Untersuchungen zu kommensurablen und inkommensurablen Überstrukturen der Lanthanoidpolychalkogenide $LnQ_{2-\delta}$ sowie deren thermochemischen und physikalischen Eigenschaften

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Chemiker Christian Graf
geboren am 13.02.1981 in Lichtenstein

Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Michael Ruck
	Prof. Dr. rer. nat. Yuri Grin
	Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bensch
Eingereicht am:	15. Juli 2008
Tag der Verteidigung:	29. September 2008

Meinen Großvätern

Ergebnisse dieser Arbeit gingen bisher in folgende Veröffentlichungen ein:

Artikel:

Th. Doert, Ch. Graf, P. Schmidt, I. G. Vasilieva, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera: *"The Pr_2Se_3-$PrSe_2$ system: Studies of the phase relationships and the modulated crystal structure of $PrSe_{1.85}$"*, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 496.

Th. Doert, Ch. Graf, P. Lauxmann, Th. Schleid: „*$LaS_{1.9}$, $CeS_{1.9}$, $PrS_{1.9}$, $NdS_{1.9}$, and $GdS_{1.9}$: Five new Lanthanide Polysulfides – Syntheses, Crystal Structures and their Structural Relationship to the ZrSSi Type*", *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2719.

T. P. Chusova, L. N. Zelenina, I. G. Vasilyeva, Ch. Graf, Th. Doert: "*Thermodynamic study of the systems $PrSe_{2.00}$-$PrSe_{1.50}$ and $GdSe_{1.875}$-$GdSe_{1.50}$"*, *J. Alloys Comp.* **2008**, *452*, 94.

Ch. Graf, P. Schmidt, Th. Doert: *"Thermodynamic Modelling of the Phase Diagram Praseodymium – Sulfur and the Development of an electromotive Series of Inorganic Sulfides"*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, eingereicht.

Tagungsbeiträge:

Ch. Graf, P. Schmidt, Th. Doert: *„Lanthanoidpolysulfide — Phasengleichgewichte und Syntheseoptimierung"*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2094.

Ch. Graf, Th. Doert: „*Lage- und Besetzungsmodulationen in $LnSe_{2-\delta}$ (Ln = Pr, Gd; $\delta \approx 0.15$)"*, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2006**, *24*, 47.

Ch. Graf, Th. Doert, I. Vasilieva: „*$LnS_{1.85}$ (Ln = Y, Gd – Er) – Six new polysulfide rare earth compounds with ZrSSi-superstructure"*, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, *26*, 47.

Ch. Graf, Th. Doert: „*$LnSe_{1.85}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm) – Vier neue inkommensurabel modulierte Überstrukturen des ZrSSi-Typs"*, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, *26*, 85.

Ch. Graf, Th. Doert: "*Incommensurately modulated structures of the rare earth polyselenides $LnSe_{2-\delta}$ (Ln = La – Nd, Sm, Gd; $\delta \approx 0.15$)"*
Proceeding of the 5th workshop on structural analysis of aperiodic crystals (Bayreuth), **2007**.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung ... 1
2 Präparative Methoden ... 2
2.1 Direkte Umsetzung der Elemente ... 2
2.2 Reaktionen in Flussmitteln ... 3
2.3 Reaktionen von Lanthanoid(III)-chloriden mit Dialkalimetalldichalkogeniden ... 3
2.4 Chemische Transportreaktionen ... 3
3 Analytische Methoden ... 4
3.1 Röntgenographische Pulveruntersuchungen ... 4
3.2 Röntgenographische Einkristalluntersuchungen ... 4
3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ... 5
3.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) ... 5
3.5 Elementaranalyse (ICP-OES) ... 5
3.6 Magnetische Suszeptibiltät ... 5
4 Literaturüberblick ... 6
4.1 Der ZrSSi-Typ und sein Bezug zu den Strukturen der Lanthanoidpolychalkogenide ... 6
4.2 Das Superraumkonzept ... 7
5 Ergebnisse und Diskussion ... 11
5.1 Thermodynamische Berechnungen zur Synthese von $Ln\mathrm{S}_{2-\delta}$ ... 11
5.1.1 Kenntnisstand zu thermodynamischen Eigenschaften der $Ln\mathrm{S}_{2-\delta}$ ... 12
5.1.2 Berechnung und Optimierung der Standarddaten des Systems Pr/S ... 13
5.1.3 Berechungen zum chemischen Gasphasentransport im System Pr/S/*X* ... 16
5.1.4 Praktische Durchführung des chemischen Transports ... 21
5.1.5 Synthese von Praseodymsulfiden unter Verwendung von Schwefeldonoren ... 22
5.2 Die Verbindungen α-$Ln\mathrm{S}_2$ (*Ln* = Ce, Nd) ... 37
5.2.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen LnQ_2 ... 37
5.2.2 Strukturlösung und –verfeinerung von α-$Ln\mathrm{S}_2$ ... 38
5.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von α-$Ln\mathrm{S}_2$ ... 39
5.2.4 Struktureller Zusammenhang zwischen dem ZrSSi- und dem $CeSe_2$-Typ ... 41
5.3 Die Verbindungen $Ln\mathrm{S}_{1.9}$ (*Ln* = La – Nd, Gd) ... 43
5.3.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen $LnQ_{1.9}$ ... 43
5.3.2 Strukturlösung und –verfeinerung der Verbindungen $Ln\mathrm{S}_{1.9}$ ... 43
5.3.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $Ln\mathrm{S}_{1.9}$ ... 45
5.3.4 Struktureller Zusammenhang zwischen dem ZrSSi- und dem $CeSe_{1.9}$-Typ ... 48
5.4 Die Verbindungen $Ln\mathrm{S}_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) ... 50
5.4.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen $LnQ_{1.875-x}$ ... 50
5.4.2 Strukturlösung und –verfeinerung von $LnS_{1.875-x}$ ... 50
5.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $LnS_{1.875-x}$ ... 53

5.4.4 Strukturbeschreibung und Diskussion der isotypen Verbindungen 59
5.4.5 Struktureller Zusammenhang zwischen dem ZrSSi-Typ und $LnS_{1.875-x}$ 63
5.4.6 Magnetische Eigenschaften der Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ 65
5.5 Die Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se) 67
5.5.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen $LnQ_{1.85}$ 67
5.5.2 Synthese der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ 67
5.5.3 Beugungsbild der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ und HRTEM-Untersuchungen 68
5.5.4 Gemittelte Struktur der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ 70
5.5.5 Entwicklung eines (3+2)-dimensionalen Strukturmodells für $LnQ_{1.85}$ 71
5.5.6 Strukturbeschreibung und Diskussion von $LnQ_{1.85}$ 74
5.5.7 Vergleich der isotypen $LnQ_{1.85}$ -Verbindungen 83
5.5.8 Magnetische Eigenschaften von $PrSe_{1.85}$ 91
5.6 Vergleichende Betrachtungen zu Kristallstrukturen der Verbindungen $LnQ_{2-\delta}$ 92
6 Zusammenfassung und Ausblick 95
7 Anhang 98
7.1 Verwendete Chemikalien 98
7.2 Thermodynamische Daten und Ergebnisse der Rechungen 99
7.3 Röntgenographische Tabellen 109
8 Literaturverzeichnis 167
9 Danksagung 171
10 Erklärung 172

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Lanthanoidpolychalkogenide $LnQ_{2-\delta}$ (*Ln* = Y, La, Ce – Er; *Q* = S, Se, Te; $0 \leq \delta \leq 0.3$) sind bereits seit Längerem Gegenstand der Forschung [1]. Obwohl Lanthan und Yttrium per Definition keine Lanthanoide sind, existieren auch von diesen Elementen Polychalkogenide mit isotypen Strukturen zu den Lanthanoidverbindungen. Aus diesem Grund werden in der hier vorliegenden Arbeit auch die Polychalkogenide des Lanthans und Yttriums behandelt. Alle der bis jetzt aufgeklärten Strukturen dieser Verbindungen weisen ähnliche Strukturmotive auf [2]. Die Strukturen kennzeichnet die alternierende Abfolge einer gewellten Doppelschicht, welche aus Lanthanoidionen und Chalkogenidionen besteht und einer planaren Schicht aus Ionen des entsprechenden Chalkogens.

Aufgrund der geringen Unterschiede in den Zusammensetzungen und der strukturellen Ähnlichkeit kommt es häufig zu der Annahme, dass die Lanthaniodpolychalkogenide eine Phasenbreite aufweisen [3]. Diese wurde durch die Arbeiten von *Vasilieva* et al. größtenteils widerlegt (vgl. z. B. [4] und darin zitierte). Dennoch sind in der Literatur immer noch Phasendiagramme zu finden, die diesen Fakt ignorieren [5]. Durch die langjährigen Arbeiten der Forschergruppe um *Vasilieva* wurde eine Vielzahl von thermodynamischen Daten zu den Verbindungen $LnS_{2-\delta}$ (*Ln* = Y, La, Ce – Lu; $0 \leq \delta \leq 0.3$) gesammelt. Die thermodynamischen Standarddaten dieser Verbindungen sind zwar bekannt, aber vor allem die Synthese der defizitären Phasen ($\delta > 0$) erwies sich als schwierig. Die enge Abfolge der Phasen im Zustandsbarogramm stellt eine enorme Herausforderung für die Synthesen phasenreiner Produkte dar. Um Proben mit einer definierten Zusammensetzung zu erhalten, ist es notwendig, den Partialdruck der gewünschten Phase sehr genau einzustellen. Geringfügige Sauerstoffverunreinigungen können zudem zur Bildung der stabilen ternären Phasen $Ln_{10}S_{14}O$ führen [6].

Die Selenide $LnSe_{2-\delta}$ sind thermodynamisch nur ansatzweise charakterisiert, aber ihre Strukturen wurden vor allem in den letzten Jahren aufgeklärt [7 – 11]. Diese Strukturen können als Überstrukturen des ZrSSi-Typs (*P*4/*nmm*; $a \approx 4$ Å, $c \approx 8$ Å; $Z = 2$) betrachtet werden [2]. Die bekannten Strukturen weisen aus elektronischen Gründen stets eine Verzerrung des hochsymmetrischen Aristotyps auf und bilden dabei hauptsächlich kommensurable Überstrukturen aus. Allerdings gibt es auch Hinweise auf die Ausbildung inkommensurabler Überstrukturen, die bislang nur bei ternären Vertretern der Form *LnLn*'$Se_{1.85}$ und bei $DySe_{1.84}$ gefunden wurden [12, 13].

Ein Ziel dieser Arbeit sollte es sein, anhand der vorhandenen thermodynamischen Daten neue Möglichkeiten zur Synthese binärer Lanthanoidpolysulfide zu modellieren. Die dargestellten Kristalle sollten mit Hilfe von Röntgeneinkristalluntersuchungen charakterisiert und strukturell aufgeklärt werden. Die neuen Strukturen sollen die Kenntnislücken schließen, welche es im strukturell belegten Phasenbestand der Lanthanoidpolysulfide und –selenide gibt.

Ein weiteres Ziel war es, die Strukturinformationen, welche im Rahmen dieser Arbeit generiert wurden, zu systematisieren und das Verständnis des strukturellen Aufbaus der Lanthanoidpolychalkogenide zu verbessern. Die Systematisierung kann zum einen aufgrund der vermuteten Gruppe-Untergruppe-Beziehungen anhand von Bärnighausen-Stammbäumen oder durch Strukturfelddiagramme vorgenommen werden.

2 Präparative Methoden

Die präparativen Arbeiten zur Darstellung der Lanthanoidpolychalkogenide wurden in einer Handschuhbox der Firma *MBraun* unter Argon durchgeführt, da es sich bei den Edukten um feuchtigkeits- und/oder luftempfindliche Substanzen handelt (Parameter der Box und der Atmosphäre siehe Anhang). Die Lanthanoidmetalle wurden frisch gefeilt und ohne weitere Reinigung zur Synthese verwendet. Schwefel wurde nach dem Umkristallisieren in CS_2 im Vakuum doppelt sublimiert. Die als Flussmittel verwendeten Alkalimetallhalogenide wurden vor der Verwendung unter dynamischem Vakuum ($p < 10^{-3}$ mbar) aufgeschmolzen, um Wasser und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Um Brom verlustfrei in definierten Mengen in Ampullen überführen zu können, wurde es in Kapillaren eingeschmolzen, welche später in den verschlossenen, evakuierten Ampullen aufgebrochen wurden. Lediglich Selen konnte ohne weitere Reinigungsschritte in der kommerziell erhältlichen Qualität verwendet werden.

Die Produkte sind inert gegen Luft und Feuchtigkeit und können unter Atmosphärenbedingungen gehandhabt werden.

Die verwendeten Chemikalien sowie deren Reinheiten und deren Bezugsquellen sind im Anhang in Tabelle 7.1–1 zusammengefasst.

2.1 Direkte Umsetzung der Elemente

Die Elemente *Ln* (*Ln* = La – Nd, Sm, Gd – Ho, Y) (1–2 mmol) sowie Schwefel und Selen werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung in Quarzglasampullen (l = 100 mm, d = 25 mm) mit Glaskohlenstofftiegeln eingewogen. Dieser dient zur Minimierung von Reaktionen mit der Ampullenwand. Die Ampullen wurden verschlossen und bei Kühlung des Bodenkörpers unter dynamischem Vakuum ($p < 10^{-3}$ mbar) mit Hilfe eines Knallgasgebläses abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in einem Kammerofen schrittweise auf 1120 K erhitzt und für mindestens sechs Tage bis maximal zwei Wochen bei dieser Temperatur belassen. Mit einer Abkühlrate von maximal 3 K min^{-1} wurden die Proben auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Produkte waren stets von feinkristalliner Qualität und im Fall der Selenide von schwarzer bzw. der Sulfide von roter bis brauner Farbe.

2.2 Reaktionen in Flussmitteln

Die Elemente *Ln* (*Ln* = La – Nd, Sm, Gd – Ho, Y) sowie Schwefel und Selen wurden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung in eine Quarzglasampulle mit eingesetztem Glaskohlenstofftiegel eingewogen. Anschließend wurde die zwei- bis dreifache Menge eines Alkalimetallhalogenids, welches als Flussmittel dient, in den Tiegel gegeben. Die Ampullen wurden wie unter 2.1 erwähnt verschlossen und dem entsprechenden Temperaturregime ausgesetzt.

Die Alkimetallhalogenide wurden mit einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Ethanol bei Raumtemperatur gelöst. Im Fall der Selenverbindungen wurden stets schwarze Plättchen bzw. Quader und im Fall der Sulfide rote Kristalle ähnlicher Fom erhalten.

2.3 Reaktionen von Lanthanoid(III)-chloriden mit Dialkalimetalldichalkogeniden

Eine weitere Methode, um Lanthanoidpolychalkogenide darzustellen, ist die Reaktion von Lanthanoid(III)-chloriden $LnCl_3$ (*Ln* = La – Ho, Y) mit Dialkalimetalldichalkogeniden A_2Q_2 (*A* = Na, K; *Q* = S, Se) [14]. Dabei wird gemäß der Reaktion

$$LnCl_3 + 1.5\ A_2Q_2 \rightarrow LnQ_{2-\delta} + 3\ ACl + (1+\delta)\ Q$$

die jeweils schwefelreichste Verbindung im entsprechenden System gebildet.

Dinatriumdisulfid kann durch Reaktion von Natrium, Schwefelwasserstoff und Schwefel in Ethanol dargestellt werden [15]. Alle weiteren Dialkalimetalldichalkogenide können durch Reaktion des Alkalimetalls mit Schwefel bzw. Selen in flüssigem Ammoniak bei 215 K erhalten werden [16].

Das entsprechende Dialkalimetalldichalkogenid wurde mit dem Lanthanoid(III)-chlorid im gegebenen Verhältnis in eine Quarzglasampulle mit Glaskohlenstofftiegel gegeben. Die Ampulle wurde unter dynamischem Vakuum ($p < 10^{-3}$ mbar) abgeschmolzen und anschließend dem bereits in Abschnitt 2.1 erwähnten Temperaturprogramm ausgesetzt. Der generierte Exzess an Schwefel wurde nach beendeter Umsetzung durch Sublimation entfernt. Dazu wurde der Bodenkörper bei geschlossener Ampulle für einen Tag in einem horizontalen Röhrenofen auf 520 K erhitzt und die gegenüberliegende Seite der Ampulle bei Zimmertemperatur belassen. Das ebenfalls *in-situ* generierte Alkalimetallhalogenid wirkt bei diesen Reaktionen als Flussmittel und wurde anschließend mit Hilfe eines Wasser-Ethanol-Gemischs entfernt.

2.4 Chemische Transportreaktionen

Zu etwa 200 mg der zu Lanthanoidpolysulfiden reagierten Produkte in einer Quarzglas-Transportampulle wurden mit etwa 8 mg Brom gefüllte, angeritzte Quarzglaskapillaren gegeben. Die Transportampullen wurden unter dynamischem Vakuum ($p < 10^{-3}$ mbar) bei

Kühlung des Bodenkörpers mit Hilfe eines Knallgasgebläses verschlossen. Die Bromkapillare im Inneren wurde durch Schütteln der Ampulle zerbrochen. Die Transportampulle wurde mit dem Bodenkörper auf der heißen Seite (T_2) in einen horizontalen Zweizonen-Röhrenofen gelegt und einem Temperaturgradienten ($T_2 \rightarrow T_1$) ausgesetzt. Nach etwa zwei bis drei Wochen wurde die Ampulle mit kaltem Wasser abgeschreckt und das Transportmittel nach Öffnen der Ampulle mit Ethanol entfernt.

3 Analytische Methoden

3.1 Röntgenographische Pulveruntersuchungen

Zur Charakterisierung der erhaltenen Pulverproben wurden diese auf einem Röntgenpulverdiffraktometer *StadiP* (Cu$K_{\alpha 1}$; Germaniummonochromator) der Firma *Stoe Cie*, Darmstadt, untersucht. Für Übersichtsmessungen wurde ein Bildplattendetektor (IP-PSD) verwendet, für genaue Messungen zum Beispiel zur Bestimmung der Gitterkonstanten, kam ein linearer positionssensitiver Detektor (PSD) zum Einsatz. Die Proben wurden dabei entweder als Flachpräparat zwischen zwei Acetatfolien präpariert oder in eine Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. Alle Messungen wurden in Transmissionsgeometrie in einem Bereich von $5° \leq 2\theta \leq 100°$ bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Auswertung der gemessenen Daten erfolgte mit Hilfe des Programmpaketes *WinXPow* [17]. Dazu wurden aus eigenen bzw. hinterlegten Einkristalldaten Pulverdiffraktogramme berechnet und diese mit den gemessenen verglichen.

3.2 Röntgenographische Einkristalluntersuchungen

Für weitere röntgenographische Charakterisierungen wurden geeignet erscheinende Kristalle ausgewählt und mit Zapon-Lack auf Glasfäden befestigt. Um die Kristallqualität zu beurteilen und um ein unverzerrtes Abbild des reziproken Gitters zu erhalten, wurden Untersuchungen nach der Buerger-Präzessionsmethode [18] auf Kameras der Firma *Huber* mit zirkoniumgefilterter Mo-Strahlung durchgeführt.

Die Datensammlungen wurden für ausgewählte Kristalle auf einem Bildplattendiffraktometer (IPDS-I oder IPDS-II der Firma Stoe & Cie., Darmstadt; Mo$K\alpha$-Strahlung, Graphit-Monochromator) sowohl bei 293 K als auch für einzelne Kristalle bei tieferen Temperaturen (Stickstoff-Kühlung) durchgeführt. Die Datenreduktion einschließlich Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur sowie die Absorptionskorrektur mit optimierter Kristallgestaltbeschreibung (X-SHAPE [19]) wurden für Datensätze dreidimensional beschriebener Strukturen mit dem Programm X-RED32 [20] vorgenommen. Für die Datensätze der modulierten Verbindungen wurde die Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programmpaketes Jana2000 [21] durchgeführt.

Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELXS-97 [22] oder des Programms superflip [23]. Zur Verfeinerung der erhaltenen Strukturmodelle wurden ebenfalls SHELXL-97 oder Jana2000 eingesetzt [21, 22].

3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Überprüfung der Reinheit wurden die Proben an einem Digital Scanning Microscope 982 Gemini der Firma Zeiss, Jena, mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV untersucht. Aufgrund des halbleitenden Charakters der Proben und der daraus resultierenden Erwärmung, welche mit einer teilweisen Zersetzung der Probe einherging, konnten keine exakten Zusammensetzungen der Proben ermittelt werden. Diese Methode wurde demnach nur zur Verifikation der darin enthaltenen Elemente verwendet.

3.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Zur Bestimmung der Realstruktur und für Elektronenbeugungsexperimente wurden Untzersuchungen am Triebenberg Labor Dresden mit einem Philips CM200 FEG/Super Twin-Lorenz Mikroskop durchgeführt. Die Elektronenkanone wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben und als Detektor diente eine 1 × 1k CCD-Kamera, welche zur online Auswertung mit einem Computer verbunden war.

Die Proben wurden für diese Untersuchungen in Ethanol gemörstert und ein Tropfen der Suspension wurde auf das Trägernetz getropft.

3.5 Elementaranalyse (ICP-OES)

Zur Bestimmung der genauen Zusammensetzung einer Probe wurde diese mit der durch ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) angeregten optischen Emissionsspektroskopie (OES) untersucht. Hierfür wurden 10 mg der Probe in einer Kapillare mit einem Durchmesser von 0.7 mm eingeschmolzen. Diese wurde in einem Autoklaven mit Teflonbeschichtung aufgebrochen und die Substanz mit einer vier molaren 1:1-Mischung aus Salpetersäure und Salzsäure gelöst. Als Standards für die Lanthanoide, Schwefel und Selen wurden Lösungen von Johnson Matthes, Zürich, verwendet.

3.6 Magnetische Suszeptibiltät

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde von Pulverproben auf einem *Squid*-Magnetometer der Firma MPMS bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen. Die Messungen wurden in einem Bereich von 1.8 K bis 400 K bei einem Magnetfeld von 1 T durchgeführt.

4 Literaturüberblick

Die bereits bekannten Strukturen der Lanthanoidpolychalkogenide $LnQ_{2-\delta}$ (*Ln* = La – Er, Y; *Q* = S, Se, Te; $0 \leq \delta \leq 0.3$) kristallisieren mit Ausnahme der Europiumverbindungen und der β-Modifikationen der Lanthanoiddisulfide LaS_2 und CeS_2 in Überstrukturen des ZrSSi-Typs [2]. Die Komplexität und die Größe der Elementarzellen der bekannten Überstrukturen nehmen dabei mit steigendem δ-Wert zu. Da in der hier vorliegenden Arbeit vermehrt auf die Strukturbeziehungen zum ZrSSi-Typ eingegangen wird, soll dieser im Folgenden näher erläutert werden.

4.1 Der ZrSSi-Typ und sein Bezug zu den Strukturen der Lanthanoidpolychalkogenide

Die Struktur von ZrSSi wurde erstmals 1962 von *Hahn* et al. anhand von Röntgeneinkristalluntersuchungen aufgeklärt [24]. ZrSSi kristallisiert in der Raumgruppe *P*4/*nmm* mit Gitterparametern von *a* = 3.55 Å, *c* = 8.07 Å und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

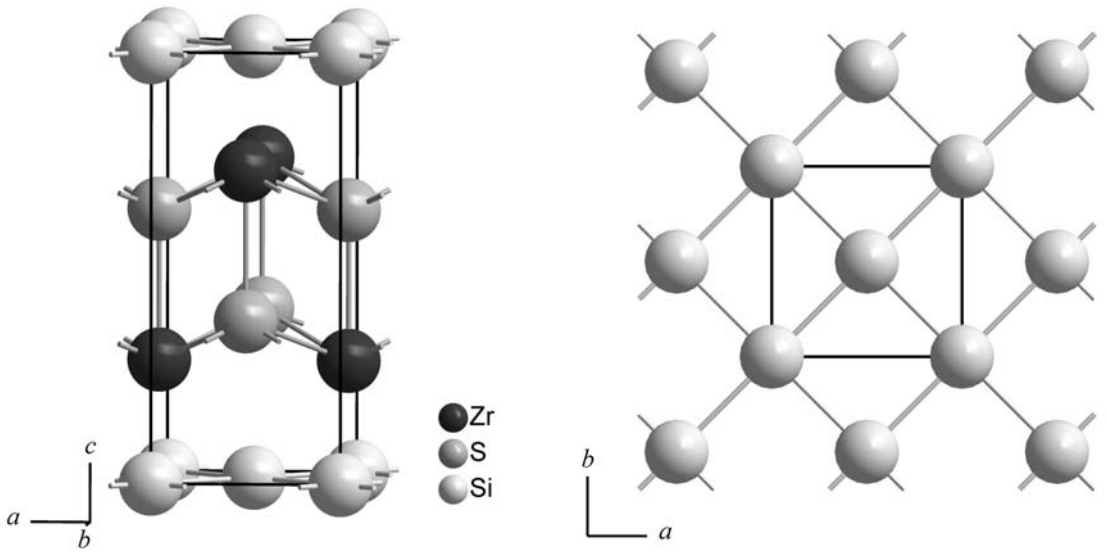


Abbildung 4.1-1: Kristallstruktur des ZrSSi-Typs (links), planare-quadratische Si-Schicht im ZrSSi (rechts).

Die Zirkonium- sowie die Schwefelatome besetzen in dieser Struktur die 2*c*-Lage auf den vierzähligen Drehachsen (Lagesmmetrie 4*mm*) und bilden ein gewelltes [ZrS]-Schichtpaket (Abbildung 4.1-1). Die Siliziumatome auf den vierzähligen Drehinversionsachsen nehmen die Lage 2*a* ein (Lagesymmetrie $\bar{4}m2$) und bilden eine unverzerrte quadratisch-planare [Si]-Schicht. Die beiden Schichten sind alternierend entlang der kristallographischen *c*-Achse gestapelt. Die neun nächsten Nachbarn eines Zirkoniumatoms bilden ein einfach überkapptes, quadratisches Antiprisma aus. Die Überkappung und die dazu gehörende Fläche wird durch Schwefelatome gebildet, die nicht

überkappte quadratische Grundfläche des Antiprismas wird durch Siliziumatome definiert (Abbildung 4.1-2). Die Siliziumatome der planaren Schicht zentrieren einen verzerrten Tetraeder aus Zirkoniumatomen. Die Schwefelanionen der gewellten Doppelschicht sind von fünf Zirkoniumatomen in Form einer quadratischen Pyramide umgeben.

