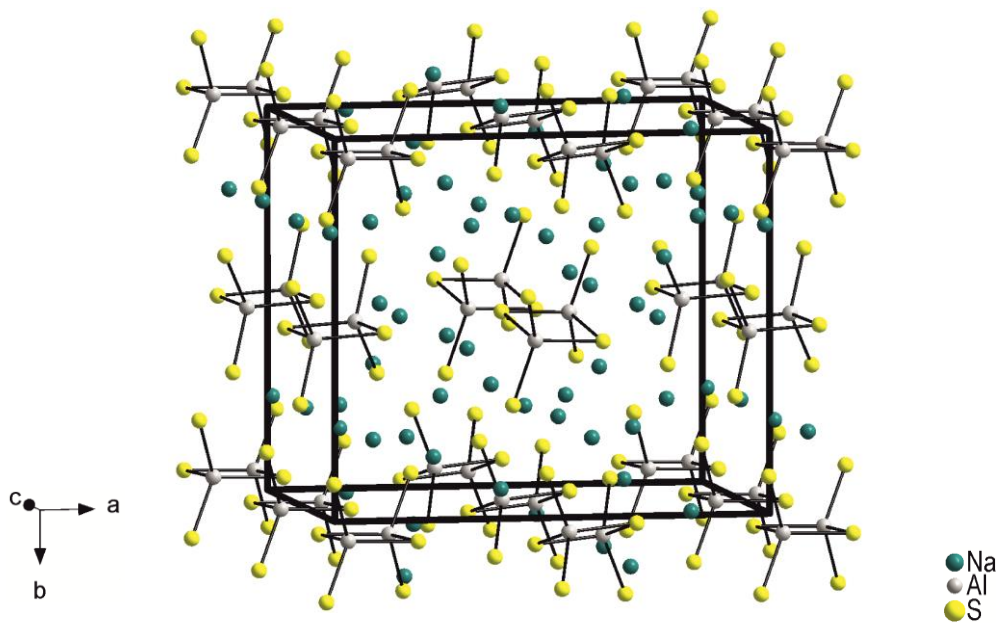
**Abb. 3.11.** Elementarzelle von  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$ <sup>[93]</sup> entlang der kristallographischen Richtung  $[100]$ . Visualisierung der paarweisen Besetzung von ausgewählten Tetraederlücken durch  $\text{Fe}^{3+}$ -Atome.

**Übertragung des  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$  Strukturtyps auf isotype ternäre  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  Aluminate**

$\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ <sup>[32]</sup>,  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[34]</sup> und  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ <sup>[35]</sup> kristallisieren im  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$ <sup>[93]</sup> Strukturtyp. Bislang sind sie die einzigen bekannten Vertreter  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  mit einer höchst regelmäßigen Anordnung der unabhängigen Lagen innerhalb der Elementarzelle. Die geordnete Besetzung aller Oktaederlücken durch  $\text{Na}^+$ -Ionen erzeugt eine Entzerrung des dreidimensionalen Netzwerks.

Der  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ -HT Strukturtyp

$\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ <sup>[32,33]</sup> existiert in zwei unterschiedlichen Modifikationen. Die Raumtemperaturphase  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  wurde in mikrokristalliner Form bei Temperaturen von 623 K gebildet und kristallisiert isotyp zu  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$ <sup>[93]</sup>. Bei Temperaturen über 775 K wandelt sich das Reaktionsprodukt in eine stabile Hochtemperaturmodifikation  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6\text{-HT}$ <sup>[33]</sup> um, siehe Abbildung 3.12.



**Abb. 3.12.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6\text{-HT}$ <sup>[33]</sup>.

Strukturell zeichnet sich  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6\text{-HT}$ ,<sup>[33]</sup> wie auch  $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ <sup>[92]</sup> und  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$ ,<sup>[93]</sup> durch das zentrale Strukturmotiv der kantenverknüpften Tetraeder aus. Die Unterschiede bzgl. der Bindungslängen zwischen terminalen und verbrückenden Chalkogenliganden sind bei den  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Tetraedern in  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6\text{-HT}$  vergleichbar zu bisher diskutierten Strukturtypen der Festkörper  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$ .  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6\text{-HT}$  ist jedoch bislang der einzige Strukturtyp in der Reihe der  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  Verbindungen, bei dem zwischen zwei kristallographisch unabhängigen Aluminiumatomen und je sechs verschiedenen Alkalimetall- bzw. Chalkogenlagen unterschieden wird. Vier der sechs kristallographisch unabhängigen Natriumatome Na1, Na3, Na5 und Na6 besetzen ausgewählte Oktaederlücken, während die primäre Koordinationssphäre der beiden weiteren Natriumatome ausgeweitet, vgl. Na4 bzw. verringert, vgl. Na2 wird.<sup>[33]</sup>  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6\text{-HT}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .

**Das gemischtvalente ternäre Thioaluminat  $\text{CsAlTe}_3$ , lokalisiert auf dem quasi-binären Schnitt von  $\text{M}_2\text{Q}$  und  $\text{Al}_2\text{Te}_5$**

Für die lückenlose Auflistung und Beschreibung aller literaturbekannten Verbindungen im ternären Phasensystem von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* wird abschließend  $\text{CsAlTe}_3$ <sup>[39]</sup> näher erörtert.

### 3.3.3 Die Verbindung $\text{CsAlTe}_3$

$\text{CsAlTe}_3$ <sup>[39]</sup> repräsentiert im ternären Phasendreieck von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* bislang den einzigen Vertreter mit einer gemischt-valenten Oxidationsstufe am Chalkogen. Im Unterschied zu den übrigen Phasen der ternären Verbindungen  $\text{M}_x\text{Al}_y\text{Q}_z$  befinden sich Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MA/Q}_3$  auf dem quasi-binären Schnitt von  $\text{Al}_2\text{Te}_5$ <sup>[76]</sup> und  $\text{M}_2\text{Te}$ <sup>[78]</sup>. Während Aluminium und Cäsium die für sie gewohnten Oxidationsstufen +III bzw. +I annehmen, finden sich am Chalkogen, bedingt durch die Existenz von Dichalkogenidhanteln, die Oxidationszahlen –I und –II. Tabelle 3.3 listet den bisher einzigen Vertreter der  $\text{MA/Q}_3$  Festkörper unter Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps auf.

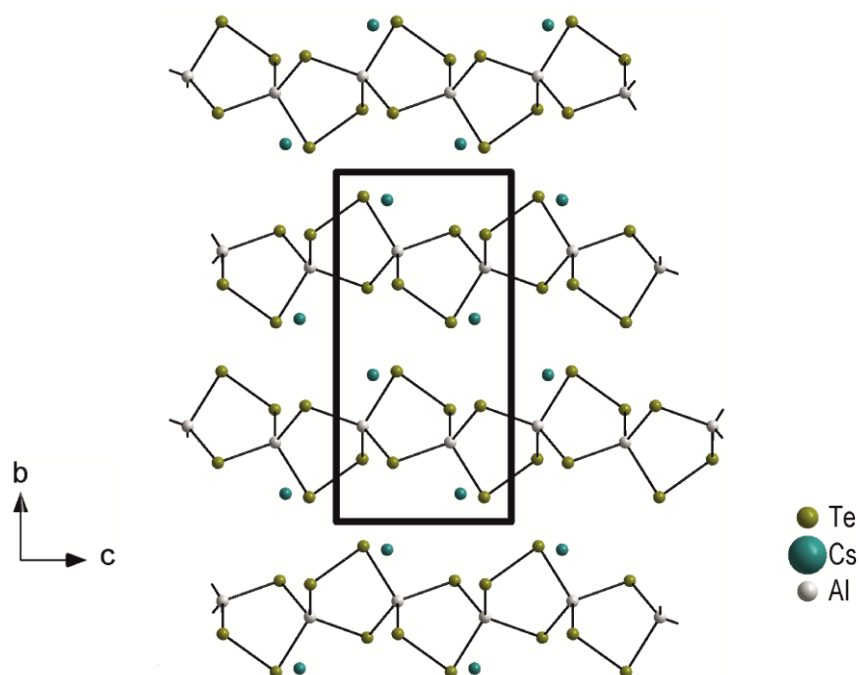
**Tabelle 3.3.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{CsAlTe}_3$ .

|                   | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. °]   | Strukturtyp      | Literatur |
|-------------------|--|------------------|-----------|
| $\text{CsAlTe}_3$ | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 8.154(4)$ , $b = 13.940(5)$ ,<br>$c = 7.187(4)$ , $\beta = 104.18(6)$<br>$V = 792.03 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$ | $\text{RbBSe}_3$ | [39]      |

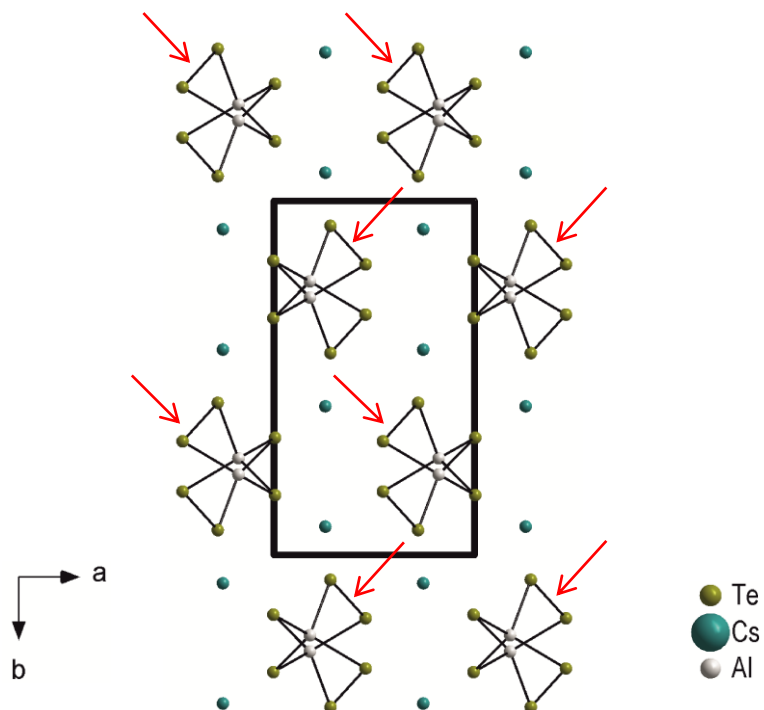
$\text{CsAlTe}_3$  kristallisiert im  $\text{RbBSe}_3$ <sup>[95]</sup> Strukturtyp in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Strukturelles Charakteristikum von  $\text{CsAlTe}_3$  sind nicht-planare Fünfringe  $[\text{Al}_2\text{Te}_3]$ . Diese sind ihrerseits durch tetraedrisch koordiniertes Aluminium als Spirozentrum zu polymeren Ketten mit der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{AlTe}_3]$  verknüpft.<sup>[39,95]</sup> Aufgebaut werden die spirocyclischen Anionen durch Aluminium, Telluridionen und Tellurhanteln, siehe Abbildung 3.13.

Die entlang der kristallographischen  $b$ -Achse verlaufende  $2_1$ -Schraubenachse transformiert die beiden unterschiedlich orientierten Anionenstränge  $[\text{AlTe}_3]$  ineinander. Die Anordnung der Dichalkogenidhantel innerhalb der Fünfringe ist dabei stets auf der gegenüberliegenden Seite bzgl. der Orientierung der anionischen Stränge, siehe Abbildung 3.14.<sup>[95]</sup>

Die Kristallstruktur von  $\text{CsAlTe}_3$  zeichnet sich durch drei kristallographisch unabhängige Chalkogenlagen  $\text{Te}_1$ ,  $\text{Te}_2$  und  $\text{Te}_3$  aus. Wobei  $\text{Te}_1$  und  $\text{Te}_3$  die Dichalkogenidhantel bilden. Cäsium hat die Koordinationszahl zehn.<sup>[39,95]</sup>



**Abb. 3.13.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{CsAlTe}_3$  entlang  $[100]$  zur Verdeutlichung der spiro-cyclischen Anionenstränge.



**Abb. 3.14.** Anordnung der spiro-cyclischen Stränge in  $\text{CsAlTe}_3$  anhand der unterschiedlichen Orientierung der Tellurhanteln.

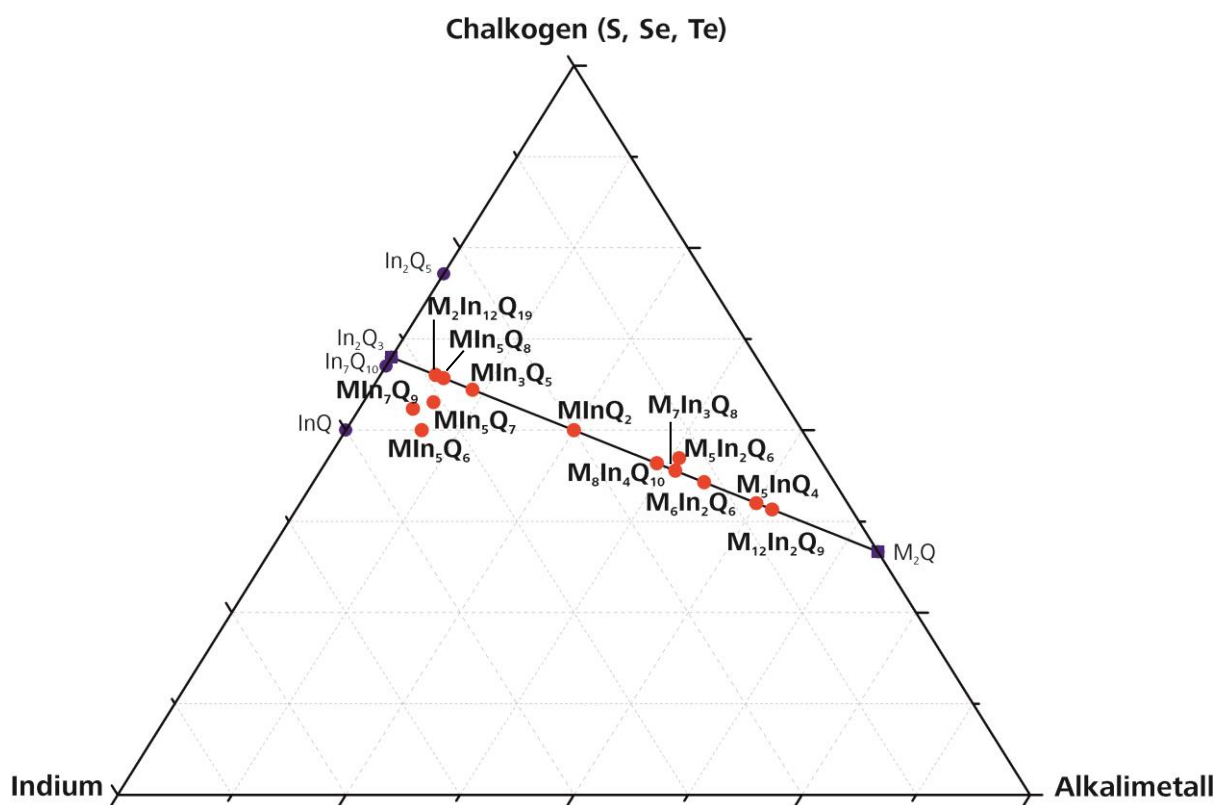


### 3B Das ternäre Phasensystem *M-In-Q*

#### 3.1 Allgemeine Übersicht

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit richtete sich auf das ternäre Phasendiagramm *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*. Durch die Synthese und strukturelle Charakterisierung der beiden bislang unbekannten ternären Alkalimetall Chalkogenoindate  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  bzw.  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  konnten aufschlussreiche Erkenntnisse zur Strukturchemie im Phasendreieck *Alkalimetall-Indium-Chalkogen* gewonnen werden, siehe Abbildung 3.1.

Die folgenden Kapitel geben einen knappen strukturellen Überblick über bereits bekannte ternäre Indiumphasen des Systems *M-In-Q*. Wie auch im Falle von Aluminium bildet dabei der quasi-binäre Schnitt  $\text{M}_2\text{Q}^{[78]} - \text{In}_2\text{Q}_3^{[78,97]}$  den Ausgangspunkt der strukturchemischen Untersuchungen.



**Abb. 3.1.** Ternäres Phasensystem von *Alkalimetall-Indium-Chalkogen*. Der Fokus der Betrachtungen liegt auf den literaturbekannten Verbindungen des quasi-binären Schnitts  $\text{In}_2\text{Q}_3 - \text{M}_2\text{Q}$ .

Die große Anzahl ternärer Alkalimetall Chalkogenoindate und deren strukturelle Vielfalt sind nicht zuletzt auf ihre thermodynamische Stabilität zurückzuführen. Ternäre Indate sind im Unterschied zu den extrem hydrolyseempfindlichen ternären Alkalimetall Chalkogenoaluminaten moderat luftempfindlich. Auch die Möglichkeit der Ausbildung unterschiedlicher Koordinationssphären am Zentralatom ermöglicht das angesprochene breite Spektrum ternärer Indate. Neben einer tetraedrischen Koordination am Triel weisen diese Verbindungen auch tendenziell eine oktaedrische Koordinationssphäre am Indiumatom auf.<sup>[96]</sup>

Im ternären Phasensystem  $M$ - $In$ - $Q$  befindet sich die überwiegende Anzahl ternärer Alkalimetall Chalkogenoindate auf dem quasi-binären Schnitt  $M_2Q$  -  $In_2Q_3$ . Analog zu ihren binären Vorstufen  $M_2Q$ <sup>[78]</sup> bzw.  $In_2Q_3$ <sup>[78,97]</sup> kommen den beteiligten Elementen in normalvalenten Verbindungen die für sie herkömmlichen Oxidationsstufen zu.

Abseits des quasi-binären Schnitts  $M_2Q$  -  $In_2Q_3$  treten außerdem bzgl. Indium oder dem entsprechenden Chalkogen gemischt-valente Festkörper auf. Auf eine weiterführende Betrachtung der gemischt-valenten Indiumverbindungen wird an dieser Stelle jedoch verzichtet, da den Ausgangspunkt der strukturellen Betrachtungen die normalvalenten Festkörper des quasi-binären Schnitts  $M_2Q$  -  $In_2Q_3$  bildeten.<sup>[13-15,20,21,40,41,98-114]</sup>

Kapitel 3.2. gibt einen strukturellen Überblick über die literaturbekannten Verbindungen ternärer Alkalimetall Chalkogenoindate des quasi-binären Schnitts  $M_2Q$  -  $In_2Q_3$ .

### 3.2 Ternäre Indate des quasi-binären Schnitts $M_2Q$ - $In_2Q_3$

Tabelle 3.1 zeigt alle literaturbekannten ternären Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_xIn_yQ_z$  auf dem quasi-binären Schnitt  $M_2Q$  -  $In_2Q_3$  unter Angabe ihrer strukturellen Vertreter und der vorherrschenden Koordination am Indium (+III) auf.<sup>[13-15,20,21,40,41,98-</sup>

<sup>114]</sup> Die Auflistung innerhalb der Tabelle erfolgt von der Gruppe der alkalimetallreichsten Vertreter ternärer Alkalimetall Chalkogenoindate zu ternären Verbindungen mit geringstem Alkalimetallgehalt.

**Tabelle 3.1.** Auflistung aller bisher bekannter Zusammensetzungen ternärer Verbindungen. Geordnet von der Gruppe der alkalimetallreichsten Vertreter zu den alkalimetallärmsten Verbindungen im ternären Phasensystem *M-In-Q*.

| Zusammensetzung    | Strukturelle Vertreter   | Koordination am Indium   |
|--------------------|--|--|
| $M_{12}In_2Q_9$    | $K_{12}In_2Se_9$ <sup>[15]</sup>   | ausschließlich <i>tetraedrisch</i> koordiniertes Indium(+III)          |
| $M_5InQ_4$         | $Na_5InS_4$ , $Na_5InTe_4$ <sup>[13,14]</sup>  | isolierte $[InQ_4]^{5-}$ Tetraeder                                     |
| $M_6In_2Q_6$       | $Na_6In_2S_6$ <sup>[40]</sup><br>$Rb_6In_2S_6$ <sup>[41]</sup>   | ausschließlich <i>tetraedrisch</i> koordiniertes Indium(+III)          |
| $M_7In_3Q_8$       | $Na_7In_3Se_8$ <sup>[114]</sup>  | ausschließlich <i>tetraedrische</i> Koordination am $In^{3+}$          |
| $M_8In_4Q_{10}$    | $Rb_8In_4S_{10}$ <sup>[41]</sup>   | ausschließlich <i>tetraedrisch</i> koordiniertes Indium(+III)          |
| $MInQ_2$           | $LiInS_2$ , $LiInSe_2$ , $LiInTe_2$ <sup>[98-101]</sup><br>$NaInS_2$ , $NaInSe_2$ , $NaInTe_2$ <sup>[102,103]</sup><br>$KInS_2$ , $KInSe_2$ , $KInTe_2$ <sup>[87,104,105]</sup><br>$RbInS_2$ , $RbInSe_2$ , $RbInTe_2$ <sup>[106,107]</sup><br>$CsInS_2$ , $CsInSe_2$ <sup>[108,109]</sup> | ausschließlich <i>tetraedrisch</i> koordiniertes $In^{3+}$             |
| $MIn_3Q_5$         | $RbIn_3S_5$ <sup>[110-112]</sup><br>$CsIn_3S_5$ <sup>[110,111]</sup>   | <i>oktaedrische</i> und <i>tetraedrische</i> Koordination am Indium    |
| $MIn_5Q_8$         | $KIn_5S_8$ <sup>[20]</sup><br>$RbIn_5S_8$ <sup>[20]</sup><br>$CsIn_5S_8$ <sup>[20]</sup>   | ausschließlich <i>oktaedrische</i> Koordination am $In^{3+}$           |
| $M_2In_{12}Q_{19}$ | $K_2In_{12}Se_{19}$ <sup>[110,113]</sup>   | ausschließlich <i>tetraedrisch</i> koordiniertes Indium(+III)          |
| $M_2In_6Q_{10}$    | $Na_2In_6Se_{10}$ <sup>[21]</sup>  | <i>oktaedrische</i> und <i>tetraedrische</i> Koordination am $In^{3+}$ |

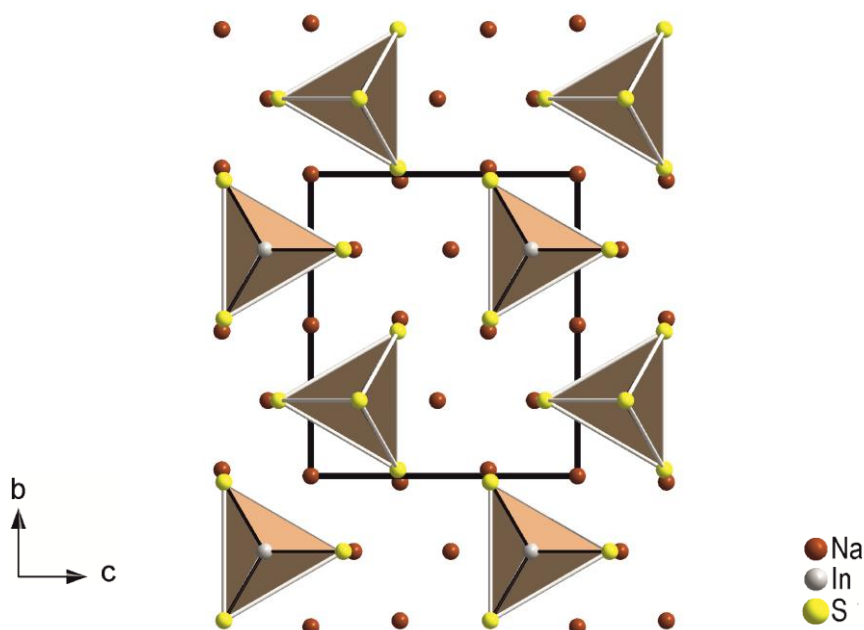
Der Fokus der nachstehenden strukturellen Betrachtungen richtet sich ausschließlich auf tetraedrisch koordinierte ternäre Chalkogenoindate des quasi-binären Schnitts  $\text{In}_2\text{Q}_3 - \text{M}_2\text{Q}$ . Diese Festkörper können hinsichtlich strukturchemischer Aspekte in zwei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden. Analog dem ternären Phasensystem von  $\text{M}-\text{Al}-\text{Q}$  gibt es alkalimetallreiche Verbindungen mit den allgemeinen Zusammensetzungen  $\text{M}_5\text{InQ}_4$ ,  $\text{M}_6\text{In}_2\text{Q}_6$ ,  $\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_9$  und  $\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_{19}$ , welche isolierte *ortho*-Tetraeder  $[\text{InQ}_4]^{5-}$  oder molekulare Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{Q}_6]^{6-}$  aufweisen<sup>[13-15,40,41,110,113]</sup>. Beim Übergang in den alkalimetallärmeren Bereich finden sich beispielsweise eindimensionale Polyanionen in  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$ ,<sup>[114]</sup>  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[41]</sup> und  $\text{MInTe}_2$  Verbindungen<sup>[101,103,105,107]</sup>. Auch  $\text{MInQ}_2$  Vertreter mit dreidimensionalen Netzwerkstrukturen oder adamantanähnlichen Schichtstrukturen sind bekannt.<sup>[98-109]</sup> Die folgenden Unterkapitel geben einen kurzen strukturellen Überblick über die alkalimetallreichen bzw. –armen Indiumvertreter.

### 3.2.1 Die $\text{M}_5\text{InQ}_4$ Phasen

Mit  $\text{Na}_5\text{InS}_4$ <sup>[13]</sup> und  $\text{Na}_5\text{InTe}_4$ <sup>[14]</sup> sind bisher zwei Vertreter der *ortho*-Chalkogenoindate bekannt. Charakteristisches Strukturelement sind molekulare Tetraeder  $[\text{InQ}_4]^{5-}$ , siehe Abbildung 3.2. Tabelle 3.2 zeigt die beiden bisher bekannten  $\text{M}_5\text{InQ}_4$  Vertreter unter Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps auf.

**Tabelle 3.2.** Auflistung aller bisher bekannten Phasen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_5\text{InQ}_4$  unter Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps.

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]  | Strukturtyp         | Literatur |
|--|---|---------------------|-----------|
| <b><math>\text{Na}_5\text{InS}_4</math></b>  | monoklin, $P2_1/m$<br>$a = 6.802(4)$ , $b = 8.835(5)$ ,<br>$c = 7.806(4)$ ,<br>$\beta = 90.61(6)$<br>$V = 469.08 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | eigener Strukturtyp | [13]      |
| <b><math>\text{Na}_5\text{InTe}_4</math></b> | orthorhombisch, $Pbca$<br>$a = 7.427(4)$ , $b = 20.154(8)$ ,<br>$c = 17.733(6)$ ,<br>$V = 2654.34 \text{ \AA}^3$ , $Z = 8$                | eigener Strukturtyp | [14]      |



**Abb. 3.2.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_5\text{InS}_4$  entlang  $[100]$ . Molekulare *ortho*- $[\text{InS}_4]$  Einheiten, isoliert durch  $\text{Na}^+$  Ionen.

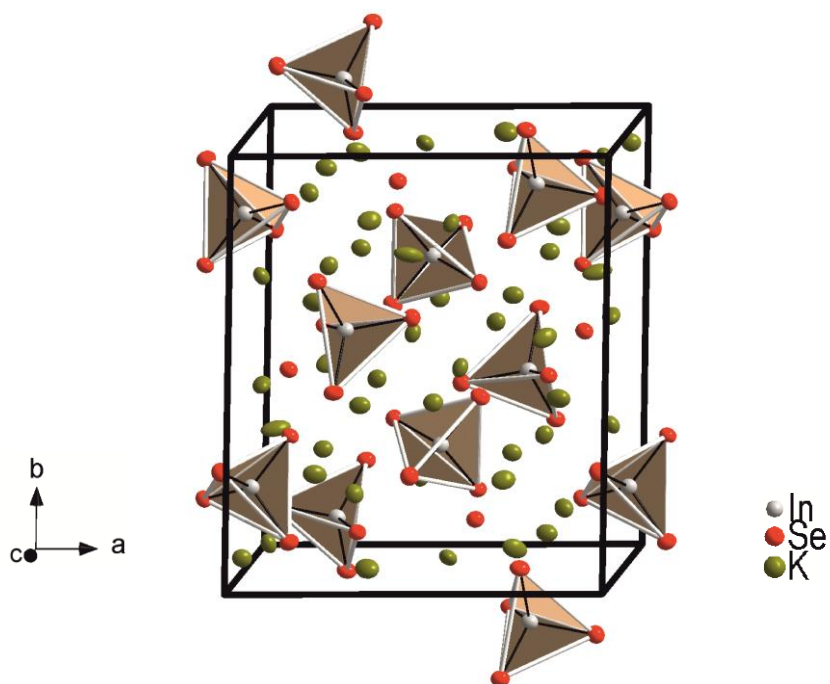
### 3.2.2 Das *ortho*-Selenidindat-Anion $[\text{InSe}_4]^{5-}$ in $\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_9$

Im Unterschied zu den in Kapitel 3.2.1 diskutierten  $M_5\text{InQ}_4$  Phasen, weist  $\text{K}_{12}[\text{InSe}_4]_2\text{Se}^{[15]}$  neben molekularen Tetraedern  $[\text{InSe}_4]^{5-}$  isolierte  $\text{Se}^{2-}$  Anionen auf, siehe Abbildung 3.3.  $\text{K}_{12}[\text{InSe}_4]_2\text{Se}$  komplettiert die Reihe der *ortho*-Chalkogenoindate. Tabelle 3.3 listet die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und den Strukturtyp von  $\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_9$  auf.

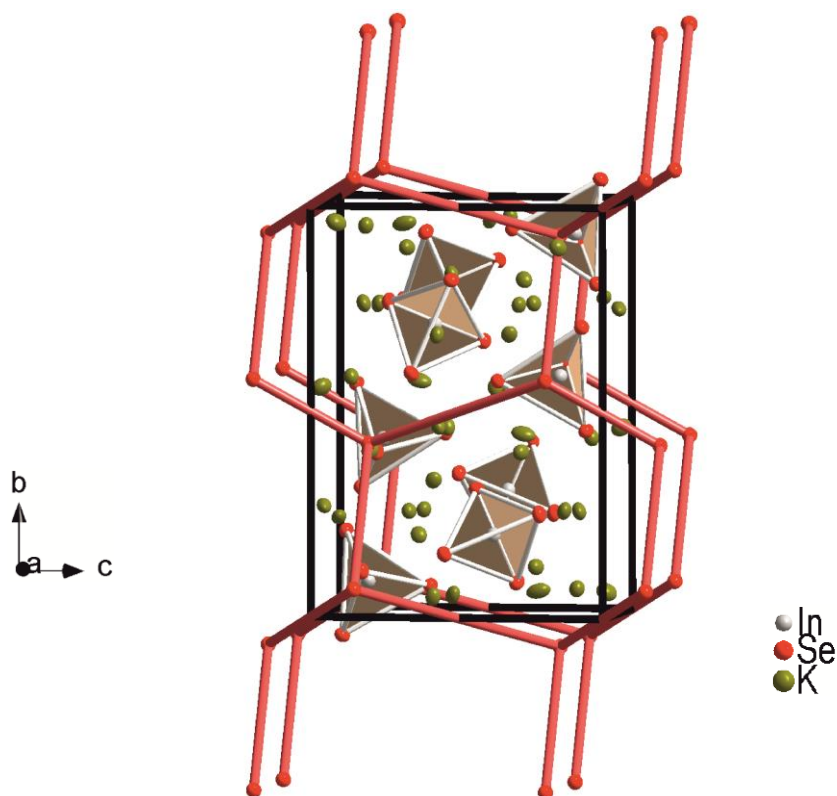
**Tabelle 3.3.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_9$ .

|   | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]   | Strukturtyp         | Literatur |
|---|--|---------------------|-----------|
| <b><math>\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_9</math></b> | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 14.511$ , $b = 16.945$ , $c = 12.668$ ,<br>$\beta = 103.03$<br>$V = 3034.7 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$ | eigener Strukturtyp | [15]      |

Innerhalb der komplexen Kristallstruktur von  $\text{K}_{12}[\text{InSe}_4]_2\text{Se}^{[15]}$  sind die isolierten  $\text{Se}^{2-}$  Ionen in einem leicht verzerrten Diamantgitter angeordnet. Das zur Ladungsneutralität vorhandene  $\text{K}^+$  bildet gemeinsam mit den Tetraedern  $[\text{InSe}_4]^{5-}$  ein sehr schwer zu beschreibendes Netzwerk, welches in das diamantähnliche Gitter der  $\text{Se}^{2-}$ -Anionen eingelagert ist, siehe Abbildung 3.4.<sup>[15]</sup>



**Abb. 3.3.** Strukturausschnitt von  $K_{12}In_2Se_9$  mit isolierten  $Se^{2-}$  Ionen und *ortho*- $[InSe_4]$  Einheiten.



**Abb. 3.4.** Verzerrtes Diamantgitter der  $Se^{2-}$ -Ionen (rot hervorgehoben), in dem  $K^+$ -Ionen und Tetraeder  $[InSe_4]^{5-}$  eingelagert sind.

### 3.2.3 Die $M_6\text{In}_2\text{Q}_6$ Phasen

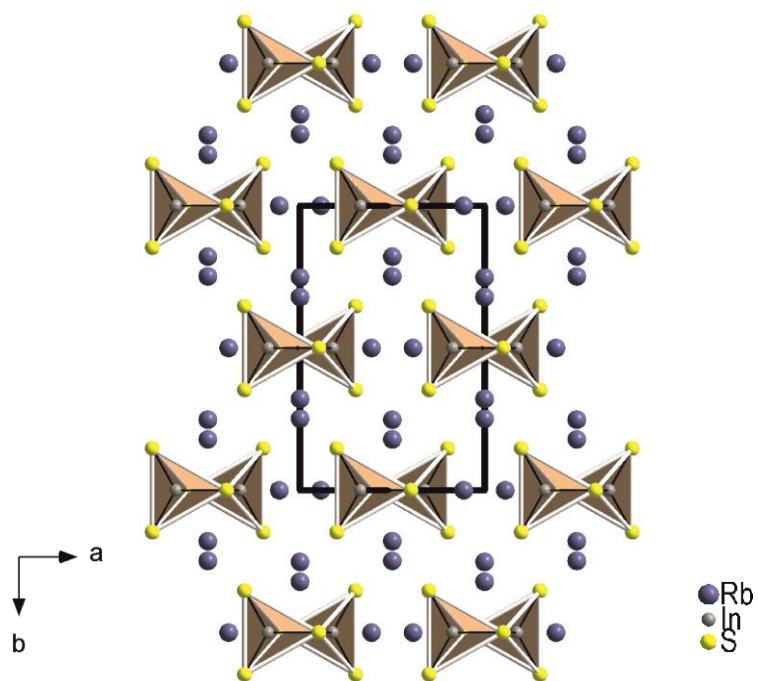
$\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40]</sup> und  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup> sind bisher die beiden einzigen Vertreter ternärer  $M_6\text{In}_2\text{Q}_6$  Phasen. Beide Festkörper weisen als charakteristisches Strukturelement molekulare Einheiten kantenverknüpfter Tetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  auf.

Tabelle 3.4 listet die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und den Strukturtyp von  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  auf.

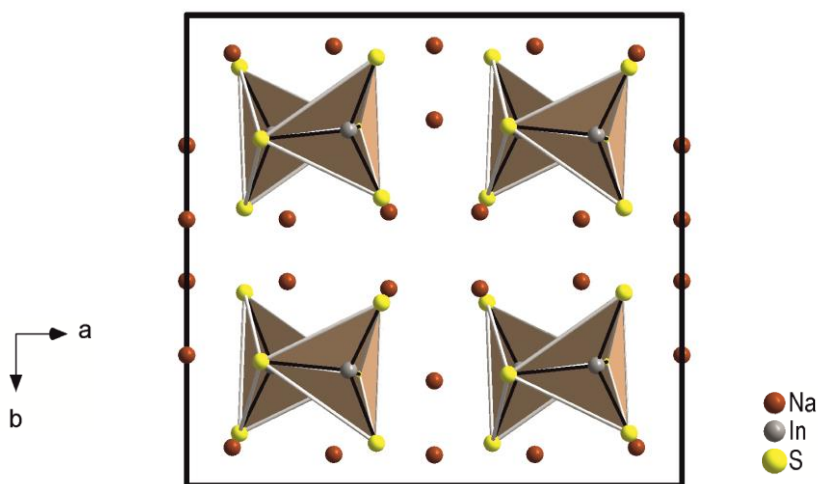
**Tabelle 3.4.** Auflistung beider bekannter Phasen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6\text{In}_2\text{Q}_6$  unter Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps.

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. °]   | Strukturtyp                       | Literatur |
|--|--|-----------------------------------|-----------|
| <b><math>\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b> | monoklin, $C2/c$<br>$a = 15.945(6)$ , $b = 13.456(6)$ ,<br>$c = 7.358(4)$ ,<br>$\beta = 117.41(6)$<br>$V = 1401.52 \text{\AA}^3$ , $Z = 4$ | eigener Strukturtyp               | [40]      |
| <b><math>\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b> | monoklin, $C2/m$<br>$a = 8.953(2)$ , $b = 13.569(2)$ ,<br>$c = 7.918(2)$ ,<br>$\beta = 101.53(2)$<br>$V = 942.49 \text{\AA}^3$ , $Z = 2$   | $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ | [41]      |

$\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup> kristallisiert isotyp zu  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ <sup>[94]</sup> in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ , siehe Abbildung 3.5. Monoklines  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40]</sup> repräsentiert einen eigenen Strukturtyp, siehe Abbildung 3.6. Entsprechend den Ionenradien der Alkalimetalle Natrium und Rubidium ergeben sich für die beiden Vertreter ternärer Chalkogenoindate unterschiedliche partielle Teilstrukturen. In  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  werden  $\text{Na}^+$ -Ionen oktaedrisch koordiniert, während in  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  Rubidium die Koordinationszahlen fünf und sieben aufweist. Im Unterschied zum starken Einfluss der kationischen Substruktur sind die  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Baueinheiten in beiden Festkörpern identisch und mit ähnlichen Doppeltetraedern, wie beispielsweise in  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ <sup>[94]</sup>, vergleichbar.



**Abb. 3.5.** Ausschnitt der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  entlang  $[001]$ .



**Abb. 3.6.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  entlang  $[001]$ .

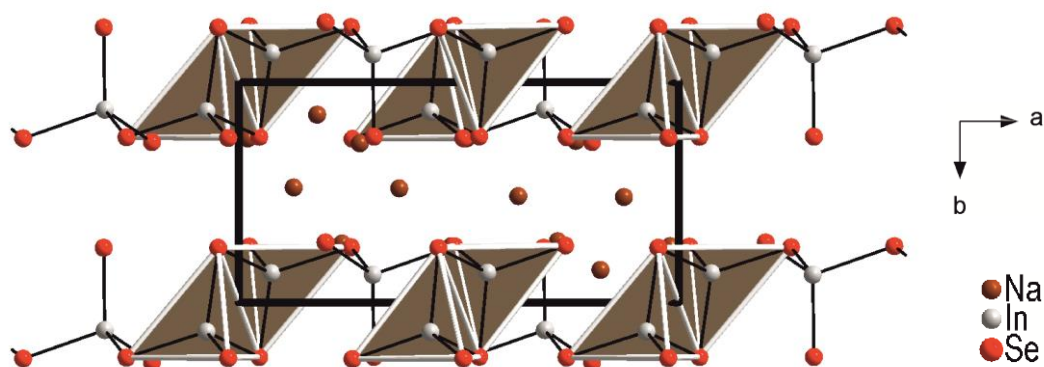


### 3.2.4 Die Verbindung $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$

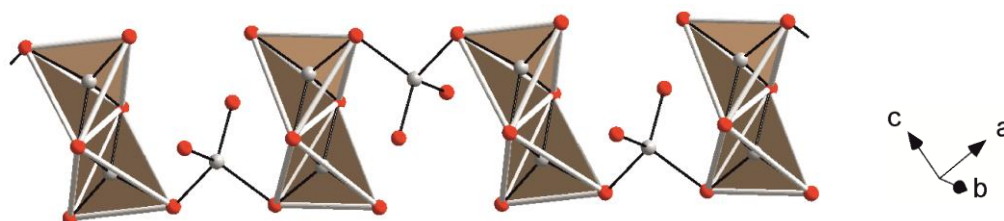
Die Kristallstruktur des triklinen  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$ <sup>[114]</sup> zeichnet sich durch polyanionische Stränge tetraedrischer  $[\text{InSe}_4]^{5-}$ -Einheiten aus. Durch Ecken- und Kantenverknüpfung sind die Tetraeder  $[\text{InSe}_4]^{5-}$  zu eindimensionalen Ketten  $[\text{In}_3\text{Se}_8]^{7-}$  verbunden, siehe Abbildung 3.7 und 3.8. Im Unterschied zu den in Kapitel 3.2.1 bis 3.2.3 diskutierten ternären Chalkogenoindaten repräsentiert  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$  einen charakteristischen Vertreter mit polyanionischer Substruktur. Tabelle 3.5 zeigt die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und den Strukturtyp von  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$  auf.

**Tabelle 3.5.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$ .

|                                     | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]   | Strukturtyp                         | Literatur |
|-------------------------------------|--|-------------------------------------|-----------|
| $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$ | triklin, $P\bar{1}$<br>$a = 13.506(5)$ , $b = 6.747(3)$ ,<br>$c = 10.438(4)$ ,<br>$\alpha = 90.159$ , $\beta = 91.24(6)$ , $\gamma = 90.003$<br>$V = 950.94 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$ | [114]     |



**Abb. 3.7.** Strukturausschnitt von  $\text{Na}_7\text{In}_3\text{Se}_8$  entlang  $[001]$ . Hervorgehoben sind die entlang der  $a$ -Achse verlaufenden Polyanionen.



**Abb. 3.8.** Ecken- und Kantenverknüpfung der  $[\text{InSe}_4]^{5-}$  Tetraeder zu einem  $[\text{In}_3\text{Se}_8]^{7-}$  Polyanionenstrang.

### 3.2.5 Die Verbindung $\text{Rb}_8\text{In}_4\text{S}_{10}$

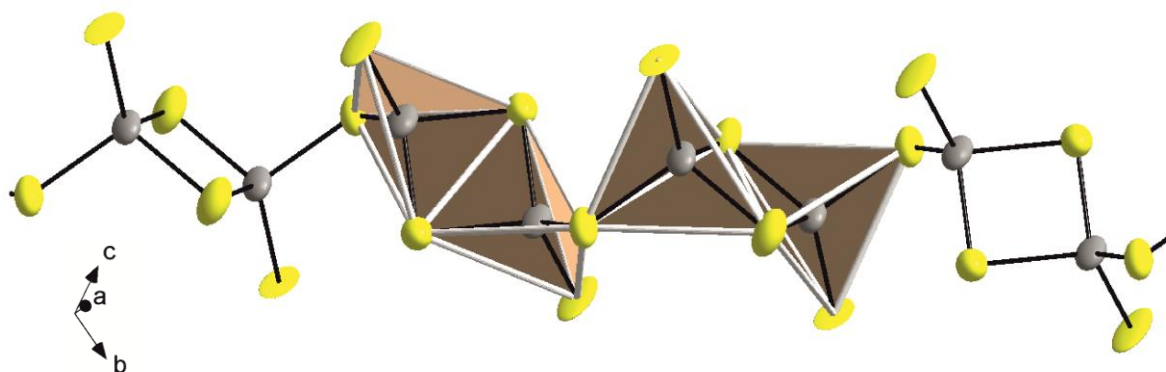
Einen weiteren Vertreter mit polyanionischer Substruktur repräsentiert das triklin  $\text{Rb}_8\text{In}_4\text{S}_{10}$ <sup>[41]</sup>. Es kristallisiert in einem eigenständigen Strukturtyp und ist bislang der einzige bekannte Vertreter mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_8\text{In}_4\text{Q}_{10}$ .

Tabelle 3.6 reiht die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und den Strukturtyp von  $\text{Rb}_8\text{In}_4\text{S}_{10}$  auf.

**Tabelle 3.6.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{Rb}_8\text{In}_4\text{S}_{10}$ .

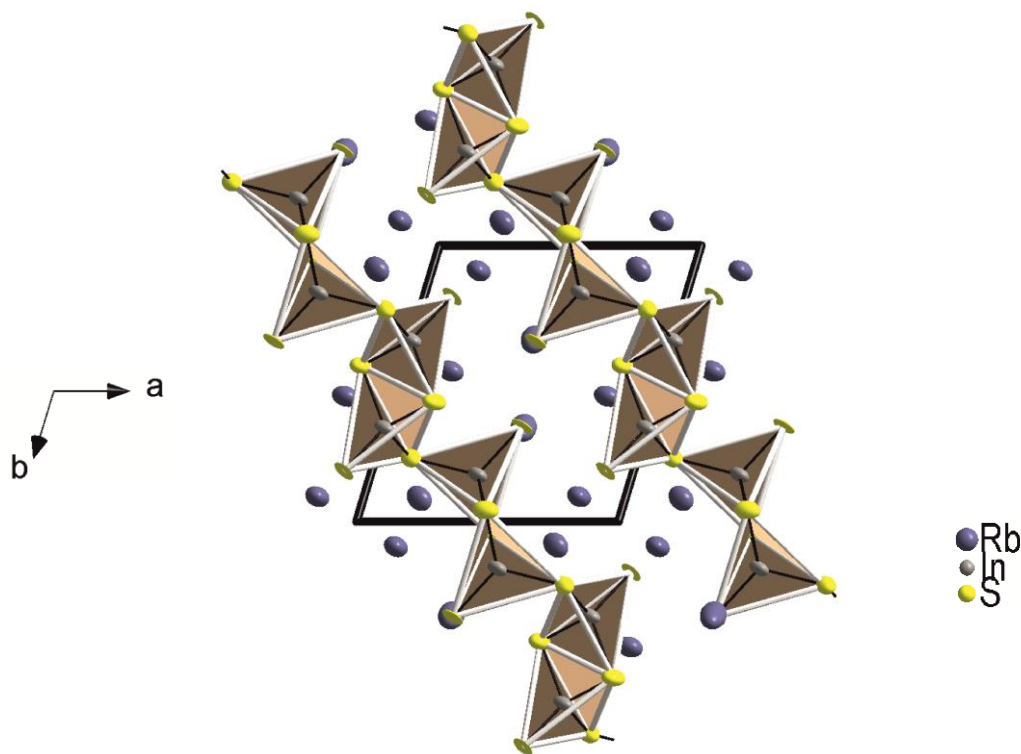
|                                       | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]   | Strukturtyp         | Literatur |
|---------------------------------------|--|---------------------|-----------|
| $\text{Rb}_8\text{In}_4\text{S}_{10}$ | triklin, $P\bar{1}$<br>$a = 9.317(2)$ , $b = 10.976(3)$ ,<br>$c = 7.612(2)$ ,<br>$\alpha = 111.32(2)$ , $\beta = 94.70(2)$ ,<br>$\gamma = 103.70(2)$<br>$V = 692.27 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | eigener Strukturtyp | [41]      |

In  $\text{Rb}_8\text{In}_4\text{S}_{10}$ <sup>[41]</sup> sind Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  über endständige Schwefelatome zu einem unendlichen Strang  $[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$  verknüpft, siehe Abbildung 3.9 und 3.10. Es treten somit zwei funktional unterschiedliche endständige Schwefelatome auf: Schwefelatome mit bzw. ohne eine verbrückende Funktion zum benachbarten Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ .



**Abb. 3.9.**  $[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$  Polyanionenstrang in  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  zur Verdeutlichung der *trans*-Eckenverknüpfung der  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{4-}$  Doppeltetraeder.

Im zentralen Strukturmotiv der eindimensionalen Stränge wird außerdem zwischen zwei kristallographisch nicht äquivalenten  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten unterschieden. Die beiden unterschiedlichen Doppeltetraeder sind durch gemeinsame Ecken alternierend innerhalb der Kette angeordnet. Sie unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer interatomaren In-In-Abstände, als auch entsprechender Bindungswinkel am verbrückenden Vierring  $[\text{In}_2\text{S}_2]$ .<sup>[41]</sup>



**Abb. 3.10.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  entlang  $[001]$  zur Verdeutlichung der  $(\text{In}_2\text{S}_5^{4-})_n$  Polyanionenstränge.

### 3.2.6 Die $M\text{InQ}_2$ Phasen

Bis auf das unbekannte „ $\text{CsInTe}_2$ “ ist die Gruppe ternärer Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M\text{InQ}_2$  strukturchemisch vollständig aufgeklärt. Analog zu den ternären Chalkogenoaluminaten zeichnen sich die Kristallstrukturen durch dreidimensionale Netzwerke bzw. zweidimensionale Schichtstrukturen aus.

Tabelle 3.7 listet die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und die Strukturtypen der  $M\text{InQ}_2$  Phasen auf.

**Tabelle 3.7.** Auflistung der  $M\text{InQ}_2$  Literaturverbindungen unter Angabe der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps.

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [Å bzw. °]  | Strukturtyp                     | Literatur |
|--|---|---------------------------------|-----------|
| <b>LiInS<sub>2</sub></b>                             | orthorhombisch, $P2_1nb$<br>$a = 6.474(1)$ , $b = 6.887(1)$ ,<br>$c = 8.050(1)$ ,<br>$V = 358.92 \text{ Å}^3$ , $Z = 4$                     | $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>     | [98]      |
| <b>LiInSe<sub>2</sub></b>                            | orthorhombisch, $Pna2_1$<br>$a = 7.202$ , $b = 8.427$ , $c = 6.805$ ,<br>$V = 413 \text{ Å}^3$ , $Z = 4$                                    | $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub>     | [99]      |
| <b>LiInSe<sub>2</sub></b><br><i>Hochdruckphase</i>   | kubisch, $Fm\bar{3}m$<br>$a = 5.56(1)$<br>$V = 171.88 \text{ Å}^3$ , $Z = 2$  | NaCl                            | [100]     |
| <b>LiInTe<sub>2</sub></b>                            | tetragonal, $I\bar{4}2d$<br>$a = 6.398(2)$ , $c = 12.460(4)$ ,<br>$V = 510.04 \text{ Å}^3$ , $Z = 4$  | CuFeS <sub>2</sub>              | [101]     |
| <b>NaInS<sub>2</sub></b>                             | trigonal, $R\bar{3}m$<br>$a = 3.803$ , $c = 19.89$ ,<br>$V = 249.13 \text{ Å}^3$ , $Z = 3$  | $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>    | [102]     |
| <b>NaInSe<sub>2</sub></b>                            | trigonal, $R\bar{3}m$<br>$a = 3.972$ , $c = 20.89$ ,<br>$V = 285.42 \text{ Å}^3$ , $Z = 3$  | $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>    | [102]     |
| <b>NaInTe<sub>2</sub></b>                            | tetragonal, $I4/mcm$<br>$a = 8.33(2)$ , $c = 7.27(2)$ ,<br>$V = 504.46 \text{ Å}^3$ , $Z = 4$   | Tl <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> | [103]     |
| <b>KInS<sub>2</sub>-I</b>                            | monoklin, $C2/c$<br>$a = 11.003(5)$ , $b = 10.995(5)$ ,<br>$c = 15.021(6)$ ,<br>$\beta = 100.60(6)$<br>$V = 1786.2 \text{ Å}^3$ , $Z = 16$  | TlGaSe <sub>2</sub>             | [87]      |
| <b>KInS<sub>2</sub>-II</b><br><i>Hochdruckphase</i>  | tetragonal, $I4/mcm$<br>$a = 7.769(3)$ , $c = 6.672(3)$ ,<br>$Z = 4$  | Tl <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> | [180]     |
| <b>KInS<sub>2</sub>-III</b><br><i>Hochdruckphase</i> | trigonal, $R\bar{3}m$<br>$a = 3.875(2)$ , $c = 21.794(5)$ ,<br>$Z = 3$  | $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub>    | [180]     |
| <b>KInSe<sub>2</sub></b>                             | monoklin, $C2/c$<br>$a = 11.414(2)$ , $b = 11.410(2)$ ,<br>$c = 15.586(3)$ ,<br>$\beta = 100.60(3)$<br>$V = 1995.18 \text{ Å}^3$ , $Z = 16$ | TlGaSe <sub>2</sub>             | [104]     |

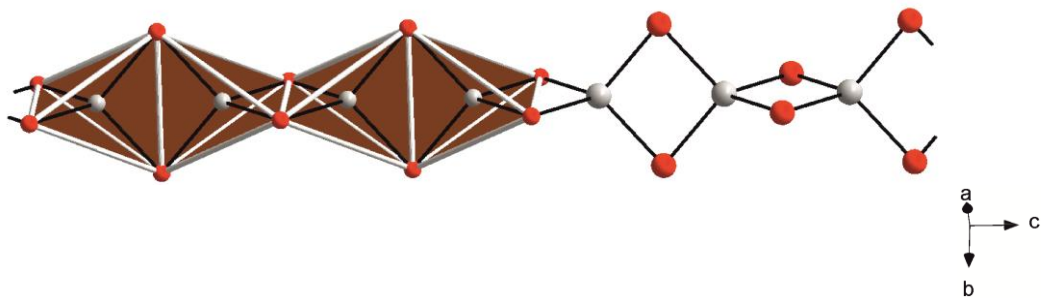
|                           |   |                                 |       |
|---------------------------|---|---------------------------------|-------|
| <b>KInTe<sub>2</sub></b>  | tetragonal, <i>I4/mcm</i><br>$a = 8.598(2)$ , $c = 7.312(3)$ ,<br>$V = 540.54 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$  | Tl <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> | [105] |
| <b>RbInS<sub>2</sub></b>  | monoklin, <i>C2/c</i><br>$a = 11.0653(7)$ , $b = 11.0643(7)$ ,<br>$c = 15.5796(9)$ ,<br>$\beta = 100.244(1)$<br>$V = 1877 \text{ \AA}^3$ , $Z = 16$   | TlGaSe <sub>2</sub>             | [106] |
| <b>RbInSe<sub>2</sub></b> | monoklin, <i>C2/c</i><br>$a = 11.477(3)$ , $b = 11.471(3)$ ,<br>$c = 16.186(6)$ ,<br>$\beta = 100.16(2)$<br>$V = 2097.51 \text{ \AA}^3$ , $Z = 16$    | TlGaSe <sub>2</sub>             | [106] |
| <b>RbInTe<sub>2</sub></b> | tetragonal, <i>I4/mcm</i><br>$a = 8.8168(6)$ , $c = 7.376(1)$ ,<br>$V = 573.38 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$   | Tl <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> | [107] |
| <b>CsInS<sub>2</sub></b>  | monoklin, <i>C2/c</i><br>$a = 11.197(3)$ , $b = 11.158(3)$ ,<br>$c = 16.358(4)$ ,<br>$\beta = 99.92(2)$<br>$V = 2013.15 \text{ \AA}^3$ , $Z = 16$     | TlGaSe <sub>2</sub>             | [108] |
| <b>CsInSe<sub>2</sub></b> | monoklin, <i>C2/c</i><br>$a = 11.4467(5)$ , $b = 11.4530(5)$ ,<br>$c = 17.0338(8)$ ,<br>$\beta = 99.691(2)$<br>$V = 2201.24 \text{ \AA}^3$ , $Z = 16$ | TlGaSe <sub>2</sub>             | [109] |

V. a. Vertreter der leichteren Alkalimetalle Lithium und Natrium kristallisieren in Ordnungsvarianten bekannter *MX*-Aristotypen (*molares Verhältnis 1 : 1*). Beispielsweise zeichnet sich die Kristallstruktur von LiInS<sub>2</sub><sup>[98]</sup> und LiInSe<sub>2</sub><sup>[99]</sup> durch eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Chalkogenidionen aus, in der ausgewählte Tetraederlücken von Lithium und Indium besetzt werden. NaInS<sub>2</sub><sup>[102]</sup> und NaInSe<sub>2</sub><sup>[102]</sup> kristallisieren dagegen im  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub><sup>[115]</sup> Strukturtyp.  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> stellt eine Ordnungsvariante der Kochsalzstruktur dar, bei der Na<sup>+</sup> und In<sup>3+</sup> schichtweise ausgewählte Oktaederlücken besetzen.<sup>[110]</sup>

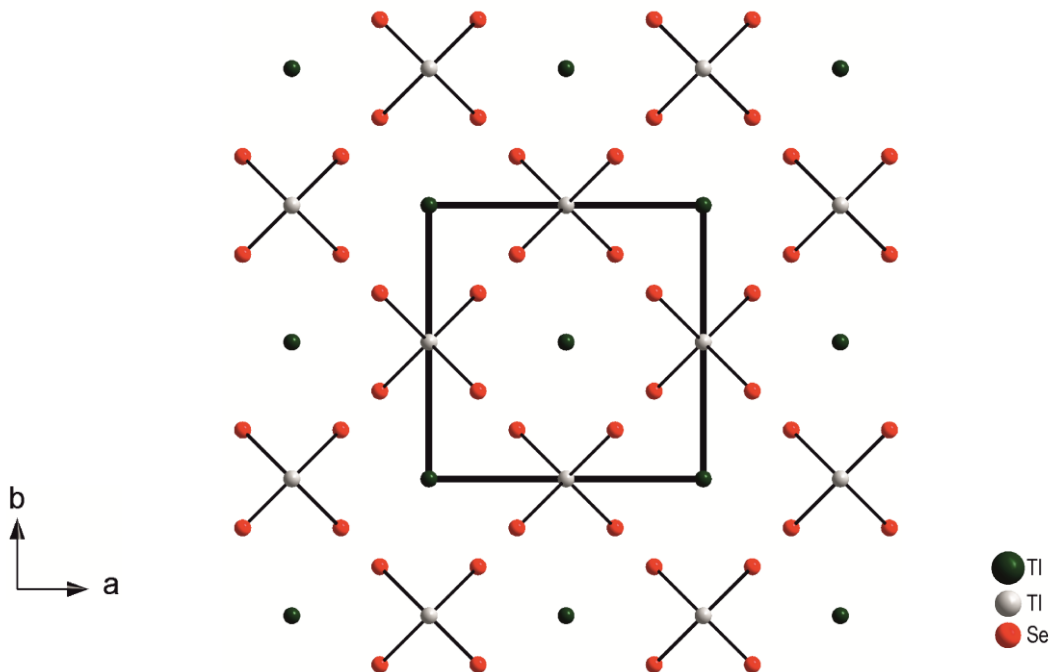
Im Unterschied dazu kristallisieren die ternären Vertreter der schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium fast ausschließlich im TlGaSe<sub>2</sub><sup>[88,91]</sup>-Strukturtyp. Die zweidimensionale Schichtstruktur weist dreiwertiges Indium ausschließlich in tetraedrischer Koordination auf. Über gemeinsame Ecken sind die entsprechenden [InQ<sub>4</sub>]-Baueinheiten zu adamantanähnlichen Schichten verknüpft.

NaInTe<sub>2</sub><sup>[103]</sup>, KInTe<sub>2</sub><sup>[105]</sup> und RbInTe<sub>2</sub><sup>[107]</sup> sind Vertreter des Tl<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>[85,86]</sup> Strukturtyps. Die tetragonale Kristallstruktur weist eindimensionale Polyanionenstränge entlang der *c*-Achse auf. In Tl<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> koexistieren zwei kristallographisch unterschiedliche Thalliumatome. Während Tl2 stets

tetraedrisch von  $\text{Se}^{2-}$  Ionen koordiniert wird und die Oxidationsstufe +III hat, kann TlI mit dem jeweiligen Alkalimetall ternärer  $M\text{InQ}_2$  Festkörper gleichgesetzt werden (Oxidationsstufe +I). Die TlI Atome befinden sich in kanalartigen Hohlräumen zwischen den Ketten  $[\text{Tl}_2\text{Se}_2]^-$  und bilden gemeinsam mit benachbarten Selenionen irreguläre  $[\text{Tl}_8\text{Se}_8]$ -Polyeder. Die  $[\text{Tl}_2\text{Se}_4]^{5-}$ -Einheiten bilden durch gemeinsame Kanten Polyanionenstränge  $[\text{Tl}_2\text{Se}_2]^-$ , welche isoelektronisch zu analogverknüpften Ketten wie beispielsweise in  $\text{SiS}_2$  sind, siehe Abbildung 3.11 und 3.12.<sup>[85,86]</sup>



**Abb. 3.11.**  $[\text{Tl}_2\text{Se}_2]^-$  Polyanionenstrang in  $\text{Tl}_2\text{Se}_2$ .



**Abb. 3.12.** Verdeutlichung der tetragonalen Stabpackung der  $[\text{Tl}_2\text{Se}_2]^-$  Polyanionenstränge in  $\text{Tl}_2\text{Se}_2$ .

### 3.2.7 Die Verbindung $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$

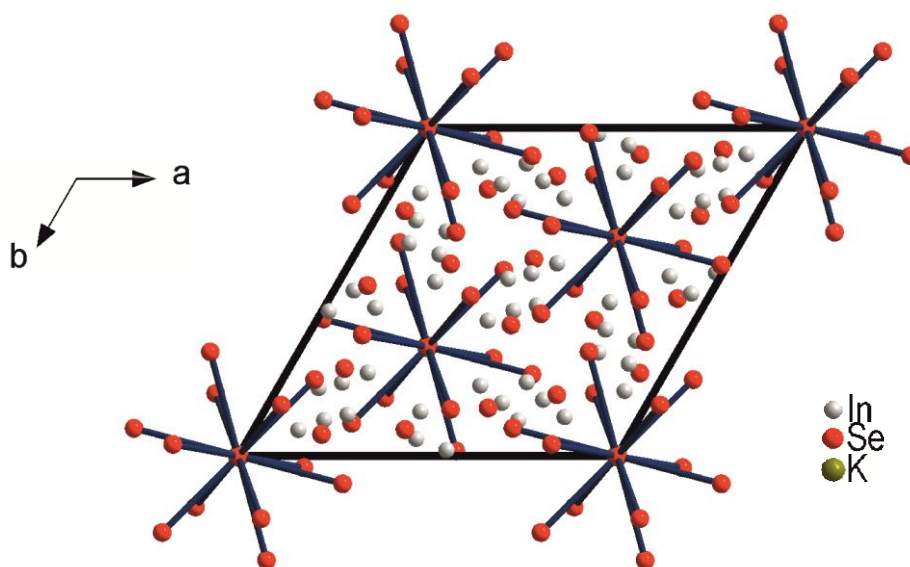
Die komplexe Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ <sup>[110,113]</sup> ist fehlgeordnet. Für die gemittelte Struktur wurde bei einer Messtemperatur von 673 K ein trigonales Kristallgitter ermittelt. Die Raumgruppe, die Gitterkonstanten und der Strukturtyp von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$  sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

**Tabelle 3.8.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ .

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]                           | Strukturtyp         | Literatur |
|--|--|---------------------|-----------|
| $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ | trigonal, $R\bar{3}$<br>$a = 13.9318(5)$ ,<br>$c = 17.7226(9)$ ,<br>$V = 2979.0(2) \text{\AA}^3$ , $Z = 3$ | eigener Strukturtyp | [110,113] |

Die Kristallstruktur in  $\text{K}_2\text{In}_{12}\text{Se}_{19}$ <sup>[110,113]</sup> setzt sich aus verschiedenen Partialstrukturen zusammen, die im Folgenden näher erläutert werden.

Die kristallographisch unabhängigen Selenatome Se3 und Se4 bilden leicht verzerrte Ikosaeder. Se1 befindet sich dabei im Zentrum dieser Ikosaeder, welche eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden, siehe Abbildung 3.13.



**Abb. 3.13.** Ikosaeder aufgebaut aus Se1-, Se3- und Se4-Atomen.

Sowohl innerhalb, vgl. In2, als auch außerhalb, vgl. In1 und In3, dieser Ikosaeder verteilen sich drei kristallographisch unabhängigen Indiumatome auf ausgewählte Tetraederlücken.  $\text{K}^+$ -Ionen besetzen dagegen ausgewählte Oktaederlücken

Eine weitere Partialstruktur wird ausnahmslos von Se2 aufgebaut. Die stark verzerrten Polyeder ähneln einem Intermediat aus Ikosaeder und Kuboktaeder.

#### 4. Ternäre Rubidium und Cäsium Chalkogenoaluminat

Die systematische Untersuchung des quasi-binären Schnitts  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - \text{M}_2\text{Q}$  führte zu einer großen Anzahl ternärer Alkalimetall Chalkogenoaluminat mit bisher unbekannter Zusammensetzung. Auch neue Festkörper mit bereits bekannter Zusammensetzung, wie beispielsweise  $\text{MAIQ}_2$  und  $\text{M}_6\text{Al}_2\text{Q}_6$ , konnten im Rahmen dieser Arbeit strukturell aufgeklärt und charakterisiert werden, siehe Abbildung 4.1. Tabelle 4.1 fasst die neuen Repräsentanten der ternären Phasendiagramme *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* unter Angabe der wichtigsten kristallographischen Charakteristika zusammen.

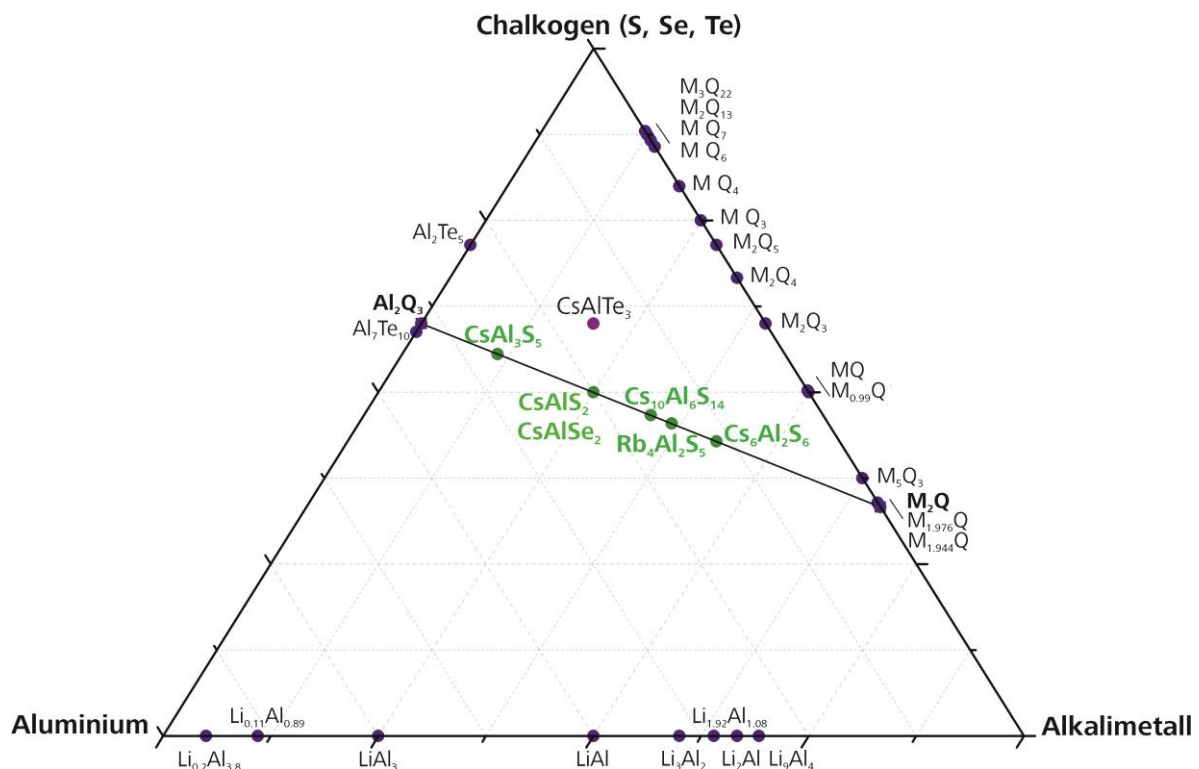
**Tabelle 4.1.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps der bisher unbekannten Vertreter ternärer Rubidium und Cäsium Chalkogenoaluminat.

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]   | Strukturtyp                               |
|--|--|---|
| $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$       | orthorhombisch, $Cmce$<br>$a = 19.493(4)$ , $b = 7.306(1)$ ,<br>$c = 13.485(3)$<br>$V = 1920.5(7) \text{ \AA}^3$ , $Z = 8$                     | $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Sb}_6$       |
| $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ | monoklin, $C2/m$<br>$a = 17.2877(9)$ , $b = 12.4466(6)$ ,<br>$c = 9.1528(5)$ , $\beta = 106.422(5)$<br>$V = 1889.1(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ |
| $\text{CsAlS}_2$                         | monoklin, $C2/c$<br>$a = 7.421(4)$ , $b = 12.1821(9)$ ,<br>$c = 5.7579(19)$ , $\beta = 112.49(7)$<br>$V = 481.0(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$    | $\text{KFeS}_2$                           |
| $\text{CsAlSe}_2$                        | monoklin, $C2/c$<br>$a = 7.6585(3)$ , $b = 12.5287(5)$ ,<br>$c = 6.0203(2)$ , $\beta = 113.007(4)$<br>$V = 531.71(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$  | $\text{KFeS}_2$                           |
| $\text{CsAl}_3\text{S}_5$                | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 10.645(2)$ , $b = 12.701(1)$ ,<br>$c = 6.893(1)$ , $\beta = 91.14(1)$<br>$V = 931.8(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$     | $\text{CsGa}_3\text{S}_5$                 |
| $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$       | orthorhombisch, $Pna2_1$<br>$a = 11.4475(5)$ , $b = 11.4613(6)$ ,<br>$c = 9.5742(4)$ ,<br>$V = 1256.2(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$              | eigener Strukturtyp                       |

Im Verlauf der Dissertation gelang der systematische Abbau polyanionischer Strukturelemente ternärer Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_x\text{Al}_y\text{Q}_z$  durch  $\text{Cs}_2\text{S}$ , siehe Kapitel 4.6. Es konnte gezeigt werden, dass durch den sukzessiven Zusatz von  $\text{Cs}_2\text{S}$ <sup>[78,80]</sup> eindimensionale Polyanionen in  $\text{CsAlS}_2$ , siehe Kapitel 4.3, über Zwischenstufen zu molekularen Einheiten



kanterverknüpfter Tetraeder  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ , siehe Kapitel 4.1, abgebaut werden können. Sowohl die Endglieder  $\text{CsAlS}_2$  und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ , als auch alle diskutierten Zwischenstufen weisen dabei Aluminium in der Oxidationsstufe +III auf.  $\text{Al}^{3+}$  wird ausschließlich tetraedrisch vom jeweiligen Chalkogen koordiniert. Kondensierte Baueinheiten  $[\text{AlQ}_4]^{5-}$  bilden durch Ecken- oder Kantenverknüpfung infinite Polyanionen oder molekulare Doppeltetraeder als zentrale Struktur motive. Die nachfolgenden Kapitel beschäftigen sich zunächst mit den Syntheseansätzen, der röntgenographischen Charakterisierung und gegebenenfalls schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der neuen Festkörper, die zur Erweiterung der quasi-binären Schnitte  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - \text{M}_2\text{Q}$  beitragen. Anschließend werden strukturelle Gemeinsamkeiten und Unterschiede der bisher unbekannten Repräsentanten ternärer Alkalimetall Chalkogenoaluminat herausgearbeitet. Abschließend wird anhand von  $\text{CsAlS}_2$ ,  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  das „systematische Schneiden“ polyanionischer Strukturelemente zu molekularen Doppeltetraedern  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  erläutert.



**Abb. 4.1.** Ternäres Phasendiagramm  $M\text{-Al-Q}$ . Hervorgehoben sind der quasi-binäre Schnitt  $\text{M}_2\text{Q} - \text{Al}_2\text{Q}_3$  und die in dieser Arbeit diskutierten neuen Vertreter ternärer Alkalimetall Chalkogenoaluminat (grün).

## 4.1 Die Verbindung $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$

### 4.1.1 Überblick

$\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  kristallisiert im  $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Sb}_6$ -Strukturtyp<sup>[116]</sup> und ist auf der Konode  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - \text{M}_2\text{Q}$  im ternären Phasensystem  $\text{M}-\text{Al}-\text{Q}$  lokalisiert.  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  repräsentiert den ersten Vertreter ternärer Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  welcher im orthorhombischen Kristallgitter kristallisiert.

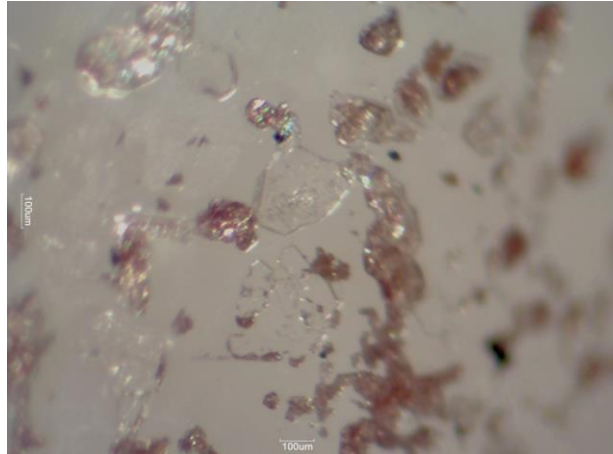
Die bisher ausschließlich monoklinen Strukturtypen  $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ <sup>[92]</sup>,  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ <sup>[33]</sup> und  $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$ <sup>[93]</sup> ternärer Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  sind mit Ausnahme von „ $\text{K}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ “ für Natrium und Kalium vollständig charakterisiert. Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  für Rubidium und Cäsium finden sich dagegen in der Literatur nur sehr selten. Neben  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ <sup>[38]</sup> ist  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  der zweite literaturbekannte Vertreter cäsiumhaltiger  $\text{M}_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  Festkörper.

Im folgenden Kapitel wird die Synthese von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  beschrieben. Weiterhin beschäftigen sich die nachfolgenden Kapitel sowohl mit der röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ , als auch dem strukturellen Aufbau der Kristallstruktur.

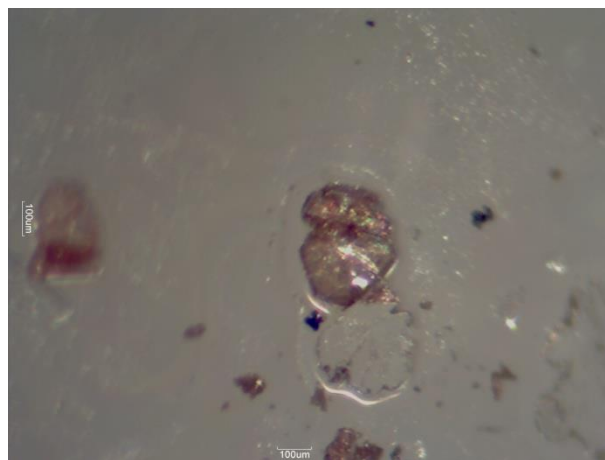
### 4.1.2 Präparation

Feine Aluminiumbronze (Al-Pulver) wurde gemeinsam mit elementarem Schwefel im Achatmörser homogenisiert und bei einem Druck von 4 bar mit Hilfe einer Stempelpresse verdichtet. Die dadurch erhaltene Tablette wurde anschließend zum aufgeschmolzenen Azid gegeben.  $\text{CsN}_3$  zersetzte sich bei langsamer Temperaturerhöhung bis 553 K rasch zu Stickstoff und *in situ* elementarem Cäsium; dieses reagierte mit der Aluminiumbronze/Schwefeltablette zu einer inhomogenen dunkelroten Schmelze mit partiell abreagierter Tablette. Die abgeschmolzene, evakuierte Quarzampulle wurde acht Tage bei 823 K getempert, bevor das Rohprodukt in der Glovebox unter Argonatmosphäre homogenisiert und für weitere 14 Tage bei einer Temperatur von 773 K im Röhrenofen getempert wurde.