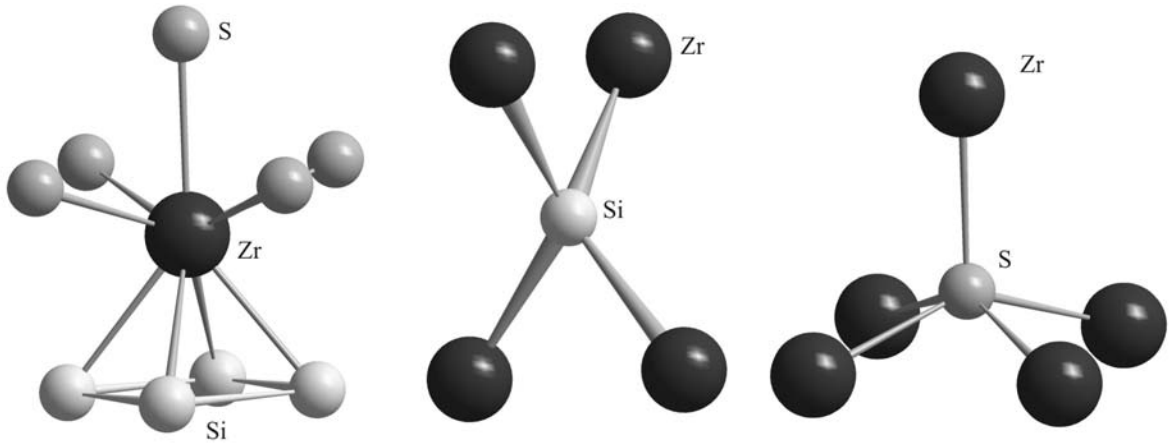


Abbildung 4.1-2: Koordinationspolyeder in der Struktur des ZrSSi.

Lanthanoidpolychalkogenide $LnQ_{2-\delta}$ (Ln = La – Er, Y; Q = S, Se, Te; $0 \leq \delta \leq 0.3$) weisen eine ähnliche Anordnung der Atome auf. Hierbei besetzen die Seltenerdatome die Zirkoniumpositionen und bilden mit den Chalkogenidionen, welche die Schwefelposition im ZrSSi ersetzen, eine gewellte [LnQ]-Doppelschicht. Die Siliziumpositionen der planaren Schicht werden ebenfalls von Chalkogenatomen besetzt, die eine planare [Q]-Schicht ausbilden. Aus elektronischen Gründen sind jedoch die quadratischen 4^4-Netze für die Lanthanoidpolychalkogenide nicht stabil, und es formieren sich, getrieben durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Chalkogenatomen, Überstrukturen. Diese lassen sich als Hettotypen vom ZrSSi-Typ, der auch als Aristotyp bezeichnet wird, beschreiben [2].

Um die Stapelung der Schichten entlang der c-Achse zu belassen und um Missverständnissen aufgrund von Basisumstellungen vorzubeugen, sind die Strukturen in dieser Arbeit teilweise in nichtkonventionellen Aufstellungen der Raumgruppen beschrieben. Aufgrund größerer Radien der Lanthanoidatome im Vergleich zum Zirkonium werden die Gitterparameter des ZrSSi-Typs in der vorliegenden Arbeit mit $a \approx 4$ Å und $c \approx 8$ Å angegeben [2].

4.2 Das Superraumkonzept

Die Überstrukturen der Lanthanoidpolychalkogenide werden mit abnehmendem Chalkogengehalt komplizierter und bilden bei einem δ-Wert von etwa 0.15 Verbindungen mit inkommensurabel modulierten Strukturen, wie beispielsweise $DySe_{1.84}$ und $Nd_{0.6}Gd_{0.4}Se_{1.85}$

aus [25, 26]. Diese Strukturen können mit Hilfe des Superraumkonzeptes beschrieben werden. Im Folgenden sollen die wichtigsten Begriffe dieses Konzeptes dargestellt und eine kurze Einleitung in das Gebiet der inkommensurabel modulierten Strukturen gegeben werden. Weiterführende Ausführungen zum Superraumkonzept sind in den Literaturstellen [27 – 31] beschrieben.

Wie die meisten Komposit- (engl. *misfit-layer compounds*) und Quasikristalle sind auch Kristalle mit inkommensurabel modulierten Strukturen den *aperiodischen Kristallen* zuzuordnen. Diese Kristalle unterliegen lediglich der Translationssymmetrie des *i*-dimensionalen Raumes ($i > 3$), jedoch nicht der des dreidimensionalen. Die Kristalle lassen sich also nur für die dreidimensionale Betrachtungsweise als nicht periodisch bezeichnen. Wie auch Kristalle mit dreidimensionaler Translationssymmetrie spannen die Gitterpunkte der aperiodischen Kristalle im reziproken Raum ein dreidimensionales Gitter auf, welches als *quasi-periodisch* bezeichnet wird.

Die Basisvektoren für ein konventionelles dreidimensionales reziprokes Gitter sind $\mathbf{a_1}^*$, $\mathbf{a_2}^*$ und $\mathbf{a_3}^*$. Mit Hilfe dieser Gittervektoren lässt sich jeder Streuvektor $\mathbf{k}$ als Linearkombination von Gittervektoren in der folgenden Art beschreiben:

$$\mathbf{k} = h\mathbf{a_1}^* + k\mathbf{a_2}^* + l\mathbf{a_3}^*$$

Da aperiodische Strukturen nur im *i*-dimensionalen Raum eine Translationssymmetrie zeigen, werden zur Indizierung des Beugungsbildes eines aperiodischen Kristalls mindestens *i* Gittervektoren benötigt. Somit ergeben sich die Basisvektoren eines *i*-dimensionalen Kristalls zu

$$\mathbf{a_1}^*, \mathbf{a_2}^*, \mathbf{a_3}^*, \mathbf{a_4}^*, \ldots, \mathbf{a_i}^*$$

und für den Streuvektor ergibt sich entsprechend:

$$\mathbf{k} = h\mathbf{a_1}^* + k\mathbf{a_2}^* + l\mathbf{a_3}^* + m_1\mathbf{a_4}^* + \ldots + m_{(i-3)}\mathbf{a_i}^*$$

Der Superraum V_S ist definiert als $(3+j)$-dimensionaler euklidischer Vektorraum, welcher sich aus getrennten Unterräumen, dem dreidimensionalen Raum V_E und dem *j*-dimensionalen Raum V_I, gemäß

$$V_S = V_E \oplus V_I$$

zusammensetzt. Der dreidimensionale Raum V_E wird als *externer Raum* bezeichnet und ist dem physikalischen Raum oder Ortsraum gleichzusetzen. Der zusätzlich eingeführte *j*-dimensionale Raum V_I wird als *interner Raum* bezeichnet. Im Superraumkonzept werden

diese Räume getrennt voneinander behandelt, wobei dem externen Raum eine Sonderstellung zukommt. Durch die lineare Unabhängigkeit der Basisvektoren des (3+*j*)-dimensionalen Gitters ist es nicht möglich, die beiden Räume ineinander zu überführen. Das bedeutet, dass kein Hauptreflex in einen Satellitenreflex und kein Satellit in einen Hauptreflex überführt werden kann. Die gesonderte Behandlung von externem Raum V_E und internem Raum V_I deutet sich in der Schreibweise als „(3+*j*)-dimensionale Struktur“ an.

Reflexe, welche sich durch Linearkombination der drei Basisvektoren des reziproken externen Raums $\mathbf{a_1}^*$, $\mathbf{a_2}^*$ und $\mathbf{a_3}^*$ erreichen lassen, werden als Hauptreflexe bezeichnet. Alle weiteren Reflexe bezeichnet man als *Satelliten*. Satelliten können als Projektion des *i*-dimensionalen Raums in den dreidimensionalen Raum betrachtet und im *i*-dimensionalen Raum mit *i* Indizes beschrieben werden. In der Projektion in den dreidimensionalen reziproken Raum sind dazu die Basisvektoren des reziproken externen Gitters $\mathbf{a_1}^*$, $\mathbf{a_2}^*$ und $\mathbf{a_3}^*$ und $j = (i–3)$ zusätzliche Gittervektoren $\mathbf{q}_j$ nötig. Die zusätzlichen Gittervektoren werden als *Modulationsvektoren* bezeichnet und können durch Linearkombination der Basisvektoren des reziproken externen Raums formuliert werden:

$$\mathbf{q}_j = \alpha_j\mathbf{a_1}^* + \beta_j\mathbf{a_2}^* + \gamma_j\mathbf{a_3}^*$$

Mit Hilfe von *j* Modulationsvektoren kann jeder Satellit durch seine relative Lage zu einem Hauptreflex charakterisiert werden. In der üblichen Schreibweise der Modulationsvektoren werden lediglich die Translationsbeiträge entlang der reziproken Achsen des externen Raums in der folgenden Weise angeben:

$$\mathbf{q}_j = (\alpha_j, \beta_j, \gamma_j)$$

Handelt es sich bei den Translationseinheiten α_j, β_j und γ_j um rationale Zahlen, spricht man von einer *kommensurablen Modulation*. Handelt es sich bei mindestens einer dieser Zahlen um eine irrationale Zahl, spricht man von einer *inkommensurablen Modulation*. Kommensurable Modulationen können als dreidimensionale *n*–fache Überstrukturen gelöst und beschrieben werden. Zur Lösung und Beschreibung von inkommensurablen Überstrukturen benötigt man das Superraumkonzept.

Die *Dimension* einer Modulation *j* entspricht der Anzahl der linear unabhängigen Modulationsvektoren, die benötigt werden, um das Beugungsbild vollständig zu indizieren. Demnach werden zur Indizierung des Beugungsbildes einer (3+2)-dimensionalen Struktur — also einer zweidimensional modulierten Struktur — die Modulationsvektoren $\mathbf{q}_1$ und $\mathbf{q}_2$ benötigt.

Die Ordnung eines Satelliten gibt an, wieviele Modulationsvektoren kombiniert werden müssen, um den Satelliten zu erreichen. Tritt ein Satellit im Abstand von $\pm1\mathbf{q}_i$ auf, spricht man von einem *Satelliten erster Ordnung*, bei einem Abstand von $\pm2\mathbf{q}_i$ handelt es sich

um eine *Satelliten zweiter Ordnung*. Im Fall von zweidimensional bzw. dreidimensional modulierten Strukturen können Satelliten auftreten, welche sich lediglich durch eine Linearkombination von Modulationsvektoren, beispielsweise $\pm\mathbf{q}_1\pm\mathbf{q}_2$, indizieren lassen. Solche Satelliten werden als *Kreuzterme* (engl. *cross-terms*) bezeichnet. Sie sind ein sicheres Indiz für die Existenz einer mehrdimensionalen Modulation und mindestens zweiter Ordnung.

Im Superraumkonzept werden modulierte Strukturen als periodisch dreidimensionale Strukturen mit einer überlagerten dreidimensional nichttranslationssymmetrischen Störung der Gitterperiodizität behandelt. Diese Störung wird in der Verfeinerung als *Modulationsfunktion* berücksichtigt und angepasst. Die *Modulationsfunktion* kann sich auf die Lage-, Besetzungs- oder Auslenkungsparameter auswirken. Die Basisstruktur ist hierbei periodisch in Bezug zum externen Raum, so wie die Modulationsfunktionen der Translationssymmetrie des internen Raums folgen.

Eine modulierte Struktur kann im physikalischen Raum als Projektion einer (3+*j*)-dimensionalen Struktur betrachtet werden. Ein Atom stellt im (3+1)-dimensionalen Fall eine Linie dar, welche entlang $\mathbf{a}_4$ verläuft. Im Fall einer (3+2)-dimensionalen Modulation ist ein Atom eine Fläche, welche durch die Achsen $\mathbf{a}_4$ und $\mathbf{a}_5$ aufgespannt wird. Diese Atomflächen bzw. -linien müssen experimentell ermittelt werden und sind im internen Raum periodisch aber nicht zwangsläufig stetig.

Um Aussagen über Abstände oder andere Strukturparameter zu treffen, ist es notwendig, so genannte *t-plots* zu betrachten. Hierbei werden die zu berücksichtigten Parameter gegen *t* aufgetragen, wobei *t* wie folgt definiert ist:

$$t = x_4 + \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}$$

Der Parameter **r** ist der Ortsvektor des Atoms im physikalischen Raum. Für (3+2)-dimensionale Strukturen benötigt man zusätzlich die Variable *u*:

$$u = x_5 + \mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r}$$

Die Variablen *t* und *u* können als Phasenverschiebung der Modulationswelle verstanden werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Thermodynamische Berechnungen zur Synthese von $Ln S_{2-\delta}$ (Ln = La – Er; $0 \leq \delta \leq 0.3$)

Die Lanthanoidpolychalkogenide $Ln S_{2-\delta}$ (Ln = La – Er; $0 \leq \delta \leq 0.3$) stellen eine Gruppe von Verbindungen dar, welche in einem engen Gebiet der Zusammensetzung eine Vielzahl an unterschiedlichen Phasen ausbilden. Da diese Phasen aufgrund ihrer ähnlichen Zusammensetzung einen Zersetzungsdruck ausbilden, der sich von der benachbarten Phase nur geringfügig unterscheidet, ist es schwierig, diese Phasen mit Hilfe der herkömmlichen und verbreiteten Synthesemethoden der anorganischen Festkörperchemie darzustellen.

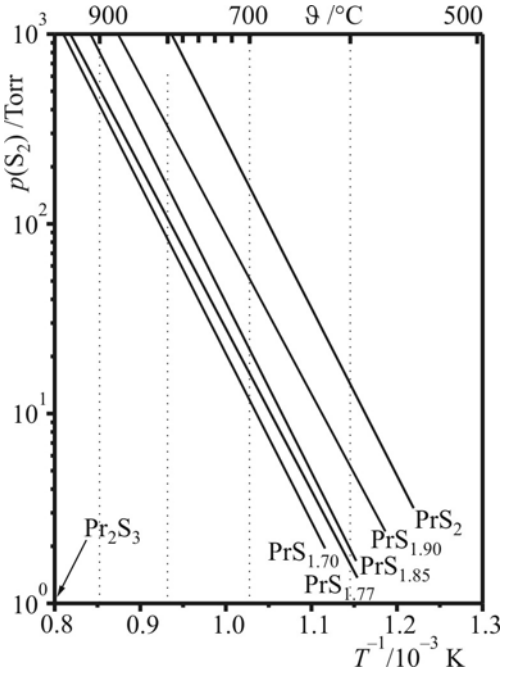
Um diese Phasen selektiv zu erhalten, muss die gewünschte Verbindung in einem sehr engen Bereich des Schwefelpartialdrucks hergestellt werden. Die Einstellung des Partialdrucks verkompliziert sich allerdings für die schwefelärmeren Phasen. Zur Kontrolle des Schwefelpartialdrucks während der Synthese mussten geeignete Methoden gefunden werden.

Neben dem genauen Einwiegen, der einfachsten Möglichkeit den Schwefelgehalt in der Ampulle zu kontrollieren, bieten sich zur Darstellung der Verbindungen $Ln S_{2-\delta}$ die Verwendung von Metallsulfiden als Schwefeldonoren sowie der chemische Gasphasentransport an. Die beiden letztgenannten Methoden mussten für die hier vorgestellten Fragestellungen etabliert und optimiert werden, da in der Literatur keinerlei konkrete Ansätze dazu beschrieben sind. Die Optimierung kann prinzipiell entweder durch eine Vielzahl an Experimenten oder mit Unterstützung thermodynamischer Rechnungen erfolgen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden thermodynamische Rechnungen zum chemischen Gasphasentransport (Kapitel 5.1.3) sowie zur Verwendung von Schwefeldonor-Verbindungen (Kapitel 5.1.5) zur Optimierung der Synthese der Lanthanoidpolychalkogenide $Ln S_{2-\delta}$ (Ln = La – Er; $0 \leq \delta \leq 0.3$) durchgeführt.

5.1.1 Kenntnisstand zu thermodynamischen Eigenschaften der Lanthanoidpolysulfide $Ln S_{2-\delta}$ (Ln = La – Er; $0 \le \delta \le 0.3$)

Die Zustandsdiagramme der Systeme Ln/S (Ln = La – Er) sind bisher kaum aufgeklärt. Falls für diese Systeme Zustandsdiagramme existieren, zeigen diese meist den lanthanoidreichen Bereich $Ln - Ln S_{1.5}$ und sind für die vorliegende Arbeit nur von untergeordneter Bedeutung. Der schwefelreiche Bereich $Ln S_{1.5} - S$ ist in diesen Diagrammen nur für vereinzelte Lanthanoide dargestellt [32]. Veröffentlichte Phasendiagramme des schwefelreichen Bereichs zeigen meist Phasenbreiten der Phasen $LnQ_{2-\delta}$ (Ln = La – Er; $0 \le \delta \le 0.3$) oder Phasen mit zweifelhafter Zusammensetzung (vgl. etwa [5]).

Der schwefelreiche Bereich in den Systemen der Zusammensetzung $Ln S_{1.5} - S$ der Lanthanoidmetalle La – Nd, Sm, Gd, Dy und Ho ist seit den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts anhand von Zustandsbarogrammen $\lg(p/\text{Torr}) - T^{-1}$ experimentell untersucht und besser charakterisiert worden (Abbildung 5.1-1).



Ausgangs-bodenkörper		Reaktion der therm. Zersetzung	Funktion der therm. Zersetzung [4] $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$
20 **$PrS_{2.0}$**	⇌	20 $PrS_{1.9} + S_{2(g)}$	$8.4–8826 \cdot T^{-1}$
40 **$PrS_{1.9}$**	⇌	40 $PrS_{1.85} + S_{2(g)}$	$7.4–8385 \cdot T^{-1}$
25 **$PrS_{1.85}$**	⇌	25 $PrS_{1.77} + S_{2(g)}$	$7.6–8937 \cdot T^{-1}$
28.6 **$PrS_{1.77}$**	⇌	28.6 $PrS_{1.70} + S_{2(g)}$	$7.1–8541 \cdot T^{-1}$
10 **$PrS_{1..70}$**	⇌	10 $PrS_{1.50} + S_{2(g)}$	$7.3–8858 \cdot T^{-1}$

Abbildung 5.1-1: Zustandsbarogramm des Systems Pr–S und thermodynamische Funktionen der Zersetzung der Praseodymsulfide nach [4].

Diese Untersuchungen der schwefelreichen Verbindungen $Ln S_{2-\delta}$ wurden mit verschiedenen tensimetrischen Techniken, pulverröntgenographischen sowie chemisch-analytischen Methoden größtenteils in den Arbeitsgruppen um *Loginova*, *Vasilieva* und *Gorbunova* durchgeführt [4]. Zustandsbarogramme der Systeme $Ln S_{1.5} - Ln S_{2-\delta}$ existieren für Ln = La – Nd, Sm, Gd, Dy und Ho. Die Barogramme waren uns leider nicht komplett zugänglich, da diese oftmals in institutsinternen Papieren, Diplom- oder Doktorarbeiten dieser Arbeitsgruppen beschrieben sind, wie etwa [33].

5.1.2 Berechnung und Optimierung der Standarddaten des Systems Pr/S

Aufgrund der dichten Abfolge der Zersetzungsdruckkurven der Verbindungen in den Systemen *Ln*/S und der Schwierigkeiten ihrer phasenreinen Darstellung ist es sinnvoll, thermodynamische Modellierungen zu den Festkörper- und Gasphasengleichgewichten vorzunehmen und so die Syntheseparameter zu optimieren. Die Berechnungen sind aufgrund der Verfügbarkeit des Zustandsbarogramms exemplarisch für das System Pr/S vorgenommen worden. Während die Standarddaten der binären Verbindungen PrS, Pr_3S_4, Pr_2S_3 und PrS_2 bekannt sind [4, 34, 35], sind insbesondere für die Reihe der Polysulfide $PrS_{1,7}$, $PrS_{1,77}$, $PrS_{1,85}$, $PrS_{1,9}$ noch keine Daten gegeben. Die von *Vasilieva* [4] referierten, aus tensimetrischen Messungen erhaltenen Zersetzungsdruckfunktionen der Praseodym-polysulfide (Abbildung 5.1-1) lassen sich gemäß der *August*schen Gleichung quantifizieren:

$$\lg p = A - \frac{B}{T}.$$

Aus den zugrunde liegenden Gleichgewichten in Abbildung 5.1-1 folgen aus den Zersetzungsdruckfunktionen zunächst die Zersetzungsenthalpien und -entropien bei der jeweils mittleren Messtemperatur.

$$\Delta_Z G^0 = \Delta_Z H^0 - T \cdot \Delta_Z S^0$$

$$\Delta_Z G^0 = -\mathrm{R} \cdot T \cdot \ln K_\mathrm{p}$$

$$\Delta_Z H^0 - T \cdot \Delta_Z S^0 = -\mathrm{R} \cdot T \cdot \ln K_\mathrm{p}$$

$$\lg(p / \mathrm{bar}) = \frac{\Delta_Z S^0}{2.303 \cdot \mathrm{R}} - \frac{\Delta_Z H^0}{2.303 \cdot \mathrm{R} \cdot T}$$

Für die mittlere Messtemperatur $\overline{T}$ erhält man über den *Hess*schen Satz die Bildungsenthalpie $\Delta_B H(PrS_x, T)$ und Bildungsentropie $\Delta_B S(PrS_x, T)$. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz folgen die Standarddaten $\Delta_B H^0(PrS_x, 298\ \mathrm{K})$ und $S^0(PrS_x, 298\ \mathrm{K})$ der Verbindungen (Tabelle 5.1-1). Die experimentellen Daten können bei Abschätzung der Reaktionsdaten der formalen Festkörperreaktion

$$x\ \mathrm{PrS} + y\ \mathrm{PrS_2} \rightleftharpoons 2\ \mathrm{PrS_{x+2y}}$$

mit $\Delta_R S \approx 0\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ (Regel nach Neumann-Kopp) überprüft werden. Eine verlässliche Abschätzung auf Grundlage der Standardentropien von Praseodym und Schwefel ist dabei nicht möglich. Bezieht man sich auf die Werte der „binären Randphasen“ des Systems PrS_2 und PrS wird die Verlässlichkeit der experimentell erhaltenen Standardwerte bestätigt (Tabelle 5.1-1).

Tabelle 5.1-1: Abgeleitete Standarddaten der Praseodym-Sulfide ($\Delta_B H^0_{298}$ / kJ mol^{-1}, S^0_{298} / J mol^{-1} K^{-1}).

Verbindung	$\Delta_B H^0_{298}$ (Druck)	S^0_{298} (Druck)	$\Delta_B H^0_{298}$ (Optim.)	S^0_{298} (Optim.)	S^0_{298} (NK)	$\Delta_B H^0_{298}$ (Lit.)	S^0_{298} (Lit.)
$S_{(s)}$			0	32.1		0 [34]	32.1 [34]
$S_{2(g)}$			128.6	228.2		128.6 [34]	228.2 [34]
$PrS_{2.0(s)}$	–588.0	106.4	–588.3	106.9	106(2)	–589.4 [4]	106.4 [4]
$PrS_{1.9(s)}$	–587.3	103.2	–587.4	102.1	103(5)	-	-
$PrS_{1.85(s)}$	–586.5	101.1	–586.6	101.0	102(5)	-	-
$PrS_{1.77(s)}$	–584.6	98.0	–585.3	97.8	100(5)	-	-
$PrS_{1.70(s)}$	–583.4	94.9	–584.0	95.0	98(5)	-	-
$Pr_2S_{3(s)}$			–1150.0	180.0	184(7)	–1150.6 [35]	198.7 [35]
$Pr_3S_{4(s)}$			–1605.0	258.0	262(10)	–1554.4 [34]	256.0 [34]
$PrS_{(s)}$			–452.0	77.8	78(2)	–451.8 [34]	77.8 [34]
$Pr_{(s)}$			0	73.9		0 [34]	73.9 [34]

Anhand der thermodynamischen Ausgangsdaten der Verbindungen und den Informationen zum Schmelzverhalten von PrS [36] ist eine Optimierung der Standarddaten mit Hilfe des Programms Chemsage [37] und die Berechnung eines theoretischen Phasendiagramms möglich (Abbildung 5.1-2). Die erhaltenen Werte liegen jeweils innerhalb der Fehlerbereiche der experimentell ermittelten Ergebnisse sowie der Ableitungen gemäß der Regel nach Neumann-Kopp. Sie werden gemeinsam mit den tabellierten Standardwerten der Randphasen als konsistenter Datensatz für weiterführende Berechnungen empfohlen (Tabelle 5.1-1).

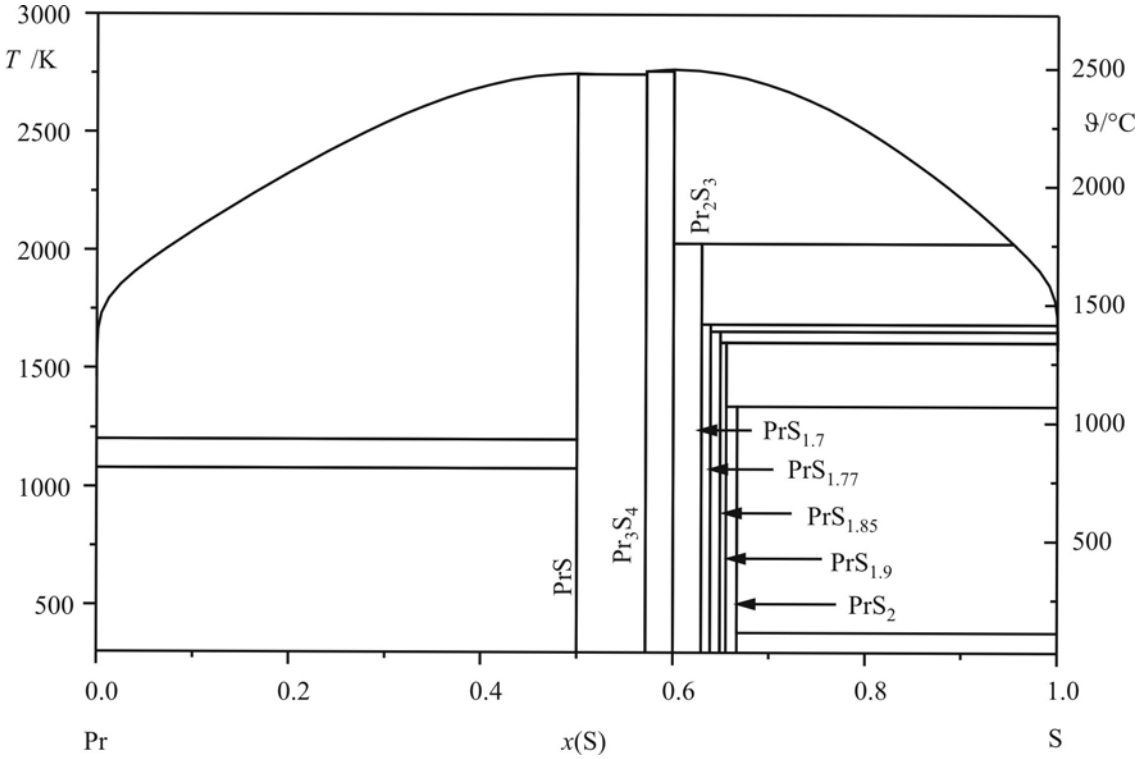


Abbildung 5.1-2: Darstellung des berechneten Zustandsdiagramms des Systems Pr/S (Chemsage [37]; Details können aufgrund von graphischen Problemen nicht exakt dargestellt sein).