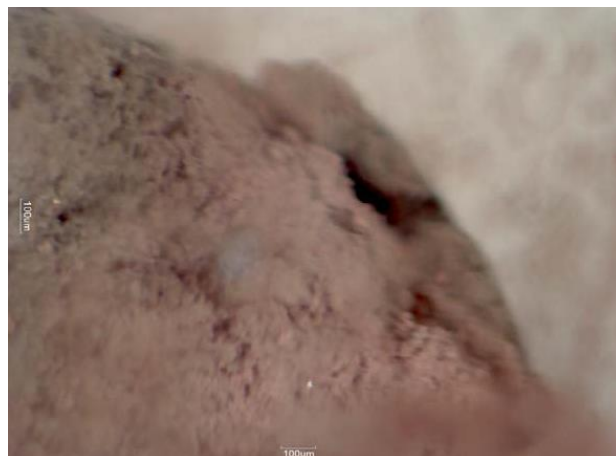
Letztendlich konnten im kalten Bereich an der Ampullenwand vereinzelt farblose, plättchenförmige Einkristalle von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  isoliert werden, siehe Abbildung 4.2 und 4.3. Neben der Minoritätsphase  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  wurde ein homogener Regulus im heißen Bereich der Ampulle isoliert, siehe Abbildung 4.4.



**Abb. 4.2.** Einkristalle der Minoritätsphase  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  am kalten Ende der Ampulle.



**Abb. 4.3.** Einkristall von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  an der Ampullenwand haftend.



**Abb. 4.4.** Schmelzregulus im heißen Bereich der Ampulle.

### 4.1.3 Charakterisierung

#### 4.1.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle der extrem hydrolyseempfindlichen Verbindung  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops in der Glovebox unter Argonatmosphäre separiert und mit wenig Silikonfett auf die Spitze eines Glasfadens aufgebracht und in ein Markröhrchen (Durchmesser 0.2 mm) eingeführt und abgeschmolzen, siehe Abbildung 4.5.



**Abb. 4.5.** Im Markröhrchen präpariertes Kristallplättchen von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  für die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bei Raumtemperatur am STOE IPDS.

Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe eines IPDS I der Firma STOE & Cie ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung) bei Raumtemperatur. Die Analyse der Messdaten mit  $I \geq 6\sigma(I)$  zeigte für sämtliche vermessenen Kristalle starke Verwachsungen. Die verwachsenen Kristalldomänen wurden mittels *RECIPE*<sup>[46]</sup> voneinander getrennt und unabhängig voneinander integriert (*TWIN*<sup>[46]</sup>), wobei die überlappenden Reflexe gelöscht wurden. Zur Lösung der Kristallstruktur wurde ausschließlich der Datensatz der intensitätsstärksten Domäne (erste Domäne) verwendet. Die Daten der restlichen beiden Domänen wurden nicht für die Strukturlösung herangezogen und verworfen.

Auftretende Absorptionseffekte wurden anhand der Flächenbeschreibungen basierend auf 12 Flächen mittels *X-SHAPE*<sup>[48]</sup> numerisch korrigiert.<sup>[47,48]</sup> Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte auf Basis von 11072 Reflexen im Bereich  $3.02^\circ \leq \theta \leq 30.30^\circ$ . Die Symmetrie des reziproken Raums und die Analyse der systematischen Auslöschungen ergaben bei beiden gemessenen Kristallen die zentrosymmetrische Raumgruppe *Cmce* (Nr. 64). Die Auswahl der entsprechenden Raumgruppe wurde unter Zuhilfenahme der Software *XPREP6*<sup>[51]</sup> überprüft. Eine Strukturlösung unter Anwendung direkter Methoden (*SHELXS-97*) war möglich. Das Strukturmodell wurde mittels *SHELXL-97*<sup>[54,56]</sup> verfeinert.

Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Tabelle 4.3 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 4.2.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

| Atom | Wyck.       | <i>x</i>   | <i>y</i>   | <i>z</i>   | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cs1  | 8 <i>f</i>  | 1/2        | 0.11985(6) | 0.68572(4) | 0.0334(1)       |
| Cs2  | 16 <i>g</i> | 0.32214(2) | 0.14156(5) | 0.37300(3) | 0.0370(1)       |
| Al   | 8 <i>d</i>  | 0.5797(1)  | 1/2        | 1/2        | 0.0221(4)       |
| S1   | 16 <i>g</i> | 1/2        | -0.2936(2) | 0.5608(1)  | 0.0247(3)       |
| S2   | 8 <i>f</i>  | 0.35644(8) | 0.3711(1)  | 0.6186(1)  | 0.0343(3)       |

**Tabelle 4.3.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$   | $U_{12}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Cs1  | 0.0444(3) | 0.0255(2) | 0.0302(2) | -0.0028(1) | 0          | 0          |
| Cs2  | 0.0360(2) | 0.0380(2) | 0.0371(2) | -0.0038(1) | -0.0014(1) | -0.0020(1) |
| Al   | 0.024(1)  | 0.0214(9) | 0.0209(8) | 0.0007(7)  | 0          | 0          |
| S1   | 0.0270(8) | 0.0224(7) | 0.0248(7) | -0.0061(6) | 0          | 0          |
| S2   | 0.0315(7) | 0.0346(7) | 0.0370(7) | 0.0059(5)  | 0.0121(5)  | 0.0003(5)  |

**Tabelle 4.4.** Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

| <b><math>\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6</math></b> |  |
|--|--|
| Molare Masse   | $M = 521.89 \text{ g/mol}$   |
| Farbe  | farblos  |
| Pearson Symbol                                       | $oC64$   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                           | orthorhombisch, $Cmce$ (Nr. 64)  |
| Gitterkonstanten                                     | $a = 19.493(4) \text{ \AA}$<br>$b = 7.306(2) \text{ \AA}$<br>$c = 13.485(3) \text{ \AA}$ |
| Zellvolumen  | $V = 1920.5(7) \text{ \AA}^3$  |
| Formeleinheiten/Elementarzelle                       | $Z = 8$  |
| Berechnete Dichte                                    | $\rho = 3.610 \text{ g/cm}^3$  |
| Diffraktometer                                       | STOE IPDS I  |
| Wellenlänge  | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$   |
| Monochromator  | Graphit  |
| Kristallgröße  | $0.24 \times 0.20 \times 0.03 \text{ mm}^3$  |
| Messtemperatur                                       | $T = 293(2) \text{ K}$   |
| Messmodus  | $\varphi$ – Scan   |
| Messbereich  | $\theta_{\min} = 3.02^\circ$ bis $\theta_{\max} = 30.30^\circ$                           |
| Indexbereich   | $-27 \leq h \leq 27$<br>$-10 \leq k \leq 10$<br>$-18 \leq l \leq 19$                     |
| Gemessene Reflexe                                    | 11072  |
| Unabhängige Reflexe                                  | 1436   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                         | 1087   |
| $R_{\text{int}}$                                     | $R_{\text{int}} = 0.0715$  |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$                  | 96.7 %   |
| Absorptionskoeffizient                               | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 11.983 \text{ mm}^{-1}$                                      |
| Absorptionskorrektur                                 | numerisch, optimierte Kristallbeschreibung <sup>[47,48]</sup>                            |
| Transmission   | $T_{\min} = 0.1026$ ; $T_{\max} = 0.6954$  |
| Strukturlösung                                       | direkte Methoden <sup>[54,56]</sup>  |
| Strukturverfeinerung                                 | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$<br><sup>[54,56]</sup>                  |
| Daten/Parameter                                      | 1436/36  |
| GooF an $F^2$  | 0.992  |
| $F(000)$   | 1808   |
| Wichtungsschema <sup>[*]</sup>                       | $a = 0.0527$   |
| Gütefaktoren   |  |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$                   | $R_1 = 0.0327$ ; $wR_2 = 0.0795$   |
| für alle Reflexe                                     | $R_1 = 0.0479$ ; $wR_2 = 0.0850$   |
| Restelektronendichte                                 | $-0.964 \leq \rho \leq 1.240$  |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

#### 4.1.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur qualitativen Charakterisierung des Schmelzregulus im heißen Bereich der Ampulle und zur Verifizierung des erhaltenen Strukturmodells von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  wurde ein Pulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung) der luftempfindlichen Verbindung im Markröhrchen (Durchmesser 0.3 mm) gemessen. Die Probenpräparation des homogenisierten mikrokristallinen Pulvers erfolgte unter Argonatmosphäre.

Ein Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Pulverdiagramm von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  zeigt keine Übereinstimmung. Die Reflexe des experimentellen Pulverdiffraktogramms konnten vielmehr  $\text{CsAlS}_2$ , siehe Kapitel 4.3, zugeordnet werden. Die Auswertung des Röntgenpulverdiffraktogramms von  $\text{CsAlS}_2$  ist im Anhang zusammengefasst, siehe Kapitel A4.1.

Bislang gelang es nicht, die Minoritätsphase  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  phasenrein zu reproduzieren.

#### 4.1.4 Strukturbeschreibung

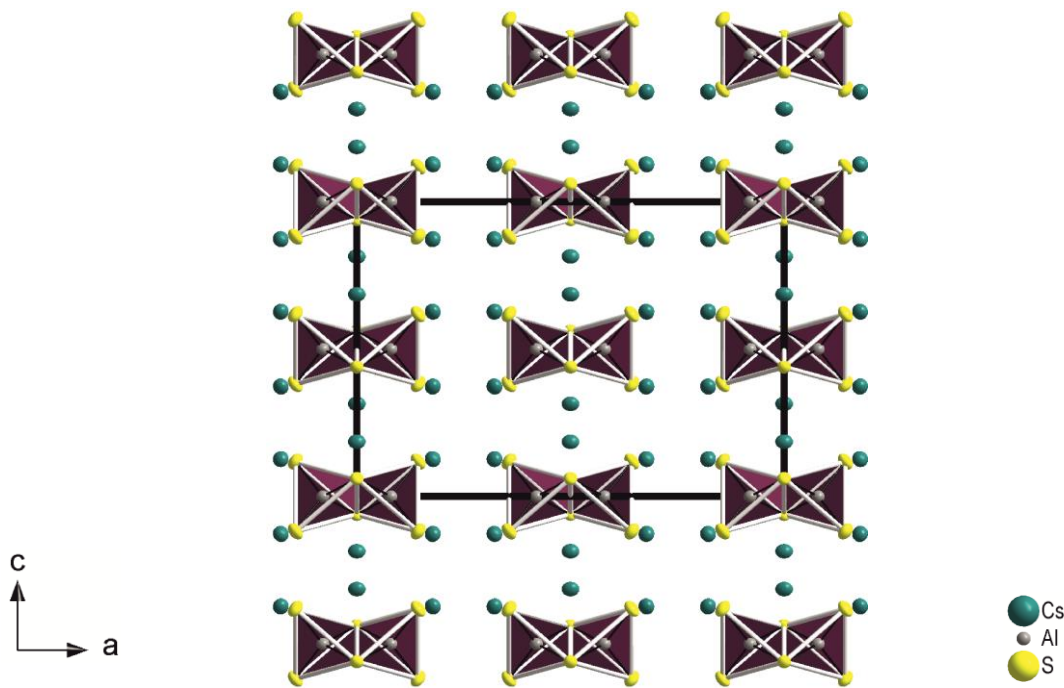
$\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  kristallisiert orthorhombisch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Cmce$  mit den Gitterkonstanten  $a = 19.493(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.306(2) \text{ \AA}$  und  $c = 13.485(3) \text{ \AA}$  und dem Zellvolumen  $V = 1920.5(7) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 8$ . Die Kristallstruktur ist isotyp zu  $\text{Ba}_6\text{Al}_2\text{Sb}_6$ .<sup>[116]</sup>

Das charakteristische Strukturmotiv der kantenverknüpften Tetraeder  $[\text{Al}_2\text{Q}_6]^{6-}$  wird, wie auch bei den literaturbekannten Vertretern der  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  Verbindungen, durch paarweise Besetzung ausgewählter Tetraederlücken durch  $\text{Al}^{3+}$  gebildet.

In Kapitel 4.1.4.1 wird die Aluminiumkoordination von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  anhand der vorherrschenden Koordinationspolyeder beschrieben.

##### 4.1.4.1 Aluminiumkoordination

$\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  weist eine kristallographisch unabhängige Aluminiumpunktlage auf. Je zwei Tetraeder  $[\text{AlS}_4]^{5-}$  bilden durch Kantenverknüpfung molekulare  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten, die durch  $\text{Cs}^+$ -Kationen voneinander getrennt werden. In Abbildung 4.6 sind die isolierten Doppeltetraeder parallel der  $a$ -Achse angeordnet und bilden eine tetragonale Stapelpackung.



**Abb. 4.6.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  entlang  $[010]$ . Die  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  Tetraeder sind parallel der  $a$ -Achse angeordnet.

Die mittlere Bindungslänge zwischen Aluminium und den zwei kristallographisch unabhängigen Schwefelatomen ist im Bereich von 2.235(1) und 2.315(1) Å ( $\bar{d}(\text{Al-S}) = 2.275$  Å). Innerhalb eines Doppeltetraeders ist der interatomare Aluminiumabstand  $d(\text{Al-Al}) = 3.105(6)$  Å.

Als Bezugspunkt für die vergleichende Analyse der Bindungslängen in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  wurde  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ <sup>[32,33]</sup> herangezogen.  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  zeichnet sich ebenfalls durch molekulare Doppeltetraeder  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  aus. Im Unterschied zu  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  existieren in  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  jedoch zwei kristallographisch unterschiedliche Aluminiumlagen. Für Al1 wurde ein mittlerer Abstand von  $\bar{d}(\text{Al1-S}) = 2.236$  Å ermittelt, für Al2 beträgt der gemittelte Abstand  $\bar{d}(\text{Al2-S}) = 2.251$  Å. Die interatomaren Abstände von Aluminium,  $d(\text{Al1-Al1}) = 3.074(2)$  Å bzw.  $d(\text{Al2-Al2}) = 3.065(2)$  Å, sind im Bereich des Aluminiumabstands von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

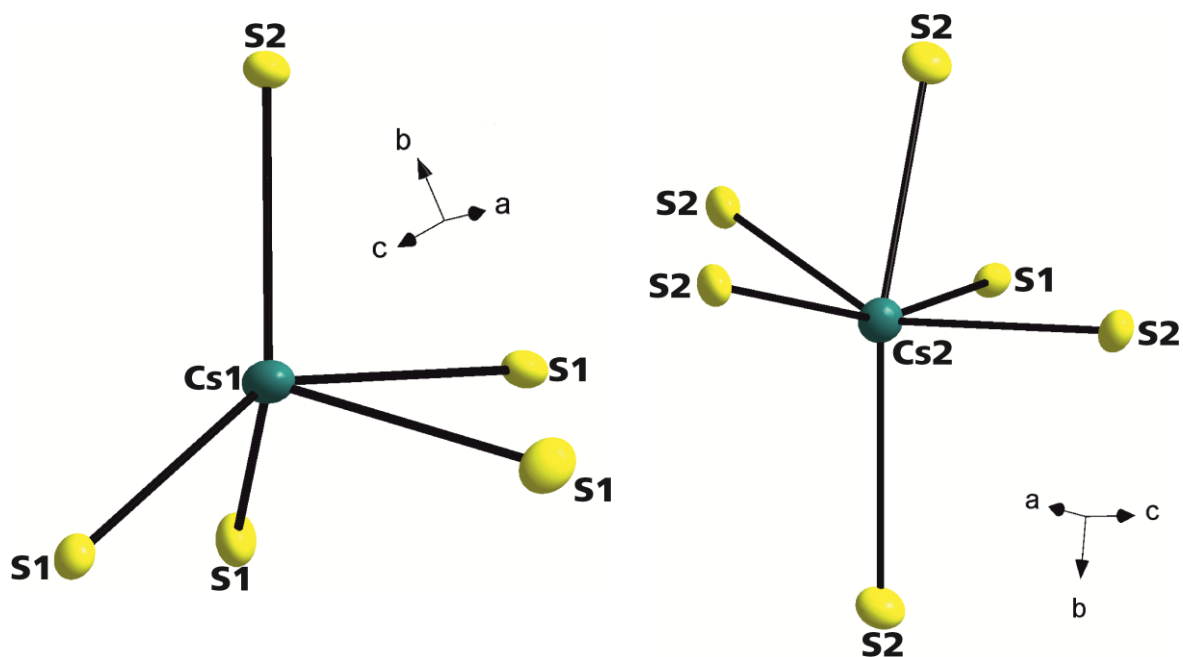
In  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  wird Aluminium stets verzerrt tetraedrisch von den terminalen S2- und den verbrückenden S1-Atomen koordiniert. Die Winkel zwischen den terminalen Schwefelatomen ( $\angle \text{S2-Al-S2} = 112.2(1)^\circ$ ) bzw. zwischen S1 und S2 ( $\angle \text{S1-Al-S2} = 110.66(6)^\circ$ ) liegen nahe am idealen Tetraederwinkel. Die Bindungswinkel am Metall zwischen den verbrückenden S1-Atomen weisen eine deutliche Abweichung von  $109.7^\circ$  auf ( $\angle \text{S1-Al-S1} = 95.75(9)^\circ$ ;  $\angle \text{Al-S1-Al} = 84.25(7)^\circ$ ). Ähnlich starke Winkeldeformationen finden sich in allen strukturell verwandten Festkörpern, die als zentrales Strukturmotiv Doppeltetraeder in ihrer Kristallstruktur enthalten, z. B. beträgt der Bindungswinkel am Metall in  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$   $91^\circ$ ,<sup>[41]</sup> in  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$   $93^\circ$ <sup>[94]</sup> oder in  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$   $94^\circ$  bzw.  $97^\circ$ .<sup>[25]</sup>



Die Bevorzugung der Kantenverknüpfung innerhalb der  $[TQ_4]^{5-}$ -Einheiten resultiert aus dem Verhältnis *Triel* : *Chalkogen*. Obwohl gemäß den Regeln von *Pauling*<sup>[181]</sup> die Eckenverknüpfung der  $[TQ_4]^{5-}$ -Baueinheiten energetisch bevorzugt wäre und eine eindimensionale polyanionische Teilstruktur zur Folge hätte, werden molekulare Doppeltetraeder bei allen literaturbekannten Festkörpern der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6T_2Q_6$  realisiert. Es kommt zu einer Optimierung von entgegengesetzten Kräften. Zum einen besteht die Notwendigkeit der Ausbildung einer Bindung, zum anderen werden repulsive Kräfte infolge der elektrostatischen Wechselwirkung der beteiligten Ionen kompensiert.

#### 4.1.4.2 Cäsiumkoordination

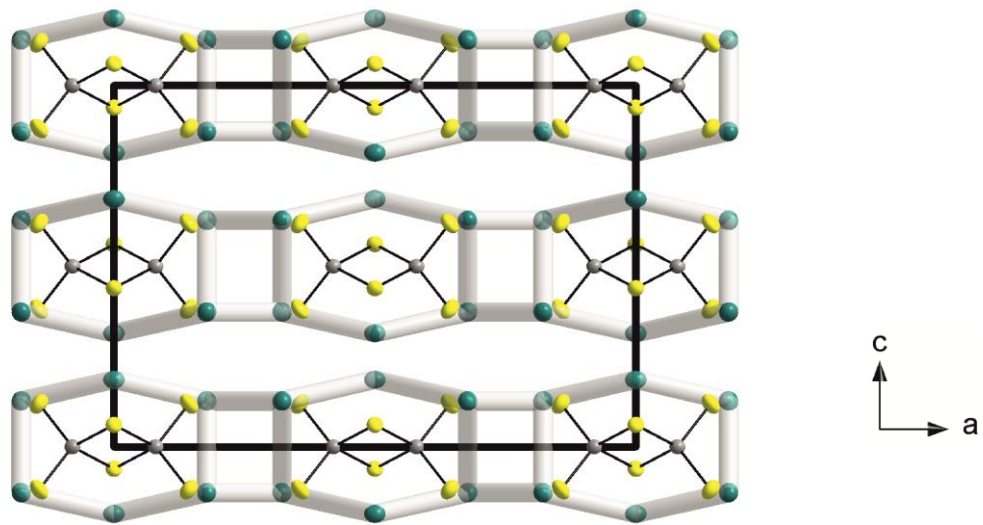
Die kationische Teilstruktur in  $Cs_6Al_2S_6$  wird von zwei kristallographisch unterschiedlichen Cäsiumatomen Cs1 und Cs2 aufgebaut. Cs1 befindet sich im Zentrum einer quadratischen Pyramide aus Schwefelatomen. Die Cs1-Koordinationssphäre kann als  $[4+1]$  Koordination aufgefasst werden, mit einem deutlich abweichenden interatomaren Abstand am S2 im Vergleich zu den übrigen Cs1-S-Bindungslängen, siehe Abbildung 4.7 links. Mit Cs2 als Zentralatom bilden sechs Schwefelatome ein Metaprisma, siehe Abbildung 4.7 rechts.



**Abb. 4.7.** Quadratische  $[Cs1S_5]$ -Pyramide (links) und  $[Cs2S_6]$ -Metaprisma (rechts) in  $Cs_6Al_2S_6$ .

Die interatomaren Abstände im  $[\text{Cs1S}_5]$ -Koordinationspolyeder sind zwischen  $3.458(1) \text{ \AA}$  und  $3.476(1) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.485 \text{ \AA}$ ). Im verzerrten  $[\text{Cs}]\text{S}_6$  Oktaeder ist die Bindungslänge im Bereich von  $3.484(1) \text{ \AA}$  und  $3.806(1) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{Cs(2)-S}) = 3.655 \text{ \AA}$ ). Eine vergleichende Einordnung der erhaltenen Cäsium-Schwefelbindungsängen wird anhand des ternären Cäsium Thiogallats  $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[26]</sup> vorgenommen. Im Unterschied zu  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  weist  $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[26]</sup> eine kristallographisch unabhängige Cäsiumpunktage auf ( $\text{CN} = 10$ ). Die interatomaren Abstände in  $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[26]</sup> sind im Bereich von  $3.599(2) \text{ \AA}$  und  $4.081(1) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.726 \text{ \AA}$ ).

Die  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten werden zur Ladungskompensation durch die Anwesenheit der Cs1- und Cs2-Atome einheitlich voneinander separiert, siehe Abbildung 4.8.



**Abb. 4.8.** Orientierung der Cs1- und Cs2-Atome im Raum zur Ladungskompensation der anionischen Teilstruktur.

## 4.2 Die Verbindung $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$

### 4.2.1 Überblick

Im ternären Phasensystem von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* ist  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  bisher der einzige bekannte Vertreter mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_{10}\text{Al}_6\text{Q}_{14}$ . Der neue Festkörper erweitert den quasi-binären Schnitt  $M_2\text{Q} - \text{Al}_2\text{Q}_3$  in den angesprochenen Phasendreiecken um eine neue Verbindungsklasse. Charakteristisches Strukturelement in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  ist ein ca.  $14 \text{ \AA}$  langes, Oligoanion, aufgebaut aus sechs kantenverknüpften Tetraedern  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ . Strukturchemisch ist  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  ein Bindeglied zwischen den molekularen Doppeltetraedern  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  der  $M_6\text{Al}_2\text{Q}_6$  Festkörper und den eindimensionalen Polyanionen in  $M\text{AlQ}_2$ . Die Atomanordnung von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$

ist bisher ausschließlich für das Galliumanalogon  $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ <sup>[25]</sup> bekannt. Tabelle 4.5 fasst die wichtigsten Eckdaten der isotypen Kristallstruktur zusammen.

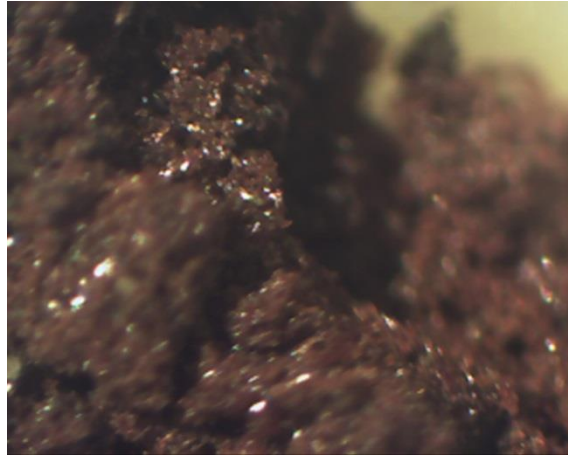
**Tabelle 4.5.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$  und  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

|   | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. °]   | Strukturtyp                               | Literatur      |
|---|--|---|----------------|
| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}</math></b> | monoklin, $C2/m$<br>$a = 18.233(7)$ , $b = 12.889(5)$ ,<br>$c = 9.668(3)$ , $\beta = 108.20(3)$<br>$V = 2158.37(2) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$    | eigener Strukturtyp                       | [25], [182]    |
| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}</math></b>  | monoklin, $C2/m$<br>$a = 17.2877(9)$ , $b = 12.4466(6)$ ,<br>$c = 9.1528(5)$ , $\beta = 106.422(5)$<br>$V = 1889.1(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ | -diese Arbeit- |

Die folgenden Kapitel geben einen detaillierten Überblick über die Synthese, röntgenographische Charakterisierung und die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

## 4.2.2 Präparation

$\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  wurde durch nichtstöchiometrische Einwaage bei einem Reproduktionsversuch von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  dargestellt. Mit feinem Aluminiumgrieß und elementarem Schwefel wurde das zuvor aufgeschmolzene  $\text{CsN}_3$  kontrolliert bei 553 K zersetzt. Anschließend wurde das homogene dunkelrote Reaktionsgemenge in einer evakuierten Quarzampulle acht Tage bei 823 K getempert, bevor die Temperatur im Ofen auf 893 K erhöht wurde. Nach dem insgesamt 16-tägigen Tempervorgang konnten orange-rote Kristalle an der Ampullenwand im kalten Bereich der Quarzampulle isoliert werden. Im heißen Bereich befand sich ein dunkelroter inhomogener Regulus bestückt mit roten Kristallen, siehe Abbildung 4.9. Um eine kontrollierte Azidzersetzung zu gewährleisten wurde eine Ansatzgröße von  $\frac{1}{3}$  Gramm gewählt.



**Abb. 4.9.** Schmelzregulus von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  im heißen Bereich der Quarzampulle.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden ausschließlich die Kristalle aus dem heißen Bereich der Quarzampulle verwendet. Die vermeintlichen Kristalle im kalten Bereich der Ampulle stellten sich nach dem Öffnen der Quarzampulle unter Argonatmosphäre als nicht kristallin heraus.

### **4.2.3 Charakterisierung**

#### **4.2.3.1 Röntgeneinkristalldiffraktometrie**

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse der stark luftempfindlichen Verbindung  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  wurden unter Schutzgas geeignete Kristalle aus dem Regulus herausgebrochen und mit Hilfe eines Lichtmikroskops von Pulverrückständen des Regulus gereinigt. Die isolierten Einkristalle wurden in inertes Mineralöl überführt und anschließend auf einem *CryoLoop* präpariert. Unmittelbar im Anschluss wurde der in Abbildung 4.10 gezeigte Einkristall an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Gemini R Ultra*) der Firma Agilent Technologies bei 123(1) K im inerten Stickstoffstrom ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung) röntgenographisch untersucht.



**Abb. 4.10.** Der für die Einkristallstrukturanalyse verwendete, auf einem *CryoLoop* präparierte dunkelrote Einkristall.

Die Analyse der gesamten Messdaten erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 37.35e).<sup>[49]</sup> Zunächst wurden im *LATTICE WIZZARD* alle gemessenen Reflexlagen erfasst, um im Anschluss die Abmessungen der Elementarzelle festzulegen. Der ausgewählte Kristall zeigte im reziproken Raum eine Indizierung von 61.2% für die Elementarzelle von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  anhand von 6668 Reflexen.

Anschließend wurde in einem weiteren Schritt im *EWALD EXPLORER* (Version 1.0.4) mit Hilfe der Funktion *activate twin/multicrystal* in den verbleibenden 4305 nichtindizierten Beugungsreflexen nach weiteren Zwillings- bzw. Kristalldomänen gesucht. Um eine sinnvolle Indizierung der verbleibenden Reflexe zu gewährleisten, war es nötig, einige Voreinstellungen innerhalb der Funktion *custom twin/multicrystal finding* wie folgt zu verändern: Die Anzahl der Zwillings- bzw. Multikristalldomänen wurde auf zwei festgelegt. Ferner wurde darauf verzichtet einen bestimmten Bravaisgittertyp und ausschließlich die Gitterkonstanten von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  zu forcieren (wichtig bei einem Multikristall).

Die Analyse der verbleibenden Beugungsreflexe ergab, mit einer Indizierung von 20.7%, Gitterkonstanten einer weiteren bislang unbekannten Verbindung. Mit Hilfe der *DATA REDUCTION with options* konnte durch Auswählen der Funktion *twinning/multicrystal* für *component 1* und *component 2* eine für die beiden unbekannten Festkörperverbindungen getrennte Datenreduktion bewerkstelligt werden. Dadurch wurden für den identifizierten Multikristall zwei unabhängige *hkl*-Dateien generiert. Mittels *FINALIZE* wurden die beiden Datensätze unabhängig voneinander analytisch nach *Clark und Reid* absorptionskorrigiert.<sup>[50]</sup> Eine Strukturlösung und Verfeinerung war mit Hilfe von *JANA2006*<sup>[53]</sup> für beide Komponenten möglich. Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  der Multikristall-Strukturlösung sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Tabelle 4.7 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

Die Gitterparameter der zweiten unbekannten Kristallkomponente zeigten ein monoklines C-zentriertes Kristallgitter mit den Zellparametern  $a = 7.39(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.18(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.76(1) (1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112.7(2)^\circ$  und einem Volumen  $V = 478(1) \text{ \AA}^3$ . Die angegebenen Gitterparameter konnten dem bislang unbekannten Cäsium Thioaluminat  $\text{CsAlS}_2$  zugeordnet werden, siehe Kapitel 4.3 und Anhang Kapitel A4.2.

**Tabelle 4.6.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

| Atom | Wyck. | $x$        | $y$        | $z$        | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cs1  | 4h    | 0          | 0.20486(4) | 1/2        | 0.0167(1)       |
| Cs2  | 4g    | 1/2        | 0.15279(5) | 0          | 0.0188(2)       |
| Cs3  | 8j    | 0.26816(3) | 0.19691(3) | 0.22049(5) | 0.0188(1)       |
| Cs4  | 4i    | 0.07426(3) | 0          | 0.19435(7) | 0.0194(2)       |
| Al1  | 4i    | 0.7102(1)  | 0          | 0.3152(3)  | 0.0126(6)       |
| Al2  | 4i    | 0.5708(1)  | 0          | 0.4415(3)  | 0.0125(6)       |
| Al3  | 4i    | 0.8436(1)  | 0          | 0.1681(3)  | 0.0119(6)       |
| S1   | 4i    | 0.8436(1)  | 0          | 0.4216(3)  | 0.0177(5)       |
| S2   | 4i    | 0.7050(1)  | 0          | 0.0702(3)  | 0.0159(5)       |
| S3   | 4i    | 0.4384(1)  | 0          | 0.3177(3)  | 0.0163(5)       |
| S4   | 8j    | 0.6412(1)  | 0.1372(1)  | 0.3832(1)  | 0.0153(4)       |
| S5   | 8j    | 0.8990(1)  | 0.1466(1)  | 0.1087(1)  | 0.0166(4)       |

**Tabelle 4.7.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

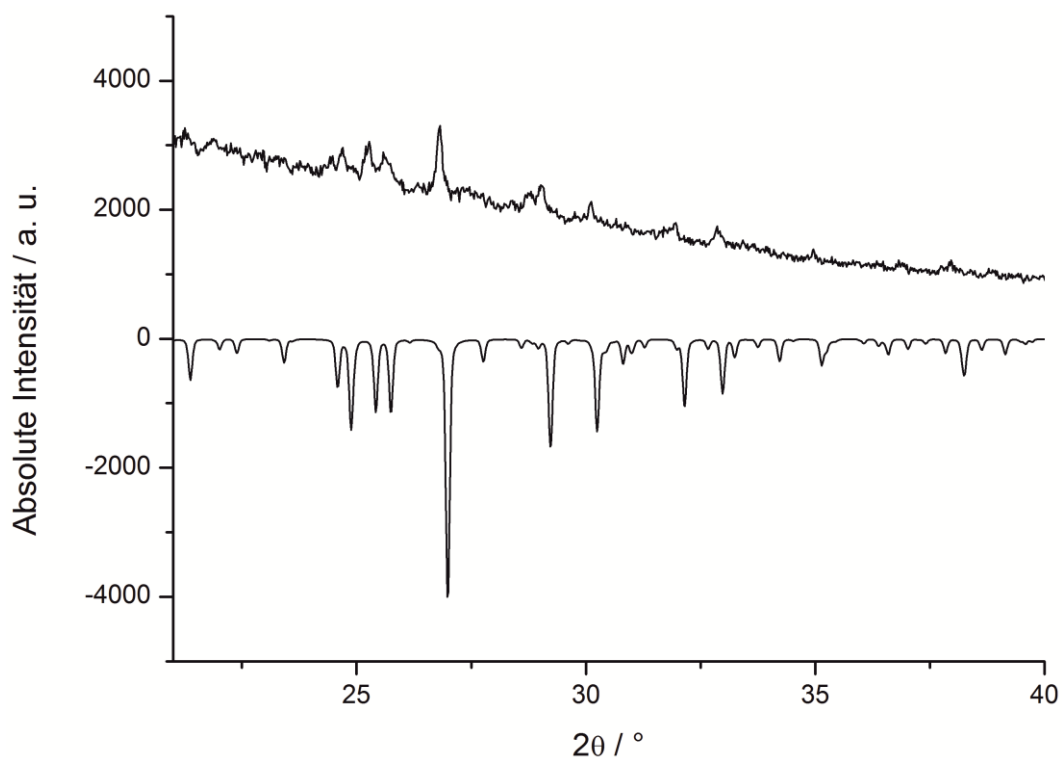
| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$  | $U_{12}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cs1  | 0.0155(3) | 0.0144(3) | 0.0208(3) | 0          | 0.0058(3) | 0          |
| Cs2  | 0.0207(3) | 0.0137(3) | 0.0227(4) | 0          | 0.0071(3) | 0          |
| Cs3  | 0.0167(3) | 0.0182(3) | 0.0218(3) | 0.0005(1)  | 0.0056(2) | -0.0016(1) |
| Cs4  | 0.0159(3) | 0.0255(4) | 0.0175(3) | 0          | 0.0057(3) | 0          |
| Al1  | 0.0111(1) | 0.012(1)  | 0.017(1)  | 0          | 0.008(1)  | 0          |
| Al2  | 0.012(1)  | 0.012(1)  | 0.015(1)  | 0          | 0.006(1)  | 0          |
| Al3  | 0.012(1)  | 0.008(1)  | 0.017(1)  | 0          | 0.007(1)  | 0          |
| S1   | 0.013(1)  | 0.024(1)  | 0.016(1)  | 0          | 0.004(1)  | 0          |
| S2   | 0.014(1)  | 0.0120(1) | 0.014(1)  | 0          | 0.005(1)  | 0          |
| S3   | 0.012(1)  | 0.023(1)  | 0.014(1)  | 0          | 0.0042(9) | 0          |
| S4   | 0.0158(8) | 0.0116(8) | 0.0207(9) | -0.0007(6) | 0.0088(7) | 0.0011(6)  |
| S5   | 0.0162(8) | 0.0142(8) | 0.0212(9) | 0.0007(7)  | 0.0084(7) | -0.0014(6) |

**Tabelle 4.8.** Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}</math></b>                          |  |
|---|--|
| Molare Masse  | $M = 1939.8 \text{ g/mol}$   |
| Farbe   | rot  |
| Pearson Symbol  | $mC60$   |
| Kristallsystem, Raumgruppe  | monoklin, $C2/m$ (Nr. 12)  |
| Gitterkonstanten  | $a = 17.2877(9) \text{ \AA}$<br>$b = 12.4466(6) \text{ \AA}$<br>$c = 9.1528(5) \text{ \AA}$<br>$\beta = 106.422(5)^\circ$<br>$V = 1889.1(1) \text{ \AA}^3$ |
| Zellvolumen   | $Z = 2$  |
| Formeleinheiten/Elementarzelle  | $\rho = 3.4091 \text{ g/cm}^3$   |
| Berechnete Dichte   | GEMINI R Ultra   |
| Diffraktometer  | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$   |
| Wellenlänge   | Graphit  |
| Monochromator   | $T = 123(1) \text{ K}$   |
| Messtemperatur  | $\omega$ – Scan  |
| Messmodus   | $\theta_{\min} = 2.82^\circ$ bis $\theta_{\max} = 27.86^\circ$   |
| Messbereich   | $-22 \leq h \leq 22$<br>$-16 \leq k \leq 16$<br>$-11 \leq l \leq 11$   |
| Indexbereich  | 11052  |
| Gemessene Reflexe   | 2487   |
| Unabhängige Reflexe   | 1759   |
| Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$  | $R_{\text{int}} = 0.0425$  |
| $R_{\text{int}}$  | 99.7 %   |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\text{full}}$ ( $\theta_{\text{full}} = 25.00^\circ$ ) | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 10.357 \text{ mm}^{-1}$  |
| Absorptionskoeffizient  | analytisch   |
| Absorptionskorrektur  | Charge Flipping Methode (SUPERFLIP <sup>[55]</sup> )   |
| Strukturlösung  | JANA2006 <sup>[53]</sup>   |
| Strukturverfeinerung  | 2107/80  |
| Daten/Parameter   | 1.82   |
| GooF an $F^2$   | 1704   |
| $F(000)$  | $R_1 = 0.0337$ ; $wR_2 = 0.0759$   |
| Gütefaktoren  | $R_1 = 0.0426$ ; $wR_2 = 0.0861$   |
| für Reflexe mit $I > 3\sigma(I_0)$  | $2.82 \leq \rho \leq -1.29$  |
| für alle Reflexe  |  |
| Restelektronendichte  |  |

#### 4.2.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für den qualitativen Nachweis und um das berechnete Strukturmodell von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  verifizieren zu können, wurde ein Pulverdiffraktogramm des in Abbildung 4.9 gezeigten Schmelzregulus aufgenommen, siehe Abbildung 4.11. Das dunkelrote polykristalline Pulver wurde unter Schutzgas homogenisiert und im Verhältnis 1:1 mit inertem Glasmehl vermengt. Anschließend wurde die Probensubstanz in ein Markröhrchen (Durchmesser 0.3 mm) überführt und unter Argonatmosphäre abgeschmolzen. Die pulverröntgenographische Untersuchung mit  $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) ergab bzgl. der Reflexlagen in einem  $2\theta$ -Bereich von  $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  Übereinstimmungen hinsichtlich der intensitätsstärksten Signale.



**Abb. 4.11.** Oben: Experimentellbestimmtes Pulverdiffraktogramm des Schmelzregulus. Unten: Mit negativer Intensität ist das auf Basis von Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  abgebildet.

Der Vergleich beider Pulverdiffraktogramme von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  zeigt für die intensitätsstärksten Reflexe Übereinstimmungen. Aufgrund des hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses konnten jedoch die intensitätsschwächeren Reflexe nicht eindeutig zugeordnet werden. Ferner fand die Detektion der Beugungsreflexe ausschließlich im  $2\theta$ -Bereich von  $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  statt. Bisher gelang es nicht  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  zu reproduzieren und eindeutig pulverröntgenographisch zu charakterisieren.



#### 4.2.4 Strukturbeschreibung

$\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ <sup>[25]</sup> in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  mit den Gitterkonstanten  $a = 17.2877(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.4466(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.1528(5) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel  $\beta = 106.422(5)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $V = 1889.1(1) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 2$ .

Charakteristisches Strukturmotiv von Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Cs}_{10}\text{T}_6\text{Q}_{14}$  sind negativ geladene Oligoanionen  $[\text{T}_6\text{Q}_{14}]^{10-}$ , aufgebaut aus kantenverknüpften Tetraedern  $[\text{TQ}_4]^{5-}$ . Der Aufbau der Kristallstruktur kann folgendermaßen beschrieben werden  $(\text{Cs}^+)_{10}(\text{T}_6\text{Q}_{14})^{10-}$ .<sup>[25]</sup>

Das Oligoanion  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  ist mit einer Länge von ca. 14 Å das bisher längste, molekulare Anion im ternären Phasensystem von *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*, siehe Abbildung 4.1.

In den folgenden beiden Teilkapiteln wird die Aluminium- bzw. Cäsiumkoordination von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  anhand der vorherrschenden Koordinationspolyeder näher betrachtet.

##### 4.2.4.1 Das ca. 14 Å lange, isolierte Oligoanion $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$ in $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$

$\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  weist drei kristallographisch unabhängige Aluminiumpunktlagen auf. Je sechs Tetraeder  $[\text{AlS}_4]^{5-}$  bilden durch Kantenverknüpfung molekulare Oligoanionen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  die von  $\text{Cs}^+$ -Ionen separiert werden.

Innerhalb der molekularen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$ -Einheit wird ein Inversionszentrum generiert. Dadurch werden drei kristallographisch unabhängige Aluminiumatome erzeugt, welche die nachstehend beschriebene Anordnung der Doppeltetraeder  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  im Oligoanion  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  zur Folge hat, siehe Abbildung 4.12.

Al1 und Al2 bilden durch Kantenverknüpfung eine  $[\text{Al}_1\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheit, die wiederum ihrerseits durch eine gemeinsame Kante mit einem  $[\text{Al}_3\text{S}_6]^{6-}$ -Doppeltetraeder verbunden ist. Durch gemeinsame Kantenverknüpfung zwischen  $[\text{Al}_3\text{S}_6]^{6-}$  und einer weiteren  $[\text{Al}_1\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Baueinheit wird das 14 Å lange, hexamere Anion komplettiert.

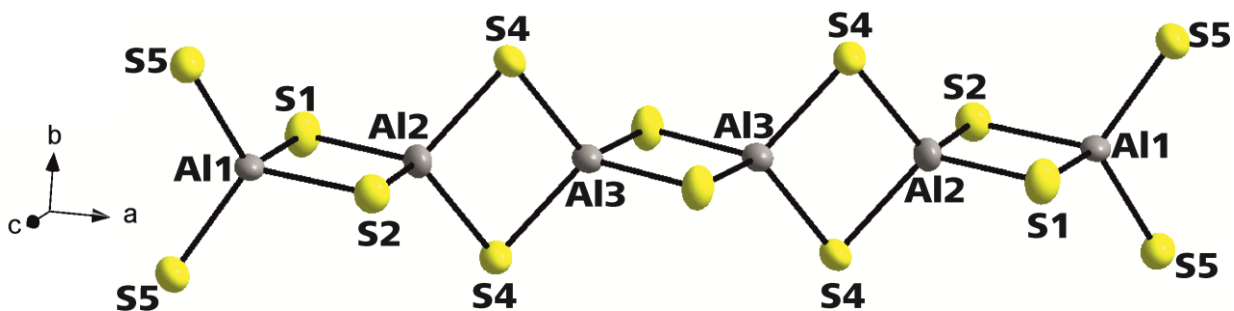
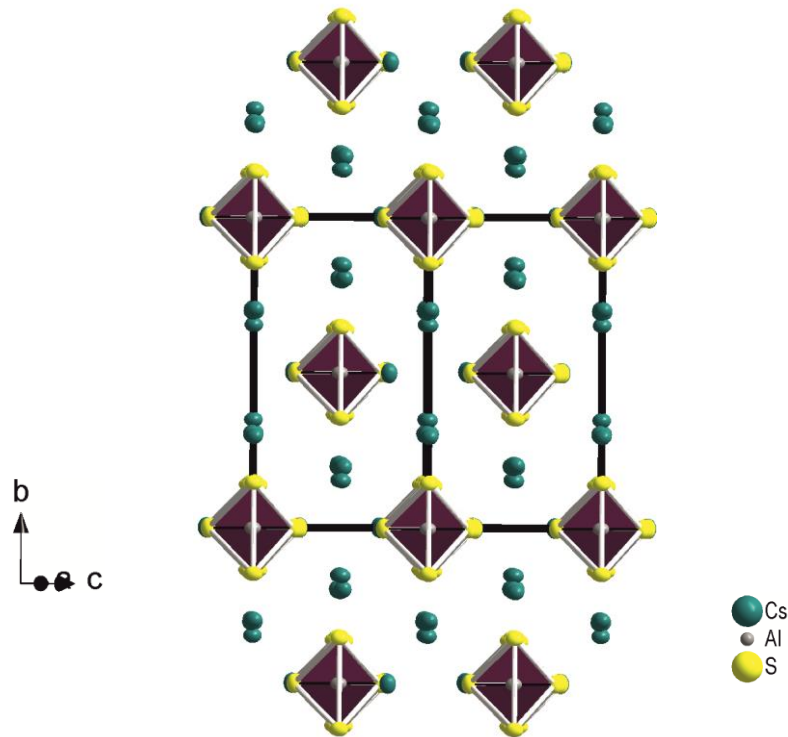
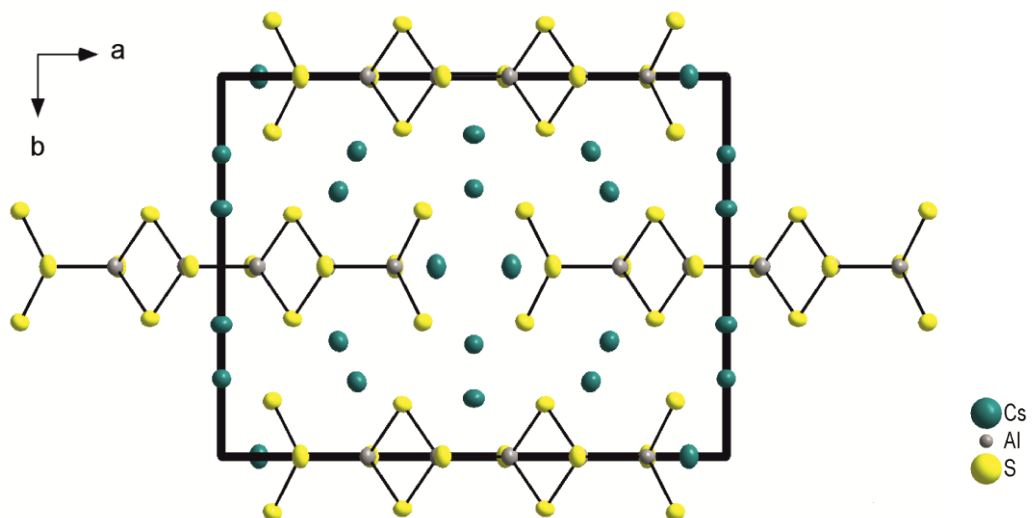


Abb. 4.12.  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  Oligoanion in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

Im Unterschied zu den molekularen Doppeltetraedern in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ , siehe Kapitel 4.1, bilden die hexameren Anionen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  eine hexagonale Stapelpackung, siehe Abbildung 4.13. Die Achsen der in einer Längsrichtung aufeinanderfolgenden  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$ -Einheiten sind identisch, wodurch sich das Bild eines nach jedem sechsten Kettenglied abgeschnittenen Tetraederstrangs ergibt, vgl. anionische Teilstruktur von  $\text{CsAlS}_2$  in Kapitel 4.3 und siehe Abbildung 4.14.



**Abb. 4.13.** Anordnung der  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  Oligoanionen in einer hexagonalen Stapelpackung. Die Abmessungen der Elementarzelle von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  sind zur Verdeutlichung schwarz hervorgehoben.



**Abb. 4.14.** Anordnung der Oligoanionen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  innerhalb der Elementarzelle von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

Die Bindungslängen innerhalb der  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ -Tetraeder sind im Bereich von 2.199(2) Å bis 2.320(4) Å ( $\bar{d}(\text{Al1-S}) = 2.276$  Å), für  $[\text{Al}_2\text{S}_4]^{5-}$ -Einheiten sind die Abstände zwischen 2.218(4) Å und 2.269(2) Å ( $\bar{d}(\text{Al2-S}) = 2.241$  Å). Im  $[\text{Al}_3\text{S}_4]^{5-}$ -Tetraeder sind die Aluminium-Schwefelbindungen zwischen 2.247(2) und 2.254(4) Å ( $\bar{d}(\text{Al3-S}) = 2.250$  Å). Die interatomaren Aluminiumabstände im Oligoanion betragen 2.935(6) Å, 2.953(4) Å und 2.982(4) Å.

Die Bindungslängen von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  sind vergleichbar mit Abständen von literaturbekannten Verbindungen, wie beispielsweise  $\text{LiAlS}_2^{[28]}$  ( $\bar{d}(\text{Al-S}) = 2.280$  Å) und  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6^{[32,33]}$  ( $\bar{d}(\text{Al-S}) = 2.273$  Å). Auch die für  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  ermittelten interatomaren Abstände ( $\bar{d}(\text{Al-S}) = 2.275$  Å und  $d(\text{Al-Al}) = 3.105(6)$  Å) sind kongruent.

Aufgrund der Tieftemperatureinkristallmessung von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  können die diskutierten interatomaren Abstände im Unterschied zu den erwähnten Literaturverbindungen marginal verkürzt sein, da die Struktur von  $\text{LiAlS}_2^{[28]}$ ,  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6^{[32,33]}$  und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  bei Raumtemperatur bestimmt wurde. Die gemittelten Aluminium-Schwefelabstände in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  sind jedoch immer noch größer als die Summe der tabellierten ionischen Radien ( $d(^{\text{IV}}\text{Al}^{+3} + ^{\text{VI}}\text{S}^{2-}) = 2.23$  Å) nach Shannon.<sup>[117]</sup>

Auch in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und weiteren neuen Vertretern ternärer Alkalimetall Chalkogenometallate werden die in Kapitel 4.1 diskutierten Winkeldeformationen am Metall innerhalb der tetraedrischen  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ -Einheiten beobachtet ( $\angle \text{S4-Al2-S4} = 98.9(1)^\circ$ ;  $\angle \text{S4-Al1-S4} = 97.7(1)^\circ$ ;  $\angle \text{S3-Al2-S3} = 98.6(1)^\circ$ ;  $\angle \text{S2-Al3-S1} = 95.4(1)^\circ$ ;  $\angle \text{S2-Al1-S1} = 100.5(1)^\circ$ ). Im Vergleich zu  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  ist die Deformation in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  stärker ausgeprägt.

Das Resultat der polarisierten kovalenten Bindung zur Bildung der kantenverknüpften Tetraeder in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  ist eine Verkürzung der interatomaren Aluminiumabstände im Vergleich zu  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ . Gleichzeitig werden in Folge der Kompensation der repulsiven Kräfte die Bindungswinkel am Metall innerhalb der kantenverknüpften Tetraeder stumpfer.<sup>[118]</sup>

#### 4.2.4.2 Cäsiumkoordination

Die Elementarzelle von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  weist vier kristallographisch unabhängige Cäsiumpunktlagen auf. In einem Bindungsbereich bis 4.000 Å für Cäsium-Schwefelbindungen befinden sich Cs1 und Cs3 im Zentrum einer verzerrt oktaedrischen Koordination, während Cs2 von acht Schwefelatomen umgeben ist. Cs4 bildet das Zentralatom einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide, siehe Abbildung 4.15.

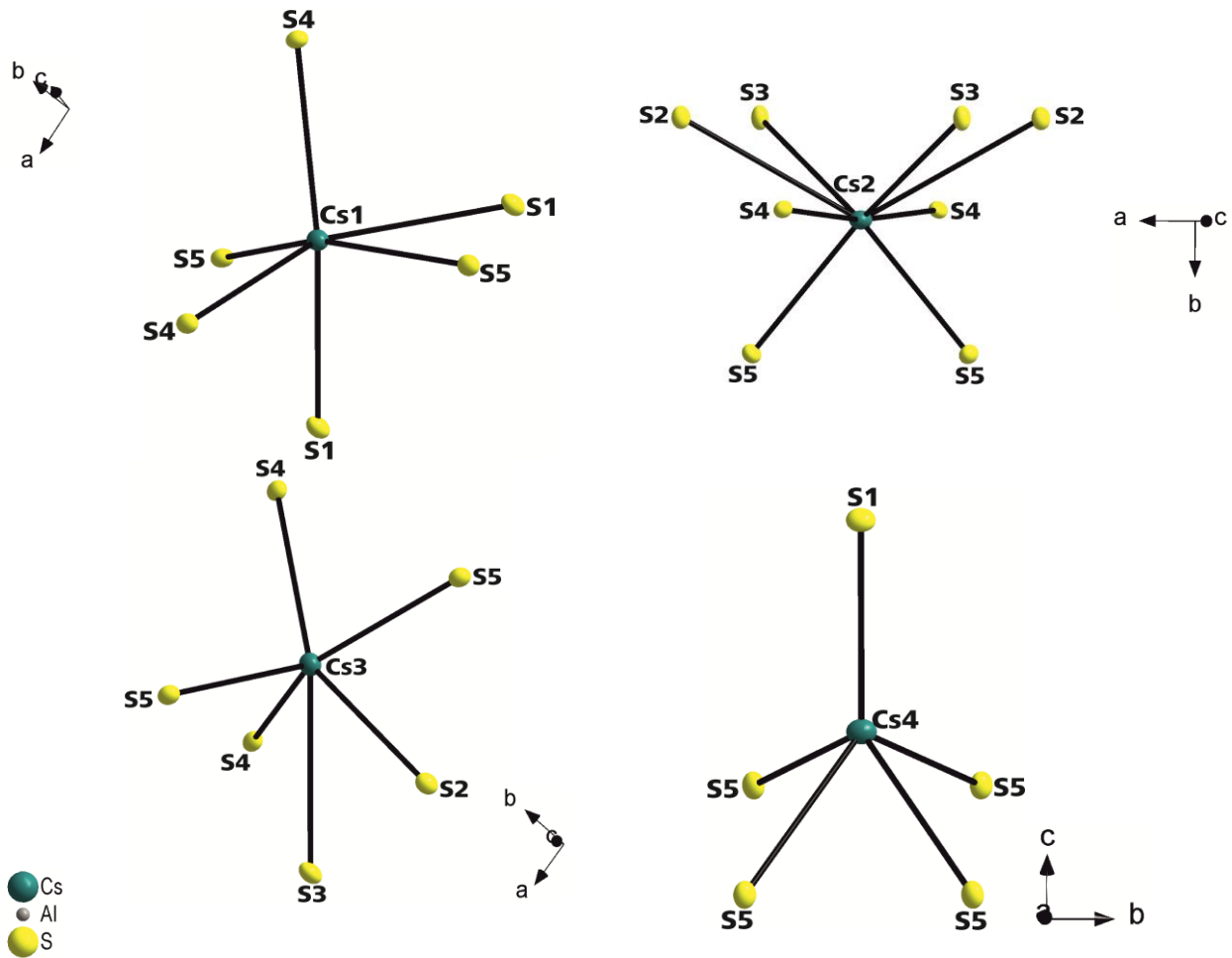


Abb. 4.15. Koordinationssphären der Cäsiumpunktlagen in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

Die interatomaren Cäsium-Schwefelabstände innerhalb der  $[\text{Cs1S}_6]$ - bzw.  $[\text{Cs3S}_6]$ -Koordinationspolyeder sind im Bereich von 3.527(1) Å bis 3.637(1) Å ( $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.584$  Å) bzw. 3.357(1) Å und 3.742(1) Å ( $\bar{d}(\text{Cs3-S}) = 3.609$  Å). Für  $[\text{Cs2S}_8]$  sind die Bindungslängen im Bereich von 3.355(1) Å bis 3.911(2) Å ( $\bar{d}(\text{Cs(2)-S}) = 3.700$  Å). Innerhalb der quadratischen Pyramide  $[\text{Cs4S}_5]$  ist der Cäsium-Schwefelabstand von 3.398(3) Å bis 3.459(1) Å ( $\bar{d}(\text{Cs4-S}) = 3.430$  Å). Als Bezugspunkt für die vergleichende Analyse der Cäsium-Schwefelbindungs-längen in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  wurde  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ , siehe Kapitel 4.1, herangezogen. Auch die Bindungslänge in  $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[26]</sup> ( $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.726$  Å) ist kongruent zu  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ .

In  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  finden sich teilweise identische Koordinationszahlen am Cäsium. Die Koordinationszahl fünf für Cs4 in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  ist beispielsweise identisch mit der der Cs1-Punktlage in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ . Ein Vergleich der Cäsium-Schwefelbindungs-längen zeigt vergleichbare Werte ( $\bar{d}(\text{Cs4-S}) = 3.430$  Å in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  bzw.  $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.490$  Å in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ). In  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  spannt Cs4 gemeinsam mit je vier terminalen S5-Atomen des oligomeren Anions  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  und einem S1-Atom die quadratische Pyramide auf. Das Cs4-Polyeder ist direkt mittels Ecken- und Kantenverknüpfung an

die anionischen Stränge  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  gebunden und muss somit eine höhere negative Teilladung der endständigen Schwefelatome kompensieren als die verbleibenden Cäsiumatome, welche hauptsächlich durch verbrückende Schwefelliganden koordiniert sind. In letzter Konsequenz weisen die terminalen S5-Atome auch deutlich größere Volumina auf, im Unterschied zu den übrigen Schwefelpunktlagen. Eine identische Bindungssituation findet sich in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ . Hier wird die primäre Koordinationssphäre der Cs1-Atome ebenfalls durch eine fünffache Koordination der Schwefelatome gebildet.

Auch die verzerrt oktaedrische Koordination des Cs1- und Cs3-Atoms in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  ist mit der primären Koordinationssphäre des Cs2 in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  vergleichbar ( $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.584 \text{ \AA}$  und  $\bar{d}(\text{Cs3-S}) = 3.609 \text{ \AA}$  für  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  bzw.  $\bar{d}(\text{Cs2-S}) = 3.655 \text{ \AA}$  für  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ).

Lediglich die Koordinationssphäre für Cs2 in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  weist eine größere Koordinationszahl (CN = 8) auf. Eine achtfache Koordination der Alkalimetalle findet sich beispielsweise auch in ternären Alkalimetall Chalkogenoaluminaten mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MAIQ}_2$ , welche im  $\text{TlGaSe}_2$  bzw.  $\text{KInS}_2$  Strukturtyp kristallisieren.<sup>[30,31,89]</sup>

## 4.3 Die Kristallchemie von $\text{CsAlS}_2$ und die Verbindung $\text{CsAlSe}_2$

### 4.3.1 Überblick

Eine Vielzahl ternärer Alkalimetall Chalkogenogallate und -indate mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MTQ}_2$  wurden in der Vergangenheit bereits synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert, vgl. Kapitel 3B. Auch viele Aluminate mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MAIQ}_2$  der leichteren Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium sind literaturbekannt – nicht zuletzt wegen ihrer vielversprechenden optoelektronischen Anwendungsmöglichkeiten, v. a. bzgl. ternärer Lithium Chalkogenometallate.<sup>[29,31]</sup>

Die Gruppe der  $\text{MAIQ}_2$  Verbindungen ist auch strukturellchemisch von großem Interesse, siehe Kapitel 3A. Die strukturelle Vielfalt umfasst ausgedehnte dreidimensionale Netzwerke, zweidimensionale Schichtstrukturen und infinite Polyanionen.  $\text{LiAlQ}_2$  Vertreter kristallisieren z. B. ausschließlich in Strukturtypen mit dreidimensionaler Netzwerkstruktur, während die Vertreter ternärer Natrium und Kalium Chalkogenoaluminat eindimensionale Polyanionen bzw. zweidimensionale Schichtstrukturen als vorherrschende anionische Teilstruktur ausbilden.

Im Unterschied zu den schweren Homologen der Gruppe 13 sucht man ternäre Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MAIQ}_2$  der schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium in der Literatur vergebens.

Durch die Synthese und Charakterisierung von  $\text{CsAlS}_2$  und  $\text{CsAlSe}_2$  konnte die Gruppe der  $\text{MAIQ}_2$  Verbindungen um zwei weitere bisher unbekannte Vertreter ergänzt werden. Die beiden zu  $\text{KFeS}_2^{[121]}$  isotypen Verbindungen zeichnen sich durch eindimensionale Polyanionen aus, welche aus kantenverknüpften Tetraedern  $[\text{AlQ}_4]^{5-}$  aufgebaut sind.

Die folgenden Kapitel geben einen detaillierten Überblick über die Syntheseansätze von  $\text{CsAlS}_2$  und  $\text{CsAlSe}_2$ , deren röntgenographischen Charakterisierung und den strukturellen Aufbau. Für  $\text{CsAlS}_2$  wurden außerdem Differenzthermoanalysen und ramanspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

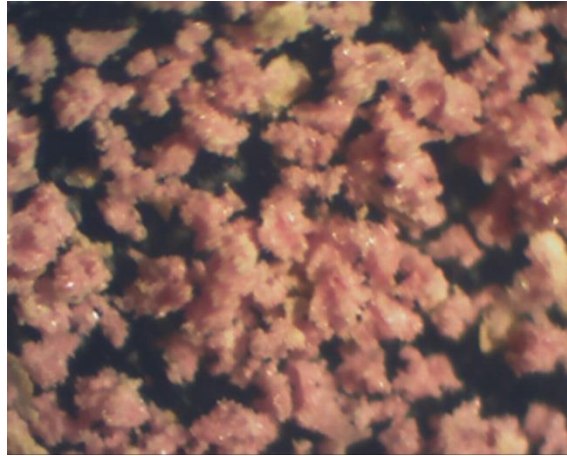
### **4.3.2 Die Verbindung $\text{CsAlS}_2$**

#### **4.3.2.1 Präparation**

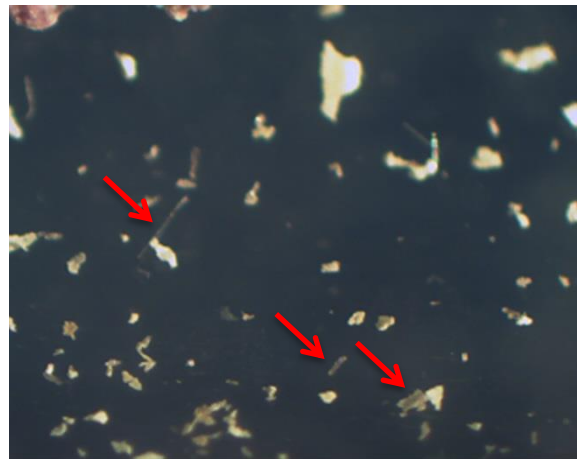
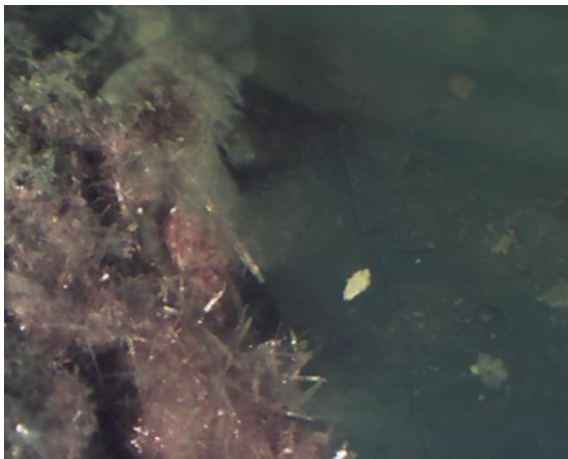
$\text{CsAlS}_2$  konnte durch stöchiometrische Einwaage der Elemente Aluminium und Schwefel und Cäsiumazid  $\text{CsN}_3$  im molaren Verhältnis  $\text{Cs} : \text{Al} : \text{S} = 1 : 1 : 2$  mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> sowohl in Form von Einkristallen, als auch als polykristallines Pulver dargestellt werden.

Um eine kontrollierte Zersetzung von  $\text{CsN}_3$  zu gewährleisten, wurde zunächst das Azid bei einer Temperatur von 673 K zu einem homogenen farblos-transparenten Regulus aufgeschmolzen, bevor die eigentliche thermische Zersetzung bei 543 K in Gegenwart von elementarem Aluminium und Schwefel stattfand. Nach der vollständigen Zersetzung von  $\text{CsN}_3$  zu  $\text{N}_2 \uparrow$  und *in situ* elementarem Cäsium, wurde das Reaktionsgemenge anschließend noch auf 673 K erhitzt. Abschließend wurde die evakuierte Quarzampulle fünf bis sieben Tage bei 893 K bzw. 973 K im Röhrenofen getempert. In einigen Fällen wurde das Rohprodukt nach dem ersten Tempervorgang unter Schutzgasatmosphäre mit einem Achatmörser homogenisiert, bevor es für weitere fünf bis sieben Tage abermals bei 893 K getempert wurde.

Im heißen Bereich der Ampulle konnte stets ein mikrokristalliner Regulus von  $\text{CsAlS}_2$  isoliert werden, siehe Abbildung 4.16. Abbildung 4.17 zeigt farblos-transparente Einkristallblöcke, sowie nadelförmige Einkristalle von  $\text{CsAlS}_2$ .



**Abb. 4.16.** Schmelzregulus von  $\text{CsAlS}_2$  im heißen Bereich der Quarzampulle.



**Abb. 4.17.** Links: Im Regulus zu Büscheln verwachsene farblos-transparente Kristalle von  $\text{CsAlS}_2$  im heißen Bereich der Quarzampulle. Rechts: An der Ampullenwand vereinzelt „Kristallblöcke“, sowie nadelförmige Einkristalle von  $\text{CsAlS}_2$ .

#### **4.3.2.2     Charakterisierungsmethoden**

##### **4.3.2.2.1     Röntgeneinkristalldiffraktometrie**

Extrem hydrolyseempfindliches  $\text{CsAlS}_2$  kristallisiert sowohl in Form von nadelförmigen Einkristallen, als auch als farblos-transparente „Kristallblöcke“, siehe Abbildung 4.17 rechts. Unter Schutzgas wurden vorsichtig sowohl nadelförmige Einkristalle, als auch farblos-transparente „Einkristallblöcke“ von der Ampullenwand entfernt und anschließend in inertes Mineralöl überführt. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops wurden die ausgewählten Einkristalle dann auf einem *CryoLoop* präpariert und unmittelbar im Anschluss an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Supernova*) bei  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung und 123(1) K vermessen.

Einige der untersuchten farblos-transparenten nadelförmigen Kristalle aus dem Reaktionsansatz zur Darstellung von  $\text{CsAlS}_2$  zeigten ein für aperiodische Strukturen charakteristisches Beugungsbild, siehe Anhang A4.3. Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{CsAlS}_2$  wurde der in Abbildung 4.18 gezeigte Einkristall verwendet.



**Abb. 4.18.** Der für die Einkristallstrukturanalyse verwendete, auf einem *CryoLoop* präparierte Einkristallblock von  $\text{CsAlS}_2$ .

Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 171.36.24).<sup>[49]</sup> Im ersten Schritt wurden im *LATTICE WIZZARD* die 1336 Beugungsreflexe erfasst und anhand von 491 unabhängigen Reflexen die Elementarzelle festgelegt. Die Analyse der Messdaten ergab für den in Abbildung 4.18 gezeigten Einkristall keinerlei Verwachsungen.

Für den vermessenen Einkristall wurde die Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) festgelegt. Mittels *XPREF6*<sup>[51]</sup> wurde die Auswahl der Raumgruppe verifiziert.

Eine Strukturlösung unter Anwendung von direkten Methoden war möglich.

Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{CsAlS}_2$  sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{CsAlS}_2$  sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Tabelle 4.10 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 4.9.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAlS}_2$ .

| Atom | Wyck. | $x$       | $y$        | $z$       | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|-----------|------------|-----------|-----------------|
| Cs   | 4e    | 1/2       | 0.35324(3) | 1/4       | 0.0234(2)       |
| Al   | 4e    | 1/2       | -0.0031(1) | 1/4       | 0.0187(5)       |
| S    | 8f    | 0.6796(1) | 0.0989(1)  | 0.0930(2) | 0.0198(3)       |



**Tabelle 4.10.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAlS}_2$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$  | $U_{12}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cs   | 0.0188(3) | 0.0259(3) | 0.0265(3) | 0          | 0.0096(2) | 0          |
| Al   | 0.015(1)  | 0.025(1)  | 0.0184(9) | 0          | 0.0085(8) | 0          |
| S    | 0.0170(7) | 0.0239(7) | 0.0205(6) | -0.0016(6) | 0.0093(5) | -0.0037(5) |

**Tabelle 4.11.** Kristallographische Daten von  $\text{CsAlS}_2$ .

| <b>CsAlS<sub>2</sub></b>            |   |
|-------------------------------------|---|
| Molare Masse                        | $M = 224.01 \text{ g/mol}$  |
| Farbe                               | farblos-transparent   |
| Pearson Symbol                      | $mC16$  |
| Kristallsystem, Raumgruppe          | monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)   |
| Gitterkonstanten                    | $a = 7.421(4) \text{ \AA}$<br>$b = 12.1821(9) \text{ \AA}$<br>$c = 5.758(1) \text{ \AA}$<br>$\beta = 112.49(7)^\circ$<br>$V = 481.0(3) \text{ \AA}^3$ |
| Zellvolumen                         | $Z = 4$   |
| Formeleinheiten/Elementarzelle      | $\rho = 3.094 \text{ g/cm}^3$   |
| Berechnete Dichte                   | Supernova   |
| Diffraktometer                      | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$  |
| Wellenlänge                         | Graphit   |
| Monochromator                       | $T = 123(1) \text{ K}$  |
| Messtemperatur                      | $\omega$ – Scan   |
| Messmodus                           | $\theta_{\min} = 3.34^\circ$ bis $\theta_{\max} = 27.75^\circ$  |
| Messbereich                         | $-8 \leq h \leq 8$<br>$-15 \leq k \leq 15$<br>$-7 \leq l \leq 7$  |
| Indexbereich                        | 1336<br>491<br>462  |
| Gemessene Reflexe                   | $R_{\text{int}} = 0.0282$   |
| Unabhängige Reflexe                 | 99.5 %  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$        | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 8.544 \text{ mm}^{-1}$  |
| $R_{\text{int}}$                    | analytisch  |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$ | $T_{\min} = 0.600$ ; $T_{\max} = 1.0$   |
| Absorptionskoeffizient              | direkte Methoden, SHELXS-97 <sup>[54,56]</sup>  |
| Absorptionskorrektur                | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$   |
| Transmission                        | SHELXL-97 <sup>[54,56]</sup>  |
| Strukturlösung                      | 491/20  |
| Strukturverfeinerung                | 1.051   |
| Daten/Parameter                     | 400   |
| GooF an $F^2$                       | $a = 0.0387$  |
| $F(000)$                            |   |
| Wichtungsschema <sup>[*]</sup>      |   |
| Gütefaktoren                        |   |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$  | $R_1 = 0.0271$ ; $wR_2 = 0.0665$  |
| für alle Reflexe                    | $R_1 = 0.0290$ ; $wR_2 = 0.0702$  |
| Restelektronendichte                | $-1.228 \leq \rho \leq 1.611$   |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Das Strukturmodell von  $\text{CsAlS}_2$  konnte bereits zu einem früheren Zeitpunkt anhand der Multikristallstrukturlösung von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  erfolgreich bestimmt werden, siehe Kapitel 4.2. Die Gitterparameter beider Strukturlösungen von  $\text{CsAlS}_2$  sind gleich. Im Anhang A4.3 findet sich eine Zusammenstellung der wichtigsten Mess- und Verfeinerungsparameter der Strukturlösung von  $\text{CsAlS}_2$  anhand der Multikristallverfeinerung.

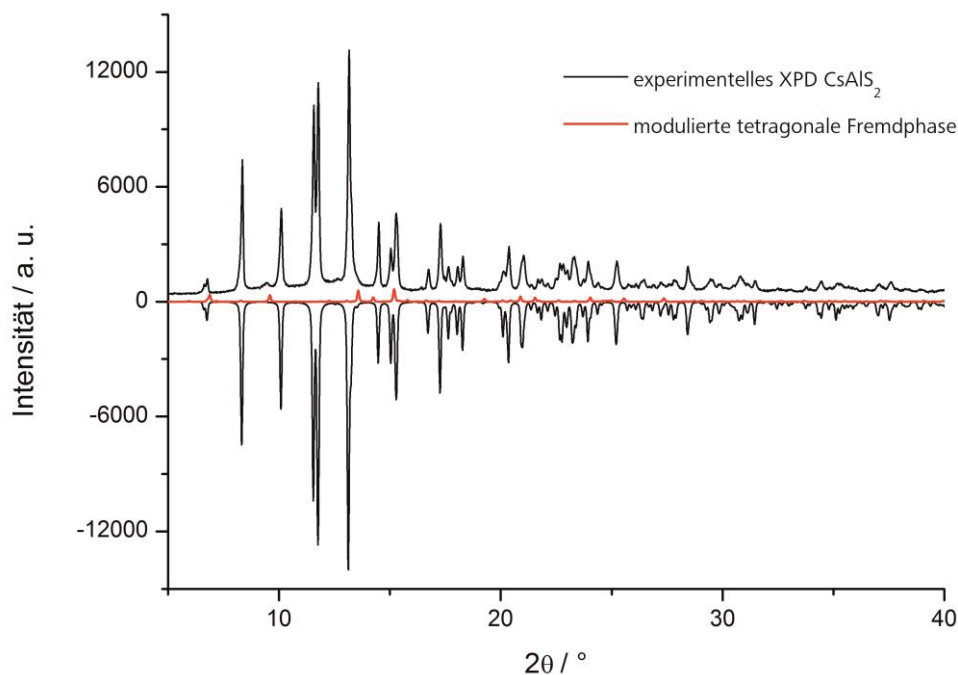
Wie eingangs bereits erwähnt, zeigten einige der röntgenographisch untersuchten nadelförmigen Einkristalle aus Syntheseansätzen von  $\text{CsAlS}_2$  aperiodischen Charakter.

Ein Strukturmodell von tetragonalem „ $\text{Cs}_2\text{Al}_{3.429}\text{S}_{6.857}$ “ wurde in Zusammenarbeit mit V. Petricek erstellt. Im Anhang A4.3 ist die Problematik der aperiodischen Strukturlösung zusammengefasst, außerdem sind die wichtigsten Mess- und Verfeinerungsparameter der Strukturlösung aufgelistet.

#### 4.3.2.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Verifizierung des erhaltenen Strukturmodells von  $\text{CsAlS}_2$  wurde ein Pulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur mit Hilfe eines STADI P Pulverdiffraktometers der Firma STOE & Cie ( $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$ ) gemessen, siehe Abbildung 4.19.

Die Präparation der luftempfindlichen Substanz erfolgte unter Schutzgasatmosphäre. Die homogenisierte Probe wurde in ein Markröhrchen (Durchmesser 0.5 mm) eingeschmolzen und unmittelbar im Anschluss vermessen.