Auf Grundlage der optimierten Daten der festen Phasen wurde mit dem Programm Tragmin [38] die Gasphasenzusammensetzung über einem Bodenkörper der nominellen Zusammensetzung „$PrS_{1.75}$“ berechnet (Abbildung 5.1-3). Die Berechnung zeigt, dass die Gasphase aus einer dominierenden Gasphasenspezies $S_{2(g)}$ sowie weiteren Spezies des Schwefels $S_{x(g)}$ (x = 1, 3 – 8) besteht. Gasphasenspezies des Praseodyms ($PrS_{(g)}$, $Pr_{(g)}$) werden nicht beobachtet und leisten somit keinen Beitrag zum Gesamtdruck.

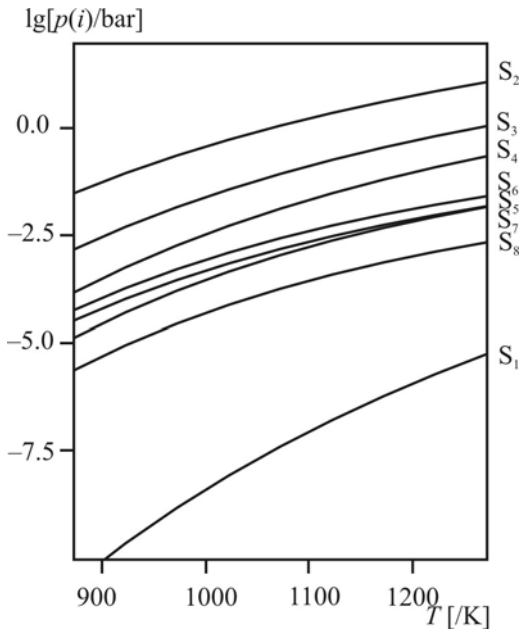


Abbildung 5.1-3: Berechnete Gasphase über einem Bodenkörper der Zusammensetzung „$PrS_{1.75}$“.

Die Zersetzungsgleichgewichte aus Abbildung 5.1-1 werden damit bestätigt. Weiterhin kann anhand der Gasphasenzusammensetzung eine Sublimation oder Zersetzungssublimation als Methode zur Gasphasenabscheidung der Verbindungen $LnS_{2-\delta}$ ausgeschlossen werden.

5.1.3 Berechungen zum chemischen Gasphasentransport im System Pr/S/*X* (*X* = Cl, Br, I)

5.1.3.1 Abschätzung der Transportrelevanz von Systemen der Zusammensetzung Pr/S/*X* (*X* = Cl, Br, I)

Die Auswahl eines geeigneten Transportsystems für die Praseodymsulfide erfolgte zunächst über eine Abschätzung der Gleichgewichtslage mit Hilfe der einfachen Reaktionen von $PrS_{1.77}$ mit den Halogenen bei 1000 K. Dabei wurde angenommen, dass sich eine Gasphase bestehend aus den transportrelevanten Spezies gemäß der Reaktionsgleichung

$$PrS_{1.77(s)} + 1.5\ X_{2(g)} \rightleftharpoons PrX_{3(g)} + 0.885\ S_{2(g)}$$

ausbildet.

Tabelle 5.1-2 Reaktionsenthalpien und –entropien sowie freie Reaktionsenthalpien der Reaktion von $PrS_{1.77}$ mit Halogenen bei 1000 K

	X = Cl	X = Br	X = I
$\Delta_R H$ (X_2, 1000) / kJ mol^{-1}	–30(5)	60(5)	240(5)
$\Delta_R S$ (X_2, 1000) /J mol^{-1} K^{-1}	140(5)	130(5)	140(5)
$\Delta_R G$ (X_2, 1000) / kJ mol^{-1}	**–170(10)**	**70(10)**	**100(10)**

Sowohl mit Chlor als auch mit Iod sind nach der Abschätzung extreme Gleichgewichtslagen bei der Bildung der Praseodymhalogenide zu erwarten (Tabelle 5.1-2). Das Gleichgewicht bei der Reaktion mit Chlor liegt aufgrund des exothermen Charakters weit auf der Seite der Produkte, so dass die Rückreaktion unter Abscheidung von $PrS_{1.77}$ thermodynamisch ungünstig ist. Die Partialdrücke potentieller Transportmittel sinken aufgrund der extremen Gleichgewichtslage entsprechend auf $p(i) < 10^{-6}$ bar (i = $Cl_{2(g)}$, $Cl_{(g)}$, $SCl_{2(g)}$). Darüber hinaus hat $PrCl_3$ den geringsten Dampfdruck der Praseodymhalogenide und wird im Experiment aufgrund von Kondensation dem Transportgleichgewicht entzogen.

Die Bildung des Praseodymiodids ist thermodynamisch nicht bevorzugt $\Delta_R G = 100(10)$ kJ mol^{-1} (Tabelle 5.1-2), so dass für mögliche Transportreaktionen nur ein Partialdruck $p(PrI_3)$ von etwa 10^{-8} bar zur Verfügung steht. Bei Drücken $p(i) < 10^{-5}$ bar wird in der Regel davon ausgegangen, dass die Transportwirksamkeit der betreffenden Gasphasenspezies unzureichend ist.

Die freie Enthalpie der Reaktion zur Bildung von $PrBr_{3(g)}$ liegt im Bereich eines möglichen Transports ($-80 < \Delta_R G < 80$ kJ mol^{-1}) (Tabelle 5.1-2).

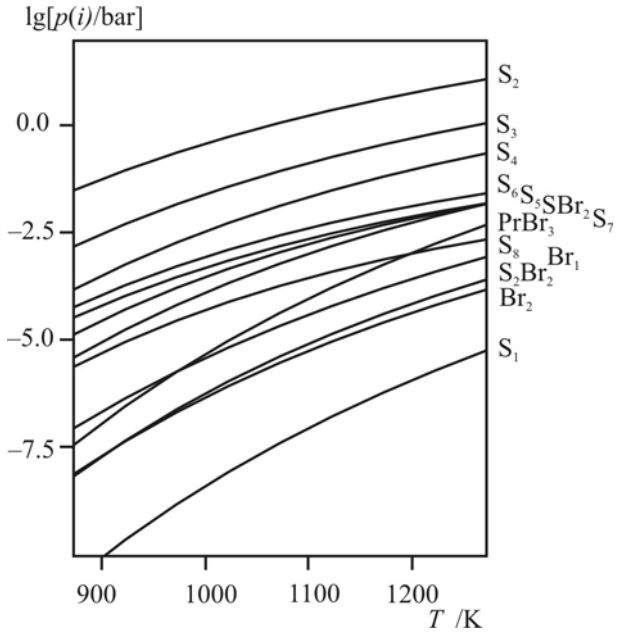


Abbildung 5.1-4: Gasphasenzusammensetzung über einem Bodenkörper der Zusammensetzung $PrS_{1.77}$ und der Reaktion mit Brom (n(Br) ≈ 10^{-4} mol).

Infolgedessen ist der Partialdruck $p(PrBr_3)$ von etwa 10^{-3} bar neben $S_{2(g)}$ und $SBr_{2(g)}$ im Bereich von $p(i) > 10^{-5}$ bar transportrelevant. Abbildung 5.1-4 zeigt für den dargestellten Bereich die Gasphase, die sich über einem Bodenkörper der Zusammensetzung $PrS_{1.77}$ mit Br_2 im geschlossenem System bildet. Die Zusammensetzung $PrS_{1.77}$ wurde gewählt, da bei dieser Zusammensetzung die Aktivität von Praseodym in der Gasphase am höchsten und auch Br_1 in ausreichender Menge ($p(Br_1) > 10^{-5}$ bar) in der Gasphase vorhanden ist. Bei einer höheren Aktivität des Praseodyms im Bodenkörper würde zwar der $PrBr_3$-Druck in der Gasphase ansteigen, aber damit einhergehend der Druck atomaren Broms unter 10^{-5} bar sinken. Somit würde man von einer extremen Gleichgewichtslage in Richtung der Auflösung sprechen ($p(PrBr_3) > 10^{-5}$ bar; $p(Br_1) << 10^{-5}$ bar). Daraus folgt, dass sich das Praseodymsesquisulfid nicht unter Verwendung von Br_2 transportieren lässt. Bei einem geringerem Praseodymgehalt im Bodenkörper käme es zu einer Umkehrung der dargestellten Effekte ($p(PrBr_3) << 10^{-5}$ bar; $p(Br_1) > 10^{-5}$ bar).

Aus den dargelegten Abschätzungen folgt, dass Experimente zum chemischen Transport oder zur Synthese von Praseodympolysulfiden unter Ausnutzung einer Mineralisatorwirkung mit $Br_{2(g)}$ und einer Zusammensetzung des Bodenkörpers von $PrS_{1.77}$ den größten Erfolg versprechen.

5.1.3.2 Chemische Transportreaktionen mit Br_2 und $AlBr_3$

Auf Basis der ermittelten thermodynamischen Daten von PrS_x ist abschließend eine Modellierung der Gasphasengleichgewichte und des Abscheidungsverhaltens im System Pr/S möglich. Die Modellierung der Bodenkörpergleichgewichte über den Ausgangsbodenkörpern PrS_x/PrS_{x+y} gibt die Koexistenz der resultierenden Bodenkörper in Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm (Abbildung 5.1-2) und dem Zustandsbarogramm (Abbildung 5.1-1) wieder. Über den jeweiligen Bodenkörpern bildet sich auch unter Zugabe von Brom ($\approx 10^{-4}$ mol Br_2) eine dominierende Gasphasenspezies $S_{2(g)}$ ($V_{Ampulle}$ = 20 ml). Eine erhöhte Zugabe von Brom führt dabei nicht zur Steigerung des Partialdrucks $p(PrBr_3)$, sondern zur Kondensation von $PrBr_{3(s)}$. Mit Partialdrücken $p(i) > 10^{-5}$ bar sind außer $S_{2(g)}$ und $PrBr_{3(g)}$ die Spezies $SBr_{2(g)}$, $Br_{1(g)}$ und $Br_{2(g)}$ transportrelevant (Abbildung 5.1-4).

Durch Zugabe eines Gemisches von $AlBr_3$ / 1.5 Br_2 lassen sich die Partialdrücke der für den Transport von Praseodym verantwortlichen Spezies auf etwa $p(i) \approx 10^{-2}$ bar steigern. Dabei kommt es zur Bildung der Spezies $PrAlBr_{6(g)}$ gemäß [39]:

$$PrBr_{3(g)} + AlBr_{3(g)} \rightleftharpoons PrAlBr_{6(g)}$$

Die ternären Spezies $PrAl_2Br_{9(g)}$ und $PrAl_3Br_{12(g)}$ [39] haben aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität bei den untersuchten Zusammensetzungen und Temperaturen keine Relevanz für die Gasphase und deren Abscheidungen (Abbildung 5.1-5).

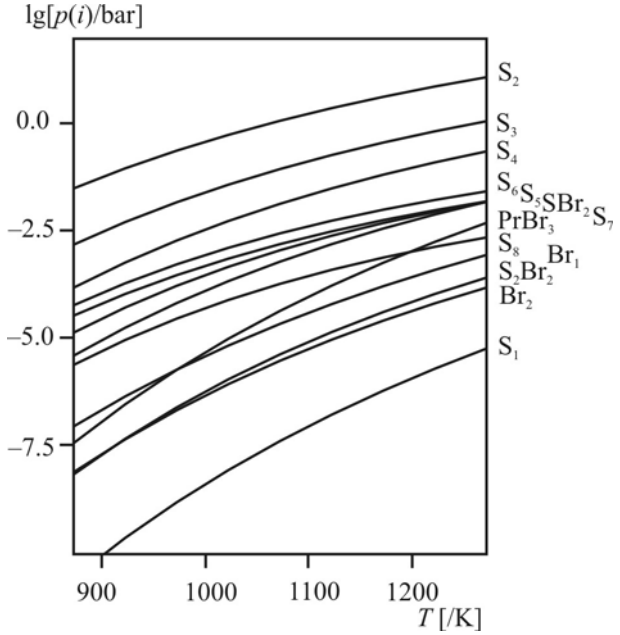


Abbildung 5.1-5: Gasphasenzusammensetzung über einem Bodenkörper der Zusammensetzung $PrS_{1.77}$ mit einem Gemisch von $AlBr_3$ / 1.5 Br_2 ($n(Br) \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol).

Experimente bei unterschiedlichen Praseodym-Aluminium-Verhältnissen zeigten die Abscheidung einer gelblich-grünen, röntgenamorphen Substanz, die nicht weiter

charakterisiert werden konnte. Da keine Kristalle der gewünschten Verbindungen isoliert werden konnten, wurde der Versuch, den Praseodymbilanzdruck unter Zugabe von $AlBr_3$ zu erhöhen, aufgegeben.

Aus den berechneten Transportwirksamkeiten $\Delta p(i)/p^*(L)$ [40] der einzelnen Gasphasenspezies folgen die formalen Gleichgewichte für den jeweiligen Abscheidungsprozess. Als Transportmittel fungiert nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts $SBr_{2(g)}$ mit $\Delta p(i)/p^*(L) < 0$ (Abbildung 5.1-6). Die folgende Diskussion bezieht sich auf Rechungen, welche im ternären System Pr/S/Br durchgeführt wurden.

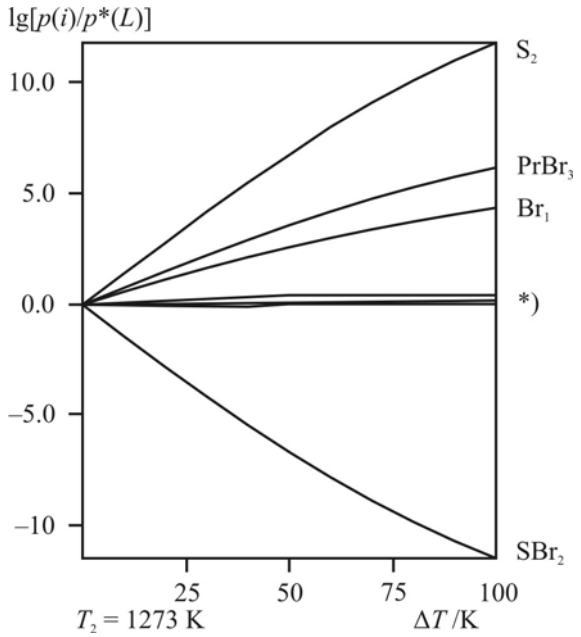


Abbildung 5.1-6: Transportwirksamkeiten der Gasphase für einen Bodenkörper der Zusammensetzung $PrS_{1.77}$ mit Brom (n(Br) ≈ 10^{-4} mol; *) nicht transportrelevante Gasphasenspezies).

Der hohe Partialdruck $p(S_2)$ (Abbildung 5.1-4) wird in verhältnismäßig geringem Umfang transportwirksam, dass heißt es findet ein geringer Fluss von T_2 nach T_1 statt. Der Gasphasentransport kann mit dem formal dominierenden Gleichgewicht beschrieben werden:

$$PrS_{1.77(s)} + 2.5\ SBr_{2(g)} \rightleftharpoons PrBr_{3(g)} + 2\ Br_{(g)} + 2.135\ S_{2(g)}$$

Entsprechend der Berechnung verändert sich die Abscheidungsbedingung bei einem Transport ausgehend von $PrS_{1.77}$ mit $\Delta T > 20$ K, $\Delta T > 50$ K und $\Delta T > 120$ K drastisch. Die dominierende Gasphasenspezies $S_{2(g)}$ wird durch die reversiblen Bodenkörper-Gasphasengleichgewichte im gegebenen Temperaturbereich in die jeweils thermodynamisch stabilen Bodenkörpern $PrS_{1.85}$, $PrS_{1.9}$ und PrS_2 kondensiert.

Die tatsächliche Zusammensetzung des Bodenkörpers während der Abscheidung ergibt sich aus der formulierten Stationaritätsbeziehung ε:

$$\left(\frac{p^*(B) - x \cdot p^*(A)}{p^*(L)}\right)_{T2} = \left(\frac{p^*(B) - x \cdot p^*(A)}{p^*(L)}\right)_{T1} = \varepsilon$$

Diese folgt der Argumentation, dass nicht das Verhältnis der Bilanzdrücke $p^*(k)$ der Komponenten k ($k = A, B$) die Abscheidungsbedingung bestimmt, sondern der „Fluss“ der Komponenten von T_2 nach T_1 gemäß der folgenden Gleichungen:

$$\left[\left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)}\right)\right]_{T2} - \left[\left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)}\right)\right]_{T1} = x \cdot \left[\left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)}\right)\right]_{T2} - \left[\left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)}\right)\right]_{T1}$$

$$\frac{\left[\left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)}\right)\right]_{T2} - \left[\left(\frac{p^*(B)}{p^*(L)}\right)\right]_{T1}}{\left[\left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)}\right)\right]_{T2} - \left[\left(\frac{p^*(A)}{p^*(L)}\right)\right]_{T1}} = \frac{\Delta\lambda(B)}{\Delta\lambda(A)} = x$$

Daraus folgt, dass ein Transport von $PrS_{1.9}$ ausgehend von einem Ausgangsbodenkörper $PrS_{1.9}$ grundsätzlich mit einem Gradienten von etwa 50 bis 60 K möglich ist. Legt man dagegen einen schwefelärmeren Bodenkörper $PrS_{1.77}$ vor, ist der Gradient der Temperaturen für die phasenreine Abscheidung auf bis zu 100 K zu erhöhen, womit die Transportrate erheblich gesteigert werden kann. Dieser Effekt ist mit der Kristallisation inkongruent schmelzender Verbindungen vergleichbar. Bei den vorliegenden Gleichgewichten handelt es sich demnach um inkongruente Festkörper-Gasphasengleichgewichte.

Die Gleichgewichte zur Gasphasenabscheidung von $PrS_{2-\delta}$ wurden ausgehend von der Auflösungstemperatur $T_2 = 1273$ K ($\vartheta_2 = 1000$ °C) berechnet (Abbildung 5.1-7), die Abscheidungstemperatur T_1 wurde im Bereich von 1263 bis 1173 K variiert. Die bei T_2 berechneten Partialdrücke entsprechen dem stationären Zustand bei den entsprechenden Temperaturen (Abbildung 5.1-4). Aus der Differenz

$$\Delta = p(i; T_2) - p(i; T_1)$$

ergibt sich der „Fluss“ der jeweiligen Spezies (i) im Temperaturgradienten ΔT und damit die Abscheidungsbedingung (Abbildung 5.1-7). Die Abfolge der Phasen bei veränderten

Temperaturgradienten auf der Abscheidungsseite entspricht den Abständen der Existenzbereiche der Verbindungen im Zustandsbarogramm (Abbildung 5.1-1).

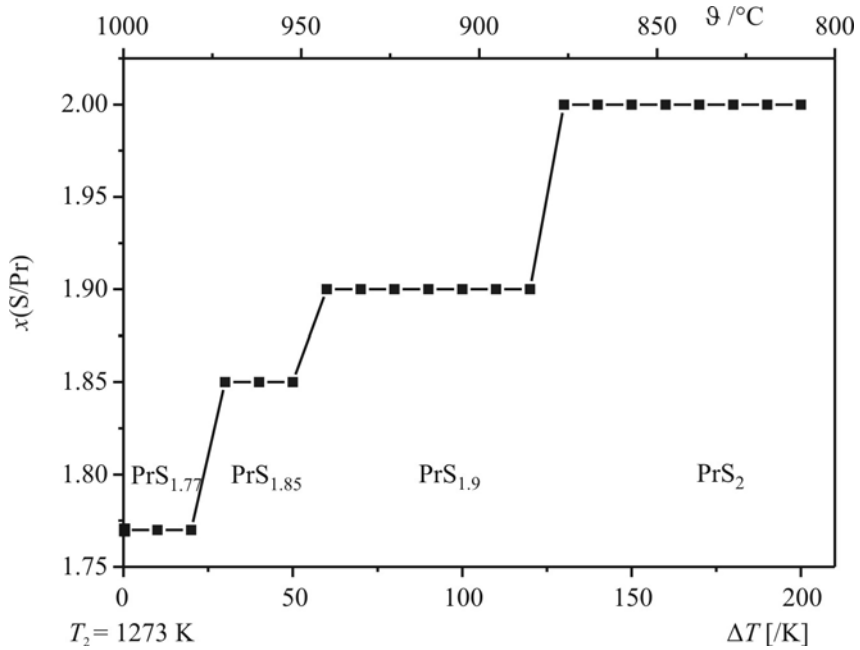


Abbildung 5.1-7: Auftragung des Schwefel-Praseodym-Verhältnisses x(S/Pr) über den Gradienten ΔT des chemischen Transports.

Die theoretische Transportrate unter Abscheidung von $PrS_{1.9}$ wird durch die Partialdruckdifferenz $\Delta p = p(PrBr_3, T_2) - p(PrBr_3, T_1)$ bestimmt. Es folgt eine theoretische Transportrate $(m/t) \leq 10^{-1}$ mg h^{-1}, die sehr gut mit der experimentellen Beobachtung übereinstimmt.

5.1.4 Praktische Durchführung des chemischen Transports

Ausgehend von 2 mmol eines vorreagierten Bodenkörpers der Zusammensetzung $PrS_{1.77}$ wurden eine Reihe von Transportexperimenten bei verschiedensten Bedingungen in Quarzglastransportampullen mit einem Volumen von 20 ml durchgeführt. Bei einem chemischen Gasphasentransport unter Zugabe von ca. $1.7 \cdot 10^{-4}$ mol Br_2 (26.9 mg) und einem Gradienten von $T_2 = 1173$ K ($\vartheta_2 = 900$ °C) nach $T_1 = 956$ K ($\vartheta_1 = 680$ °C) wurden Kristalle der Zusammensetzung $PrS_{1.85}$ erhalten (Struktur: Kapitel 5.5).

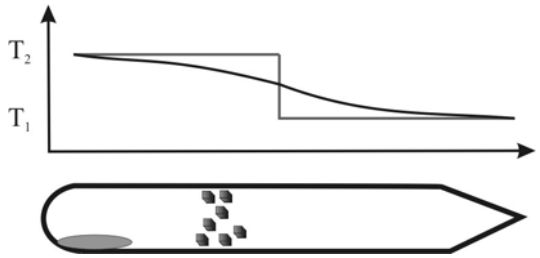


Abbildung 5.1-8: SchematischeTemperaturcharakteristik eines Transportofens mit Transportampulle (schwarz: real; grau: ideal in Tragmin implementiert [38]).

Die Temperatur T_2 konnte aufgrund der technischen Limitierung des verwendeten Transportofens nicht höher gewählt werden.

Nach den Berechnungen sollte bei dem eingestellten Temperaturgradienten von $\Delta T = 220$ K als Produkt PrS_2 erhalten werden. Aufgrund der Temperaturcharakteristik des verwendeten Transportofens wurden allerdings Kristalle der Zusammensetzung $PrS_{1.85}$ gefunden (Abbildung 5.1-8). Da sich im Ofen nicht wie bei den Rechnungen angenohmen ein sprunghafter, sondern kontinuierlicher Temperaturgradient zwischen T_1 und T_2 ausbildet, scheidet sich bei einem kleinen Temperaturunterschied die nächst schwefelreichere Phase $PrS_{1.85}$ aus der Gasphase ab. Die gewählten Bedingungen (T, $p(SBr_2)$) reichen jedoch nicht aus, um das entstandene $PrS_{1.85}$ wieder in die Gasphase zu bringen. Der experimentell beobachtete Transport findet in einem Gradienten von etwa 40 K statt. Der Gradient von 40 K wurde auch aus Transportrechnungen zur Abscheidung von $PrS_{1.85}$ erhalten. Die Berechnungen der Bodenkörperzusammensetzung über den Gradienten wurden zwar für 1273 K durchgeführt, besitzen aufgrund des annähernd parallelen Verlaufs der Dampfdruckkurven des Barogramms (Abbildung 5.1-1) auch für T_2 = 1173 K Gültigkeit.

Kristalle mit anderen Praseodym-Schwefel-Gehalten konnten auch durch Variation der Bodenkörperzusammensetzung oder anderer Transportparameter im Rahmen unserer Experimente nicht erhalten werden. Dennoch konnte rechnerisch und experimentell gezeigt werden, dass Praseodympolysulfide unter Verwendung von Br_2 transportiert werden können, wobei Br_2 *in-situ* mit dem Bodenkörper zum Transportmittel $SBr_{2(g)}$ reagiert.

5.1.5 Synthese von Praseodymsulfiden unter Verwendung von Schwefeldonoren

Gemeinsame Arbeiten mit der Arbeitsgruppe *Schleid* haben gezeigt, dass sich Verbindungen mit der Zusammensetzung $Ln S_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) auch darstellen lassen, wenn dem System HgS beigefügt wird [41], etwa gemäß der Gleichung:

$$1.5\ HgS + Ln + 0.4\ S \rightarrow Ln S_{1.9} + 1.5\ Hg$$

Aufgrund dieser experimentellen Ergebnisse stellt sich die Frage, warum sich die binäre Verbindungen $Ln S_{1.9}$ anstelle eines ternären Quecksilberpraseodymsulfides bildet.

Ferner sollte die Möglichkeit überprüft werden, das Quecksilbersulfid gegen ein anderes Sulfid auszutauschen, um schwefelärmere Phasen zu erhalten.

Aufbauend auf den Arbeiten von *Schmidt* [42] wurde dazu eine Betrachtung gewählt, welche die Phasenbeziehung verschiedener binärer Sulfide untereinander vereinfacht darstellt (Kapitel 5.1.5.1).