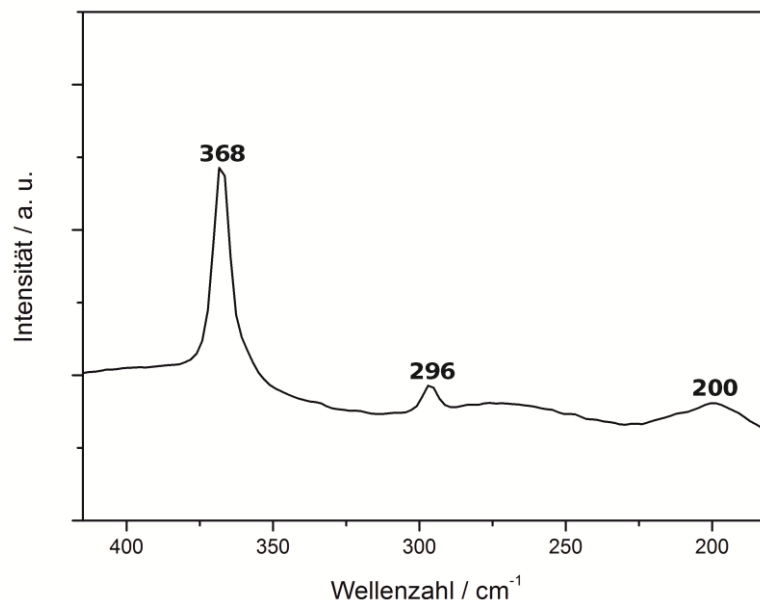
**Abb. 4.19.** Vergleich des experimentellbestimmten Röntgenpulverdiffraktogramms (XPD) von  $\text{CsAlS}_2$  (oben) mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten XPD (unten). In Rot das simulierte XPD von moduliertem „ $\text{Cs}_2\text{Al}_{3.429}\text{S}_{6.857}$ “.

Das Ergebnis des letzten Verfeinerungsschritts des in Abbildung 4.19 (oben) gezeigten, experimentellen Röntgenpulverdiffraktogramms von  $\text{CsAlS}_2$  ist im Anhang A4.3 aufgeführt.

#### 4.3.2.2.3 Ramanspektroskopie

Zur genaueren Untersuchung der Bindungsverhältnisse in  $\text{CsAlS}_2$  wurde ein Ramanspektrum im Bereich von  $450\text{ cm}^{-1}$  bis  $150\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die homogenisierte luftempfindliche Probe wurde dazu in ein Schmelzpunktbestimmungsröhrchen unter Schutzgas eingeschmolzen und an Luft vermessen.

Das Ramanspektrum von  $\text{CsAlS}_2$  weist Schwingungsmoden bei  $368\text{ cm}^{-1}$ ,  $296\text{ cm}^{-1}$  und  $200\text{ cm}^{-1}$  auf, siehe Abbildung 4.20.



**Abb. 4.20.** Ramanspektrum von  $\text{CsAlS}_2$  im Bereich von  $450\text{ cm}^{-1}$  bis  $150\text{ cm}^{-1}$ .

Eine exakte Zuordnung der Schwingungsbanden ist nur mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse verlässlich möglich. Eine grobe Klassifizierung der Schwingungen kann jedoch durch Näherungen und Vereinfachung der Symmetrie erreicht werden. Als einfaches Modell dient hierzu ein isolierter Tetraeder  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ . Bei idealer  $T_d$ -Symmetrie ergeben sich, unter Berücksichtigung der Entartung, vier mögliche Schwingungszustände:<sup>[122-125]</sup>

$$\Gamma(T_d) = A_1(R) + E(R) + 2F_2(R, IR)$$

Abweichungen von diesem idealisierten Modell im experimentellen Ramanspektrum von  $\text{CsAlS}_2$  sind zulässig, da ein Symmetrieabbau von der idealen Tetraedersymmetrie der isolierten  $[\text{AlS}_4]^{5-}$

Einheiten erfolgte. In  $\text{CsAlS}_2$  sind die  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ -Einheiten via Kantenverknüpfung zu eindimensionalen Anionen  $[\text{AlS}_2]^-$  verknüpft, dadurch wird Aluminium stets verzerrt tetraedrisch von Schwefel koordiniert.

In der Literatur sind Ramanspektren ternärer Alkalimetall Chalkogenoaluminat bisher nicht beschrieben, wohl aber Ramanbanden von anionischen Teilstrukturen mit tetraedrisch koordiniertem Aluminium, wie beispielsweise  $\text{CuAlS}_2$ ,<sup>[122,123]</sup>  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$ <sup>[125]</sup> und  $\text{Tl}_3\text{Al}_7\text{S}_{12}$ <sup>[124]</sup>.

Ein Vergleich des Ramanspektrums von  $\text{Tl}_3\text{Al}_7\text{S}_{12}$ <sup>[124]</sup> mit den experimentell bestimmten Schwingungsmoden von  $\text{CsAlS}_2$  zeigt für die intensitätsstärksten Banden beider Verbindungen Übereinstimmungen. Während im Ramanspektrum von  $\text{Tl}_3\text{Al}_7\text{S}_{12}$ <sup>[124]</sup> die intensivsten Schwingungsbanden in einem Bereich von  $322 - 150 \text{ cm}^{-1}$  zu finden sind, weist das Spektrum von  $\text{CsAlS}_2$  Ramanfrequenzen von  $368 - 200 \text{ cm}^{-1}$  auf.

Die erhaltenen Ramanbanden von  $\text{CsAlS}_2$  wurden theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (*CRYSTAL14*<sup>[126]</sup>) gegenübergestellt siehe Tabelle 4.12.

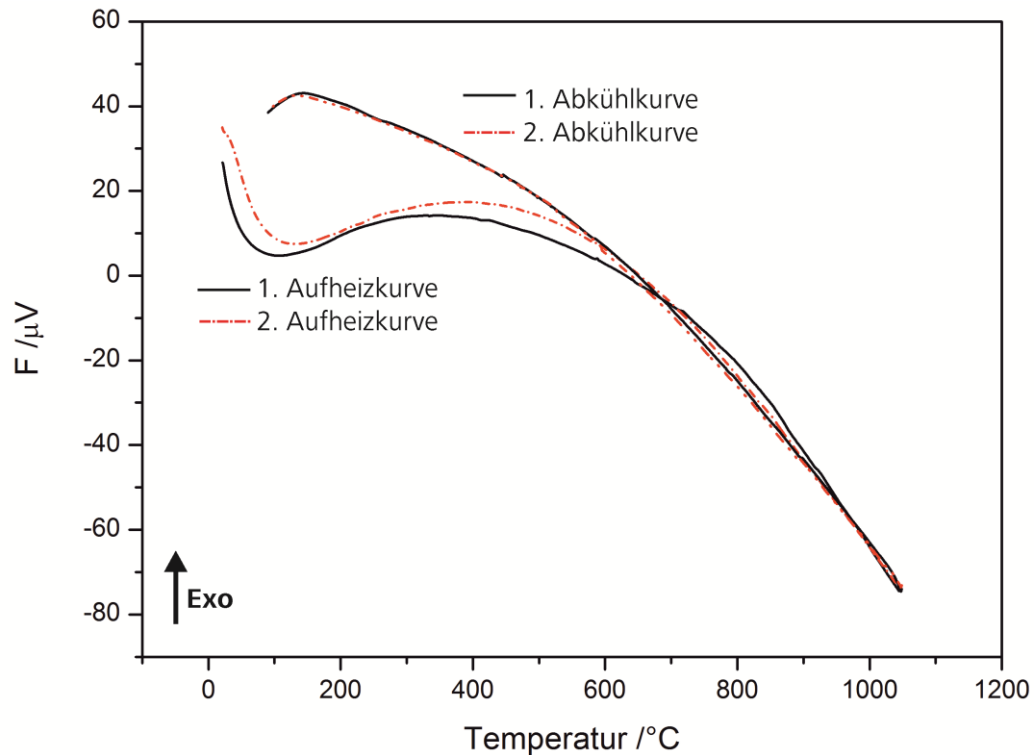
**Tabelle 4.12.** Berechnete und experimentellbestimmte Ramanbanden von  $\text{CsAlS}_2$ .

| Experimentell-bestimmte Raman-Banden / $\text{cm}^{-1}$ | Theoretisch-berechnete Raman-Banden / $\text{cm}^{-1}$ |
|---|--|
| 368   | 373  |
| 296   | 292  |
| 200   | 203  |

#### 4.3.2.2.4 Differenzthermoanalyse

Um das thermische Verhalten und die Kristallchemie von  $\text{CsAlS}_2$  besser verstehen zu können, wurde eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 293 K bis 1273 K durchgeführt, siehe Abbildung 4.21. Dazu wurde das polykristalline Pulver unter Schutzgas in ein trockenes DTA-Röhrchen überführt und evakuiert abgeschmolzen.

Bei verschiedenen Darstellungsversuchen von  $\text{CsAlS}_2$  wurde die Temperatur des Röhrenofens zwischen 893 K und 973 K variiert. Die Koexistenz von  $\text{CsAlS}_2$  Einkristallen und modulierten nadelförmigen Einkristallen in einem Reaktionsansatz ließ Rückschlüsse auf eine mögliche Phasenumwandlung von  $\text{CsAlS}_2$  zu. Im angegebenen Temperaturbereich konnte jedoch sowohl beim Aufheizen, als auch beim Abkühlen der Probe kein Effekt beobachtet werden. Die, im Bereich von 293 K bis 1273 K thermodynamisch stabile Verbindung  $\text{CsAlS}_2$  zeigt keine Phasenumwandlung bzw. einen Schmelzvorgang für die angegebenen Temperaturen.



**Abb. 4.21.** DTA von  $\text{CsAlS}_2$  im Temperaturbereich von 293 K bis 1273 K mit einer Aufheizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 4.3.3 Die Verbindung $\text{CsAlSe}_2$

#### 4.3.3.1 Präparation

Für die Darstellung von  $\text{CsAlSe}_2$  wurde feiner Aluminiumgrieß gemeinsam mit elementarem Selen und Cäsiumazid im stöchiometrischen Verhältnis  $\text{Cs} : \text{Al} : \text{Se} = 1 : 1 : 2$  eingewogen. Mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> konnten sowohl farblos-transparente nadelförmige Einkristalle, siehe Abbildung 4.23, als auch ein homogenes Kristallpulver, siehe Abbildung 4.22 von  $\text{CsAlSe}_2$  synthetisiert werden.

Da die thermische Azidzersetzung in Gegenwart von elementarem Selen im Vergleich zur Zersetzung mit Schwefel schleppender vonstattengeht, wurde der kontrollierte Abbau von  $\text{CsN}_3$  bei einer Temperatur von 623 K initiiert.

Auch für die Synthese von  $\text{CsAlSe}_2$  wurde das Azid zunächst bei einer Temperatur von 673 K zu einem homogenen farblos-transparenten Schmelzregulus aufgeschmolzen. Um eine vollständige Zersetzung von  $\text{CsN}_3$  zu gewährleisten, wurde das Rohprodukt bis auf 773 K erhitzt, bevor es sechs Tage bei einer Temperatur von 923 K im Röhrenofen getempert wurde. Um phasenreine mikrokristalline Pulver zu erhalten, wurden einige Rohprodukte nach dem ersten Tempervorgang

unter Schutzgasatmosphäre homogenisiert und für weitere fünf Tage abermals bei einer Temperatur von 923 K getempert.



**Abb. 4.22.** Homogener Schmelzregulus von  $\text{CsAlSe}_2$  im heißen Bereich der evakuierten Quarzampulle.

#### **4.3.3.2     Charakterisierungsmethoden**

##### **4.3.3.2.1     Röntgeneinkristalldiffraktometrie**

$\text{CsAlSe}_2$  kristallisiert in Form farblos-transparenter stark luftempfindlicher, nadelförmiger Einkristalle, siehe Abbildung 4.23. Unter Argonatmosphäre wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops geeignete Kristallnadeln vorsichtig vom Schmelzregulus befreit und in inertes Mineralöl überführt. Anschließend wurden die für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählten Einkristalle auf einem *Cryomesh* präpariert und bei 123(1) K im Stickstoffstrom bei einer Messwellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Supernova*) vermessen.



**Abb. 4.23.** Die für die Einkristallstrukturanalyse präparierte Kristallnadel von  $\text{CsAlSe}_2$ .

Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 171.36.24).<sup>[49]</sup>

Im ersten Schritt wurden im *LATTICE WIZZARD* die Beugungsreflexe erfasst und die Abmessungen der Elementarzelle festgelegt. Die Analyse der Messdaten ergab für die in Abbildung 4.23 gezeigte Kristallnadel keine Verwachsungen, weshalb der Datensatz mittels *DATA REDUCTION with options* integriert wurde. Abschließend wurden die erhaltenen Daten für Lorenz- und Polarisierungseffekte mit Hilfe der analytischen Absorptionskorrektur nach *Clark und Reid* korrigiert (*FINALIZE*).<sup>[50]</sup>

Analog der Kristallstruktur von  $\text{CsAlS}_2$ , siehe Kapitel 4.3.2, wurde die Raumgruppe *C2/c* für  $\text{CsAlSe}_2$  festgelegt (*XPREP6*<sup>[51]</sup>). Die Kristallstruktur wurde mittels *SUPERFLIP*<sup>[55]</sup> gelöst und mit Hilfe von *SHELXL-97*<sup>[54,56]</sup> verfeinert.

Die Messparameter sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{CsAlSe}_2$  sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{CsAlSe}_2$  nach dem letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst. Tabelle 4.14 führt die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 4.13.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAlSe}_2$ .

| Atom | Wyck.      | <i>x</i>   | <i>y</i>   | <i>z</i>   | $U_{\text{eq}}$ |
|------|------------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cs   | 4 <i>e</i> | 1/2        | 0.35657(3) | 1/4        | 0.0201(1)       |
| Al   | 4 <i>e</i> | 1/2        | -0.0029(1) | 1/4        | 0.0148(4)       |
| Se   | 8 <i>f</i> | 0.68568(6) | 0.10395(3) | 0.09679(7) | 0.0167(1)       |

**Tabelle 4.14.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAlSe}_2$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$  | $U_{12}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cs   | 0.0209(2) | 0.0204(2) | 0.0186(2) | 0          | 0.0074(1) | 0          |
| Al   | 0.0163(8) | 0.0179(9) | 0.0102(8) | 0          | 0.0052(7) | 0          |
| Se   | 0.0187(2) | 0.0191(3) | 0.0133(3) | -0.0018(1) | 0.0073(1) | -0.0035(1) |

**Tabelle 4.15.** Kristallographische Daten von CsAlSe<sub>2</sub>.

| <b>CsAlSe<sub>2</sub></b>           |   |
|-------------------------------------|---|
| Molare Masse                        | $M = 317.81 \text{ g/mol}$  |
| Farbe                               | farblos-transparent   |
| Pearson Symbol                      | $mC16$  |
| Kristallsystem, Raumgruppe          | monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)   |
| Gitterkonstanten                    | $a = 7.6585(3) \text{ \AA}$<br>$b = 12.5287(5) \text{ \AA}$<br>$c = 6.0203(2) \text{ \AA}$<br>$\beta = 113.007(4)^\circ$<br>$V = 531.71(3) \text{ \AA}^3$ |
| Zellvolumen                         | $Z = 4$   |
| Formeleinheiten/Elementarzelle      | $\rho = 3.970 \text{ g/cm}^3$   |
| Berechnete Dichte                   | Supernova   |
| Diffraktometer                      | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$  |
| Wellenlänge                         | Graphit   |
| Monochromator                       | $T = 123(1) \text{ K}$  |
| Messtemperatur                      | $\omega$ – Scan   |
| Messmodus                           | $\theta_{\min} = 3.32^\circ$ bis $\theta_{\max} = 28.95^\circ$  |
| Messbereich                         | $-10 \leq h \leq 9$<br>$-15 \leq k \leq 15$<br>$-8 \leq l \leq 7$   |
| Indexbereich                        | 2502  |
| Gemessene Reflexe                   | 632   |
| Unabhängige Reflexe                 | 563   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$        | $R_{\text{int}} = 0.0346$   |
| $R_{\text{int}}$                    | 99.8 %  |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$ | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 20.635 \text{ mm}^{-1}$   |
| Absorptionskoeffizient              | analytisch  |
| Absorptionskorrektur                | $T_{\min} = 0.46658$ ; $T_{\max} = 1.0$   |
| Transmission                        | SUPERFLIP <sup>[55]</sup>   |
| Strukturlösung                      | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$   |
| Strukturverfeinerung                | SHELXL-97 <sup>[54,56]</sup>  |
| Daten/Parameter                     | 632/20  |
| GooF an $F^2$                       | 1.100   |
| $F(000)$                            | 544   |
| Wichtungsschema <sup>[*]</sup>      | $a = 0.0334$  |
| Gütefaktoren                        |   |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$  | $R_1 = 0.0243$ ; $wR_2 = 0.0576$  |
| für alle Reflexe                    | $R_1 = 0.0283$ ; $wR_2 = 0.0608$  |
| Restelektronendichte                | $-1.142 \leq \rho \leq 1.936$   |

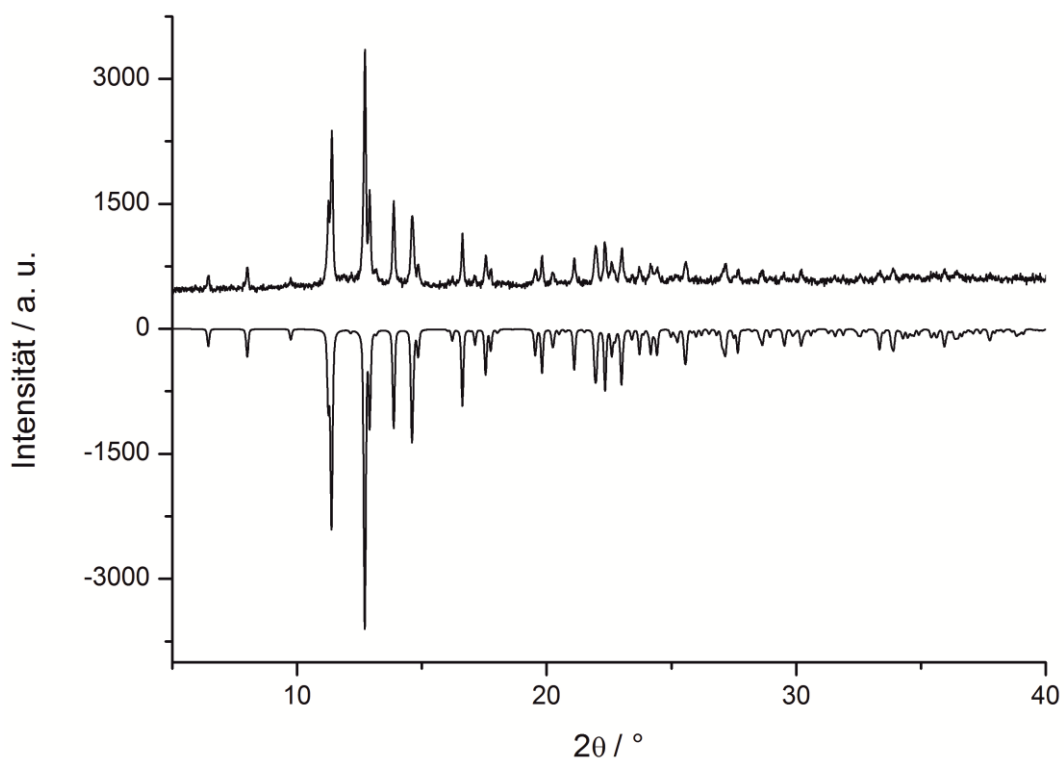
[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$



#### 4.3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Verifizierung des erhaltenen Strukturmodells und der Verfeinerung der Gitterkonstanten von  $\text{CsAlSe}_2$  wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm bei einer Wellenlänge  $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$  ( $\text{MoK}_{\alpha 1}$ ) gemessen, siehe Abbildung 4.24.

Unter Argonatmosphäre wurde das äußerst luftempfindliche mikrokristalline Pulver zunächst homogenisiert und anschließend in ein Markröhrchen (Durchmesser 0.5 mm) eingeschmolzen. Die Ermittlung der Beugungsreflexe erfolgte unmittelbar im Anschluss an die Probenpräparation mit Hilfe eines STADI P Pulverdiffraktometers der Firma STOE & Cie.



**Abb. 4.24.** Experimentellbestimmtes Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CsAlSe}_2$  (oben), verglichen mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm (unten mit negativer Intensität).

Das Ergebnis des letzten Verfeinerungsschritts des in Abbildung 4.24 (oben) gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramms von  $\text{CsAlSe}_2$  ist im Anhang A4.3 aufgeführt.

Verglichen mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm lassen sich in der gemessenen Probe keine Verunreinigungen feststellen.

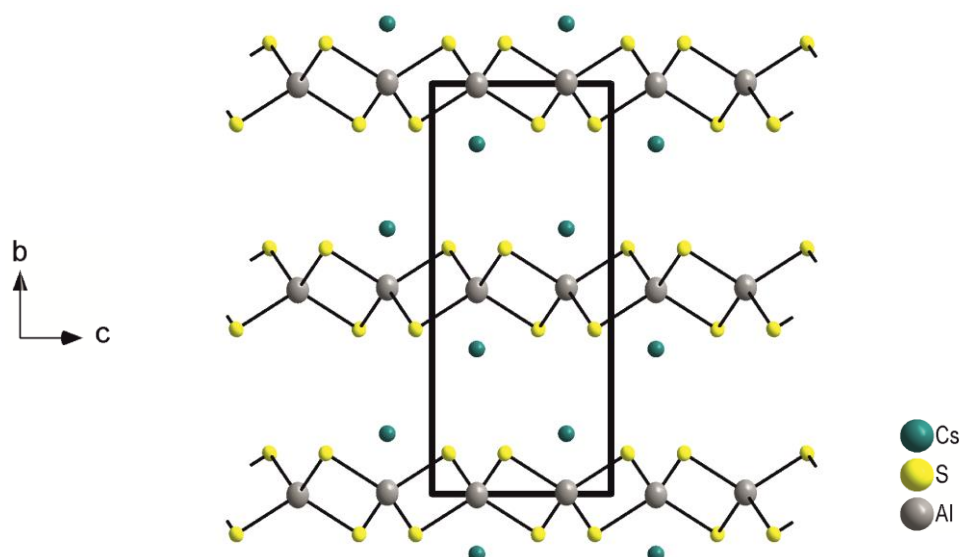
#### 4.3.4 Gemeinsame Strukturbeschreibung von $\text{CsAlS}_2$ und $\text{CsAlSe}_2$

$\text{CsAlS}_2$  und  $\text{CsAlSe}_2$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  und sind isotyp zu  $\text{KFeS}_2$ .<sup>[121]</sup> Beide Repräsentanten der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MAIQ}_2$  weisen als charakteristisches Strukturmotiv negativ geladene Polyanionen  $[\text{AlQ}_2]^-$  auf. Gebildet werden die eindimensionalen Stränge aus kantenverknüpften  $[\text{AlQ}_4]^{5-}$ -Tetraedern. Eine analog der Diamantstruktur angeordnete  $\text{Cs}^+$ -Teilstruktur separiert die Ketten  $[\text{AlQ}_2]^-$  voneinander.

In den folgenden beiden Teilkapiteln wird die Aluminium- bzw. Cäsiumkoordination von  $\text{CsAlS}_2$  und  $\text{CsAlSe}_2$  detailliert anhand der vorherrschenden Koordinationspolyeder gemeinsam beschrieben und in Beziehung zu bereits bekannten ternären Cäsium Chalkogenometallate gesetzt.

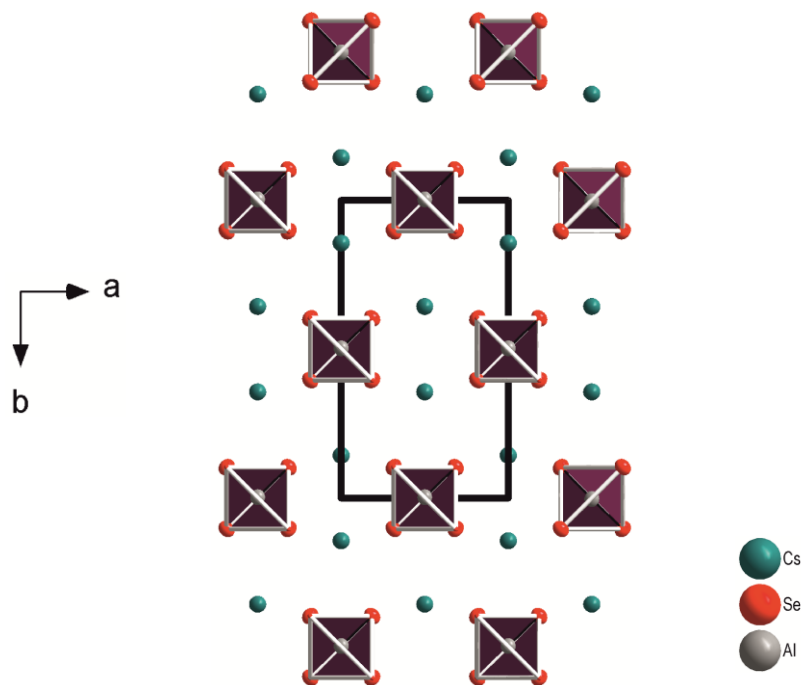
##### 4.3.4.1 Aluminiumkoordination

In  $\text{CsAlQ}_2$  existiert eine kristallographisch unabhängige Aluminium- und Chalkogenpunktage. Aluminium wird vom jeweiligen Chalkogen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die auf diese Weise gebildeten Tetraeder  $[\text{AlQ}_4]^{5-}$  sind via Kantenverknüpfung zu eindimensionalen Ketten  $[\text{AlQ}_2]^-$  verknüpft. In Abbildung 4.25 ist die Anordnung der Polyanionen entlang der  $c$ -Achse exemplarisch für  $\text{CsAlS}_2$  gezeigt.



**Abb. 4.25.** Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{CsAlS}_2$  zur Verdeutlichung der kettenförmigen  $[\text{AlS}_2]^-$  Polyanionen entlang der kristallographischen  $[100]$  Richtung.



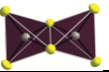
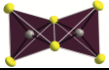
Analog der Oligoanionen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ , bilden auch die infiniten Ketten  $[\text{AlQ}_2]$  in  $\text{CsAlQ}_2$  eine hexagonale Stapelpackung, siehe Abbildung 4.26.



**Abb. 4.26.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{CsAlSe}_2$  zur Verdeutlichung der hexagonalen Stapelpackung der infiniten Anionen  $[\text{AlS}_2]$ .

Der Aluminiumabstand in  $\text{CsAlS}_2$  beträgt  $d(\text{Al}-\text{Al}) = 2.880(1) \text{ \AA}$ . Die interatomaren Aluminium-Schwefelabstände sind im Bereich von  $2.241(2) \text{ \AA}$  bis  $2.249(1) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{Al}-\text{S}) = 2.245 \text{ \AA}$ ). Ein Vergleich der Abstände in  $\text{CsAlS}_2$  mit den in Kapitel 4.1 und 4.2 aufgeführten interatomaren Abständen der Verbindungen  $\text{LiAlS}_2$ ,<sup>[28]</sup>  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ <sup>[32,33]</sup> und  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  zeigt marginale Unterschiede. Tabelle 4.16 stellt die angesprochenen Bindungslängen von  $\text{CsAlS}_2$  ausgewählten Beispielabständen ternärer Alkalimetall Thioaluminat gegenüber.

**Tabelle 4.16.** Gegenüberstellung der gemittelten interatomaren Abstände in  $\text{CsAlS}_2$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ ,  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\alpha$ - $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

| Verbindung  | Gemittelte Al-S-Abstände in Å | Interatomare Aluminiumabstände $d(\text{Al-Al})$ in Å |
|---|-------------------------------|---|
| $\text{CsAlS}_2$<br>                         | 2.245                         | 2.880(1)  |
| $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$<br> | von 2.240 bis 2.276           | von 2.935(6) bis 2.982(4)                             |
| $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | 2.275                         | 3.105(6)  |
| $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | von 2.236 bis 2.251           | von 3.065(2) bis 3.074(2)                             |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

In  $\text{CsAlSe}_2$  ist der interatomare Aluminiumabstand  $d(\text{Al-Al}) = 3.0110(1)$  Å. Die Aluminium-Selenbindungs-länge ist im Bereich von  $2.380(1)$  Å bis  $2.386(1)$  Å ( $\bar{d}(\text{Al-Se}) = 2.383$  Å). Entsprechend der interatomaren Abstände in ternären Thioaluminaten fügen sich auch die ermittelten Bindungslängen von  $\text{CsAlSe}_2$  gut in die Reihe bisher bekannter Aluminium- und Aluminium-Selenabstände ternärer Selenoaluminat ein. In  $\text{LiAlSe}_2$ <sup>[29]</sup> beträgt beispielsweise der gemittelte Abstand  $\bar{d}(\text{Al-Se}) = 2.383$  Å, während für  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[34]</sup> bzw.  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[36]</sup> gemittelte Bindungslängen von  $\bar{d}(\text{Al-Se}) = 2.377$  Å bzw.  $\bar{d}(\text{Al-Se}) = 2.392$  Å erhalten wurden. Auch der interatomare Aluminiumabstand  $d(\text{Al-Al})$  in  $\text{CsAlSe}_2$  mit  $3.0110(1)$  Å ist vergleichbar mit bisher bekannten Werten aus der Literatur ( $d(\text{Al-Al}) = 3.178(7)$  Å für  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[34]</sup> bzw.  $d(\text{Al-Al}) = 3.236(7)$  Å für  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[36]</sup>).

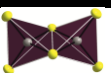


Aufgrund der Tieftemperatureinkristallmessungen können die diskutierten interatomaren Abstände marginal verkürzt sein. Die gemittelten Aluminium-Schwefel- und Aluminium-Selenabstände sind jedoch immer noch größer als die Summe der tabellierten ionischen Radien ( $d(\text{IVAl}^{3+} + \text{VI S}^{2-}) = 2.23$  Å bzw.  $d(\text{IVAl}^{3+} + \text{VI Se}^{2-}) = 2.37$  Å) nach Shannon.<sup>[117]</sup>

Wie auch in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ , weisen die tetraedrischen Baueinheiten der Polyanionen in  $\text{CsAlQ}_2$  deutliche Abweichungen von der idealen Tetraedergeometrie auf. Durch die Verknüpfung der Tetraeder  $[\text{AlQ}_4]^{5-}$  via gemeinsamer Kanten zur Bildung polarisierter kovalenter Bindungen werden Winkeldeformationen und stark verkürzte Aluminiumabstände hervorgerufen.

Von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ , über  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  hin, zu  $\text{CsAlS}_2$  sind stumpfere Bindungswinkel am Metall  $\angle \text{S-Al-S}$  die Konsequenz, bei gleichzeitig immer stärker verkürzten interatomaren Aluminiumabständen. Eine, in Folge der verkleinerten Aluminiumabstände, korrelierte Veränderung der interatomaren

Bindungswinkel innerhalb der zentralen Vierringe  $[\text{Al}_2\text{S}_2]$  wird vorgefunden. Dabei sind die Abweichungen vom idealen  $90^\circ$  Winkel bei den dimeren  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  Doppeltetraedern in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  am geringsten. Mit zunehmender Kettenlänge der Anionen werden die Bindungswinkel jedoch drastisch deformiert. Tabelle 4.17 stellt die interatomaren Abstände und Winkel der verbrückenden Vierringe von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und  $\text{CsAlS}_2$  gegenüber.

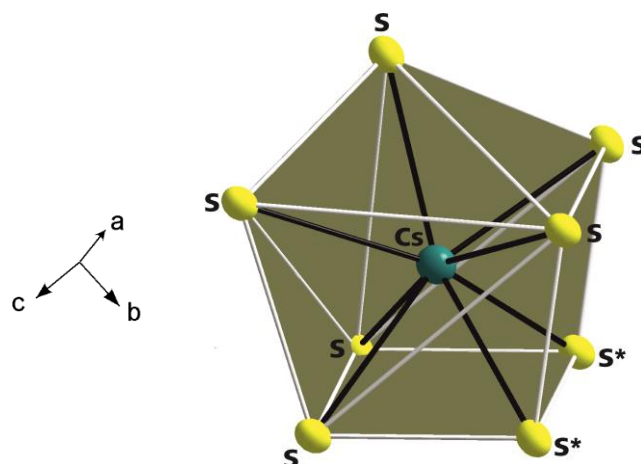
**Tabelle 4.17.** Gegenüberstellung der Aluminiumabstände und der intermolekularen Winkel am Metall in  $\text{CsAlS}_2$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

| Verbindung  | Interatomare Winkel $\angle \text{S-Al-S}$ der verbrückenden Vierringe in $^\circ$ | Interatomare Abstände $d(\text{Al-Al})$ in $\text{\AA}$ |
|---|--|---|
| $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | 95.75(9)   | 3.105(6)  |
| $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$<br> | von 95.4(1) bis 100.5(1)   | von 2.935(6) bis 2.982(4)                               |
| $\text{CsAlS}_2$<br>                         | 100.21(5)  | 2.880(1)  |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

#### 4.3.4.2 Cäsiumkoordination

In der Kristallstruktur von  $\text{CsAlQ}_2$  existiert eine kristallographisch unabhängige Cäsiumpunktlage. In einem Bindungslängenbereich bis  $4.000 \text{ \AA}$  für Cäsium-Schwefel bzw. Cäsium-Selenabstände hat Cäsium die Koordinationszahl  $[6+2]$  und separiert die Polyanionen  $[\text{AlQ}_2]^-$  voneinander. Abbildung 4.27 zeigt exemplarisch das  $[\text{CsS}_8]$ -Antiprisma in  $\text{CsAlS}_2$ .



**Abb. 4.27.**  $[6+2]$ -Koordinationspolyeder von Cäsium in  $\text{CsAlS}_2$ . Die beiden deutlich längeren Cs-S-Bindungen sind mit „\*“ gekennzeichnet.

In  $\text{CsAlS}_2$  ist der interatomare Cäsium-Schwefelabstand im Bereich von 3.622(1) Å und 3.712(1) Å ( $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.668$  Å).  $\text{CsAlSe}_2$  hat Cäsium-Selenbindungsängen von 3.7303(5) Å bis 3.8100(5) Å ( $\bar{d}(\text{Cs-Se}) = 3.773$  Å).

Als Bezugspunkt für die vergleichende Analyse der Cäsium-Schwefelbindungsänge in  $\text{CsAlS}_2$  dient  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ , siehe Kapitel 4.1 und 4.2. Tabelle 4.18 fasst die gemittelten interatomaren Cäsium-Schwefelabstände von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und  $\text{CsAlS}_2$  zusammen.

**Tabelle 4.18.** Gegenüberstellung der Cs-S-Bindungsängen in  $\text{CsAlS}_2$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

| Verbindung mit<br>Koordinationszahlen (CN) am $\text{Cs}^+$  | Gemittelter, interatomarer Cs-S-Abstand in Å   |
|--|--|
| <b><math>\text{CsAlS}_2</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 8$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.6678$  |
| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs1}) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs2}) = 8$<br>$\text{CN}(\text{Cs3}) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs4}) = 5$ | $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.5837$<br>$\bar{d}(\text{Cs2-S}) = 3.7003$<br>$\bar{d}(\text{Cs3-S}) = 3.6092$<br>$\bar{d}(\text{Cs4-S}) = 3.4297$ |
| <b><math>\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs1}) = 5$<br>$\text{CN}(\text{Cs2}) = 6$   | $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.4854$<br>$\bar{d}(\text{Cs2-S}) = 3.6552$   |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

Auch die gemittelte Cäsium-Selenbindungsänge in  $\text{CsAlSe}_2$  ist vergleichbar mit interatomaren Abständen ternärer Selenometallate, wie beispielsweise  $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ ,<sup>[9]</sup>  $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ ,<sup>[25]</sup>  $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}$ <sup>[25]</sup> und  $\text{CsInSe}_2$ .<sup>[27]</sup>

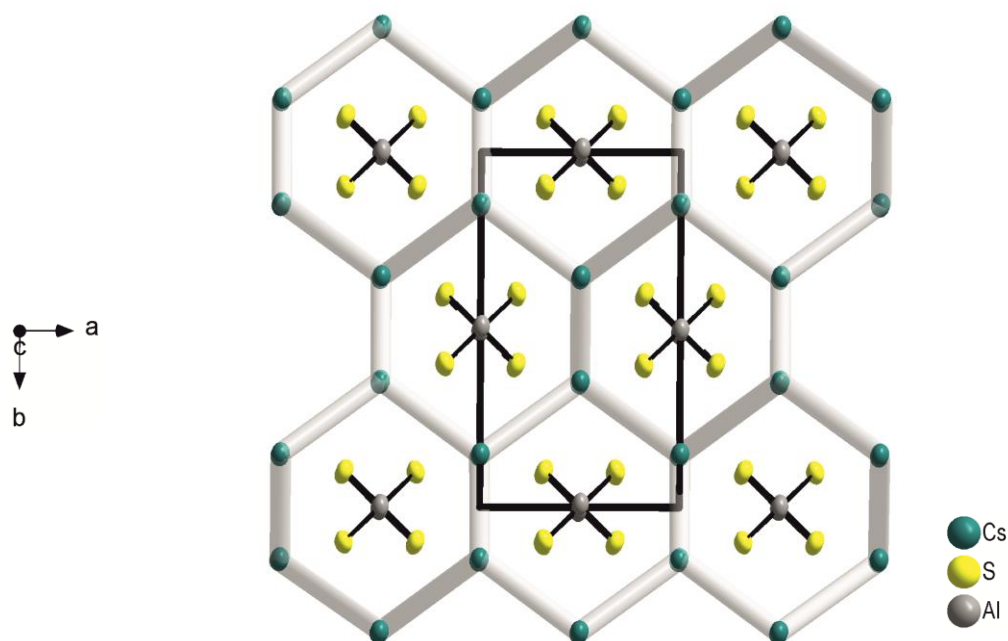
Tabelle 4.19 stellt die gemittelten interatomaren Cäsium-Selenabstände gegenüber.

**Tabelle 4.19.** Gegenüberstellung der (Cs-Se)-Bindungslängen in  $\text{CsAlS}_2$  mit ausgewählten Beispielverbindungen der Literatur.

| Verbindung mit Koordinationszahlen (CN) am $\text{Cs}^+$  | Gemittelter, interatomarer (Cs-Se)-Abstand in Å  |
|---|--|
| <b><math>\text{CsAlSe}_2</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 8$   | $\bar{d}(\text{Cs-Se}) = 3.7732$   |
| <b><math>\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 10$  | $\bar{d}(\text{Cs-Se}) = 3.85$   |
| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Ga}_6\text{Se}_{14}^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs1}) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs2}) = 8$<br>$\text{CN}(\text{Cs3}) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs4}) = 5$ | $\bar{d}(\text{Cs(1)-Se}) = 3.8759$<br>$\bar{d}(\text{Cs(2)-Se}) = 3.8303$<br>$\bar{d}(\text{Cs(3)-Se}) = 3.847$<br>$\bar{d}(\text{Cs(4)-Se}) = 3.591$ |
| <b><math>\text{CsInSe}_2^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs1}) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs2}) = 6$   | $\bar{d}(\text{Cs(1)-Se}) = 3.6226$<br>$\bar{d}(\text{Cs(2)-Se}) = 3.6990$   |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

Die Cäsiumionen in  $\text{CsAlQ}_2$  sind in einer Diamantstruktur angeordnet. Durch das regelmäßige, dreidimensionale Netzwerk werden die Polyanionen  $[\text{AlQ}_2]^-$  gleichmäßig voneinander separiert. Innerhalb der, aus  $\text{Cs}^+$ -Ionen gebildeten Sechsringe verlaufen die Anionenstränge, siehe Abbildung 4.28. Cäsium hat die Koordinationszahl acht. Im Vergleich zu der Cäsiumkoordination in  $\text{Cs}_{10}\text{T}_6\text{Q}_{14}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Se}_5$ , oder  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  (CN = 5 bzw. 6).



**Abb. 4.28.** Diamantanaloges Netzwerk in  $\text{CsAlS}_2$ .

## 4.4 Die Verbindung $\text{CsAl}_3\text{S}_5$

### 4.4.1 Überblick

$\text{CsAl}_3\text{S}_5$  konnte bereits zu einem früheren Zeitpunkt in der Arbeitsgruppe *Pfitzer* in mikrokristalliner Form dargestellt und pulverröntgenographisch charakterisiert werden.<sup>[127]</sup> Diese ersten röntgenographischen Untersuchungen deuteten darauf hin, dass der neue Festkörper isotyp zu  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$ <sup>[128]</sup> kristallisiert. Nun konnte die Isotypie beider Verbindungen eindeutig geklärt werden. Tabelle 4.20 fasst die wichtigsten Eckdaten der Kristallstruktur von  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$ <sup>[128]</sup> und  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  zusammen.

**Tabelle 4.20.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$ .

|   | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. °]  | Strukturtyp               | Literatur      |
|---|---|---------------------------|----------------|
| <b><math>\text{CsGa}_3\text{S}_5</math></b> | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 10.6717(8)$ , $b = 12.7633(12)$ ,<br>$c = 6.9265(6)$ , $\beta = 91.168(9)$<br>$V = 943.24 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$ | eigener Strukturtyp       | [128]          |
| <b><math>\text{CsAl}_3\text{S}_5</math></b> | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 10.645(2)$ , $b = 12.701(1)$ ,<br>$c = 6.893(1)$ , $\beta = 91.14(1)$<br>$V = 931.8(3) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$    | $\text{CsGa}_3\text{S}_5$ | -diese Arbeit- |

$\text{CsAl}_3\text{S}_5$  ist der bisher einzige Repräsentant ternärer Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MAl}_3\text{Q}_5$  und ergänzt damit den quasi-binären Schnitt  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - \text{M}_2\text{Q}$  um eine neue Verbindungsklasse.

Strukturelles Charakteristikum von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  sind gewellte Schichten, welche durch ecken- und kantenverknüpfte Tetraeder  $[\text{AlS}_4]^{5-}$  und  $\text{Cs}^+$  aufgebaut werden. Neben  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ , sind zweidimensionale Schichtstrukturen bisher nur bei Vertretern ternärer Natrium und Kalium Chalkogenoaluminat mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MAlQ}_2$  in den Phasendreiecken *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* bekannt.

Die folgenden Kapitel geben einen detaillierten Überblick über die Synthese und röntgenographische Charakterisierung von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ . Des Weiteren wird die Kristallstruktur dieses neuen Vertreters ternärer Chalkogenoaluminat anhand der Aluminium- und Cäsiumkoordination beschrieben.



#### 4.4.2 Präparation

$\text{CsAl}_3\text{S}_5$  konnte bereits zu einem früheren Zeitpunkt in Form von mikrokristallinem Pulver mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> synthetisiert werden, vgl. Bachelorarbeit *M. Modl*<sup>[127]</sup>.

Farblos-transparente Kristallblöcke, sowie nadelförmigen Einkristalle von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  konnten durch Einwaage der Elemente Aluminium und Schwefel und Cäsiumazid im molaren Verhältnis  $\text{Cs} : \text{Al} : \text{S} = 1 : 3 : 5$  gezüchtet werden. Um etwaigen Verlusten von  $\text{CsN}_3$  während der kontrollierten thermischen Zersetzung vorzubeugen, wurde mit einem 10%igen Azidüberschuss gearbeitet.

Zunächst wurde das Azid bei einer Temperatur von 723 K zu einem homogenen farblos-transparenten Regulus aufgeschmolzen. Die thermische Zersetzung von  $\text{CsN}_3$  fand dann bei 573 K in Gegenwart von elementarem Aluminium und Schwefel statt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemenge bis auf 673 K erhitzt, um eine vollständige Azidzersetzung zu  $\text{N}_2 \uparrow$  und *in situ* elementarem Cäsium zu gewährleisten. Abschließend wurde die trockene evakuierte Quarzampulle drei Tage bei 1023 K im Röhrenofen getempert, bevor die Temperatur im Ofen auf 893 K gesenkt wurde. Die Quarzampulle wurde 15 Tage bei 893 K getempert.

Im heißen Bereich der Ampulle konnte stets ein gelblich/weißer mikrokristalliner Regulus sowie farblos-transparente nadelförmige Einkristalle, siehe Abbildung 4.29 bzw. Einkristallblöcke, siehe Abbildung 4.30 von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  isoliert werden.



**Abb. 4.29.** Gelblich-weißer Schmelzregulus mit nadelförmigen, farblos-transparenten Einkristallen von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  im heißen Bereich der evakuierten Quarzampulle.

### 4.4.3 Charakterisierungsmethoden

#### 4.4.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Im gelblich/weißen Schmelzregulus eines Syntheseansatzes von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  wurden extrem hydrolyseempfindliche farblos-transparente Kristallnadeln und Einkristallblöcke von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ , siehe Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30 isoliert. Unter Schutzgas wurden diese vorsichtig von Pulverrückständen befreit und in inertes Mineralöl überführt. Anschließend wurden die für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse ausgewählten Einkristalle auf einem *CryoLoop* präpariert. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden unmittelbar im Anschluss an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Supernova*) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$  und einer Temperatur von 123(1) K durchgeführt. Abbildung 4.30 zeigt den für die Röntgenstrukturanalyse präparierten Einkristall von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .



**Abb. 4.30.** Der für die Einkristallstrukturanalyse verwendete Einkristallblock von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .

Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 171.36.24).<sup>[49]</sup> 1873 Beugungsreflexe wurden erfasst. Anhand von 1142 Reflexen mit einer Intensität  $I > 3\sigma(I)$  wurden die Abmessungen der Elementarzelle festgelegt (*LATTICE WIZZARD*). Die Analyse des reziproken Raums ergab für den in Abbildung 4.30 gezeigten Einkristall keine Anomalien. Der erhaltene Datensatz wurde mittels *DATA REDUCTION with options* integriert. Abschließend wurden die erhaltenen Daten für Lorenz-, Polarisations- und Absorptionseffekte nach *Clark und Reid* korrigiert (*FINALIZE*).<sup>[50]</sup>

Für  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  wurde die monokline, zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) festgelegt. Mit Hilfe von *XPREF6*<sup>[51]</sup> wurde die Raumgruppe verifiziert.

Eine Strukturlösung und Verfeinerung war unter Zuhilfenahme des Softwarepakets *JANA2006*<sup>[53]</sup> möglich.

Die Messparameter sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  sind in Tabelle 4.23 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  sind in Tabelle 4.21 aufgeführt. Tabelle 4.22 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 4.21.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .

| Atom | Wyck. | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cs   | 4e    | 0.86180(9) | 0.08297(6) | 0.1298(1)  | 0.0279(3)       |
| Al1  | 4e    | 0.1680(4)  | 0.2991(3)  | -0.0165(6) | 0.020(1)        |
| Al2  | 4e    | 0.6290(4)  | 0.0371(3)  | -0.3971(6) | 0.021(1)        |
| Al3  | 4e    | 0.4859(4)  | 0.2777(3)  | -0.2342(6) | 0.023(1)        |
| S1   | 4e    | 0.5454(3)  | 0.4487(2)  | -0.2091(5) | 0.023(1)        |
| S2   | 4e    | 0.3609(3)  | 0.2147(2)  | -0.0010(5) | 0.023(1)        |
| S3   | 4e    | 0.6620(3)  | 0.1893(2)  | -0.2510(5) | 0.023(1)        |
| S4   | 4e    | 0.0657(3)  | 0.2995(2)  | 0.2643(5)  | 0.023(1)        |
| S5   | 4e    | 0.1846(3)  | 0.4637(2)  | -0.1271(5) | 0.026(1)        |

**Tabelle 4.22.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$  | $U_{13}$   | $U_{23}$  |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Cs   | 0.0364(6) | 0.0279(5) | 0.0192(5) | 0.0003(4) | -0.0020(4) | 0.0016(4) |
| Al1  | 0.029(2)  | 0.020(2)  | 0.012(2)  | 0(1)      | -0.004(1)  | -0.001(1) |
| Al2  | 0.035(3)  | 0.018(2)  | 0.010(2)  | -0.001(1) | -0.002(1)  | -0.003(1) |
| Al3  | 0.033(3)  | 0.020(2)  | 0.014(2)  | 0.003(1)  | -0.001(1)  | 0(1)      |
| S1   | 0.033(2)  | 0.021(1)  | 0.014(1)  | 0         | -0.003(1)  | 0.001(1)  |
| S2   | 0.032(2)  | 0.025(1)  | 0.012(1)  | 0         | -0.004(1)  | 0.001(1)  |
| S3   | 0.031(2)  | 0.021(1)  | 0.018(1)  | 0(1)      | -0.003(1)  | -0.002(1) |
| S4   | 0.033(2)  | 0.025(1)  | 0.009(1)  | 0.002(1)  | -0.004(1)  | -0.001(1) |
| S5   | 0.035(2)  | 0.024(1)  | 0.018(2)  | -0.003(1) | -0.006(1)  | 0.004(1)  |

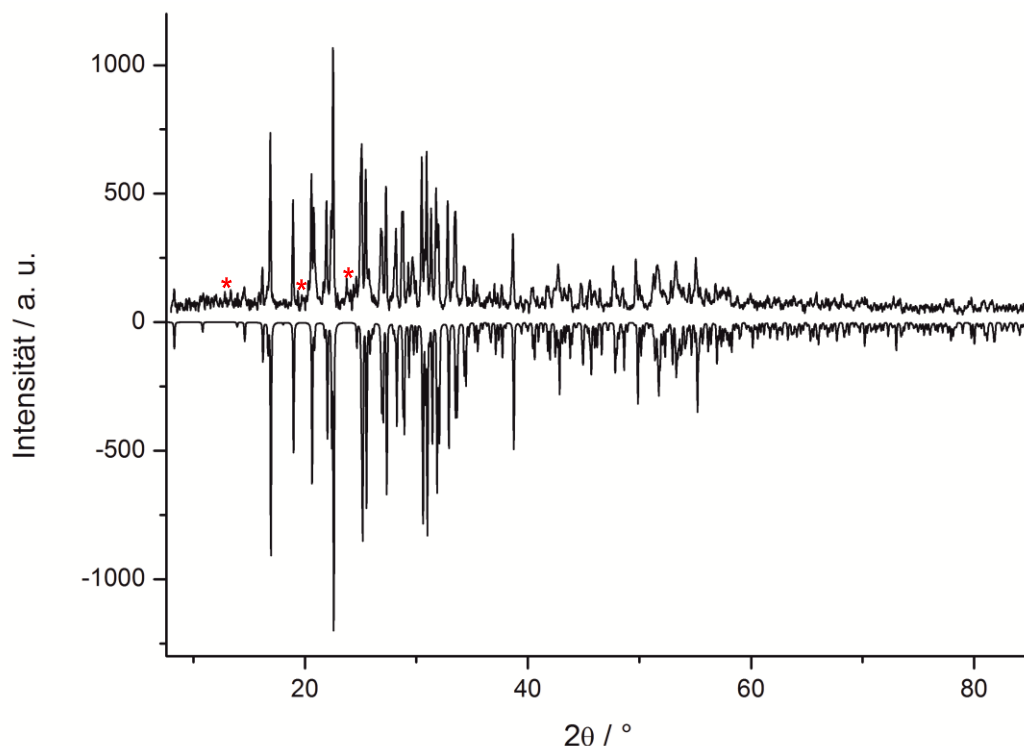
**Tabelle 4.23.** Kristallographische Daten von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .

| <b><math>\text{CsAl}_3\text{S}_5</math></b> |  |
|---|--|
| Molare Masse                                | $M = 374.2 \text{ g/mol}$  |
| Farbe                                       | farblos-transparent  |
| Pearson Symbol                              | $mP36$   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                  | monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)  |
| Gitterkonstanten                            | $a = 10.645(2) \text{ \AA}$<br>$b = 12.701(1) \text{ \AA}$<br>$c = 6.893(1) \text{ \AA}$<br>$\beta = 91.14(1)^\circ$<br>$V = 931.8(3) \text{ \AA}^3$ |
| Zellvolumen                                 | $Z = 4$  |
| Formeleinheiten/Elementarzelle              | $\rho = 2.666 \text{ g/cm}^3$  |
| Berechnete Dichte                           | Supernova  |
| Diffraktometer                              | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$   |
| Wellenlänge                                 | Graphit  |
| Monochromator                               | $T = 123(1) \text{ K}$   |
| Messtemperatur                              | $\omega$ – Scan  |
| Messmodus                                   | $\theta_{\min} = 3.34^\circ$ bis $\theta_{\text{full}} = 25.56^\circ$  |
| Messbereich                                 | $-13 \leq h \leq 7$<br>$-15 \leq k \leq 16$<br>$-8 \leq l \leq 8$  |
| Indexbereich                                | 1873<br>1142   |
| Gemessene Reflexe                           | $R_{\text{int}} = 0.0724$  |
| Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$                | 98.0 %   |
| $R_{\text{int}}$                            | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 5.292 \text{ mm}^{-1}$   |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\text{full}}$  | analytisch   |
| Absorptionskoeffizient                      | $T_{\min} = 0.758$ ; $T_{\max} = 1.0$  |
| Absorptionskorrektur                        | JANA2006 <sup>[50]</sup> mit SUPERFLIP <sup>[55]</sup>   |
| Transmission                                | 1873/82  |
| Strukturlösung                              | 1.50   |
| Strukturverfeinerung                        | 696  |
| Daten/Parameter                             | $R_1 = 0.0606$ ; $wR_2 = 0.1149$   |
| GooF an $F^2$                               | $R_1 = 0.1045$ ; $wR_2 = 0.1301$   |
| $F(000)$                                    | $-2.44 \leq \rho \leq 3.50$  |
| Gütefaktoren                                |  |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$          |  |
| für alle Reflexe                            |  |
| Restelektronendichte                        |  |

#### 4.1.4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 4.31 (oben) zeigt das bereits zu einem früheren Zeitpunkt experimentell bestimmte Pulverdiffraktogramm von „CsAl<sub>3</sub>S<sub>5</sub>“, vgl. Bachelorarbeit *M. Modl*<sup>[127]</sup>.

Die Probenpräparation der mikrokristallinen Substanz erfolgte unter Argonatmosphäre. Das äußerst luftempfindliche weiße mikrokristalline Pulver wurde zunächst homogenisiert und anschließend in ein Markröhrchen (Durchmesser 0.2 mm) eingeschmolzen. Die Bestimmung der Beugungsreflexe (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung) erfolgte mit Hilfe eines STADI P Pulverdiffraktometers der Firma STOE & Cie an Luft.



**Abb. 4.31.** Experimentell bestimmtes Röntgenpulverdiffraktogramm von CsAl<sub>3</sub>S<sub>5</sub> (oben), verglichen mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von CsAl<sub>3</sub>S<sub>5</sub> (unten) mit negativer Intensität.

Die cäsiumhaltige Probe zeigt im experimentellen Pulverdiffraktogramm, siehe Abbildung 4.31 (oben) aufgrund der starken Röntgenabsorbanz ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Ein Vergleich der Reflexpositionen und des Reflexprofils mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Röntgenpulverdiffraktogramm von CsAl<sub>3</sub>S<sub>5</sub> zeigt gute Übereinstimmung. Die mit „\*“ markierten Reflexe identifizieren eine Fremdphase, welche bisher keiner bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnte, vgl. Bachelorarbeit *M. Modl*<sup>[127]</sup>.

#### 4.4.4 Strukturbeschreibung

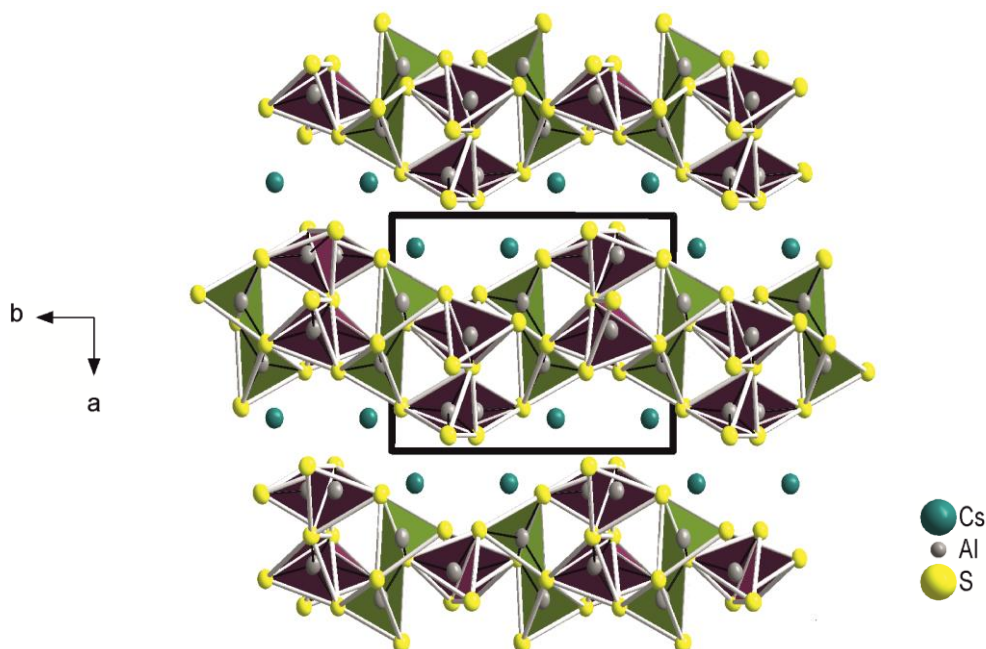
$\text{CsAl}_3\text{S}_5$  kristallisiert isotyp zu der bereits bekannten Kristallstruktur von  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$ .<sup>[128]</sup> Beide Verbindungen zeichnen sich durch das monokline Kristallsystem und der Raumgruppe  $P2_1/c$  aus. Die Zellkonstanten von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  betragen  $a = 10.645(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.701(1) \text{ \AA}$  und  $c = 6.893(1) \text{ \AA}$  mit dem monoklinen Winkel  $\beta = 91.14(1)^\circ$  und dem Zellvolumen  $V = 931.8(3) \text{ \AA}^3$ , mit  $Z = 4$ .

Die Kristallstruktur von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  weist einen zweidimensionalen Aufbau aus alternierenden gewellten Schichten von einwertigen Cäsium und  ${}^2[\text{Al}_6\text{S}_{10}^{2-}]$ -Gruppen auf.

In den folgenden Kapiteln wird die Aluminium- und Cäsiumkoordination von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  anhand der vorherrschenden Koordinationspolyeder beschrieben und in Beziehung zu bereits bekannten ternären Cäsium Chalkogenometallaten gesetzt.

##### 4.4.4.1 Aluminiumkoordination

In  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  gibt es drei kristallographisch unterschiedliche Aluminiumpunktlagen Al1, Al2 und Al3 und fünf verschiedene Schwefellagen S1, S2, S3, S4, S5. Aluminium wird stets leicht verzerrt tetraedrisch von Schwefel umgeben. Durch Ecken- und Kantenverknüpfung der Tetraeder  $[\text{AlS}_4]^{5-}$  werden die entlang der  $b$ -Achse verlaufenden zweidimensionalen Schichten aufgebaut, siehe Abbildung 4.32. Die Verknüpfung der Aluminiumtetraeder zu Schichten kann gemäß  ${}^2[\text{Al}_6\text{S}_{4/1}\text{S}_{12/2}^{2-}] = {}^2[\text{Al}_6\text{S}_{10}^{2-}]$  beschrieben werden.<sup>[128]</sup>

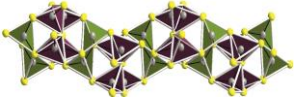


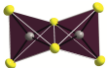
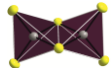


**Abb. 4.32.** Verdeutlichung der zweidimensionalen gewellten Schichten aus  ${}^2[\text{Al}_6\text{S}_{10}^{2-}]$ -Baueinheiten und  $\text{Cs}^+$ .

Am Aufbau der  $[\text{Al}_6\text{S}_{10}]^{2-}$ -Einheiten sind zwei unterschiedliche Gruppen von Tetraedern beteiligt. Während Al2 ausschließlich über gemeinsame Kanten Doppeltetraeder  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  bildet, sind Al1 und Al3 über gemeinsame Ecken und Kanten zu  $[\text{Al}_4\text{S}_{10}]^{8-}$ -Baueinheiten verknüpft. Abbildung 4.32 visualisiert die beiden unterschiedlichen Tetraederguppen anhand verschiedenfarbiger Koordinationspolyeder: Die  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Doppeltetraeder sind in grün dargestellt, die Farbe der  $[\text{Al}_1\text{Al}_3\text{S}_{10}]^{8-}$ -Gruppen ist violett. Für den Aufbau der gewellten Schichten  ${}^2[\text{Al}_6\text{S}_{10}^{2-}]$  teilen sich beide Gruppen von Tetraedern ausschließlich gemeinsame Ecken.

Der Aluminium-Schwefelabstand in  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  ist für Al1 im Bereich von 2.229(5) Å bis 2.317(5) Å ( $\bar{d}(\text{Al}(1)\text{-S}) = 2.255$  Å). Für Al2 ist die Aluminium-Schwefelbindungs-länge von 2.195(5) Å bis 2.319(5) Å ( $\bar{d}(\text{Al}(2)\text{-S}) = 2.255$  Å) bzw. der interatomare Abstand für Al3 im Bereich von 2.190(5) Å bis 2.268(5) Å ( $\bar{d}(\text{Al}(3)\text{-S}) = 2.240$  Å). Tabelle 4.24 stellt die aufgeführten Bindungslängen ausgewählten Beispielsabständen ternärer Alkalimetall Thioaluminat gegenüber.

**Tabelle 4.24.** Gegenüberstellung der interatomaren Abstände der Verbindungen  $\text{CsAlS}_2$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ ,  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\alpha\text{-Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .

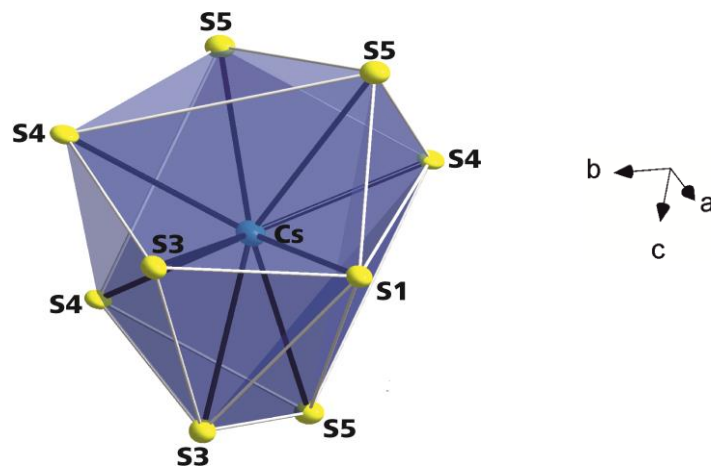
| Verbindung  | Interatomare Al-S-Abstände in Å | Interatomare Aluminiumabstände $d(\text{Al-Al})$ in Å |
|---|---------------------------------|---|
| $\text{CsAl}_3\text{S}_5$<br>                | von 2.240 bis 2.255             | von 3.208(5) bis 3.770(5)                             |
| $\text{CsAlS}_2$<br>                         | 2.245                           | 2.880(1)  |
| $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$<br> | von 2.240 bis 2.276             | von 2.935(6) bis 2.982(4)                             |
| $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | 2.275                           | 3.105(6)  |
| $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | von 2.236 bis 2.251             | von 3.065(2) bis 3.074(2)                             |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

Die Beugungsreflexe von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  wurden bei einer Messtemperatur von 123(1) K bestimmt, deshalb können vereinzelt interatomare Abstände marginal verkürzt sein. Dies ist konträr zu den aufgeführten Bindungslängen von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,<sup>[32,33]</sup> welche bei Raumtemperatur bestimmt wurden. Die diskutierten interatomaren Abstände in  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  sind geringfügig größer als die Summe der tabellierten Ionenradien ( $d(\text{IVAl}^{+3} + \text{VIs}^{2-}) = 2.23$  Å nach *Shannon*.<sup>[117]</sup>

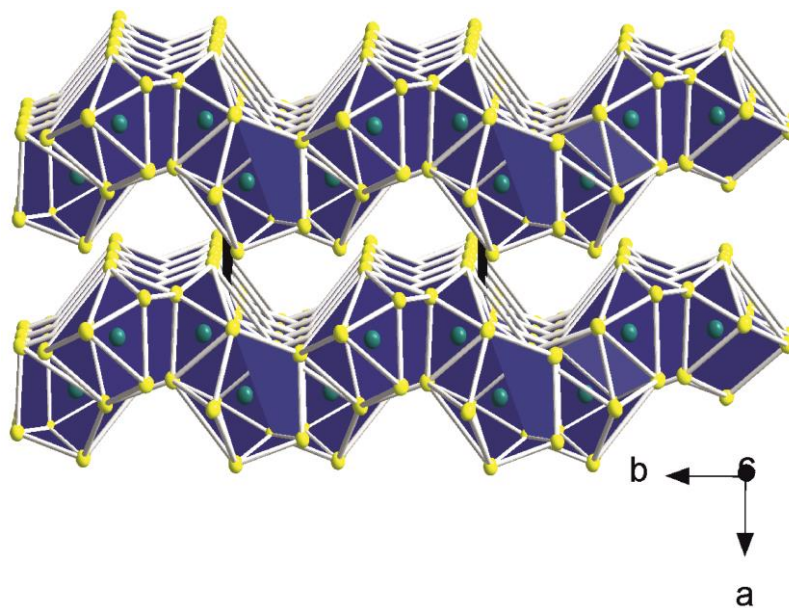
#### 4.4.4.2 Cäsiumkoordination

Cäsium besetzt in  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  eine kristallographisch unabhängige Punktlage. Unter Berücksichtigung der Cäsium-Schwefelbindungslängen im Bereich bis 4.000 Å ergibt sich für  $\text{Cs}^+$  ein unregelmäßiger Koordinationspolyeder mit der Koordinationszahl neun ( $\text{CN} = 9$ ). Cäsium wird dabei von je drei S4- bzw. S5-, zwei S3- und einem S1-Ionen umgeben, siehe Abbildung 4.33.



**Abb. 4.33.** Koordinationssphäre der  $\text{Cs}^+$ -Ionen in  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .

In der zweidimensionalen Schichtstruktur von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  sind auch die  $[\text{CsS}_9]$  Polyeder entlang der  $b$ -Achse angeordnet und über gemeinsame Flächen zu Schichten verknüpft, siehe Abbildung 4.34.



**Abb. 4.34.** Verknüpfung der irregulären  $[\text{CsS}_9]$  Koordinationspolyeder zu Schichten entlang der kristallographischen  $[010]$  Richtung.



In  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  ist die Cäsium-Schwefelbindungs­länge in einem Bereich von 3.590(4) Å bis 3.839(3) Å ( $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.707$  Å). Die interatomaren Abstände sind kongruent zu den in Kapitel 4.1 bis 4.3 diskutierten Bindungs­längen der Verbindungen  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ ,  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{CsAlS}_2$ . Cäsium kann sowohl in  $\text{CsAlS}_2$ , als auch in  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  eine höhere Ladungskompensation durch die Realisierung der Koordinationszahlen acht bzw. zehn erzielen, siehe Tabelle 4.25.

Bedingt durch die Isotypie und die nahezu gleichen Gitterparameter der Verbindungen  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$  verwundert die identische Cäsium-Schwefelbindungs­länge kaum, siehe Tabelle 4.25.

**Tabelle 4.25.** Gegenüberstellung der (Cs-S)-Bindungs­längen von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  und Beispielverbindungen.

| Verbindung mit<br>Koordinationszahlen (CN) am $\text{Cs}^+$  | Gemittelter, interatomarer Cs-S-Abstand in Å   |
|--|--|
| <b><math>\text{CsAl}_3\text{S}_5</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 10$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.707$   |
| <b><math>\text{CsGa}_3\text{S}_5^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 10$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.703$   |
| <b><math>\text{CsAlS}_2</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 8$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.668$   |
| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs1}) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs2}) = 8$<br>$\text{CN}(\text{Cs3}) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs4}) = 5$ | $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.584$<br>$\bar{d}(\text{Cs2-S}) = 3.700$<br>$\bar{d}(\text{Cs3-S}) = 3.609$<br>$\bar{d}(\text{Cs4-S}) = 3.430$ |
| <b><math>\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs1}) = 5$<br>$\text{CN}(\text{Cs2}) = 6$   | $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.485$<br>$\bar{d}(\text{Cs2-S}) = 3.655$   |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

## 4.5 Der neue Strukturtyp $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$

### 4.5.1 Überblick

$\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> repräsentiert den bisher einzigen Vertreter ternärer Rubidium Chalkogenoaluminat in den ternären Phasensystemen *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen*, siehe Abbildung 4.1. Der neue Festkörper erweitert damit nicht nur die Gruppe von Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_4T_2S_5$  um einen bislang unbekannten Strukturtyp, auch der quasi-binäre Schnitt  $\text{Al}_2\text{Q}_3 - M_2\text{Q}$  wird um eine neue Verbindungsklasse ergänzt.

Bisher sind der Literatur nur wenige Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_4T_2S_5$  strukturell bekannt. Neben den ternären Galliumvertretern  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[124]</sup> und  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ ,<sup>[25]</sup> wurde außerdem ein Strukturmodell für die Kristallstruktur von  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[41]</sup> etabliert.

Tabelle 4.26 fasst die wichtigsten Eckdaten der Kristallstrukturen von  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ ,  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  zusammen.

**Tabelle 4.26.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ ,  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. °]   | Strukturtyp         | Literatur      |
|--|--|---------------------|----------------|
| <b><math>\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5</math></b>     | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 7.967(1)$ , $b = 6.133(2)$ ,<br>$c = 19.852(9)$ , $\beta = 91.61(2)$<br>$V = 969.62 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$  | eigener Strukturtyp | [124]          |
| <b><math>\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}</math></b> | triklin, $P\bar{1}$<br>$a = 7.870(4)$ , $b = 9.420(5)$ ,<br>$c = 11.282(4)$ ,<br>$\alpha = 103.84(3)$ , $\beta = 93.43(4)$ ,<br>$\gamma = 80.88(4)$<br>$V = 801.64 \text{ \AA}^3$ , $Z = 1$  | eigener Strukturtyp | [25]           |
| <b><math>\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5</math></b>     | triklin, $P\bar{1}$<br>$a = 9.317(2)$ , $b = 10.976(3)$ ,<br>$c = 7.612(2)$ ,<br>$\alpha = 111.32(2)$ , $\beta = 94.70(2)$ ,<br>$\gamma = 103.70(2)$<br>$V = 692.27 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | eigener Strukturtyp | [41]           |
| <b><math>\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5</math></b>     | orthorhombisch, $Pna2_1$<br>$a = 11.4475(5)$ , $b = 11.4613(6)$ ,<br>$c = 9.5742(4)$<br>$V = 1256.2(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$  | eigener Strukturtyp | -diese Arbeit- |

Die anionische Teilstruktur der aufgeführten Verbindungen ist eng mit  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> verwandt: Tetraeder  $[\text{TQ}_4]^{5-}$  sind über gemeinsame Ecken bzw. Kanten zu eindimensionalen Strängen  $[\text{T}_2\text{S}_5]^{4-}$

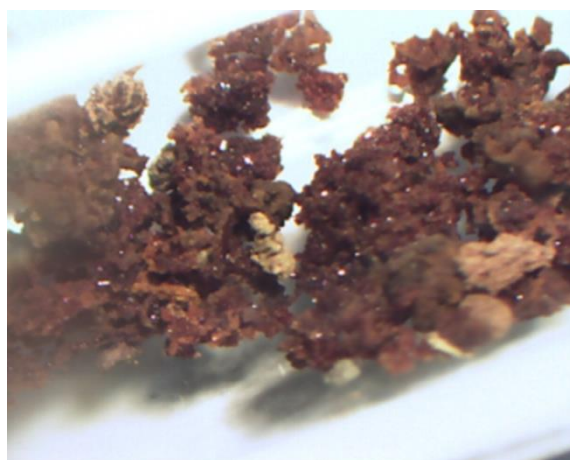
oder Oligoanionen<sup>[25]</sup>  $[\text{Ga}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$  verknüpft. Das Alkalimetall separiert die Oligo- bzw. Polyanionen voneinander.

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Syntheseansätzen, der röntgenographischen Charakterisierung und der Beschreibung der Kristallstruktur des neuen Strukturtyps  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .<sup>[118]</sup>

#### 4.5.2 Präparation

Erstmals konnten Einkristalle von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  in einem Syntheseansatz zur Darstellung von „ $\text{Rb}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ “ gezüchtet werden. Mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> kann  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  auch durch stöchiometrische Einwaage der Elemente Aluminium und Schwefel und  $\text{RbN}_3$  im molaren Verhältnis  $\text{Rb} : \text{Al} : \text{S} = 4 : 2 : 5$  synthetisieren werden, siehe Abbildung 4.36.

Für die Darstellung des neuen Festkörpers wurde im ersten Schritt Rubidiumazid bei 673 K aufgeschmolzen, bevor es anschließend durch die Anwesenheit von feinem Aluminiumgrieß und Schwefel bei einer Temperatur von 623 K kontrolliert zu einer dunkelroten inhomogenen Schmelze zersetzt wurde. Um eine vollständige Azidzersetzung zu gewährleisten, wurde das Reaktionsgemenge bis 723 K erhitzt. Abschließend wurde die evakuierte Quarzampulle fünf bis acht Tage bei 773 K im Röhrenofen getempert. Im heißen Bereich der Quarzampulle konnte stets ein rot/bräunlicher mikrokristalliner Regulus isoliert werden, siehe Abbildung 4.35. Um die Homogenität einiger Reaktionsansätze zu erhöhen, wurde das rot/bräunliche Rohprodukt unter Schutzgas mit Hilfe eines Achatmörser fein verrieben und abermals in einer trocknen evakuierten Quarzampulle für mehrere Tage bei einer Temperatur von 773 K getempert, siehe Abbildung 4.36. Im Reaktionsansatz zur Einwaage von „ $\text{Rb}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ “ befanden sich vereinzelt hellrote, transparente Einkristalle der Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ , siehe Abbildung 4.35. Diese wurden für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse verwendet.



**Abb. 4.35.** Inhomogener rot/bräunlicher Regulus im heißen Bereich der Ampulle mit vereinzelt Einkristallen von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ . Syntheseansatz zur Darstellung von „ $\text{Rb}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ “.



**Abb. 4.36.** Homogenes hellgelbes Pulver von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  nach mehrmaligem Homogenisieren und Tempern.

### 4.5.3 Charakterisierung

#### 4.5.3.1 Röntgeneinkristalldiffraktometrie

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse der stark luftempfindlichen Verbindung  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  wurden unter Schutzgasatmosphäre geeignete Kristalle aus dem rot/bräunlichen Regulus, siehe Abbildung 4.35, entnommen und unter einem Lichtmikroskop in der Glovebox von Pulverrückständen befreit. Die roten, transparenten Einkristalle wurden anschließend in inertes Mineralöl überführt. Anschließend wurden die Einkristalle von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  auf einen *CryoMesh* präpariert und unmittelbar im Anschluss an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Gemini R Ultra*) der Firma Agilent Technologies (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung) bei 123(1) K vermessen.

Abbildung 4.37 zeigt den für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse präparierten Einkristall von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .



**Abb. 4.37.** Der für die Einkristallstrukturanalyse verwendete Einkristall von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ , präpariert auf einem *CryoMesh*.

Die Analyse der gesamten Messdaten erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 171.36.24).<sup>[49]</sup> Die Abmessungen der Elementarzelle wurden anhand von 2192 unabhängigen Reflexen bestimmt (*UNITCELL FINDING*). Der ausgewählte Einkristall zeigte im reziproken Raum keinerlei Kristallanomalien. Nachdem der Datensatz integriert wurde, wurde ein, nach *Clark und Reid* absorptionskorrigierter Datensatz für die Strukturlösung und –verfeinerung generiert (*FINALIZE*).<sup>[50]</sup>

Für  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  wurde die polare Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) festgelegt und mit Hilfe von *XPREP6*<sup>[51]</sup> verifiziert. Der Flack-x-Parameter<sup>[130]</sup> für das Strukturmodell von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  beträgt 0.59(1). Eine Einkristallstrukturlösung in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe führte für  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis.

Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  sind in Tabelle 4.29 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  sind in Tabelle 4.27 aufgeführt. Tabelle 4.28 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 4.27.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

| Atom | Wyck. | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Rb1  | 4a    | 0.25641(6) | 0.11111(7) | 0.42262(8) | 0.0094(1)       |
| Rb2  | 4a    | 0.75397(6) | 0.07402(8) | 0.31501(9) | 0.0142(2)       |
| Rb3  | 4a    | 0.51853(6) | 0.60900(7) | 0.18333(8) | 0.0164(2)       |
| Rb4  | 4a    | 0.94683(6) | 0.57668(7) | 0.16166(8) | 0.0168(2)       |
| Al1  | 4a    | 0.0400(1)  | 0.2201(2)  | 0.1288(2)  | 0.0081(5)       |
| Al2  | 4a    | 0.7497(1)  | 0.7366(2)  | 0.4481(2)  | 0.0075(5)       |
| S1   | 4a    | 0.2370(1)  | 0.7138(2)  | 0.2271(1)  | 0.0101(4)       |
| S2   | 4a    | 0.8979(1)  | 0.1191(1)  | 0.0203(1)  | 0.0110(4)       |
| S3   | 4a    | 0.5896(1)  | 0.1243(1)  | -0.0027(2) | 0.0101(4)       |
| S4   | 4a    | 0.2076(1)  | 0.1110(1)  | 0.0912(1)  | 0.0092(4)       |
| S5   | 4a    | 0.0080(1)  | 0.2545(2)  | 0.3526(2)  | 0.0130(5)       |

**Tabelle 4.28.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$   | $U_{12}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Rb1  | 0.0104(4) | 0.0121(4) | 0.0056(3) | 0.0001(4)  | 0          | -0.0001(3) |
| Rb2  | 0.0178(4) | 0.0148(5) | 0.0102(4) | 0.0014(4)  | 0.0017(3)  | 0.0024(3)  |
| Rb3  | 0.0112(4) | 0.0157(5) | 0.0221(4) | -0.0051(4) | -0.0036(4) | -0.0008(3) |
| Rb4  | 0.0160(4) | 0.0199(5) | 0.0144(4) | -0.0039(4) | 0.0048(4)  | 0.0018(3)  |
| Al1  | 0.009(1)  | 0.009(1)  | 0.006(1)  | -0.001(1)  | 0.0002(8)  | 0          |
| Al2  | 0.008(1)  | 0.010(1)  | 0.005(1)  | 0.001(1)   | -0.0004(9) | 0.001(1)   |
| S1   | 0.012(1)  | 0.013(1)  | 0.0061(9) | -0.0020(9) | -0.0002(7) | 0.0007(9)  |
| S2   | 0.010(1)  | 0.013(1)  | 0.011(1)  | 0.0019(9)  | -0.0042(8) | 0.0007(8)  |
| S3   | 0.0102(9) | 0.009(1)  | 0.0116(9) | -0.0023(9) | 0.0025(8)  | -0.0021(8) |
| S4   | 0.012(1)  | 0.009(1)  | 0.0064(9) | 0.0019(8)  | 0.0022(8)  | 0.0023(9)  |
| S5   | 0.0106(9) | 0.023(1)  | 0.0052(9) | -0.0008(8) | -0.0002(7) | 0.0032(9)  |

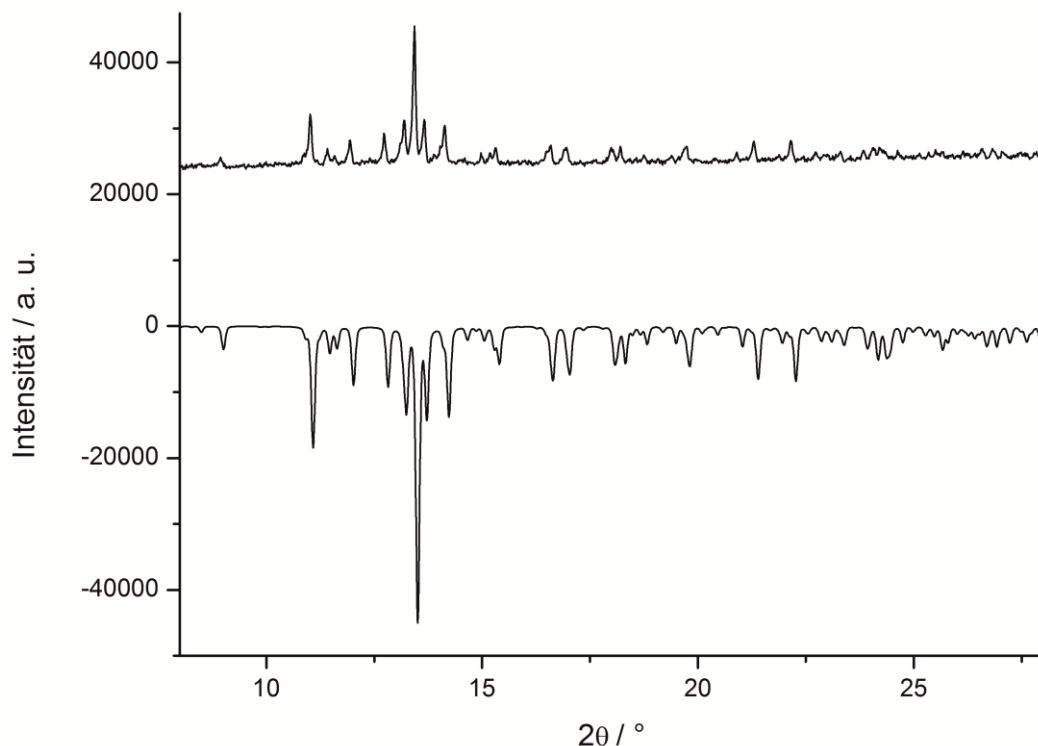
**Tabelle 4.29.** Kristallographische Daten von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

| <b><math>\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5</math></b>                                |   |
|---|---|
| Molare Masse  | $M = 556.14 \text{ g/mol}$  |
| Farbe   | rot   |
| Pearson Symbol  | $oP44$  |
| Kristallsystem, Raumgruppe  | orthorhombisch, $Pna2_1$ (Nr. 33)   |
| Gitterkonstanten  | $a = 11.4475(5) \text{ \AA}$<br>$b = 11.4613(6) \text{ \AA}$<br>$c = 9.5742(4) \text{ \AA}$ |
| Zellvolumen   | $V = 1256.2(1) \text{ \AA}^3$   |
| Formeleinheiten/Elementarzelle  | $Z = 4$   |
| Berechnete Dichte   | $\rho = 2.941 \text{ g/cm}^3$   |
| Diffraktometer  | GEMINI R Ultra  |
| Wellenlänge   | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$  |
| Monochromator   | Graphit   |
| Messtemperatur  | $T = 123(1) \text{ K}$  |
| Messmodus   | $\omega$ – Scan   |
| Messbereich   | $\theta_{\min} = 3.29^\circ$ bis $\theta_{\max} = 27.20^\circ$                              |
| Indexbereich  | $-12 \leq h \leq 14$<br>$-14 \leq k \leq 14$<br>$-12 \leq l \leq 12$                        |
| Gemessene Reflexe   | 5658  |
| Unabhängige Reflexe   | 2192  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$  | 2004  |
| $R_{\text{int}}$  | $R_{\text{int}} = 0.0479$   |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\text{full}}$ ( $\theta_{\text{full}} = 25.00^\circ$ ) | 97.2 %  |
| Absorptionskoeffizient  | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 16.405 \text{ mm}^{-1}$   |
| Absorptionskorrektur  | analytisch  |
| Transmission  | $T_{\min} = 0.48766$ ; $T_{\max} = 1.0$   |
| Strukturlösung  | direkte Methoden, SHELXS-97 <sup>[54,56]</sup>  |
| Strukturverfeinerung  | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$<br>SHELXL-97 <sup>[54,56]</sup>           |
| Daten/Parameter   | 2192/101  |
| GooF an $F^2$   | 1.046   |
| $F(000)$  | 1016  |
| Flack-x-Parameter   | 0.59(1)   |
| Wichtungsschema <sup>[*]</sup>  | $w = 0.304$   |
| Gütefaktoren  |   |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$  | $R_1 = 0.0341$ ; $wR_2 = 0.0699$  |
| für alle Reflexe  | $R_1 = 0.0429$ ; $wR_2 = 0.0728$  |
| Restelektronendichte  | $-1.481 \leq \rho \leq 1.024$   |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

#### 4.5.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für qualitative Nachweise und um das erhaltene Strukturmodell von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  verifizieren zu können, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme experimentell bestimmt, siehe Abbildung 4.38. Die extrem luftempfindliche Probensubstanz wurde zunächst unter Schutzgas homogenisiert und in Markröhrchen (Durchmesser 0.5 mm) eingeschmolzen. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Beugungsreflexe mit Hilfe eines STADI P Pulverdiffraktometers der Firma STOE & Cie bei einer Wellenlänge  $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$  ( $\text{MoK}_{\alpha 1}$ ).



**Abb. 4.38.** Experimentell bestimmtes Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  (oben) im Vergleich zu dem, auf Basis von Einkristalldaten berechneten Pulver mit negativer Intensität.

Das experimentelle Pulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> hat einen sehr hohen Untergrund, siehe Abbildung 4.38 (oben). Rubidiumhaltige Proben zeigen in Gegenwart von  $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung Röntgenfluoreszenz und erzeugen dadurch einen deutlich schlechteren Untergrund.<sup>[183]</sup> Das Reflexprofil der intensitätsstärksten Signale zeichnet sich dennoch ab, wodurch eine Zuordnung der Reflexlagen, auf Basis des von Einkristalldaten berechneten Röntgenpulverdiffraktogramm möglich ist.

#### 4.5.4 Strukturbeschreibung

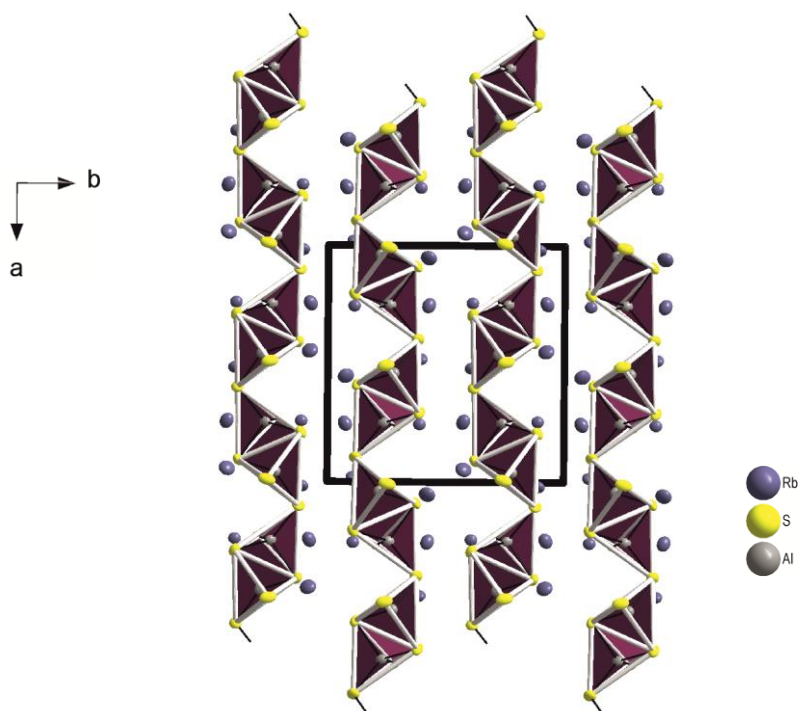
$\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe  $Pna2_1$  im orthorhombischen Kristallsystem. Der neue Strukturtyp ergänzt die Reihe der Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_4T_2Q_5$  um einen neuen Vertreter. Die bisher einzigartige Kristallstruktur von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> zeichnet sich durch Doppeltetraeder  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  aus, welche über gemeinsame Ecken zu eindimensionalen Polyanionen  $[\text{Al}_2\text{S}_5^{4-}]$  verknüpft sind. Die Kristallstruktur von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  ist isotyp zu  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .<sup>[41]</sup> Im Folgenden wird die Aluminium- und Rubidiumkoordination des neuen Strukturtyps  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> detailliert beschrieben.

##### 4.5.4.1 Aluminiumkoordination

$\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> zeichnet sich durch eine ausnahmslos tetraedrische Koordination der beiden kristallographisch unabhängigen Aluminiumatome durch Schwefel aus.

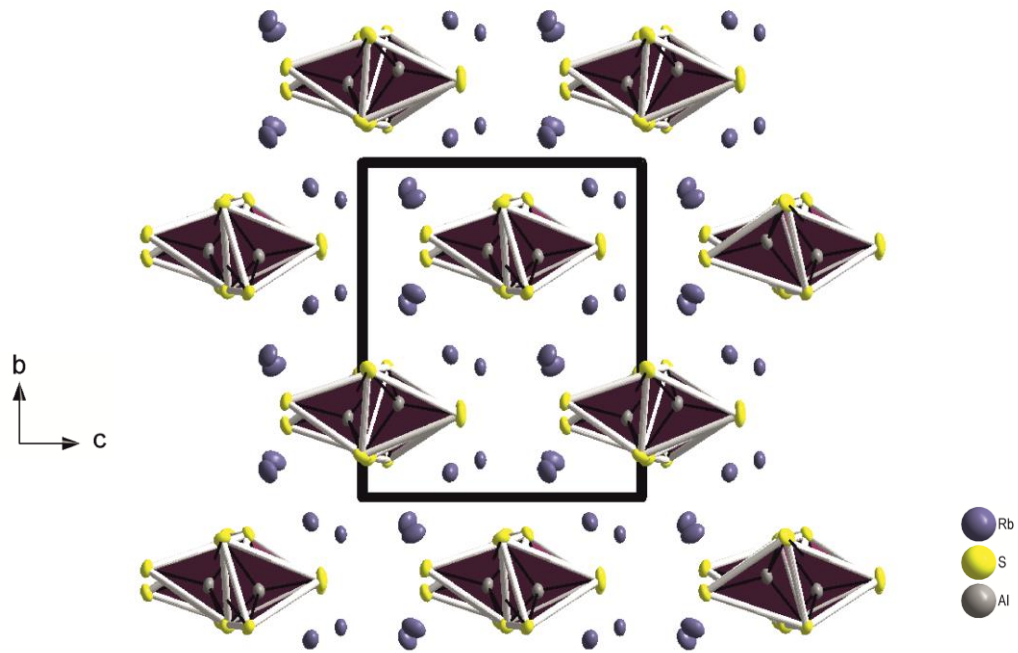
Die eindimensionalen Polyanionen  $[\text{Al}_2\text{S}_5^{4-}]$  werden durch *trans*-Eckenverknüpfung der kantenverknüpften  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten aufgebaut, siehe Abbildung 4.39.

In  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  bilden die infiniten Polyanionen eine hexagonale Packung, siehe Abbildung 4.40. Die Anordnung der  $[\text{Al}_2\text{S}_5^{4-}]$ -Anionen ist mit der räumlichen Orientierung der Oligoanionen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  bzw. der Polyanionen  $[\text{AlQ}_2^-]$  in  $\text{CsAlQ}_2$  vergleichbar, siehe Kapitel 4.2 bzw. 4.3.



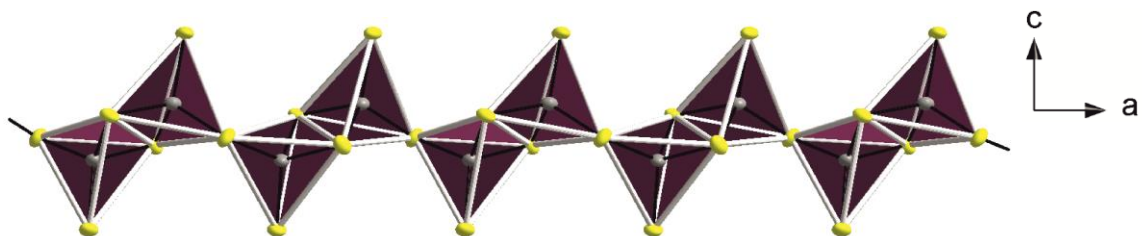
**Abb. 4.39.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  zur Verdeutlichung der *trans*-Eckenverknüpfung der  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten.





**Abb. 4.40.** Verdeutlichung der hexagonalen Stabpackung der eindimensional Polyanionen  $[Al_2S_5]^{4-}$  in  $Rb_4Al_2S_5$ .

Die anionischen Teilstrukturen der Verbindungen  $Na_4Ga_2S_5$ <sup>[129]</sup> und  $Rb_4In_2S_5$ <sup>[41]</sup> sind eng mit  $Rb_4Al_2S_5$  verwandt. Gemäß einer Erweiterung der Nomenklatur der Silicatchemie nach *Liebau*<sup>[131]</sup> und der Übertragung auf ternäre Chalkogenometallate 1992 durch *Klepp*<sup>[129]</sup> lassen sich nicht nur die bandförmigen Polyanionen in  $Na_4Ga_2S_5$  durch Verschmelzung zweier in Bezug auf die [010] Richtung gegenläufiger, metasilikatanaloger Zweier-Einfachketten veranschaulichen.<sup>[129]</sup> Auch  $Rb_4Al_2S_5$  und  $Rb_4In_2S_5$  sind als Zweier-Einfachketten aufzufassen, sofern die Doppeltetraeder  $[T_2S_6]^{6-}$  als repetierende Einheit angesehen werden, siehe Abbildung 4.41.<sup>[118]</sup>



**Abb. 4.41.** Eindimensionaler Polyanionenstrang in  $Rb_4Al_2S_5$  zur Veranschaulichung der Zweier-Einfachketten.

Durch Kondensation der  $[\text{Al}_2\text{S}_4]^{5-}$ - und  $[\text{Al}_2\text{S}_5]^{5-}$ -Einheiten zu Doppeltetraedern  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ , welche ihrerseits wiederum über verbrückende Schwefelatome zu eindimensionalen Polyanionen  $[\text{Al}_2\text{S}_5]^{4-}$  verknüpft sind, wird die anionische Teilstruktur in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  aufgebaut, siehe Abbildung 4.41.

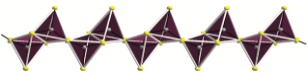
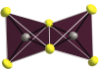

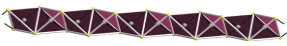
Die Bindungswinkel am Metall zwischen Aluminium und den terminalen Schwefelatomen sind im Bereich von  $109.3(1)^\circ$  bis  $115.7(1)^\circ$ . Sie zeigen somit geringfügige Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel von  $109.7^\circ$ . Die Bindungswinkel am Metall in den verbrückenden Vierringen der Doppeltetraeder spannen Winkel von  $97.5(1)^\circ$  bzw.  $97.7(1)^\circ$  auf. Die interatomaren Winkel am Schwefel in den  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten sind  $\angle \text{Al}(1)\text{-S}(3)\text{-Al}(2) = 82.7(1)^\circ$  bzw.  $\angle \text{Al}(2)\text{-S}(4)\text{-Al}(1) = 81.8(1)^\circ$ . Die beobachtete Divergenz der interatomaren Winkel resultiert aus dem oben beschriebenen Verknüpfungsmuster der infiniten Polyanionen  $[\text{Al}_2\text{S}_5]^{4-}$ . Die Verzerrung der interatomaren Bindungswinkel ist notwendig um die Bildung des kovalenten  $[\text{Al}_2\text{S}_2]$  Vierrings in den  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Baueinheiten bewerkstelligen zu können. Vergleichbare Abweichungen dieser Bindungswinkel finden sich in der Literatur bei allen strukturell verwandten Festkörpern mit tetraedrischer Koordination am Zentralatom, vgl. Kapitel 4.1 und  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ .<sup>[25]</sup>

Bereits *Deiseroth*<sup>[25]</sup> konnte zeigen, dass mit zunehmender Kettenlänge der Anionen ternärer Chalkogenometallate der Metall-Metall-Abstand immer stärker verkürzt wird, bei gleichzeitig drastischer Deformation der Bindungswinkel innerhalb der kovalenten  $[\text{T}_2\text{Q}_2]$  Vierringe. Kongruent zu dieser Erkenntnis werden von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  über  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  hin zu  $\text{CsAlS}_2$  immer spitzere Bindungswinkel bei gleichzeitig immer stärker verkürzten interatomaren Aluminiumabständen beobachtet, siehe Kapitel 4.1 bis 4.3. Dabei sind die Abweichungen vom idealen  $90^\circ$  Winkel in den molekularen Doppeltetraedern  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  am geringsten.

Die Bindungssituation in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den Bindungslängen und -winkel in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ . Das Strukturmotiv der  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Baueinheiten beider Verbindungen ( $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  und  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ) ist somit praktisch identisch. Bindungsschemisch ist  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  damit nicht nur mit  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[41]</sup> und  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[24]</sup> verwandt, sondern auch mit den molekularen Doppeltetraedern  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

Tabelle 4.30 vergleicht die Aluminiumabstände und interatomaren Bindungswinkel am Metall und am Schwefel in den verbrückenden  $[\text{Al}_2\text{S}_2]$  Vierringen von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  und weiteren ternären Cäsium Thioaluminaten vorangegangener Kapitel.

**Tabelle 4.30.** Gegenüberstellung der Aluminiumabstände und der intermolekularen Winkel am Metall für  $\text{CsAlS}_2$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ ,  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

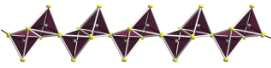
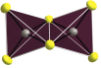
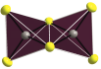


| Verbindung  | Interatomare Winkel $\angle \text{S-Al-S}$ der verbrückenden Vierringe in $^\circ$ | Interatomare Abstände $d(\text{Al-Al})$ in $\text{\AA}$ |
|---|--|---|
| $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$<br>       | 97.5(1) bzw. 97.7(1)   | 3.006(2)  |
| $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | 95.75(9)   | 3.105(6)  |
| $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$<br> | von 95.4(1) bis 100.5(1)   | von 2.935(6) bis 2.982(4)                               |
| $\text{CsAlS}_2$<br>                         | 100.21(5)  | 2.880(1)  |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

Der Aluminiumabstand in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  beträgt  $d(\text{Al}(1)\text{-Al}(2)) = 3.006(2) \text{ \AA}$ . Die interatomaren Aluminium-Schwefelabstände für Al1 sind im Bereich von  $2.195(3) \text{ \AA}$  und  $2.318(3) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{Al1-S}) = 2.257 \text{ \AA}$ ). Für Al2 ist die Aluminium-Schwefelbindungslänge von  $2.195(3) \text{ \AA}$  bis  $2.295(3) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{Al2-S}) = 2.261 \text{ \AA}$ ).

Die interatomaren Abstände in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  sind mit den Bindungslängen der Verbindungen  $\text{LiAlS}_2$ ,<sup>[28]</sup>  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,<sup>[32,33]</sup>  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  und  $\text{CsAlS}_2$  vergleichbar. Tabelle 4.31 stellt die Bindungslängen ternärer Alkalimetall Thioaluminat gegenüber.

**Tabelle 4.31.** Gegenüberstellung der gemittelten Bindungslängen der Verbindungen  $\text{CsAlS}_2$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ ,  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\alpha\text{-Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

| Verbindung  | Interatomare Abstände $\bar{d}(\text{Al-S})$ in Å | Interatomare Aluminiumabstände $d(\text{Al-Al})$ in Å |
|---|---|---|
| $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$<br>       | 2.257 bzw. 2.261                                  | 3.006(2)  |
| $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | 2.275   | 3.105(6)  |
| $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$<br>     | 2.236 bzw. 2.251                                  | 3.065(2) bzw. 3.074(2)                                |
| $\text{CsAlS}_2$<br>                         | 2.245   | 2.880(1)  |
| $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$<br> | von 2.240 bis 2.276                               | von 2.935(6) bis 2.982(4)                             |

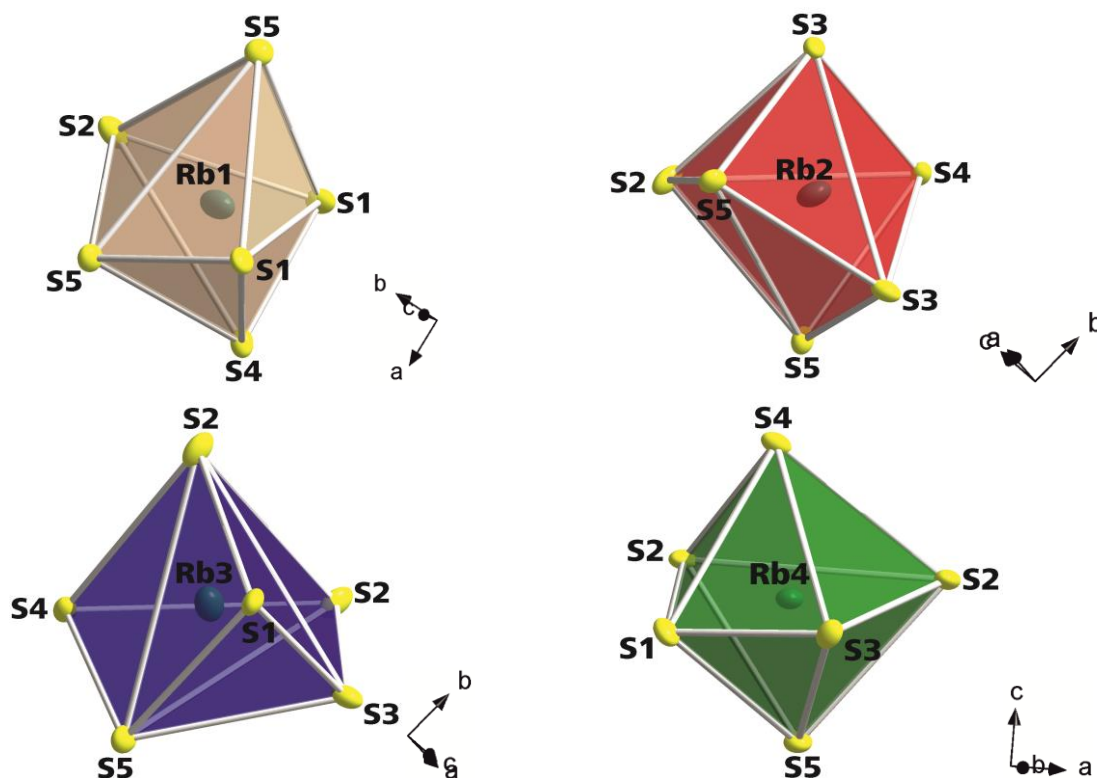
Raumtemperatur-Röntgeneinkristallstrukturbestimmungen sind mit (\*) gekennzeichnet.

Konträr zu den aufgeführten Bindungslängen von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ <sup>[32,33]</sup> (Raumtemperatur-Einkristallmessungen) können vereinzelt interatomare Abstände in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  marginal verkürzt sein. Die diskutierten interatomaren Abstände sind jedoch größer als die Summe der tabellierten Ionenradien ( $d(\text{IVAl}^{+3} + \text{VI S}^{2-}) = 2.23 \text{ Å}$  nach Shannon.<sup>[117]</sup>

#### 4.5.4.2 Rubidiumkoordination

Vier kristallographische Rubidiumpunktlagen Rb1, Rb2, Rb3 und Rb4 separieren die infiniten Polyanionen  $[Al_2S_5]^{4-}$  voneinander.

Unter Berücksichtigung der Rubidium-Schwefelbindungsängen in einem Bereich von 4.000 Å ergibt sich für Rb1, Rb2, Rb3 und Rb4 die Koordinationszahl sechs (CN = 6), siehe Abbildung 4.42. Die Koordinationspolyeder  $[Rb2S_6]$  und  $[Rb3S_6]$  sind stark verzerrte trigonale Prismen. Rb1 und Rb4 können als verzerrte Oktaeder aufgefasst werden.



**Abb. 4.42.** Primäre Koordinationssphäre der Rb1-, Rb2-, Rb3- und Rb4-Ionen in  $Rb_4Al_2S_5$ .

Die Rubidium-Schwefelbindungsänge ist für Rb1 im Bereich von 3.145(2) Å bis 3.352(1) Å ( $\bar{d}(Rb1-S) = 3.278$  Å). Für Rb2 ist die Bindungsänge von 3.308(2) Å bis 3.623(2) Å ( $\bar{d}(Rb(2)-S) = 3.467$  Å). Rb3 hat interatomare Rubidium-Schwefelabstände von 3.249(2) Å bis 3.592(2) Å ( $\bar{d}(Rb3-S) = 3.409$  Å). Die Bindungsängen von Rb4 sind im Bereich von 3.233(2) Å bis 3.728(2) Å ( $\bar{d}(Rb4-S) = 3.470$  Å). Die Bindungsängen in  $Rb_4Al_2S_5$  fügen sich gut in die Reihe bereits bekannter ternärer Rubidium Thiometallate der Literatur. Beispielsweise wurde in  $RbInS_2$ <sup>[106]</sup> für die trigonalprismatische  $[Rb1S_6]$ - und  $[Rb4S_6]$ -Koordinationssphäre ein gemittelter interatomarer Abstand  $\bar{d}(Rb1-S) = 3.43$  Å bzw.  $\bar{d}(Rb4-S) = 3.38$  Å ermittelt. Die Bindungsängen im verzerrten  $[Rb4S_6]$

Oktaeder in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  stimmen mit Literaturwerten oktaedrisch koordinierter Rubidiumionen, wie sie beispielsweise in  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup> vorgefunden werden, überein ( $\bar{d}(\text{Rb1-S}) = 3.431 \text{ \AA}$  bzw.  $\bar{d}(\text{Rb3-S}) = 3.532 \text{ \AA}$ ). Zudem ist, mit Ausnahme der gemittelten Bindungslängen von Rb1, die Summe der Rubidium-Schwefelabstände in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  etwas größer als die Summe der tabellierten Ionenradien  $d(^{\text{VI}}\text{Rb}^+ + ^{\text{VI}}\text{S}^{2-}) = 3.36 \text{ \AA}$  nach *Shannon*.<sup>[117]</sup>

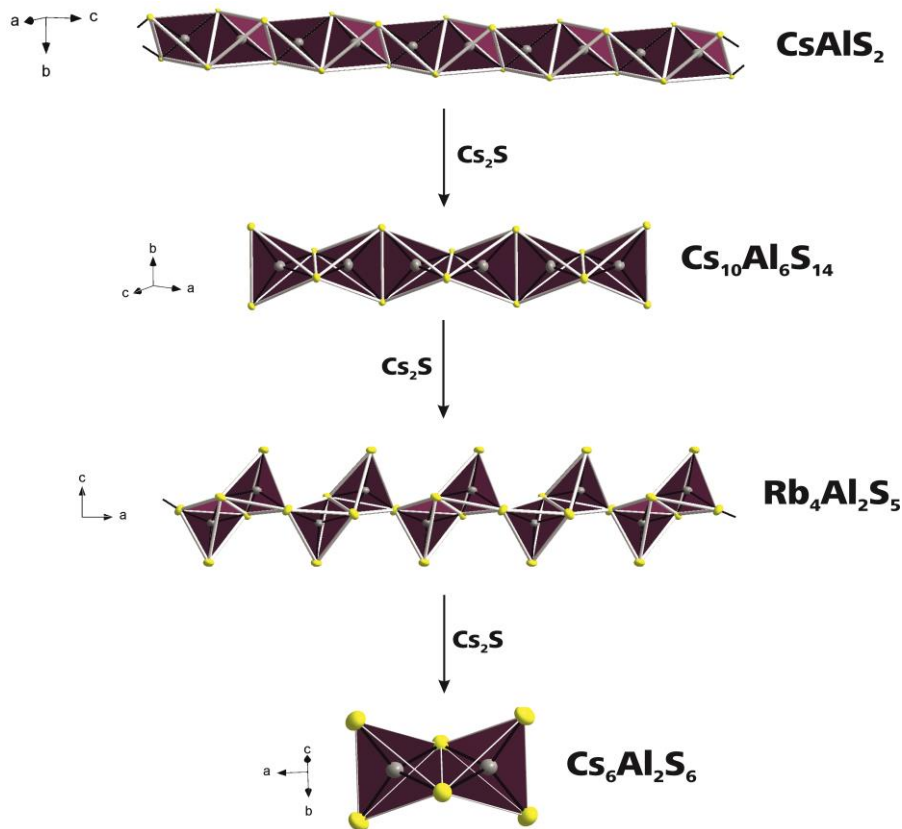
## 4.6 Der systematische Abbau von Polyanionen zu molekularen Doppeltetraedern durch $\text{Cs}_2\text{S}$

Im Verlauf der Dissertation gelang der systematische Abbau polyanionischer Strukturelemente  $[\text{AlS}_2]^-$  des ternären Cäsium Thioaluminats  $\text{CsAlS}_2$  durch Schwefel. Durch den sukzessiven Zusatz von  $\text{Cs}_2\text{S}$  konnten die infiniten  $[\text{AlS}_2]^-$ -Ketten über Zwischenstufen zu molekularen Doppeltetraedern  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  abgebaut werden. Abbildung 4.43 visualisiert den systematischen Abbau der  $[\text{AlS}_2]^-$ -Tetraederketten zu molekularen Doppeltetraeder  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$ .

Sowohl die Endglieder, als auch alle diskutierten Zwischenstufen ( $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  und  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ ) weisen Aluminium in der Oxidationsstufe +III auf.  $\text{Al}^{3+}$  wird ausschließlich tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Kondensierte  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ -Baueinheiten bilden durch Ecken- und/oder Kantenverknüpfung infinite Polyanionen, isolierte Oligoanionen oder molekulare Doppeltetraeder als zentrale Struktur motive.

Betrachtet man die Strukturchemie der ternären Alkalimetall Chalkogenometallate von einem allgemeineren Standpunkt, so wird deutlich, dass die Ausbildung des jeweiligen zentralen Strukturmotivs sowohl von der Größe (Ionenradius) der beteiligten Alkalimetallkationen, als auch vom Verhältnis *Triel* (*T*) : *Chalkogen* (*Q*) abhängig ist.

Im angesprochenen Beispiel der ternären Cäsium Thioaluminat, siehe Abbildung 4.43, resultieren aus der Kombination der Ionen  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{S}^{2-}$  im Verhältnis  $\text{Cs} : \text{Al} : \text{S} = 1 : 1 : 2$  eindimensionale Polyanionen  $[\text{AlS}_2]^-$ , welche durch kantenverknüpfte  $[\text{AlS}_4]^{5-}$ -Einheiten gebildet werden. Die Zusammensetzung der identischen Atomsorten im molaren Verhältnis  $\text{Cs} : \text{Al} : \text{S} = 10 : 6 : 14$  führt zur Ausbildung hexamerer  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  Oligoanionen, welche ebenfalls via Kantenverknüpfung von sechs  $[\text{AlS}_4]^{5-}$  Tetraedern aufgebaut werden. Wird Verhältnis abermals erhöht, beispielsweise durch die Kombination von Cäsium, Aluminium und Schwefel im Verhältnis  $\text{Cs} : \text{Al} : \text{S} = 6 : 2 : 6$ , resultieren molekulare Doppeltetraeder  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  als zentrales Strukturmotiv.



**Abb. 4.43.** Systematischer Abbau der Polyanionen in  $\text{CsAlS}_2$  durch  $\text{Cs}_2\text{S}$  über die Zwischenstufen  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$  mit hexameren Oligoanionen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  mit infiniten Ketten  $[\text{Al}_2\text{S}_5^{4-}]$  zu molekularen Doppeltetraedern  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

Bei identischen Atomsorten hängt die dreidimensionale Anordnung der Triel- und Chalkogenatome hauptsächlich vom Verhältnis *Triel* : *Chalkogen* ab. Vereinfacht kann man sagen, dass das jeweilige Chalkogen als „Schere“ eingesetzt werden kann, welche die dreidimensionale Ausgangsstruktur der korrespondierenden binären Randphase  $T_2Q_3$  systematisch in die oben angesprochenen Strukturelemente schneidet.

Ausgehend von dieser Betrachtung fügt sich auch die zweidimensionale Schichtstruktur von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ , siehe Kapitel 4.4 einheitlich in das beschriebene Prinzip.

Neben dem molaren Verhältnis *Triel* : *Chalkogen* spielen auch die unterschiedlichen Ionenradien der beteiligten Alkalimetallkationen eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der jeweiligen Strukturelemente.  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  und  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  weisen beispielsweise beide  $M_2S$  und  $T_2S_3$  im identischen Verhältnis  $T : S = 2 : 5$  auf. Beide Festkörper zeichnen sich, aufgrund des angesprochenen *Triel* : *Chalkogen* Verhältnisses, durch kantenverknüpfte Doppeltetraeder  $[\text{T}_2\text{S}_6]^{6-}$  aus, welche via Eckenverknüpfung infinite Polyanionen bilden.  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  und  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  haben jedoch unterschiedliche Kristallsysteme, während  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  kristallisiert, hat  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  die trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Unterschiede der beiden

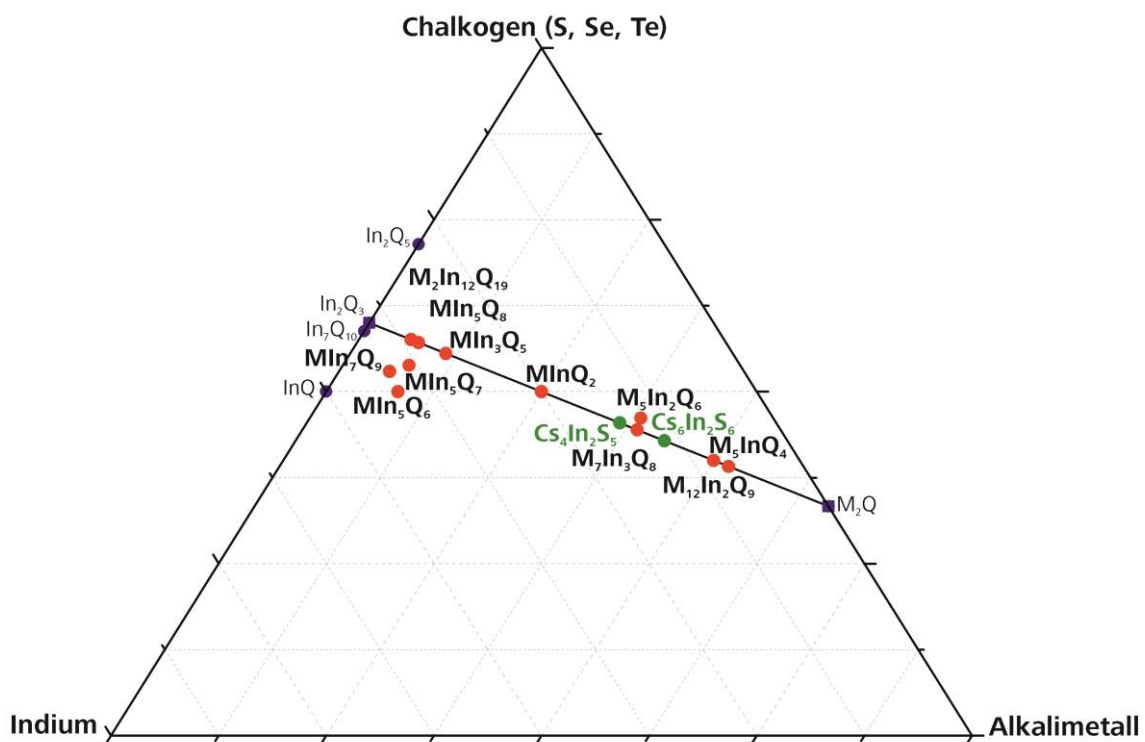
Kristallstrukturen sind durch die Existenz der beteiligten Alkalimetallkationen (Rubidium und Cäsium) begründet. Diese rufen Unterschiede im Verknüpfungsbereich beim Aufbau der dreidimensionalen Struktur hervor, welche die verschiedenen Symmetrien beider Verbindungen begünstigen. Ein detaillierter Vergleich beider Kristallstrukturen ( $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  und  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ ) findet sich in Kapitel 5.2.



## 5. Ternäre Cäsium Chalkogenoindate

Die systematische Untersuchung des quasi-binären Schnitts  $\text{In}_2\text{Q}_3$  -  $\text{M}_2\text{Q}$  der ternären Phasendiagramme von *Alkalimetall-Indium-Chalkogen* führte zu zwei bislang unbekannten Vertretern ternärer Chalkogenoindate.  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  ergänzen das Phasendreieck um bisher unbekannte Verbindungen welche isotyp zu  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[36]</sup> bzw.  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[41]</sup> kristallisieren.

In der Literatur sind bereits zahlreiche Beispiele ternärer Chalkogenoindate bekannt, siehe Abbildung 5.1. Begründet ist dies, u. a. darin, dass Indium sowohl in der Oxidationsstufe +III, als auch gemischt-valente (simultane Existenz von  $\text{In}^+$  und  $\text{In}^{3+}$ ) Verbindungen bildet. Außerdem veranlasst die ambivalente Tendenz von Indium nicht nur tetraedrisch, sondern auch oktaedrisch von  $\text{Q}^{2-}$  koordiniert zu werden die strukturelle Vielfalt. Für ternäre Vertreter der Phasendreiecke mit großem  $\text{In}_2\text{Q}_3$  Gehalt ergeben sich deshalb vielfach ausgedehnte dreidimensionale Netzwerkstrukturen mit beiden Polyedertypen in ein und derselben Kristallstruktur.



**Abb. 5.1.** Ternäres Phasendiagramm *M-In-Q*. Hervorgehoben ist der quasi-binäre Schnitt  $\text{M}_2\text{Q}$  -  $\text{In}_2\text{Q}_3$  und die in dieser Arbeit diskutierten neuen Vertreter ternärer Alkalimetall Chalkogenoindate in Grün.

$\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  repräsentieren Festkörper mit ausschließlich tetraedrischer Koordinationssphäre am  $\text{In}^{3+}$ . In den ternären Phasensystemen von *Alkalimetall-Indium-Chalkogen* sind beide Verbindungen im  $\text{In}_2\text{Q}_3$  ärmeren Bereich auf dem quasi-binären Schnitt  $M_2\text{Q} - \text{In}_2\text{Q}_3$  lokalisiert, siehe Abbildung 5.1. Gemäß den etablierten Trends kommen den beteiligten Atomsorten in  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  die für sie üblichen Oxidationstufen  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{In}^{3+}$  bzw.  $\text{S}^{2-}$  zu. Die Kristallstrukturen zeichnen sich durch molekulare Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ , siehe Kapitel 5.1 bzw. eindimensionale Polyanionen  $[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$ , siehe Kapitel 5.2 aus. Konträr zu den ausgedehnten Netzwerkstrukturen der Festkörper mit großem  $\text{In}_2\text{S}_3$ -Gehalt.<sup>[96]</sup>

Die nachfolgenden Kapitel geben einen detaillierten Überblick über die Synthesansätze, die röntgenographische Charakterisierung und gegebenenfalls schwingungsspektroskopischer Untersuchungen der neuen Festkörper, die zur Erweiterung des quasi-binären Schnitts  $\text{In}_2\text{Q}_3 - M_2\text{Q}$  beitrugen.

## 5.1 Die Verbindung $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$

### 5.1.1 Überblick

Ternäre Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6\text{In}_2\text{Q}_6$  bilden gemeinsam mit  $\text{K}_{12}\text{In}_2\text{Se}_9$ <sup>[15]</sup> und den  $M_5\text{InQ}_4$ -Phasen  $\text{Na}_5\text{InS}_4$ <sup>[13]</sup> und  $\text{Na}_5\text{InTe}_4$ <sup>[14]</sup> die Gruppe der  $\text{In}_2\text{Q}_3$  armen Vertreter der Phasendreiecke *Alkalimetall-Indium-Chalkogen*, siehe Abbildung 5.1.

Die genannten Festkörperstrukturen weisen als zentrales Strukturmotiv molekulare Tetraedereinheiten auf. In  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  wird durch die Besetzung ausgewählter Tetraederlücken durch  $\text{In}^3$  das charakteristische Strukturelement der molekularen Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  gebildet.

Als Vertreter der Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6\text{In}_2\text{Q}_6$  sind bisher  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40]</sup>,  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup> und  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  bekannt. Sie kristallisieren in den monoklinen Strukturtypen  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ <sup>[132]</sup>,  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[36]</sup> und  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40]</sup>. Tabelle 5.1 fasst die wichtigsten kristallographischen Eckdaten der drei Festkörper zusammen.

**Tabelle 5.1.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps der Verbindungen  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ .

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]  | Strukturtyp                        | Literatur      |
|--|---|------------------------------------|----------------|
| <b><math>\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b> | monoklin, $C2/c$<br>$a = 15.945(6)$ , $b = 13.456(6)$ ,<br>$c = 7.358(4)$ , $\beta = 117.41(6)$<br>$V = 1401.52 \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$        | eigener Strukturtyp                | [40]           |
| <b><math>\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b> | monoklin, $C2/m$<br>$a = 8.953(2)$ , $b = 13.569(2)$ ,<br>$c = 7.918(2)$ , $\beta = 101.53(2)$<br>$V = 942.49 \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$          | $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$  | [41]           |
| <b><math>\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b> | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 8.3616(9)$ , $b = 13.5847(9)$ ,<br>$c = 10.8716(11)$ , $\beta = 126.70(1)$<br>$V = 990.1(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 2$ | $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ | -diese Arbeit- |

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich detailliert mit der Synthese und der röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ . Kapitel 5.1.4 beschreibt die Kristallstruktur des neuen Repräsentanten ternärer Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6\text{In}_2\text{S}_6$  und setzt diesen in Beziehung zu bereits bekannten Vertretern aus der Literatur.

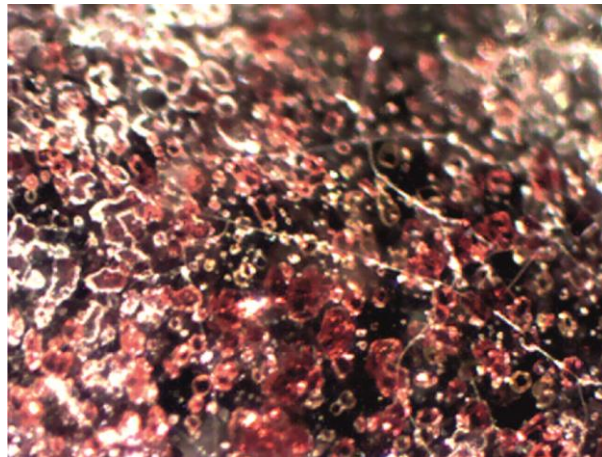
### 5.1.2 Präparation

Rot-transparente moderat luftempfindliche Einkristalle von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  konnten mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> dargestellt werden, vgl. Bachelorarbeit C. von Ruedorffer<sup>[185]</sup>. Zur Züchtung der Einkristalle wurde mikrokristallines  $\text{In}_2\text{S}_3$ , elementarer Schwefel und Cäsiumazid im stöchiometrischen Verhältnis  $\text{Cs} : \text{In} : \text{S} = 6 : 2 : 6$  eingewogen.

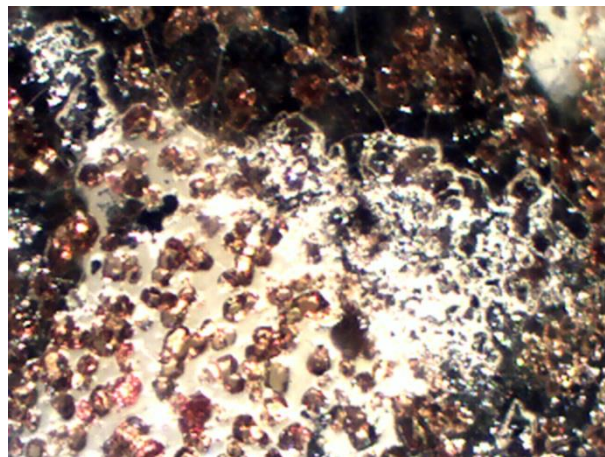
Die binäre Vorstufe  $\text{In}_2\text{S}_3$  wurde zur Synthese von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  verwendet, um die thermische Zersetzung von  $\text{CsN}_3$  besser kontrollieren zu können. Die Phasenreinheit des Precursors wurde vorab mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft, siehe Anhang Kapitel A5.

Im ersten Schritt wurde das Cäsiumazid bei 673 – 723 K zu einem homogenen farblos-transparenten Schmelzregulus aufgeschmolzen. Im dynamischen Vakuum folgte dann in Gegenwart von  $\text{In}_2\text{S}_3$  und Schwefel die kontrollierte thermische Zersetzung.  $\text{CsN}_3$  wurde einer langsamen Temperaturerhöhung von 423 K auf 723 K ausgesetzt. Um eine vollständige Zersetzung des Azids zu *in situ* elementarem Cäsium und Stickstoff zu gewährleisten, wurde die inhomogene, rot-orange Schmelze bis auf 723 K erhitzt und abschließend bei 773 K in einer trockenen, evakuierten Quarzampulle für acht Wochen ungeöffnet im Röhrenofen getempert.

Im kalten Bereich der Quarzampulle konnten vereinzelt rote-, siehe Abbildung 5.2, und gelb-transparente Einkristalle, siehe Abbildung 5.3 isoliert werden. Während die roten Einkristalle anhand von Röntgenbeugungsexperimenten eindeutig der Minoritätsphase  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  zugeordnet wurden, entsprechen die gelb-transparenten Einkristalle dem, in Kapitel 5.2 diskutierten, bislang unbekannten Festkörper  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ . Im heißen Bereich der Quarzampulle wurde außerdem ein inhomogener kristalliner Regulus vorgefunden.



**Abb. 5.2.** Rot-transparente Einkristalle der Minoritätsphase  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  am kalten Ende der Ampullenwand.



**Abb. 5.3.** Gelb-transparente Einkristalle im kalten Bereich der Quarzampulle.

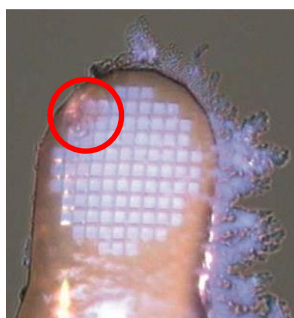
Bisher gelang es nicht,  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  phasenrein zu synthetisieren. Einkristalle von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  konnten ausschließlich als Minoritätsphase in Gegenwart von kristallinem  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  isoliert werden.

### 5.1.3 Charakterisierung

#### 5.1.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

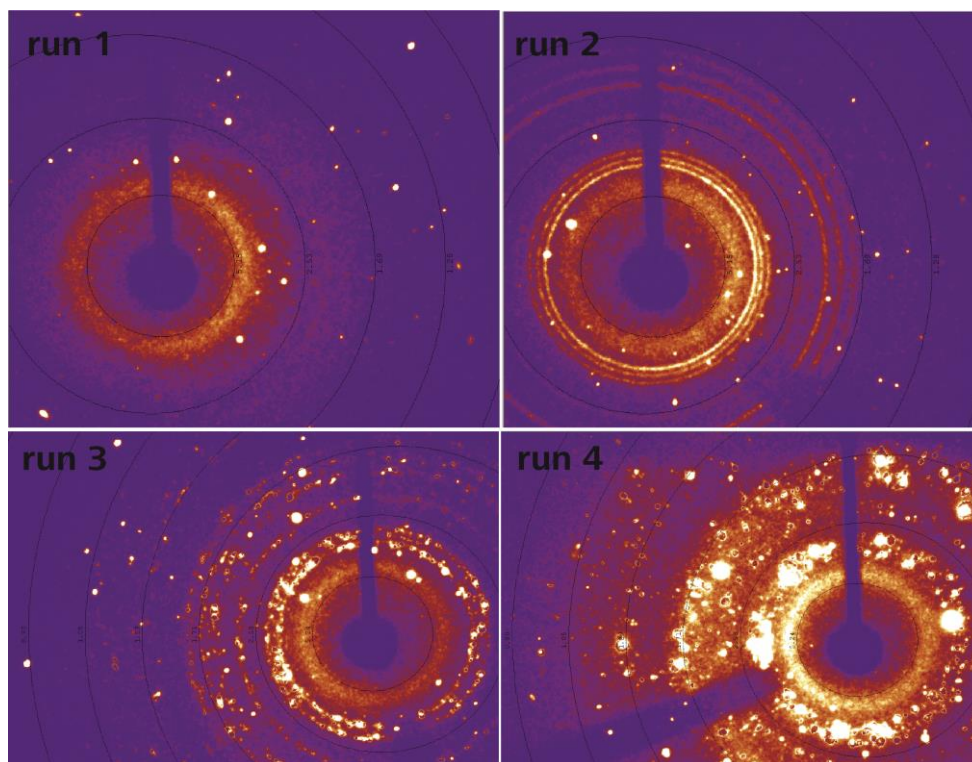
Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  wurden unter Schutzgas die in Abbildung 5.2 und 5.3 gezeigten, moderat luftempfindlichen, roten Kristalle mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und anschließend vorsichtig von der Ampullenwand entfernt. Die isolierten Einkristalle wurden in inertes Mineralöl überführt und anschließend auf einen *CryoMesh* für die röntgenographische Untersuchung an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Supernova*) der Firma Agilent Technologies präpariert, siehe Abbildung 5.4. Die Messung erfolgte bei 123(1) K mit  $\text{Mo-}K_\alpha$ -Strahlung.

Abbildung 5.4 zeigt den für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse präparierten Einkristall von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ . Die Auswahl eines geeigneten Einkristalls erwies sich als äußerst schwierig, da viele vermeintliche Einkristalle nicht kristallin oder Agglomerate mehrerer Kristalle waren.



**Abb. 5.4.** Rot-transparenter Einkristall von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ . Die Probenpräparation erfolgte mit Hilfe eines *CryoMesh*. Auf dem Bild ist eine deutliche „Vereisung“ des Probenstabs zu erkennen.

Bereits zu Beginn des Röntgenbeugungsexperiments war der Probenstab des *CryoMesh* stark vereist, siehe Abbildung 5.4. Durch die Eisbildung kam es während der Messung zu einer signifikanten Verschlechterung der Datenqualität: Zum einen wurde ein deutlich erhöhtes Signal-zu-Rauschverhältnis wahrgenommen, zum anderen wurden scharfe Beugungsreflexe und Pulverringe der Fremdphase Eis am Detektor registriert. Durch das Auftreten der Fremdreflexe bzw. der Pulverringe im Beugungsbild wurde die anfänglich sehr gute Qualität des Datensatzes von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  nachweislich negativ beeinflusst. Abbildung 5.5 verdeutlicht die immer stärker voranschreitende Vereisung des Probenpins und die damit einhergehende Verschlechterung der Qualität des gemessenen Datensatzes.



**Abb. 5.5.** Beugungsbilder des Datensatzes von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ . Abgebildet ist jeweils der erste Frame eines Runs.

Abbildung 5.5 oben zeigt den ersten „Run“ der experimentellen Einkristallmessung von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ . Es treten ausschließlich scharfe Beugungsreflexe auf, welche sich deutlich vom Untergrund abgrenzen. In „Run 2“ wurden bereits sog. Pulverringe der Fremdphase detektiert. Die Qualität der Messdaten verschlechterte sich in „Run 3 und 4“ zusehends. Neben den angesprochenen Pulverringen wurden nun auch scharfe, intensitätsstarke Beugungsreflexe des vereisten Probenstabs am Detektor registriert.

Die Einkristallmessung von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  hatte eine hochredundante Messstrategie mit vier „Runs“. Bereits unter Verwendung der Messdaten der ersten beiden Runs war eine korrekte Indizierung der Gitterparameter für  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  anhand von 2827 Reflexen möglich. Der gemessene  $hkl$ -Bereich reichte für eine vollständige Analyse der vorhandenen Auslöschungsbedingungen aus und ließ eine vollständige Beschreibung der monoklinen Kristallstruktur zu.

Für den gemessenen Einkristall von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/n$  festgelegt. Mit Hilfe von *PLATON*<sup>[57]</sup> wurden die Gitterparameter nach *Parthé und Gelato*<sup>[58]</sup> standardisiert. Nachstehende Transformationsmatrix, siehe Schema 5.1, erzeugte die Standardaufstellung der Gitterparameter und legte damit die Raumgruppe  $P2_1/c$  für  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  fest.

$$\begin{pmatrix} -a \\ -b \\ a+c \end{pmatrix}$$

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

**Schema 5.1.** Transformationsmatrix zur Generierung der Standardaufstellung von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  in der Raumgruppe  $P2_1/c$ .

Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Tabelle 5.3 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 5.2.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ .

| Atom | Wyck. | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cs1  | 4e    | 0.38724(8) | 0.13047(5) | 0.01712(7) | 0.0153(1)       |
| Cs2  | 4e    | 0.86798(9) | 0.31561(5) | 0.07147(8) | 0.0176(2)       |
| Cs3  | 4e    | 0.35799(9) | 0.41477(5) | 0.11743(7) | 0.0192(2)       |
| In   | 4e    | 0.06811(9) | 0.05944(5) | 0.16524(8) | 0.0093(1)       |
| S1   | 4e    | 0.0093(1)  | 0.8912(1)  | 0.1140(3)  | 0.0137(5)       |
| S2   | 4e    | 0.1201(3)  | 0.5516(1)  | 0.2324(3)  | 0.0142(6)       |
| S3   | 4e    | 0.6423(3)  | 0.6662(1)  | 0.1888(3)  | 0.0145(6)       |

**Tabelle 5.3.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$               | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$  | $U_{12}$   |
|------|-----------|------------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cs1  | 0.0169(3) | 0.0167(4) <sub>v</sub> | 0.0119(4) | 0.0007(3)  | 0.0084(3) | 0.0002(3)  |
| Cs2  | 0.0156(3) | 0.0146(4)              | 0.0170(4) | -0.0043(3) | 0.0068(3) | 0.0009(3)  |
| Cs3  | 0.0162(3) | 0.0287(4)              | 0.0112(4) | 0.0004(3)  | 0.0073(3) | 0.0063(3)  |
| In   | 0.0106(3) | 0.0092(4)              | 0.0070(4) | -0.0006(3) | 0.0047(3) | -0.0006(3) |
| S1   | 0.016(1)  | 0.013(1)               | 0.007(1)  | 0.000(1)   | 0.004(1)  | 0.003(1)   |
| S2   | 0.013(1)  | 0.020(1)               | 0.012(1)  | -0.001(1)  | 0.009(1)  | 0.001(1)   |
| S3   | 0.015(1)  | 0.016(1)               | 0.010(1)  | 0.003(1)   | 0.006(1)  | 0.004(1)   |

**Tabelle 5.4.** Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ .

| <b><math>\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b>                                |   |
|---|---|
| Molare Masse  | $M = 1219.46 \text{ g/mol}$   |
| Farbe   | rot-transparent   |
| Pearson Symbol  | $mP28$  |
| Kristallsystem, Raumgruppe  | monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)   |
| Gitterkonstanten  | $a = 8.3616(9) \text{ \AA}$<br>$b = 13.5847(9) \text{ \AA}$<br>$c = 10.8716(11) \text{ \AA}$<br>$\beta = 126.703(15)^\circ$<br>$V = 990.08(16) \text{ \AA}^3$ |
| Zellvolumen   | $Z = 2$   |
| Formeleinheiten/Elementarzelle  | $\rho = 4.091 \text{ g/cm}^3$   |
| Berechnete Dichte   | Supernova   |
| Diffraktometer  | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha\text{)}$   |
| Wellenlänge   | Graphit   |
| Monochromator   | $T = 123(1) \text{ K}$  |
| Messtemperatur  | $\omega$ – Scan   |
| Messmodus   | $\theta_{\min} = 3.00^\circ$ bis $\theta_{\max} = 27.61^\circ$  |
| Messbereich   | $-10 \leq h \leq 7$   |
| Indexbereich  | $-16 \leq k \leq 16$<br>$-13 \leq l \leq 14$  |
| Gemessene Reflexe   | 5117  |
| Unabhängige Reflexe   | 1995  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$  | 1628  |
| $R_{\text{int}}$  | $R_{\text{int}} = 0.0828$   |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\text{full}}$ ( $\theta_{\text{full}} = 25.00^\circ$ ) | 99.7 %  |
| Absorptionskoeffizient  | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha\text{)} = 13.803 \text{ mm}^{-1}$  |
| Absorptionskorrektur  | analytisch  |
| Transmission  | $T_{\min} = 0.1026$ ; $T_{\max} = 0.6954$   |
| Strukturlösung  | direkte Methoden <sup>[54,46]</sup>   |
| Strukturverfeinerung  | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$<br><sup>[54,46]</sup>   |
| Daten/Parameter   | 1995/65   |
| GooF an $F^2$   | 0.979   |
| $F(000)$  | 1048  |
| Wichtungsschema <sup>[*]</sup>  | $a = 0.0266$  |
| Extinktion Koeffizient  | 0.00035(10)   |
| Gütefaktoren  |   |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$  | $R_1 = 0.0428$ ; $wR_2 = 0.0809$  |
| für alle Reflexe  | $R_1 = 0.0566$ ; $wR_2 = 0.0862$  |
| Restelektronendichte  | $-2.421 \leq \rho \leq 2.513$   |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$



### 5.1.4 Strukturbeschreibung

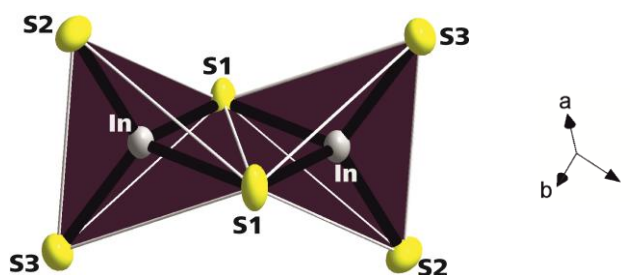
$\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Gitterparametern sind  $a = 8.3616(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.5847(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.8716(11) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel  $\beta = 126.703(15)^\circ$ . Das Zellvolumen beträgt  $990.08(16) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 2$ .

Die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  ist isotyp zu  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ <sup>[36]</sup> und  $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ .<sup>[25]</sup>  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  erweitert die Gruppe der Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_6\text{In}_2\text{Q}_6$  um eine bisher unbekannte Atomanordnung. Das charakteristische Strukturmotiv der molekularen Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  wird durch Besetzung ausgewählter Tetraederlücken durch  $\text{In}^{3+}$  gebildet und ist beispielsweise mit den Doppeltetraedern  $[\text{Fe}_2\text{O}_6]^{6-}$ ,  $[\text{Fe}_2\text{S}_6]^{6-}$ ,  $[\text{Sn}_2\text{S}_6]^{4-}$  und  $[\text{Ge}_2\text{S}_6]^{4-}$  vergleichbar.

In den folgenden Kapiteln wird die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  anhand der Indium- und Cäsiumkoordination beschrieben.

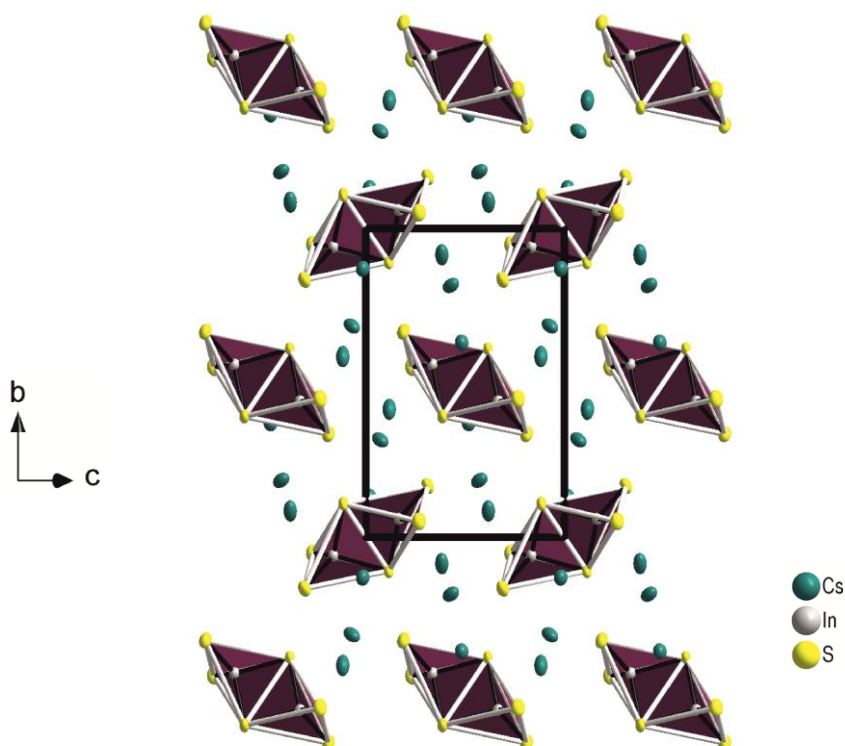
#### 5.1.4.1 Indiumkoordination

Die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  weist eine kristallographische Indiumlage auf.  $\text{In}^{3+}$  wird von drei unterschiedlichen Schwefellagen S1, S2 und S3 tetraedrisch koordiniert. Je zwei  $[\text{InS}_4]^{5-}$ -Einheiten bilden durch eine gemeinsame Kante molekulare Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ . Innerhalb jedes Doppeltetraeders treten verbrückende S1-Atome und terminale S2- und S3-Ionen (exo-Schwefelatome) auf.



**Abb. 5.6.** Doppeltetraeder in  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  zur Verdeutlichung der terminalen und verbrückenden Schwefelionen.

In  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  bilden die molekularen Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  eine hexagonale Stapelpackung, siehe Abbildung 5.7. Die räumliche Anordnung der Doppeltetraeder ist mit der Stapelpackung der Oligoanionen  $[\text{Al}_6\text{S}_{14}]^{10-}$  in  $\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}$ , der Polyanionen  $[\text{AlQ}_2]^-$  in  $\text{CsAlQ}_2$  und der  $[\text{Al}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Anionen in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  vergleichbar, siehe Kapitel 4.



**Abb. 5.7.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  entlang [100] zur Verdeutlichung der hexagonalen Stabpackung.

Die Indium-Schwefelbindungslänge in  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  ist in einem Bereich von 2.413(2) Å bis 2.526(3) Å ( $\bar{d}(\text{In-S}) = 2.467$  Å). Der interatomare Indiumabstand beträgt  $d(\text{In-In}) = 3.453(1)$  Å.

Als Bezugspunkt für die vergleichende Analyse der Bindungslängen und –winkel in  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  wurde neben  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40,41]</sup>, auch  $\text{CsInS}_2$ <sup>[108]</sup> und  $\text{Na}_5\text{InS}_4$ <sup>[13]</sup> herangezogen. Analog der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  zeichnen sich die gewählten Beispielverbindungen durch tetraedrisch koordiniertes Indium aus. Ferner sind alle genannten Verbindungen auf dem quasi-binären Schnitt  $\text{In}_2\text{Q}_3 - \text{M}_2\text{Q}$  lokalisiert.

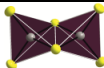
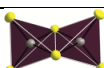
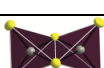


Der Vergleich der Bindungslängen in  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  mit Werten aus der Literatur für strukturell vergleichbare ternäre Alkalimetall Thioindate zeigt gute Übereinstimmungen.

Die  $(\text{In-S}_{\text{exo}})$ - bzw.  $(\text{In-S}_{\mu})$ -Bindungslängen in  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup> betragen  $\bar{d}(\text{In-S}_{\text{exo}}) = 2.412(9)$  Å bzw.  $\bar{d}(\text{In-S}_{\mu}) = 2.533(9)$  Å. Für  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40]</sup> wurden gemittelte Bindungslängen von  $\bar{d}(\text{In-S}_{\text{exo}}) = 2.423$  Å und  $\bar{d}(\text{In-S}_{\mu}) = 2.511$  Å erhalten. Die Indiumabstände beider Festkörper betragen  $d(\text{In-In}) = 3.515(4)$  Å für  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup> bzw.  $d(\text{In-In}) = 3.370(1)$  Å für  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40]</sup>. Entsprechend der identischen Summenformel existiert in  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  ebenfalls eine kristallographisch unabhängige Indiumlage. Während in  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup>  $\text{In}^{3+}$  von S1 und S2 umgeben ist, finden sich in  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[40]</sup> analog zu  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  drei kristallographisch unterschiedliche Schwefelatome.

Für  $\text{Na}_5\text{InS}_4$ <sup>[13]</sup> wurden Indium-Schwefelbindungsängen im Bereich von 2.470 Å bis 2.491 Å bestimmt. Charakteristisches Strukturelement in  $\text{Na}_5\text{InS}_4$  sind molekulare Tetraeder  $[\text{InS}_4]^{5-}$ .

Die Kristallstruktur von  $\text{CsInS}_2$ <sup>[108]</sup> zeichnet sich durch einen zweidimensionalen Aufbau aus, in dem Tetraeder zu adamantanähnlichen Schichten verknüpft sind. Im Unterschied zu den bereits diskutierten ternären Thioindaten weist  $\text{CsInS}_2$  zwei kristallographisch unterschiedliche Indiumlagen auf. Für In1 wurde eine gemittelte Indium-Schwefelbindungsänge  $\bar{d}(\text{In1-S}) = 2.482$  Å erhalten. Der interatomare Abstand für In2 beträgt  $\bar{d}(\text{In2-S}) = 2.433$  Å. Zwei direkt benachbarte Indiumatome weisen einen Abstand von  $d(\text{In1-In1}) = 3.895(1)$  Å bzw.  $d(\text{In2-In2}) = 3.897(1)$  Å auf. Tabelle 5.5 fasst die interatomaren Abstände der aufgeführten Festkörper zusammen.

**Tabelle 5.5.** Gegenüberstellung der Abstände in  $\text{CsInS}_2$ ,  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{InS}_4$  und  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ .

| Verbindung   | Gemittelte In-S Abstände in Å | Interatomare Indiumabstände $d(\text{In-In})$ in Å |
|--|-------------------------------|--|
| $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$      | 2.467                         | 3.453(1)   |
| $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6^*$   | 2.412(9) bzw. 2.533(9)        | 3.515(4)   |
| $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6^*$  | 2.423 bzw. 2.511              | 3.370(1)   |
| $\text{Na}_5\text{InS}_4^*$           | 2.481                         | –  |
| $\text{CsInS}_2$ <sup>[a]</sup>       | 2.433 bzw. 2.482              | 3.895(1) bzw. 3.897(1)                             |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

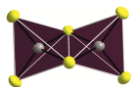
[a] keine Angabe zur Messtemperatur

Die Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  wurde bei einer Messtemperatur von 123(1) K durchgeführt. Die diskutierten interatomaren Abstände können deshalb im Vergleich zu den Raumtemperatur Einkristallstrukturanalysen marginal verkürzt sein. Die Summe der tabellierten Ionenradien für  $^{\text{IV}}\text{In}^{+3}$  und  $^{\text{VI}}\text{S}^{2-}$  beträgt  $d(^{\text{IV}}\text{In}^{+3} + ^{\text{VI}}\text{S}^{2-}) = 2.46$  Å. Die erhaltenen Indium-Schwefelabstände für  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  sind im Bereich der tabellierten Ionenradien nach *Shannon*.<sup>[117]</sup>

Während in  $\text{Na}_5\text{InS}_4$ <sup>[13]</sup> das zentrale Strukturmotiv der molekularen Tetraeder  $[\text{InS}_4]^{5-}$  nahezu ideale  $C_{2v}$  Symmetrie hat, finden sich bei den isolierten Doppeltetraedern  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  in  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  teils drastisch deformierte Bindungswinkel am Metall. Dies ist in der Bildung einer polarisierten, kovalenten Indium-Schwefelbindung zur Bildung eines verbrückenden Vierrings  $[\text{In}_2\text{S}_2]$  innerhalb der Doppeltetraeder begründet. Auch die verkürzten interatomaren Abstände zweier direkt benachbarter Indiumatome innerhalb der  $[\text{In}_2\text{S}_2]$ -Baueinheit sind das direkte Resultat der kovalenten Bindungsbildung und des Verknüpfungsmusters der  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$ -Einheiten.

Analog der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  finden sich bei allen strukturell verwandten Festkörpern, die als zentrales Strukturmotiv Doppeltetraeder in ihrer Kristallstruktur aufweisen, z. B.  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ ,<sup>[41]</sup>  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$ <sup>[41]</sup>, die angesprochenen Winkeldeformationen und Verkürzungen der interatomaren Abstände. Tabelle 5.6 stellt die Bindungswinkel am Metall und Chalkogen der  $[\text{T}_2\text{Q}_2]$ -Vierringe und die Metallabstände von ausgewählten Beispielverbindungen gegenüber.