5.1.5.1 Prinzip einer Spannungsreihe anorganischer sulfidischer Festkörper

Zielstellung ist es, die Existenzbereiche ($p(S_2)$-T) binärer sulfidischer Verbindungen bzw. das daraus abgeleitete elektrochemische Potential auf vereinfachte und allgemeingültige Weise darzustellen. Dies kann aus Gründen der Anschaulichkeit am besten dadurch erreicht werden, wenn auf eine der drei darzustellenden Dimensionen (Zusammensetzungsparameter, Schwefelpartialdruck bzw. das elektrochemische Potential oder Temperatur) verzichtet wird. Da insbesondere der Existenzbereich der binären Sulfide in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung und Schwefelpartialdruck bzw. dem chemischen Potential von Interesse ist, wird auf die temperaturabhängige Darstellung verzichtet. Die berechneten Schwefelpartialdrücke bzw. elektrochemischen Potentiale der binären Sulfide wurden für 1000 K berechnet, da im Bereich der anorganischen Festkörperchemie eine Vielzahl von Synthesen bei Temperaturen um 1000 K durchgeführt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Schwefelpartialdrücke bzw. elektrochemischen Potentiale kann für die Betrachtungen zunächst vernachlässigt werden, da sich zwar die Absolutwerte dieser Parameter ändern, jedoch kaum deren Verhältnis zueinander.

Als Ausgangspunkt für die Entwicklung einer elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer sulfidischer Festkörper soll das Konzept der elektrochemische Spannungsreihe für Ionen in Lösung dienen [43]. Dieses Konzept normiert das Oxidations- bzw. Reduktionspotential von Ionen bzw. Metallen gegenüber einer Standardwasserstoff-Elektrode, welche per Definition bei pH = 0 und $p(H_2) = 1$ bar ein Standardpotential E^0 von 0 V aufweist. Die Normierung macht es möglich, Aussagen bezüglich der Gleichgewichtslage zweier miteinander verbundenen Redoxsysteme M/M^{x+} und M'/M'^{y+} zu treffen. Die reduzierte Form mit niedrigerem Standardpotential E^0 gibt dabei Elektronen an eine oxidierte Form mit höherem E^0 ab. Zur systematischen Klassifizierung der Schwefelpotentiale anorganischer Festkörper sollte nun ein analoges, leicht verständliches Ordnungsprinzip entwickelt werden.

Die elektrochemische Spannungsreihe anorganischer Sulfide kann auf Grundlage einer asymmetrischen Festelektrolytzelle betrachtet werden. Obwohl die Überlegungen bezüglich des Aufbaus und der Wirkungsweise von Festelektrolytzellen vor einem realistischen, elektrochemischen Hintergrund stehen, sollen die hier vorgestellten Ergebnisse als Produkt eines Gedankenexperiments verstanden werden. Bei dieser theoretischen Behandlung steht die experimentelle Umsetzung nicht im Vordergrund, und es wird nicht erörtert, ob die Potentiale in jedem Fall messbar sind.

Festelektrolytzellen für Sauerstoff als Messgas besitzen eine Membran aus yttrium-stabilisiertem Zirkoniumoxid YSZ ($ZrO_2 \cdot 0.08\ Y_2O_3$). In dem hier vorgestellten Fall einer Schwefel-Elektrolytzelle könnte diese Membran aus $CaS \cdot 0.1\ Nd_2S_3$ bestehen [44, 45]. Die Membranen trennen zwei Gleichgewichtsräume voneinander. Zeigen beide Gleichgewichtsräume unterschiedliche Schwefelpartialdrücke $p_1(S_2)$ und $p_2(S_2)$, bildet sich

ein Gradient der elektrochemischen Potentiale aus, welcher mit einer potentiometrischen Messanordnung detektiert werden kann.

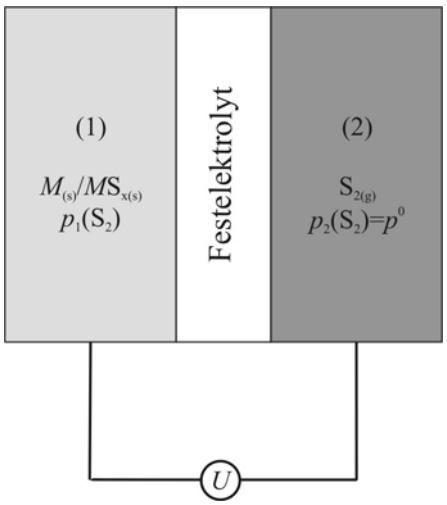


Abbildung 5.1-9: Schematischer Aufbau einer potentiometrischen Festelektrolytzelle zur Definition des Standardpotentials von sulfidischen Festkörpern.

Das elektrochemische Potential E, welches sich durch die Reaktion der Gasphasen mit dem Festelektrolyten im Gleichgewichtsraum 1

$$S_{2(g)} + 4e^- \rightleftharpoons 2\ S^{2-} \qquad \overline{\mu}_{S^{2-}}(1) = \tfrac{1}{2} \cdot \mu_{S^{2-}}(1) + 4 \cdot \overline{\mu}_{e^-}(1)$$

und im Gleichgewichtsraum 2

$$2\ S^{2-} \rightleftharpoons S_{2(g)} + 4e^- \qquad \overline{\mu}_{S^{2-}}(2) = \tfrac{1}{2} \cdot \mu_{S^{2-}}(2) + 4 \cdot \overline{\mu}_{e^-}(2)$$

ergibt, wird nach der *Nernst*schen Gleichung allein durch den Aktivitätsunterschied des Schwefels und somit durch den Schwefelpartialdruck in beiden Gleichgewichtsräumen bestimmt:

$$E = \frac{\Delta\mu_{S_2}}{4 \cdot F} = -\frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{S_2}(2)}{p_{S_2}(1)}$$

Wenn der Schwefelpartialdruck im Gleichgewichtsraum 1 durch eine Zersetzungsreaktion der Form

$$m\ MS_{x(s)} \rightleftharpoons MS_{x-2/m(s)} + S_{2(g)}$$

vorgegeben wird, kann bei gleichbleibenden Referenzbedingungen im Gleichgewichtsraum 2 eine Normierung des Oxidations- bzw. Reduktionsvermögens eines Metallsulfides oder eines

Elements über das entstehende Potential erfolgen. Als Normierungsdruck wurde analog zur Spannungsreihe der Oxide ein Referenzdruck des Schwefels von 1 bar gewählt [42].

Diese inkongruente Zersetzung in die Gasphase kann formell als Redoxreaktion mit den Teilgleichungen

$$S^{2-} \rightleftharpoons S_{2(g)} + 4\ e^-$$

für die Oxidation und

$$m\ M^{n+} + 4\ e^- \rightleftharpoons m\ M^{(n-4/m)+}$$

für die Reduktion beschrieben werden. Da bei dieser Reaktion zur Bildung von einem Mol Gasphase vier Elektronen ausgetauscht werden müssen, ergibt sich aus der *Nernst*schen Gleichung das Standardpotential zu:

$$E = -\frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{p^0(2)\,[1\,\text{bar}]}{p_{S_2}(1)} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{S_2}(1)\,(M_{(s)} / MS_{x(s)})}{p^0(2)\,[1\,\text{bar}]}.$$

Anhand dieser Gleichung und den thermodynamischen Daten charakterisierter binärer Sulfide ist es möglich, eine festkörperchemische Spannungsreihe dieser Verbindungen aufzustellen (Abbildung 5.1-10 bis Abbildung 5.1-13).

Die Berechnungen wurden für eine Temperatur von 1000 K auf Grundlage der thermodynamischen Ableitungen von Schwefelpartialdrücken der Zersetzungsgleichgewichte durchgeführt. Die Funktionen der Gleichgewichtskonstanten $\lg K_p = \lg p(S_2) = A - B \cdot T^{-1}$ wurden aus den entsprechenden Reaktionsgleichungen und den thermodynamischen Daten der Phasen $M_{(s)}$ / MS_x / MS_{x+n} ... und $S_{2(g)}$ erhalten. In wenigen Fällen wurden die Funktionen anhand von Daten berechnet, die nur bei Temperaturen kleiner 1000 K gesichert sind. Bei auftretenden Phasenumwandlungen einer der beteiligten Phasen wurde für beide Phasen die entsprechende Funktion entwickelt. Die so berechneten Schwefelpartialdrücke unterscheiden sich von der stabilen zur metastabilen Form nur wenig. Im Fall von *TT*-NbS_2 und *HT*-NbS_2 ist der Unterschied im Schwefelpartialdruck $\Delta\lg(p(S_2)/\text{bar}) \approx 0.1$, wobei die stabile Hochtemperaturform den kleineren Schwefelpartialdruck und somit auch das niedrigere Potential im Vergleich zur metastabilen Tieftemperaturform aufweist.

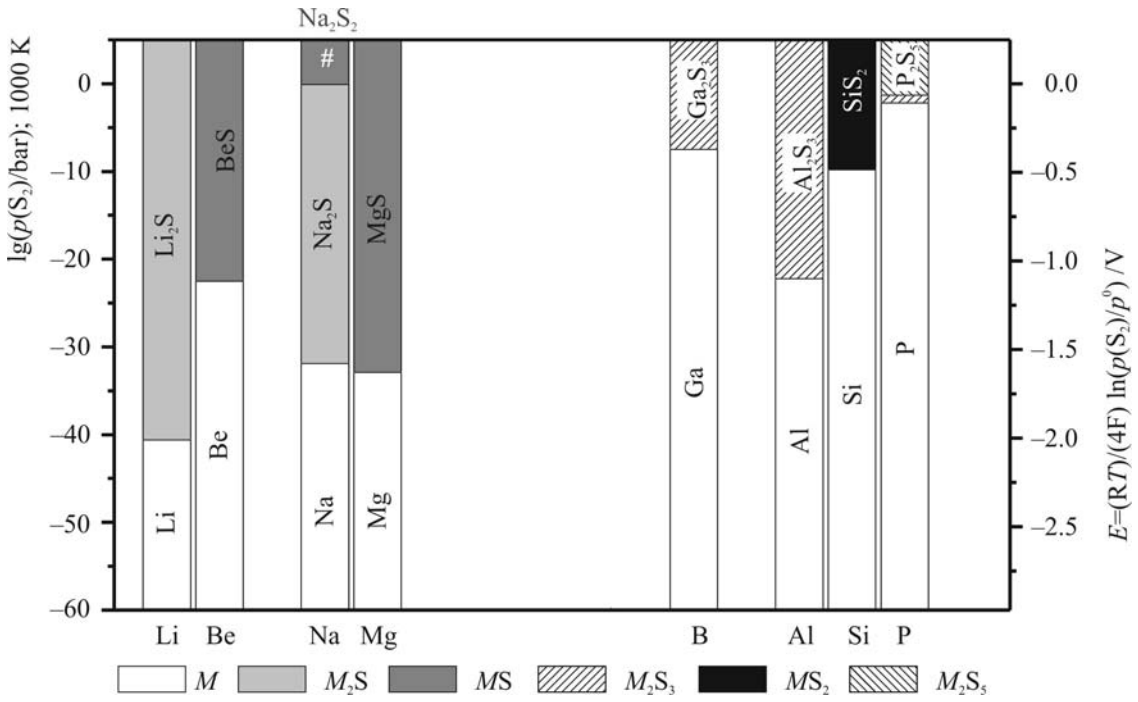


Abbildung 5.1-10: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 2. und 3. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks lg(p(S_2)/bar) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion. #) $z = 2$; $E' = 2\,E$.

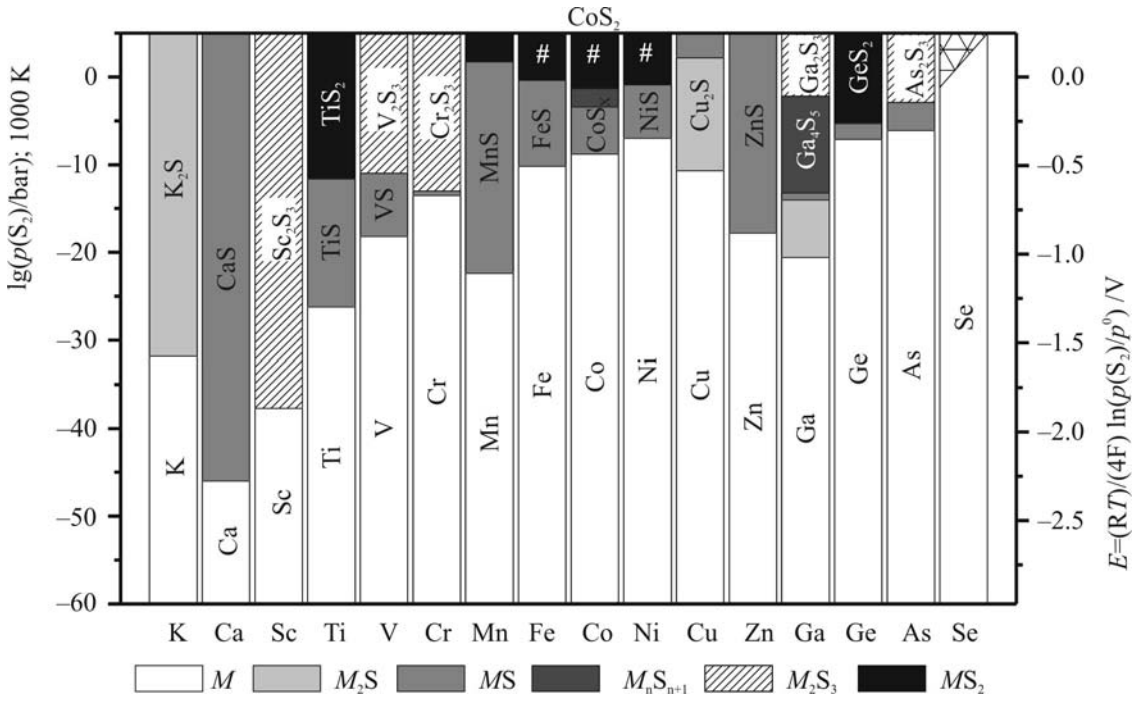


Abbildung 5.1-11: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks lg(p(S_2)/bar) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion. #) $z = 2$; $E' = 2\,E$; ∇ Daten für $SeS_{x(s)}$ nicht bekannt bzw. unsicher.

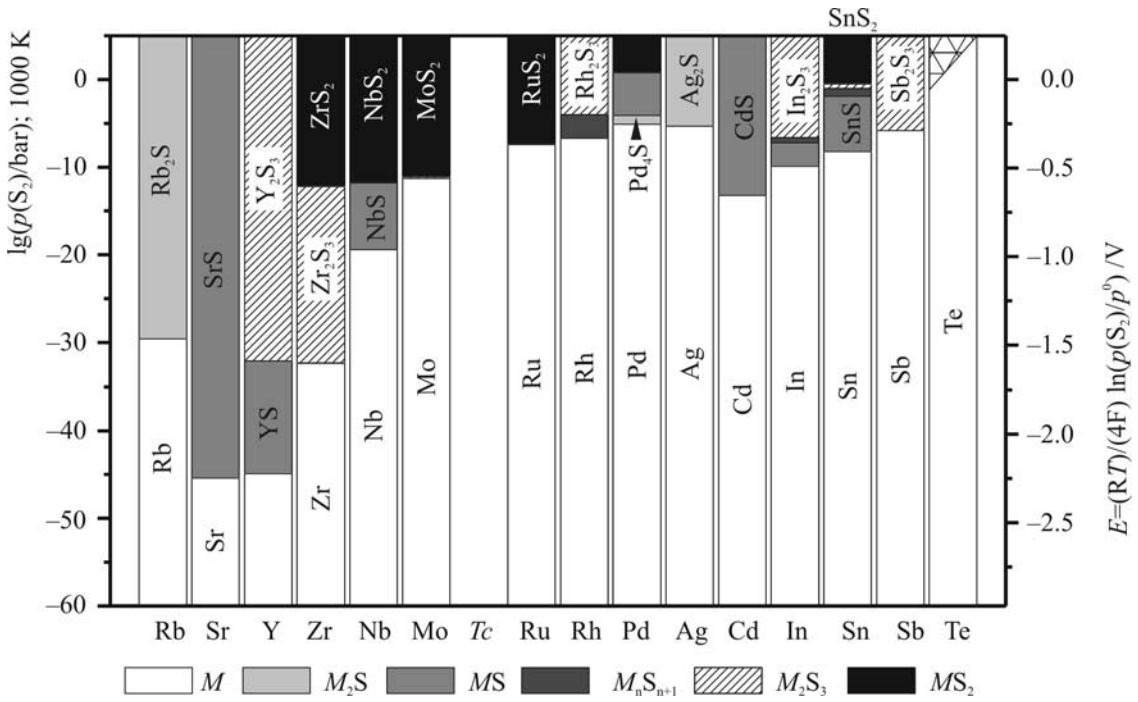


Abbildung 5.1-12: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 5. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks $\lg(p(S_2)/\text{bar})$ des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion. ∇ Daten für TeS_x(s) nicht bekannt bzw. unsicher.

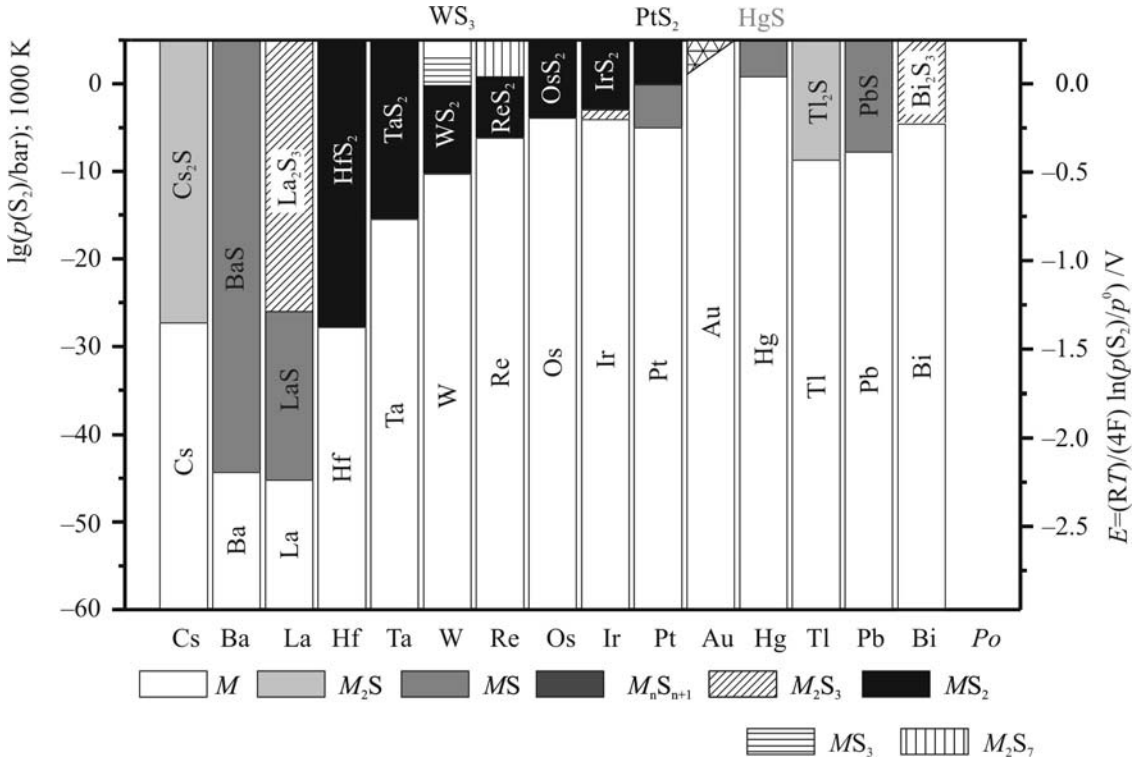


Abbildung 5.1-13: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Sulfide der Elemente der 6. Periode des Periodensystems der Elemente. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks $\lg(p(S_2)/\text{bar})$ des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials der formalen Elektrodenreaktion. ∇ Daten für $Au_2S_{x(s)}$ nicht bekannt bzw. unsicher.

Um die Elektrodenspannung E auf Grundlage des Schwefelpartialdrucks definieren zu können, müssen die Anzahl der ausgetauschten Elektronen z berücksichtigt werden. Unter der Annahme, dass es sich bei den Schwefelionen im Festkörper stets um Sulfidionen (S^{2-}) handelt, kann dieser Parameter mit vier angenommen werden. Liegen dagegen Verbindungen mit polysulfidischen Fragmenten wie bei den Lanthanoidpolysulfiden vor, muss dieser Parameter entsprechend der polysulfidischen Spezies variiert werden. Die Potentiale der Polysulfide verschieben sich dann gegenüber denen der sulfidischen Spezies. In den Abbildung 5.1-10 bis Abbildung 5.1-13 sind diese Sonderfälle mit # entsprechend markiert.

5.1.5.2 Anwendung des Prinzips der elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer sulfidischer Festkörper

Mit Hilfe der Spannungsreihe lassen sich Redoxgleichgewichte von Festkörperreaktionen beliebiger Kombinationen der Elemente M und M' abschätzen. Eine Reaktion im ternären System M/M'/S kann prinzipiell eine der drei thermodynamisch geprägten Prinzipien der Phasenbildung, Entmischung, Mischkristall- bzw. Verbindungsbildung als Ergebnis haben.

Entmischung

Eine Entmischung findet immer dann statt, wenn eine Reaktion stark endotherm abläuft und sich die Entropie bei der Reaktion nicht oder nur geringfügig ändert. Technische Relevanz dieses Prinzips der Phasenbildung gibt es im Bereich der Oxide bei der *Thermit*-Reaktion [46], welche beim Schweißen von Eisenbahnschienen in der Form

$$Fe_2O_3 + 2\ Al \rightarrow 2\ Fe + Al_2O_3$$

zur Anwendung kommt. Für die sulfidische Spannungsreihe lässt sich das *Niederschlagsverfahren* nennen [47]. Dieses Verfahren wird angewendet, um aus den sulfidischen Erzen Bleiglanz (PbS) bzw. Stibnit (Sb_2S_3) mit Hilfe von Eisen elementares Blei bzw. Antimon zu gewinnen. Aus der Spannungsreihe (Abbildung 5.1-14) ist zu erkennen, dass die beiden Erze keinen gemeinsamen Existenzbereich mit dem elementaren Eisen aufweisen. Somit kommt es zu einer Angleichung des Potentials, was dazu führt, dass die Erze zu den entsprechenden Metallen reduziert werden und Eisen zu FeS oxidiert wird.

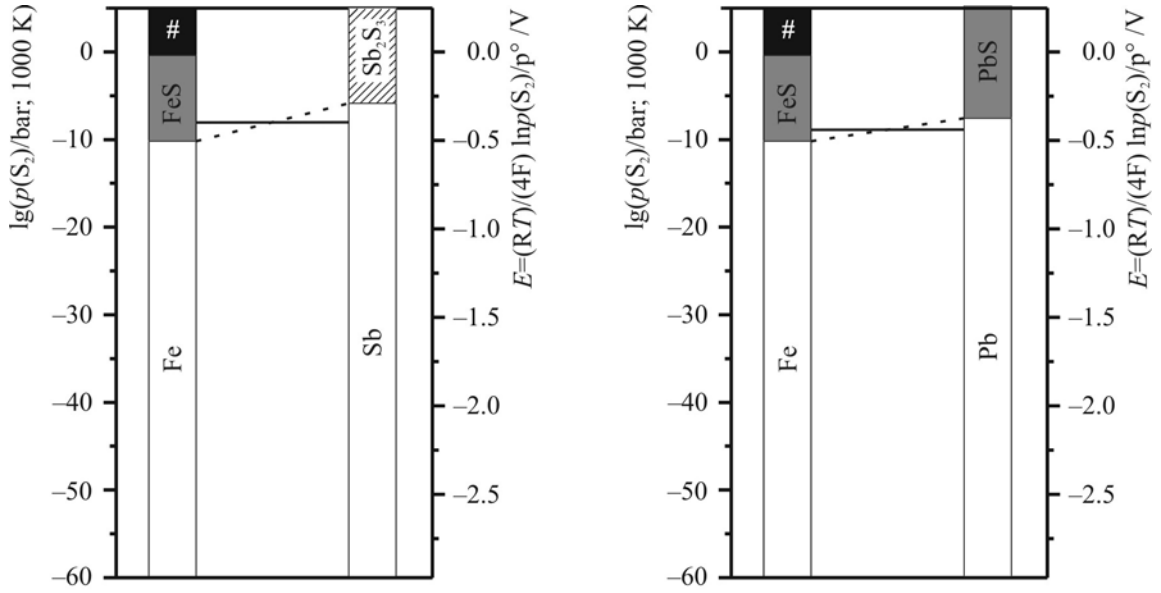


Abbildung 5.1-14: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Elemente Eisen, Antimon und Blei. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks lg(p(S_2)/bar) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials E (# = FeS_2).

Mischkristallbildung

Soll eine Festkörperreaktion die Bildung von ternären oder höherkomponentigen Systemen zum Ziel haben, sollten sich die beiden Verbindungen in einem Bereich ähnlichen Schwefelpartialdrucks oder chemischen Potentials der Spannungsreihe befinden. Weisen diese Phasen zusätzlich noch eine gleiche Kristallstruktur und ähnliche Ionenradien auf, kann es zur Bildung von Mischkristallen kommen.

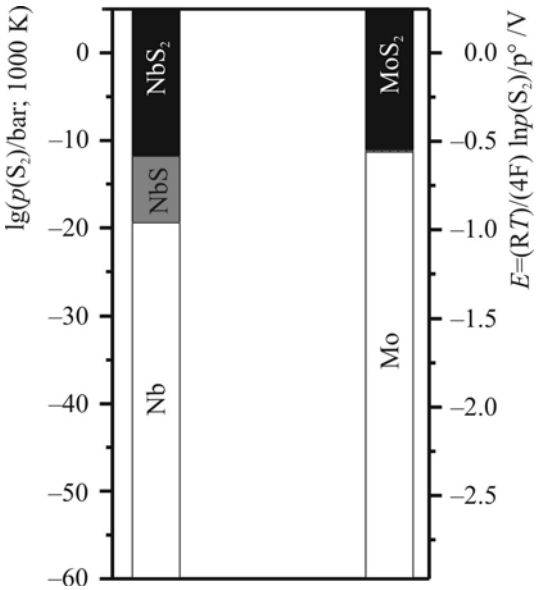


Abbildung 5.1-15: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Elemente Niob, und Molybdän. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks lg(p(S_2)/bar) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials E.