**Tabelle 5.6.** Gegenüberstellung der Bindungswinkel am Metall und Metallabstände zur Verdeutlichung der Winkeldeformationen in Kristallstrukturen mit Doppeltetraedern.

| Verbindung  | Bindungswinkel in $[\text{T}_2\text{Q}_2]$ -Vierringe in °                 | Interatomare Metallabstände in Å |
|---|--|----------------------------------|
| $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*$  | $\angle \text{Al-S1-Al} = 84.25(7)$<br>$\angle \text{S1-Al-S1} = 95.75(9)$ | $d(\text{Al-Al}) = 3.105(6)$     |
| $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  | $\angle \text{In-S1-In} = 86.72(8)$<br>$\angle \text{S1-In-S1} = 93.28(8)$ | $d(\text{In-In}) = 3.453(1)$     |
| $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6^*$  | $\angle \text{In-S1-In} = 87.9$<br>$\angle \text{S1-In-S1} = 92.1$         | $d(\text{In-In}) = 3.515(4)$     |
| $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6^*$  | $\angle \text{In-S3-In} = 84.28(5)$<br>$\angle \text{S3-In-S3} = 95.72(5)$ | $d(\text{In-In}) = 3.370(1)$     |
| $\text{Rb}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ <sup>[a]</sup>   | $\angle \text{Fe-O1-Fe} = 89.1(2)$<br>$\angle \text{O1-Fe-O1} = 90.9(2)$   | $d(\text{Fe-Fe}) = 2.728(2)$     |

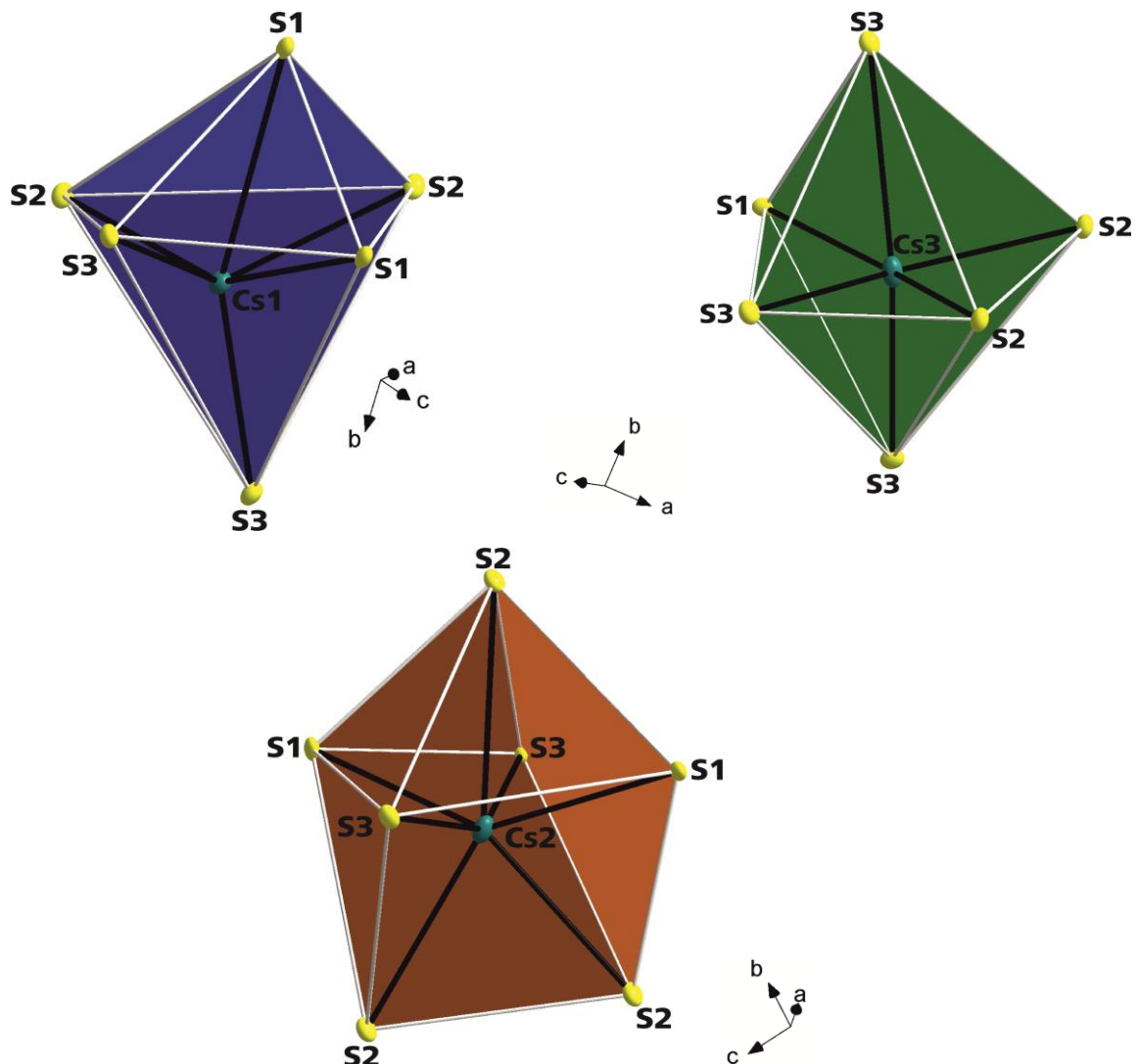
Raumtemperatur-Röntgeneinkristallstrukturbestimmungen sind mit (\*) gekennzeichnet.

[a] keine Angabe zur Messtemperatur

Die Bindungswinkel in den  $[\text{T}_2\text{Q}_2]$ -Vierringen in  $\text{Rb}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$  weichen marginal vom idealen  $90^\circ$  Winkel ab. Dies ist auf den starken ionischen Charakter der Bindung zwischen Eisen und Sauerstoff zurückzuführen. In den Hauptgruppenverbindungen  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6$  und  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$  weichen die Bindungswinkel der  $[\text{T}_2\text{Q}_2]$ -Einheiten aufgrund der polarisierten kovalenten Bindungen deutlich vom idealen  $90^\circ$  Winkel ab. Gleichzeitig vergrößert sich auch der Metallabstand im Vergleich zu  $\text{Rb}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ .

#### 5.1.4.2. Cäsiumkoordination

In der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  wird zwischen drei kristallographisch unterschiedlichen Cäsiumlagen Cs1, Cs2 und Cs3 unterschieden. Cs1 und Cs3 bilden gemeinsam mit je sechs Schwefelionen in einem Cäsium-Schwefelbindungs-längenbereich bis 4.143(3) Å verzerrte Oktaeder. Cs2 ist im Zentrum eines irregulären  $[\text{Cs}_2\text{S}_7]$ -Koordinationspolyeders, siehe Abbildung 5.8.



**Abb. 5.8.** Koordination der drei Cäsiumlagen in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .  $[\text{Cs}_1\text{S}_6]$ ,  $[\text{Cs}_3\text{S}_6]$  und  $[\text{Cs}_2\text{S}_7]$

Die Cäsium-Schwefelbindungs-länge für Cs1 ist einem Bereich von 3.385(2) Å bis 3.733(2) Å ( $\bar{d}(\text{Cs1-S}) = 3.519$  Å), für Cs2 ist der Abstand von 3.441(3) Å bis 4.143(3) Å ( $\bar{d}(\text{Cs2-S}) = 3.709$  Å) und für Cs3 ist die Bindungs-länge im Bereich von 3.416(3) Å bis 3.964(3) Å ( $\bar{d}(\text{Cs3-S}) = 3.643$  Å).

Tabelle 5.7 stellt die Cäsium-Schwefelbindungs-längen Literaturverbindungen gegenüber.

**Tabelle 5.7.** Gegenüberstellung Bindungslängen von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  mit ternären Cäsium Thiometallaten aus der Literatur.

| Verbindung mit<br>Koordinationszahlen (CN) am $\text{Cs}^+$  | Gemittelter, interatomarer Cs-S-Abstand in Å   |
|--|--|
| <b><math>\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 7$<br>$\text{CN}(\text{Cs}3) = 6$                                      | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.519$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.709$<br>$\bar{d}(\text{Cs}3\text{-S}) = 3.643$   |
| <b><math>\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 5$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 6$   | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.485$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.655$   |
| <b><math>\text{CsInS}_2^{[a]}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 8$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 8$   | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.655$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.689$   |
| <b><math>\text{CsIn}_3\text{S}_5^{[b]}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 10$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 9$   | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.701$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.647$   |
| <b><math>\text{CsAl}_3\text{S}_5</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 10$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.707$   |
| <b><math>\text{CsAlS}_2</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 8$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.6678$  |
| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 8$<br>$\text{CN}(\text{Cs}3) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs}4) = 5$ | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.583$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.700$<br>$\bar{d}(\text{Cs}3\text{-S}) = 3.609$<br>$\bar{d}(\text{Cs}4\text{-S}) = 3.430$ |
| <b><math>\text{CsGa}_3\text{S}_5^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 10$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.703$   |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

[a] keine Angabe zur Messtemperatur

[b] in der Kristallstruktur ist Indium oktaedrisch und tetraedrisch koordiniert.

Während in den alkalimetallarmen Festkörpern, wie beispielsweise  $\text{CsInS}_2$ ,  $\text{CsIn}_3\text{S}_5$  oder  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$  ein hoher Schwefelgehalt zur Ladungskompensation für Cäsium zur Verfügung steht, werden in den alkalimetallreichen Verbindungen  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  und  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  relativ kleine Koordinationszahlen am Cäsium realisiert aufgrund der Konkurrenz Chalkogen/Triel vs. Chalkogen/Alkalimetall.

## 5.2 Die Verbindung $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$

### 5.2.1 Überblick

Bereits in Kapitel 4.5 wurde geschildert, dass in der Literatur nur wenige Festkörper mit der allgemeinen Zusammensetzung  $M_4T_2Q_5$  bekannt sind.

Tabelle 5.8 fasst die kristallographischen Charakteristika der Festkörper  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ ,<sup>[129]</sup>  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ ,<sup>[25]</sup>  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[41]</sup> und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> zusammen.

**Tabelle 5.8.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps von  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ ,  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]   | Strukturtyp                        | Literatur      |
|--|--|------------------------------------|----------------|
| <b><math>\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5</math></b>     | orthorhombisch, $Pna2_1$<br>$a = 11.4475(5)$ , $b = 11.4613(6)$ ,<br>$c = 9.5742(4)$ ,<br>$V = 1256.2(1) \text{\AA}^3$ , $Z = 4$   | eigener Strukturtyp                | [118]          |
| <b><math>\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5</math></b>     | monoklin, $P2_1/c$<br>$a = 7.967(1)$ , $b = 6.133(2)$ ,<br>$c = 19.852(9)$ , $\beta = 91.61(2)$<br>$V = 969.62 \text{\AA}^3$ , $Z = 4$   | eigener Strukturtyp                | [129]          |
| <b><math>\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}</math></b> | triklin, $P\bar{1}$<br>$a = 7.870(4)$ , $b = 9.420(5)$ ,<br>$c = 11.282(4)$ ,<br>$\alpha = 103.84(3)$ , $\beta = 93.43(4)$ ,<br>$\gamma = 80.88(4)$<br>$V = 801.64 \text{\AA}^3$ , $Z = 1$         | eigener Strukturtyp                | [25]           |
| <b><math>\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5</math></b>     | triklin, $P\bar{1}$<br>$a = 9.317(2)$ , $b = 10.976(3)$ ,<br>$c = 7.612(2)$ ,<br>$\alpha = 111.32(2)$ , $\beta = 94.70(2)$ ,<br>$\gamma = 103.70(2)$<br>$V = 692.27 \text{\AA}^3$ , $Z = 2$        | eigener Strukturtyp                | [41]           |
| <b><math>\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5</math></b>     | triklin, $P\bar{1}$<br>$a = 7.7873(3)$ , $b = 9.6862(3)$ ,<br>$c = 11.1147(4)$ ,<br>$\alpha = 73.029(3)$ , $\beta = 69.798(4)$ ,<br>$\gamma = 84.243(3)$<br>$V = 752.54(5) \text{\AA}^3$ , $Z = 2$ | $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ | -diese Arbeit- |

$\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> kristallisiert isotyp zu  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .<sup>[41]</sup> Die Kristallstruktur der beiden Festkörper zeichnet sich durch eine polyanionische Teilstruktur aus, in der Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  über gemeinsame verbrückende Schwefelionen zu eindimensionalen Ketten  $[\text{In}_2\text{S}_5^{4-}]$  verknüpft sind. Die Polyanionen in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  sind vergleichbar mit den infiniten Polyanionen in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ , siehe Kapitel 4.5. Auch

$\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[129]</sup> und  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ <sup>[25]</sup> weisen ausnahmslos Tetraedereinheiten als zentrale Struktur motive auf. Im Unterschied zu den in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  vorgefundenen eindimensionalen Polyanionen existieren in  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$  jedoch molekulare Oligoanionen  $[\text{Ga}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$  bzw. bandförmige Polyanionen in  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ .

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Syntheseansätzen, der röntgenographischen Charakterisierung, schwingungsspektroskopischer Untersuchungen und der Beschreibung der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .<sup>[118]</sup>

### 5.2.2 Präparation

Gelb-transparente, moderat luftempfindliche Einkristalle von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  konnten erstmals in einem Reaktionsansatz zur Darstellung von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ , siehe Kapitel 5.1, isoliert und röntgenographisch analysiert werden.

Mit Hilfe der *Azid-Route*<sup>[6-9]</sup> kann  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  durch stöchiometrische Einwaage von Cäsiumazid  $\text{CsN}_3$ , elementarem Indium und Schwefel im molaren Verhältnis  $\text{Cs} : \text{In} : \text{S} = 4 : 2 : 5$  als mikrokristallines Pulver, siehe Abbildung 5.9, und in Form von Einkristallen synthetisiert werden.

Bevor  $\text{CsN}_3$  in Gegenwart von Indium und Schwefel schrittweise zu *in situ* elementarem Cäsium und Stickstoff zersetzt wurde, wurde es bei einer Temperatur von 723 K zu einem homogenen farblos-transparenten Schmelzregulus aufgeschmolzen. Im dynamischen Vakuum folgte dann die kontrollierte thermische Zersetzung bei 543 K bis 573 K. Um eine vollständige Umsetzung des Cäsiumazids zu gewährleisten, wurde der Reaktionsansatz anschließend bis auf 723 K erhitzt. Das orange-gelbliche Rohprodukt wurde abschließend in einer trockenen, evakuierten Quarzampulle für vier bis zehn Tage im Röhrenofen in einem Temperaturbereich von 773 K bis 823 K getempert. Um die Homogenität einzelner Proben zu verbessern, wurde das Rohprodukt nach dem ersten Tempervorgang unter Argonatmosphäre mit einem Achatmörser homogenisiert und anschließend abermals für vier Tage bzw. zwei Wochen bei 773 K getempert.

Im heißen Bereich der Quarzampulle konnte stets ein hellgelber Schmelzregulus von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  isoliert werden. In vereinzelten Reaktionsansätzen wurden innerhalb des hellgelben Regulus gelb-transparente Einkristalle von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  gefunden, siehe Abbildung 5.10.



**Abb. 5.9.** Homogenisiertes mikrokristallines Pulver von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .





**Abb. 5.10.** Hellgelber Regulus mit gelb-transparenten Einkristallen von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  am heißen Ende der Quarzampulle.

### 5.2.3 Charakterisierung

#### 5.2.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden die Einkristalle von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  vorsichtig unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Lichtmikroskops von Pulverrückständen befreit. Anschließend wurden sie in inertes Mineralöl überführt und auf einem *CryoLoop* für das Röntgenbeugungsexperiment präpariert, siehe Abbildung 5.11.



**Abb. 5.11.** Hellgelber, transparenter Einkristall von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ . Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse auf einem *CryoLoop* präpariert.

Der in Abbildung 5.11 gezeigte Einkristall wurde an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Supernova*) der Firma Agilent Technologies bei 123(1) K und  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung vermessen.

Die Analyse der gesamten Messdaten erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 171.36.24).<sup>[49]</sup> Die Elementarzelle wurde anhand von 4244 unabhängigen Reflexen bestimmt (*UNITCELL FINDING*). Der ausgewählte Einkristall zeigte keine Kristallanomalien.

Im triklinen Kristallsystem wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P\bar{1}$  festgelegt. Unter Verwendung von direkten Methoden war eine Strukturlösung mittels *SHELXS-97*<sup>[54,56]</sup> möglich.

Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Tabelle 5.10 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 5.9.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .

| Atom | Wyck. | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Cs1  | 2i    | 0.50542(3) | 0.28707(2) | 0.41166(2) | 0.01289(6)      |
| Cs2  | 2i    | 0.53985(3) | 0.68532(2) | 0.04717(2) | 0.01353(6)      |
| Cs3  | 2i    | 0.12725(3) | 0.67664(2) | 0.40455(2) | 0.01576(6)      |
| Cs4  | 2i    | 0.76690(4) | 0.97303(2) | 0.15942(2) | 0.02428(7)      |
| In1  | 2i    | 0.11925(4) | 0.08940(2) | 0.33288(2) | 0.00903(6)      |
| In2  | 2i    | 0.96721(3) | 0.49539(2) | 0.15878(2) | 0.00875(6)      |
| S1   | 2i    | 0.7952(1)  | 0.01138(9) | 0.45880(9) | 0.0124(1)       |
| S2   | 2i    | 0.1807(1)  | 0.35458(9) | 0.27056(8) | 0.0115(1)       |
| S3   | 2i    | 0.8363(1)  | 0.34920(9) | 0.06005(8) | 0.0121(1)       |
| S4   | 2i    | 0.7443(1)  | 0.60532(9) | 0.31377(9) | 0.0131(1)       |
| S5   | 2i    | 0.2764(1)  | 0.98323(9) | 0.15642(9) | 0.0156(2)       |

**Tabelle 5.10.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$    | $U_{13}$    | $U_{12}$    |
|------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Cs1  | 0.0101(1) | 0.0128(1) | 0.0162(1) | -0.00432(9) | -0.00464(9) | 0.00005(8)  |
| Cs2  | 0.0134(1) | 0.0141(1) | 0.0130(1) | -0.00379(9) | -0.00424(9) | 0.00020(8)  |
| Cs3  | 0.0205(1) | 0.0118(1) | 0.0131(1) | -0.00272(9) | -0.00280(9) | -0.00361(9) |
| Cs4  | 0.0440(1) | 0.0132(1) | 0.0212(1) | -0.0008(1)  | -0.0193(1)  | -0.0057 (1) |
| In1  | 0.0095(1) | 0.0084(1) | 0.0088(1) | -0.00237(9) | -0.00242(9) | -0.00015(9) |
| In2  | 0.0090(1) | 0.0090(1) | 0.0085(1) | -0.00233(9) | -0.00319(9) | -0.00023(9) |
| S1   | 0.0092(5) | 0.0145(4) | 0.0129(4) | -0.0002(3)  | -0.0054(3)  | -0.0017(3)  |
| S2   | 0.0134(5) | 0.0096(4) | 0.0127(4) | -0.0025(3)  | -0.0062(4)  | 0.0001(3)   |
| S3   | 0.0139(5) | 0.0115(4) | 0.0113(4) | -0.0013(3)  | -0.0046(4)  | -0.0050(3)  |
| S4   | 0.0137(5) | 0.0120(4) | 0.0130(4) | -0.0056(3)  | -0.0021(4)  | 0.0006(3)   |
| S5   | 0.0206(6) | 0.0113(4) | 0.0111(4) | -0.0043(3)  | 0.0002(4)   | 0.0004(4)   |

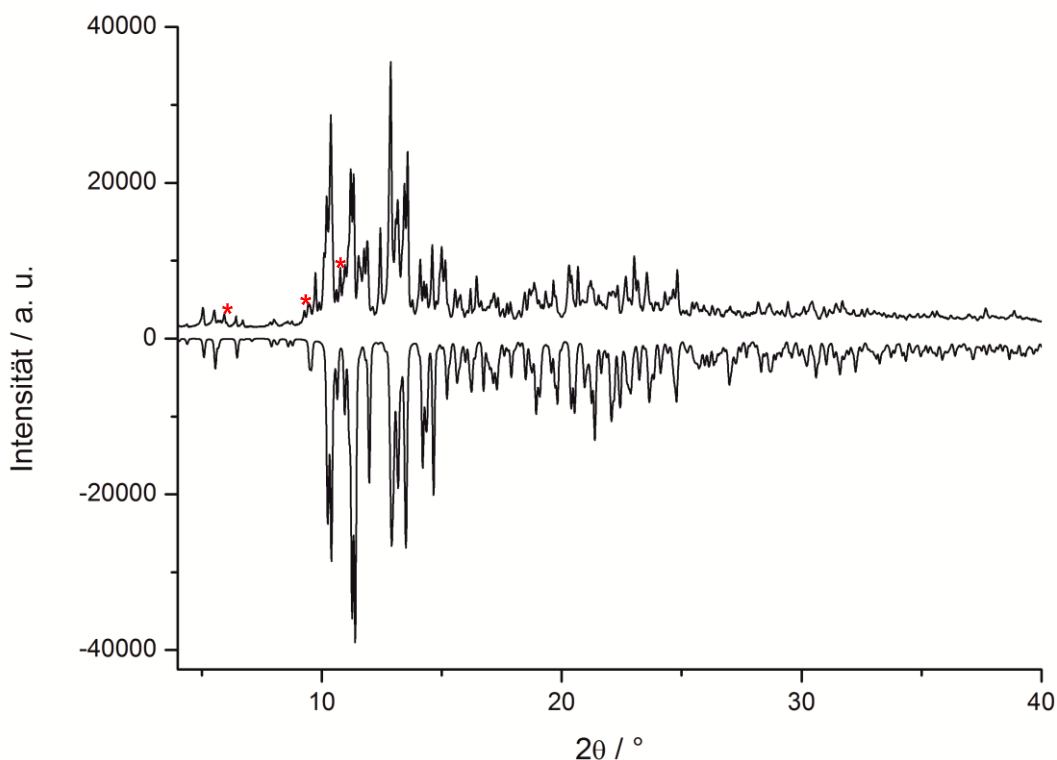
**Tabelle 5.11.** Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .

| <b><math>\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5</math></b> |   |
|--|---|
| Molare Masse   | $M = 921.58 \text{ g/mol}$  |
| Farbe  | gelb-transparent  |
| Pearson Symbol                                       | $aP22$  |
| Kristallsystem, Raumgruppe                           | triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)   |
| Gitterkonstanten                                     | $a = 7.7873(3) \text{ \AA}$<br>$b = 9.6862(3) \text{ \AA}$<br>$c = 11.1147(4) \text{ \AA}$<br>$\alpha = 73.029(3)^\circ$<br>$\beta = 69.798(4)^\circ$<br>$\gamma = 84.243(3)^\circ$ |
| Zellvolumen  | $V = 752.54(5) \text{ \AA}^3$   |
| Formeleinheiten/Elementarzelle                       | $Z = 2$   |
| Berechnete Dichte                                    | $\rho = 4.067 \text{ g/cm}^3$   |
| Diffraktometer                                       | Supernova   |
| Wellenlänge  | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha\text{)}$   |
| Monochromator  | Graphit   |
| Messtemperatur                                       | $T = 123(1) \text{ K}$  |
| Messmodus  | $\omega$ – Scan   |
| Messbereich  | $\theta_{\min} = 3.24^\circ$ bis $\theta_{\max} = 30.57^\circ$  |
| Indexbereich   | $-10 \leq h \leq 10$<br>$-13 \leq k \leq 13$<br>$-15 \leq l \leq 15$  |
| Gemessene Reflexe                                    | 15860   |
| Unabhängige Reflexe                                  | 4244  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                         | 3851  |
| $R_{\text{int}}$                                     | $R_{\text{int}} = 0.0340$   |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$                  | 92.2 %  |
| Absorptionskoeffizient                               | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha\text{)} = 13.246 \text{ mm}^{-1}$  |
| Absorptionskorrektur                                 | analytisch  |
| Transmission   | $T_{\min} = 0.48766$ ; $T_{\max} = 1.0$   |
| Strukturlösung                                       | direkte Methoden, SHELXS-97 <sup>[54,56]</sup>  |
| Strukturverfeinerung                                 | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$<br>SHELXL-97 <sup>[54,56]</sup>   |
| Daten/Parameter                                      | 4244 / 101  |
| GooF an $F^2$  | 1.020   |
| $F(000)$   | 796   |
| Extinktionskoeffizient                               | 0.00053(7)  |
| Wichtungsschema                                      | $a = 0.0161$  |
| Gütefaktoren   |   |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$                   | $R_1 = 0.0217$ ; $wR_2 = 0.0431$  |
| für alle Reflexe                                     | $R_1 = 0.0254$ ; $wR_2 = 0.0446$  |
| Restelektronendichte                                 | $-1.197 \leq \rho \leq 0.905$   |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

### 5.2.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Als qualitativer Nachweis von triklinem  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> wurden Röntgenpulverdiffraktogramme (XPD) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$  ( $\text{MoK}_{\alpha 1}$ ) experimentell bestimmt, siehe Abbildung 5.12. Unter Argonatmosphäre wurde das mikrokristalline Pulver zunächst homogenisiert und anschließend in ein Markröhrchen (Durchmesser 0.5 mm) eingeschmolzen. Die Messung wurde mit Hilfe eines STADI P Pulverdiffraktometers der Firma STOE & Cie durchgeführt.



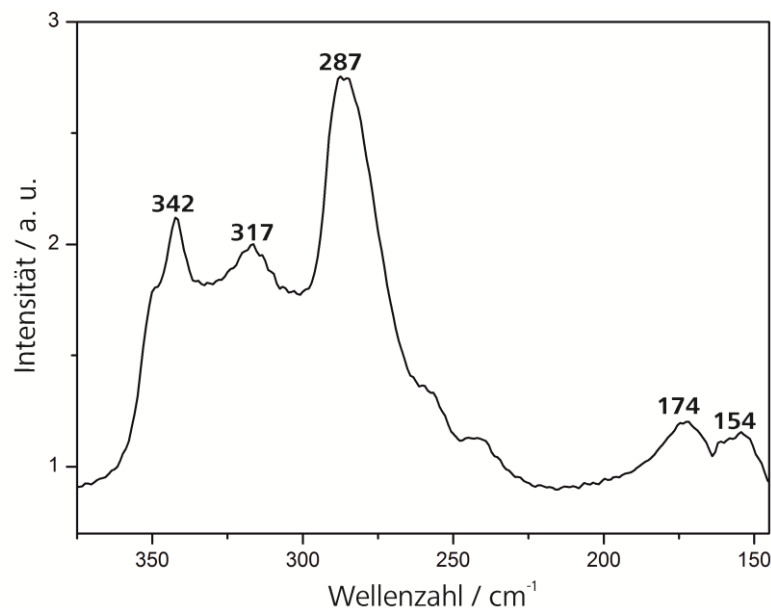
**Abb. 5.12.** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  (mit positiver Reflexintensität). In der Abbildung mit negativer Reflexintensität dargestellt: Das auf Basis von Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .

Die Reflexlagen und Positionen im gemessenen Pulverdiffraktogramm von triklinem  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  stimmen mit dem auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten XPD überein.

Die mit Stern („\*“) gekennzeichneten Beugungsreflexe deuten auf Spuren von Verunreinigungen hin, die bisher keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnte.

### 5.2.3.3 Ramanspektroskopie

Zur genaueren Untersuchung der Bindungsverhältnisse wurden ausgewählte Kristalle von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  in inertem Mineralöl schwingungsspektroskopisch untersucht. Das experimentell bestimmte Ramanspektrum von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  weist Schwingungsmoden bei 342, 317, 287, 174 und 154  $\text{cm}^{-1}$  auf, siehe Abbildung 5.13.



**Abb. 5.13.** Ramanspektrum von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  mit Schwingungsmoden bei 342, 317, 287, 174 und 154  $\text{cm}^{-1}$ .

Die detektierten Ramanbanden zeigen gute Übereinstimmung mit den beobachteten Schwingungsfrequenzen von monoklinem  $\text{CsInS}_2$ .<sup>[108]</sup> Sowohl in  $\text{CsInS}_2$ , als auch in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  wird  $\text{In}^{3+}$  tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Während in  $\text{CsInS}_2$  die Tetraeder zu zweidimensionalen Schichten verknüpft sind, weist  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  eindimensionale Ketten  $[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$  auf.

Im Ramanspektrum von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  können die Indium-Schwefelstreckschwingungen dem Bereich von 342  $\text{cm}^{-1}$  bis 292  $\text{cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Gemäß  $\text{CsInS}_2$ <sup>[108]</sup> befinden sich die entsprechenden Cäsium-Schwefelstreckschwingungen zwischen 306 und 277  $\text{cm}^{-1}$ . Tendenziell resultieren die Schwingungsfrequenzen bei 154  $\text{cm}^{-1}$  und 174  $\text{cm}^{-1}$  von Cäsium-Schwefel- bzw. Indium-Schwefel deformationsschwingungen oder rühren von Gitterschwingungen her.<sup>[108]</sup>

### 5.2.4. Strukturbeschreibung

$\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> kristallisiert isotyp zu dem bereits bekannten ternären Rubidium Thioindat  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[41]</sup> in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Gitterkonstanten betragen  $a = 7.7873(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.6862(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.1147(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.029(3)^\circ$ ,  $\beta = 69.798(4)^\circ$ ,  $\gamma = 84.243(3)^\circ$  und dem Zellvolumen  $V = 752.54(5) \text{ \AA}^3$ , mit  $Z = 2$ .

Strukturchemisch ist triklines  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  eng mit dem in Kapitel 4.5 diskutierten Thioaluminat  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> verwandt. Beide Festkörper weisen als charakteristisches Strukturelement eindimensionale Ketten  $[\text{T}_2\text{S}_5]^{4-}$  auf, welche durch alternierende Doppeltetraeder  $[\text{T}_2\text{S}_6]^{6-}$  gebildet werden.

Während das zentrale Strukturmotiv der bandähnlichen  $[\text{Ga}_2\text{S}_5]^{4-}$  Doppelstränge in  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ <sup>[129]</sup> strukturell ebenfalls in Beziehung mit  $M_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  gesetzt werden kann, weist  $\text{Cs}_8\text{Ga}_4\text{Se}_{10}$ <sup>[25]</sup> Oligoanionen  $[\text{Ga}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$  auf; aufgebaut aus vier kantenverknüpften Tetraedern.

In den beiden folgenden Kapiteln wird die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  detailliert beschrieben. Die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Kristallstrukturen von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  werden herausgearbeitet.

#### 5.2.4.1 Indiumkoordination

Das zentrale Strukturmotiv in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  sind eindimensionale Polyanionen  $[\text{In}_2\text{S}_5]^{4-}$ , siehe Abbildung 5.14.  $\text{In}^{3+}$  wird tetraedrisch von Schwefel koordiniert und zeichnet sich durch zwei kristallographisch unabhängige Punktlagen In1 und In2 aus.

Je zwei  $[\text{InS}_4]^{5-}$ - bzw.  $[\text{In}_2\text{S}_4]^{5-}$ -Tetraeder bilden durch Kantenverknüpfung einen Doppeltetraeder, welcher durch je zwei inversionssymmetrisch liegende  $\mu\text{-S}_2$  die kettenförmigen Anionen aufbaut, siehe Abbildung 5.14.

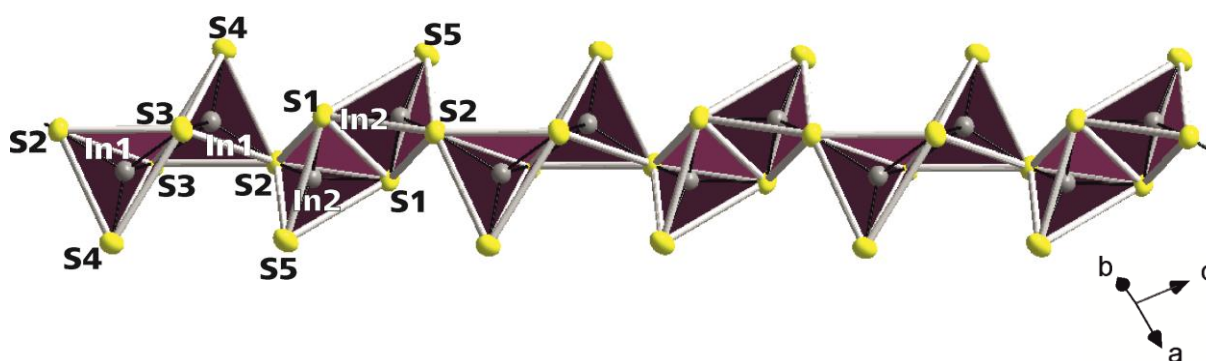
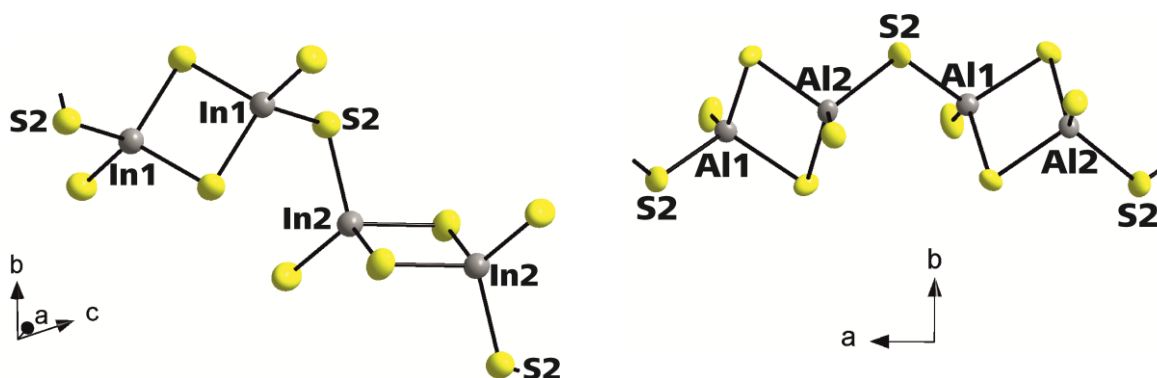


Abb. 5.14. Eindimensionales Polyanion in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .

Die repetierende Einheit in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  wird durch Eckenverknüpfung zweier kristallographisch unterschiedlicher Doppeltetraeder  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  erzeugt, siehe Abbildung 5.14. In  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  sind alle Doppeltetraeder geometrisch identisch und können folgendermaßen  $(\text{AlS}_{1/2}\text{S}_{1/1}\text{S}_{2/2})_{2n}$  beschrieben werden, siehe Abbildung 5.15.



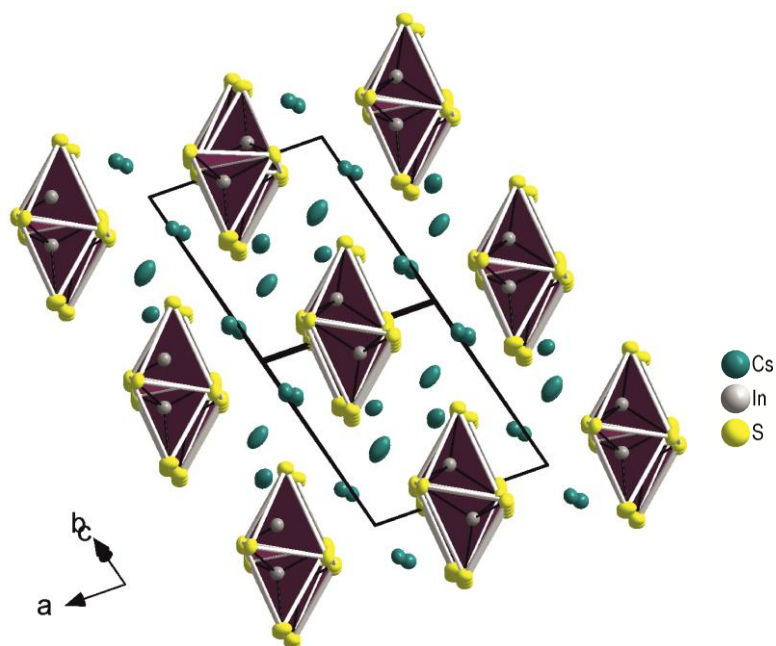
**Abb. 5.15.** Links: Ausschnitt der Polyanionen in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  mit alternierender Abfolge zweier unterschiedlicher Doppeltetraeder. Rechts zum Vergleich: Ausschnitt der Polyanionen in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  mit identischer Abfolge der Tetraedereinheiten.

Die „Stellschrauben“ zur Ausbildung des jeweiligen zentralen Strukturmotivs in ternären Alkalimetall Chalkgenometallaten sind zum einen der Ionenradius der beteiligten Kationen und zu anderen das Verhältnis *Triel* : *Chalkogen*.

Im konkreten Fall von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  und  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  resultiert aus dem  $T : Q \text{ Verhältnis} = 2 : 5$  die Ausbildung von Doppeltetraedern, welche infinite Polyanionen via Eckenverknüpfung bilden. Im Falle von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  strebt das größere  $\text{Cs}^+$  nach einer höheren Ladungskompensation in Folge des größeren Ionenradius im Unterschied zum kleineren  $\text{Rb}^+$  in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ . Deshalb werden in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  die Koordinationszahlen sechs und sieben realisiert, während in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  alle Rubidiumionen oktaedrisch koordiniert sind. Die unterschiedlich beteiligten Alkalimetallkationen rufen also Unterschiede im Verknüpfungsbereich beim Aufbau der dreidimensionalen Struktur hervor, welche die verschiedenen Symmetrien beider Verbindungen begünstigen.

Die Polyanionen in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  sind in einer tetragonalen Stapelpackung angeordnet, siehe Abbildung 5.16. Dies ist konträr zur hexagonalen Anordnung der Polyanionen in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

In  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  können die Polyanionen, analog der anionischen Stränge in  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ , als Zweier-Einfachketten aufgefasst werden. Sofern die Doppeltetraeder als repetierende Einheit angesehen werden, siehe Abbildung 5.14.



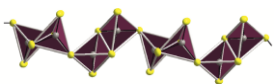
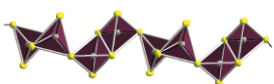
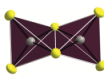
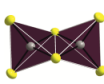
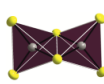


**Abb. 5.16.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  zur Verdeutlichung der tetragonalen Packung der Polyanionen.

Die Indiumabstände in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  sind  $d(\text{In1-In1}) = 3.3615(4) \text{ \AA}$  bzw.  $d(\text{In2-In2}) = 3.5158(3) \text{ \AA}$ . Die Indium-Schwefelbindungslänge für In1 ist im Bereich von  $2.3810(9) \text{ \AA}$  bis  $2.5243(9) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{In1-S}) = 2.481 \text{ \AA}$ ). Für In2 ist der Abstand von  $2.3976(9) \text{ \AA}$  bis  $2.5055(9) \text{ \AA}$  ( $\bar{d}(\text{In2-S}) = 2.469 \text{ \AA}$ ).

Tabelle 5.12 stellt die Bindungslängen ausgewählten Beispiolverbindungen gegenüber.



**Tabelle 5.12.** Gegenüberstellung der interatomarer Abstände.

| Verbindung  | Gemittelte In-S Abstände in Å | Interatomare Indiumabstände $d(\text{In-In})$ in Å |
|---|-------------------------------|--|
| $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$<br>   | 2.469 bzw. 2.481              | 3.3615(4) bzw. 3.5158(3)                           |
| $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5^*$<br> | 2.463 bzw. 2.476              | 3.337(2) bzw. 3.493(2)                             |
| $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$<br>   | 2.467                         | 3.453(1)   |
| $\text{Rb}_6\text{In}_2\text{S}_6^*$<br> | 2.412(9) bzw. 2.533(9)        | 3.515(4)   |
| $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6^*$<br> | 2.423 bzw. 2.511              | 3.370(1)   |
| $\text{Na}_5\text{InS}_4^*$<br>          | 2.481                         | —  |
| $\text{CsInS}_2^{[a]}$<br>             | 2.433 bzw. 2.482              | 3.895(1) bzw. 3.897(1)                             |

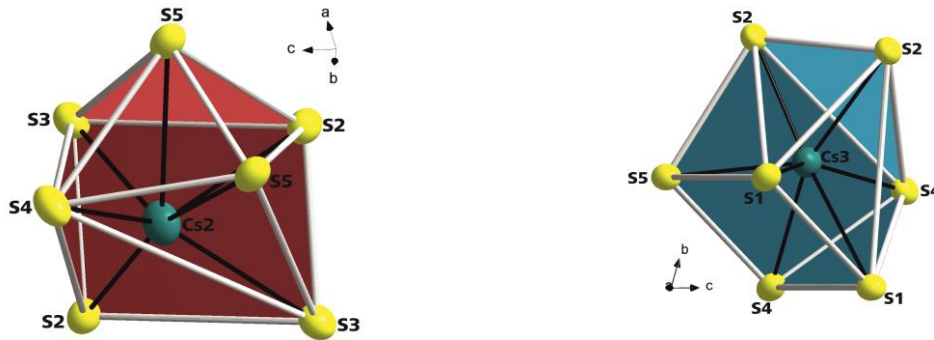
Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

[a] keine Angabe zur Messtemperatur

#### 5.2.4.2 Cäsiumkoordination

In  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  existieren vier kristallographisch unabhängige Cäsiumlagen Cs1, Cs2, Cs3 und Cs4. Bis zu einer maximalen Cäsium-Schwefelbindungslänge von 4.0753(9) Å befinden sich Cs1 und Cs4 im Zentrum stark verzerrter Oktaeder, siehe Abbildung 5.17. Die Cs2- und Cs3-Ionen bilden gemeinsam mit je sieben Schwefelionen irreguläre  $[\text{CsS}_7]$ -Polyeder, siehe Abbildung 5.18.

**Abb. 5.17.** Oktaedrische Koordination der Cs1- und Cs4-Ionen in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .



**Abb. 5.18.** Irreguläre  $[\text{Cs}_7]$  Polyeder der  $\text{Cs}_2$ - und  $\text{Cs}_3$ -Ionen in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .

Die Koordination der vier unabhängigen Cäsiumlagen in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> ist mit der von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  vergleichbar. Während im höhersymmetrischen  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> alle vier unabhängigen  $\text{Rb}^+$ -Ionen ausnahmslos sechsfach von Schwefel umgeben sind, ergeben sich in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  die Koordinationszahlen sechs und sieben.

*Deiseroth*<sup>[41]</sup> gruppierte in der isotypen Kristallstruktur  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$  die Rubidiumatome in ein topologisches Modell ein. Ausgehend von den Schichten aus infiniten Polyanionen  $[\text{In}_2\text{S}_5^{4-}]$ , welche parallel zu  $[011]$  verlaufen, finden sich in der Kristallstruktur sowohl von  $\text{Rb}_4\text{In}_2\text{S}_5$ , als auch von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  zwei unterschiedliche Gruppe von Alkalimetallkationen. Die Punktlagen  $M1$  und  $M3$  nehmen Positionen zwischen den Schichten der kovalenten Anionenteilstruktur ein,  $M2$  und  $M4$  besetzten Lagen innerhalb der Schichtebenen.

Die Cäsium-Schwefelbindungslänge in  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  für die beiden stark verzerrten Oktaeder  $[\text{Cs}_1\text{S}_6]$  bzw.  $[\text{Cs}_4\text{S}_6]$  ist einem Bereich von 3.330(1) Å bis 3.7759(9) Å ( $\bar{d}(\text{Cs}_1\text{-S}) = 3.476$  Å) bzw. von 3.4655(9) Å bis 3.967(1) Å ( $\bar{d}(\text{Cs}_4\text{-S}) = 3.642$  Å). Für  $\text{Cs}_2$  ist der interatomare Abstand von 3.5604(9) Å bis 4.0753(9) Å ( $\bar{d}(\text{Cs}_2\text{-S}) = 3.685$  Å) und für  $\text{Cs}_3$  ist Bindungslänge im Bereich von 3.3871(9) Å bis 3.9928(9) Å ( $\bar{d}(\text{Cs}_3\text{-S}) = 3.729$  Å).

Tabelle 5.13 stellt die Cäsium-Schwefelbindungsängen Literaturverbindungen gegenüber.

**Tabelle 5.13.** Gegenüberstellung der Bindungslängen von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  mit ternären Cäsium Thiometallaten der Literatur.

| Verbindung mit<br>Koordinationszahlen (CN) am $\text{Cs}^+$  | Gemittelter, interatomarer Cs-S-Abstand in Å   |
|--|--|
| <b><math>\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 7$<br>$\text{CN}(\text{Cs}3) = 7$<br>$\text{CN}(\text{Cs}4) = 6$       | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.476$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.685$<br>$\bar{d}(\text{Cs}3\text{-S}) = 3.729$<br>$\bar{d}(\text{Cs}4\text{-S}) = 3.642$ |
| <b><math>\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 7$<br>$\text{CN}(\text{Cs}3) = 6$                                      | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.519$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.709$<br>$\bar{d}(\text{Cs}3\text{-S}) = 3.643$   |
| <b><math>\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 5$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 6$   | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.485$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.655$   |
| <b><math>\text{CsInS}_2^{[a]}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 8$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 8$   | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.655$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.689$   |
| <b><math>\text{CsIn}_3\text{S}_5^{[b]}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 10$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 9$   | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.701$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.647$   |
| <b><math>\text{CsAl}_3\text{S}_5</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 10$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.707$   |
| <b><math>\text{CsAlS}_2</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 8$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.668$   |
| <b><math>\text{Cs}_{10}\text{Al}_6\text{S}_{14}</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}1) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs}2) = 8$<br>$\text{CN}(\text{Cs}3) = 6$<br>$\text{CN}(\text{Cs}4) = 5$ | $\bar{d}(\text{Cs}1\text{-S}) = 3.583$<br>$\bar{d}(\text{Cs}2\text{-S}) = 3.700$<br>$\bar{d}(\text{Cs}3\text{-S}) = 3.609$<br>$\bar{d}(\text{Cs}4\text{-S}) = 3.430$ |
| <b><math>\text{CsGa}_3\text{S}_5^*</math></b><br>$\text{CN}(\text{Cs}) = 10$   | $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.703$   |

Einkristallstrukturbestimmungen bei Raumtemperatur sind mit (\*) gekennzeichnet.

[a] keine Angabe zur Messtemperatur

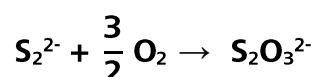
[b] In der Kristallstruktur ist Indium oktaedrisch und tetraedrisch koordiniert.

## 6. Cäsium-Thiosulfatmonohydrat $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Das ternäre Cäsium Thioindat  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> wurde an einem heißen Sommertag bei Temperaturen über 310 K und extremer Luftfeuchtigkeit über Nacht an Luft stengelassen. Am nächsten Morgen konnten neben den bereits vorhandenen gelb-transparenten Einkristallen von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ , farblos-transparente Einkristallnadeln von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Reaktionsansatz isoliert werden.

Die Kristallzucht von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  fand in einer Cäsiumpolysulfidschmelze von  $\text{Cs}_2\text{S}_5$  bzw.  $\text{Cs}_2\text{S}_6$  statt. Polysulfide  $\text{S}_n^{2-}$  sind in wässrigem Milieu Reduktionsmittel die in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittel selbst oxidiert werden können. Die Reduktionswirkung von Polysulfidionen ist dabei etwas kleiner als die des freien Sulfidions  $\text{S}^{2-}$  in Wasser ( $\epsilon_0(\text{S}^{2-}) = -0.48$ ;  $\epsilon_0(\text{S}_3^{2-}) = -0.39$  und  $\epsilon_0(\text{S}_5^{2-}) = -0.34$ ).<sup>[78]</sup>

Durch die Oxidation der Sulfide mit Luftsauerstoff im feuchten Milieu des Reaktionsansatzes wurde  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gebildet, siehe Reaktionsschema 6.1.



**Schema 6.1.** Oxidationsreaktion eines Disulfids zum Thiosulfat in Gegenwart von Luftsauerstoff.

### 6.1 Historischer Überblick

Bereits im Jahre 1907 berichteten *Meyer und Eggeling* in Ihrer Veröffentlichung „Zur Kenntnis der Thiosulfate“<sup>[133]</sup> über die Synthese von Cäsiumthiosulfat aus wässriger Lösung. Eine röntgenographische Charakterisierung des bisher unbekannten Festkörpers, beispielsweise anhand der Röntgeneinkristallstrukturanalyse, wurde jedoch nicht bewerkstelligt. In den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$ <sup>[134-138]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[134-138]</sup> schwingungsspektroskopisch von *Gabelica* untersucht, jedoch ebenfalls ohne Beschreibung struktureller Aspekte beider Festkörper.

Obwohl v. a. die Synthese, aber auch zahlreiche schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen diverser Thiosulfate der Alkali- und Erdalkalimetalle in der Vergangenheit durchgeführt und in der Literatur etabliert wurden, gibt es bisher keine Röntgeneinkristallstrukturanalyse von Cäsiumthiosulfat Monohydrat.

Thiosulfate der Alkali- und Erdalkalimetalle kristallisieren in unterschiedlichen Strukturtypen mit, oder ohne Kristallwasser. V. a. innerhalb der Gruppe der Erdalkalimetallthiosulfate sind bisher überwiegend Kristallstrukturen mit eingelagerten Kristallwassermolekülen bekannt.<sup>[139-146]</sup> Die Bestimmung der Wasserstofflagen innerhalb der entsprechenden Strukturen erwies sich jedoch oft

als äußerst schwierig, wodurch die Reihe der Erdalkalimetallthiosulfate erst 2004 mit den Strukturmodellen von  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[139]</sup> und  $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[139]</sup> vervollständigt werden konnte.

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{5}{4}\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sind Beispiele für Thiosulfate der Alkalimetalle. Neben der komplexen Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  und wasserfreiem  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , wurden bisher das kommerziell erhältliche  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und der temperaturabhängige Polymorphismus von wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch *Benda* untersucht.<sup>[147-156]</sup> 2013 konnte *Röhr* die Kristallstruktur von monoklinem  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufklären.<sup>[157]</sup> Sie postulierte ein ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen dem terminalen Schwefelatom der  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Tetraeder und den Wasserstoffatomen der Kristallwassermoleküle. Da die Daten der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eine Verfeinerung der Wasserstoffatome nicht zuließen, konnte *Röhr* das Wasserstoffbrückenbindungssystem nur vermuten. Allerdings wurden bereits zu einem früheren Zeitpunkt für die Gruppe der  $M'\text{S}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  Verbindungen ausgedehnte Wasserstoffbrückenbindungssysteme zwischen Schwefel und den Kristallwassermolekülen mittels Neutronenbeugung erforscht.<sup>[139-146]</sup> Auch die Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  weist ein Schwefel-Wasserstoffbrückenbindungssystem auf.

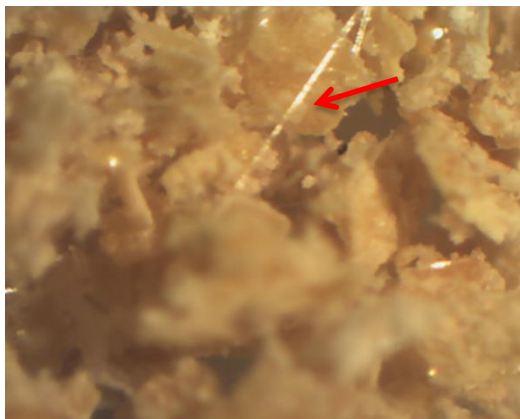
Durch die strukturelle Charakterisierung von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kann die Vermutung von *Röhr* bestätigt werden. Die Einkristalldaten des zu  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  isotypen Cäsiumanalogon ließen eine Verfeinerung der kristallographischen Wasserstofflagen zu und bestätigen auf diese Weise das ausgedehnte Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen dem terminalen Schwefelionen der  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Tetraeder und den Kristallwassermolekülen.

Die folgenden Kapitel erläutern die bisher unbekannte Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Außerdem wird, mit Bezug auf die isotype Rubidiumverbindung  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , die Existenz des umfangreichen Wasserstoffbrückenbindungssystems mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen aufgeklärt.

Zur vollständigen Charakterisierung von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden außerdem thermogravimetrische Bestimmungen und ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen. Kapitel 6.2 gibt einen detaillierten Überblick über die Darstellung von Cäsiumthiosulfat Monohydrat.

## 6.2 Präparation

Farblos-transparente Einkristallnadeln von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden zunächst als Nebenphase in einem Reaktionsansatz von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ <sup>[118]</sup> dargestellt, nachdem dieser 24 Stunden an Luft bei ca. 310 K und extremer Luftfeuchtigkeit stehengelassen wurde, siehe Abbildung 6.1 und 6.2.



**Abb. 6.1.** Farblos-transparente Einkristallnadeln von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in einem Reaktionsansatz von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .



**Abb. 6.2.** Im mikrokristallinen, hellgelben Regulus von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  konnten sowohl Einkristalle von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , als auch  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  isoliert werden.

Die weiteren Synthesen von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden nach der bereits bekannten Reaktionsvorschrift von *Meyer und Eggeling*<sup>[133]</sup> bewerkstelligt. Dazu wurde im ersten Schritt eine wässrige Cäsiumcarbonatlösung  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  mit einer, im Überschuss eingesetzten, wässrigen Bariumthiosulfatlösung  $\text{BaS}_2\text{O}_3$  vermischt. Nachdem die Reaktionslösung einen Tag bei 358 K bis 363 K gerührt wurde, wurde der weiße Bodensatz  $\text{BaCO}_3$  abfiltriert. Das durch die Fällungsreaktion gebildete Cäsiumthiosulfat lag aufgrund seines höheren Löslichkeitsprodukts in Lösung vor. Die verbleibende wässrige Cäsiumthiosulfatlösung wurde eingeeengt und im Exsikkator über wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach mehreren Tagen wurde stets weißes mikrokristallines moderat luftempfindliches  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhalten, siehe Abbildung 6.3.  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hydrolisiert nach mehreren Wochen an Luft.



**Abb. 6.3.** Mikrokristallines moderat luftempfindliches Pulver von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach der Synthesevorschrift von Meyer und Eggeling.

## 6.3 Charakterisierung

### 6.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Die im Reaktionsansatz von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  gewachsenen Einkristallnadeln von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , siehe Abbildung 6.1 und 6.2, wurden an Luft vorsichtig mittels Kristallkleber auf die Spitze eines Glasfadens präpariert und anschließend bei Raumtemperatur an einem IPDS I Flächendetektor-Einkreisdiffraktometer der Firma STOE & Cie ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung) röntgenographisch untersucht.

Die Datensammlung und –verarbeitung erfolgte mit dem Softwarepaket *STOE X-AREA*.<sup>[46]</sup> Die Analyse der Messdaten des reziproken Raums zeigte für sämtliche vermessenen Einkristalle keine Verwachsungen oder Verzwilligungen. Die numerische Absorptionskorrektur wurde mit Hilfe von *X-RED*<sup>[47]</sup> und *X-SHAPE*<sup>[48]</sup> durchgeführt. Für  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe  $C2/m$  festgelegt und unter Zuhilfenahme der Software *XPREP6*<sup>[51]</sup> verifiziert. Eine Strukturlösung unter Anwendung direkter Methoden mit Hilfe von *SHELXS-97*<sup>[54,56]</sup> war möglich. Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Tabelle 6.2 listet die anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf.

**Tabelle 6.1.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

| Atom | Wyck.      | <i>x</i>   | <i>y</i>  | <i>z</i>   | $U_{\text{eq}}$ |
|------|------------|------------|-----------|------------|-----------------|
| Cs1  | 4 <i>i</i> | 0.22990(3) | 0         | 0.34939(3) | 0.0342(1)       |
| Cs2  | 4 <i>i</i> | 0.84706(3) | 0         | 0.07426(3) | 0.0331(1)       |
| O1   | 4 <i>i</i> | 0.8972(5)  | 0         | 0.3779(6)  | 0.054(1)        |
| H    | 8 <i>j</i> | 0.933(7)   | 0.12(1)   | 0.369(8)   | 0.10(3)         |
| S1   | 4 <i>i</i> | 0.0479(1)  | 0.5       | 0.3699(1)  | 0.0316(3)       |
| S2   | 4 <i>i</i> | 0.0339(1)  | 0.5       | 0.1888(1)  | 0.0256(2)       |
| O2   | 8 <i>j</i> | 0.0925(2)  | 0.2927(6) | 0.1494(2)  | 0.0348(6)       |
| O3   | 4 <i>i</i> | 0.9056(3)  | 0.5       | 0.1465(3)  | 0.0335(9)       |

**Tabelle 6.2.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$  | $U_{13}$  | $U_{12}$ |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| Cs1  | 0.0285(1) | 0.0377(2) | 0.0361(1) | 0         | 0.0037(1) | 0        |
| Cs2  | 0.0323(1) | 0.0304(2) | 0.0370(1) | 0         | 0.0069(1) | 0        |
| O1   | 0.039(2)  | 0.052(4)  | 0.071(3)  | 0         | 0.005(2)  | 0        |
| S1   | 0.0331(6) | 0.0373(8) | 0.0249(5) | 0         | 0.0045(4) | 0        |
| S2   | 0.0259(5) | 0.0259(7) | 0.0254(5) | 0         | 0.0048(4) | 0        |
| O2   | 0.038(1)  | 0.034(1)  | 0.034(1)  | -0.005(1) | 0.008(1)  | 0.007(1) |
| O3   | 0.028(1)  | 0.038(3)  | 0.034(1)  | 0         | 0.001(1)  | 0        |



**Tabelle 6.3.** Kristallographische Daten von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

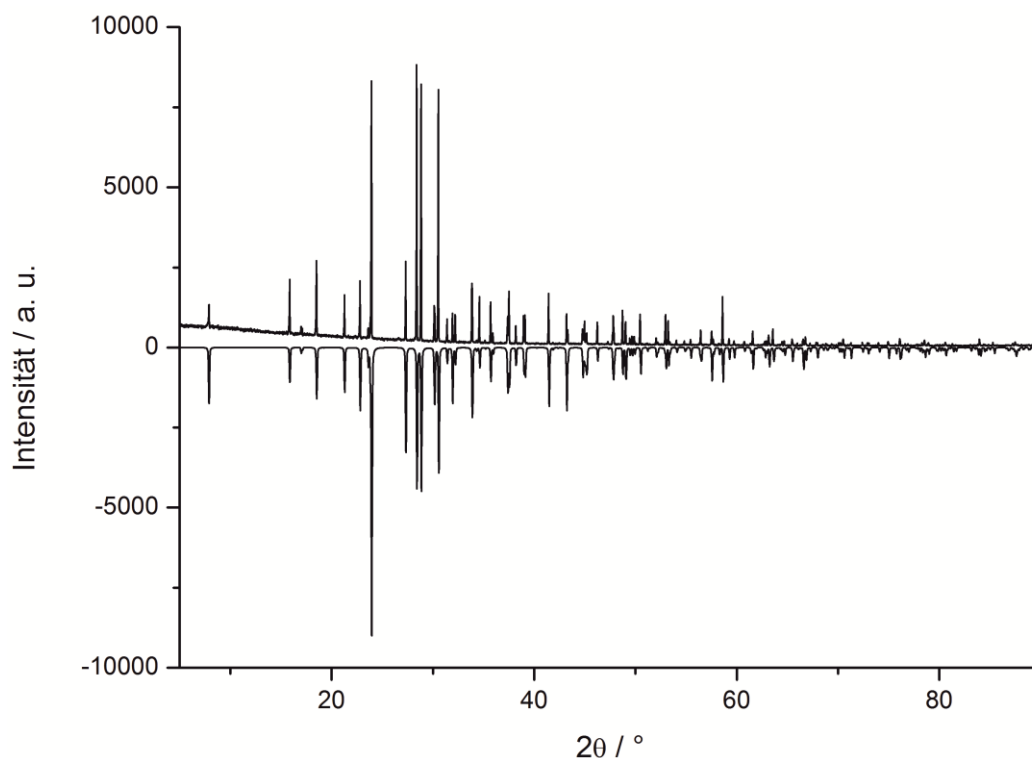
| <b><math>\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b> |  |
|--|--|
| Molare Masse   | $M = 395.96 \text{ g/mol}$   |
| Farbe  | farblos-transparent  |
| Habitus  | Nadeln   |
| Pearson Symbol   | $mC40$   |
| Kristallsystem, Raumgruppe   | monoklin, $C2/m$ (Nr. 12)  |
| Gitterkonstanten   | $a = 11.229(6) \text{ \AA}$<br>$b = 5.851(3) \text{ \AA}$<br>$c = 11.260(8) \text{ \AA}$<br>$\beta = 95.89(4)^\circ$ |
| Zellvolumen  | $V = 735.9(8) \text{ \AA}^3$   |
| Formeleinheiten/Elementarzelle   | $Z = 4$  |
| Berechnete Dichte  | $\rho = 3.574 \text{ g/cm}^3$  |
| Diffraktometer   | STOE IPDS I  |
| Wellenlänge  | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$   |
| Monochromator  | Graphit  |
| Messtemperatur   | $T = 293(2) \text{ K}$   |
| Messmodus  | $\omega$ – Scan  |
| Messbereich  | $\theta_{\min} = 3.64^\circ$ bis $\theta_{\max} = 31.66^\circ$   |
| Indexbereich   | $-16 \leq h \leq 16$<br>$-7 \leq k \leq 7$<br>$-16 \leq l \leq 16$   |
| Gemessene Reflexe  | 5341   |
| Unabhängige Reflexe  | 1265   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$   | 920  |
| $R_{\text{int}}$   | $R_{\text{int}} = 0.0435$  |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$  | 96.9 %   |
| Absorptionskoeffizient   | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 10.412 \text{ mm}^{-1}$  |
| Absorptionskorrektur   | numerisch  |
| Transmission   | $T_{\min} = 0.1026$ ; $T_{\max} = 0.6954$  |
| Strukturlösung   | direkte Methoden <sup>[54,56]</sup>  |
| Strukturverfeinerung   | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$<br>[54,56]   |
| Daten/Parameter  | 1265/50  |
| GooF an $F^2$  | 0.956  |
| $F(000)$   | 704  |
| Wichtungsschema  | $a = 0.0346$   |
| Gütefaktoren   |  |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$   | $R_1 = 0.0263$ ; $wR_2 = 0.0585$   |
| für alle Reflexe   | $R_1 = 0.0395$ ; $wR_2 = 0.0608$   |
| Restelektronendichte   | $-0.831 \leq \rho \leq 1.085$  |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

### 6.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Verifizierung des erhaltenen Strukturmodells von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm mit  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen, siehe Abbildung 6.4.

Feine farblos-transparente Einkristalnadeln von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden an Luft zunächst mit Hilfe eines Achatmörser fein verrieben und anschließend zwischen zwei Mylarfolien im Flachbettträger präpariert. Die Ermittlung der Beugungsreflexe erfolgte mit Hilfe eines STADI P Pulverdiffraktometers der Firma STOE & Cie an Luft.



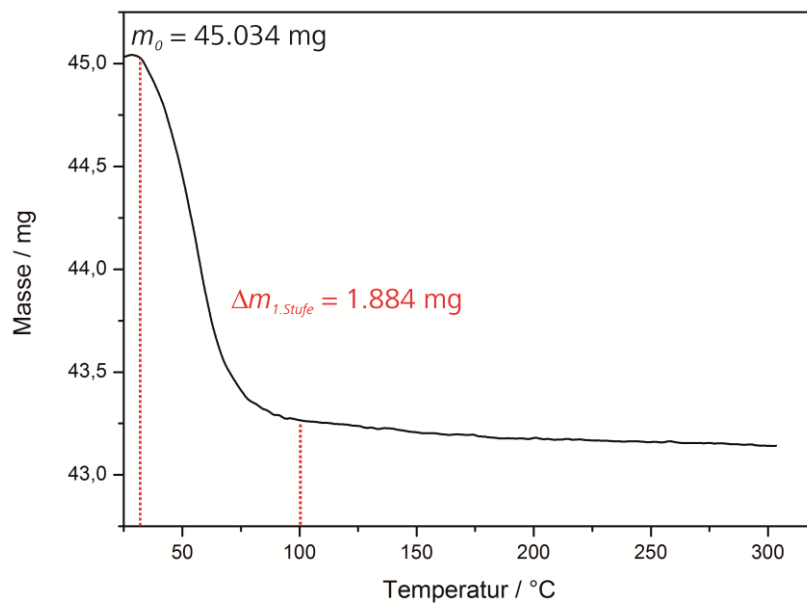
**Abb. 6.4.** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (oben), verglichen mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm (unten mit negativer Intensität).

Das in Abbildung 6.4 (oben) gezeigte, Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde mit Hilfe des Softwarepakets WinX<sup>POW</sup> [62] ausgewertet. Das Ergebnis des letzten Verfeinerungsschritts ist im Anhang aufgeführt, siehe Anhang A6.

Verglichen mit dem auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechneten Pulverdiffraktogramm lassen sich keine Fremdreflexe identifizieren.

### 6.3.3 Thermogravimetrie zur Quantifizierung des Kristallwassergehalts

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) wurde der Kristallwassergehalt in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bestimmt, siehe Abbildung 6.5 und Originaldiagramm TG596 im Anhang A6. Dazu wurden 45.034 mg der homogenisierten Probensubstanz in einen offenen Korundtiegel überführt und unter Schutzgas einer Wärmebehandlung von 298 K bis 623 K unterzogen. Ein Massenverlust von 1.884 mg zwischen 313 K und 373°C belegt die Existenz von einem Mol Kristallwasser pro Summenformel in Cäsiumthiosulfat Monohydrat.



**Abb. 6.5.** Thermogravimetrie von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 646 K.

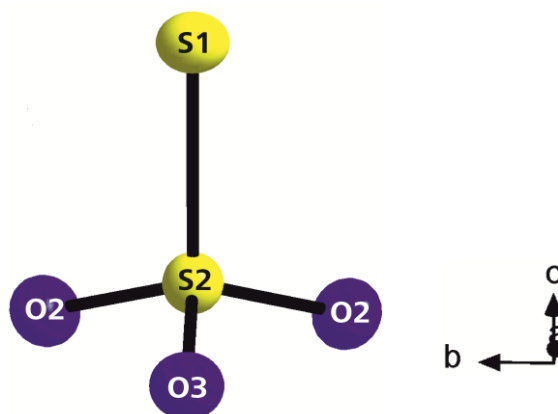
## 6.4 Strukturbeschreibung

$\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/m$  mit den Zellkonstanten  $a = 11.229(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.851(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.260(8) \text{ \AA}$ , einem monoklinen Winkel  $\beta = 95.89(4)^\circ$  und einem Zellvolumen  $V = 735.9(8) \text{ \AA}^3$ , mit  $Z = 4$ . Die Kristallstruktur von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist isotyp zu  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[157]</sup> Tabelle 6.4 stellt die beiden Verbindungen gegenüber.

**Tabelle 6.4.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps der Festkörper  $M_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

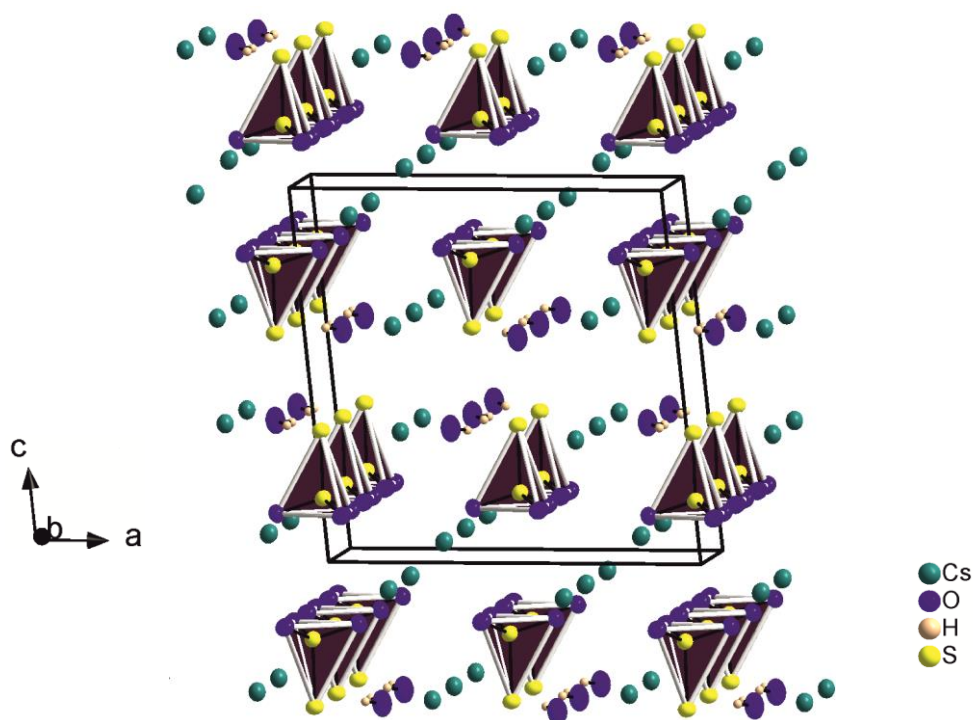
|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]  | Strukturtyp  | Literatur      |
|--|---|--|----------------|
| <b><math>\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b> | monoklin, $C2/m$<br>$a = 10.614(1)$ , $b = 5.6792(4)$ ,<br>$c = 10.964(1)$ , $\beta = 97.40(1)$<br>$V = 655.4(1) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$ | eigener Strukturtyp  | [157]          |
| <b><math>\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b> | monoklin, $C2/m$<br>$a = 11.229(6)$ , $b = 5.851(3)$ ,<br>$c = 11.260(8)$ , $\beta = 95.89(4)$<br>$V = 735.9(8) \text{ \AA}^3$ , $Z = 4$  | $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | -diese Arbeit- |

Beide Kristallstrukturen weisen als charakteristisches Strukturelement Tetraeder  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$  mit nahezu perfekter  $C_{3v}$  Symmetrie auf, siehe Abbildung 6.6. Das zentrale Strukturmotiv wird von je zwei kristallographisch unabhängigen Schwefel- S1 und S2 bzw. Sauerstofflagen O2 und O3 gebildet.



**Abb. 6.6.**  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Tetraeder in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zur Verdeutlichung der kristallographisch unabhängigen Lagen.

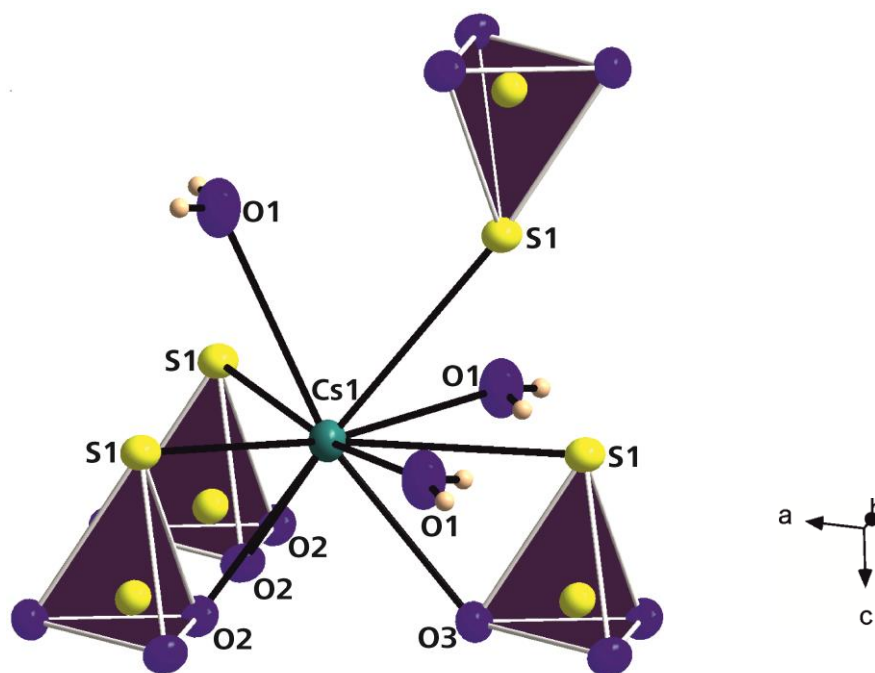
In der dreidimensionalen Kristallstruktur der Festkörper  $M_2S_2O_3 \cdot H_2O$  liegen die isolierten  $[S_2O_3]^{2-}$ -Tetraeder auf Spiegelebenen der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$ .<sup>[157]</sup> Sie werden durch eine Substruktur von Kristallwassermolekülen und Cäsiumionen voneinander separiert, siehe Abbildung 6.7. Jedes terminale S1-Ion der  $[S_2O_3]^{2-}$ -Einheiten bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten O1-Ionen der  $H_2O$ -Moleküle. Dabei sind die Dipole der  $[S_2O_3]^{2-}$  innerhalb der  $a$ - $c$ -Ebene stets antiparallel zueinander ausgerichtet und somit auch die gebildeten H-Brücken. Die Ausbildung der Wasserstoffbrücken in  $b$ -Richtung kann aufgrund der Ausdehnung des nadelförmigen Einkristalls in  $b$ -Richtung als „strukturdirigierendes Momentum“ aufgefasst werden.



**Abb. 6.7.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$ .

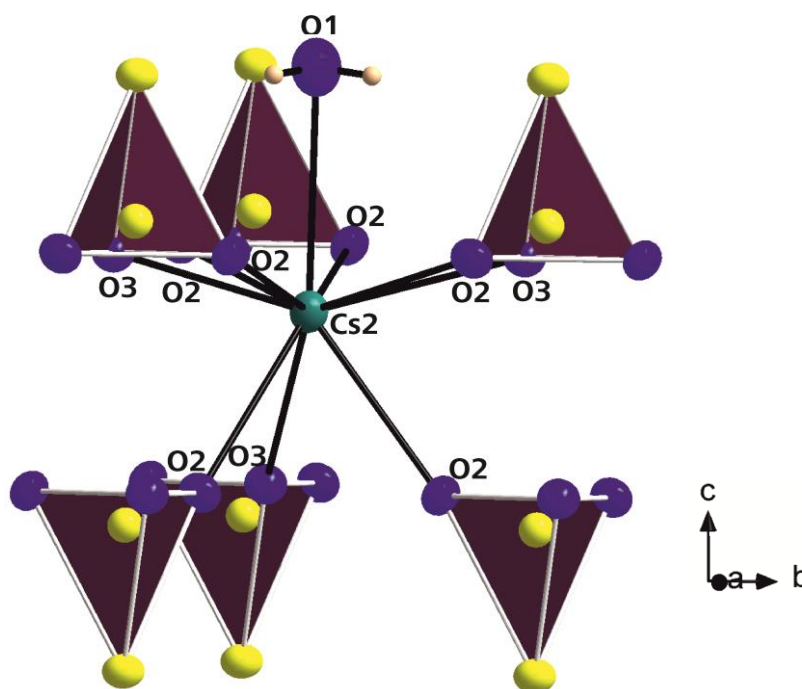
Der interatomare Schwefel-Schwefelabstand der Thiosulfationen in  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  beträgt  $d(S1-S2) = 2.027(2) \text{ \AA}$ . Er ist innerhalb der Standardabweichung identisch mit der korrespondierenden Bindungslänge in  $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$  ( $d(S1-S11) = 2.030(2) \text{ \AA}$ ). Der Schwefel-Sauerstoffabstand in  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  ist  $d(S2-O3) = 1.468(3) \text{ \AA}$  bzw.  $d(S2-O2) = 1.468(4) \text{ \AA}$  (2x). Die Bindungslängen im isotypen  $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$  betragen  $d(S1-O11) = 1.467(4) \text{ \AA}$  (2x) bzw.  $d(S1-O12) = 1.471(5) \text{ \AA}$ .

In der Kristallstruktur von  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  existieren zwei kristallographisch unterschiedliche  $Cs^+$ -Ionen Cs1 und Cs2. Die Cs1-Ionen werden von je vier Thiosulfattetraedern und zwei Wassermolekülen koordiniert. Dabei bilden sowohl Schwefel-, als auch Sauerstoffatome der  $[S_2O_3]^{2-}$ -Einheiten Bindungen zum Cs1 aus, siehe Abbildung 6.8. Am Cs1 wird, analog der Rb1-Ionen in  $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$  die Koordinationszahl elf (CN = 11) realisiert.



**Abb. 6.8.** Koordinationssphäre am Cs1 (CN = 11).

Die Koordinationssphäre am Cs2 wird durch vier Thiosulfattetraeder und einem Kristallwassermolekül gebildet. Cs2 bildet ausschließlich Bindungen zu Sauerstoffionen und weist analog zu  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  die Koordinationszahl zehn (CN = 10) auf, siehe Abbildung 6.9.



**Abb. 6.9.** Koordinationssphäre am Cs2 (CN = 10).

Die Bindungslängen am Cs1 und den Sauerstoffatomen O1 der Kristallwassermoleküle sind im Bereich von 3.469(3) Å bis 3.779(6) Å. Zwischen Cs1 und O2 bzw. O3 beträgt die Bindungslänge  $d(\text{Cs1-O2}) = 3.107(3)$  Å bzw.  $d(\text{Cs1-O3}) = 3.166(4)$  Å. Zusätzlich wird Cs1 von je drei exo-Schwefelionen der  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Einheiten koordiniert. Hier befinden sich die interatomaren Abstände in einem Bereich von 3.551(1) Å und 3.818(2) Å.

Die Bindungslänge zwischen Cs2 und dem einzigen Kristallwassermolekül beträgt 3.405(7) Å. Die interatomaren Abstände zwischen Cs2 und den beiden Sauerstoffionen O2 bzw. O3 der Thiosulfattetraeder sind im Bereich von 3.173(3) Å und 3.292(3) für O2, bzw. für O3 zwischen 3.084(1) Å und 3.573(4) Å.

In  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden identische Koordinationssphären am Alkalimetall durch Schwefel- und Sauerstoffionen gebildet. Die interatomaren Rubidium-Schwefelabstände am Rb1 sind im Bereich von 3.393(2) Å und 3.674(2) Å. Die Bindungslängen zwischen Rb1 und den Sauerstoffionen der Tetraedereinheiten sind für O11  $d(\text{Rb1-O11}) = 2.919(4)$  Å bzw. für O12  $d(\text{Rb1-O12}) = 2.982(5)$  Å. Die Bindungslängen für Rb1 und den  $\text{O}^w$ -Ionen der Kristallwassermoleküle betragen 3.580(1) Å bzw. 3.627(8) Å. Zwischen Rb2 und  $\text{O}^w$  wurde ein interatomarer Abstand  $d(\text{Rb2-O}^w) = 3.260(1)$  Å ermittelt. Die Bindungslängen für Rb2 und O11 sind im Bereich von 3.001(3) Å bis 3.136(4) Å bzw. für Rb2 und O12 ist der interatomare Abstand von 2.975(1) Å bis 3.232(5) Å.<sup>[157]</sup>

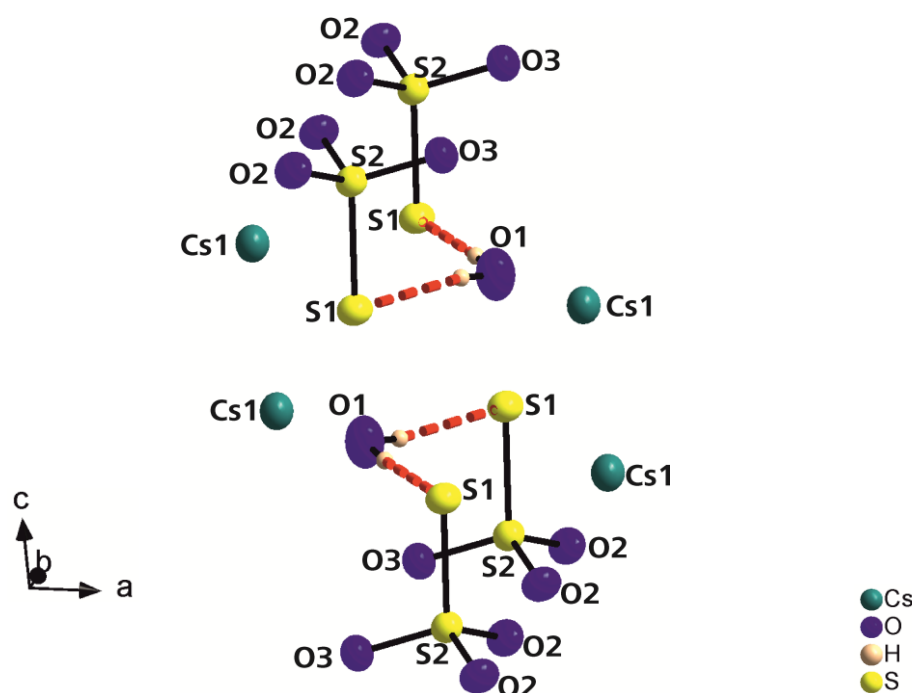
Erwartungsgemäß wird für die  $M^+$ -Ionen  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  in  $M_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aufgrund des größeren Ionenradius eine höhere Koordinationszahl am Alkalimetallkation realisiert, im Gegensatz zu den Thiosulfaten des Natriums und Kaliums.<sup>[157]</sup> Die  $\text{Na}^+$ -Ionen in wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zeigen eine [4+6] Koordination, bestehend aus vier Sauerstoff- und sechs Schwefelionen. In  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  wird dagegen eine oktaedrische Koordination der Natriumionen realisiert. Die mittlere Koordinationszahl der Alkalimetallkationen steigt von wasserfreiem  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $\text{CN}(\text{K}^+) = 7.75$ ) über  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CN}(\text{K}^+) = 8.5$ ) auf einen Maximalwert von 10.5 bei  $M_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M$ : Rb, Cs).<sup>[157]</sup>

## 6.5 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Wie in Kapitel 6.1 erläutert, postulierte *Röhr* bereits 2013 ein ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungssystem in  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[157]</sup> konnte dies jedoch aufgrund fehlender Wasserstofflagen in der verfeinerten Kristallstruktur und ausbleibender schwingungsspektroskopischer Untersuchungen an  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nicht belegen.

Der extrem kurze interatomare Abstand zwischen den terminalen Schwefelionen S1 der  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Einheiten und den Wasserstoffatomen der Kristallwassermoleküle deuten auf ein ausgedehntes Wasserstoffbrückenbindungssystem in  $M_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hin.<sup>[157]</sup>

Zur genaueren Untersuchung der Bindungsverhältnisse und v. a. zur Aufklärung der von *Röhr* postulierten Wasserstoffbrücken in  $M_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde das isotyp zu  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kristallisierende  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  schwingungsspektroskopisch untersucht. Die Existenz der Wasserstoffbrücken konnte anhand charakteristischer Verschiebungen der IR- und Ramanbanden in den entsprechenden Schwingungsspektren von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bestätigt werden. In Abbildung 6.10 sind exemplarisch die O-H $\cdots$ S Wasserstoffbrücken zwischen terminalen S1-Atomen der  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Tetraeder und den jeweiligen Kristallwassermolekülen in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dargestellt.



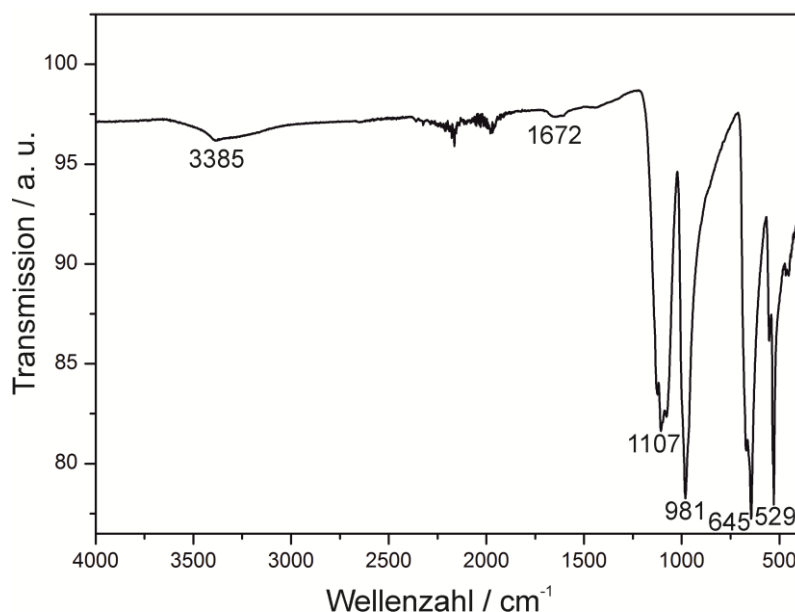
**Abb. 6.10.** O-H $\cdots$ S Wasserstoffbrücken zwischen den terminalen S1 der Thiosulfattetraeder und Kristallwassermolekülen in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



### 6.3.4 Infrarotspektroskopie

Geringe Mengen von mikrokristallinem  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden auf den Diamanteinkristall der ATR-Einheit des Varian FT-IR-670 Spektrometers aufgebracht und anschließend an Luft vermessen.

Das experimentelle MIR-Spektrum (MIR = Mittleres Infrarot) weist breite Banden bei  $3385\text{ cm}^{-1}$  und  $1672\text{ cm}^{-1}$  auf. Sehr scharfe IR-Banden finden sich im Bereich von  $1107\text{ cm}^{-1}$  bis  $529\text{ cm}^{-1}$ , siehe Abbildung 6.11.



**Abb. 6.11.** Experimentell-bestimmtes IR-Spektrum von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $450\text{ cm}^{-1}$ .

Die breiten Banden bei  $3385\text{ cm}^{-1}$  und  $1672\text{ cm}^{-1}$  können den Valenz- ( $3385\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. Deformationsschwingungen ( $1672\text{ cm}^{-1}$ ) der Kristallwassermoleküle in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugeordnet werden. Die Schwefel-Sauerstoffvalenz- und Deformationsschwingungen befinden sich im Bereich von  $1107\text{ cm}^{-1}$  bis  $529\text{ cm}^{-1}$ .

Die erhalten Schwingungsfrequenzen von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind kongruent zu den in den 1970er Jahren durch Gabelica<sup>[134-138]</sup> bestimmten IR-Banden von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tabelle 6.5 stellt die Schwingungsfrequenzen gegenüber.

**Tabelle 6.5.** Gegenüberstellung der MIR-Schwingungsfrequenzen von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

| Schwingungsart                   | $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
|----------------------------------|--|---|-----------------------------------|
|                                  | Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$                              |   |                                   |
| $\delta_{\text{as}}(\text{SO})$  | 529  | 527   | 530                               |
| $\delta_{\text{sym}}(\text{SO})$ | 645  | 660   | 658                               |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{SO})$    | 981  | 995   | 991                               |
| $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$     | 1107   | breites Kontinuum von<br>1120 bis 1160                      | 1110<br>1132<br>1146<br>1165      |
| $\nu(\text{OH})$                 | 3385   | nicht ermittelt   | -                                 |
| $\delta(\text{OH})$              | 1672   | nicht ermittelt   | -                                 |

Von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde außerdem ein FIR (FIR = Fernes Infrarot) Spektrum gemessen. Die erhaltenen Banden sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

**Tabelle 6.6.** FIR-Schwingungsfrequenzen von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

| Schwingungsart     | Wellenzahl der FIR-Schwingungsmode / $\text{cm}^{-1}$ |
|--------------------|---|
| Gerüstschwingungen | 50  |
|                    | 90  |
|                    | 107   |
|                    | 197   |

V. a. anhand der Infrarotspektroskopie können O-H...S Donor-Akzeptorwechselwirkungen anhand charakteristischer Verschiebungen der O-H Valenz- und Deformationsschwingungen identifiziert werden. Lutz<sup>[158]</sup> veröffentlichte zahlreiche Beispiele charakteristischer Verschiebungen von O-H-Banden diverser Festkörper mit ausgedehnten Wasserstoffbrückenbindungssystemen.

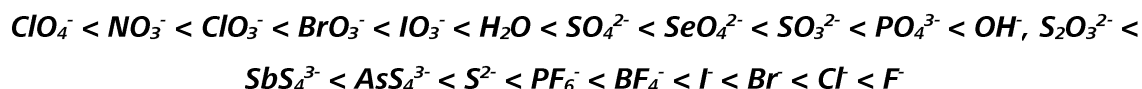
$\text{H}_2\text{O}$  Moleküle sind aufgrund der H-Atome und der freien Elektronenpaare am Sauerstoff sowohl gute Protonendonoren, als auch -akzeptoren. Aufgrund dessen sind Wasserstoffbrückenbindungen in allen Festkörpern mit Kristallwassermolekülen enthalten.

Im Infrarotspektrum kann die Existenz der Wasserstoffbrücken anhand der Verschiebung der O-H-Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahl ermittelt werden. Ein Grund für den beobachteten Shift ist die verstärkte Inharmonizität der auftretenden Schwingungen. Die Halbwertsbreiten der detektierten Banden vergrößern sich und auch die Intensitäten der Schwingungen nehmen zu. Dabei korreliert die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkungen der H-Brücken mit der Frequenz der O-H-Streckschwingungen der Wassermoleküle. Die stärksten Wasserstoffbrückenbindungen, unter Beteiligung von  $\text{H}_2\text{O}$ , existieren in Hydroxiden mit Kristallwasser, wegen der äußerst hohen Protonenakzeptorfähigkeit der  $\text{OH}^-$  Ionen. In diesen Systemen gehen die äußerst

starken Wasserstoffbrückenbindungen mit extrem kurzen O...O Abstände von 255 pm - 280 pm einher. Die O-H-Streckschwingung befindet sich dabei in einem Bereich von ca. 2800 cm<sup>-1</sup> bis 2150 cm<sup>-1</sup>.

Extrem schwache Wasserstoffbrückenbindungen, wie beispielsweise in NaClO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, weisen dagegen O-H-Valenzschwingungen bei ca. 3584 cm<sup>-1</sup> bis 2641 cm<sup>-1</sup> auf.

Schema 6.2 listet die Protonen-Akzeptor-Stärke einiger Anionen in Festkörpern mit Kristallwasser in aufsteigender Reihenfolge auf:



**Schema 6.2.** Auflistung der Protonen-Akzeptor-Stärke einiger prominenter Anionen.

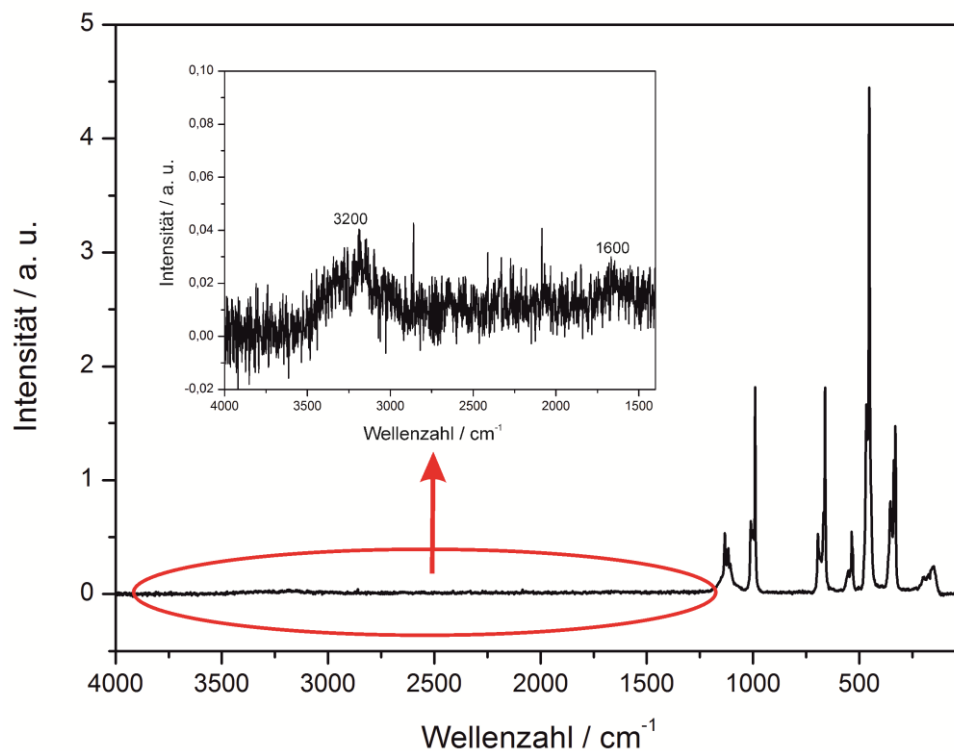
Hauptsächlich hängt die Stärke der jeweiligen Wasserstoffbrückenbindung von der Akzeptorstärke des jeweiligen Akzeptors ab. Diese ist begründet in der unterschiedlich starken Nettoladung am jeweiligen Akzeptoratom. Aber auch die Länge und die dreidimensionale Anordnung, vgl. linear oder gewinkelt, der Wasserstoffbrücken sind Faktoren, die die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung beeinflussen.<sup>[158]</sup>

Im MIR-Spektrum von Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, siehe Abbildung 6.10, wurde eine Verschiebung der O-H-Streckschwingungen beobachtet. Die breiten Banden bei 3385 cm<sup>-1</sup> und 1672 cm<sup>-1</sup> der O-H-Valenz- und Deformationsschwingungen deuten auf moderat starke O-H...S Wasserstoffbrückenbindungen hin. Bei einem moderaten Wasserstoffbrückenbindungssystem ist der beobachtete Shift der Valenz- und Deformationsschwingungen der H<sub>2</sub>O-Moleküle ca. 10-25% (relativer IR-shift Δν<sub>xH</sub> [cm<sup>-1</sup>]: 10-25%) im Vergleich zu freien OH-Banden.<sup>[159,160]</sup>

Obwohl die Akzeptorstärke der [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Ionen vergleichbar mit der von OH<sup>-</sup> ist, vgl. Schema 6.2, ist die Verschiebung der O-H-Streckschwingungen nicht so deutlich ausgeprägt wie beispielsweise bei den oben diskutierten Hydroxiden die Kristallwasser enthalten. Dies kann z. B. in der Länge oder auch der dreidimensionalen Anordnung der Wasserstoffbrücken begründet sein. In Cs<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O beträgt die Länge einer H-Brücke d(S...H) = 2.58(9) Å, zwischen S1 und O2 wurde ein interatomarer Abstand d(S...O) = 3.396(3) Å ermittelt. Die Bindungsenergie solcher überwiegend elektrostatischer Wechselwirkungen ist im Bereich von 4-14 kcal/mol.<sup>[159,160]</sup>

### 6.3.5 Ramanspektroskopie

Abbildung 6.12 zeigt das Ramanspektrum von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Die homogenisierte pulverförmige Probe wurde an Luft auf einer Pfanne im Spektrometer präpariert.



**Abb. 6.12.** Ramanspektrum von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

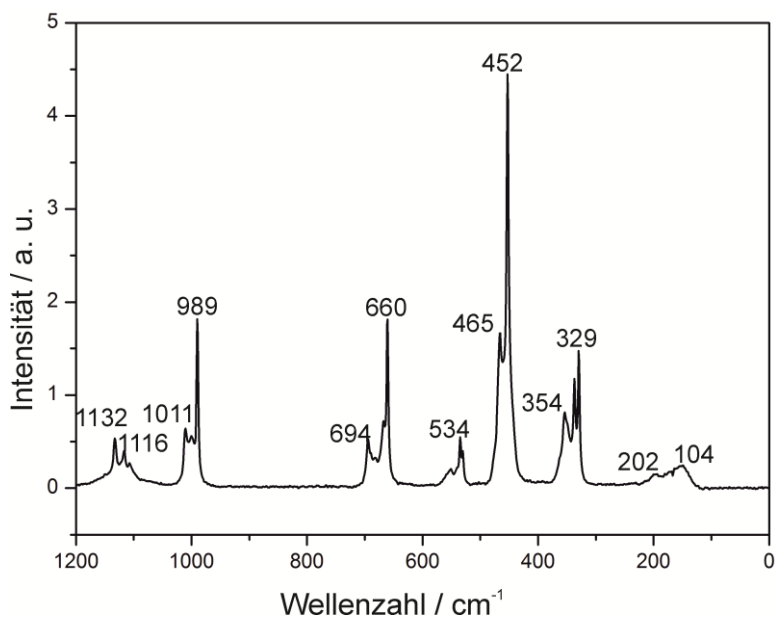
Das in Abbildung 6.12 gezeigte Ramanspektrum von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird dominiert von den Streck- und Deformationsschwingungen der (S-S)- und (S-O)-Strukturfragmente der  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Tetraeder. Durch Vergrößerung des Bereichs von  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$  wurden zwei bereite Banden bei  $3200 \text{ cm}^{-1}$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar welche den Valenz- bzw. Deformationsschwingungen der Kristallwassermoleküle in  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugeordnet werden konnten.

Entsprechend den Infrarotschwingungsfrequenzen sind auch die Ramanbanden von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vergleichbar mit den für  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ermittelten Schwingungsmoden.<sup>[134-138]</sup> Tabelle 6.7 vergleicht die Schwingungsfrequenzen miteinander.

**Tabelle 6.7.** Gegenüberstellung der Ramanfrequenzen von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

| Schwingungsart                   | $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
|----------------------------------|--|---|-----------------------------------|
|                                  | Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$                              |   |                                   |
| Gitterschwingungen               | 149<br>202   | 83<br>102   | 90                                |
| $\rho(\text{SO}_3)$              | 329<br>354   | 338   | 329<br>337                        |
| $\nu(\text{SS})$                 | 452<br>465   | 438   | 452                               |
| $\delta_{\text{as}}(\text{SO})$  | 534  | 530   | 530<br>535                        |
| $\delta_{\text{sym}}(\text{SO})$ | 660<br>694   | 660<br>686  | 659                               |
| $\nu_{\text{sym}}(\text{SO})$    | 989<br>1011  | 998<br>1012   | 989                               |
| $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$     | 1116<br>1132   | 1129<br>1144  | 1107<br>1116<br>1131              |
| $\nu(\text{OH})$                 | 3200   | nicht ermittelt   | -                                 |
| $\delta(\text{OH})$              | 1600   | nicht ermittelt   | -                                 |

Abbildung 6.13 zeigt den Ausschnitt des Ramanspektrums von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $1200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $100 \text{ cm}^{-1}$  mit der Zuordnung der Schwefel-Schwefel- und Schwefel-Sauerstoffvalenz- bzw. Deformationsschwingungen.


**Abb. 6.13.** Ramaspektrum von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Bereich von  $1200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $100 \text{ cm}^{-1}$ .

Bei starken Wasserstoffbrückenbindungen nimmt die Intensität der erhaltenen Ramanfrequenzen ab. Dies unterscheidet die Ramanspektroskopie von der Infrarotspektroskopie.<sup>[158]</sup>

In Ramanspektren zur Untersuchung von ausgedehnten Wasserstoffbrücken sind die OH-Valenz- und Deformationsschwingungen häufig so schwach, dass sie erst durch Vergrößerung des charakteristischen Wellenzahlbereichs sichtbar werden, siehe Abbildung 6.12. O-H-Streckschwingungen von Kristallwassermolekülen in Festkörpern finden sich in der Regel im Bereich von  $3000\text{ cm}^{-1}$  bis  $3700\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[161]</sup>

Im Ramanspektrum von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden stark verbreiterte intensitätsschwache Schwingungsfrequenzen bei ca.  $3200\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  detektiert.

Die Schwingungsmoden bei  $149\text{ cm}^{-1}$  und  $202\text{ cm}^{-1}$  im Ramanspektrum von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  können Gitterschwingungen der jeweiligen Koordinationspolyeder der Cs1- und Cs2-Ionen zugeordnet werden.

## 7. Das ternäre Cer Thiogallat $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ und $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$

V. a. optische, magnetische und ionenleitende Eigenschaften machen ternäre Seltenerd-Chalkogenide zu einem attraktiven Forschungsgebiet. Viele strukturelle Vertreter sind deshalb bereits schon sehr lange bekannt. Durch gezielte Manipulation der betreffenden Kristallstrukturen können die physikalischen Eigenschaften positiv beeinflusst werden.<sup>[162-164]</sup>

Die ambivalente Tendenz von Cer sowohl in der Oxidationsstufe +III, als auch in der Oxidationsstufe +IV thermodynamisch stabile Chalkogenide zu bilden, ermöglichte erfolgreiche Substitutionsversuche an ternären Alkalimetall Chalkogenometallaten. Zum einen kann Cer durch Alkalimetallkationen ersetzt werden, zum anderen ist der Austausch des entsprechenden Triels in ternären Chalkogenometallaten möglich. In dieser Arbeit wurde ausschließlich versucht das entsprechende Alkalimetall durch Cer zu ersetzen. Durch die Substitution mit Cer sollte ein interessanter Betrag zur Strukturchemie ternärer Seltenerd-Chalkogenide geleistet werden.

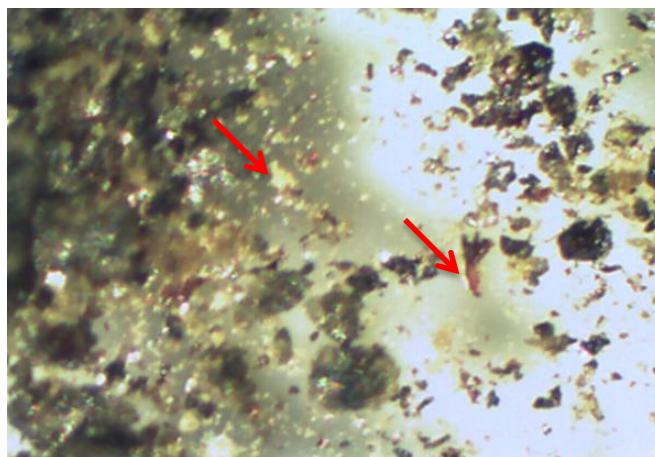
Durch Substitutionsversuche an Festkörpern mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MTQ}_3$  gelang es das in den 1960er Jahren zum ersten Mal erwähnte  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[165,166]</sup> zu synthetisieren. Erneute röntgenographische Untersuchungen an  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  führten zu einem verbesserten Modell der bereits existierenden Kristallstruktur.

Zudem gelang die Synthese und Charakterisierung von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ <sup>[186]</sup>, welches als Nebenphase im Reaktionsansatz von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  auftrat.

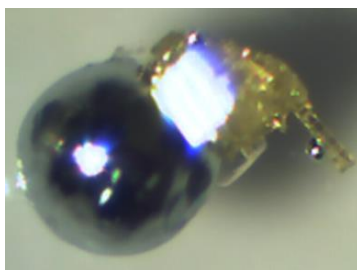
Kapitel 7.1 erläutert die Syntheseroute von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  und der Nebenphase  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ <sup>[186]</sup>. Kapitel 7.2 gibt einen schematischen Überblick über die Vertreter der Seltenerd-Chalkogenide mit der allgemeinen Summenformel  $\text{SE}_3\text{T}'\text{Q}_7$  (SE: Lanthanoid, T bzw. T': Metall oder Metalloid, Q: S, Se) und ordnet  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  in die Gruppe der  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[167]</sup> Strukturklasse ein. In Kapitel 7.3 wird die röntgenographische Charakterisierung der ebenfalls seit 2002 bekannten Verbindung  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ <sup>[167]</sup> diskutiert.

### 7.1 Syntheseansatz zur Darstellung von $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ und $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$

In einem Reaktionsansatz zur Darstellung von „CeGaS<sub>3</sub>“ konnten drei unterschiedliche Kristallsorten im heißen, siehe Abbildung 7.1, bzw. kalten Bereich, siehe Abbildung 7.2, der Quarzampulle isoliert werden.



**Abb. 7.1.** Rot-transparente und blass gelbe Einkristalle in einem inhomogenen Schmelzregulus eines Syntheseansatzes zur Darstellung von „CeGaS<sub>3</sub>“.



**Abb. 7.2.** Stark verwachsene, grün/gelbe Einkristallnadeln von GaS auf einem Galliumtropfen am kalten Ende der Ampullenwand des Reaktionsansatzes von „CeGaS<sub>3</sub>“.

Das oxidationsempfindliche Cerpulver, welches zur Darstellung von „CeGaS<sub>3</sub>“ verwendet wurde, wurde an Luft gelagert und erwies sich deshalb nach pulverröntgenographischer Untersuchung als Mischung von elementarem Cer und Ceroxid.

Nachdem das feine „Cerpulver“ gemeinsam mit elementarem Schwefel und elementarem Gallium an Luft abgewogen war, wurden die Edukte mit Hilfe eines Achatmörers homogenisiert. Das fein verriebene Reaktionsgemenge wurde dann in einen Graphittiegel überführt und in einer trockenen evakuierten Quarzampulle bei zunächst 1273 K im Röhrenofen aufgeschmolzen. Anschließend wurde die Temperatur im Ofen auf 1103 K gesenkt und das Rohprodukt für acht Tage bei der angegebenen Temperatur getempert.

Zur Verbesserung der Homogenität wurde das Rohprodukt nach dem ersten Tempervorgang an Luft mit Hilfe eines Achatmörers fein verrieben. Anschließend wurde es erneut für mehrere Tage in einer trockenen, evakuierten Quarzampulle im Graphittiegel bei 1103 K getempert.

Im kalten Bereich der Ampulle sammelten sich nicht umgesetzte Galliumtropfen. Gemeinsam mit der schwefelhaltigen Gasatmosphäre innerhalb der Quarzampulle bildeten sich vereinzelt stark verwachsene GaS-Einkristallstäbchen, siehe Abbildung 7.2.



Im Graphittiegel, welcher sich im heißen Bereich der Quarzampulle befand, konnte ein inhomogener Schmelzregulus mit rot- und grün/gelb-transparenten Einkristallen isoliert werden, siehe Abbildung 7.1. Die roten Einkristalle wurden als  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  identifiziert.  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$  kristallisiert in Form blass gelber Einkristalle. Kapitel 7.2 erläutert zunächst die in den 1960er Jahren zum ersten Mal strukturell charakterisierte Verbindung  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ .

## 7.2 Die Verbindung $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$

### 7.2.1 Überblick

Die Verbindungsklasse der ternären Seltenerd-Chalkogenide ist in der Literatur bereits sehr lange bekannt.<sup>[162-167]</sup> In der Vergangenheit gelang die Synthese von zahlreichen Festkörpern mit äußerst vielversprechenden optischen, magnetischen bzw. ionenleitenden Eigenschaften.<sup>[162-164]</sup>

Vertreter der angesprochenen Strukturklasse weisen stets die allgemeine Summenformel  $\text{SE}_3\text{TT}'\text{Q}_7$  auf und kristallisieren im  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ <sup>[168]</sup> Strukturtyp. Vereinzelt wird auch  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[167]</sup> als Strukturtyp der  $\text{SE}_3\text{TT}'\text{Q}_7$  Verbindungsklasse angegeben.

Im ternären Phasensystem von  $\text{SE}_2\text{Q}_3$  -  $\text{T}_2\text{Q}_3$  wird eine gewisse Phasenbreite auf den Positionen der Metallen bzw. Metalloiden  $T$  bzw.  $T'$  beobachtet, deshalb toleriert die Kristallstruktur von  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ <sup>[168]</sup> unzählige Kombinationen diverser Oxidationsstufen. Rudimentäre Voraussetzung zur Ausbildung des diskutierten Strukturtyps ist jedoch die Aufrechterhaltung der Oxidationsstufe +V am Metall/Metalloid. Für die Darstellung von Festkörpern mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{SE}_3\text{TT}'\text{Q}_7$  sind die Kombinationen von monovalenten und tetravalenten Metallen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ), bzw. divalenten und trivalenten Metallen ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) am populärsten.<sup>[169]</sup>

Auch  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[165,166]</sup> repräsentiert einen Vertreter solcher Seltenerd-Chalkogenide und kristallisiert isotyp zu  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$ <sup>[168]</sup> bzw.  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[167]</sup>. Entsprechend der Summenformel ist  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[165,166]</sup> ein Beispiel ternärer  $\text{SE}_3\text{TT}'\text{Q}_7$ -Verbindungen, bei dem die kristallographischen  $T$ - und  $T'$ -Lagen von einer einzigen Metallsorte besetzt werden.

Bereits im Jahre 1969 wurde  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  zum ersten Mal strukturell charakterisiert.<sup>[165]</sup> 1977 erwähnten *Loireau-Lozach*, *Guittard* und *Flahaut*  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  nochmals im Zusammenhang mit der Untersuchung des Phasensystems  $\text{SE}_2\text{S}_3$  -  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{SE}$ : La, Ce, Dy, Er, Y).<sup>[166]</sup>

Tabelle 7.1 stellt die kristallographischen Parameter der drei Strukturmodelle für  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  gegenüber.

**Tabelle 7.1.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps der drei Strukturmodelle der Verbindung  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ .

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]                  | Strukturtyp                                | Literatur      |
|--|---|--|----------------|
| <b><math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math></b> | hexagonal, $P6_3$<br>$a = 10.03(3)$ , $c = 6.08(3)$ ,<br>$V = 529.71 \text{ \AA}^3$ , $Z = 1$     | $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ | [165]          |
| <b><math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math></b> | hexagonal, $P6_3$<br>$a = 10.03$ , $c = 6.08$ ,<br>$V = 529.71 \text{ \AA}^3$ , $Z = 1$           | $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ | [166]          |
| <b><math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math></b> | hexagonal, $P6_3$<br>$a = 10.077(5)$ , $c = 6.043(5)$ ,<br>$V = 531.4(6) \text{ \AA}^3$ , $Z = 1$ | $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ | -diese Arbeit- |

Tabelle 7.2 setzt die in dieser Arbeit diskutierte Einkristallstrukturlösung von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  in Beziehung zu dem isotyp kristallisierenden Festkörper  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ .<sup>[167]</sup>

**Tabelle 7.2.** Auflistung der Raumgruppe, der Gitterkonstanten und des Strukturtyps der Verbindung  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  und  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ 

|  | Raumgruppe, Gitterkonstanten<br>und Formeleinheit [ $\text{\AA}$ bzw. $^\circ$ ]                  | Strukturtyp                                | Literatur      |
|--|---|--|----------------|
| <b><math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math></b> | hexagonal, $P6_3$<br>$a = 10.077(5)$ , $c = 6.043(5)$ ,<br>$V = 531.4(6) \text{ \AA}^3$ , $Z = 1$ | $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ | -diese Arbeit- |
| <b><math>\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}</math></b> | hexagonal, $P6_3$<br>$a = 10.05(1)$ , $c = 6.08(2)$ ,<br>$V = 531.82 \text{ \AA}^3$ , $Z = 1$     | eigener Strukturtyp                        | [167]          |

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der erneuten röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ . Kapitel 7.2.3 beschreibt die Kristallstruktur des zu  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[167]</sup> isotyp kristallisierenden Repräsentanten ternärer Seltenerd-Chalkogenide mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{SE}_3\text{TT}'\text{Q}_7$ .

### 7.2.2 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  wurden unter Schutzgas die in Abbildung 7.1 gezeigten moderat luftempfindlichen roten Einkristalle mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewählt und anschließend vorsichtig von Rückständen des Schmelzregulus befreit. Die isolierten Einkristalle wurden dann in inertes Mineralöl überführt und anschließend auf einen *CryoMesh* für die röntgenographische Untersuchung an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Gemini R Ultra*) der Firma Agilent Technologies präpariert, siehe Abbildung 7.3. Die Oberflächenspannung des verwendeten Mineralöls war bei Raumtemperatur groß genug, um den ausgewählten Einkristall am *CryoMesh* haften zu lassen. Die Messung der Beugungsreflexe erfolgte bei Raumtemperatur und Mo- $K_\alpha$ -Strahlung.

Abbildung 7.3 zeigt den für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse präparierten Einkristall von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ .



**Abb. 7.3.** Rot-transparenter Einkristall von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ .

Die Analyse der gesamten Messdaten erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 37.24).<sup>[49]</sup> Im *LATTICE WIZZARD* war eine Indizierung der Gitterparameter von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  anhand von 914 unabhängigen Beugungsreflexen möglich. Die Analyse des reziproken Raums im *EWALD EXPLORER* zeigte keine Kristallanomalien. Für den gemessenen Einkristall wurde die hexagonale Raumgruppe  $P6_3$  festgelegt. Mit *XPREP*<sup>[51]</sup> wurde die Raumgruppe verifiziert. Eine Strukturlösung (*SHELXS-97*<sup>[54,56]</sup>) unter Anwendung direkter Methoden war möglich. Der anfängliche Flack-x-Parameter von 1, wurde durch Invertieren des Strukturmodells berücksichtigt. Der Flack-x-Parameter ist nun 0.<sup>[130]</sup>

Die Ga2-Lage wurde durch Einführen des *PART* Befehls und der Verfeinerung einer zweiten freien Variablen aufgrund unverhältnismäßig großer thermischer Auslenkungsparameter gesplittet.

Die Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Tabelle 7.4 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 7.3.** Lageparameter, Besetzungsfaktoren und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ .

| Atom | Wyck. | sof     | $x$        | $y$        | $z$         | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|---------|------------|------------|-------------|-----------------|
| Ce   | 6c    | 1       | 0.62561(3) | 0.85709(3) | -0.00713(9) | 0.0153(1)       |
| Ga1  | 2b    | 0.33333 | 0.3333     | 0.6667     | 0.4133(1)   | 0.0132(3)       |
| Ga2A | 2a    | 0.33333 | 1          | 1          | 0.199(1)    | 0.035(2)        |
| Ga2B | 2a    | 0.33333 | 1          | 1          | 0.307(1)    | 0.033(1)        |
| S1   | 6c    | 1       | 0.9075(1)  | 1.1457(1)  | 0.0348(3)   | 0.0237(4)       |
| S2   | 6c    | 1       | 0.4226(1)  | 0.9041(1)  | 0.2646(2)   | 0.0145(3)       |
| S3   | 2b    | 0.33333 | 0.3333     | 0.6667     | 0.7818(4)   | 0.0128(4)       |

**Tabelle 7.4.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$   | $U_{12}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| Ce   | 0.0099(1) | 0.0134(1) | 0.0221(1) | 0.0024(1)  | 0.0015(1)  | 0.00541(9) |
| Ga1  | 0.0152(4) | 0.0152(4) | 0.0091(5) | 0          | 0          | 0.0076(2)  |
| Ga2A | 0.024(2)  | 0.024(2)  | 0.059(5)  | 0          | 0          | 0.012(1)   |
| Ga2B | 0.018(1)  | 0.018(1)  | 0.064(4)  | 0          | 0          | 0.0089(8)  |
| S1   | 0.0117(5) | 0.0150(5) | 0.039(1)  | -0.0068(6) | -0.0019(6) | 0.0024(5)  |
| S2   | 0.0187(6) | 0.0129(6) | 0.0125(6) | -0.0011(5) | 0.0003(5)  | 0.0084(5)  |
| S3   | 0.0139(6) | 0.0139(6) | 0.011(1)  | 0          | 0          | 0.0070(3)  |

**Tabelle 7.5.** Kristallographische Daten von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ .

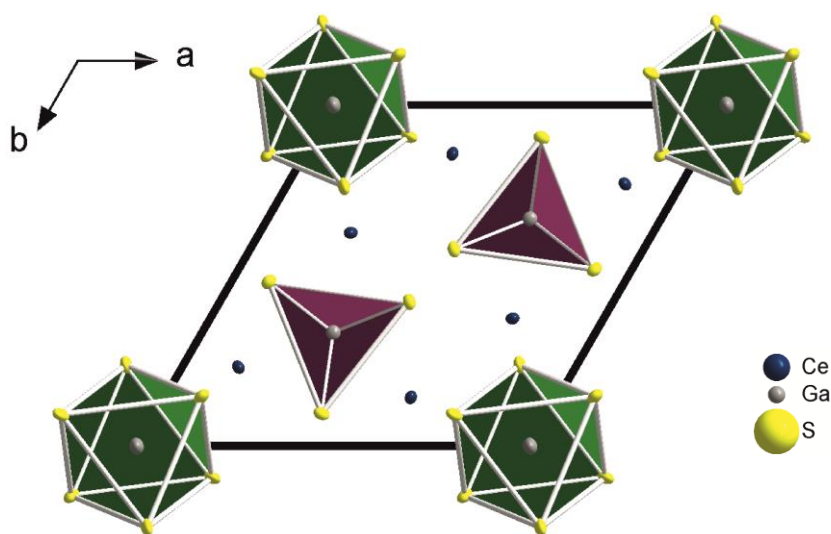
| <b><math>\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}</math></b> |   |
|--|---|
| Molare Masse   | $M = 1498.72 \text{ g/mol}$   |
| Farbe  | rot-transparent   |
| Pearson Symbol   | $hP26$  |
| Kristallsystem, Raumgruppe                                   | hexagonal, $P6_3$ (Nr. 173)   |
| Gitterkonstanten   | $a = 10.077(5) \text{ \AA}$<br>$c = 6.043(5) \text{ \AA}$               |
| Zellvolumen  | $V = 531.4(6) \text{ \AA}^3$  |
| Formeleinheiten/Elementarzelle                               | $Z = 1$   |
| Berechnete Dichte  | $\rho = 4.683 \text{ g/cm}^3$   |
| Diffraktometer   | Gemini R Ultra  |
| Wellenlänge  | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$                                |
| Monochromator  | Graphit   |
| Messtemperatur   | $T = 293 \text{ K}$   |
| Messmodus  | $\omega$ – Scan   |
| Messbereich  | $\theta_{\min} = 4.04^\circ$ bis $\theta_{\max} = 29.41^\circ$          |
| Indexbereich   | $-13 \leq h \leq 13$<br>$-13 \leq k \leq 13$<br>$-8 \leq l \leq 7$      |
| Gemessene Reflexe  | 5685  |
| Unabhängige Reflexe  | 914   |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$                                 | 883   |
| $R_{\text{int}}$   | $R_{\text{int}} = 0.0289$   |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\max}$                          | 96.1 %  |
| Absorptionskoeffizient                                       | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 17.660 \text{ mm}^{-1}$                     |
| Absorptionskorrektur   | analytisch  |
| Transmission   | $T_{\min} = 0.47963$ ; $T_{\max} = 1.0$                                 |
| Strukturlösung   | direkte Methoden <sup>[54,56]</sup>                                     |
| Strukturverfeinerung   | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$<br><sup>[54,56]</sup> |
| Daten/Parameter  | 914/44  |
| GooF an $F^2$  | 1.061   |
| $F(000)$   | 665   |
| Wichtungsschema  | $a = 0.0256$ , $b = 1.9899$   |
| Extinktion Koeffizient                                       | 0.0031(4)   |
| Flack-x-Parameter  | 0.00  |
| Gütefaktoren   |   |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$                           | $R_1 = 0.0211$ ; $wR_2 = 0.0498$  |
| für alle Reflexe   | $R_1 = 0.0224$ ; $wR_2 = 0.0504$  |
| Restelektronendichte   | $-0.553 \leq \rho \leq 0.952$   |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

### 7.2.3 Strukturbeschreibung

$\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[165,166]</sup> kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3$  mit den Gitterkonstanten  $a = 10.077(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.043(5) \text{ \AA}$ , einem Zellvolumen  $V = 531.4(6) \text{ \AA}^3$  und  $Z = 1$ .  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  ist isotyp zu  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[167]</sup> und wurde bereits 1969 und 1977 von *Patrie* und *Guittard* bzw. *Loireau-Lozach*, *Guittard* und *Flahaut* strukturell untersucht.

In  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  besetzt Gallium sowohl Tetraeder-, als auch Oktaederlücken, siehe Abbildung 7.4. Somit wird innerhalb der Kristallstruktur zwischen zwei kristallographisch unterschiedlichen Galliumlagen Ga1 und Ga2 unterschieden.

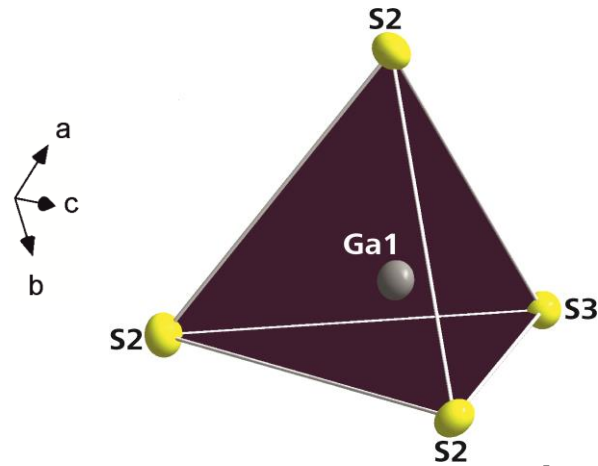


**Abb. 7.4.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  zur Verdeutlichung der oktaedrischen und tetraederischen Koordination der beiden unabhängigen Galliumlagen.

Die isolierten  $[\text{Ga1S}_4]^{5-}$ -Tetraeder verlaufen entlang der  $c$ -Achse. Die molekularen  $[\text{Ga1S}_4]^{5-}$ -Einheiten sind trigonal verzerrt. Diese Verzerrung wird durch die Existenz einer deutlich verkürzten Gallium-Schwefelbindung (Ga1-S3) erzeugt. Während die Bindungslänge zwischen Ga1 und den drei S2-Lagen eine Länge von  $d(\text{Ga1-S2}) = 2.278(1) \text{ \AA}$  hat, beträgt der Abstand zwischen Ga1 und S3  $d(\text{Ga1-S3}) = 2.227(3) \text{ \AA}$ .

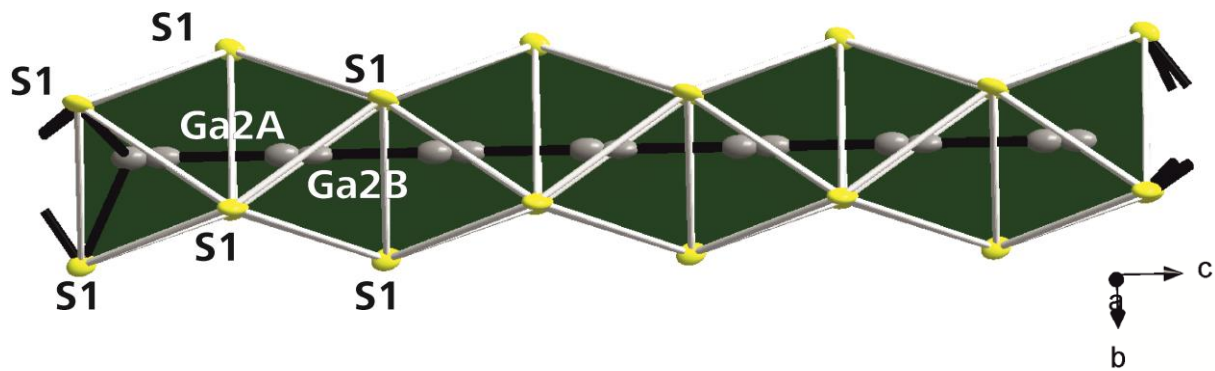
In  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$ <sup>[128]</sup> werden beispielsweise für Ga1 Gallium-Schwefelabstände im Bereich von  $2.214(2) \text{ \AA}$  bzw.  $2.309(2) \text{ \AA}$  erhalten. Für Ga2 ist der Abstand von  $2.220(2) \text{ \AA}$  bis  $2.354(1) \text{ \AA}$  und für Ga3 von  $2.260(1) \text{ \AA}$  bis  $2.344(2) \text{ \AA}$ .

Eine ähnliche Verkürzung der Bindungslängen innerhalb der tetraedrischen Koordination findet man in allen bekannten Festkörpern, die isotyp zu  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[167]</sup> kristallisieren. Abbildung 7.5 verdeutlicht die unterschiedlichen kristallographischen Lagen der  $[\text{Ga1S}_4]^{5-}$ -Tetraeder.

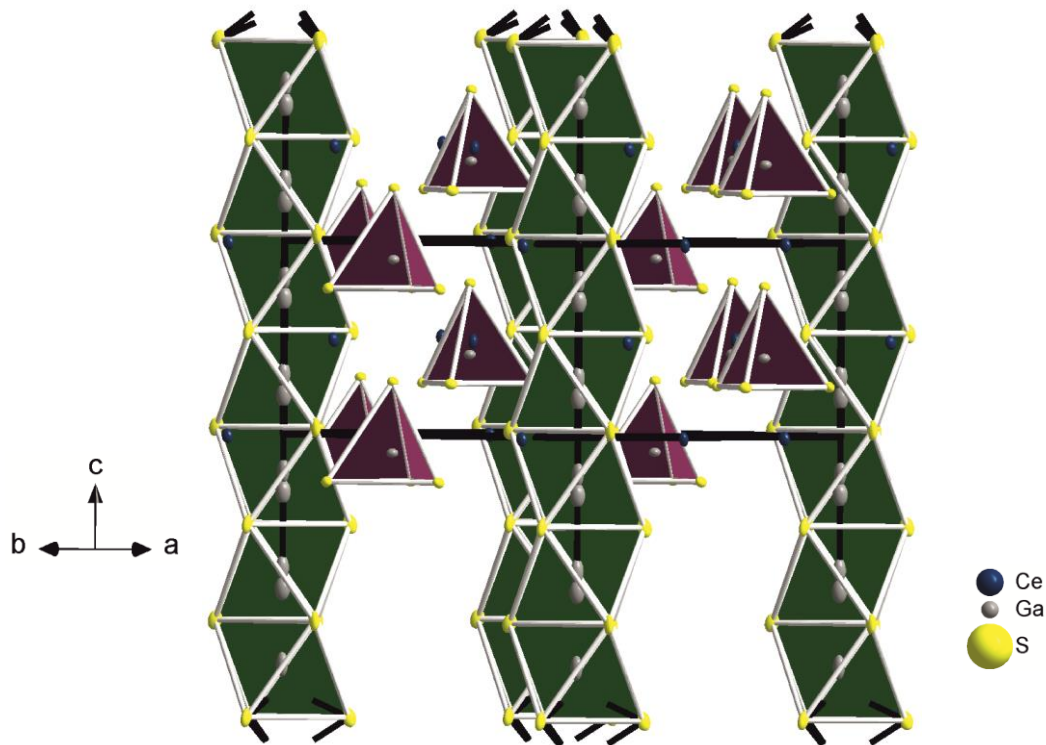


**Abb. 7.5.** Isolierter trigonal verzerrter  $[\text{Ga1S}_4]^{5-}$ -Tetraeder.

Die zweite kristallographisch unabhängige Galliumlage bildet gemeinsam mit sechs Schwefelionen  $[\text{Ga2S}_6]^{9-}$ -Oktaeder, siehe Abbildung 7.6. Diese sind über *trans*-Flächenverknüpfung zu infiniten linearen  $\text{GaS}_{6/2}$  Ketten verbunden. Sie verlaufen parallel zur  $6_3$  Achse, siehe Abbildung 7.7.<sup>[170]</sup>



**Abb. 7.6.** Lineare  $\text{GaS}_{6/2}$  Ketten, aufgebaut aus *trans*-flächenverknüpften Oktaedern. Ga2 wurde in die Punktlagen Ga2A und Ga2B gesplittet.



**Abb. 7.7.** Eindimensionale  $\text{GaS}_{6/2}$  Stränge entlang der  $c$ -Achse; aufgebaut aus trans-Flächenverknüpfung einzelner Oktaeder.

Ga2A und Ga2B sind die Zentralatome einer ausschließlich durch S1-Ionen gebildeten oktaedrischen Koordinationssphäre. Die Gallium-Schwefelbindungen innerhalb der Oktaeder sind für Ga2B im Bereich von 2.509(6) Å und 2.664(7) Å. Der Abstand für Ga2A und Schwefel beträgt  $d(\text{Ga2A-S1}) = 2.318(5)$  Å.

Die Cerionen sind zwischen den Tetraedern  $[\text{Ga1S}_4]^{5-}$  und den infiniten Ketten flächenverknüpfter Oktaeder  $[\text{Ga2A/BS}_6]^{9-}$  eingelagert. Gemeinsam mit drei S1-, vier S2- und einem S3-Ionen bildet Cer ein irreguläres  $[\text{CeS}_8]$ -Polyeder (CN = 8). Die Cer-Schwefelbindungen sind im Bereich von 2.886(1) Å und 3.017(1) Å. Die interatomaren Abstände bereits bekannter Cer Thiometallate sind beispielsweise in  $\text{Ce}_3\text{Fe}_{1.94}\text{S}_7$ <sup>[170]</sup> von 2.843(3) Å bis 3.037(3) Å oder in  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$ <sup>[167]</sup> von 2.83 Å bis 3.58 Å.



### 7.3 Die Verbindung $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$

Die bereits 2002 von *Schleid* publizierte Verbindung  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ <sup>[186]</sup> wurde als Nebenphase im Reaktionsansatz von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  röntgenographisch charakterisiert. Die Kristallstruktur von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$  zeichnet sich durch isolierte Disilikateinheiten  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  aus. Gemeinsam mit  $\text{Ce}^{3+}$ - und  $\text{S}^{2-}$ -Ionen wird die dreidimensionale Netzwerkstruktur gebildet.  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$  kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $I4_1/amd$  mit den Gitterkonstanten  $a = 12.0725(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.2327(5) \text{ \AA}$  und einem Volumen  $V = 2074.4(1) \text{ \AA}^3$  ( $Z = 8$ ).

#### 7.3.1 Röntgeneinkristallstrukturanalyse

Blass gelbe Einkristalle von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ , siehe Abbildung 7.1, konnten mit Hilfe eines Lichtmikroskops von Rückständen des Schmelzregulus befreit werden und anschließend in inertes Mineralöl überführt werden. Die ausgewählten Einkristalle wurden dann auf einen *CryoMesh* für die Bestimmung der experimentellen Beugungsreflexe präpariert, siehe Abbildung 7.8. Die Messung der Beugungsreflexe erfolgte an einem CCD-Vierkreisdiffraktometer (*Gemini R Ultra*) der Firma Agilent Technologies bei 123(1) K und  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung.

Abbildung 7.8 zeigt den für die Röntgeneinkristallstrukturanalyse präparierten Einkristall von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ .



**Abb. 7.8.** Blass gelber Einkristall von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ .

Die Analyse der gesamten Messdaten erfolgte mit Hilfe des Softwarepakets *CRYSTALIS PRO* (Version 37.24).<sup>[49]</sup> Im *LATTICE WIZZARD* war eine Indizierung der Gitterparameter von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$  anhand von 744 unabhängigen Beugungsreflexen möglich. Die Analyse des reziproken Raums zeigte keine Kristallanomalien. Für den gemessenen Einkristall wurde die tetragonale Raumgruppe  $I4_1/amd$  festgelegt. Eine Strukturlösung mit *SUPERFLIP*<sup>[55]</sup> unter Anwendung der Charge Flipping Methode war möglich. Die Strukturverfeinerung wurde mittels *JANA 2006*<sup>[53]</sup> bewerkstelligt. Die

Messparameter, sowie ausgewählte Ergebnisse des letzten Verfeinerungszyklus der Röntgeneinkristallstrukturanalyse von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{S}_3$  sind in Tabelle 7.9 zusammengefasst. Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{S}_3$  sind in Tabelle 7.7 aufgeführt. Tabelle 7.8 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle 7.7.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{S}_3$ .

| Atom | Wyck. | x          | y          | z          | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|------------|------------|------------|-----------------|
| Ce1  | 16g   | 0.32819(1) | 0.32819(1) | 0          | 0.00861(8)      |
| Ce2  | 16h   | 0          | 0.26269(3) | 0.28292(2) | 0.0106(1)       |
| S1   | 4a    | 0          | 1/2        | 1/4        | 0.0130(6)       |
| S2   | 16f   | 0.1488(1)  | 1/4        | 1/8        | 0.0144(4)       |
| S3   | 4b    | 1/2        | 1/2        | 0          | 0.0144(6)       |
| Si   | 16h   | 1/2        | 0.3765(1)  | 0.2221(1)  | 0.0080(4)       |
| O1   | 8e    | 1/2        | 1/2        | 0.2686(4)  | 0.015(1)        |
| O2   | 16h   | 0.2263(3)  | 1/2        | 0.0486(3)  | 0.009(1)        |
| O3   | 32i   | 0.3823(2)  | 0.3605(2)  | 0.1673(1)  | 0.0119(8)       |

**Tabelle 7.8.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{S}_3$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{12}$  | $U_{13}$   | $U_{23}$    |
|------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|
| Ce1  | 0.0087(1) | 0.0087(1) | 0.0084(1) | 0.0020(1) | 0.00021(7) | -0.00021(7) |
| Ce2  | 0.0099(1) | 0.0126(1) | 0.0092(1) | 0         | 0          | 0.0016(1)   |
| S1   | 0.0102(8) | 0.0102(8) | 0.019(1)  | 0         | 0          | 0           |
| S2   | 0.0093(6) | 0.0220(8) | 0.0118(6) | 0         | 0          | 0.0046(5)   |
| S3   | 0.0121(8) | 0.0121(8) | 0.019(1)  | 0         | 0          | 0           |
| Si   | 0.0081(7) | 0.0061(7) | 0.0097(6) | 0         | 0          | -0.0011(5)  |
| O1   | 0.025(3)  | 0.009(3)  | 0.010(2)  | 0         | 0          | 0           |
| O2   | 0.008(1)  | 0.010(1)  | 0.009(1)  | 0         | -0.003(1)  | 0           |
| O3   | 0.011(1)  | 0.012(1)  | 0.013(1)  | 0.001(1)  | -0.001(1)  | 0.000(1)    |

**Tabelle 7.9.** Kristallographische Daten von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$ .

| <b><math>\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3</math></b>                    |  |
|---|--|
| Molare Masse  | $M = 824.8 \text{ g/mol}$  |
| Farbe   | blass gelb   |
| Pearson Symbol  | $t/288$  |
| Kristallsystem, Raumgruppe  | tetragonal, $I4_1/amd$ (Nr. 141)                                     |
| Gitterkonstanten  | $a = 12.0725(5) \text{ \AA}$<br>$c = 14.2327(5) \text{ \AA}$         |
| Zellvolumen   | $V = 2074.4(1) \text{ \AA}^3$  |
| Formeleinheiten/Elementarzelle  | $Z = 8$  |
| Berechnete Dichte   | $\rho = 5.281 \text{ g/cm}^3$  |
| Diffraktometer  | Gemini R Ultra   |
| Wellenlänge   | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha)$                             |
| Monochromator   | Graphit  |
| Messtemperatur  | $T = 123(1) \text{ K}$   |
| Messmodus   | $\omega$ – Scan  |
| Messbereich   | $\theta_{\min} = 3.37^\circ$ bis $\theta_{\max} = 29.47^\circ$       |
| Indexbereich  | $-14 \leq h \leq 15$<br>$-15 \leq k \leq 15$<br>$-19 \leq l \leq 19$ |
| Gemessene Reflexe   | 8076   |
| Unabhängige Reflexe   | 743  |
| Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$  | 668  |
| $R_{\text{int}}$  | $R_{\text{int}} = 0.0398$  |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\text{full}}$ ( $\theta_{\text{full}} = 28.33^\circ$ ) | 98 %   |
| Absorptionskoeffizient  | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha) = 18.066 \text{ mm}^{-1}$                  |
| Absorptionskorrektur  | analytisch   |
| Transmission  | $T_{\min} = 0.749$ ; $T_{\max} = 1.0$                                |
| Strukturlösung  | SUPERFLIP <sup>[55]</sup>  |
| Strukturverfeinerung  | JANA2006 <sup>[53]</sup>   |
| Daten/Parameter   | 743/46   |
| GooF an $F^2$   | 1.29   |
| $F(000)$  | 2912   |
| Gütefaktoren  |  |
| für Reflexe mit $I > 3\sigma(I_0)$  | $R_1 = 0.0187$ ; $wR_2 = 0.0210$                                     |
| für alle Reflexe  | $R_1 = 0.0232$ ; $wR_2 = 0.0224$                                     |
| Restelektronendichte  | $-1.32 \leq \rho \leq 0.85$  |

## 8. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung neuer Festkörper, welche als charakteristisches Strukturelement isolierte oder kondensierte Tetraedereinheiten  $[TQ_4]^{5-}$  in einer kationischen Substruktur aus Rubidium oder Cäsium aufweisen. Die Ausgangspunkte der strukturellen Betrachtungen bildeten die ternären Phasensysteme *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* und *Alkalimetall-Indium-Chalkogen*. Ausgehend von optimierten Synthesebedingungen<sup>[45]</sup> der *Azid-Route* gelang die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von insgesamt acht bisher unbekannten Festkörperverbindungen. Die überwiegende Mehrheit der diskutierten Kristallstrukturen weist eindimensionale Polyanionen auf, welche aus ecken- bzw. kantenverknüpften Tetraedern  $[TS_4]^{5-}$  aufgebaut werden, vgl.  $CsAlS_2$ ,  $CsAlSe_2$ ,  $Rb_4Al_2S_5$ ,  $Cs_4In_2S_5$ . Auch dreidimensionale Netzwerke mit molekularen Doppeltetraedern  $[T_2S_6]^{6-}$ , vgl.  $Cs_6Al_2S_6$  und  $Cs_6In_2S_6$ , und zweidimensionale Schichtstrukturen, vgl.  $CsAl_3S_5$ , konnten im Verlauf der Dissertation synthetisiert und strukturchemisch untersucht werden.

Der erste Teil der Dissertation lieferte Beiträge zur Strukturchemie der ternären Alkalimetall Chalkogenoaluminat. Die Synthese und strukturelle Charakterisierung von sechs bislang unbekannten Vertretern der ternären Phasendiagramme *Alkalimetall-Aluminium-Chalkogen* führte zur Erweiterung des quasi-binären Schnitts  $Al_2Q_3 - M_2Q$ . Nicht nur neue Festkörper mit bereits bekannter Zusammensetzung, wie beispielsweise  $CsAlS_2$ ,  $CsAlSe_2$  und  $Cs_6Al_2S_6$  konnten im Rahmen dieser Arbeit strukturchemisch aufgeklärt, sondern auch ternäre Thioaluminat mit bisher unbekannten Zusammensetzungen, vgl.  $Cs_{10}Al_6S_{14}$ ,  $CsAl_3S_5$  und  $Rb_4Al_2S_5$ .

Ausgehend von der binären Randphase  $Al_2S_3$  gelang der systematische Abbau der dreidimensionalen Kristallstruktur durch gezielte Zugabe von  $Cs_2S$ . Bedingt durch eine sukzessive Erhöhung des  $Cs_2S$ -Gehalts in den Reaktionsansätzen wurde das dreidimensionale Netzwerk von  $Al_2S_3$  über zweidimensionale Schichten  $2[Al_6S_{10}]^{2-}$ , Polyanionen  $[AlS_2]^-$  und Oligoanionen  $[Al_6S_{14}]^{10-}$  zu letztendlich molekularen Doppeltetraedern  $[Al_2S_6]^{6-}$  abgebaut. Sowohl die Endglieder, als auch alle diskutierten Zwischenstufen weisen Aluminium in der Oxidationsstufe +III auf.  $Al^{3+}$  ist in diesen Verbindungen ausschließlich tetraedrisch von Schwefel umgeben.

Betrachtet man die Strukturchemie der ternären Alkalimetall Chalkogenometallate von einem allgemeineren Standpunkt, so wird deutlich, dass die „Stellschrauben“ zur Ausbildung der zentralen Struktur motive zum einen der Ionenradius der Alkalimetallkationen und zum anderen das Verhältnis *Triel T : Chalkogen Q* sind.

Bei identischen Atomsorten hängt die dreidimensionale Anordnung der Triel- und Chalkogenatome ausschließlich vom Verhältnis *Triel : Chalkogen* ab. Der  $M_2S$ -Gehalt in ternären Alkalimetall Chalkogenometallaten kann als Schere eingesetzt werden, welche die

dreidimensionale Ausgangsstruktur der korrespondierenden binären Randphase  $T_2Q_3$  systematisch schneidet. Die Koordinationssphäre am Alkalimetall ist sowohl für die leichteren Alkalimetalle, als auch für die schweren Homologen Rubidium und Cäsium häufig durch die Koordinationszahlen sechs und sieben gegeben. Da das Verhältnis von *Triel* : *Chalkogen* über die Ausbildung des zentralen Strukturmotivs bestimmt, sind v. a. cäsiumhaltige Verbindungen gezwungen die Landungskompensation am  $Cs^+$  durch Realisierung der relativ kleinen Koordinationszahlen fünf bzw. sechs zu bewerkstelligen.

Kapitel 5 stellt zwei neue Vertreter der ternären Phasensysteme *Alkalimetall-Indium-Chalkogen* vor.  $Cs_6In_2S_6$  und  $Cs_4In_2S_5$  ergänzen den quasi-binären Schnitt von  $M_2Q$  -  $In_2Q_3$ . Beide Festkörper sind im  $In_2Q_3$  ärmeren Bereich des Phasendreiecks lokalisiert. In  $Cs_6In_2S_6$  und  $Cs_4In_2S_5$  kommen den beteiligten Atomsorten die für sie üblichen Oxidationstufen,  $Cs^+$ ,  $In^{3+}$  bzw.  $S^{2-}$  zu. Die Kristallstrukturen zeichnen sich durch molekulare Doppeltetraeder  $[In_2S_6]^{6-}$  bzw. eindimensionale Polyanionen  $[In_2S_5]^{4-}$  aus. Im Unterschied zu  $Cs_6In_2S_6$  und  $Cs_4In_2S_5$  weisen Festkörper mit großem  $In_2S_3$ -Gehalt oftmals ausgedehnte Netzwerkstrukturen mit oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertem Indium in ein und derselben Kristallstruktur auf.

Abseits der Phasensysteme *M-Al-Q* und *M-In-Q* führten zusätzliche Synthesansätze und strukturchemische Untersuchungen zu weiteren Festkörperstrukturen, vgl.  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  und  $Ce_6Ga_{3.33}S_{14}$  mit isolierten oder zu Doppeltetraedern kondensierten  $[TQ_4]^{5-}$ -Baueinheiten.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit der Kristallstruktur von  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$ . Anhand der Einkristallstrukturanalyse und schwingungsspektroskopischer Untersuchungen konnte ein ausgedehntes strukturdirigierendes Wasserstoffbrückenbindungssystem in  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  erforscht werden.  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  kristallisiert isotyp zu dem bereits 2013 von Röhr veröffentlichten  $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$ . Röhr postulierte das angesprochene Wasserstoffbrückenbindungssystem zwischen terminalen Schwefelatomen der Thiosulfatanionen  $[S_2O_3]^{2-}$  und Kristallwassermolekülen, konnte es jedoch aufgrund fehlender Wasserstofflagen und ausbleibender schwingungsspektroskopischer Untersuchungen an  $Rb_2S_2O_3 \cdot H_2O$  nicht belegen. V. a. anhand der Infrarotspektroskopie konnten die Wasserstoffbrücken in  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  eindeutig durch die charakteristische Verschiebung der OH Valenz- und Deformationsschwingungen zu kleineren Wellenzahlen bestätigt werden.

Auch mit Hilfe der Ramanspektroskopie konnte das Wasserstoffbrückenbindungssystem und die Bindungsverhältnisse in  $Cs_2S_2O_3 \cdot H_2O$  untersucht werden. Die Qualität des Röntgenbeugungsexperiments erlaubte die Bestimmung der kristallographischen Wasserstofflagen. Der extrem kurze Bindungsabstand zwischen den terminalen Schwefelionen der  $[S_2O_3]^{2-}$ -Tetraeder und den Kristallwassermolekülen ist auf ein ausgedehntes O-H $\cdots$ S Wasserstoffbrückenbindungssystem in  $M_2S_2O_3 \cdot H_2O$  zurückzuführen.

Durch Substitutionsversuche an ternären Alkalimetall Chalkogenometallaten mit Cer gelang es, das in den 1960er Jahren zum ersten Mal erwähnte Seltenerd-Chalkogenid  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  zu synthetisieren und erneut röntgenographisch zu charakterisieren. Die Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Ce}_6\text{Ga}_{3.33}\text{S}_{14}$  führte zu verbesserten Gütefaktoren des bereits existierenden Strukturmodells. Die Kristallstruktur ist isotyp zur Atomanordnung von  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3.33}\text{S}_{14}$  und zeichnet sich durch eine simultane Besetzung von Tetraeder- und Oktaederlücken durch Gallium aus.

Im selben Reaktionsansatz konnte außerdem als Minoritätsphase  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$  isoliert werden. Strukturell zeichnet sich  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$  durch molekulare Disilikateinheiten  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$ , isolierte Sulfidionen  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen aus. Die Kristallstruktur von  $\text{Ce}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{S}_3$  wurde 2002 erstmals von *Schleid* publiziert.

## 9. Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Borg, G. J. Dienes  
*An Introduction to Solid State Diffusion*  
Academic Press: San Diego, USA, **1988**, Vol. 9.
- [2] G. Demazeau  
*"Solvothormal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends"*  
*Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, 999.
- [3] G. Demazeau  
*"Solvothormal processes: new trends in materials chemistry"*  
*J. Phys.: Conf. Ser.* **2008**, 121, 082003.
- [4] M. G. Kanatzidis  
*"Molten Alkali-Metal Polychalcogenides as Reagents and Solvents for the Synthesis of New Chalcogenide Materials"*  
*Chem. Mater.* **1990**, 2, 353.
- [5] D. P. Shoemaker, D. Y. Chung, J. F. Mitchell, T. H. Bray, L. Soderholm, P. J. Chupas, M. G. Kanatzidis  
*"Understanding Fluxes as Media for Directed Synthesis: In Situ Local Structure of Molten Potassium Polysulfides"*  
*J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9456.
- [6] U. Zachwieja  
*"Einkristallzüchtung und Strukturverfeinerung von RbAu und CsAu"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1095.
- [7] C. Reiner, H. J. Deiseroth, M. Schlosser, L. Kienle  
*"Die neuen gemischtvalenten Chalkogenoindate  $MIn_7X_9$  (M: Rb, Cs; X: S, Se): Strukturchemie, Röntgen- und HRTEM-Untersuchungen"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 249.
- [8] M. Jansen  
*"The Azide/Nitrate Route, a Versatile and Prolific Procedure for the Synthesis of Alkali Oxometalates"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1910.
- [9] D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner  
*"Synthesis and Structural Characterization of  $Cs_2Ga_2Se_5$ "*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 826.
- [10] B. Krebs  
*"Thio- and Seleno-Compounds of Main Group Elements- Novel Inorganic Oligomers and Polymers"*  
*Angew. Chem.* **1983**, 22, 113.

- [11] S. Pütz, M. Döch, B. Krebs  
*"Cs<sub>3</sub>BSe<sub>3</sub>: The first Alkali Metal Selenoborate with Boron in a Trigonal Planar Coordination"*  
*Z. Kristallogr.* **2004**, 21, 179.
- [12] C. Reiner  
*Dissertation, Universität Siegen, Siegen, 1999.*
- [13] B. Eisenmann, A. Hofmann  
*"Crystal structure of pentasodium tetrathioindate(III), Na<sub>5</sub>InS<sub>4</sub>"*  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 169.
- [14] B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler  
*"Na<sub>5</sub>InTe<sub>4</sub> und Na<sub>5</sub>In<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> - Erste Beispiele für Neso- sowie Ditelluro-verbrückte Inotelluroindate"*  
*Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 8.
- [15] J. Heine, S. Dehnen  
*"Synthesis and Characterization of the First Salts of the ortho-Selenidoindate Anion [InSe<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2303.
- [16] P. Hagenmüller, F. Chopin, B. Castagna  
*"Thioborate Pb<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>5</sub>"*  
*C. R. Acad. Sci. C.* **1966**, 262, 418.
- [17] A. Hardy  
*"Crystal structure of lead thioborate, a new structure type"*  
*Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1968**, 91, 111.
- [18] A. Hammerschmidt, J. Küper, L. Stork, B. Krebs  
*"Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, und K<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>: Drei Perchalkogenoborate mit neuem polymeren Anionengerüst"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1898.
- [19] C. Püttmann, F. Hiltmann, W. Hamann, C. Brendel, B. Krebs  
*"The rubidium and thallium perthioborates RbBS<sub>3</sub>, TlBS<sub>3</sub>, and Tl<sub>3</sub>B<sub>3</sub>S<sub>10</sub>"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 109.
- [20] H.-J. Deiseroth  
*"Split positions for the alkali metal cations in the thioindates MIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> (M = potassium, rubidium, cesium)?"*  
*Z. Kristallogr.* **1986**, 177, 307.
- [21] L. Kienle, V. Duppel, A. Simon, H. J. Deiseroth  
*"Ordered structural variants in ternary chalcogenides with filled β-manganese structure"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 443.
- [22] F. Chopin, B. Capdepuy  
*"Strontium and barium thioborates MB<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and M<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S<sub>5</sub>"*  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 505.



- [23] C. Püttmann, W. Hamann, B. Krebs  
*"Preparation and crystal structures of thallium boron sulfide  $TlBS_2$  and strontium boron sulfide  $SrB_2S_4$ . Four membered  $B_2S_2$  rings in thioborates"*  
*Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 857.
- [24] Z. Huiyi, Z. Fakun, C. Ruiping, D. Zhenchao, G. G. Cong, H. Jinshun  
*"Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of  $AlnS_2$  ( $A=Rb, Cs$ )"*  
*J. Alloys Compd.* **2007**, 432, 69.
- [25] H. J. Deiseroth  
*"Unusual linear oligomeric anions  $[Ga_nSe_{2n+2}]^{(n+4)-}$  ( $n = 2, 4, 6$ ) in solid cesium selenogallates"*  
*Z. Kristallogr.* **1984**, 166, 283.
- [26] D. Friedrich, F. Pielhofer, M. Schlosser, R. Weihrich, A. Pfitzner  
*"Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of  $Cs_2Ga_2S_5$ , and Redetermination of the Crystal Structure of  $Cs_2S_6$ "*  
*Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1811.
- [27] A. Kyas  
*"Struktur und Magnetische Eigenschaften von Alkalimetallselenoferraten und – Gallaten"*  
*Dissertation, TH Aachen, Aachen*, **1981**.
- [28] E. E. Hellstrom, R. A. Huggins  
*"A study of the systems metal sulfide–aluminum sulfide,  $M = \text{lithium, sodium, potassium}$ ; preparation, phase study and electrical conductivity"*  
*Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 881.
- [29] J. Kim, T. Hughbanks,  
*"Synthesis and structures of new ternary aluminum chalcogenides:  $LiAlSe_2$ ,  $\alpha$ - $LiAlTe_2$ , and  $\beta$ - $LiAlTe_2$ "*  
*Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3092.
- [30] J. Weiß, R. Schäfer, G. Schön  
*"New alkali metal tellurides and selenides with Group IIIA elements"*  
*Z. Naturforsch.* **1976**, 31b, 1336.
- [31] J. Kim, T. Hughbanks  
*"Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults:  $KMQ_2$  ( $M = Al, Ga$ ;  $Q = Se, Te$ )"*  
*J. Solid State Chem.* **2000**, 149, 242.
- [32] A. P. Brown, B. Tani  
*"Powder x-ray diffraction identification of some new phases in the sodium sulfide–aluminum sulfide system"*  
*Mat. Res. Bull.* **1987**, 22, 1029.
- [33] B. Eisenmann, A. Hofmann  
*"Crystal structure of hexasodium di- $\mu$ -thio-bis(dithioaluminate) - HT,  $Na_6Al_2S_6$ "*  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 161.