Im pseudobinären System NbS_2/MoS_2 ist aufgrund der sehr ähnlichen Schwefelpartialdrücke der Phasen MS_2 (M = Nb, Mo) und ähnlicher Ionenradien von $r(Nb^{4+}) = 68$ pm und $r(Mo^{4+}) = 65$ pm die Bildung von Mischkristallen zu erwarten. Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $R3m$ mit Gitterparametern von $a = 3.33$ Å und $c = 17.81$ Å für NbS_2 und $a = 3.163$ Å sowie $c = 18.37$ Å für MoS_2 [48, 49]. Die Mischkristallbildung wird durch eine exemplarischen Phase der Zusammensetzung $Nb_{0.6}Mo_{0.4}S_2$ mit den Gitterparametern $a = 3.262$ Å sowie $c = 17.981$ Å bestätigt [50].

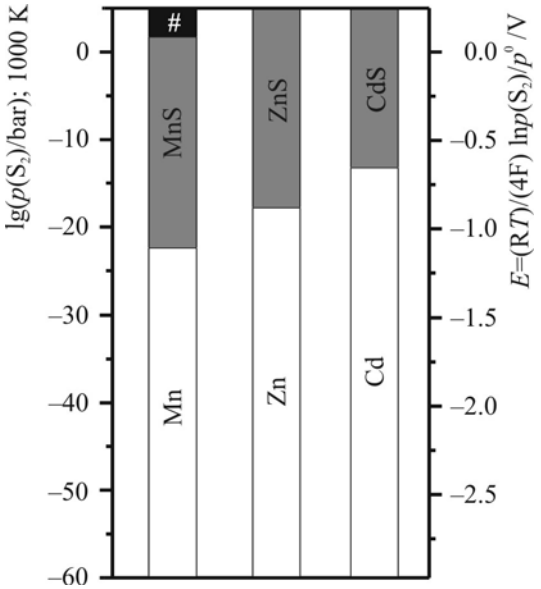


Abbildung 5.1-16: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Elemente Mangan, Zink und Cadmium. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks $\lg(p(S_2)/\text{bar})$ des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials E (# = MnS_2).

Die Mischkristallbildung im System Mn/Zn/Cd/S ist seit Langem Gegenstand der Forschung und ist momentan wegen der optischen Eigenschaften von nanoskaligen Halbleiterpartikeln wieder in den Fokus der Wissenschaft gerückt [51, 52]. Alle Phasen dieses Systems weisen in der Spannungsreihe einen gemeinsamen Koexistenzbereich auf, was bedeutet, dass die Phasen auf den drei pseudobinären Schnitten sowie die pseudoternären Verbindungen Mischkristalle ausbilden könnten. Die binären Phasen kristallisieren im Wurtzit-Typ in der Raumgruppe $P6_3mc$ mit Gitterparametern von $a = 3.987$ Å und $c = 6.438$ Å für MnS, $a = 3.836$ Å und $c = 6.277$ Å für ZnS sowie $a = 4.136$ Å und $c = 6.713$ Å für CdS [53, 54, 55]. Die Mischkristallbildung wurde bereits experimentell belegt [51].

Verbindungsbildung

Analog zur Voraussage der Mischkristallbildung ist mit Hilfe der elektrochemischen Spannungsreihe eine Aussage zur Verbindungsbildung von geordneten Phasen definierter Zusammensetzung $M_xM'_yS_z$ möglich.

Allerdings ist es für die Bildung neuer Verbindungen nicht nötig, auf Restriktionen der Kristallstruktur der binären bzw. resultierenden ternären Verbindungen oder des Atomradius' zu achten. Aus diesem Grund sind auch Kombinationen von Metallsulfiden mit unterschiedlichen Zusammensetzungen möglich, was die Kombinationsmöglichkeit zur Bildung ternärer Phasen stark erhöht.

Wird beispielsweise ein Gemisch von Zr_2S_3 und Sn_2S_3 im äquimolaren Verhältnis zur Reaktion gebracht, bildet sich eine Phase mit der Zusammensetzung $ZrSnS_3$ [56].

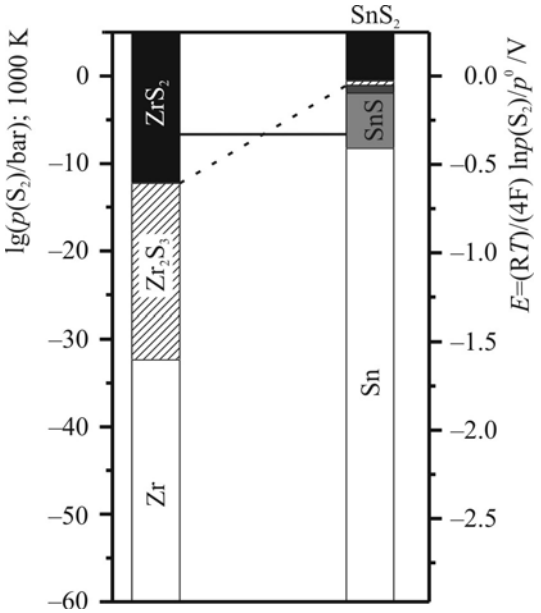


Abbildung 5.1-17 Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Elemente Zirkonium und Zinn. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks $\lg(p(S_2)/\text{bar})$ des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials E.

Die beiden Phasen Zr_2S_3 und Sn_2S_3 besitzen zwar die gleiche Zusammensetzung, bilden aber keinen gemeinsamen Existenzbereich aus. Wie aus Abbildung 5.1-17 erkennbar, gleicht sich das Potential bei der Verbindungsbildung an, die dazu führt, dass nicht mehr beide Metalle in der Oxidationsstufe +3 vorliegen. Somit wird Zirkonium in die Oxidationsstufe +4 oxidiert und Zinn von Sn^{3+} zu Sn^{2+} reduziert.

Im System Nb/Sn/S ist eine Phase mit der Zusammensetzung $NbSnS_2$ existent [57]. Abbildung 5.1-18 zeigt, dass es zwischen den beiden Phasen NbS und SnS keinen gemeinsamen Existenzbereich gibt. Da es aufgrund der Verbindungsbildung der Phase $NbSnS_2$ zu einer Stabilisierung der gebildeten ternären Phase kommt, verändern sich sowohl Reduktionspotential der Phase $M'S_y$ und Oxidationspotential der Phase MS_x [42]. Die Stabilisierung kann bei einer Reaktionsenthalpie von etwa 100 kJ mol^{-1} eine Änderung im Schwefelpartialdruck $p(S_2)$ von etwa 10^{10} bar bewirken. Da im hier vorgestellten Fall der Unterschied zwischen den beiden binären Randphasen des Systems nur $\Delta\lg(p(S_2)/\text{bar}) = 3.6$ beträgt, kann hier anhand der Gleichung

$$\Delta \lg(p(S_2)/\mathrm{bar}) = \frac{2\Delta_R G^0}{2.303 \cdot R \cdot T}$$

und unter der Annahme, dass $\Delta_R S \approx 0$ ist, die Reaktionsenthalpie mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{\Delta \lg(p(S_2)/\mathrm{bar}) \cdot 2.303 \cdot R \cdot T}{2} = \frac{3.6 \cdot 2.303 \cdot 8.314\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}} \cdot 1000\ \mathrm{K}}{2} = \Delta_R H^0$$

zu 34 kJ mol^{-1} bestimmt werden. Dieser Wert liegt in einem Erwartungsbereich, der anhand der Regel von *Oppermann* für äquimolare Reaktionen ($\Delta_R H \approx 40$ kJ mol^{-1}) abgeschätzt wurde [58].

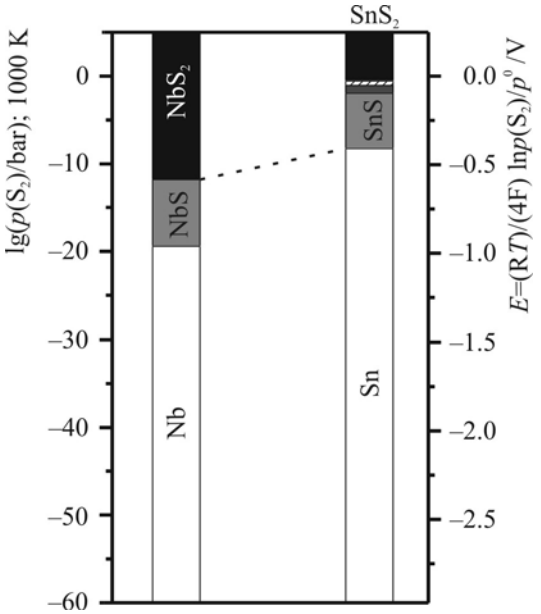


Abbildung 5.1-18: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Elemente Niob und Zinn. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks lg(p(S_2)/bar) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials E.

Die Entwicklung der elektrochemischen Spannungsreihe ermöglicht, wie durch ausgewählte Beispiele gezeigt, Aussagen zu Prinzipien der Phasenbildung. Des Weiteren können anhand der elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer sulfidischer Festkörper Aussagen zum Oxidationszustand von Elementen in ternären Verbindungen getroffen werden.

5.1.5.3 Optimierung der Synthese von Praseodymsulfiden unter Zuhilfenahme der elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer sulfidischer Festkörper

Die aus den Anwendungsbeispielen der elektrochemischen Spannungsreihe gewonnenen Erkenntnisse aus Kapitel 5.1.5.2 sollen nun auf die untersuchten Systeme und die Darstellungen der Praseodympolysulfide unter Verwendung von Sulfiddonoren übertragen werden.

Zunächst müssen mit Hilfe der bereits bekannten Standarddaten des Systems Pr/S die Spannungsreihendiagramme der thermodynamisch charakterisierten Verbindungen aufgestellt werden (Abbildung 5.1-19). Auf eine Normierung bezüglich der Spannung wurde wegen der polysulfidischen Baueinheiten einer Vielzahl der dargestellten Praseodymverbindungen verzichtet.

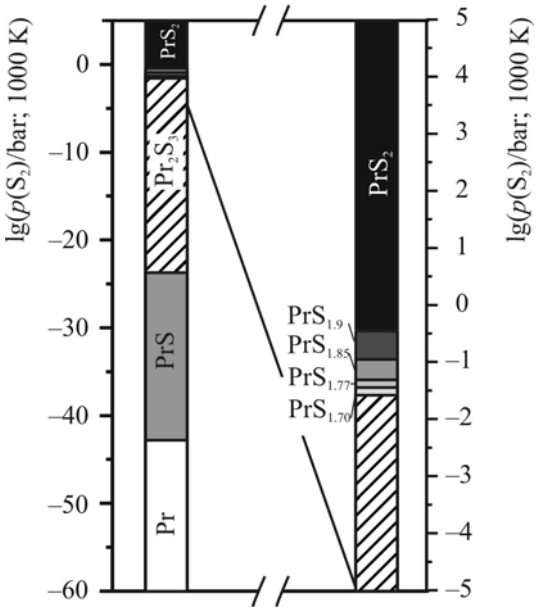


Abbildung 5.1-19: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für Praseodym. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks $\lg(p(S_2)/\text{bar})$ des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts.

Um die Aufstellung der Spannungsreihe und die darin dargestellten Phasenbeziehungen zu überprüfen, wurden Experimente im ternären System Pr/Zn/S durchgeführt.

Abbildung 5.1-20 zeigt, dass die chalkogenärmen Phasen PrS und Pr_2S_3 einen gemeinsamen Existenzbereich mit dem elementaren Zink aufweisen. Dies hat zur Folge, dass Pr_2S_3 als chalkogenreichste Phase bei einer Temperatur von 1000 K durch die Umsetzung von Pr und ZnS gemäß der Reaktionsgleichung:

$$2\ Pr + 3\ ZnS \rightarrow Pr_2S_3 + 3\ Zn$$

erhalten werden sollte.

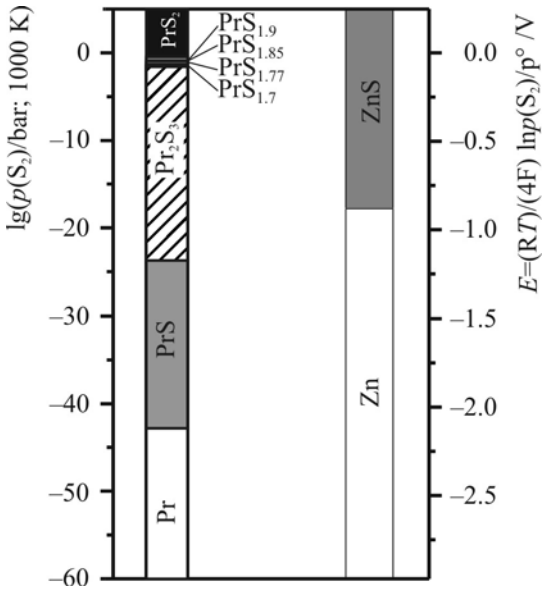


Abbildung 5.1-20: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Elemente Praseodym und Zink. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks lg(p(S_2)/bar) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials E.

Die Reaktion wurde gemäß der Abschätzung durchgeführt und lieferte ein braunes Pulver sowie einen Schmelzregulus von Zn. Das erhaltene Pulver wurde anschließend röntgenographisch untersucht und als α-Pr_2S_3 identifiziert (Abbildung 5.1-21).

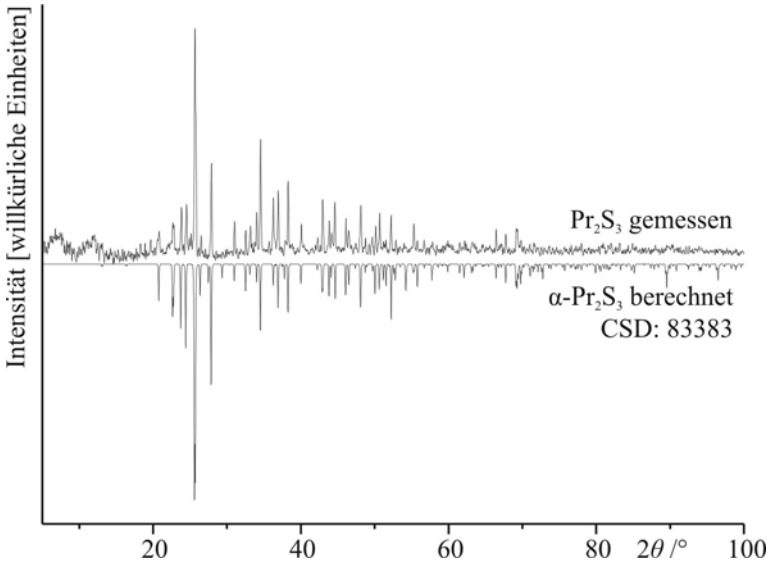


Abbildung 5.1-21: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von Pr_2S_3.

Damit wurde beispielhaft gezeigt, dass unter Zuhilfenahme der elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer sulfidischer Festkörper geeignete Sulfiddonoren zur Synthese von Praseodymsulfiden gefunden werden können. Die Reaktion der Sulfiddonoren mit der

Praseodymspezies sollte dabei ohne ternäre Phasenbildung ablaufen. Demnach wurden potentielle Donoren bevorzugt, welche eine Koexistenz des gewünschten Praseodymsulfids PrS_x mit dem entsprechenden Metall M zeigen. Dies gelang im System Zn/Pr/S mit den Phasen Pr_2S_3 und Zn.

Um schwefelreiche Phasen darzustellen, ist es notwendig, auf andere Metallsulfide zurückzugreifen. Das einzige Sulfid, das einen höheren Zersetzungsdampfdruck als die Lanthanoidpolysulfide aufweist, ist HgS (Abbildung 5.1-22). Alle Verbindungen der Zusammensetzung $PrS_{2-\delta}$ befinden sich bei 1000 K in Koexistenz mit elementarem Quecksilber. Die selbe Information ist auch aus dem Barogramm des Systems $PrS_{2-\delta}$/HgS erkennbar (Abbildung 5.1-22). Das Barogramm wurde berechnet, um genaue Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der folgenden Reaktionen in die Betrachtung einzubeziehen:

Teilgleichung 1: $n\,PrS_{x(s)} + \tfrac{1}{2}S_{2(g)} \rightleftharpoons n\,PrS_{x+1/n(s)}$

Teilgleichung 2: $HgS_{(l)} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}S_{2(g)} + Hg_{(g)}$

Gesamtgleichung: $n\,PrS_{x(s)} + HgS_{(l)} \rightleftharpoons n\,PrS_{x+1/n(s)} + Hg_{(g)}$

Der Verlauf der Reaktion zu $PrS_{x+1/n(s)}$ ist dabei abhängig von der Temperatur. Im Fall eines Überschusses von HgS findet eine Zersetzung in $Hg_{(g)}$ und $S_{2(g)}$ statt. Aufgrund der Änderung der Gleichgewichtsbedingungen ist die Kurve gekrümmt.

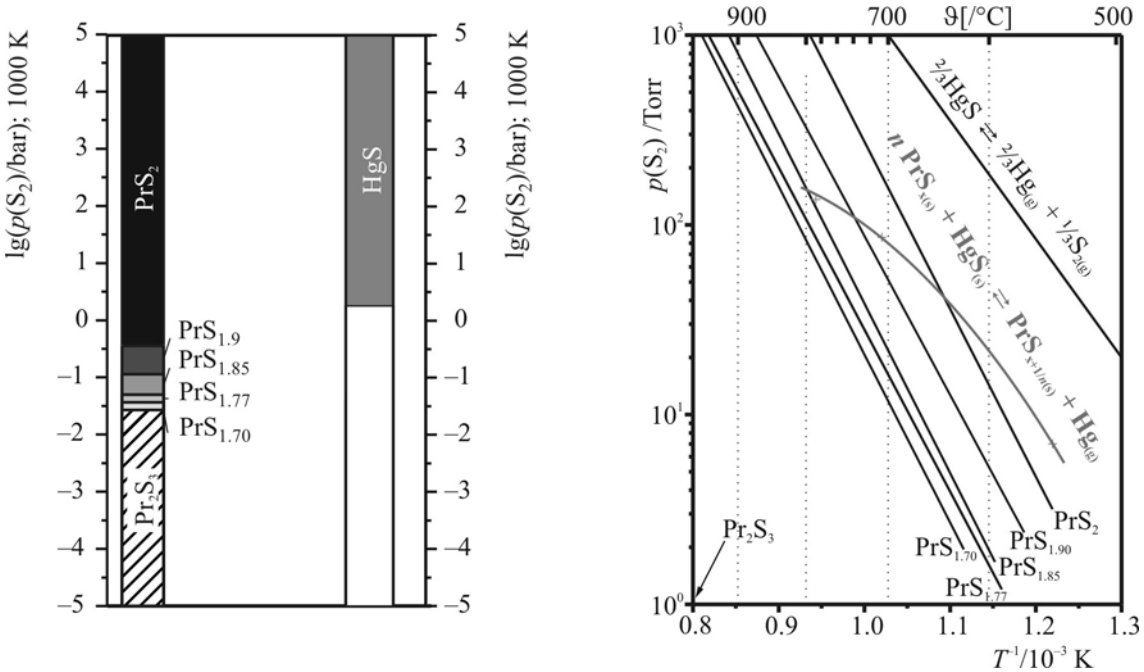


Abbildung 5.1-22: Schematische Darstellung der elektrochemischen Spannungsreihe für die Elemente Praseodym und Quecksilber. Charakterisierung der Phasen anhand des Schwefelpartialdrucks lg(p(S_2)/bar) des inkongruenten Zersetzungsgleichgewichts und des elektrochemischen Potentials E (links); Barogramm des Systems $PrS_{2-\delta}$/HgS (rechts).

Bis zu einer Temperatur von 930 K (653°C) befindet sich PrS_2 mit HgS im Gleichgewicht, oberhalb dieser Temperatur bis etwa 1030 K (757°C) kommt es zu einer Gleichgewichtseinstellung mit $PrS_{1.9}$, über 1030 K (757°C) mit der Phase der Zusammensetzung $PrS_{1.85}$.

Anhand des Barogramms in Abbildung 5.1-22 ist zu erkennen, dass die p/T-Intervalle in denen sich die einzelnen Phasen mit HgS im Gleichgewicht befinden immer kleiner werden. Dies hat zur Folge, dass es komplizierter wird, die einzelnen Verbindungen auf diesem Weg phasenrein herzustellen.

Durch den nichtlinearen Verlauf der Gleichgewichtskurve ist es möglich, Phasen unterschiedlicher Zusammensetzungen nur über die Variation des Temperaturregimes zu erhalten. Diese Methode besitzt den Vorteil der Unabhängigkeit von der Einwaage, solange sich HgS im Überschuss in der Ampulle befindet.

Die thermodynamischen Rechnungen bestätigen die Beobachtung von *Lauxmann-Melchinger*, dass bei 973 K (700°C) $PrS_{1.9}$ nach der Reaktion

$$1.5\ HgS_{(l)} + Pr_{(s)} + 0.4\ S_{(g)} \rightarrow PrS_{1.9(s)} + 1.5\ Hg_{(g)}$$

gebildet wird [59]. Die Synthese von $PrS_{1.9}$ konnte auch auf anderem Weg experimentell bestätigt werden, indem Quecksilbersulfid (HgS) mit Praseodymsesquisulfid (Pr_2S_3) bei 973 K (700 °C) in einer Quarzglasampulle mit Glaskohlenstofftiegel unter Zugabe von CsCl zur Beschleunigung der Diffusionsprozesse umsetzt wurde. Als Reaktionsprodukt bildete sich ein rot-braunes Pulver mit rot bis schwarz-metallisch glänzenden Kristallen. Das Pulver konnte anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen als $PrS_{1.9}$ identifiziert werden (Abbildung 5.1-23). Neben dem $PrS_{1.9}$-Pulver wurde elementares Quecksilber in Form kleiner Tröpfchen in der Ampulle gefunden.

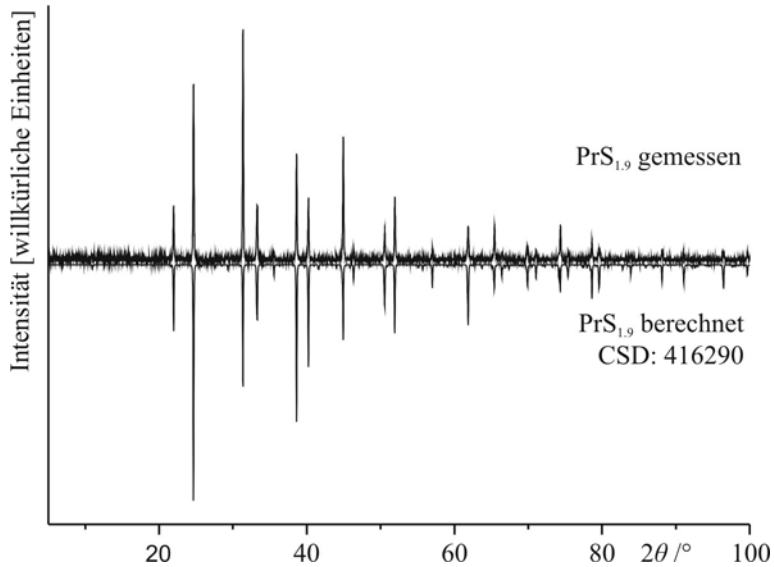


Abbildung 5.1-23: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von $PrS_{1.9}$.

Mit Hilfe der thermodynamischen Modellierungen wurden neue Wege zur phasenreinen Darstellung der Lanthanoidpolysulfide beschrieben. Im Verlauf der Berechnungen wurde die elektrochemische Spannungsreihe für Sulfide etabliert. Anhand dieser sind Voraussagen zur gezielten Synthese der Verbindungen LnS$_{2-\delta}$ möglich. Die Synthesebedingungen wurden hinsichtlich der geeigneten Schwefeldonoren und Temperaturen optimiert. Am Beispiel des Systems PrS$_x$ konnte das System verifiziert und phasenreine Proben durch thermitanaloge Reaktionen mit ZnS und HgS hergestellt werden. Diese experimentellen Arbeiten lieferten Produkte, welche röntgenographisch charakterisiert, identifiziert und den Praseodympolysulfiden PrS$_{2-\delta}$ zugeordnet werden konnten (Kapitel 5.3 und 5.5).

Damit wurden grundlegende und auf andere Systeme übertragbare Ergebnisse zur gezielten Synthese von LnS$_{2-\delta}$ unter Anwendung der anorganischen sulfidischen Spannungsreihe erhalten.

5.2 Die Verbindungen α-LnS$_2$ (Ln = Ce, Nd)

5.2.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen LnQ_2 (Ln = La – Nd; Q = S, Se)

Bei Strukturuntersuchungen der Lanthanoiddichalkogenide LnQ_2 (Ln = La – Nd; Q = S, Se) wurden bis jetzt zwei mögliche Modifikationen der Lanthanoiddichalkogenide gefunden. Die α-Modifikation wird von allen bekannten Lanthanoiddiseleniden LnSe$_2$ (Ln = La – Nd) und vom Praseodymdisulfid PrS$_2$ gebildet [8, 60 – 62]. Die Struktur wird aufgrund ihrer ersten Erwähnung als CeSe$_2$-Typ bezeichnet und kristallisiert in der Raumgruppe $P12_1/a1$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a \approx 8$ Å, $b \approx 4$ Å, $c \approx 8$ Å und einem monoklinen Winkel β nahe 90°. Die Struktur des CeSe$_2$-Typs lässt sich als zweifache Überstruktur des ZrSSi-Typs verstehen.

Die in der Literatur angegebenen Kristallstrukturen der β-Modifikation wurden bislang mit Hilfe von Einkristallstrukturanalysen nur bei den Disulfiden des Lanthans sowie des Cers gefunden [63 – 65]. Kristalle mit dieser Modifikation kristallisieren in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit Gitterparametern von etwa $a \approx 8$ Å, $b \approx 16$ Å und $c \approx 4$ Å. Auch diese Modifikation zeigt eine alternierende Abfolge aus planaren [Q]- und gewellten [LnQ]-Schichten, welche im Vergleich zur α-Modifikation jedoch entlang der b-Achse gestapelt und gegeneinander verschoben sind. Aufgrund dieser Verschiebung lässt sich die β-Modifikation nicht über einen Gruppe-Untergruppe-Formalismus vom ZrSSi-Typ ableiten [2].