- [34] B. Eisenmann, A. Hofmann  
"Crystal structure of hexasodium di- $\mu$ -selenido-bis(diselenidoaluminate),  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 141.
- [35] B. Eisenmann, A. Hofmann  
"Crystal structure of hexasodium di- $\mu$ -tellurido-bis(ditelluridoaluminate),  $\text{Na}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 139.
- [36] B. Eisenmann, A. Hofmann  
"Crystal structure of hexapotassium di- $\mu$ -selenido-bis(diselenidoaluminate),  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Se}_6$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 173.
- [37] B. Eisenmann, A. Hofmann  
"Crystal structure of hexapotassium di- $\mu$ -tellurido-bis(ditelluridoaluminate),  $\text{K}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 157.
- [38] B. Eisenmann, A. Jäger  
"Crystal structure of hexacesium di- $\mu$ -tellurobis(ditelluroaluminate),  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{Te}_6$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 253.
- [39] B. Eisenmann, A. Jäger  
"Crystal structure of cesium catena-tritelluroaluminate,  $\text{CsAlTe}_3$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 251.
- [40] B. Eisenmann, A. Hofmann  
"Crystal structure of hexasodium di- $\mu$ -thio-bis(dithioindate),  $\text{Na}_6\text{In}_2\text{S}_6$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 151.
- [41] H. J. Deiseroth  
"Rb $_6\text{In}_2\text{S}_6$  und Rb $_4\text{In}_2\text{S}_5$ , zwei neue Thioindate mit isolierten und verknüpften  $[\text{In}_2\text{S}_6]^{6-}$  Anionen"  
*Z. Naturforsch.* **1980**, 35b, 953.
- [42] R. Suhrmann, K. Clusius  
"The purification of the alkali metals"  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 152, 52.
- [43] O. Reckeweg, A. Simon  
"Azide und Cyanamide - ähnlich und doch anders."  
*Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 1097.
- [44] U. Müller  
"Verfeinerung der Kristallstrukturen von  $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{CsN}_3$  und  $\text{TiN}_3$ "  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 159.
- [45] V. Winkler  
"Neue, komplexe Alkalimetall Thioaluminate"  
*Masterarbeit, Universität Regensburg, Regensburg*, **2012**.
- [46] STOE & Cie GmbH, X-Area, Version 1.35, Darmstadt **2006**.
- [47] STOE & Cie GmbH, X-RED, Version 1.31, Darmstadt **2005**.

- [48] STOE & Cie GmbH, X-SHAPE, Version 2.07, Darmstadt **2005**.
- [49] CrysAlis<sup>Pro</sup>, Agilent Technologies, Version 171.36.24 und 171.37.35e, UK, **2010**.
- [50] R. C. Clark, J. S. Reid  
*"The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals"*  
*Acta Crystallogr.* **1995**, A51, 887.
- [51] Bruker AXS, XPREP- Reciprocal space exploration, Version 2005/2, **2005**.
- [52] L. Farrugia  
*"WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography"*  
*J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- [53] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus  
*"Jana2006. The crystallographic computing system"*  
Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [54] G. M. Sheldrick  
*"A short history of SHELXS"*  
*Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.
- [55] L. Palatinus, G. Chapuis  
*"SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions"*  
*J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.
- [56] G. M. Sheldrick  
*"Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)."*  
University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [57] A. Spek  
*"Single-crystal structure validation with the program PLANTON"*  
*J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7.
- [58] L. M. Gelato, E. Parthe  
*"STRUCTURE TIDY – a computer program to standardize crystal structure data"*  
*J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 139.
- [59] Crystal Impact GbR, Diamond, Version 3.2k, Bonn, Germany, **1997-2014**.
- [60] P. Debye, P. Scherrer  
*"Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht."*  
*Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse.* **1916**, 1.
- [61] J. Gal, D. Mogilanski, M. Nippus, J. Zabicky, G. Kimmel  
*"Fast high-resolution characterization of powders using an imaging plate Guinier camera"*  
*Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **2005**, A551, 145.
- [62] STOE & Cie GmbH, Win X<sup>POW</sup>, Version 3.0.2.1 und Version 1.08, Darmstadt, **2000-2009**.

- [63] Varian Inc. Varian Resolutions Pro, Molecular Spectroscopy Solutions, Version 4.1.0.101, **2006**.
- [64] H. Naumer, W. Heller  
*Untersuchungsmethoden in der Chemie – Einführung in die moderne Analytik*  
Georg Thieme Verlag Stuttgart, 3. Auflage, New York, **1997**.
- [65] J. Fahrenfort  
*"Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds."*  
*Spectrochimica Acta*. **1961**, 17, 698.
- [66] N. J. Harrick  
*"Surface chemistry from spectral analysis of totally internally reflected radiation."*  
*J. Phys. Chem.*. **1960**, 64, 1110.
- [67] M. E. Brown  
*Indroduction to Thermal Analysis: techniques and applications*  
Chapman and Hall, London, **1988**.
- [68] W. F. Hemminger, K. Cammenga  
*Methoden der thermischen Analyse*  
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1989**.
- [69] S. H. Kellington, D. Loveridge, J. M. Titman  
*"The lattice parameters of some alloys of lithium"*  
*J. Phys. D: Appl. Phys.* **1969**, 2, 1162.
- [70] E. D. Levine, E. J. Rapperport  
*"A study of the Al-Li system between aluminium and AlLi"*  
*Transactions of the Metallurgical Society of Aime* **1963**, 227, 1204.
- [71] K. Puhakainen, M. Bostroem, T. L. Groy, U. Haeussermann  
*"A new phase in the system Lithium - Aluminum: Characterization of orthorhombic Li<sub>2</sub>Al"*  
*J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 2528.
- [72] K. F. Tebbe, H. G. von Schnering, B. Rüter, G. Rabeneck  
*"Li<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, eine neue Phase im System Li/Al"*  
*Z. Naturforsch.* **1973**, 28b, 600.
- [73] D. A. Hansen, J. F. Smith  
*"The structure of Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>"*  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1968**, 24, 913.
- [74] K. Kuriyama, N. Masaki  
*"The crystal structure of LiAl"*  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1975**, 31 1793.
- [75] T. Yoshi-yama, K. Hasebe, M. H. Mannami  
*"Al<sub>3</sub>Li superlattice in Al-4.5 wt.% Li alloy"*  
*J. Phys. Soc. Jpn.* **1968**, 25, 908.

- [76] R. Kniep, P. Blees  
*"Phasengleichgewichte und intermediäre Phasen im System Al - Te"*  
*Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 182.
- [77] R. Nesper, J. Curda  
*"Al<sub>7</sub>Te<sub>10</sub> - das erste Chalcogenid mit zweiwertigem Aluminium"*  
*Z. Naturforsch.* **1987**, 42 557.
- [78] A. F. Hollemann, E. und N. Wiberg  
*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*  
Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102. Auflage, **2007**.
- [78a] A. F. Hollemann, E. und N. Wiberg  
*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*  
S. 1942 ff
- [78b] A. F. Hollemann, E. und N. Wiberg  
*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*  
S. 1944
- [78c] A. F. Hollemann, E. und N. Wiberg  
*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*  
S. 1938 ff
- [79] H. Sommer  
*Dissertation*, Universität Gießen, Gießen **1976**.
- [80] H. Sommer, R. Hoppe  
*"Die Kristallstruktur von Cs<sub>2</sub>S mit einer Bemerkung über Cs<sub>2</sub>Se, Cs<sub>2</sub>Te, Rb<sub>2</sub>Se und Rb<sub>2</sub>Te"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 118.
- [81] Z. Tomkowicz, A. Szytula  
*"Crystal and magnetic structure of KFeO<sub>2</sub>"*  
*J. Phys. Chem. Solids.* **1977**, 38, 1117.
- [82] A. Naveed Zafar, J. Nuss, D. Sheptyakov, M. Jansen  
*"The AFeO<sub>2</sub> (A = K, Rb and Cs) family: A comparative study of structures and structural phase transitions"*  
*J. Solid State Chem.* **2010**, 183 752.
- [83] C. L. Burdick, J. H. Ellis  
*"Crystal structure of chalcopyrite determined by X-rays"*  
*J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 2518.
- [84] L. Pauling, L. O. Brockway  
*"The crystal structure of chalcopyrite, CuFeS<sub>2</sub>"*  
*Z. Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1932**, 82, 188.
- [85] J. A. A. Ketelaar, E. W. Gorter  
*"The crystal structure of thallosulfide"*  
*Z. Kristallogr.* **1939**, 101, 367.

- [86] S. Bradtmöller, R. K. Kremer, P. Böttcher  
"Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{SnTi}_4\text{Se}_3$  mit einer Anmerkung zu  $\text{TiSe}$ "  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620 1073.
- [87] B. Eisenmann, A. Hofmann  
"Crystal structure of potassium phyllo-dithioindate(III),  $\text{KInS}_2$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 195, 318.
- [88] D. Müller, H. Hahn  
"Zur Struktur von  $\text{TiGaSe}_2$ "  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438 258.
- [89] B. Eisenmann, A. Hofmann  
"Crystal structure of sodium phyllo-di-selenidoaluminate,  $\text{NaAlSe}_2$ "  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 171.
- [90] Kai Feng, Dajiang Mei, Lei Bai, Zheshuai Lin, Jiyong Yao, Yicheng Wu  
"Synthesis, structure, physical properties, and electronic structure of  $\text{KGaSe}_2$ "  
*Solid State Sci.* **2012**, 14, 1152.
- [91] W. Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, H. G. v. Schnering  
"High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides  $\text{TiGaS}_2$ ,  $\text{TiGaSe}_2$ ,  $\text{TlInS}_2$ , and  $\text{TlInSe}_2$ "  
*Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1982**, 26, 3211.
- [92] H. J. Deiseroth, H. Fu-Son  
" $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{Se}_6$ , ein ternäres Selenogallat(III) mit isolierten  $(\text{Ga}_2\text{Se}_6)^{(6-)}$ -Ionen"  
*Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 181.
- [93] P. Müller, W. Bronger  
" $\text{Na}_3\text{FeS}_3$ , ein Thioferrat mit isolierten  $(\text{Fe}_2\text{S}_6)^-$ Anions"  
*Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1264.
- [94] H. Rieck, R. Hoppe  
"The first oxoferrate(III) with a discrete anion. Potassium oxoferrate(III)  $[\text{K}_6[\text{Fe}_2\text{O}_6]]$ "  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408 151.
- [95] A. Lindemann, J. Küper, W. Hamann, J. Kuchinke, C. Köster, B. Krebs  
"Syntheses, Crystal Structures, and Properties of the Three Novel Perselenoborates  $\text{RbBSe}_3$ ,  $\text{CsBSe}_3$ , and  $\text{TlBSe}_3$  with Polymeric Chain Anions"  
*J. Solid State Chem.* **2001**, 157, 206.
- [96] M. Schlosser, V. Frettlöh, H.-J. Deiseroth  
" $\text{RbGa}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$  - Zwei neue Strukturtypen"  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 94.
- [97] G. A. Steigmann, H. H. Sutherland, J. Goodyear  
"The crystal structure of beta- $\text{In}_2\text{S}_3$ "  
*Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 967.

- [98] Z. Z. Kish, A. S. Kanishcheva, Yu. N. Mikhailov, V. B. Lazarev, E. E. Semrad, E. Yu. Peresh  
*"Synthesis and crystal structure of lithium thioindate"*  
*Dokl. Akad. Nauk* **1985**, 280, 398.
- [99] U. C. Böhnke, H. Neumann, G. Kühn  
*"Phase study of the system  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{InSe}_2$ "*  
*J. Alloys Compd.* **1992**, 190, 17.
- [100] H. J. Beister, K. Syassen, W. Hönle, G. Kühn  
*"Phasenumwandlungen von  $\text{LiInSe}_2$  unter Druck"*  
*Z. Kristallogr.* **1989**, 186, 27.
- [101] W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann  
*"Die Kristallstruktur von  $\text{LiInTe}_2$ "*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 150.
- [102] R. Hoppe, W. Lidecke, F. C. Frorath  
*"Zur Kenntnis von  $\text{NaInS}_2$  und  $\text{NaInSe}_2$ "*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 309, 49.
- [103] E. R. Franke, H. Schäfer  
*"Zur Strukturchemie ternärer Telluride der Alkali- und Erdalkalimetalle mit den Elementen der dritten Hauptgruppe"*  
*Z. Naturforsch.* **1972**, 27b, 1308.
- [104] P. Wang, X.-Y. Huang, Y.-L. Liu, Y.-G. Wei, J. Li, H.-Y. Guo  
*"Solid state synthesis at intermediate temperature and structural characterization of  $\text{KInSe}_2$ "*  
*Hua Hsueh Hsueh Pao* **2000**, 58, 1005.
- [105] Y.-C. Hung, S.-J. Hwu  
*"The  $\text{KInTe}_2$  structure revisited"*  
*Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, 49, 1588.
- [106] F.-Q. Huang, B. Deng, D. E. Ellis, J. A. Ibers  
*"Preparation, structures, and band gaps of  $\text{RbInS}_2$  and  $\text{RbInSe}_2$ "*  
*J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2128.
- [107] S. S. Dhingra, R. C. Haushalter  
*"One-dimensional inorganic polymers: synthesis and structural characterization of the main-group metal polymers  $\text{K}_2\text{HgSnTe}_4$ ,  $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{HgSnTe}_4$ ,  $(\text{PhP}_4)\text{GeInTe}_4$  and  $\text{RbInTe}_2$ "*  
*Chem. Mater.* **1994**, 6, 2376.
- [108] Huiyi Zeng, Zheng Fakun, Chen Ruiping, Dong Zhenchao, Guo Guo Cong, Huang Jinshun  
*"Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of  $\text{AlInS}_2$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ )"*  
*J. Alloys Compd.* **2007**, 432, 69.
- [109] M. D. Ward, E. A. Pozzi, R. P. Van Duyne, J. A. Ibers  
*"Syntheses, structures, and optical properties of the indium/germanium selenides  $\text{Cs}_4\text{In}_8\text{GeSe}_{16}$ ,  $\text{CsInSe}_2$ , and  $\text{CsInGeSe}_4$ "*  
*J. Solid State Chem.* **2014**, 212, 191.

- [110] M. Schlosser  
*"Micro- and nanostructures of the new ternary chalcogenides  $RbIn_3S_5$ ,  $CsIn_3S_5$ , and  $K_2In_{12}Se_{19}$ . Preparation, x-ray structure analysis, and electron microscopy"*  
*Dissertation, Universität Siegen, Siegen* **2005**.
- [111] H. J. Deiseroth, C. Reiner, M. Schlosser  
*„ $MIn_3S_5$  ( $M = Rb, Cs$ ), a new structure type based on a joint ccp arrangement of  $S^{2-}$  and  $M^+$ : structure, microstructure, and twinning"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1641.
- [112] L. Kienle, A. Simon  
*"Polysynthetic Twinning in  $RbIn_3S_5$ "*  
*J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 214.
- [113] M. Schlosser, C. Reiner, H. J. Deiseroth, L. Kienle  
*" $K_2In_{12}Se_{19}$ , a complex new structure type based on icosahedral units of  $Se^{(2-)}$ "*  
*Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 2241.
- [114] B. Eisenmann, A. Hofmann  
*"Crystal structure of heptasodium catenaoctaselenotriindate(III)"*  
*Z. Kristallogr.* **1991**, 197, 159.
- [115] Naoaki Yabuuchi, Hiroaki Yoshida, Shinichi Komaba  
*"Crystal structures and electrode performance of  $\alpha$ - $NaFeO_2$  for rechargeable sodium batteries"*  
*Electrochemistry* **2012**, 80, 716.
- [116] G. Cordier, G. Savelsberg, H. Schäfer  
*"Zintlphasen mit komplexen Anionen: Zur Kenntnis von  $Ca_3AlAs_3$  und  $Ba_3AlSb_3$ "*  
*Z. Naturforsch.* **1982**, 37b, 975.
- [117] R. D. Shannon  
*"Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides"*  
*Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- [118] V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner  
*"Synthesis and Crystal Structures of  $Rb_4Al_2S_5$  and  $Cs_4In_2S_5$ "*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 549.
- [119] A. D. Becke, K. E. Edgecombe  
*"A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems"*  
*J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- [120] R. Wehrich, S. F. Matar, E. Betranhandy  
*"In search of new candidates for ultra-hard materials: the ternary  $BC_3N_3$  stoichiometry"*  
*J. Phys. Chem. Solids* **2003**, 64, 1539.
- [121] W. Bronger  
*"Darstellung, Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften von Alkalithioferraten(III)"*  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 15.



- [122] I. V. Bodnar  
*"Vibrational Solutions Spectra of  $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$  Solid solutions"*  
*J. Appl. Spectrosc.* **1999**, 6, 66.
- [123] L. Roa, J. González, J. C. Chervin, A. Chevy  
*"High Pressure Raman Scattering Study of  $\text{CuAlS}_2$ "*  
*Phys. stat. sol.* **1999**, 211, 429.
- [124] B. Krebs, H. Greiwing  
*" $\text{Ti}_3\text{Al}_7\text{S}_{12}$  - ein neues Al-reiches Thioaluminat: Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften"*  
*Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 616, 145.
- [125] O. V. Kulikova, N. A. Molddovyan, S. M. Popov, S. I. Radautsan, A. V. Siminel  
*"Optical Absorption and Raman Scattering of Spinel Type Semiconductor  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$ "*  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 586.
- [126] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noel, M. Causa, M. Rerat, B. Kirtman  
*Int. J. Quantum Chem.* **2014**, 114, 1287.
- [127] M. Modl  
*"Darstellung und Charakterisierung von  $\text{RbAl}_3\text{S}_5$  und  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ "*  
*Bachelorarbeit, Universität Regensburg, Regensburg* **2011**.
- [128] M. Schlosser, V. Frettlöh, H. J. Deiseroth  
*" $\text{RbGa}_3\text{S}_5$  and  $\text{CsGa}_3\text{S}_5$  - two new structure types"*  
*Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, 635, 94.
- [129] K. O. Klepp  
*"Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{Na}_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ . Ein Thiogallat mit  $[\text{Ga}_2\text{S}_5]^{4-}$ -Zweier-Doppelketten"*  
*Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 937.
- [130] H. D. Flack  
*"On enantiomorph-polarity estimation"*  
*Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 876.
- [131] F. Liebau  
*Structural Chemistry of Silicates - Structure, Bonding, and Classification*  
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, **1985**.
- [132] H. U. Borgstedt, C. Guminski  
*"Solubility data: Iron-potassium system"*  
*Solubility Data Series* **1996**, 63, 282.
- [133] J. Meyer, H. Eggeling  
*"The Thiosulfates"*  
*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1351.

- [134] Z. Gabelica  
*"Compounds of cadmium and thiosulfate ions. VI. Study of the cadmium thiosulfate-cesium thiosulfate-water ternary system at 0°C"*  
*Bull. Acad. Roy. Belg. (Classe Sci.)*, **1975**, 61, 454.
- [135] Z. Gabelica  
*"Compounds of cadmium ion and thiosulfate ion. II. Cadmium thiosulfate-potassium thiosulfate-water ternary system at 0 and 20.deg."*  
*Bull. Acad. Roy. Belg. (Classe Sci.)*, **1973**, 59, 1029
- [136] Z. Gabelica;  
*"Cadmium ion and thiosulfate ion compounds. III. Cadmium thiosulfate-ammonium thiosulfate-water ternary system at 0.deg."*  
*Bull. Acad. Roy. Belg. (Classe Sci.)*, **1973**, 59, 1164.
- [137] Z. Gabelica;  
*"Cadmium ion and thiosulfate ion compounds. V. Ternary system, cadmium thiosulfate-rubidium thiosulfate-water at 0.deg."*  
*Bull. Acad. Roy. Belg. (Classe Sci.)*, **1974**, 60, 944.
- [138] Z. Gabelica  
*"Compounds of cadmium and thiosulfate ions. IV. Cadmium thiosulfate- (barium, strontium, or magnesium) - thiosulfate-water ternary systems at 0 and 20"*  
*Bull. Acad. Roy. Belg. (Classe Sci.)*, **1974**, 60, 762.
- [139] P. Held, L. Bohatý  
*"Calcium and strontium thiosulfate,  $\text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SrS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ "*  
*Acta Cryst.* **2004**, C60, i97.
- [140] M. Nardelli, G. Fava, G. Giraldi  
*"The crystal structure of magnesium thiosulfate hexahydrate"*  
*Acta Cryst.* **1962**, 15, 227.
- [141] S. Baggio, L. M. Amzel, L. N. Becka  
*"Refinement of the structure of magnesium thiosulfate hexahydrate,  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "*  
*Acta Cryst.* **1969**, 25, 2650.
- [142] Y. Elerman, H. Füss, W. Joswig  
*"Hydrogen bonding in magnesium thiosulfate hexahydrate  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A neutron diffraction study"*  
*Acta Cryst.* **1982**, B38, 1799.
- [143] Y. Elerman, J. W. Bats, H. Füss  
*"Deformation density in complex anions. IV. Magnesium thiosulfate hexahydrate,  $\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ "*  
*Acta Cryst.* **1983**, C39, 515.
- [144] M. Nardelli, G. Fava  
*"The crystal structure of barium thiosulfate monohydrate"*  
*Acta Cryst.* **1962**, 15, 477.

- [145] L. M. Manojlovic-Muir  
"Neutron diffraction study of barium thiosulfate monohydrate"  
*Acta Cryst.* **1975**, B31, 135.
- [146] L. M. Manojlovic-Muir  
"O-H...S hydrogen bond in barium thiosulfate monohydrate"  
*Nat. Chem.* **1969**, 224, 686.
- [147] L. Csordás, D. Menzel  
"The dimensions of the unit cell and space group of  $K_2S_2O_3 \cdot 1/3H_2O$ "  
*Kristallografiya* **1958**, 3, 372.
- [148] E. J. Chan, B. W. Skelton, A. H. White  
"Structural characterization of some coinage metal(I) thiosulfate complexes,  $M1_aM2_b(X_c)(S_2O_3)d(eS)$  ( $M1$  = group 1 cation,  $X$  = univalent anion,  $M2$  = CuI, AgI,  $S$  = Solvent)"  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2825.
- [149] L. Csordás  
*Acta Chim. Aca. Sci. Hung.* **1969**, 62, 371.
- [150] E. Sándor, L. Csordás  
*Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 1019.
- [151] V. M. Padmanabhan, V. S. Yadava  
"Neutron diffraction study of sodium thiosulfate pentahydrate,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ "  
*Acta Crystallogr.* **1971**, 27, 253.
- [152] A. Aydin Uraz, N. Argagan  
"An x-ray diffraction study of sodium thiosulfate pentahydrate,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ "  
*Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 1396.
- [153] G. C. Lisensky, H. A. Levy  
"Sodium thiosulfate pentahydrate: a redetermination by neutron diffraction"  
*Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1975.
- [154] S. T. Teng, H. Füss, J. W. Bats  
"Refinement of sodium thiosulfate,  $Na_2S_2O_3$ , at 120 K"  
*Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 1785.
- [155] S. M. Prasad, A. Rani  
"Rerefinement of sodium thiosulfate pentahydrate"  
*Acta Crystallogr.* **2001**, 57, i67.
- [156] K. V. Benda, H. V. Benda  
"On polymorphism of sodium thiosulfate"  
*Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 957.
- [157] A. J. Lehner, L. V. Schindler, C. Röhr  
"Crystal structures of the alkali thiosulfates  $A_2S_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $A/n$  = K/0, K/1/3, Rb/1)"  
*Z. Naturforsch.* **2013**, 68b, 323.

- [158] H. D. Lutz, J. Henning  
*"Infrared and Raman spectra of isotopically dilute (HDO) barium chlorate monohydrate-type halate hydrates with matrix isolated  $\text{XO}^{3-}$  guest ions"*  
*J. Mol. Struct.* **1986**, 142, 575.
- [159] T. Steiner  
*"The hydrogen bond in the solid state"*  
*Angew. Chem.* **2002**, 41, 48.
- [160] G. A. Jeffrey  
*An Introduction to Hydrogen Bonding*  
Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [161] A. Torres, F. Rull, J. A. de Saja  
*"Polarized Raman study of dicerium trisulfate nonahydrate and its perdeuterated analog"*  
*Spectrochim. Acta* **1980**, 36A, 425.
- [162] L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, M. R. Huch  
*"Crystal structures of the  $\text{Ln}_{4-x}\text{In}_{5-y}\text{S}_{13}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr and Nd}$ ;  $x = 0.08 - 0.12$ ,  $y = 0.21 - 0.24$ ),  $\text{La}_3\text{In}_{1.67}\text{S}_7$ ,  $\text{Gd}_3\text{InS}_6$  and  $\text{La}_4\text{Ag}_2\text{In}_4\text{S}_{13}$  compounds"*  
*J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2626.
- [163] K. Mitchell, J.A. Ibers  
*"Rare-Earth Transition-Metal Chalcogenides"*  
*Chem. Rev.* **2002**, 102, 1929.
- [164] V.A. Starodub  
*Uspehi Khimii*, **1999**, 68, 883.
- [165] M. Patrie, M. Guittard  
*"Chimie minerale. Sur les composés du type  $\text{Ce}_6\text{Al}_{10/3}\text{S}_{14}$ "*  
*Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, **1969**, 268, 1136.
- [166] A. M Loireau-Lozach, M. Guittard, J. Flahaut  
*"Systemes  $\text{L}_2\text{S}_3\text{-Ga}_2\text{S}_3$  ( $\text{L} = \text{La, Ce, Dy, Er et Y}$ ). Diagrammes de phases"*  
*Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 881.
- [167] D. de Saint-Giniez, P. Laruelle, J. Flahaut  
*"Structure cristalline du sulfure double de cerium et d'aluminium  $\text{Ce}_6\text{Al}_{3,33}\text{S}_{14}$ "*  
*Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, **1968**, 267, 1029.
- [168] J. Flahaut, P. Laruelle  
*"The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids"*  
Eyring & M. O'Keefe, Amsterdam: North-Holland, 109.
- [169] Jianqiao He, Zhe Wang, Xian Zhang, Ye Cheng, Yu Gong, Xiaofang Lai, Chong Zheng, Jianhua Lin, Fuqiang Huang  
*"Synthesis, structure, magnetic and photoelectric properties of  $\text{Ln}_3\text{M}_{0.5}\text{M}'\text{Se}_7$  ( $\text{Ln} \frac{1}{4} \text{La, Ce, Sm}$ ;  $\text{M} \frac{1}{4} \text{Fe, Mn}$ ;  $\text{M}' \frac{1}{4} \text{Si, Ge}$ ) and  $\text{La}_3\text{MnGaSe}_7$ "*  
*RSC Adv.* **2015**, 5, 52629.

- [170] A. M. Mills, M. Ruck  
"Cerium iron sulfide,  $Ce_3Fe_{1.94}S_7$ "  
*Acta Cryst.* **2004**, C60, i71.
- [171] M. Mikami, S. Nakamura  
"Electronic structure of rare-earth sesquioxides and oxysulfides"  
*J. Alloys Compd.* **2006**, 408, 687.
- [172] R. Mauricot, J. Gareh, M. Evain  
"Crystal structure of  $Ce_2O_{2.5}S$ , an oxidized form of  $Ce_2O_3$ , from neutron and x-ray powder diffraction"  
*Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 24.
- [173] J. Dugue, D. Carre, M. Guittard  
*Acta Crystallogr.* **1978**, 34, 3564.
- [174] J. Dugue, D. Carre, M. Guittard  
*Acta Crystallogr.* **1979**, 35, 1550.
- [175] W. H. Zachariasen  
"Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. VII. The crystal structure of  $Ce_2O_3S$ ,  $La_2O_3S$ , and  $Pu_2O_3S$ "  
*Acta Crystallogr.* **1949**, 2, 60.
- [176] T. Schleid, F. Lissner  
" $M_{10}S_{14}O$ -type oxysulfides ( $M = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ) as an "oxygen trap" in oxidation reactions of reduced lanthanide chlorides with sulfur"  
*J. Less-Common Met.* **1991**, 175, 309.
- [177] D. L. Rogachev, M. A. Porai Koshits, V. Ya. Kuznetsov, L. M. Dikareva  
"Structure of cerium(II) sulfate  $Ce(SO_4)_2$ "  
*Zhurnal Strukturnoi Khimii.* **1974**, 15, 465.
- [178] M. Bräu  
"Gruppe 11 und 12 Halogenide als präparatives Hilfsmittel"  
*Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg*, **2007**.
- [179] D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner  
"Polymorphism of  $CsGaSe_2$ "  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2356.
- [180] K.-J. Range, G. Mahlberg  
"High pressure transformations of the alkali thioindates potassium thioindate, rubidium thioindate, and cesium thioindate"  
*Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1975**, 30, 81.
- [181] L. Pauling:  
*Die Natur der Chemischen Bindung*  
Chemie Verlag, 3. Auflage, Weinheim, **1973**, S. 507 ff.
- [182] H.-J. Deiseroth, H. Fu-Son  
" $[Ga_6Se_{14}]^{10-}$ : Ein 1900 pm langes, hexameres Anion"  
*Angew. Chem.* **1981**, 93, 1011.

- [183] J. A. Bearden  
*"X-Ray Wavelengths"*  
*Rev. Mod. Phys.* **1967**, 86.
- [184] K. Stahl, T. Balic-Zunic, F. da Silva, K. M. Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann  
*"The crystal structure determinations and refinements of  $K_2S_2O_7$ ,  $KNaS_2O_7$  and  $Na_2S_2O_7$  from X-ray powder and single crystal diffraction data"*  
*J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1697.
- [185] C. von Ruedorffer  
*"Darstellung und Charakterisierung von  $Cs_6In_2S_6$ "*  
*Bachelorarbeit, Universität Regensburg, Regensburg* **2013**.
- [186] I. Hartenbach, Th. Schleid  
*"Crystal structure of tetracerium(III) trisulfid heptaoxodisilicate(IV),  $Ce_4S_3[Si_2O_7]$ "*  
*Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 175.

# A1 Zusammenstellung aller literaturbekannten ternären Festkörper $M_xT_yQ_z$ im Phasendreieck $M-T-Q$

| Allgemeine Zusammensetzung | Aluminium   | Gallium  | Indium  |
|----------------------------|---|--|---|
| $MTQ_2$                    | LiAlS <sub>2</sub> , LiAlSe <sub>2</sub> , LiAlTe <sub>2</sub><br>NaAlSe <sub>2</sub> , NaAlTe <sub>2</sub><br>KAlTe <sub>2</sub><br>CsAlS <sub>2</sub> , CsAlSe <sub>2</sub>   | LiGaS <sub>2</sub> , LiGaSe <sub>2</sub> , LiGaTe <sub>2</sub><br>NaGaTe <sub>2</sub><br>KGaS <sub>2</sub> , KGaSe <sub>2</sub> , KGaTe <sub>2</sub><br>RbGaS <sub>2</sub><br>CsGaS <sub>2</sub> , CsGaTe <sub>2</sub>   | LiInS <sub>2</sub> , LiInSe <sub>2</sub> , LiInTe <sub>2</sub><br>NaInS <sub>2</sub> , NaInSe <sub>2</sub> , NaInTe <sub>2</sub><br>KInS <sub>2</sub> , KInSe <sub>2</sub> , KInTe <sub>2</sub><br>RbInS <sub>2</sub> , RbInSe <sub>2</sub><br>CsInS <sub>2</sub> , CsInSe <sub>2</sub> |
| $M_6T_2Q_6$                | Na <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>6</sub> , Na <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> , Na <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Te <sub>6</sub><br>K <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> , K <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Te <sub>6</sub><br>Cs <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>6</sub> , Cs <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Te <sub>6</sub> | Na <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>6</sub> , Na <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> Se <sub>6</sub><br>K <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>6</sub> , K <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> , K <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> Te <sub>6</sub><br>Cs <sub>6</sub> Ga <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> | Na <sub>6</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub><br>Rb <sub>6</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub><br>Cs <sub>6</sub> In <sub>2</sub> S <sub>6</sub>  |
| $MT_3Q_5$                  | CsAl <sub>3</sub> S <sub>5</sub>  | LiGa <sub>3</sub> Te <sub>5</sub><br>NaGa <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> , NaGa <sub>3</sub> Te <sub>5</sub><br>RbGa <sub>3</sub> S <sub>5</sub><br>CsGa <sub>3</sub> S <sub>5</sub>   | RbIn <sub>3</sub> S <sub>5</sub><br>CsIn <sub>3</sub> S <sub>5</sub><br>(Oktaedrische und tetraedrische Koordination am In)   |
| $M_8T_4Q_{10}$             | Rb <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> S <sub>5</sub>  | Na <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub> S <sub>10</sub><br>Cs <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub> Se <sub>10</sub>  | Rb <sub>8</sub> In <sub>4</sub> S <sub>10</sub><br>Cs <sub>4</sub> In <sub>2</sub> S <sub>5</sub>   |
| $M_{10}T_6Q_{14}$          | Cs <sub>10</sub> Al <sub>6</sub> S <sub>14</sub>  | Cs <sub>10</sub> Ga <sub>6</sub> Se <sub>14</sub>  |   |
| $M_5TQ_4$                  |   | K <sub>5</sub> GaSe <sub>4</sub>   | Na <sub>5</sub> InS <sub>4</sub> , Na <sub>5</sub> InTe <sub>4</sub>  |
| $MT_5Q_8$                  |   |  | KIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub><br>RbIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub><br>CsIn <sub>5</sub> S <sub>8</sub><br>(Oktaedrische Koordination am In)  |

|                                     |  |  |   |
|-------------------------------------|--|--|---|
| <b><math>M_2T_{12}Q_{19}</math></b> |  |  | $K_2In_{12}Se_{19}$   |
| <b><math>M_7T_3Q_8</math></b>       |  |  | $Na_7In_3Se_8$<br>(Oktaedrische und tetraedrische<br>Koordination am In)    |
| <b><math>M_2T_6Q_{10}</math></b>    |  |  | $Na_2In_6Se_{10}$<br>(Oktaedrische und tetraedrische<br>Koordination am In) |

Die, in der Farbe „Rot“ hervorgehobenen Festkörper wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation synthetisiert und strukturell charakterisiert.



## A2 Definitionen

- Die Gütefaktoren der Einkristallstrukturanalyse basieren auf folgenden Definitionen:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - |\bar{F}|^2|}{\sum |F_0|^2}$$

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

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

„Goodness of fit“

$$S = \sqrt{\frac{\sum [w (F_0^2 - F_c^2)^2]}{m - n}}$$

Mit  $m$  = Zahl der Reflexe und  $n$  = Zahl der verfeinerten Parameter

- Die Gewichtung unter Verwenden von *JANA2006*<sup>[53]</sup> basiert auf folgenden Definitionen:

„Weighting based on sigma“

$$w = \frac{1}{\theta^2(|F_0|) + (uF_0)^2}$$

Mit  $u$  = instability factor;  $u = 0.02$  für alle Verfeinerungen in dieser Arbeit

„Weighting“ für Verfeinerungen gegen  $F^2$

$$w' = \frac{w}{4F_0^2}$$

- Defintition  $U_{eq}$ :

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

## **A3 Röntgenpulverdiffraktometrie (XPD) der binären Vorstufen CsN<sub>3</sub> und RbN<sub>3</sub>**

### **Indizierung und Verfeinerung der experimentellen Beugungsreflexe des XPD von RbN<sub>3</sub>.**

File title : wivh008

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 27

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0232 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I

Spacegroup : I 4/m c m ( No. 140 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 6.3086

Cell\_C : 7.5201

Refined cell parameters :

Cell\_A : 6.3086(8)

Cell\_C : 7.5201(9)

Cell\_Volume: 299.29(8)

Number of single indexed lines : 27

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.023(7)

Final 2Theta window : 0.0300

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 19.869   | 1 | 1 | 0 | 19.887    | -0.0180  | 30.2  | 4.4648 | 4.4609  |
| 2  | 23.632   | 0 | 0 | 2 | 23.643    | -0.0112  | 6.7   | 3.7618 | 3.7601  |
| 3  | 28.265   | 2 | 0 | 0 | 28.270    | -0.0050  | 46.5  | 3.1548 | 3.1543  |
| 4  | 31.075   | 1 | 1 | 2 | 31.082    | -0.0078  | 100.0 | 2.8757 | 2.8750  |
| 5  | 33.899   | 2 | 1 | 1 | 33.909    | -0.0103  | 5.8   | 2.6423 | 2.6415  |
| 6  | 37.176   | 2 | 0 | 2 | 37.176    | 0.0002   | 27.5  | 2.4166 | 2.4166  |
| 7  | 40.412   | 2 | 2 | 0 | 40.407    | 0.0050   | 21.9  | 2.2302 | 2.2304  |
| 8  | 45.430   | 3 | 1 | 0 | 45.427    | 0.0034   | 19.3  | 1.9948 | 1.9950  |
| 9  | 47.356   | 2 | 2 | 2 | 47.350    | 0.0053   | 10.1  | 1.9181 | 1.9183  |
| 10 | 48.394   | 0 | 0 | 4 | 48.375    | 0.0183   | 6.8   | 1.8794 | 1.8800  |
| 11 | 51.843   | 3 | 1 | 2 | 51.839    | 0.0042   | 20.9  | 1.7621 | 1.7623  |
| 12 | 52.813   | 1 | 1 | 4 | 52.799    | 0.0133   | 5.8   | 1.7320 | 1.7325  |
| 13 | 53.751   | 3 | 2 | 1 | 53.745    | 0.0056   | 0.7   | 1.7040 | 1.7042  |
| 14 | 56.991   | 2 | 0 | 4 | 56.977    | 0.0135   | 9.4   | 1.6146 | 1.6149  |
| 15 | 58.478   | 4 | 0 | 0 | 58.473    | 0.0053   | 2.3   | 1.5770 | 1.5771  |
| 16 | 62.405   | 3 | 3 | 0 | 62.402    | 0.0033   | 1.6   | 1.4869 | 1.4870  |
| 17 | 63.962   | 4 | 0 | 2 | 63.962    | -0.0000  | 5.6   | 1.4544 | 1.4544  |
| 18 | 64.814   | 2 | 2 | 4 | 64.805    | 0.0093   | 5.3   | 1.4373 | 1.4375  |
| 19 | 66.197   | 4 | 2 | 0 | 66.194    | 0.0025   | 7.4   | 1.4106 | 1.4106  |
| 20 | 67.704   | 3 | 3 | 2 | 67.708    | -0.0038  | 6.7   | 1.3828 | 1.3828  |
| 21 | 68.534   | 3 | 1 | 4 | 68.527    | 0.0073   | 7.7   | 1.3681 | 1.3682  |
| 22 | 71.349   | 4 | 2 | 2 | 71.355    | -0.0068  | 4.7   | 1.3209 | 1.3208  |
| 23 | 75.870   | 0 | 0 | 6 | 75.845    | 0.0251   | 0.4   | 1.2530 | 1.2534  |
| 24 | 77.010   | 5 | 1 | 0 | 77.013    | -0.0033  | 2.3   | 1.2373 | 1.2372  |
| 25 | 79.318   | 1 | 1 | 6 | 79.344    | -0.0256  | 2.9   | 1.2070 | 1.2066  |
| 26 | 81.905   | 5 | 1 | 2 | 81.907    | -0.0021  | 4.0   | 1.1753 | 1.1752  |
| 27 | 82.775   | 2 | 0 | 6 | 82.803    | -0.0281  | 1.7   | 1.1651 | 1.1648  |

Average delta(2Theta) = 0.009  
 Maximum delta(2Theta) = 0.028 ( peak 27 ) = 3.1 \* average  
 Figure of Merit F(27) = 85.5 ( 0.009, 35 )  
 Durbin-Watson serial correlation = 1.509 ( not significant )  
 Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 9.4291e-005

## Indizierung und Verfeinerung der experimentellen Beugungsreflexe des XPD von CsN<sub>3</sub>.

File title : CsN<sub>3</sub>, 7. Semester Praktikum

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 33

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : 0.0015 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I  
 Spacegroup : I 4/m c m ( No. 140 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 6.5466

Cell\_C : 8.1016

Refined cell parameters :

Cell\_A : 6.54658(7)

Cell\_C : 8.10160(10)

Cell\_Volume: 347.215(9)

Number of single indexed lines : 33

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0015(7)

Final 2Theta window : 0.0100

| N  | 2Th[obs] | H | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 19.158   | 1 | 1 | 0 | 19.157    | 0.0008   | 58.5  | 4.6289 | 4.6291  |
| 2  | 21.925   | 0 | 0 | 2 | 21.924    | 0.0006   | 14.5  | 4.0507 | 4.0508  |
| 3  | 27.224   | 2 | 0 | 0 | 27.222    | 0.0017   | 50.0  | 3.2731 | 3.2733  |
| 4  | 29.274   | 1 | 1 | 2 | 29.273    | 0.0005   | 100.0 | 3.0484 | 3.0484  |
| 5  | 32.493   | 2 | 1 | 1 | 32.492    | 0.0017   | 3.0   | 2.7533 | 2.7534  |
| 6  | 35.223   | 2 | 0 | 2 | 35.222    | 0.0002   | 34.0  | 2.5460 | 2.5460  |
| 7  | 38.879   | 2 | 2 | 0 | 38.878    | 0.0010   | 18.8  | 2.3145 | 2.3146  |
| 8  | 43.689   | 3 | 1 | 0 | 43.689    | 0.0004   | 19.3  | 2.0702 | 2.0702  |
| 9  | 44.706   | 0 | 0 | 4 | 44.707    | -0.0006  | 6.5   | 2.0254 | 2.0254  |
| 10 | 45.077   | 2 | 2 | 2 | 45.077    | -0.0001  | 15.1  | 2.0096 | 2.0096  |
| 11 | 45.668   | 2 | 1 | 3 | 45.667    | 0.0008   | 0.5   | 1.9850 | 1.9850  |
| 12 | 49.054   | 1 | 1 | 4 | 49.055    | -0.0005  | 8.2   | 1.8556 | 1.8556  |
| 13 | 49.399   | 3 | 1 | 2 | 49.400    | -0.0005  | 25.5  | 1.8434 | 1.8434  |
| 14 | 51.538   | 3 | 2 | 1 | 51.541    | -0.0033  | 0.3   | 1.7719 | 1.7717  |
| 15 | 53.132   | 2 | 0 | 4 | 53.133    | -0.0017  | 10.0  | 1.7224 | 1.7223  |
| 16 | 56.153   | 4 | 0 | 0 | 56.154    | -0.0006  | 2.9   | 1.6367 | 1.6366  |
| 17 | 59.894   | 3 | 3 | 0 | 59.895    | -0.0012  | 1.8   | 1.5431 | 1.5430  |
| 18 | 60.710   | 2 | 2 | 4 | 60.712    | -0.0025  | 5.5   | 1.5243 | 1.5242  |
| 19 | 61.011   | 4 | 0 | 2 | 61.011    | -0.0002  | 5.2   | 1.5175 | 1.5175  |
| 20 | 63.499   | 4 | 2 | 0 | 63.500    | -0.0005  | 4.5   | 1.4639 | 1.4639  |
| 21 | 64.289   | 3 | 1 | 4 | 64.290    | -0.0014  | 7.2   | 1.4478 | 1.4478  |
| 22 | 64.579   | 3 | 3 | 2 | 64.579    | -0.0005  | 5.0   | 1.4420 | 1.4420  |
| 23 | 68.044   | 4 | 2 | 2 | 68.045    | -0.0010  | 4.7   | 1.3767 | 1.3767  |
| 24 | 69.567   | 0 | 0 | 6 | 69.567    | -0.0000  | 0.4   | 1.3503 | 1.3503  |

---

|    |        |   |   |   |        |         |     |        |        |
|----|--------|---|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 25 | 72.920 | 1 | 1 | 6 | 72.919 | 0.0009  | 2.2 | 1.2962 | 1.2962 |
| 26 | 73.737 | 5 | 1 | 0 | 73.736 | 0.0009  | 1.7 | 1.2839 | 1.2839 |
| 27 | 74.474 | 4 | 0 | 4 | 74.474 | -0.0003 | 1.6 | 1.2730 | 1.2730 |
| 28 | 76.211 | 2 | 0 | 6 | 76.211 | -0.0003 | 1.2 | 1.2482 | 1.2482 |
| 29 | 77.742 | 3 | 3 | 4 | 77.743 | -0.0012 | 1.1 | 1.2274 | 1.2274 |
| 30 | 78.010 | 5 | 1 | 2 | 78.010 | -0.0001 | 2.7 | 1.2239 | 1.2239 |
| 31 | 80.973 | 4 | 2 | 4 | 80.972 | 0.0009  | 2.5 | 1.1864 | 1.1864 |
| 32 | 82.673 | 2 | 2 | 6 | 82.670 | 0.0029  | 0.8 | 1.1663 | 1.1663 |
| 33 | 83.461 | 4 | 4 | 0 | 83.458 | 0.0028  | 0.7 | 1.1573 | 1.1573 |

Average  $\delta(2\theta) = 0.001$

Maximum  $\delta(2\theta) = 0.003$  ( peak 14 ) =  $3.4 * \text{average}$

Figure of Merit  $F(30) = 952.1$  ( 0.001, 36 )

Durbin-Watson serial correlation = 0.712

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 1.0203e-005$

## A4 Kristallographische Daten, Bindungslängen und –winkel und Röntgenpulverdiffraktometrie (XPD) ternärer Rubidium und Cäsium Chalkogenoaluminat

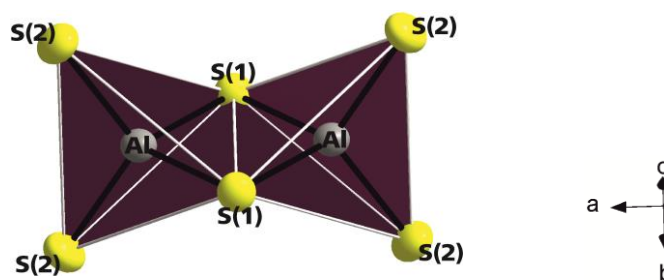
### A4.1 Die Verbindung $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$

Ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel innerhalb der  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  Doppeltetraeder und der primären Cäsium Koordinationssphäre sind in Tabelle A4.1 zusammengefasst.

**Tabelle A4.1.** Ausgewählte interatomare Abstände von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

| Atom | Atom | Interatomarer Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|------|------|---------------------------|------------------|--------------------|
| Al-  | Al   | 3.105(6)                  | ∠ S1-Al-S1       | 95.75(9) 2x        |
|      | S1   | 2.315(1) 2x               | ∠ Al-S1-Al       | 84.25(7) 2x        |
|      | S2   | 2.235(1) 2x               | ∠ S2-Al-S2       | 112.2(1) 2x        |
|      |      |                           | ∠ S1-Al-S2       | 110.66(6) 4x       |
| Cs1- | S1   | 3.458(1)                  |                  |                    |
|      | S1   | 3.476(1)                  |                  |                    |
|      | S1   | 3.559(1)                  |                  |                    |
|      | S2   | 3.467(1) 2x               |                  |                    |
| Cs2- | S1   | 3.748(1)                  |                  |                    |
|      | S2   | 3.484(1)                  |                  |                    |
|      | S2   | 3.496(1)                  |                  |                    |
|      | S2   | 3.625(1)                  |                  |                    |
|      | S2   | 3.772(1)                  |                  |                    |
|      | S2   | 3.806(1)                  |                  |                    |

Abbildung A4.1 zur Verdeutlichung der kristallographisch unterschiedlichen Punktlagen innerhalb der vorherrschenden Koordinationspolyeder von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .



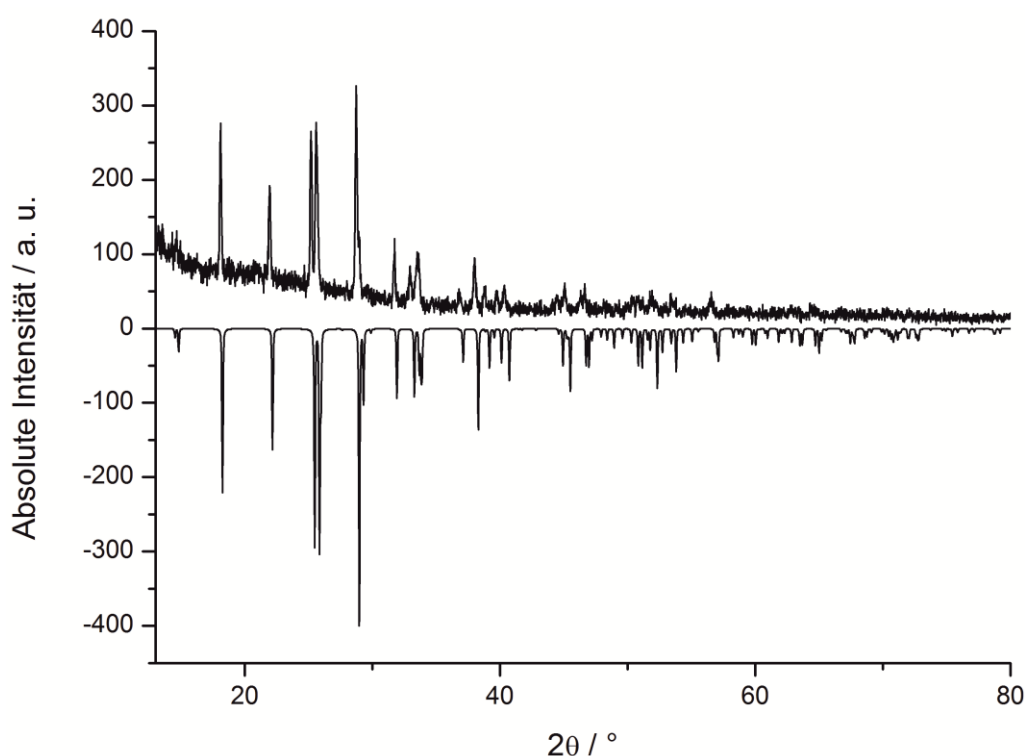
**Abb. A4.1.** Doppeltetraeder in  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$ .

### Experimentelles XPD des polykristallinen Schmelzregulus aus dem Syntheseansatz von $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$

Im Syntheseansatz von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  wurde neben der Minoritätsphase  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  (im kalten Bereich der Quarzampulle), ein homogener rosa-farbiger Regulus im heißen Bereich der Ampulle isoliert.

Zur qualitativen Charakterisierung des Schmelzregulus wurde ein Pulverdiffraktogramm ( $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) der luftempfindlichen Verbindung im Markröhrchen (Durchmesser 0.3 mm) mittels eines STADI P Pulverdiffraktometers der Firma STOE & Cie experimentell bestimmt. Die Probenpräparation erfolgte unter Argon-Atmosphäre. Nach einigen Tagen wurde das, unter Schutzgas abgeschmolzene Probenröhrchen mit dem homogenisierten, polykristallinen Regulus an Luft gemessen.

Ein Vergleich des erhaltenen Pulverdiffraktogramms mit dem aus Einkristalldaten berechneten XPD von  $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{S}_6$  zeigt keine Übereinstimmung. Die Reflexe des experimentell bestimmten Pulverdiffraktogramms konnten vielmehr dem bislang unbekannten ternären Chalkogenoaluminat  $\text{CsAlS}_2$  zugeordnet werden, siehe Abbildung A4.2.



**Abb. A4.2.** Röntgenpulverdiffraktogramm des rosa farbigen Regulus im heißen Bereich der Quarzampulle (oben), verglichen mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von  $\text{CsAlS}_2$  (unten mit negativer Intensität).

## A4.2 Die Verbindung Cs<sub>10</sub>Al<sub>6</sub>S<sub>14</sub>

Tabelle A4.2 listet ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel von Cs<sub>10</sub>Al<sub>6</sub>S<sub>14</sub> auf

**Tabelle A4.2.** Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von Cs<sub>10</sub>Al<sub>6</sub>S<sub>14</sub>.

|                           | Atom | Interatomarer<br>Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|---------------------------|------|------------------------------|------------------|--------------------|
| <b>Al1-</b>               | Al2  | 2.953(4)                     | ∠Al1-S1-Al3      | 81.7(1)            |
|                           | Al3  | 2.982(4)                     | ∠Al1-S2-Al3      | 82.4(1)            |
|                           | S1   | 2.236(4) 2x                  | ∠S1-Al1-S4       | 116.0(1) 2x        |
|                           | S2   | 2.218(4)                     | ∠S2-Al1-S4       | 113.8(1) 2x        |
|                           | S4   | 2.269(2)                     | ∠S2-Al1-S1       | 100.5(1)           |
|                           |      |                              | ∠S4-Al1-S4       | 97.7(1)            |
|                           |      |                              | ∠S1-Al1-Al2      | 133.2(1)           |
|                           |      |                              | ∠S2-Al1-Al2      | 126.3(1)           |
|                           |      |                              | ∠S4-Al1-Al2      | 48.85(7) 2x        |
|                           |      |                              | ∠S1-Al1-Al3      | 50.4(1)            |
|                           |      |                              | ∠S2-Al1-Al3      | 50.1(1)            |
|                           |      |                              | ∠S4-Al1-Al3      | 131.13(7) 2x       |
| <b>Al2-</b>               | Al2  | 2.935(6)                     | ∠Al2-Al1-Al3     | 176.4(1)           |
|                           | S3   | 2.248(4)                     | ∠Al2-Al2-Al1     | 178.4(1)           |
|                           |      | 2.254(4)                     | ∠Al2-S3-Al2      | 81.4(1)            |
|                           | S4   | 2.247(2) 2x                  | ∠Al2-S4-Al1      | 81.7(1)            |
|                           |      |                              | ∠S4-Al2-S4       | 98.9(1)            |
|                           |      |                              | ∠S4-Al2-S3       | 115.0(1) 2x        |
|                           |      |                              |                  | 115.1(1) 2x        |
|                           |      |                              | ∠S3-Al2-S3       | 98.6(1)            |
|                           |      |                              | ∠S4-Al2-Al2      | 130.53(7) 2x       |
|                           |      |                              | ∠S3-Al2-Al2      | 49.4(1)            |
|                           |      |                              |                  | 49.2(1)            |
|                           |      |                              | ∠S4-Al2-Al1      | 49.49(7) 2x        |
|                           |      |                              | ∠S3-Al2-Al1      | 129.0(1)           |
|                           |      |                              |                  | 132.4(1)           |
| Fortsetzung nächste Seite |      |                              |                  |                    |

|             |    |             |                         |              |
|-------------|----|-------------|-------------------------|--------------|
| <b>Al3-</b> | S1 | 2.320(4)    | <del>4</del> S2-Al3-S1  | 95.4(1)      |
|             | S2 | 2.309(4)    | <del>4</del> S5-Al3-S1  | 111.73(9) 2x |
|             | S5 | 2.199(2) 2x | <del>4</del> S5-Al3-S2  | 112.41(9) 2x |
|             |    |             | <del>4</del> S5-Al3-S5  | 112.1(1)     |
|             |    |             | <del>4</del> S1-Al3-Al1 | 47.92(9)     |
|             |    |             | <del>4</del> S2-Al3-Al1 | 47.51(9)     |
|             |    |             | <del>4</del> S5-Al3-Al1 | 123.94(8) 2x |
| <b>Cs1-</b> | S1 | 3.637(1) 2x |                         |              |
|             | S4 | 3.527(1) 2x |                         |              |
|             | S5 | 3.587(1) 2x |                         |              |
| <b>Cs2-</b> | S2 | 3.911(2) 2x |                         |              |
|             | S3 | 3.867(2) 2x |                         |              |
|             | S4 | 3.668(1) 2x |                         |              |
|             | S5 | 3.355(1) 2x |                         |              |
| <b>Cs3-</b> | S2 | 3.742(1)    |                         |              |
|             | S3 | 3.739(1)    |                         |              |
|             | S4 | 3.599(1)    |                         |              |
|             |    | 3.626(1)    |                         |              |
|             | S5 | 3.357(1)    |                         |              |
|             |    | 3.592(1)    |                         |              |
| <b>Cs4-</b> | S1 | 3.398(3)    |                         |              |
|             | S5 | 3.432(1) 2x |                         |              |
|             |    | 3.459(1) 2x |                         |              |



### A4.3 Die Kristallchemie von $\text{CsAlS}_2$ und die Verbindung $\text{CsAlSe}_2$

#### Die Kristallchemie von $\text{CsAlS}_2$

##### Bindungslängen und –winkel in $\text{CsAlS}_2$

Tabelle A4.3 listet ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel der Verbindung  $\text{CsAlS}_2$  auf.

**Tabelle A4.3.** Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von  $\text{CsAlS}_2$ .

| Atom |    | Interatomarer Abstand / Å | $\angle$ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|------|----|---------------------------|-------------------------|--------------------|
| Al-  | Al | 2.880(1) 2x               | $\angle$ Al-Al-Al       | 177.0(1)           |
|      | S  | 2.241(2) 2x               | $\angle$ S-Al-S         | 100.21(5) 2x       |
|      |    | 2.249(1) 2x               |                         | 113.0(1)           |
|      |    |                           |                         | 113.43(7) 2x       |
|      |    |                           |                         | 117.3(1)           |
|      |    |                           | $\angle$ S-Al-Al        | 49.99(6) 2x        |
|      |    |                           |                         | 50.22(5) 2x        |
|      |    |                           |                         | 127.9(1) 2x        |
| Cs-  | S  | 3.622(1) 2x               |                         | 131.84(9) 2x       |
|      |    | 3.664(3) 2x               |                         |                    |
|      |    | 3.673(2) 2x               |                         |                    |
|      |    | 3.712(1) 2x               |                         |                    |

**Experimentelles XPD der Verbindung CsAlS<sub>2</sub>****Indizierung und Verfeinerung der experimentellen Beugungsreflexe von CsAlS<sub>2</sub> verunreinigt mit der Fremdphase „Cs<sub>2</sub>Al<sub>3.429</sub>S<sub>6.857</sub>“**

File title : Cs2Al2S5\_10

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 44

2Theta window : 0.060

2Theta zeropoint : 0.0255 ( refineable )

Symmetry : Monoclinic\_B C

Spacegroup : C 2/c ( No. 15 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.4790

Cell\_B : 12.3000

Cell\_C : 5.7840

Cell\_Beta : 112.490

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.479(3)

Cell\_B : 12.300(8)

Cell\_C : 5.784(3)

Cell\_Beta : 112.49(3)

Cell\_Volume: 491.6(6)

Number of single indexed lines : 29

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.026(8)

Final 2Theta window : 0.0300

| N  | 2Th[obs] | H  | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|----|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 6.607    | 0  | 2 | 0 | 6.612     | -0.0047  | 7.1   | 6.1544 | 6.1500  |
| 2  | 6.740    | 1  | 1 | 0 | 6.750     | -0.0098  | 9.2   | 6.0332 | 6.0244  |
| 3  | 8.319    | -1 | 1 | 1 | 8.321     | -0.0015  | 56.7  | 4.8893 | 4.8884  |
| 4  | 10.072   | 0  | 2 | 1 | 10.087    | -0.0150  | 37.1  | 4.0401 | 4.0341  |
| 5  | 11.543   | 1  | 3 | 0 | 11.545    | -0.0021  | 78.5  | 3.5267 | 3.5260  |
| 6  | 11.741   | 1  | 1 | 1 | 11.748    | -0.0074  | 87.6  | 3.4675 | 3.4653  |
| 7  | 13.132   | -2 | 2 | 1 | 13.121    | 0.0107   | 100.0 | 3.1015 | 3.1040  |
| 8  | 14.472   | -1 | 1 | 2 | 14.473    | -0.0013  | 32.0  | 2.8157 | 2.8154  |
| 9  | 15.029   | 1  | 3 | 1 | 15.039    | -0.0097  | 21.1  | 2.7118 | 2.7101  |
| 10 | 15.270   | 0  | 0 | 2 | 15.253    | 0.0175   | 35.9  | 2.6692 | 2.6723  |
|    |          | 0  | 4 | 1 | 15.293    | -0.0225  |       |        | 2.6653  |
| 11 | 16.727   | -3 | 1 | 1 | 16.715    | 0.0124   | 13.0  | 2.4382 | 2.4400  |
| 12 | 17.260   | -1 | 3 | 2 | 17.261    | -0.0014  | 31.5  | 2.3635 | 2.3633  |
| 13 | 17.618   | 1  | 5 | 0 | 17.605    | 0.0126   | 14.1  | 2.3159 | 2.3175  |
|    |          | 2  | 2 | 1 | 17.627    | -0.0093  |       |        | 2.3147  |
| 14 | 18.028   | 3  | 1 | 0 | 18.025    | 0.0029   | 14.3  | 2.2636 | 2.2640  |
| 15 | 18.276   | -1 | 5 | 1 | 18.274    | 0.0018   | 18.3  | 2.2331 | 2.2334  |
| 16 | 20.114   | 1  | 5 | 1 | 20.091    | 0.0225   | 12.3  | 2.0309 | 2.0332  |
| 17 | 20.344   | 3  | 3 | 0 | 20.344    | -0.0000  | 21.4  | 2.0082 | 2.0081  |
| 18 | 20.983   | -3 | 3 | 2 | 20.987    | -0.0048  | 18.1  | 1.9477 | 1.9473  |
| 19 | 21.659   | -1 | 1 | 3 | 21.652    | 0.0075   | 9.0   | 1.8875 | 1.8882  |
| 20 | 21.807   | -1 | 5 | 2 | 21.820    | -0.0126  | 8.6   | 1.8749 | 1.8738  |
| 21 | 22.469   | -2 | 2 | 3 | 22.440    | 0.0293   | 9.4   | 1.8204 | 1.8227  |
| 22 | 22.646   | 2  | 0 | 2 | 22.653    | -0.0061  | 15.4  | 1.8063 | 1.8058  |
| 23 | 22.770   | -4 | 0 | 2 | 22.755    | 0.0148   | 14.5  | 1.7966 | 1.7978  |
| 24 | 22.979   | -2 | 6 | 1 | 22.974    | 0.0054   | 12.9  | 1.7805 | 1.7809  |

|    |        |    |    |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|----|----|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 25 | 23.281 | -3 | 1  | 3 | 23.283 | -0.0020 | 17.8 | 1.7577 | 1.7575 |
| 26 | 23.709 | 4  | 0  | 0 | 23.694 | 0.0156  | 8.9  | 1.7264 | 1.7275 |
|    |        | -4 | 2  | 2 | 23.721 | -0.0116 |      |        | 1.7256 |
| 27 | 23.921 | 0  | 2  | 3 | 23.923 | -0.0017 | 16.1 | 1.7113 | 1.7112 |
| 28 | 24.359 | 3  | 5  | 0 | 24.354 | 0.0055  | 7.5  | 1.6810 | 1.6814 |
| 29 | 25.212 | 0  | 6  | 2 | 25.188 | 0.0243  | 16.2 | 1.6250 | 1.6265 |
|    |        | -2 | 6  | 2 | 25.219 | -0.0066 |      |        | 1.6246 |
| 30 | 26.398 | -4 | 4  | 2 | 26.419 | -0.0215 | 8.5  | 1.5532 | 1.5520 |
| 31 | 26.851 | -4 | 2  | 3 | 26.833 | 0.0177  | 6.6  | 1.5275 | 1.5285 |
| 32 | 27.210 | -1 | 5  | 3 | 27.185 | 0.0248  | 7.7  | 1.5077 | 1.5091 |
|    |        | 4  | 4  | 0 | 27.239 | -0.0295 |      |        | 1.5061 |
| 33 | 27.805 | 0  | 8  | 1 | 27.776 | 0.0294  | 8.9  | 1.4760 | 1.4776 |
|    |        | 3  | 1  | 2 | 27.818 | -0.0131 |      |        | 1.4754 |
| 34 | 28.412 | -2 | 0  | 4 | 28.393 | 0.0193  | 14.3 | 1.4451 | 1.4461 |
|    |        | 4  | 2  | 1 | 28.429 | -0.0170 |      |        | 1.4443 |
| 35 | 29.475 | -5 | 3  | 1 | 29.474 | 0.0005  | 9.0  | 1.3941 | 1.3941 |
| 36 | 29.846 | 1  | 7  | 2 | 29.818 | 0.0284  | 7.0  | 1.3772 | 1.3784 |
|    |        | -3 | 7  | 2 | 29.871 | -0.0245 |      |        | 1.3760 |
| 37 | 30.783 | -3 | 3  | 4 | 30.768 | 0.0145  | 10.0 | 1.3362 | 1.3369 |
|    |        | 0  | 0  | 4 | 30.785 | -0.0023 |      |        | 1.3361 |
| 38 | 31.445 | 5  | 3  | 0 | 31.424 | 0.0205  | 8.4  | 1.3088 | 1.3096 |
|    |        | 2  | 8  | 1 | 31.429 | 0.0155  |      |        | 1.3094 |
|    |        | -2 | 4  | 4 | 31.449 | -0.0042 |      |        | 1.3086 |
| 39 | 33.750 | -4 | 4  | 4 | 33.739 | 0.0110  | 5.9  | 1.2217 | 1.2221 |
|    |        | 1  | 1  | 4 | 33.765 | -0.0148 |      |        | 1.2212 |
| 40 | 34.424 | 0  | 10 | 1 | 34.420 | 0.0039  | 7.9  | 1.1985 | 1.1987 |
|    |        | 3  | 1  | 3 | 34.435 | -0.0115 |      |        | 1.1981 |
|    |        | -3 | 9  | 1 | 34.439 | -0.0154 |      |        | 1.1980 |
| 41 | 35.221 | -5 | 3  | 4 | 35.250 | -0.0294 | 7.3  | 1.1722 | 1.1713 |
| 42 | 36.493 | -2 | 2  | 5 | 36.465 | 0.0284  | 4.9  | 1.1327 | 1.1335 |
|    |        | -5 | 7  | 1 | 36.480 | 0.0136  |      |        | 1.1331 |
|    |        | -5 | 7  | 2 | 36.515 | -0.0217 |      |        | 1.1320 |
|    |        | 6  | 2  | 0 | 36.516 | -0.0225 |      |        | 1.1320 |
| 43 | 37.031 | 0  | 10 | 2 | 37.013 | 0.0182  | 6.9  | 1.1168 | 1.1173 |
|    |        | -4 | 6  | 4 | 37.030 | 0.0007  |      |        | 1.1168 |
|    |        | -6 | 4  | 3 | 37.034 | -0.0034 |      |        | 1.1167 |
|    |        | -2 | 10 | 2 | 37.035 | -0.0037 |      |        | 1.1167 |
| 44 | 37.566 | -3 | 7  | 4 | 37.558 | 0.0077  | 7.9  | 1.1015 | 1.1017 |
|    |        | -4 | 8  | 3 | 37.574 | -0.0086 |      |        | 1.1012 |

Average delta(2Theta) = 0.010

Maximum delta(2Theta) = 0.029 ( peak 41 ) = 3.0 \* average

Figure of Merit F(30) = 48.2 ( 0.009, 72 )

Durbin-Watson serial correlation = 2.331 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00047673

**Strukturlösung von CsAlS<sub>2</sub> anhand der Multikristall-Verfeinerung**

Tabelle A4.4 listet eine Zusammenstellung der wichtigsten Mess- und Verfeinerungsparameter des letzten Verfeinerungszyklus der Multikristall-Strukturlösung von CsAlS<sub>2</sub> auf, vgl. Kapitel 4.2 und 4.3.

**Tabelle A4.4.** Kristallographische Daten von CsAlS<sub>2</sub> anhand der Multikristall-Strukturlösung.

| CsAlS <sub>2</sub>                         |  |
|--|--|
| Molare Masse                               | $M = 224.01$ g/mol   |
| Farbe                                      | farblos-transparent  |
| Pearson Symbol                             | $mC16$   |
| Kristallsystem, Raumgruppe                 | monoklin, $C2/c$ (Nr. 15)  |
| Gitterkonstanten                           | $a = 7.385(13)$ Å<br>$b = 12.182(10)$ Å<br>$c = 5.755(10)$ Å<br>$\beta = 112.7(2)^\circ$ |
| Zellvolumen                                | $V = 477.8(13)$ Å <sup>3</sup>   |
| Formeleinheiten/Elementarzelle             | $Z = 4$  |
| Berechnete Dichte                          | $\rho = 3.114$ g/cm <sup>3</sup>   |
| Diffraktometer                             | Supernova  |
| Wellenlänge                                | $\lambda = 0.71073$ (Mo-K $\alpha$ )   |
| Monochromator                              | Graphit  |
| Messtemperatur                             | $T = 123(1)$ K   |
| Messmodus                                  | $\omega$ – Scan  |
| Messbereich                                | $\theta_{\min} = 3.34^\circ$ bis $\theta_{\max} = 27.86^\circ$                           |
| Indexbereich                               | $-9 \leq h \leq 9$<br>$-15 \leq k \leq 15$<br>$-7 \leq l \leq 6$                         |
| Gemessene Reflexe                          | 2733   |
| Unabhängige Reflexe                        | 517  |
| Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$               | 475  |
| $R_{\text{int}}$                           | $R_{\text{int}} = 0.0536$  |
| Vollständigkeit bis $\theta_{\text{full}}$ | 89.4 %   |
| Absorptionskoeffizient                     | $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) = $8.601$ mm <sup>-1</sup>  |
| Absorptionskorrektur                       | analytisch   |
| Strukturlösung                             | direkte Methoden, SHELXS-97 <sup>[54,56]</sup>   |
| Strukturverfeinerung                       | volle Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$<br>SHELXL-97 <sup>[54,56]</sup>        |
| Daten/Parameter                            | 517/20   |
| GooF an $F^2$                              | 1.098  |
| $F(000)$                                   | 400  |
| Wichtungsschema <sup>[*]</sup>             | $a = 0.0380$   |
| Gütefaktoren                               |  |
| für Reflexe mit $I > 2\sigma(I_0)$         | $R_1 = 0.0310$ ; $wR_2 = 0.0683$   |
| für alle Reflexe                           | $R_1 = 0.0352$ ; $wR_2 = 0.0714$   |
| Restelektronendichte                       | $-1.274 \leq \rho \leq 1.530$  |

[\*]  $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2 + BP]$ ,  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$

Die Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{CsAlS}_2$  nach dem letzten Verfeinerungszyklus der Multikristalllösung sind in Tabelle A4.5 aufgeführt. Tabelle A4.6 listet die anisotropen Auslenkungsparameter auf.

**Tabelle A4.5.** Lageparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAlS}_2$ .

| Atom | Wyck. | $x$       | $y$        | $z$       | $U_{\text{eq}}$ |
|------|-------|-----------|------------|-----------|-----------------|
| Cs   | 4e    | 0         | 0.35318(3) | 1/4       | 0.0184(2)       |
| Al   | 4e    | 0         | 0.0030(1)  | -1/4      | 0.0133(5)       |
| S    | 8f    | 0.1796(1) | 0.0991(1)  | 0.0933(2) | 0.0153(3)       |

**Tabelle A4.6.** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}/\text{\AA}^2$ ) von  $\text{CsAlS}_2$ .

| Atom | $U_{11}$  | $U_{22}$  | $U_{33}$  | $U_{23}$   | $U_{13}$  | $U_{12}$   |
|------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|
| Cs   | 0.0186(3) | 0.0149(3) | 0.0210(3) | 0          | 0.0068(2) | 0          |
| Al   | 0.014(1)  | 0.015(1)  | 0.011(1)  | 0          | 0.0047(9) | 0          |
| S    | 0.0176(7) | 0.0141(7) | 0.0148(7) | -0.0015(5) | 0.0068(6) | -0.0033(5) |

### **Strukturmodell der aperiodischen Kristallstruktur von „ $\text{Cs}_2\text{Al}_{3.429}\text{S}_{6.857}$ “ aus Syntheseansätzen von $\text{CsAlS}_2$**

Vereinzelte zeigten einige der röntgenographisch untersuchten nadelförmigen Einkristalle aus Syntheseansätzen von  $\text{CsAlS}_2$  aperiodischen Charakter.

Im Unterschied zu periodischen Kristallstrukturen, ist die dreidimensionale Translationsperiodizität bei aperiodischen Festkörpern nicht mehr gegeben. Die Indizierung der sog. Hauptreflexe erfolgt, wie auch bei herkömmlichen Kristallstrukturen, mit Hilfe von drei Basisvektoren. Zur Indizierung der Satellitenreflexe dient ein weiterer Vektor bzw. werden bis zu drei weitere Vektoren benötigt. Die Dimensionalität einer aperiodischen Kristallstruktur kann somit vier, fünf oder sechs betragen. Generell wird innerhalb der Gruppe der aperiodischen Strukturen zwischen *inkommensurablen modulierten Strukturen*, *inkommensurablen Komposit-Strukturen* und *Quasikristallen* unterschieden.<sup>[178]</sup>

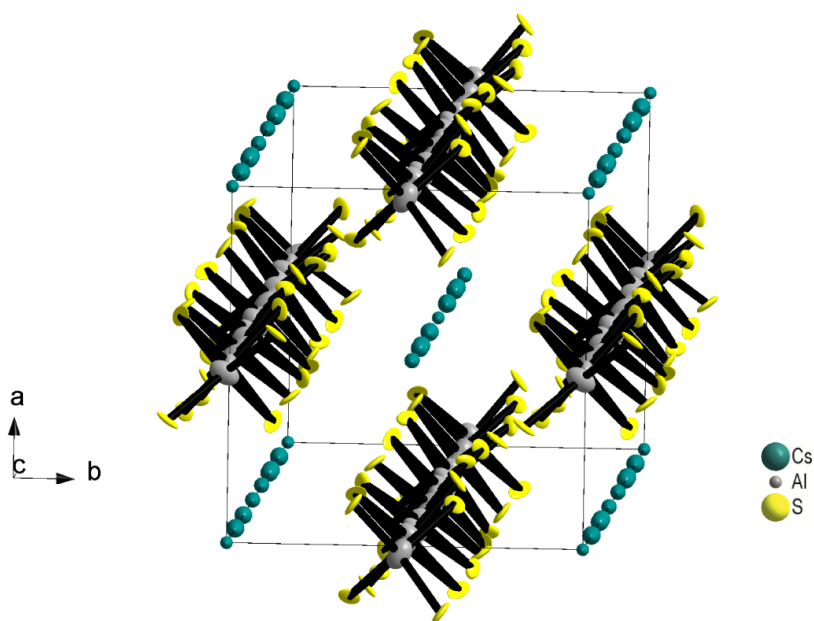
Herkömmliche inkommensurable Komposit-Strukturen können als Verwachsung zweier periodischer Strukturen angesehen werden. Im einfachsten Fall handelt es dabei um Schichtstrukturen, in welchen die Translationsperiodizität der beiden unterschiedlichen Schichten verschieden ist. Im Extremfall sind die Subsysteme des Komposits jedoch unsystematisch miteinander verwachsenen und zeigen vollständig isolierte Beugungsbilder. Die Beschreibung jener

aperiodischen Kristalle ist äußerst kompliziert und führt selten zu vollständig zufriedenstellenden Strukturmodellen.<sup>[178]</sup>

Die Kristallstruktur der hier diskutierten aperiodischen Einkristalle wurde in Zusammenarbeit mit V. Petricek in Ansätzen gelöst, da sich erste naive Versuche der Strukturlösung unter Verwendung der Hauptreflexe als äußerst schwierig herausstellten. Die im Beugungsbild beobachtete Kristallmodulation war so stark ausgeprägt, dass eine Unterscheidung zwischen Haupt- und Satellitenreflexen nicht eindeutig getroffen werden konnte.

Bei der Strukturlösung entschied sich V. Petricek für die Betrachtung einer kommensurablen modulierten Komposit-Struktur mit Intensitätsstarken Satellitenreflexen bis zur vierten Ordnung.

Die gemessenen Beugungsreflexe der aperiodischen Verbindung (siehe Abbildung A4.8) ließen die Indizierung einer tetragonalen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 8.4853(11)$  Å und  $c = 4.9014(7)$  Å mit einem Zellvolumen  $V = 352.90(8)$  Å<sup>3</sup> in der Superraumgruppe  $P4/nnc(00\gamma)$ ,  $\gamma = 6/7$  zu. Nach und nach konnte ein verlässliches Strukturmodell etabliert werden. „Cs<sub>2</sub>Al<sub>3.429</sub>S<sub>6.857</sub>“ weist demnach, ähnlich der Kristallstruktur von CsAlS<sub>2</sub>, ebenfalls eindimensionale, polyanionische (AlS<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Stränge auf. Diese werden durch, die zu Säulen aufgereihten Cäsiumatome voneinander separiert, siehe Abbildung A4.3. Die Modulation der Aluminium- und Schwefelatome innerhalb der (AlS<sub>2</sub>)<sub>n</sub> Kette konnte durch eine einfache harmonische Wellenfunktion beschrieben werden. Von der Modulation waren hier hauptsächlich die Atompositionen und Auslenkungsparameter (ADPs) betroffen. Die Cäsiumatome zeigten dagegen eine so stark ausgeprägte Besetzungsmodulation, dass Satellitenreflexe der vierten Ordnung für eine zufriedenstellende Beschreibung der Kristallstruktur miteinbezogen werden mussten.