Die Polymorphie von LaS$_2$, CeS$_2$ und PrS$_2$ sowie die Existenz von α-CeS$_2$ und α-NdS$_2$ sind bislang nur anhand von Gitterparametern und Pulveruntersuchungen bekannt [66, 67]. Bisher wurden keine Einkristallstrukturuntersuchungen der Disulfide des Cers sowie des Neodyms durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten zum ersten Mal Einkristalle von CeS$_2$ und NdS$_2$ untersucht und deren Strukturen gelöst werden.

5.2.2 Strukturlösung und –verfeinerung von α-LnS$_2$ (Ln = Ce, Nd)

Kristalle der Verbindungen LnS$_2$ (Ln = Ce, Nd) konnten sowohl durch Reaktion von Lanthanoidtrichlorid und Dinatriumdisulfid, als auch durch Synthese aus den Elementen in einem Fluss aus Kaliumchlorid bzw. Kaliumbromid dargestellt werden (Kapitel 2.2 – 2.3).

Zur Überprüfung der Kristallqualität und zur Bestimmung von Gitterparametern, Laue-Symmetrie und Reflexbedingungen wurden Buerger-Präzessionaufnahmen von mehreren Kristallen durchgeführt. Diese Aufnahmen zeigten eine Verzwillingung aller untersuchten Kristalle von CeS_2 und NdS_2. Das Verzwillingungsmuster macht sich durch Reflexaufspaltung im Beugungsbild bemerkbar. Es wurden partiell meroedrische Zwillinge sowohl nach (100) sowie nach (210) beobachtet (Abbildung 5.2-1 und Abbildung 5.2-2).

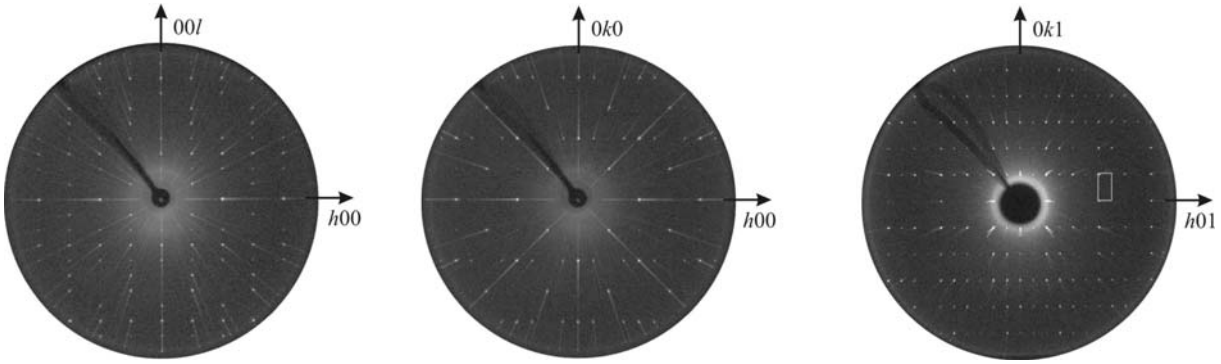


Abbildung 5.2-1: Reziproke Schichten eines nach (100) verzwillingten NdS_2-Kristalls (grau: reziproke Elementarzelle).

Die Strukturen von CeS_2 und NdS_2 wurden anhand je eines Datensatzes eines nach (100) verzwillingten Kristalls gelöst und verfeinert, wobei die Verzwillingung die Strukturlösung zunächst nicht beeinflusste. Für die Datensammlungen wurden Kristalle ausgewählt, die einen verhältnismäßig geringen Volumenanteil des zweiten Zwillingsindividuums und keine nachweisbare Verwachsung mit anderen Phasen zeigten.

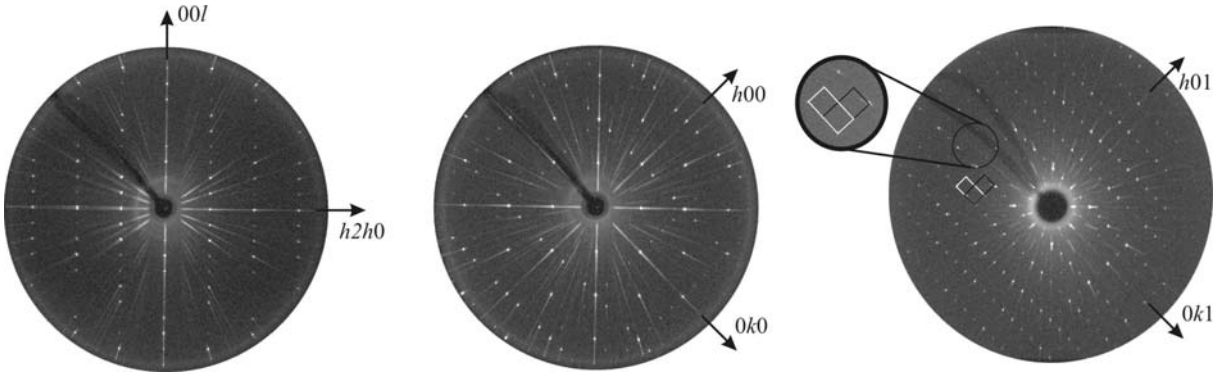


Abbildung 5.2-2: Reziproke Schichten eines nach (210) verzwillingten NdS_2-Kristalls (schwarz und weiß: reziproke Elementarzelle verschiedener Individuen).

Mit der ermittelten Laue-Klasse 2/m und den Reflexbedingungen Reflexe $h0l$ nur vorhanden für $h = 2n$ und Reflexe $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$, kommt als einzige Raumgruppe $P12_1/a1$ (Nichtstandardaufstellung von $P12_1/c1$, Nr. 14) in Frage.

Die Struktur konnte über direkte Methoden mit Hilfe der Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 gelöst und zu den im Anhang angegebenen Gütewerten verfeinert werden (Tabellen 7.3–1 bis 7.3–8) [22]. Die Besetzungsparameter aller Atome sind im Rahmen der Standardweichungen eins; eine Unterbesetzung wurde nicht beobachtet.

Tabelle 5.2-1: Gitterparameter und Verfeinerungsgütewerte der α-LnS$_2$-Verbindungen.

Verbindung	a /Å	b /Å	c /Å	β / °	R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	**Anmerkung**
CeS_2	8.105(3)	4.075(1)	8.097(1)	90.03(3)	0.030 / 0.068	diese Arbeit
PrS_2	8.584(1)	4.340(2)	8.789(2)	90.34(2)		[63]
NdS_2	8.008(2)	4.019(1)	8.032(2)	90.00(3)	0.024 / 0.053	diese Arbeit

5.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von α-LnS$_2$ (Ln = Ce, Nd)

Die beiden Disulfide CeS_2 und NdS_2 kristallisieren isotyp zu α-LaS_2 und den Diseleniden LnSe$_2$ (Ln = La – Nd) im $CeSe_2$-Typ in der Raumgruppe $P12_1/a1$ (Nr. 14) mit a = 8.105(3) Å, b = 4.075(1) Å, c = 8.097(1) Å und β = 90.03(3)° (CeS_2) bzw. a = 8.008(2) Å, b = 4.019(1) Å, c = 8.032(2) Å und β = 90.00(3)° (NdS_2) und vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Struktur kann als zweifache Überstruktur des Aristotyps betrachtet werden ($a \approx 2\ a_0$, $b \approx a_0$, $c \approx c_0$, $\beta \approx 90°$). Die Verdopplung der a-Achse ist auf die Ausbildung von S_2^{2-}-Anionen, die sich zu einem Fischgrätmuster anordnen, zurückzuführen.

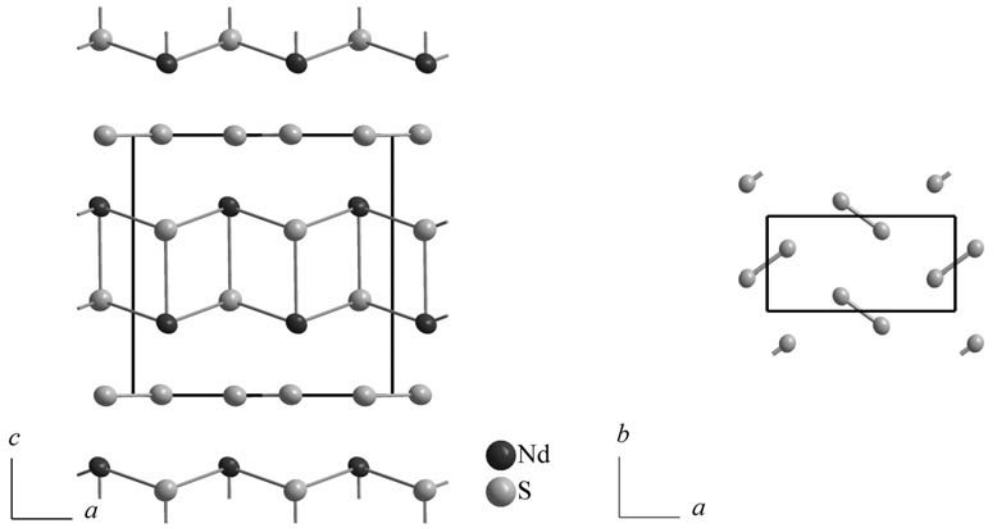


Abbildung 5.2-3: Projektion der Kristallstruktur von NdS_2 parallel [010] (links); planare Schwefelschicht im NdS_2 (rechts) (Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99.9 %).

Die Kristallstrukturen von CeS_2 und NdS_2 weisen eine alternierende Anordnung von gewellten [NdS]-Doppelschichten und planaren [S]-Schichten auf (Abbildung 5.2-3). Magnetische Messungen an Pulverproben isotyper Verbindungen bestätigen die Annahme, dass es sich um dreiwertige Lanthanoidatome handelt. Da die Abstände zwischen den Schwefelatomen der gewellten Doppelschicht zu lang für bindende Wechselwirkungen sind, können diese Atome als S^{2-} beschrieben werden. Infolge dessen kann die gewellte Doppelschicht formal als $[LnS]^{+}$ betrachtet werden. Dieser Betrachtung folgend müssten die Schwefelatome der planaren Schicht aus Gründen der Ladungsneutralität eine Ladung von –1 aufweisen. Die Schwefelatome dimerisieren analog zu isoelektronischen Chloratomen und bilden S_2^{2-}-Hanteln, welche sich in einem Fischgrätmuster in der Ebene anordnen. Die Bindungsabstände der Schwefelatome der planaren Schicht liegen mit 2.154(8) Å (CeS_2) bzw. 2.133(4) Å (NdS_2) hierbei in einem typischen Bereich für eine Schwefel-Schwefel-Einfachbindung (vgl. Na_2S_2 *d*(S-S) = 2.158 Å [104]). Die Abstände benachbarter Hanteln in der planaren Schicht betragen 3.079(5) Å (CeS_2) bzw. 3.041(2) Å (NdS_2) für parallel liegende und 3.309(5) Å (CeS_2) bzw. 3.253(3) Å (NdS_2) für senkrecht zueinander stehende Hanteln. Die *Ln* – S Abstände innerhalb der gewellten Doppelschichten liegen zwischen 2.825(2) Å und 3.141(5) Å; die zwischen Doppelschicht und planarer Schwefelschicht zwischen 2.837(2) Å und 3.181(3) Å. Die Abstände zeigen eine gute Übereinstimmung mit denen in *β*-LaS_2 und *β*-CeS_2 und sind erwartungsgemäß etwa 2% kleiner [63, 64].

Die Koordinationspolyeder der einzelnen Atome, welche in Abbildung 5.2-4 exemplarisch für NdS_2 dargestellt sind, weisen nur geringe Veränderungen im Vergleich zum Aristotyp auf. Die Lanthanoidatome sind von fünf S1- und vier S2-Atomen in Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas umgeben, welches auf Grund der Dimerisierung der Schichtatome S2 eine deutliche Verzerrung der Grundfläche zeigt. Die S1-Atome der Doppelschichten koordinieren an fünf Lanthanoidatome in Form einer verzerrten tetragonalen Pyramide. Die S2-Atome sind von vier *Ln*-Atomen in Form eines elongierten Tetraeders umgeben. Durch die Ausbildung der S_2^{2-}-Hanteln kommt ein weiteres S2-Atom hinzu, dass bezüglich des [SLn_4] –Tetraeders als eine Kante überkappend bezeichnet werden kann.

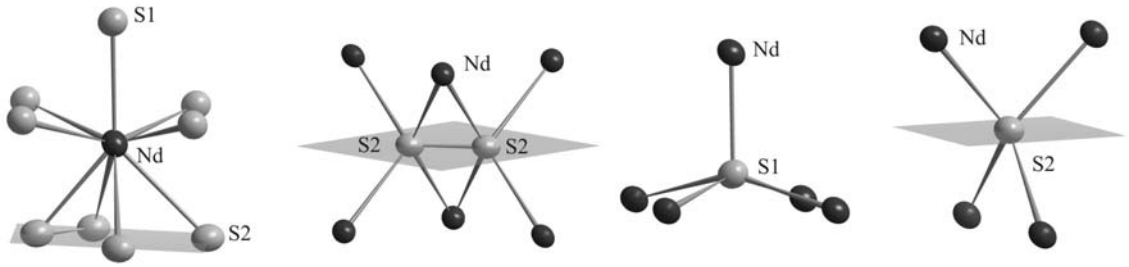


Abbildung 5.2-4 Koordinationspolyeder von Neodym, einer Disulfid-Hantel sowie von S1- und S2-Atomen aus der Struktur von NdS_2 (Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99.9 %)

Eine Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtung der S2-Atome nach *Breese* und *O'Keeffe* zeigte eine gute Übereinstimmung (NdS_2: $\sum v_{ij} = 1.2$) mit der formalen Ladung von –I [68]. Die Raumgruppe von CeS_2 und NdS_2 lässt sich, wie für alle Verbindungen des $CeSe_2$-Typs, gruppentheoretisch vom ZrSSi-Typ ableiten [2].

5.2.4 Struktureller Zusammenhang zwischen dem ZrSSi- und dem $CeSe_2$-Typ

Die Atome der gewellten Doppelschichten [LnS] weisen im Vergleich zum ZrSSi-Typ praktisch keine Veränderungen der Lageparameter auf. Die Verzerrung wirkt sich fast ausschließlich auf die Chalkogenatome der planaren 4^4-Netze aus.

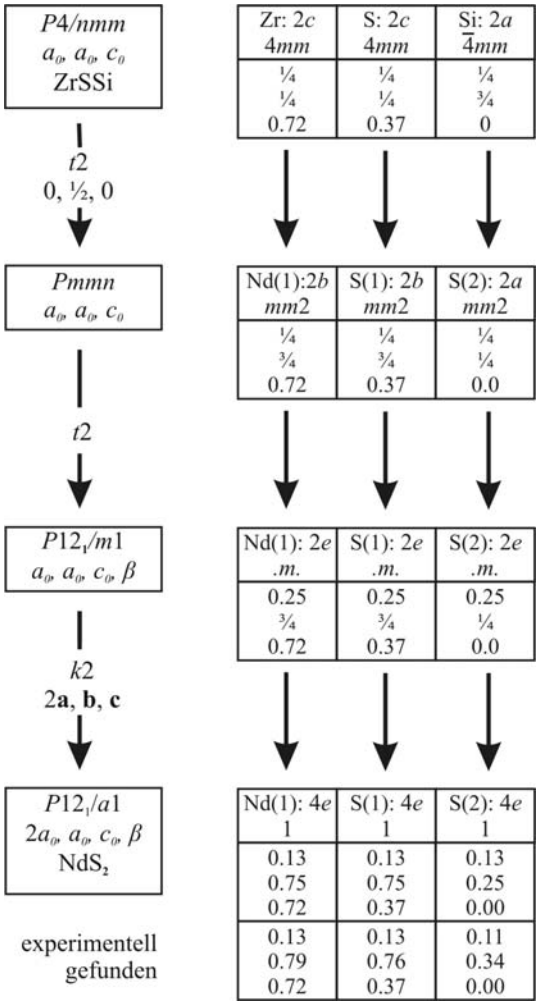


Abbildung 5.2-5: Bärnighausen-Stammbaum von NdS_2 ausgehend vom ZrSSi-Typ.

Es liegt daher nahe den Symmetriezusammenhang mit Hilfe einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung zu verdeutlichen. In Abbildung 5.2-5 ist der entsprechende Bärnighausen-Stammbaum zwischen den Raumgruppen des Aristotyps ($P4/nmm$, Nr. 129) und NdS_2 ($P2_1/a$, Nr. 14) angegeben [69, 70]. Auf der linken Seite der Abbildung 5.2–5 sind dabei die Raumgruppensymbole, die Gitterparameter bezogen auf die des Aristotyps (a_o, c_o)

und, wenn vorhanden, bekannte Strukturen notiert. Weiterhin sind die Arten der Symmetriereduktion (*t* = *translationengleich*, *k* = *klassengleich*, *i* = *isomorph*; die Zahl *n* gibt den Index des Symmetrieabstiegs an) und etwaige Ursprungsverschiebungen vermerkt. Auf der rechten Seite sind die jeweiligen besetzten Wyckoff-Positionen mit ihren Lagesymmetrien und atomaren Ortsparametern angegeben. Die entsprechenden Pfeile deuten an, welche Punktlagen sich in der jeweiligen Untergruppe aus denen der höhersymmetrischen Raumgruppe ergeben.

Der Stammbaum veranschaulicht, dass NdS_2 durch einen dreistufigen Symmetrieabbau ausgehend vom ZrSSi-Typ erreicht werden kann. Zunächst ermöglicht ein translationengleicher Abstieg vom Index 2 den Abstieg in die orthorhombische Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59), bevor in einem zweiten translationengleichen Abstieg vom Index 2 die monokline Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) erreicht wird. Durch die Verdopplung der kristallographischen *a*-Achse erfolgt der Abstieg in die Raumgruppe $P12_1/a1$, was einem klassengleichen Abstieg vom Index 2 entspricht.

Aus dem Vergleich der durch den Symmetrieabbau berechneten und den aus dem Röntgenbeugungsexperiment ermittelten Lageparameter geht hervor, dass die Atompositionen bei beiden Strukturtypen praktisch unverändert bleiben. Lediglich die S2-Atome, die die planare Schicht bilden, weisen veränderte *x*-und *y*-Parameter auf. Diese Änderung macht die Hantelbildung in der *a*-*b*-Ebene erst möglich. Translationengleichen Abstiege können prinzipiell zur Ausbildung von Zwillingen führen. Bei der Strukturlösung wurde nur die pseudomeroedrische Verzwillingung nach (100) berücksichtigt, welche sich aus dem zweiten translationengleichen Abstieg in die Raumgruppe $P12_1/m1$ ergibt und durch den Wegfall der Spiegelebene senkrecht zu *a* charakterisiert ist. Diese nur in der Obergruppe enthaltene Spiegelebene ist somit Zwillingselement. Der Zwilling nach (210) wurde beobachtet, jedoch wurden nur Kristalle ohne erkennbare Verzwillingung dieser Art für die Strukturaufklärung verwendet.

Es ist bemerkenswert, dass für *Ln* = La, Ce, Pr und Nd sowohl die Verbindungen *Ln*$S_{2.0}$ als auch die chalkogenärmeren Verbindungen *Ln*$S_{1.9}$ nebeneinander ausgebildet werden. Nach allen vorliegenden Untersuchungen weist keine der beiden Gruppen von Verbindungen Defekte auf, das heißt es sind zumindest röntgenographisch keine Phasenbreiten dieser Verbindungen nachweisbar. Thermodynamische Untersuchungen mit Hilfe von Zersetzungsdruckmessungen wurden durch *Vasilieva* et al. durchgeführt und bestätigen die röntgenographischen Erkenntnisse [4].

5.3 Die Verbindungen LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd)

5.3.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen $LnQ_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Sm, Gd; Q = S, Se)

Benazeth et al. fanden neben der Verbindung $LaSe_2$ eine weitere Verbindung, die mit der Zusammensetzung von $LaSe_{1,9}$ nur geringfügig vom Verhältnis 1:2 abweicht [71]. Die Kristallstruktur wurde als eine monokline zehnfache Überstruktur des ZrSSi-Typs beschrieben ($a = b = \sqrt{5}a_0$, $c = 2c_0$), allerdings wurde keine Struktur, sondern lediglich zwei mögliche Raumgruppen $P2_1/m$ sowie $P2_1$ angegeben [72].

Plambeck-Fischer bestätigte die Existenz dieser Überstrukturzelle und konnte die Strukturen der Verbindungen $CeSe_{1.9}$ und $PrSe_{1.9}$ in der Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86) lösen und verfeinern [73]. Laut *Urland* et al. kristallisieren $NdSe_{1.9}$ und $LaSe_{1.9}$ in derselben Struktur wie die Verbindung $CeSe_{1.9}$ [9, 10]. Spätere Untersuchungen von *Dashjav* haben auch eine isotype Struktur für die Verbindung $SmSe_{1.9}$ gezeigt [11].

Die Verbindungen der Zusammensetzung LnSe$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Sm) weisen im Gegensatz zu den Dichalkogeniden eine Ausdünnung der Chalkogenpositionen in der planaren Schicht auf, was zur Ausbildung von Leerstellen führt.

Hinsichtlich der Sulfide mit der Zusammensetzung LnS$_{1.9}$ ist einzig die Struktur von $SmS_{1.9}$ bekannt, welches isotyp zu den bereits erwähnten Seleniden im $CeSe_{1.9}$-Typ kristallisiert. Kristalle dieser Verbindung zeigen stets eine Verzwillingung, so dass *Tamazyan* et al. die Strukturlösung mit Hilfe von Daten eines partiellen Meroeders durchführten [74].

Aufgrund der unvollständigen Datenlage hinsichtlich der Strukturen von Lanthanoidpolysulfiden LnS$_{1.9}$ wurden weitere Synthesen und Kristallstrukturbestimmungen für Ln = La – Nd und Gd durchgeführt.

5.3.2 Strukturlösung und –verfeinerung der Verbindungen LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd)

Die Kristalle der Verbindungen LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Reaktion der Metalle mit Schwefel in einer KCl-Schmelze bei T = 1070 K und anschließendem langsamen Abkühlen (3 K h^{-1}) gewonnen. $GdS_{1.9}$ ist nach unserem Kenntnisstand das schwefelreichste Sulfid des Gadoliniums. Somit konnte diese Verbindung über einen weiteren Syntheseweg, der Metathesereaktion aus wasserfreiem Gadoliniumtrichlorid $GdCl_3$ und einem Alkalimetallpolysulfid (z. B. Na_2S_2) gemäß

$$10\ GdCl_3 + 15\ Na_2S_2 \rightarrow 10\ GdS_{1.9} + 30\ NaCl + 11\ S,$$

dargestellt werden (Kapitel 2.3). Kristalle der Zusammensetzung LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) können außerdem durch die in Kapitel 5.1.5.3 beschriebene Methode unter Verwendung von HgS als Sulfiddonor gemäß der Reaktion

$$1.5\ \mathrm{HgS} + Ln + 0.4\ \mathrm{S} \rightarrow\ Ln\mathrm{S}_{1.9} + 1.5\ \mathrm{Hg}$$

in einem Überschuss von CsCl als Flussmittel bei 700 °C erhalten werden [59]. Alle Verbindungen sind stabil gegen Luft und Wasser und kristallisieren als rote Quader.

Buerger-Präzessionsaufnahmen von Kristallen der Verbindung $NdS_{1.9}$ zeigen in der Schicht $hk0$ neben intensitätsstarken Hauptstrukturreflexen, die sich mit Hilfe einer etwa 4 × 4 Å großen ZrSSi-analogen Basiszelle indizieren lassen, auch sehr schwache Überstrukturreflexe (Abbildung 5.3-1). In der Schicht $h2hl$ (bezogen auf die Überstrukturzelle) wurden ebenfalls schwache Überstrukturreflexe gefunden, welche einen Hinweis auf eine Verdopplung der kristallographischen c-Achse geben.

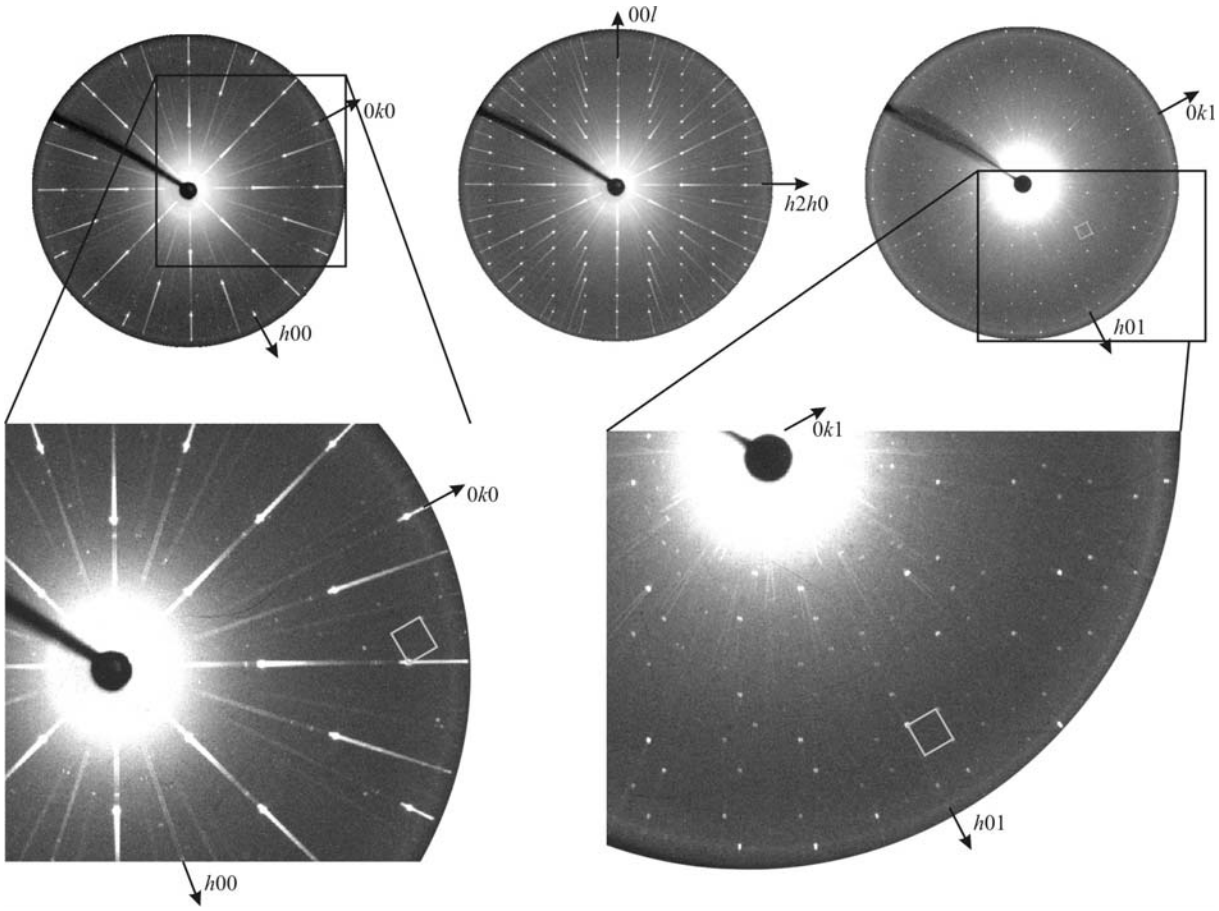


Abbildung 5.3-1: Reziproke Schichten und deren Vergrößerungen eines $NdS_{1.9}$-Kristalls (hellgrau: reziproke Elementarzelle).

Wird unter dieser Vorgabe die Schicht $hk1$ aufgenommen, sind nach langer Belichtungszeit schwache Überstrukturreflexe zu beobachten (Abbildung 5.3-1). Diese schwachen Überstrukturreflexe spannen eine Zelle von etwa $a = b = \sqrt{5}a_0 \approx 9$ Å und $c = 2c_0 \approx 16$ Å auf. In der Schicht $hk0$ sind nur die Hälfte aller Reflexe vorhanden, welche der Reflexbedingung Reflexe $hk0$ $h + k = 2n$ folgen. Diese Reflexbedingung weist auf das Vorhandensein einer n-Gleitspiegelebene senkrecht zu c hin. Für alle isotypen Verbindungen LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) wurden ähnliche Beugungsbilder gefunden.

Schlussfolgernd aus den Kristallstrukturanalysen mit Hilfe des Programmpakets SHELX-97, kristallisieren die fünf Lanthanoidpolysulfide LaS$_{1.9}$, CeS$_{1.9}$, PrS$_{1.9}$, NdS$_{1.9}$ und GdS$_{1.9}$ isotyp zu den selenhomologen Verbindungen LnSe$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Sm) [9, 10, 73] sowie zu dem bereits bekannten Samariumpolysulfid SmS$_{1.9}$ [74] tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86) mit 20 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Besetzungsparameter aller Atome wurden im Rahmen der Standardabweichungen zu eins gefunden; Unterbesetzungen einzelner Atompositionen wurden nicht festgestellt (Tabelle 5.3-1).

Tabelle 5.3-1: Gitterparameter und Verfeinerungsgütewerte der Verbindungen LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Sm, Gd).

Verbindung	***a*** **/Å**	***c*** **/Å**	R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	**Anmerkung**
LaS$_{1.9}$	9.111(1)	16.336(2)	0.029 / 0.053	diese Arbeit
CeS$_{1.9}$	9.015(3)	16.168(4)	0.049 / 0.064	diese Arbeit
PrS$_{1.9}$	8.947(3)	16.054(4)	0.036 / 0.086	diese Arbeit
NdS$_{1.9}$	8.901(3)	16.022(4)	0.024 / 0.045	diese Arbeit
SmS$_{1.9}$	8.818(2)	15.928(1)		[74]
GdS$_{1.9}$	8.714(1)	15.791(1)	0.025 / 0.066	diese Arbeit

Die kristallographischen Daten der einzelnen Verbindungen und die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sowie die interatomaren Abstände sind im Anhang in den Tabellen 7.3–9 bis 7.3–28 angegeben.

5.3.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd)

In den Kristallstrukturen der Verbindungen LnS$_{1.9}$ alternieren gewellte [LnS]-Doppelschichten mit planaren Schichten aus Schwefelatomen entlang der *c*-Achse. Die Schichten sind am Beispiel des NdS$_{1.9}$ in Abbildung 5.3-2 dargestellt.

Aufgrund des Schwefeldefizits der planaren Schicht, bezüglich der Disulfide, ist eines von zehn Schwefelatomen nicht besetzt; es bildet sich eine Leerstelle □. Um die Unterbesetzung in den Strukturen der Verbindungen LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) mit Hilfe eines geordneten Musters beschreiben zu können, muss die 4 Å × 4 Å große *ab*-Fläche, mit zwei Siliziumatomen im Aristotyp, um den Faktor fünf vergrößert werden. Diese in der *ab*-Ebene vergrößerte Elementarzelle wurde für die Verbindungen LnS$_{1.9}$ gefunden. Aufgrund eines Versatzes in der Stapelung der planaren Schichten kommt es außerdem zu einer Verdopplung der *c*-Achse. Die Verbindungen LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) kristallisieren somit in einer ($\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 2$)-fachen Überstruktur des ZrSSi-Typs. Dies lässt sich auch anhand eines Bärnighausen-Stammbaums darstellen (Abbildung 5.3-4) [69, 70].

Die Ausbildung von Leerstellen wirkt sich auf die elektrische Ladung der verbleibenden Schwefelatome aus. Aus Gründen der Ladungsneutralität müssen diese in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen.

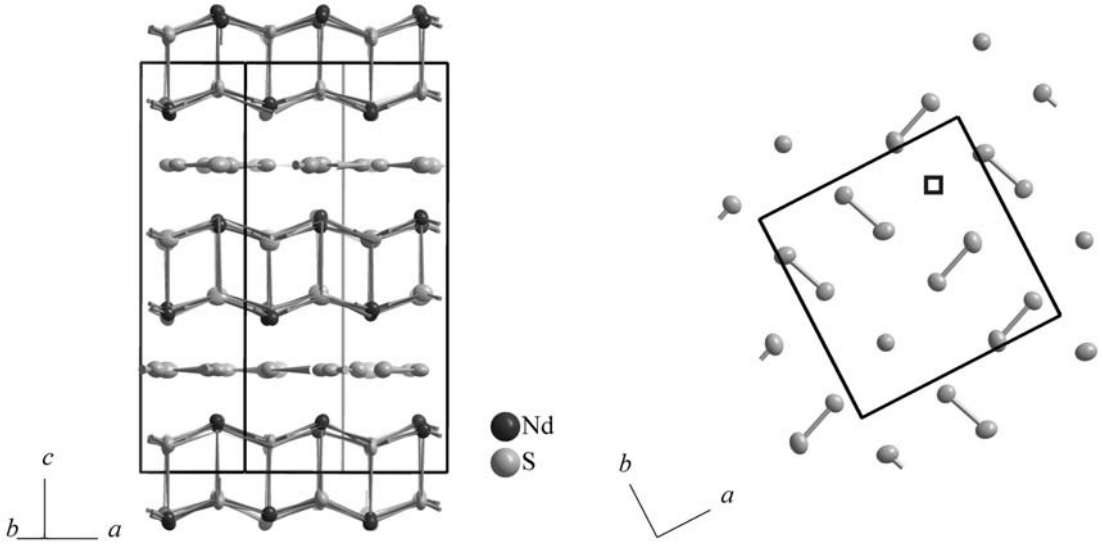


Abbildung 5.3-2: Kristallstruktur des $NdS_{1.9}$ (links); planare Schwefelschicht im $NdS_{1.9}$ (rechts) (Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99.9 %).

Dem *Zintl-Klemm*-Konzept [75] folgend, resultiert für die Schichtatome eine mittlere Valenzelektronenkonzentration von 7 ⅛. Diese entspricht einer mittleren Ladung von –1 ⅛ und einer formalen Bindigkeit von ⅞ pro Schwefelatom der planaren Schicht. Acht von neun Schwefelatomen sollten demnach in der Oxidationsstufe –I, also als Disulfidhanteln vorliegen. Das neunte Schwefelatom kommt isoliert als S^{2-} vor. Dieses Muster der planaren Schicht wird in der Struktur von $LnS_{1.9}$ (*Ln* = La – Nd, Gd) gefunden und ist in Abbildung 5.3-2 exemplarisch für $NdS_{1.9}$ dargestellt. Die Zusammensetzung der ausgedünnten Schwefelschichten lässt sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben, wobei Leerstellen als □ gekennzeichnet sind:

$$[S_{1-\delta}]^{1-} = (½ - \delta)\,[S_2^{2-}] + \delta\,[S^{2-}] + \delta\,□$$

Für die Verbindungen des Formeltyps $LnS_{1.9}$ ist $\delta = 0.1$.

In der planaren $[S_{0.9}]$–Schicht der Lanthanoidpolysulfide $LnS_{1.9}$ (*Ln* = La – Nd, Gd) ordnen sich die Disulfidhanteln S_2^{2-} homodrom um die Leerstelle und speichenartig um das isolierte Sulfidanion S^{2-} an (Abbildung 5.3-2). Dieses Muster wurde von *Lee* und *Foran* bei Untersuchungen der Coulomb-Wechselwirkungen und Orbitalenergien für das isotype Selenid $LaSe_{1.9}$ als besonders vorteilhaft bewertet [76]. Die S–S-Abstände innerhalb der Disulfidanionen der fünf beschriebenen Verbindungen $LnS_{1.9}$ (*Ln* = La – Nd, Gd) betragen 2.131 bis 2.142 Å, was in guter Übereinstimmung mit dem Doppelten des Kovalenzradius für

Schwefel (r_{kov}(S) = 1.02 Å [77]) und den für Disulfidhanteln üblicherweise gefundenen Abständen [8, 62, 63] ist. Die intermolekularen Abstände zwischen zwei Disulfidhanteln liegen zwischen 3.022 Å in LaS$_{1.9}$ und 2.865 Å in GdS$_{1.9}$ und sind damit deutlich kürzer als jene zwischen einem S_2^{2-}-Dimer und einem isolierten S^{2-}-Anion mit 3.265 Å in LaS$_{1.9}$ und 3.060 Å in GdS$_{1.9}$. Die Abstände zwischen den einzelnen Anionen spiegeln die Lanthanoidenkontraktion sehr schön wider. Die erhebliche Verkürzung der Abstände zwischen zwei S_2^{2-}-Anionen mit kleiner werdendem Metallkation Ln^{3+} in der Reihe der 4*f*-Elemente ist sicherlich einer der begrenzenden Faktoren für das Existenzgebiet des CeSe$_{1.9}$-Strukturtyps. In der Literatur finden sich keine Hinweise auf Verbindungen des Formeltyps LnS$_{1.9}$ mit Ln = Tb – Lu, wohingegen Phasen mit geringerem Schwefelgehalt zumindest für einige dieser Lanthanoidmetalle erwähnt werden [78]. Unter den genannten Synthesebedingungen konnten in dieser Arbeit keine weiteren Vertreter dieses Strukturtyps mit anderen als den genannten 4*f*-Metallen erhalten werden.

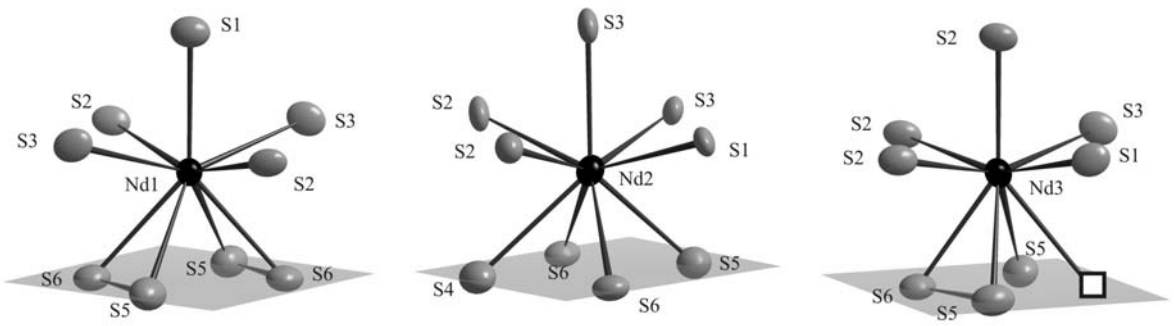


Abbildung 5.3-3: Koordinationspolyeder des Neodyms in der Struktur von NdS$_{1.9}$ (graue Flächen veranschaulichen die Lage der planaren Schicht, Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99.9 %).

Die Lanthanoidmetallatome Ln1 und Ln2 sind in Form eines verzerrten, einfach überkappten quadratischen Antiprismas von Schwefelatomen koordiniert. Bei Ln3 befindet sich eine Leerstelle in der Koordinationsumgebung, somit hat es nur acht Schwefelatome in der nächsten Umgebung. Aus diesem Grund lässt sich die Koordinationsgeometrie des Ln3-Atoms besser als zweifach überkapptes trigonales Prisma beschreiben (Abbildung 5.3-3). Das Ln1-Atom ist in der planaren Schicht von zwei S_2^{2-}-Hanteln aus S5- und S6-Atomen umgeben. Die Koordinationssphäre des Ln2-Atoms beinhaltet ein S^{2-}-Anion sowie drei Schwefelatome, welche zu drei verschiedenen Disulfidhanteln gehören. Die Ln – S-Abstände sind in Bereichen zwischen 2.896 Å und 3.224 Å für LaS$_{1.9}$ sowie zwischen 2.782 Å und 3.086 Å für GdS$_{1.9}$ (Tabellen 7.2–12 bis 7.2–28). Auch hier wird der Einfluss der Lanthanoidenkontraktion deutlich sichtbar.

5.3.4 Struktureller Zusammenhang zwischen dem ZrSSi- und dem $CeSe_{1.9}$-Typ

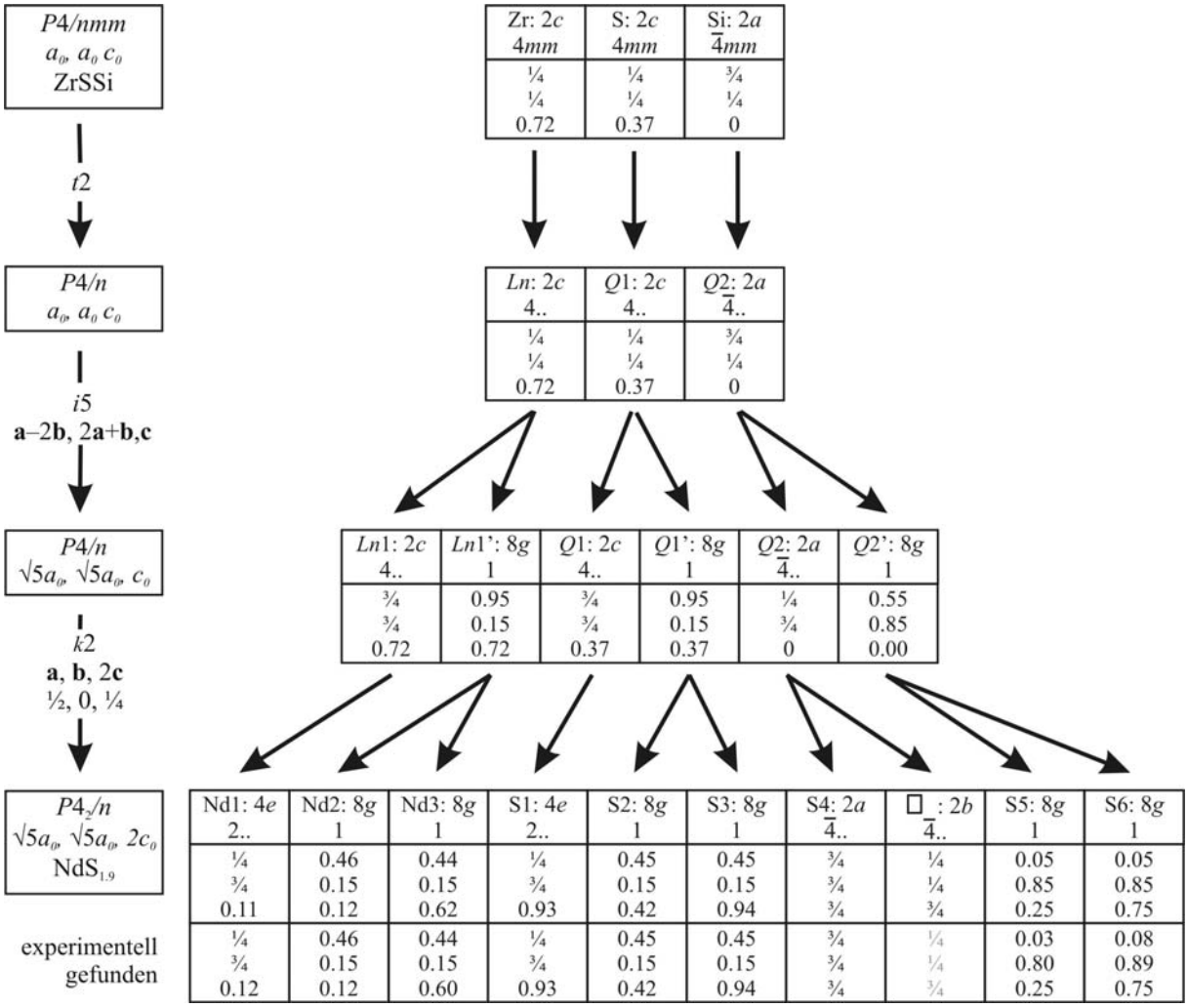


Abbildung 5.3-4: Bärnighausen-Stammbaum des $CeSe_{1.9}$-Typs ausgehend vom ZrSSi-Typ am Beispiel des $NdS_{1.9}$.

Ausgehend von der Raumgruppe *P*4/*nmm* des ZrSSi-Typs gelangt man durch eine translationengleiche Symmetriereduktion vom Index 2 zunächst zur Raumgruppe *P*4/*n* (Abbildung 5.3-4).

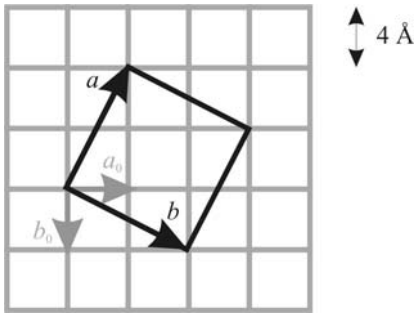


Abbildung 5.3-5: Zusammenhang zwischen den *ab*-Flächen des ZrSSi- (grau) und des $CeS_{1.9}$-Typs (schwarz).

Bei diesem Symmetrieabstieg entfallen die diagonalen Spiegelebenen sowie die Spiegelebenen parallel zur *a*- und *b*-Achse.

Durch einen isomorphen Abstieg vom Index 5 wird eine Verfünffachung der Zelle erreicht (Abbildung 5.3-5). Die neuen Achsen *a* und *b* werden durch die Achstransformationen $\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 - 2\mathbf{b}_0$ bzw. $\mathbf{b} = 2\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}_0$ ausgehend von den Achsen $\mathbf{a}_0$ und $\mathbf{b}_0$ der Obergruppe erhalten. Im Zuge dieser Symmetriereduktion spalten die Wyckoff-Positionen 2*c* jeweils in die Lagen 2*c* und 8*g*, die Position 2*a* in 2*a* und 8*g* auf.

Durch den klassengleichen Abstieg vom Index 2, der eine Verdopplung der *c*-Achse und eine Ursprungsverschiebung um (½, 0, ¼) enthält, resultiert die Raumgruppe $P4_2/n$ (Gitterparameter $\sqrt{5}\,a_0$, $\sqrt{5}\,a_0$, $2c_0$). Es kommt zu einer Aufspaltung der allgemeinen Lage der Raumgruppe $P4/n$ in jeweils zwei allgemeine Lagen 8*g*. Bei diesem letzten Schritt der Symmetriereduktion gehen außerdem zwei zweizählige Lagen 2*a* und 2*b* (jeweils mit der Lagesymmetrie $\bar{4}$) aus der Wyckoff-Position 2*a* hervor. In der Struktur der Lanthanoid-polysulfide LnS$_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) befindet sich auf der Position 2*a* das isolierte S^{2-}-Anion, die Lage 2*b* bleibt unbesetzt.

Mit der Synthese und strukturellen Charakterisierung der Lanthanoidpolysulfide LaS$_{1.9}$, CeS$_{1.9}$, PrS$_{1.9}$, NdS$_{1.9}$ und GdS$_{1.9}$ wurde eine Kenntnislücke im strukturell gesicherten Phasenbestand der Lanthanoidpolychalkogenide geschlossen. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Strukturen der Verbindungen können dem CeSe$_{1.9}$-Typ zugeordnet werden, in dem auch die Polyselenide LnSe$_{1.9}$ der Elemente Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium kristallisieren.

5.4 Die Verbindungen LnS$_{1.875–x}$ (Ln = Tb – Ho, Y)

5.4.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen $LnQ_{1.875–x}$ (Ln = Gd – Er, Y; Q = S, Se)

Erste Erkenntnisse zu einer binären Selenverbindung der schweren Lanthanoidmetalle wurden von *Wang* und *Steinfink* für eine Tieftemperaturmodifikation von $ErSe_2$ berichtet [1]. Sie beschrieben $ErSe_2$ als $3 \times 4 \times 2$-fache Überstruktur des ZrSSi-Typs und geben die orthorhombische Gittermetrik $a = 11.92$ Å, $b = 15.90$ Å und $c = 16.36$ Å an. Weiterführende kristallographische Untersuchungen wurden erst in den frühen neunziger Jahren von *Grupe*, *Müller* und *Adams* durchgeführt [79 – 81]. Diese bestätigen sowohl die von *Wang* und *Steinfink* gefundene Gittermetrik als auch das postulierte Selendefizit und finden für die Gadoliniumverbindung eine Zusammensetzung von $GdSe_{1.875}$ (Gd_8Se_{15}). Für $TbSe_{2–\delta}$ wurde von *Eliseev* et al. eine tetragonale Zelle mit der Metrik $a = 8.260$ Å und $c = 8.472$ Å und der Raumgruppe $P\bar{4}2b$ postuliert [82]. Eine Yttriumverbindung mit ähnlicher Zusammensetzung soll nach *Kim* et al. aufgrund von intensitätsschwachen Reflexen eine $(2 \times 6 \times 2)$-fache Überstrukturzelle analog des ZrSSi-Typs ausbilden [83].

Die Annahmen von *Eliseev* und *Kim* konnten durch Arbeiten von *Doert* et al. nicht belegt werden. Für die Selenide der Lanthanoide Gd – Er sowie für Y wurde die bereits erwähnte orthorhombische $3 \times 4 \times 2$-fache Überstruktur des ZrSSi-Typs gefunden, wobei ein weiteres Selendefizit bezüglich der Zusammensetzung LnSe$_{1.875}$ (Ln_8Se$_{15}$) mit abnehmenden Ionenradius beobachtet wurde [84, 11].

Für die Sulfide der Zusammensetzung LnS$_{1.875–x}$ wurden strukturelle Untersuchungen in einem weitaus geringeren Maße durchgeführt. Strukturdaten für Verbindungen der schweren Lanthanoide wurden indessen für die Sulfide $DyS_{1.76}$ [85], $DyS_{1.84}$ [86], $HoS_{1.863}$ [87, 88] und $GdS_{1.82}$ [89] publiziert. Während für $GdS_{1.82}$ von *Tamazyan* et al. eine modulierte Kristallstruktur beschrieben wurde, zeichnen sich die entwickelten Strukturmodelle der Polysulfide von Dysprosium und Holmium durch ein kaum verstandenes Fehlordnungsmuster aus. Aufgrund fehlender Daten und widersprüchlicher Literaturangaben hinsichtlich der Struktur der Lanthanoidpolysulfide LnS$_{1.875–x}$ (Ln = Tb – Ho, Y) wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente zur Synthese und Kristallstrukturbestimmung durchgeführt. Untersuchungen hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften sollten die Kristallstrukturbestimmungen untermauern und Annahmen überprüfen.

5.4.2 Strukturlösung und –verfeinerung von $LnS_{1.875–x}$ (Ln = Tb – Ho, Y)

Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindungen $LnS_{1.875–x}$ bei Normaldruck die schwefelreichsten Verbindungen der Elemente Ln = Tb – Ho und Y im binären System darstellen, wurde versucht, diese Verbindungen durch die Umsetzung von Dinatriumdisulfid mit Lanthanoid(III)-chlorid gemäß

$$8\ LnCl_3 + 12\ Na_2S_2 \rightarrow 8\ LnS_{1.875-x} + 24\ NaCl + 9\ S \qquad (Ln = \text{Tb, Dy})$$

herzustellen (Kapitel 2.3). Dies gelang jedoch nur für die Terbium- bzw. Dysprosiumverbindung. Für die Umsetzung mit den Chloriden der kleineren Lanthanoiden bildeten sich gemäß

$$2\ LnCl_3 + 2\ Na_2S_2 \rightarrow NaLnS_2 + Na_3LnCl_6 + 2\ S \qquad (Ln = \text{Ho, Y})$$

ternäre Natriumlanthanoidsulfide [90, 91]. Da Schwefel üblicherweise vom Reaktionsprodukt absublimiert wurde und Na_3LnCl_6 (Ln = Ho, Y) gut wasserlöslich ist, konnte als wasserunlöslicher Rückstand nur $NaLnS_2$ (Ln = Ho, Y) röntgenographisch identifiziert werden. Durch Reaktion von Ln_2S_3 und Schwefel in einem großen Überschuß von KI als Flussmittel bei 1070 K und anschließendem langsamen Abkühlen (3 K h^{-1}) konnten die Polysulfide $LnS_{1.875-x}$ der Elemente Ho und Y erhalten werden.

Mit ausgewählten Kristallen wurden Buerger-Präzessionsaufnahmen durchgeführt, wobei die Reflexbedingung Reflexe hkl $k + l = 2n$ gefunden wurde, welche auf eine A-Zentrierung hindeutet. Die Beugungsbilder wiesen eine Symmetrie von mmm auf. Eine monokline Verzerrung wurde anhand der Präzessionsaufnahmen nicht festgestellt. Außerdem wurden in der Schicht hhl (bezogen auf die Überstrukturzelle) neben starken Hauptstrukturreflexen schwache Überstrukturreflexe beobachtet (graue Pfeile in Abbildung 5.4-1).