**Abb. A4.3.** Ausschnitt der Elementarzelle der aperiodischen Kristallstruktur entlang [001], zur Verdeutlichung der starken Besetzungsmodulation der Cäsiumatome.

Tabelle A4.7 fasst die wichtigsten Mess- und Verfeinerungsparameter der aperiodischen Strukturlösung zusammen.

**Tabelle A4.7.** Kristallographische Daten der aperiodischen Strukturlösung.

| <b>„Cs<sub>2</sub>Al<sub>3.429</sub>S<sub>6.857</sub>“</b> |   |
|--|---|
| Kristallsystem, Raumgruppe                                 | tetragonal, <i>P4/nnc</i> (00 $\psi$ )                      |
| Gitterkonstanten   | $a = 8.4853(11) \text{ \AA}$<br>$c = 4.9014(7) \text{ \AA}$ |
| Zellvolumen  | $V = 352.90(8) \text{ \AA}^3$                               |
| Formeleinheiten/Elementarzelle                             | $Z = 2$   |
| $q$ -Vektor  | 0 0 0.857143  |
| Berechnete Dichte  | $\rho = 2.7196 \text{ g/cm}^3$                              |
| Diffraktometer   | Supernova   |
| Wellenlänge  | $\lambda = 0.71073 \text{ (Mo-K}\alpha\text{)}$             |
| Monochromator  | Graphit   |
| Messtemperatur   | $T = 123(1) \text{ K}$                                      |
| Messmodus  | $\omega$ – Scan   |
| Gemessene Reflexe  | 2140  |
| Unabhängige Reflexe  | 806   |
| $R_{\text{int}}$   | $R_{\text{int}} = 0.0282$                                   |
| Absorptionskoeffizient                                     | $\mu \text{ (Mo-K}\alpha\text{)} = 6.345 \text{ mm}^{-1}$   |
| Strukturlösung/Strukturverfeinerung                        | JANA2006 <sup>[53]</sup>                                    |
| Daten/Parameter  | 806/ 81   |
| GooF an $F^2$  | 2.31  |
| $F(000)$   | 264   |
| <b>Gütefaktoren</b>  |   |
| für Reflexe mit $I > 3\sigma(I_0)$                         | $R_1 = 0.0598$ ; $wR_2 = 0.0704$                            |
| für alle Reflexe   | $R_1 = 0.1464$ ; $wR_2 = 0.0838$                            |
| <b>Hauptreflexe:</b>                                       |   |
| für Reflexe mit $I > 3\sigma(I_0)$                         | $R_1 = 0.0598$ ; $wR_2 = 0.0704$                            |
| für alle Reflexe   | $R_1 = 0.0598$ ; $wR_2 = 0.0704$                            |
| <b>Satelliten:</b>   |   |
| <i>Satelliten 1. Ordnung</i>                               |   |
| für Reflexe mit $I > 3\sigma(I_0)$                         | $R_1 = 0.1278$ ; $wR_2 = 0.1220$                            |
| für alle Reflexe   | $R_1 = 0.2624$ ; $wR_2 = 0.1382$                            |
| <i>Satelliten 2. Ordnung</i>                               |   |
| für Reflexe mit $I > 3\sigma(I_0)$                         | $R_1 = 0.0833$ ; $wR_2 = 0.0786$                            |
| für alle Reflexe   | $R_1 = 0.2554$ ; $wR_2 = 0.1109$                            |
| <i>Satelliten 3. Ordnung</i>                               |   |
| für Reflexe mit $I > 3\sigma(I_0)$                         | $R_1 = 0.0612$ ; $wR_2 = 0.0716$                            |
| für alle Reflexe   | $R_1 = 0.2289$ ; $wR_2 = 0.0988$                            |

Kristallographisch ist das etablierte Strukturmodell plausibel, jedoch wirft es v. a. bzgl. strukturechemischer Aspekte einige bislang ungeklärte Fragen auf: Beispielsweise konnte bisher keine chemisch sinnvoll (neutral-ausgeglichene) Summenformel für die bisher unbekannte aperiodische Kristallstruktur erhalten werden.

## Die Verbindung CsAlSe<sub>2</sub>

### Bindungslängen und -winkel der Verbindung CsAlSe<sub>2</sub>

Tabelle A4.8 listet ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel der Verbindung CsAlSe<sub>2</sub> auf.

**Tabelle A4.8.** Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von CsAlSe<sub>2</sub>.

|     | Atom | Interatomarer<br>Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|-----|------|------------------------------|------------------|--------------------|
| Al- | Al   | 3.0110(1) 2x                 | ∠Al-Al-Al        | 177.234(1)         |
|     | Se   | 2.380(1) 2x                  | ∠Se-Al-Se        | 101.62(1) 2x       |
|     |      | 2.386(1) 2x                  |                  | 111.72(7)          |
|     |      |                              |                  | 113.31(1) 2x       |
|     |      |                              |                  | 115.72(7)          |
|     |      |                              | ∠Al-Se-Al        | 50.73(1) 2x        |
|     |      |                              |                  | 50.895(9) 2x       |
|     |      |                              |                  | 78.38(1)           |
|     |      |                              |                  | 127.30(1) 2x       |
|     |      |                              |                  | 131.027(9) 2x      |
| Cs- | Se   | 3.7303(5) 2x                 |                  |                    |
|     |      | 3.7555(4) 2x                 |                  |                    |
|     |      | 3.7850(4)                    |                  |                    |
|     |      | 3.7851(4)                    |                  |                    |
|     |      | 3.8100(5) 2x                 |                  |                    |



**Experimentelles XPD der Verbindung CsAlSe<sub>2</sub>****Indizierung und Verfeinerung der experimentellen Beugungsreflexe von CsAlSe<sub>2</sub>**

File title : CsAlSe2-3 BA

Wavelength : 0.709300

Number of accepted peaks : 40

2Theta window : 0.045

2Theta zeropoint : 0.0045 ( refineable )

Symmetry : Monoclinic\_B C

Spacegroup : C 2/c ( No. 15 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.7050

Cell\_B : 12.6230

Cell\_C : 6.0420

Cell\_Beta : 112.930

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.705(3)

Cell\_B : 12.623(7)

Cell\_C : 6.042(3)

Cell\_Beta : 112.93(3)

Cell\_Volume: 541.2(6)

Number of single indexed lines : 28

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.004(8)

Final 2Theta window : 0.0350

| N  | 2Th[obs] | H  | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|----|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 6.433    | 0  | 2 | 0 | 6.442     | -0.0094  | 18.5  | 6.3208 | 6.3115  |
| 2  | 8.003    | -1 | 1 | 1 | 8.001     | 0.0018   | 21.8  | 5.0822 | 5.0834  |
| 3  | 9.745    | 0  | 2 | 1 | 9.748     | -0.0036  | 17.3  | 4.1756 | 4.1740  |
| 4  | 11.245   | 1  | 3 | 0 | 11.247    | -0.0023  | 43.6  | 3.6200 | 3.6193  |
| 5  | 11.387   | 1  | 1 | 1 | 11.380    | 0.0067   | 71.3  | 3.5749 | 3.5770  |
| 6  | 12.715   | -2 | 2 | 1 | 12.708    | 0.0071   | 100.0 | 3.2029 | 3.2046  |
| 7  | 12.904   | 0  | 4 | 0 | 12.905    | -0.0016  | 50.9  | 3.1562 | 3.1558  |
| 8  | 13.873   | -1 | 1 | 2 | 13.866    | 0.0069   | 45.6  | 2.9365 | 2.9380  |
| 9  | 14.612   | 1  | 3 | 1 | 14.600    | 0.0118   | 41.2  | 2.7889 | 2.7911  |
|    |          | 0  | 0 | 2 | 14.646    | -0.0345  |       |        | 2.7824  |
| 10 | 14.831   | 0  | 4 | 1 | 14.846    | -0.0153  | 23.3  | 2.7479 | 2.7451  |
| 11 | 16.625   | -1 | 3 | 2 | 16.619    | 0.0062   | 33.8  | 2.4531 | 2.4540  |
| 12 | 17.102   | 2  | 2 | 1 | 17.127    | -0.0255  | 18.3  | 2.3852 | 2.3817  |
| 13 | 17.558   | 3  | 1 | 0 | 17.549    | 0.0096   | 26.2  | 2.3237 | 2.3249  |
| 14 | 17.766   | -1 | 5 | 1 | 17.754    | 0.0126   | 21.3  | 2.2967 | 2.2983  |
| 15 | 19.545   | 1  | 5 | 1 | 19.533    | 0.0118   | 21.1  | 2.0895 | 2.0907  |
|    |          | 0  | 4 | 2 | 19.568    | -0.0231  |       |        | 2.0870  |
| 16 | 19.811   | 3  | 3 | 0 | 19.808    | 0.0024   | 26.4  | 2.0617 | 2.0619  |
| 17 | 20.250   | 1  | 3 | 2 | 20.219    | 0.0305   | 20.0  | 2.0174 | 2.0204  |
|    |          | -3 | 3 | 2 | 20.263    | -0.0127  |       |        | 2.0162  |
| 18 | 21.103   | -1 | 5 | 2 | 21.098    | 0.0053   | 24.9  | 1.9367 | 1.9372  |
| 19 | 21.969   | -4 | 0 | 2 | 21.985    | -0.0163  | 29.9  | 1.8613 | 1.8599  |
| 20 | 22.332   | -3 | 1 | 3 | 22.329    | 0.0024   | 31.9  | 1.8314 | 1.8316  |
|    |          | -2 | 6 | 1 | 22.334    | -0.0020  |       |        | 1.8312  |
| 21 | 22.597   | 2  | 6 | 0 | 22.604    | -0.0069  | 24.6  | 1.8102 | 1.8096  |
| 22 | 23.006   | 0  | 2 | 3 | 22.990    | 0.0157   | 28.8  | 1.7784 | 1.7796  |

|    |        |    |    |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|----|----|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 23 | 23.418 | 3  | 3  | 1 | 23.391 | 0.0270  | 19.3 | 1.7476 | 1.7496 |
|    |        | 1  | 7  | 0 | 23.415 | 0.0022  |      |        | 1.7477 |
| 24 | 23.716 | 3  | 5  | 0 | 23.713 | 0.0034  | 21.3 | 1.7259 | 1.7261 |
| 25 | 24.174 | -3 | 3  | 3 | 24.163 | 0.0117  | 23.1 | 1.6936 | 1.6945 |
| 26 | 24.437 | -2 | 6  | 2 | 24.420 | 0.0171  | 22.6 | 1.6757 | 1.6769 |
| 27 | 25.217 | 1  | 7  | 1 | 25.236 | -0.0189 | 19.1 | 1.6247 | 1.6235 |
| 28 | 25.566 | -4 | 4  | 2 | 25.575 | -0.0085 | 23.8 | 1.6028 | 1.6023 |
| 29 | 27.139 | -2 | 0  | 4 | 27.159 | -0.0195 | 22.6 | 1.5115 | 1.5105 |
| 30 | 27.651 | 4  | 2  | 1 | 27.652 | -0.0015 | 20.3 | 1.4841 | 1.4840 |
| 31 | 28.622 | -5 | 3  | 2 | 28.593 | 0.0285  | 20.3 | 1.4348 | 1.4362 |
|    |        | 3  | 7  | 0 | 28.636 | -0.0139 |      |        | 1.4341 |
|    |        | -5 | 3  | 1 | 28.646 | -0.0245 |      |        | 1.4336 |
| 32 | 28.940 | 1  | 7  | 2 | 28.928 | 0.0117  | 18.8 | 1.4193 | 1.4199 |
|    |        | -3 | 7  | 2 | 28.959 | -0.0191 |      |        | 1.4184 |
|    |        | -4 | 6  | 1 | 28.959 | -0.0192 |      |        | 1.4184 |
|    |        | -5 | 1  | 3 | 28.971 | -0.0312 |      |        | 1.4178 |
| 33 | 29.512 | -4 | 6  | 2 | 29.489 | 0.0226  | 20.8 | 1.3924 | 1.3935 |
|    |        | -3 | 3  | 4 | 29.494 | 0.0182  |      |        | 1.3933 |
|    |        | 0  | 6  | 3 | 29.535 | -0.0231 |      |        | 1.3913 |
|    |        | 0  | 0  | 4 | 29.539 | -0.0268 |      |        | 1.3912 |
| 34 | 30.208 | -2 | 4  | 4 | 30.176 | 0.0322  | 20.4 | 1.3610 | 1.3625 |
|    |        | -1 | 9  | 1 | 30.235 | -0.0265 |      |        | 1.3599 |
| 35 | 31.547 | -5 | 5  | 1 | 31.533 | 0.0140  | 18.6 | 1.3046 | 1.3052 |
| 36 | 32.559 | -5 | 1  | 4 | 32.561 | -0.0029 | 19.5 | 1.2652 | 1.2651 |
| 37 | 33.341 | 3  | 1  | 3 | 33.313 | 0.0277  | 20.4 | 1.2363 | 1.2373 |
|    |        | -2 | 8  | 3 | 33.317 | 0.0238  |      |        | 1.2372 |
|    |        | 5  | 5  | 0 | 33.317 | 0.0236  |      |        | 1.2372 |
|    |        | -6 | 2  | 1 | 33.332 | 0.0086  |      |        | 1.2366 |
|    |        | 4  | 6  | 1 | 33.357 | -0.0161 |      |        | 1.2357 |
| 38 | 33.877 | -5 | 3  | 4 | 33.882 | -0.0049 | 21.3 | 1.2173 | 1.2171 |
|    |        | -6 | 2  | 3 | 33.894 | -0.0170 |      |        | 1.2167 |
| 39 | 35.938 | -4 | 2  | 5 | 35.911 | 0.0265  | 20.7 | 1.1496 | 1.1504 |
|    |        | 0  | 10 | 2 | 35.940 | -0.0019 |      |        | 1.1495 |
|    |        | -2 | 10 | 2 | 35.952 | -0.0146 |      |        | 1.1491 |
| 40 | 36.432 | -5 | 5  | 4 | 36.397 | 0.0350  | 20.5 | 1.1345 | 1.1356 |

Average delta(2Theta) = 0.010

Maximum delta(2Theta) = 0.035 ( peak 40 ) = 3.4 \* average

Figure of Merit F(30) = 37.4 ( 0.009, 87 )

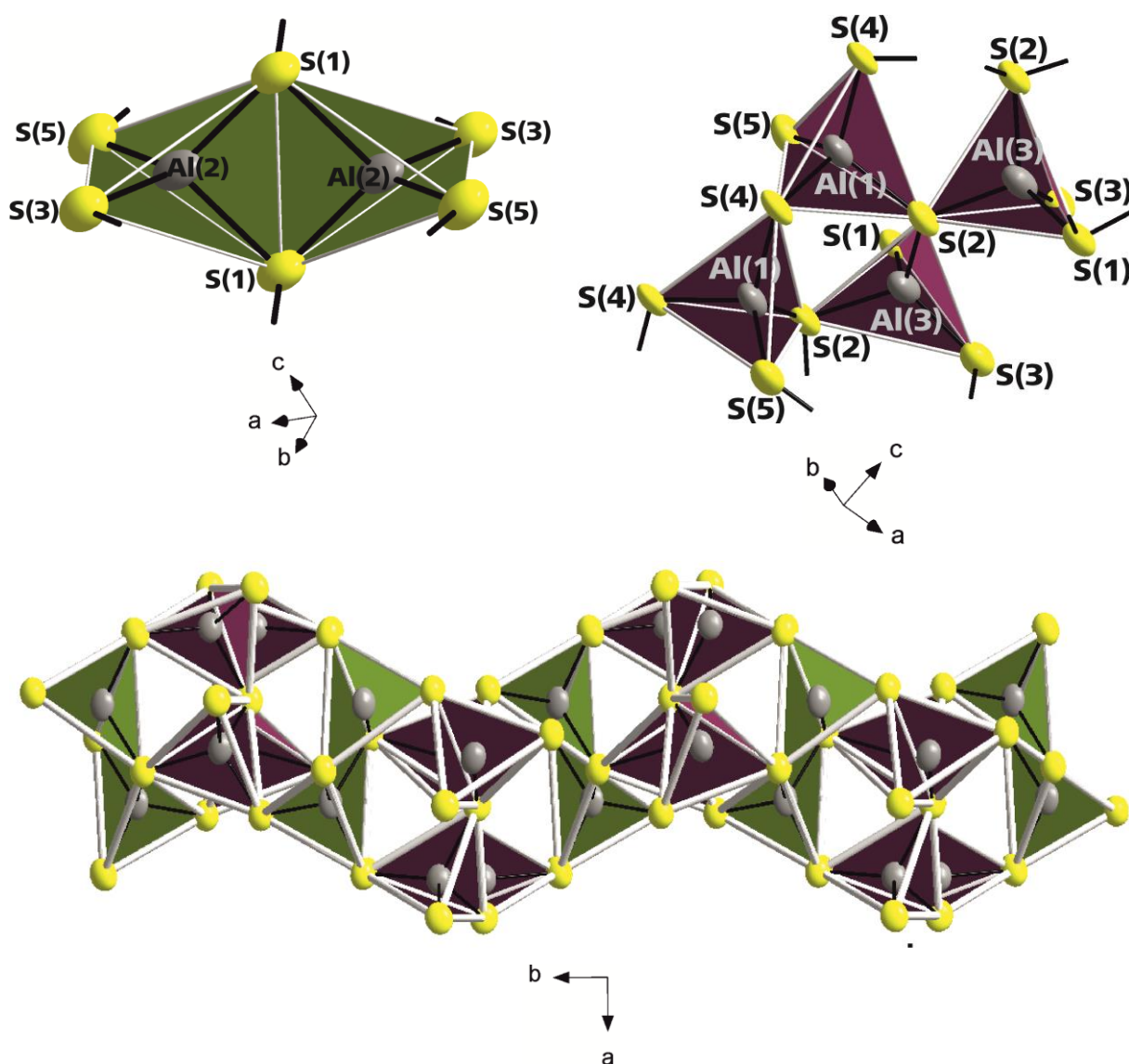
Durbin-Watson serial correlation = 2.045 ( not significant )

Sqrt[ sum( w \* delta(q)^2 ) / ( Nobs - Nvar ) ] = 0.00044497

#### A4.4 Die Verbindung $\text{CsAl}_3\text{S}_5$

Die Kristallstruktur von  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  weist drei kristallographisch unterschiedliche Aluminium-Punktlagen (Al1, Al2 und Al3), fünf unabhängige Schwefel-Punktlagen (S1, S2, S3, S4 und S5) und eine Cäsium-Punktlage (Cs) auf.

Die  $[\text{AlS}_4]^{5-}$  Tetraeder sind über gemeinsame Ecken und Kanten zu zweidimensionalen Schichten  $^{2-}_2[\text{Al}_6\text{S}_{10}]$  verknüpft. Cäsium zeichnet sich durch ein irreguläres  $[\text{CsS}_9]$  Koordinationspolyeder aus. Die Abbildung A4.4 verdeutlicht die Koordinationssphäre der Aluminiumlage in  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$ .



**Abb. A4.4.** Oben links:  $[\text{Al}_2\text{S}_6]^{6-}$  Doppeltetraeder. Oben rechts:  $[\text{Al}_4\text{S}_{10}]^{8-}$  Gruppen. Gemeinsam sind beide Baueinheiten zu  $^{2-}_2[\text{Al}_6\text{S}_{10}]$  zweidimensionalen Schichten verknüpft (Bild unten).

Tabelle A4.9 listet ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel der Verbindung  $\text{CsAl}_3\text{S}_5$  auf.

**Tabelle A4.9.** Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von CsAl<sub>3</sub>S<sub>5</sub>.

|             | Atom | Interatomarer<br>Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom   | Bindungswinkel / ° |
|-------------|------|------------------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Al1-</b> | Al1  | 3.665(5)                     |                    |                    |
|             | Al2  | 3.770(5)                     |                    |                    |
|             | Al3  | 3.739(6)                     |                    |                    |
|             | S2   | 2.317(5)                     | ∠ Al(1)-S2-Al(3)   | 109.8(1)           |
|             | S4   | 2.240(5)                     |                    | 121.8(2)           |
|             |      | 2.229(5)                     | ∠ Al(1)-S4-Al(1)   | 110.2(2)           |
|             | S5   | 2.234(5)                     | ∠ Al(1)-S5-Al(2)   | 116.7(2)           |
|             |      |                              | ∠ S(2)-Al(1)-S(4)  | 101.1(1)           |
|             |      |                              |                    | 114.0(2)           |
|             |      |                              | ∠ S(2)-Al(1)-S(5)  | 111.9(2)           |
|             |      |                              | ∠ S(4)-Al(1)-S(4)  | 110.4(2)           |
|             |      |                              | ∠ S(4)-Al(1)-S(5)  | 109.6(2) 2x        |
| <b>Al2-</b> | Al2  | 3.208(5)                     |                    |                    |
|             | Al3  | 3.604(4)                     |                    |                    |
|             |      | 3.621(5)                     |                    |                    |
|             |      | 3.635(5)                     |                    |                    |
|             | S1   | 2.302(5)                     | ∠ Al(2)-S(1)-Al(2) | 88.0(1) 2x         |
|             |      | 2.319(5)                     | ∠ Al(2)-S(3)-Al(3) | 110.2(2)           |
|             | S3   | 2.204(5)                     | ∠ Al(2)-S(1)-Al(3) | 104.3(1)           |
|             |      |                              |                    | 105.4(1)           |
|             | S5   | 2.195(5)                     |                    | 105.4(1)           |
|             |      |                              | ∠ S(3)-Al(2)-S(1)  | 113.9(2)           |
|             |      |                              |                    | 114.2(1)           |
|             |      |                              | ∠ S(3)-Al(2)-S(5)  | 101.7(2)           |
|             |      |                              | ∠ S(1)-Al(2)-S(1)  | 92.0(1)            |
|             |      |                              | ∠ S(1)-Al(2)-S(5)  | 115.7(2)           |
|             |      |                              |                    | 120.2(2)           |
| <b>Al3-</b> | Al3  | 3.518(5)                     |                    |                    |
|             | S1   | 2.268(5)                     | ∠ Al(3)-S(2)-Al(3) | 102.7(2)           |
|             | S2   | 2.250(5)                     | ∠ S(2)-Al(3)-S(2)  | 104.5(2)           |
|             |      | 2.253(5)                     | ∠ S(2)-Al(3)-S(3)  | 112.0(2)           |
|             | S3   | 2.190(5)                     |                    | 118.1(2)           |
|             |      |                              | ∠ S(2)-Al(3)-S(1)  | 100.4(1)           |
|             |      |                              |                    | 116.9(2)           |
|             |      |                              | ∠ S(3)-Al(3)-S(1)  | 104.9(2)           |

Fortsetzung nächste Seite

|            |    |          |
|------------|----|----------|
| <b>Cs-</b> | S1 | 3.590(4) |
|            | S3 | 3.608(4) |
|            |    | 3.693(3) |
|            | S4 | 3.613(3) |
|            |    | 3.675(4) |
|            |    | 3.751(3) |
|            | S5 | 3.789(3) |
|            |    | 3.805(3) |
|            |    | 3.839(3) |

### A4.5 Der neue Struktutyp $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$

Tabelle A.4.10 listet ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$  auf.

**Tabelle A4.10.** Ausgewählte interatomare Abstände von  $\text{Rb}_4\text{Al}_2\text{S}_5$ .

|                           | Atom | Interatomarer Abstand<br>/Å | ∠ Atom-Atom-Atom  | Bindungswinkel /° |
|---------------------------|------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Al1-</b>               | Al2  | 3.006(2)                    | ∠Al(1)-S(3)-Al(2) | 82.7(1)           |
|                           | S1   | 2.195(3)                    | ∠S(3)-Al(1)-S(4)  | 97.5(1)           |
|                           | S2   | 2.250(3)                    | ∠S(2)-Al(1)-S(4)  | 104.4(1)          |
|                           |      | 2.268(3)                    | ∠S(2)-Al(1)-S(3)  | 109.3(1)          |
|                           | S3   | 2.256(3)                    | ∠S(5)-Al(1)-S(4)  | 112.6(1)          |
|                           | S4   | 2.318(3)                    | ∠S(5)-Al(1)-S(2)  | 114.8(1)          |
|                           |      |                             | ∠S(5)-Al(1)-S(3)  | 116.2(1)          |
|                           |      |                             |                   |                   |
| <b>Al2-</b>               | Al1  | 3.006(2)                    | ∠Al(2)-S(4)-Al(1) | 81.8(1)           |
|                           | S1   | 2.195(3)                    | ∠S(4)-Al(2)-S(3)  | 97.7(1)           |
|                           | S2   | 2.268(3)                    | ∠S(2)-Al(2)-S(3)  | 101.6(1)          |
|                           | S3   | 2.295(3)                    | ∠S(1)-Al(2)-S(3)  | 113.3(1)          |
|                           | S4   | 2.272(3)                    | ∠S(1)-Al(2)-S(4)  | 113.3(1)          |
|                           |      | 2.273(3)                    | ∠S(1)-Al(2)-S(2)  | 113.5(1)          |
|                           |      |                             | ∠S(2)-Al(2)-S(4)  | 115.7(1)          |
| <b>Rb1-</b>               | S1   | 3.145(2)                    |                   |                   |
|                           | S2   | 3.310(2)                    |                   |                   |
|                           | S3   | 3.302(2)                    |                   |                   |
|                           | S4   | 3.222(2)                    |                   |                   |
|                           | S5   | 3.334(1)                    |                   |                   |
|                           |      | 3.352(1)                    |                   |                   |
| Fortsetzung nächste Seite |      |                             |                   |                   |

|             |    |          |
|-------------|----|----------|
| <b>Rb2-</b> | S1 | 3.410(2) |
|             | S2 | 3.308(2) |
|             | S3 | 3.623(2) |
|             | S4 | 3.418(2) |
|             | S5 | 3.453(2) |
|             |    | 3.587(2) |
| <b>Rb3-</b> | S1 | 3.249(2) |
|             |    | 3.464(2) |
|             | S2 | 3.344(2) |
|             |    | 3.367(2) |
|             | S4 | 3.438(2) |
|             | S5 | 3.592(2) |
| <b>Rb4-</b> | S1 | 3.454(2) |
|             |    | 3.728(2) |
|             | S3 | 3.233(2) |
|             |    | 3.286(2) |
|             | S4 | 3.548(2) |
|             | S5 | 3.573(2) |

## **A5 Bindungslängen und –winkel und Röntgenpulverdiffraktometrie (XPD) der ternären Chalkogenoindate $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ und $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$**

### **A5.1 Die Verbindung $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$**

#### **Bindungslängen und –winkel in $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$**

Tabelle A5.1 fasst ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel zusammen.

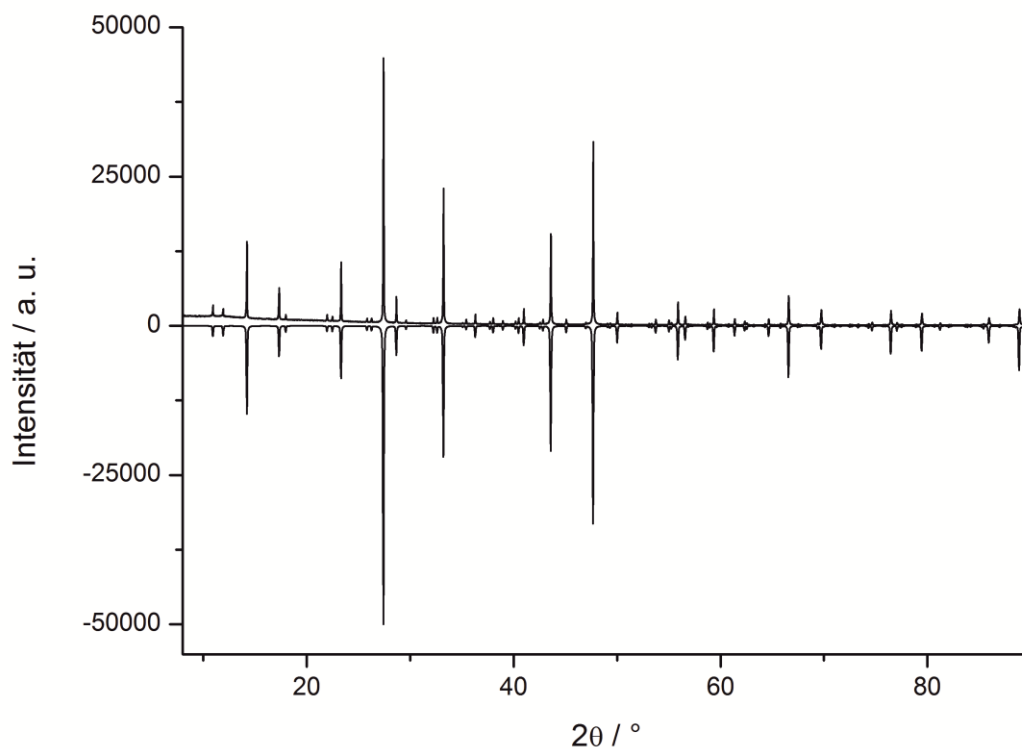
**Tabelle A5.1.** Ausgewählte interatomare Abstände von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$ .

| Atom | Atom | Interatomarer Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|------|------|---------------------------|------------------|--------------------|
| In-  | In   | 3.453(1)                  | ∠ In-S1-In       | 86.72(8)           |
|      | S1   | 2.503(3)                  | ∠ S1-In-S1       | 93.28(8)           |
|      |      | 2.526(3)                  | ∠ S2-In-S1       | 111.50(8)          |
|      | S2   | 2.413(2)                  |                  | 113.63(8)          |
|      | S3   | 2.427(2)                  | ∠ S3-In-S1       | 108.97(9)          |
|      |      |                           |                  | 114.58(8)          |
|      |      |                           | ∠ S2-In-S3       | 113.32(8)          |
| Cs1- | S1   | 3.733(2) 2x               |                  |                    |
|      | S2   | 3.482(3)                  |                  |                    |
|      |      | 3.525(3)                  |                  |                    |
|      | S3   | 3.385(2)                  |                  |                    |
|      |      | 3.470(3)                  |                  |                    |
| Cs2- | S1   | 3.441(3)                  |                  |                    |
|      |      | 3.600(2)                  |                  |                    |
|      |      | 3.657(3)                  |                  |                    |
|      |      | 3.817(2)                  |                  |                    |
|      | S3   | 4.143(3)                  |                  |                    |
|      |      | 3.441(3)                  |                  |                    |
| Cs3- | S1   | 3.416(3)                  |                  |                    |
|      |      | 3.456(2)                  |                  |                    |
|      |      | 3.533(3)                  |                  |                    |
|      | S3   | 3.505(2)                  |                  |                    |
|      |      | 3.964(3)                  |                  |                    |
|      |      | 3.981(3)                  |                  |                    |

**Experimentelles XPD des binären Precursors  $\text{In}_2\text{S}_3$** 

Für den Syntheseansatz zur Züchtung der Einkristalle von  $\text{Cs}_6\text{In}_2\text{S}_6$  wurde u. a. die binäre Vorstufe  $\text{In}_2\text{S}_3$  als Edukt verwendet.

Vorab wurde die Reinheit des Precursor mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie bei einer Messwellenlänge  $\text{CuK}\alpha_1$  überprüft, siehe Abbildung A5.1.



**Abb. A5.1.** Experimentell-bestimmtes Röntgenpulverdiffraktogramm der binären Vorstufe  $\text{In}_2\text{S}_3$ , verglichen mit dem auf Basis von Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm von beta  $\text{In}_2\text{S}_3$  (unten mit inverser Intensität).



**Indizierung und Verfeinerung der experimentellen Beugungsreflexe von beta In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.**

File title : In2S3, 7. Semester Praktikum

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 51

2Theta window : 0.010

2Theta zeropoint : 0.0055 ( refineable )

Symmetry : Tetragonal I

Spacegroup : I 41/a m d ( No. 141 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 7.6220

Cell\_C : 32.3379

Refined cell parameters :

Cell\_A : 7.62202(22)

Cell\_C : 32.3379(14)

Cell\_Volume: 1878.68(14)

Number of single indexed lines : 18

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.0055(9)

Final 2Theta window : 0.0100

| N  | 2Th[obs] | H | K | L  | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
|----|----------|---|---|----|-----------|----------|-------|--------|---------|
| 1  | 10.937   | 0 | 0 | 4  | 10.935    | 0.0019   | 7.9   | 8.0831 | 8.0845  |
| 2  | 11.917   | 1 | 0 | 1  | 11.920    | -0.0023  | 6.4   | 7.4202 | 7.4187  |
| 3  | 14.220   | 1 | 0 | 3  | 14.220    | 0.0001   | 32.4  | 6.2233 | 6.2234  |
| 4  | 17.330   | 1 | 1 | 2  | 17.330    | 0.0000   | 14.1  | 5.1130 | 5.1130  |
| 5  | 17.973   | 1 | 0 | 5  | 17.973    | 0.0001   | 4.3   | 4.9314 | 4.9315  |
| 6  | 21.971   | 0 | 0 | 8  | 21.971    | -0.0002  | 4.2   | 4.0423 | 4.0422  |
| 7  | 22.486   | 1 | 0 | 7  | 22.487    | -0.0004  | 3.6   | 3.9508 | 3.9507  |
| 8  | 23.320   | 1 | 1 | 6  | 23.322    | -0.0023  | 19.6  | 3.8114 | 3.8110  |
|    |          | 2 | 0 | 0  | 23.322    | -0.0025  |       |        | 3.8110  |
| 9  | 25.827   | 2 | 0 | 4  | 25.824    | 0.0030   | 2.8   | 3.4468 | 3.4472  |
| 10 | 26.269   | 2 | 1 | 1  | 26.269    | 0.0003   | 2.8   | 3.3899 | 3.3899  |
| 11 | 27.421   | 1 | 0 | 9  | 27.420    | 0.0005   | 100.0 | 3.2500 | 3.2501  |
|    |          | 2 | 1 | 3  | 27.420    | 0.0002   |       |        | 3.2500  |
| 12 | 28.665   | 2 | 0 | 6  | 28.665    | -0.0001  | 11.2  | 3.1117 | 3.1117  |
| 13 | 29.598   | 2 | 1 | 5  | 29.600    | -0.0022  | 2.1   | 3.0157 | 3.0155  |
| 14 | 32.256   | 1 | 1 | 10 | 32.257    | -0.0008  | 3.0   | 2.7730 | 2.7729  |
|    |          | 2 | 0 | 8  | 32.257    | -0.0010  |       |        | 2.7729  |
| 15 | 32.621   | 1 | 0 | 11 | 32.620    | 0.0002   | 3.1   | 2.7428 | 2.7429  |
|    |          | 2 | 1 | 7  | 32.621    | -0.0001  |       |        | 2.7428  |
| 16 | 33.218   | 0 | 0 | 12 | 33.219    | -0.0008  | 51.0  | 2.6949 | 2.6948  |
|    |          | 2 | 2 | 0  | 33.219    | -0.0012  |       |        | 2.6948  |
| 17 | 35.412   | 3 | 0 | 1  | 35.411    | 0.0012   | 2.5   | 2.5328 | 2.5329  |
| 18 | 37.704   | 3 | 1 | 2  | 37.703    | 0.0003   | 1.5   | 2.3839 | 2.3840  |
| 19 | 38.023   | 1 | 0 | 13 | 38.021    | 0.0020   | 2.9   | 2.3647 | 2.3648  |
|    |          | 3 | 0 | 5  | 38.021    | 0.0016   |       |        | 2.3648  |
| 20 | 38.958   | 3 | 1 | 4  | 38.961    | -0.0031  | 1.9   | 2.3100 | 2.3098  |
| 21 | 40.186   | 2 | 2 | 8  | 40.186    | 0.0000   | 1.6   | 2.2422 | 2.2422  |
| 22 | 40.486   | 2 | 1 | 11 | 40.487    | -0.0012  | 2.9   | 2.2263 | 2.2262  |
|    |          | 3 | 0 | 7  | 40.487    | -0.0014  |       |        | 2.2262  |
| 23 | 40.984   | 2 | 0 | 12 | 40.985    | -0.0008  | 6.5   | 2.2003 | 2.2003  |
|    |          | 3 | 1 | 6  | 40.986    | -0.0011  |       |        | 2.2003  |
| 24 | 42.547   | 1 | 1 | 14 | 42.547    | -0.0001  | 1.3   | 2.1231 | 2.1231  |
| 25 | 42.837   | 3 | 2 | 1  | 42.835    | 0.0013   | 2.4   | 2.1094 | 2.1095  |
| 26 | 43.594   | 1 | 0 | 15 | 43.594    | -0.0007  | 34.8  | 2.0745 | 2.0745  |

|    |        |   |   |    |        |         |      |        |        |
|----|--------|---|---|----|--------|---------|------|--------|--------|
|    |        | 3 | 0 | 9  | 43.595 | -0.0010 |      |        | 2.0745 |
|    |        | 3 | 2 | 3  | 43.595 | -0.0012 |      |        | 2.0745 |
| 27 | 45.086 | 2 | 1 | 13 | 45.083 | 0.0027  | 2.3  | 2.0093 | 2.0094 |
|    |        | 3 | 2 | 5  | 45.083 | 0.0023  |      |        | 2.0094 |
| 28 | 47.687 | 2 | 2 | 12 | 47.688 | -0.0008 | 69.0 | 1.9055 | 1.9055 |
|    |        | 4 | 0 | 0  | 47.688 | -0.0011 |      |        | 1.9055 |
| 29 | 50.020 | 2 | 1 | 15 | 50.019 | 0.0006  | 5.1  | 1.8220 | 1.8220 |
|    |        | 3 | 2 | 9  | 50.020 | 0.0003  |      |        | 1.8220 |
|    |        | 4 | 1 | 3  | 50.020 | 0.0001  |      |        | 1.8220 |
| 30 | 53.740 | 1 | 1 | 18 | 53.739 | 0.0013  | 2.4  | 1.7043 | 1.7044 |
|    |        | 3 | 3 | 6  | 53.740 | 0.0007  |      |        | 1.7043 |
|    |        | 4 | 2 | 0  | 53.740 | 0.0006  |      |        | 1.7043 |
| 31 | 55.019 | 3 | 1 | 14 | 55.019 | -0.0002 | 2.1  | 1.6677 | 1.6677 |
|    |        | 4 | 2 | 4  | 55.019 | -0.0006 |      |        | 1.6677 |
| 32 | 55.888 | 3 | 0 | 15 | 55.887 | 0.0006  | 8.9  | 1.6438 | 1.6438 |
|    |        | 4 | 1 | 9  | 55.888 | 0.0003  |      |        | 1.6438 |
| 33 | 56.592 | 2 | 0 | 18 | 56.591 | 0.0011  | 3.5  | 1.6250 | 1.6250 |
|    |        | 4 | 2 | 6  | 56.592 | 0.0005  |      |        | 1.6250 |
| 34 | 58.751 | 3 | 3 | 10 | 58.746 | 0.0050  | 1.2  | 1.5703 | 1.5705 |
|    |        | 4 | 2 | 8  | 58.746 | 0.0050  |      |        | 1.5705 |
| 35 | 59.353 | 4 | 0 | 12 | 59.353 | 0.0002  | 6.3  | 1.5558 | 1.5558 |
| 36 | 61.374 | 1 | 0 | 21 | 61.372 | 0.0019  | 2.5  | 1.5094 | 1.5094 |
|    |        | 3 | 2 | 15 | 61.372 | 0.0015  |      |        | 1.5094 |
|    |        | 5 | 0 | 3  | 61.373 | 0.0011  |      |        | 1.5094 |
| 37 | 62.336 | 2 | 0 | 20 | 62.331 | 0.0057  | 1.7  | 1.4883 | 1.4885 |
|    |        | 5 | 1 | 2  | 62.332 | 0.0049  |      |        | 1.4885 |
| 38 | 64.658 | 3 | 1 | 18 | 64.656 | 0.0023  | 2.6  | 1.4404 | 1.4404 |
|    |        | 4 | 2 | 12 | 64.657 | 0.0019  |      |        | 1.4404 |
|    |        | 5 | 1 | 6  | 64.657 | 0.0017  |      |        | 1.4404 |
| 39 | 65.804 | 1 | 1 | 22 | 65.802 | 0.0024  | 0.9  | 1.4181 | 1.4181 |
|    |        | 3 | 3 | 14 | 65.802 | 0.0018  |      |        | 1.4181 |
| 40 | 66.584 | 2 | 1 | 21 | 66.584 | 0.0008  | 11.4 | 1.4033 | 1.4033 |
|    |        | 4 | 1 | 15 | 66.584 | 0.0004  |      |        | 1.4033 |
|    |        | 5 | 0 | 9  | 66.584 | 0.0001  |      |        | 1.4033 |
|    |        | 5 | 2 | 3  | 66.584 | 0.0000  |      |        | 1.4033 |
| 41 | 69.399 | 5 | 0 | 11 | 69.390 | 0.0092  | 1.0  | 1.3531 | 1.3533 |
|    |        | 5 | 2 | 7  | 69.390 | 0.0090  |      |        | 1.3533 |
| 42 | 69.737 | 0 | 0 | 24 | 69.736 | 0.0015  | 6.1  | 1.3474 | 1.3474 |
|    |        | 4 | 4 | 0  | 69.737 | 0.0004  |      |        | 1.3474 |
| 43 | 74.321 | 1 | 0 | 25 | 74.317 | 0.0039  | 0.7  | 1.2752 | 1.2753 |
|    |        | 5 | 2 | 11 | 74.318 | 0.0029  |      |        | 1.2753 |
| 44 | 74.658 | 2 | 0 | 24 | 74.654 | 0.0034  | 1.3  | 1.2703 | 1.2704 |
|    |        | 3 | 3 | 18 | 74.655 | 0.0029  |      |        | 1.2703 |
|    |        | 5 | 3 | 6  | 74.655 | 0.0024  |      |        | 1.2703 |
|    |        | 6 | 0 | 0  | 74.656 | 0.0023  |      |        | 1.2703 |
| 45 | 76.469 | 3 | 2 | 21 | 76.468 | 0.0018  | 5.7  | 1.2447 | 1.2447 |
|    |        | 5 | 0 | 15 | 76.468 | 0.0014  |      |        | 1.2447 |
|    |        | 6 | 1 | 3  | 76.468 | 0.0010  |      |        | 1.2447 |
| 46 | 77.069 | 4 | 2 | 18 | 77.069 | -0.0004 | 1.2  | 1.2365 | 1.2365 |
|    |        | 6 | 0 | 6  | 77.070 | -0.0009 |      |        | 1.2365 |
| 47 | 79.463 | 2 | 2 | 24 | 79.459 | 0.0031  | 4.6  | 1.2051 | 1.2052 |
|    |        | 4 | 4 | 12 | 79.460 | 0.0023  |      |        | 1.2052 |
|    |        | 6 | 2 | 0  | 79.461 | 0.0020  |      |        | 1.2051 |
| 48 | 81.247 | 1 | 0 | 27 | 81.240 | 0.0074  | 0.9  | 1.1831 | 1.1832 |
|    |        | 4 | 1 | 21 | 81.241 | 0.0069  |      |        | 1.1832 |
|    |        | 5 | 2 | 15 | 81.241 | 0.0065  |      |        | 1.1832 |
|    |        | 6 | 1 | 9  | 81.241 | 0.0062  |      |        | 1.1832 |
|    |        | 5 | 4 | 3  | 81.241 | 0.0061  |      |        | 1.1832 |
| 49 | 85.435 | 5 | 0 | 19 | 85.431 | 0.0036  | 0.8  | 1.1355 | 1.1355 |
|    |        | 5 | 2 | 17 | 85.432 | 0.0035  |      |        | 1.1355 |
|    |        | 6 | 3 | 1  | 85.432 | 0.0029  |      |        | 1.1355 |
| 50 | 85.959 | 2 | 1 | 27 | 85.952 | 0.0068  | 3.0  | 1.1299 | 1.1300 |
|    |        | 5 | 4 | 9  | 85.954 | 0.0056  |      |        | 1.1300 |
|    |        | 6 | 3 | 3  | 85.954 | 0.0055  |      |        | 1.1300 |
| 51 | 88.888 | 4 | 0 | 24 | 88.882 | 0.0056  | 6.3  | 1.1001 | 1.1002 |
|    |        | 6 | 2 | 12 | 88.883 | 0.0049  |      |        | 1.1001 |

Average  $\delta(2\theta) = 0.002$   
Maximum  $\delta(2\theta) = 0.009$  ( peak 41 ) =  $5.6 * \text{average}$   
Figure of Merit  $F(30) = 439.6$  ( 0.001, 71 )  
Durbin-Watson serial correlation = 1.113 ( not significant )  
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 1.1762\text{e-}005$

## A5.2 Die Verbindung $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$

Ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel der Verbindung  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$  sind in Tabelle A5.2 zusammengefasst.

**Tabelle A5.2.** Ausgewählte interatomare Abstände von  $\text{Cs}_4\text{In}_2\text{S}_5$ .

| Atom | Atom | Interatomarer Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|------|------|---------------------------|------------------|--------------------|
| In1- | In1  | 3.3615(4)                 | ∠In1-S1-In1      | 89.00(3)           |
|      | S1   | 2.4942(10)                | ∠S1-In1-S1       | 91.00(3)           |
|      |      | 2.5243(9)                 | ∠S1-In1-S2       | 116.26(3)          |
|      | S2   | 2.5070(9)                 | ∠S2-In1-S1       | 103.82(3)          |
|      | S5   | 2.3810(9)                 | ∠S5-In1-S1       | 114.78(3)          |
|      |      |                           |                  | 115.70(3)          |
|      |      |                           | ∠S5-In1-S2       | 112.78(3)          |
| In2- | In2  | 3.5158(3)                 | ∠In2-S3-In2      | 84.54(3)           |
|      | S2   | 2.4799(9)                 | ∠In2-S2-In1      | 110.63(4)          |
|      | S3   | 2.4935(9)                 | ∠S3-In2-S3       | 95.45(3)           |
|      |      | 2.5055(9)                 | ∠S2-In2-S3       | 106.03(3)          |
|      | S4   | 2.3976(9)                 |                  | 112.51(3)          |
|      |      |                           | ∠S4-In2-S2       | 108.01(3)          |
|      |      |                           | ∠S4-In2-S3       | 114.65(3)          |
|      |      |                           |                  | 119.66(3)          |
| Cs1- | S1   | 3.3603(9)                 |                  |                    |
|      |      | 3.5374(9)                 |                  |                    |
|      | S2   | 3.3302(10)                |                  |                    |
|      | S3   | 3.7759(9)                 |                  |                    |
|      | S4   | 3.3961(9)                 |                  |                    |
|      |      | 3.4558(9)                 |                  |                    |
| Cs2- | S2   | 3.5604(9)                 |                  |                    |
|      |      | 4.0753(9)                 |                  |                    |
|      | S3   | 3.5990(10)                |                  |                    |
|      |      | 3.7945(9)                 |                  |                    |
|      | S4   | 3.6861(10)                |                  |                    |
|      | S5   | 3.4525(9)                 |                  |                    |
|      |      | 3.6259(9)                 |                  |                    |

Fortsetzung nächste Seite

|      |           |            |
|------|-----------|------------|
|      |           |            |
| Cs3- | S1        | 3.9345(9)  |
|      |           | 3.9928(9)  |
|      | S2        | 3.5226(9)  |
|      |           | 3.7612(9)  |
|      | S4        | 3.6450(10) |
|      |           | 3.8580(9)  |
| S5   | 3.3871(9) |            |
| Cs4- | S1        | 3.5362(9)  |
|      | S3        | 3.5245(9)  |
|      | S4        | 3.4655(9)  |
|      | S5        | 3.5408(10) |
|      |           | 3.8224(11) |
|      |           | 3.9672(11) |

## **A6 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel Röntgenpulverdiffraktometrie (XPD) und Thermogravimetrische Untersuchungen von $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

### **A6.1 Interatomare Bindungslängen und -winkel von $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

Ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind in Tabelle A6.1 zusammengefasst.

**Tabelle A6.1.** Ausgewählte interatomare Abstände von  $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

| Atom | Atom | Interatomarer Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|------|------|---------------------------|------------------|--------------------|
| S1-  | -S2  | 2.027(2)                  | ∠ S1-S2-O2       | 108.2(1)           |
|      |      |                           | ∠ S1-S2-O3       | 107.3(1)           |
| S2-  | -O2  | 1.468(3) 2x               | ∠ O2-S2-O2       | 111.1(2)           |
|      | -O3  | 1.468(4)                  | ∠ O2-S2-O3       | 110.9(1)           |
| Cs1- | -O1  | 3.469(3)                  | ∠ O2-Cs1-O3      | 77.13(8)           |
|      |      | 3.515(7)                  | ∠ O2-Cs1-O2      | 165.5(1)           |
|      |      | 3.779(6)                  |                  | 139.0(1)           |
|      | -O2  | 3.107(3)                  | ∠ O3-Cs1-O1      | 72.3(1)            |
|      |      |                           | ∠ O1-Cs1-S1      | 57.55(8)           |
|      |      |                           |                  | 64.3(1)            |
|      |      |                           |                  | 67.34(8)           |
|      |      |                           |                  | 67.8(1)            |
|      |      |                           |                  | 70.06(5)           |
|      |      |                           |                  | 116.0(1)           |
|      |      |                           |                  | 119.8(1)           |
|      |      |                           |                  | 170.6(1)           |
|      | -O3  | 3.166(4)                  | ∠ S1-Cs1-O1      | 54.57(2)           |
|      |      |                           |                  | 171.5(1)           |
|      | -S1  | 3.551(1)                  | ∠ S1-Cs1-O2      | 104.67(5)          |
|      |      | 3.585(1)                  | ∠ S1-Cs1-S1      | 51.70(4)           |
|      |      | 3.818(2)                  |                  | 105.95(3)          |
|      |      |                           |                  | 109.11(4)          |
|      | -S2  | 3.977(1)                  |                  | 124.82(2)          |
|      |      | 4.021(1)                  |                  |                    |

| Anhang |     |          |            |           |
|--------|-----|----------|------------|-----------|
| Cs2-   | -O1 | 3.405(7) | 4O2-Cs2-O2 | 43.2(1)   |
|        |     |          |            | 63.0(1)   |
|        |     |          |            | 65.2(1)   |
|        |     |          |            | 71.41(9)  |
|        |     |          |            | 104.08(7) |
|        |     |          |            | 105.52(6) |
|        |     |          |            | 118.04(5) |
|        |     |          |            | 131.59(4) |
|        |     |          |            | 148.62(9) |
|        |     |          |            |           |
|        | -O2 | 3.173(3) | 4O2-Cs2-O3 | 62.04(8)  |
|        |     |          |            | 70.58(8)  |
|        |     |          |            | 139.91(7) |
|        |     | 3.277(3) | 4O3-Cs2-O1 | 74.13(7)  |
|        |     |          |            | 78.36(4)  |
|        |     |          |            | 78.36(4)  |
|        | -O3 | 3.292(3) | 4O1-Cs2-O2 | 78.36(4)  |
|        |     |          |            | 44.55(8)  |
|        |     |          |            | 44.55(8)  |
|        |     |          |            | 69.0(1)   |
|        |     |          |            | 75.58(9)  |
|        |     |          |            | 75.59(9)  |
|        |     |          |            | 105.98(9) |
|        |     |          |            | 116.58(9) |
|        |     |          |            | 131.47(9) |
|        |     |          |            |           |
|        |     |          | 4O3-Cs2-O3 | 108.41(6) |

## A6.2 XPD von $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

### Indizierung und Verfeinerung der experimentellen Beugungsreflexe von $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

File title : Cs2S2O3 \* H2O

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 98

2Theta window : 0.030

2Theta zeropoint : -0.0086 ( refineable )

Symmetry : Monoclinic\_B C

Spacegroup : C 2/m ( No. 12 )

Initial cell parameters :

Cell\_A : 11.2292

Cell\_B : 5.8510

Cell\_C : 11.2596

Cell\_Beta : 95.892

Refined cell parameters :

Cell\_A : 11.2292(6)

Cell\_B : 5.8510(3)

Cell\_C : 11.2596(8)

Cell\_Beta : 95.892(4)

Cell\_Volume: 735.87(9)

Number of single indexed lines : 69

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.0086(25)

Final 2Theta window : 0.0300

| N  | 2Th[obs] | H  | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs]  | d[calc] |
|----|----------|----|---|---|-----------|----------|-------|---------|---------|
| 1  | 7.885    | 0  | 0 | 1 | 7.887     | -0.0025  | 7.4   | 11.2036 | 11.2001 |
| 2  | 15.856   | 2  | 0 | 0 | 15.855    | 0.0009   | 19.3  | 5.5846  | 5.5849  |
| 3  | 16.984   | -2 | 0 | 1 | 16.984    | 0.0003   | 2.8   | 5.2164  | 5.2165  |
| 4  | 17.095   | 1  | 1 | 0 | 17.094    | 0.0009   | 2.0   | 5.1827  | 5.1830  |
| 5  | 18.499   | -1 | 1 | 1 | 18.502    | -0.0035  | 24.8  | 4.7924  | 4.7915  |
| 6  | 21.264   | -2 | 0 | 2 | 21.267    | -0.0023  | 14.0  | 4.1750  | 4.1746  |
| 7  | 22.797   | -1 | 1 | 2 | 22.798    | -0.0010  | 19.7  | 3.8977  | 3.8975  |
| 8  | 23.606   | 2  | 0 | 2 | 23.606    | 0.0000   | 3.5   | 3.7659  | 3.7659  |
| 9  | 23.922   | 1  | 1 | 2 | 23.924    | -0.0016  | 91.1  | 3.7168  | 3.7166  |
| 10 | 27.310   | -2 | 0 | 3 | 27.315    | -0.0046  | 27.5  | 3.2629  | 3.2623  |
| 11 | 28.390   | 3  | 1 | 0 | 28.390    | 0.0002   | 100.0 | 3.1412  | 3.1412  |
| 12 | 28.823   | -3 | 1 | 1 | 28.823    | -0.0002  | 90.9  | 3.0950  | 3.0950  |
| 13 | 30.156   | 1  | 1 | 3 | 30.136    | 0.0199   | 12.8  | 2.9612  | 2.9631  |
|    |          | 3  | 1 | 1 | 30.183    | -0.0268  |       |         | 2.9586  |
| 14 | 30.533   | 0  | 2 | 0 | 30.533    | 0.0002   | 88.9  | 2.9255  | 2.9255  |
| 15 | 31.399   | -3 | 1 | 2 | 31.397    | 0.0018   | 8.6   | 2.8467  | 2.8469  |
| 16 | 31.935   | 0  | 0 | 4 | 31.937    | -0.0019  | 10.5  | 2.8002  | 2.8000  |
| 17 | 32.206   | -4 | 0 | 1 | 32.205    | 0.0009   | 10.3  | 2.7772  | 2.7773  |
| 18 | 33.861   | 4  | 0 | 1 | 33.843    | 0.0180   | 23.2  | 2.6451  | 2.6465  |
|    |          | 3  | 1 | 2 | 33.880    | -0.0191  |       |         | 2.6437  |
| 19 | 34.318   | -2 | 0 | 4 | 34.293    | 0.0257   | 0.6   | 2.6109  | 2.6128  |
| 20 | 34.584   | 0  | 2 | 2 | 34.563    | 0.0207   | 16.3  | 2.5915  | 2.5930  |
|    |          | 2  | 2 | 0 | 34.584    | 0.0001   |       |         | 2.5915  |
| 21 | 35.144   | -2 | 2 | 1 | 35.142    | 0.0017   | 0.9   | 2.5515  | 2.5516  |
| 22 | 35.693   | -1 | 1 | 4 | 35.684    | 0.0089   | 14.6  | 2.5135  | 2.5141  |
|    |          | -3 | 1 | 3 | 35.697    | -0.0040  |       |         | 2.5132  |



|    |        |    |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|----|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
| 23 | 35.912 | 2  | 2 | 1 | 35.910 | 0.0017  | 3.6  | 2.4987 | 2.4988 |
| 24 | 37.391 | 4  | 0 | 2 | 37.402 | -0.0115 | 8.5  | 2.4032 | 2.4025 |
| 25 | 37.513 | -2 | 2 | 2 | 37.510 | 0.0031  | 18.6 | 2.3956 | 2.3958 |
| 26 | 38.181 | -4 | 0 | 3 | 38.183 | -0.0013 | 6.8  | 2.3552 | 2.3551 |
| 27 | 38.955 | 2  | 2 | 2 | 38.953 | 0.0016  | 10.2 | 2.3102 | 2.3103 |
| 28 | 39.087 | 0  | 2 | 3 | 39.086 | 0.0009  | 10.1 | 2.3027 | 2.3027 |
| 29 | 41.422 | -2 | 2 | 3 | 41.424 | -0.0018 | 18.5 | 2.1781 | 2.1780 |
| 30 | 43.192 | -1 | 1 | 5 | 43.193 | -0.0014 | 11.0 | 2.0929 | 2.0928 |
| 31 | 43.307 | -5 | 1 | 1 | 43.296 | 0.0114  | 5.1  | 2.0876 | 2.0881 |
|    |        | -4 | 0 | 4 | 43.313 | -0.0064 |      |        | 2.0873 |
|    |        | 5  | 1 | 0 | 43.319 | -0.0119 |      |        | 2.0870 |
| 32 | 44.774 | 0  | 2 | 4 | 44.767 | 0.0070  | 5.0  | 2.0225 | 2.0228 |
|    |        | 1  | 1 | 5 | 44.800 | -0.0254 |      |        | 2.0214 |
| 33 | 44.951 | -4 | 2 | 1 | 44.969 | -0.0179 | 6.1  | 2.0150 | 2.0142 |
| 34 | 45.095 | 2  | 0 | 5 | 45.092 | 0.0031  | 3.3  | 2.0089 | 2.0090 |
| 35 | 45.173 | 3  | 1 | 4 | 45.171 | 0.0015  | 4.0  | 2.0056 | 2.0057 |
| 36 | 46.224 | 4  | 2 | 1 | 46.219 | 0.0046  | 8.0  | 1.9624 | 1.9626 |
| 37 | 47.276 | 1  | 3 | 0 | 47.273 | 0.0028  | 0.9  | 1.9212 | 1.9213 |
| 38 | 47.810 | -5 | 1 | 3 | 47.808 | 0.0018  | 8.7  | 1.9009 | 1.9010 |
| 39 | 48.715 | -6 | 0 | 1 | 48.715 | -0.0001 | 12.1 | 1.8677 | 1.8677 |
|    |        | 0  | 0 | 6 | 48.744 | -0.0293 |      |        | 1.8667 |
| 40 | 49.011 | 4  | 2 | 2 | 49.025 | -0.0133 | 8.1  | 1.8571 | 1.8566 |
| 41 | 49.437 | -4 | 0 | 5 | 49.439 | -0.0019 | 2.2  | 1.8421 | 1.8421 |
| 42 | 49.654 | -4 | 2 | 3 | 49.655 | -0.0016 | 3.0  | 1.8346 | 1.8345 |
| 43 | 49.865 | -2 | 0 | 6 | 49.853 | 0.0120  | 2.9  | 1.8273 | 1.8277 |
|    |        | -1 | 3 | 2 | 49.867 | -0.0026 |      |        | 1.8272 |
| 44 | 50.450 | 1  | 3 | 2 | 50.449 | 0.0008  | 11.3 | 1.8075 | 1.8075 |
|    |        | 6  | 0 | 1 | 50.473 | -0.0237 |      |        | 1.8067 |
| 45 | 52.034 | -5 | 1 | 4 | 52.038 | -0.0042 | 2.5  | 1.7561 | 1.7560 |
| 46 | 52.173 | 5  | 1 | 3 | 52.180 | -0.0069 | 0.9  | 1.7518 | 1.7516 |
| 47 | 52.956 | 3  | 3 | 0 | 52.957 | -0.0011 | 10.9 | 1.7277 | 1.7277 |
| 48 | 53.215 | -1 | 3 | 3 | 53.187 | 0.0277  | 8.7  | 1.7199 | 1.7207 |
|    |        | -3 | 3 | 1 | 53.216 | -0.0016 |      |        | 1.7199 |
| 49 | 53.391 | 6  | 0 | 2 | 53.390 | 0.0014  | 1.0  | 1.7146 | 1.7147 |
| 50 | 54.028 | 1  | 3 | 3 | 54.019 | 0.0087  | 1.5  | 1.6959 | 1.6962 |
|    |        | 3  | 3 | 1 | 54.048 | -0.0202 |      |        | 1.6953 |
| 51 | 54.811 | -3 | 3 | 2 | 54.812 | -0.0010 | 1.3  | 1.6735 | 1.6735 |
| 52 | 55.435 | 2  | 2 | 5 | 55.437 | -0.0025 | 1.9  | 1.6562 | 1.6561 |
| 53 | 56.354 | -4 | 0 | 6 | 56.359 | -0.0052 | 0.9  | 1.6313 | 1.6312 |
| 54 | 56.433 | -6 | 0 | 4 | 56.429 | 0.0034  | 5.4  | 1.6292 | 1.6293 |
|    |        | 3  | 3 | 2 | 56.435 | -0.0020 |      |        | 1.6292 |
| 55 | 57.515 | 6  | 0 | 3 | 57.494 | 0.0209  | 4.9  | 1.6011 | 1.6016 |
|    |        | 5  | 1 | 4 | 57.505 | 0.0103  |      |        | 1.6014 |
| 56 | 57.671 | -1 | 3 | 4 | 57.661 | 0.0098  | 1.9  | 1.5972 | 1.5974 |
|    |        | -3 | 3 | 3 | 57.670 | 0.0009  |      |        | 1.5972 |
| 57 | 58.250 | 4  | 2 | 4 | 58.222 | 0.0278  | 0.6  | 1.5826 | 1.5833 |
| 58 | 58.590 | -6 | 2 | 1 | 58.591 | -0.0005 | 17.7 | 1.5743 | 1.5743 |
|    |        | 0  | 2 | 6 | 58.616 | -0.0262 |      |        | 1.5736 |
| 59 | 59.227 | -4 | 2 | 5 | 59.230 | -0.0027 | 2.2  | 1.5589 | 1.5588 |
| 60 | 59.725 | -6 | 2 | 2 | 59.705 | 0.0204  | 1.4  | 1.5470 | 1.5475 |
|    |        | 3  | 1 | 6 | 59.728 | -0.0033 |      |        | 1.5470 |
| 61 | 60.742 | -7 | 1 | 2 | 60.745 | -0.0036 | 1.3  | 1.5236 | 1.5235 |
| 62 | 61.363 | -6 | 0 | 5 | 61.347 | 0.0164  | 0.6  | 1.5096 | 1.5100 |
| 63 | 61.565 | 7  | 1 | 1 | 61.564 | 0.0008  | 5.1  | 1.5051 | 1.5052 |
| 64 | 62.780 | 6  | 2 | 2 | 62.760 | 0.0200  | 1.4  | 1.4789 | 1.4793 |
|    |        | -3 | 1 | 7 | 62.802 | -0.0211 |      |        | 1.4784 |
| 65 | 62.934 | -7 | 1 | 3 | 62.933 | 0.0002  | 1.5  | 1.4757 | 1.4757 |
| 66 | 63.144 | -1 | 3 | 5 | 63.145 | -0.0012 | 3.7  | 1.4712 | 1.4712 |
| 67 | 63.554 | -5 | 1 | 6 | 63.551 | 0.0031  | 5.7  | 1.4627 | 1.4628 |
|    |        | 0  | 4 | 0 | 63.553 | 0.0005  |      |        | 1.4627 |
| 68 | 64.469 | 5  | 3 | 1 | 64.467 | 0.0014  | 1.2  | 1.4442 | 1.4442 |
| 69 | 64.678 | 3  | 3 | 4 | 64.680 | -0.0021 | 1.5  | 1.4400 | 1.4400 |
| 70 | 65.466 | -4 | 2 | 6 | 65.460 | 0.0054  | 1.9  | 1.4246 | 1.4247 |
| 71 | 65.962 | 0  | 4 | 2 | 65.951 | 0.0112  | 0.7  | 1.4151 | 1.4153 |
|    |        | 2  | 4 | 0 | 65.964 | -0.0016 |      |        | 1.4150 |
| 72 | 66.542 | 0  | 2 | 7 | 66.560 | -0.0182 | 2.0  | 1.4041 | 1.4038 |
| 73 | 66.767 | 0  | 0 | 8 | 66.763 | 0.0039  | 2.7  | 1.3999 | 1.4000 |
|    |        | -5 | 3 | 3 | 66.778 | -0.0109 |      |        | 1.3997 |

|    |        |    |   |   |        |         |     |        |        |
|----|--------|----|---|---|--------|---------|-----|--------|--------|
| 74 | 67.226 | -6 | 0 | 6 | 67.224 | 0.0014  | 0.6 | 1.3915 | 1.3915 |
|    |        | -2 | 2 | 7 | 67.232 | -0.0063 |     |        | 1.3914 |
| 75 | 67.835 | -2 | 4 | 2 | 67.836 | -0.0005 | 0.9 | 1.3805 | 1.3805 |
| 76 | 67.959 | 3  | 1 | 7 | 67.959 | -0.0003 | 0.9 | 1.3783 | 1.3783 |
| 77 | 68.819 | 2  | 4 | 2 | 68.796 | 0.0231  | 0.5 | 1.3631 | 1.3635 |
| 78 | 70.065 | -6 | 2 | 5 | 70.072 | -0.0066 | 0.9 | 1.3419 | 1.3418 |
| 79 | 70.254 | -5 | 3 | 4 | 70.256 | -0.0021 | 0.9 | 1.3387 | 1.3387 |
| 80 | 70.495 | -2 | 4 | 3 | 70.497 | -0.0020 | 2.3 | 1.3348 | 1.3347 |
| 81 | 71.255 | 4  | 2 | 6 | 71.226 | 0.0289  | 0.8 | 1.3224 | 1.3228 |
|    |        | -3 | 1 | 8 | 71.276 | -0.0211 |     |        | 1.3220 |
| 82 | 72.406 | -8 | 0 | 4 | 72.409 | -0.0026 | 1.0 | 1.3042 | 1.3041 |
| 83 | 72.909 | 0  | 4 | 4 | 72.903 | 0.0065  | 0.9 | 1.2964 | 1.2965 |
| 84 | 73.055 | -4 | 4 | 1 | 73.052 | 0.0034  | 0.8 | 1.2942 | 1.2942 |
| 85 | 73.990 | 4  | 4 | 1 | 73.983 | 0.0076  | 1.0 | 1.2801 | 1.2802 |
|    |        | -6 | 0 | 7 | 73.989 | 0.0018  |     |        | 1.2801 |
| 86 | 74.946 | 5  | 3 | 4 | 74.935 | 0.0104  | 1.2 | 1.2661 | 1.2663 |
|    |        | 8  | 0 | 3 | 74.967 | -0.0214 |     |        | 1.2658 |
| 87 | 76.103 | -7 | 1 | 6 | 76.084 | 0.0187  | 2.3 | 1.2497 | 1.2500 |
|    |        | 2  | 4 | 4 | 76.092 | 0.0110  |     |        | 1.2499 |
|    |        | 4  | 4 | 2 | 76.128 | -0.0252 |     |        | 1.2494 |
| 88 | 76.625 | -4 | 4 | 3 | 76.620 | 0.0044  | 0.6 | 1.2425 | 1.2426 |
| 89 | 76.893 | 3  | 3 | 6 | 76.892 | 0.0004  | 0.5 | 1.2389 | 1.2389 |
| 90 | 78.293 | -9 | 1 | 1 | 78.289 | 0.0035  | 0.9 | 1.2202 | 1.2202 |
| 91 | 78.528 | 7  | 3 | 1 | 78.530 | -0.0019 | 1.8 | 1.2171 | 1.2171 |
| 92 | 78.925 | -9 | 1 | 2 | 78.924 | 0.0011  | 1.0 | 1.2120 | 1.2120 |
| 93 | 80.328 | -5 | 3 | 6 | 80.324 | 0.0043  | 0.3 | 1.1943 | 1.1944 |
|    |        | 9  | 1 | 1 | 80.334 | -0.0058 |     |        | 1.1942 |
| 94 | 80.588 | -8 | 2 | 4 | 80.586 | 0.0020  | 1.1 | 1.1911 | 1.1911 |
| 95 | 83.962 | -6 | 4 | 1 | 83.963 | -0.0014 | 2.1 | 1.1516 | 1.1516 |
|    |        | 0  | 4 | 6 | 83.985 | -0.0235 |     |        | 1.1514 |
| 96 | 85.290 | 1  | 5 | 2 | 85.289 | 0.0014  | 1.0 | 1.1370 | 1.1371 |
|    |        | 6  | 4 | 1 | 85.308 | -0.0176 |     |        | 1.1369 |
| 97 | 87.244 | 3  | 5 | 0 | 87.262 | -0.0181 | 0.6 | 1.1165 | 1.1164 |
| 98 | 87.480 | 5  | 1 | 8 | 87.468 | 0.0121  | 1.0 | 1.1141 | 1.1143 |
|    |        | -3 | 5 | 1 | 87.469 | 0.0111  |     |        | 1.1142 |
|    |        | -3 | 3 | 8 | 87.496 | -0.0155 |     |        | 1.1140 |

Average delta(2Theta) = 0.005

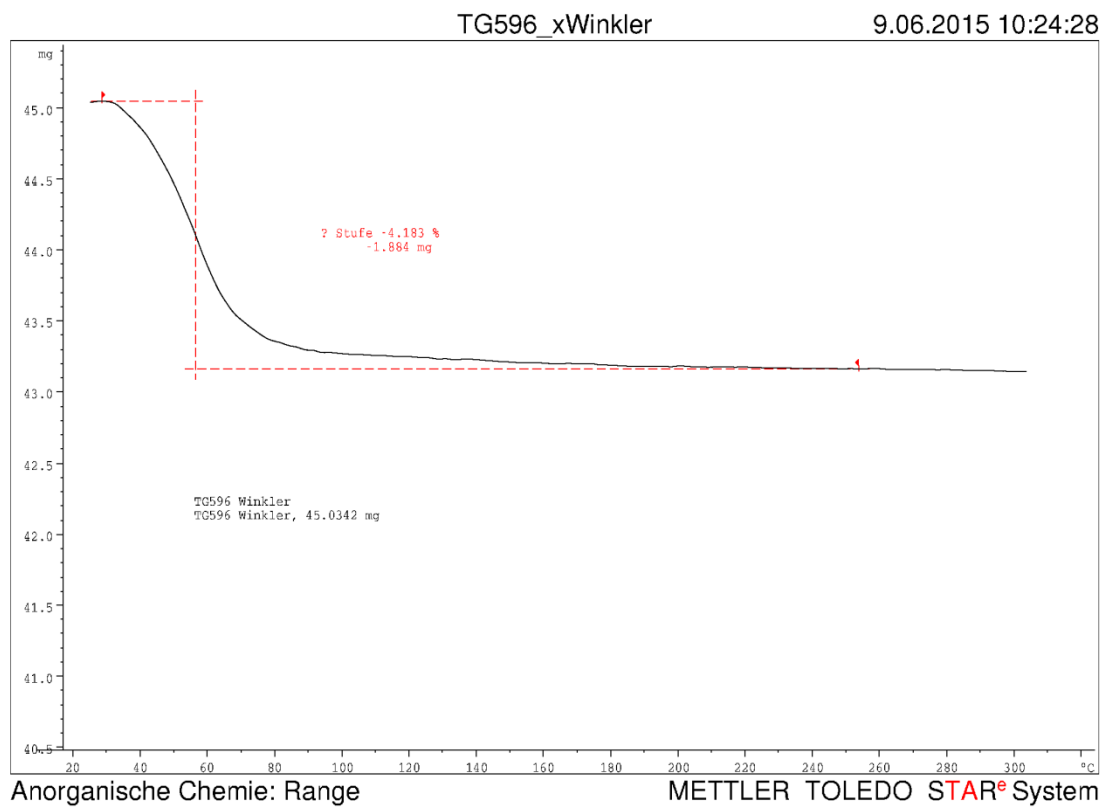
Maximum delta(2Theta) = 0.028 ( peak 57 ) = 5.7 \* average

Figure of Merit F(30) = 153.1 ( 0.004, 51 )

Durbin-Watson serial correlation = 1.990 ( not significant )

Sqrt $\sum (w * \delta(q)^2) / (Nobs - Nvar) \ddot{U} = 5.8373e-005$

### A6.3 Original Diagramm der thermogravimetrischen Untersuchung an $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



## **A7 Ausgewählte Bindungslängen und interatomare Bindungswinkel der Verbindung Ce<sub>6</sub>Ga<sub>3.33</sub>S<sub>14</sub>**

### **A7.1 Die Verbindung Ce<sub>6</sub>Ga<sub>3.33</sub>S<sub>14</sub>**

Ausgewählte Bindungslängen und intermolekulare Winkel sind in Tabelle A7.1 zusammengefasst.

**Tabelle A7.1.** Ausgewählte interatomare Abstände von Ce<sub>6</sub>Ga<sub>3.33</sub>S<sub>14</sub>.

| Atom  | Atom | Interatomarer Abstand / Å | ∠ Atom-Atom-Atom | Bindungswinkel / ° |
|-------|------|---------------------------|------------------|--------------------|
| Ga1-  | S2   | 2.278(1) 3x               | ∠S3-Ga1-S2       | 113.24(5) 3x       |
|       | S3   | 2.227(3)                  | ∠S2-Ga1-S2       | 105.45(5)          |
|       |      |                           |                  | 105.46(5) 2x       |
| <hr/> |      |                           |                  |                    |
| Ga2A- | S1   | 2.318(5) 3x               | ∠S1-Ga2A-S1      | 103.1(3) 3x        |
| Ga2B- | S1   | 2.509(6) 3x               | ∠Ga2A-S1-Ga2B    | 12.9(1)            |
|       |      | 2.664(7) 3x               |                  | 58.6(1)            |
|       |      |                           | ∠Ga2B-S1-Ga2B    | 71.41(7)           |
|       |      |                           | ∠S1-Ga2B-S1      | 85.9(3) 3x         |
|       |      |                           |                  | 90.57(5) 6x        |
|       |      |                           |                  | 92.7(3) 3x         |
|       |      |                           |                  | 175.2(4) 3x        |
| <hr/> |      |                           |                  |                    |
| Ce-   | S1   | 2.886 (1)                 |                  |                    |
|       |      | 2.917(1)                  |                  |                    |
|       |      | 3.017(3)                  |                  |                    |
|       | S2   | 2.841(1)                  |                  |                    |
|       |      | 2.942(1)                  |                  |                    |
|       |      | 3.017(1)                  |                  |                    |
|       | S(3) | 2.887(1)                  |                  |                    |
|       |      |                           |                  |                    |
|       |      |                           |                  |                    |