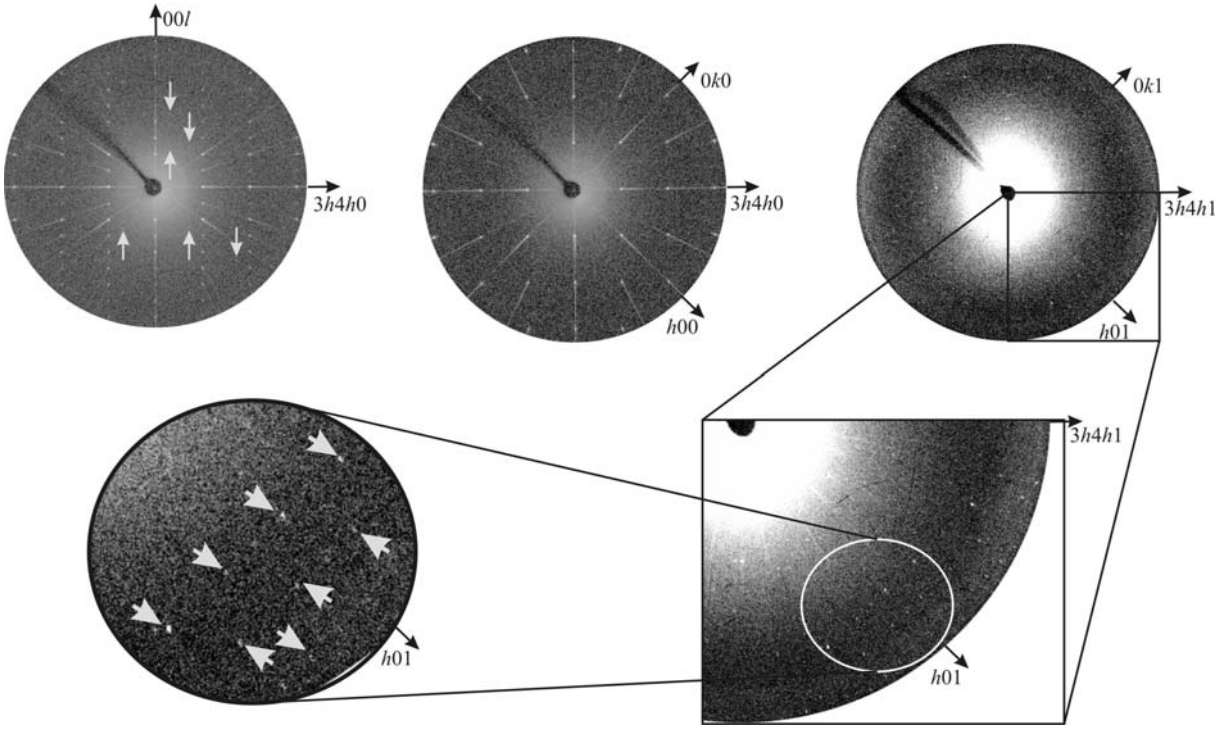


Abbildung 5.4-1: Reziproke Schichten eines $DyS_{1.875-x}$-Kristalls (graue Pfeile: Überstrukturreflexe).

Die Schicht *hk*1 zeigt lediglich intensitätsschache Überstrukturreflexe, welche in einem für eine *A*-Zentrierung typischen Muster angeordnet sind.

Die Strukturlösungen der Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) wurden anhand von Datensätzen, welche unter Vorgabe trikliner Symmetrie absorptionskorrigiert wurden mit dem Programm SHELXS-97 [22] durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden mit SHELXL-97 in der Raumgruppe *Amm*2 verfeinert und analog zu den bekannten Seleniden $LnSe_{1.875-x}$ ein Startmodell entwickelt, welches zur weiteren Verfeinerung in JANA2000 importiert wurde [21]. Da die Verfeinerung in der orthorhombischen Raumgruppe hohe Restelektronendichten aufwies, wurde einen Abstieg in die Raumgruppe *A*112 (Nichtstandardaufstellung von *C*121 Nr. 5) durchgeführt. Die anschließende Verfeinerung mit den Atombezeichnungen und Lageparametern, welche sich aus der Gruppe-Untergruppe-Beziehung ergeben, lieferte die in Tabelle 5.4-1 angegebenen Gütewerte. Die Gitterparameter wurden anhand von Pulverdiffraktogrammen gemörserter Kristalle mit Hilfe des Progamms WinPlotR bestimmt [92].

Tabelle 5.4-1: Gitterparameter und Verfeinerungsgütewerte der Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y).

Verbindung	***a*** **/Å**	***b*** **/Å**	***c*** **/Å**	***γ*** **/ °**	R_1 **/** wR_2 **(** $I > 2\sigma(I)$ **)**
$TbS_{1.875-x}$	11.660(1)	15.468(2)	15.844(2)	90.19(2)	0.034 / 0.094
$DyS_{1.875-x}$	11.584(1)	15.340(2)	15.789(2)	90.34(2)	0.027 / 0.058
$HoS_{1.875-x}$	11.538(1)	15.288(2)	15.740(2)	90.23(1)	0.036 / 0.069
$YS_{1.875-x}$	11.505(1)	15.385(1)	15.726(1)	90.21(2)	0.053 / 0.115

Der notwendige Symmetrieabstieg nach *A*112 verursachte starke Korrelationen, so dass die Auslenkungsparameter der Schwefelatome der gewellten Doppelschichten (S1 bis S13) nur isotrop verfeinert werden konnten. Die Auslenkungsfaktoren der Atome der planaren Schicht, S13 bis S24, wurden zu Beginn der Verfeinerung als Tensoren bestimmt, im Fortgang der Verfeinerung zeigte sich, dass ein Splitmodell mit isotropen Auslenkungsparametern zu einer besseren Beschreibung der Struktur führt. Nur die Schwingungsellipsoide der Lanthanoidatome konnten mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden. Die Strukturen wurden jeweils als Zwillinge von Zwillingen mit den Matrizen

$$1=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\ \bar{1}=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix},\ m_{\perp a}=\begin{pmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix},\ 2=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$$

gelöst und ergaben Volumenverhältnisse von je etwa 25 %.

Für die Dysprosium-Verbindung $DyS_{1.875-x}$ wurden 12 Reflexe mit einer Intensität von größer $3\sigma(I)$ gefunden, welche die Auslöschungsbedingungen für eine *A*-Zentrierung durchbrechen. Eine Verfeinerung in *P*112 (Nr. 3) scheiterte jedoch aufgrund des schlechten Daten-Parameter-Verhältnisses. Im Laufe der Verfeinerung war jedoch zu erkennen, dass sich die planaren Schichten nicht wesentlich voneinander unterschieden.

5.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) am Beispiel von $DyS_{1.875-x}$

Bei den Verbindungen $TbSe_{1.875-x}$, $DySe_{1.875-x}$, $HoSe_{1.875-x}$, und $YSe_{1.875-x}$ wurde die gleiche kommensurable vierundzwanzigfache Überstruktur des ZrSSi-Typs mit Gitterkonstanten von $a \approx 3a_0$, $b \approx 4a_0$ und $c \approx 2c_0$ gefunden. Da die Verbindungen isotyp sind, wird die Struktur exemplarisch anhand von $DyS_{1.875-x}$ beschrieben. Eine vergleichende Strukturdiskussion der isotypen Verbindungen folgt in Kapitel 5.4.4.

Die Ursprungsfestlegung entlang der kristallographischen *c*-Achse wurde in der vorliegenden Arbeit unter dem Gesichtspunkt vorgenommen, einen möglichst stringenten Symmetriezusammenhang zwischen dem ZrSSi-Typ und den Strukturen der Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) beizubehalten. Die planaren Schwefelschichten der Verbindung $DyS_{1.875-x}$ befinden sich deshalb in den Höhen $z \approx 0$ und $z \approx ½$.

Die Struktur der Verbindung $DyS_{1.875-x}$ besteht aus einer gewellten Doppelschicht aus Dysprosiumatomen (Dy1–Dy13) und Schwefelanionen (S1–S13), welche entlang der *c*-Achse alternierend mit einer planaren Schicht aus Sulfidionen (S14-S24) gestapelt ist (Abbildung 5.4–2). Da die größten Veränderungen im Vergleich zu den bereits vorgestellten Strukturen in der planaren Schicht sind, soll hier nur der Aufbau dieser Schicht erläutert werden.

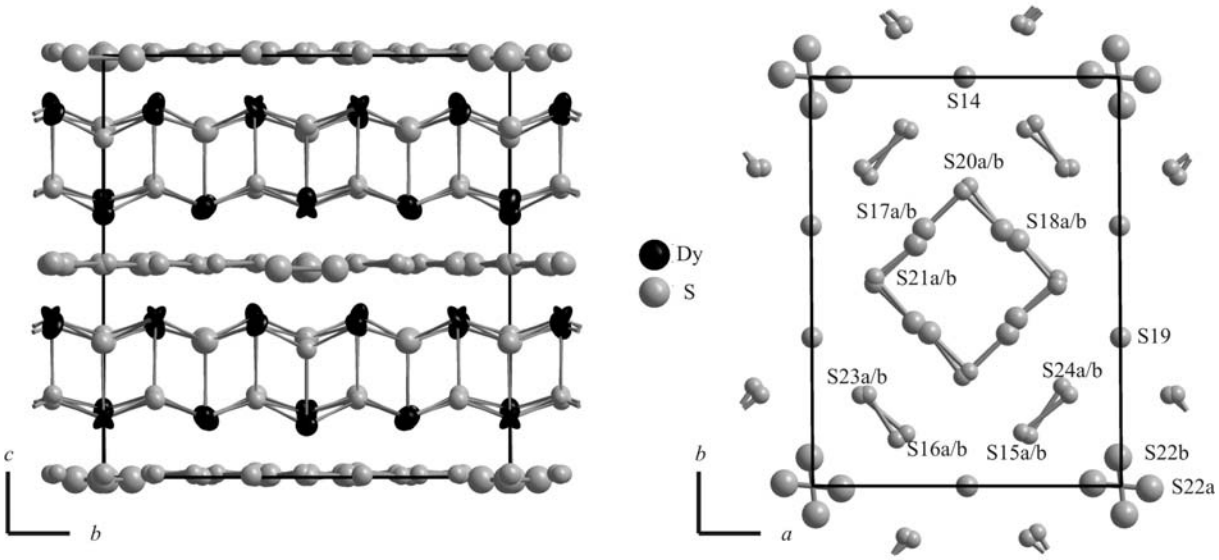


Abbildung 5.4-2: Elementarzelle von $DyS_{1.875-x}$ und Splitlagenstrukturmodell für dessen planare Schwefelschicht ($z \approx 0$; Auslenkungsparameter mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 99.9 %).

In der planaren Schwefelschicht befindet sich bei (½, ½, 0) eine Leerstelle (Abbildung 5.4-2). Diese ist von einem Homodrom (im Folgenden auch „Achtring“ genannt) aus acht fehlgeordneten Schwefel-Atomen umgeben, die jeweils mit Splitpositionen angepasst wurden. Die stärkste Fehlordnung findet man bei den Atomen S17 und S18, da die jeweiligen Splitpositionen hier einen Abstand von etwa 0.6 Å zueinander aufweisen. Aus dem Splitmodell wird ersichtlich, dass es sich bei dem Homodrom um eine Überlagerung zweier ähnlich gearteter und unterschiedlich orientierter „Achtringe“ handelt, die bereits aus den schwefelreicheren Verbindungen $LnS_{1.9}$ bekannt sind. Mit Hilfe des Spiltmodells lassen sich sinnvolle interatomare Abstände der Disulfidhanteln des Homodroms ermitteln. Diese liegen zwischen 2.03(2) Å für den Abstand S17a–S20a und 2.23(2) Å für S18a–S21a und sind in der Größenordnung des doppelten Kovalenzradius von Schwefel (r_K(S) = 1.02 Å) [77].

Die Positionen S17a/b weisen zudem noch eine Unterbesetzung auf. Diese führt dazu, dass nicht mehr die Idealzusammensetzung $DyS_{1.875}$ erreicht wird wie es bei einer Ergänzung der Splitlagenbesetzung zu eins der Fall wäre. Es kommt zur Ausbildung von benachbarten Leerstellen (Abbildung 5.4–3 rechts). Die röntgenographisch gefundene Zusammensetzung wird durch die Ergebnisse der Elementaranalyse mit Hilfe der durch ein induktiv-gekoppeltes Plasma angeregten optischen Emissionspektroskopie (ICP-OES) gestützt (Tabelle 5.4-2). Anhand dieser Methode wurde für die Dysprosiumverbindung eine Zusammensetzung von $DyS_{1.86(2)}$ bestimmt. Diese korreliert mit der Zusammensetzung $DyS_{1.87(1)}$, die aus der Strukturverfeinerung gewonnen werden konnte. Die Zusammensetzung wurde auch durch tensimetrische Untersuchungen bestätigt (Tabelle 5.4-2) [93].

Des Weiteren sind in der planaren Schicht die isolierten Atome S14 und S19 zu finden, welche nur Abstände größer 2.9 Å zu anderen Atomen der planaren Schicht aufweisen. Aus diesem Grund können sie als S^{2-}-Ionen beschrieben werden. Diese Atome sind speichenartig von Disulfidionen umgeben. Die Umgebung des S14-Ions besteht aus jeweils zwei S15–S24 und S16–S23-Hanteln. Die benachbart liegenden S19-Atome haben einen Abstand von größer 4 Å zueinander und sind sowohl von S15-S24 und S16-S23-Dimeren als auch von Hanteln des Homodroms umgeben.

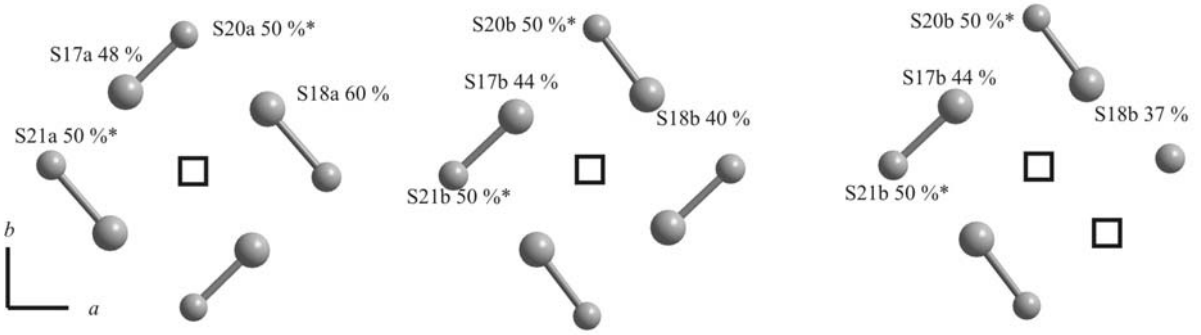


Abbildung 5.4-3 Mögliche Orientierungen des $[\square@(S_2^{2-})_4]$-„Achtrings“ im $DyS_{1.875-x}$ (Auslenkungsparameter mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 99.9 %; * = Besetzungsparameter S20a/b und S21a/b wurden nicht verfeinert).

Da aus elektronischen Gründen nur eine der beiden energetisch gleichwertigen Bindungsabfolgen realisiert werden kann, kommt es zur strukturellen Frustration. Das gefundene Homodrom kann somit als Überlagerung zweier $[\square@(S_2^{2-})_4]$-„Achtringe“ verstanden werden (Abbildung 5.4–3).

Bei den Verfeinerungen wurde für das Atom S22 ein sehr großer anisotroper Auslenkungsparameter und zusätzliche Elektronendichten nahe dieser Position gefunden, was es nötig machte, für dieses Atom zwei Split-Positionen S22a und S22b einzuführen, deren Besetzungsfaktoren sich zu 60% bzw. 40% ergeben. Der Schwefel-Schwefel-Abstand beider möglicher Hantelorientierungen beträgt 2.13(1) Å für S22a–S22a und 2.15(1) Å für S22b–S22b. Um dieses Fehlordnungsmuster ordnen sich vier Disulfidhanteln an, welche aus den Atomen S15 und S24 bzw. S16 und S23 bestehen. Die Auslenkungsparameter dieser Atome zeigen eine starke Elongation bzw. sind nicht positiv definiert. Eine Einführung von Splitpositionen führt auch hier zu einer besseren Anpassung sowie zu einem besseren kristallchemischen Verständnis [94]. Die Fehlordnung der Hanteln S15–S24 bzw. S16–S23 lässt sich als Auswirkung der benachbarten fehlgeordneten Hanteln S22a/S22b erläutern. Ist die Position des Schwefelatoms S22a besetzt, kommt es zu einer Verschiebung der Atome S15 bzw. S16 in Richtung der nicht besetzten Position. Die Atome S23 und S24 nehmen aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen eine Position ein, welche etwas von der Hantel S22a entfernt ist (Abbildung 5.4–4). Bei Besetzung der Position S22b tritt genau der umgekehrte Fall ein. Somit kommt es zu einer Drehung der Hanteln S15–S24 bzw. S16–S23 um bis zu 15°, bezogen auf die jeweils andere Orientierung. Die interatomaren Abstände dieser Hanteln betragen zwischen 2.03(2) Å und 2.23(2) Å. Die großen Standardabweichungen werden durch starke Korrelationen in der Rechnung hervorgerufen.

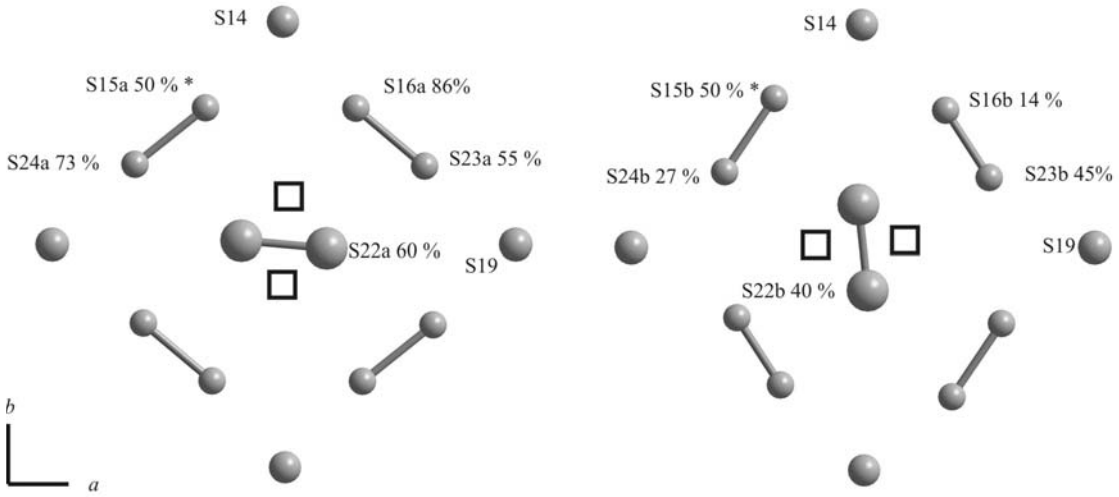


Abbildung 5.4-4: Zwei mögliche Orientierungen des Splitmodells des $[S_2^{2-}@((S^{2-})_{2/2}(S^{2-})_2(S_2^{2-})_4)]$-„Zwölfrings“ (Auslenkungsparameter mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 99.9 %; * Besetzungsparameter S15a/b konnte nicht verfeinert werden).

In der Struktur von $DyS_{1.875-x}$ kann neben dem schon erwähnten homodromen „Achtring“ ein weiteres, bereits aus anderen Lanthanoidpolychalkogeniden bekanntes, Strukturmotiv gefunden werden (Abbildung 5.4-5). Das zweite Strukturmotiv wurde in den Verbindungen $LnTe_{1.8}$ (Ln = Gd, Tb) beobachtet und kann in der Verbindung $DyS_{1.875-x}$ als ein $[S_2^{2-}@((S^{2-})_{2/2}(S^{2-})_2(S_2^{2-})_4)]$-„Zwölfring“ mit über Kreuz angeordneten, fehlgeordneten Hanteln im Zentrum beschrieben werden [95].

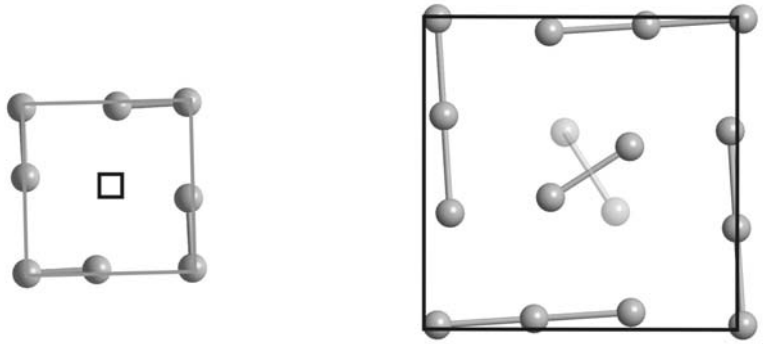


Abbildung 5.4-5: „Achtring“ aus der planaren Schicht von $NdS_{1.9}$ (links); „Zwölfring“ aus der planaren Schicht von $GdTe_{1.8}$ [95] (rechts) (graue und schwarze Quadrate dienen der Abstrahierung dieser Strukturmotive).

In der Struktur des $DyS_{1.875-x}$ sind somit Strukturmotive einer chalkogenreicheren („Achtring“) sowie einer chalkogenärmeren Phase („Zwölfring“) vorhanden (Abbildung 5.4-6).

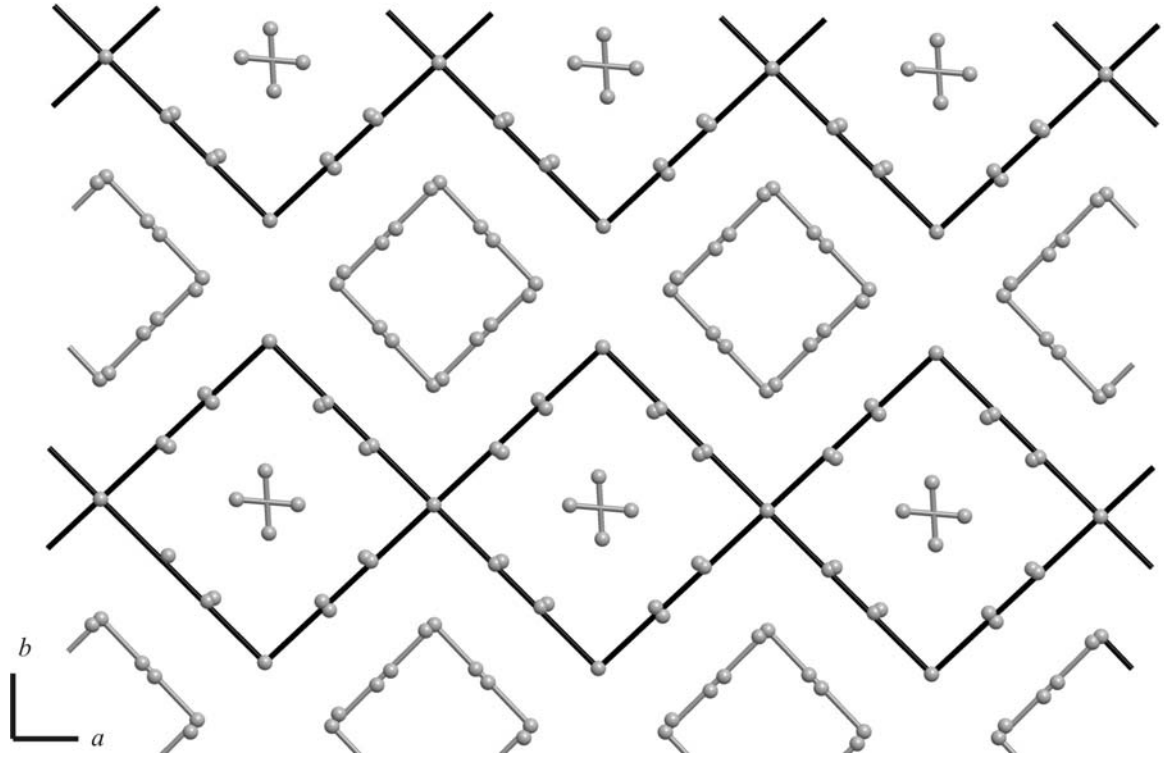


Abbildung 5.4-6: Planare Schicht in $DyS_{1.875-x}$ mit verdeutlichten Strukturmotiven (grau: „Achtringe“ analog zu $NdS_{1.9}$, schwarz: „Zwölfringe“ analog zu $LnTe_{1.8}$ (Ln = Gd, Tb)).

Das hier beschriebene Splitmodell ist darüber hinaus in der Lage, die vorhergesagten Strukturfragmente für eine Bindigkeit von $^6/_7$, drei Leerstellen und drei Sulfidionen sowie neun Disulfidhanteln, nach dem Zintl-Klemm-Konzept zu beschreiben.

Bindungssituation im $[S_2^{2-}@((S^{2-})_{2/2}(S^{2-})_2(S_2^{2-})_4)]$-„Zwölfring“

Das Motiv des „Zwölfrings“ in den planaren Schichten von DyS$_{1.875–x}$ unterscheidet sich von dem der Verbindungen LnTe$_{1.8}$ (Ln = Gd, Tb). Die Kanten des „Rings“ im Lanthanoidtellurid LnTe$_{1.8}$ setzen sich aus Te_3^{4-}-Baueinheiten zusammen. Beim DyS$_{1.875–x}$ befinden sich S_2^{2-}-Hanteln auf den Kantenmitten und die Ecken werden von S^{2-}-Ionen gebildet (Abbildung 5.4-4). Da die Abstände zwischen den Disulfidhanteln und den isolierten Ionen in einem Bereich von etwa 2.9 Å liegen und das betrachtete Strukturmotiv nur in Strukturen auftritt, in denen Mehrzentrenbindungen möglich sind, kann auch im DyS$_{1.875–x}$ deren Bildung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Bandstrukturrechnungen an den isostrukturellen Selenverbindungen LnSe$_{1.875–x}$ (Ln = Gd – Er, Y) haben gezeigt [84], dass Wechselwirkungen zwischen den Diselenidhanteln und den isolierten Selen-Ionen einen signifikant bindenden Beitrag aufweisen. Da aber das Verhältnis der Abstände S24–S19 zu S15–S24 im DyS$_{1.875–x}$ größer ist im Vergleich zu den Seleniden, sollte diese Wechselwirkung bei den Sulfid-Verbindungen kleiner sein. Genaue Aussagen zu diesem Interpretationsansatz können Bandstruktur-rechnungen und die Analyse der Überlappungspopulationen geben.

Elektronendichtekarten

Anhand des Strukturmodells kann eine Elektronendichtekarte (F_o) der planaren Schicht berechnet werden ($z \approx 0$). Die Fourier-Synthese wurde mit Hilfe von Jana2000 in der Raumgruppe $A1$ durchgeführt, um symmetriebedingte Mittelungen zu vermeiden [21].

Die Fourier-Karte in Abbildung 5.4-7 zeigt, dass keine signifikante zusätzliche Elektronendichte zwischen den berechneten Atomlagen auftritt. Der Unterschied der Elektronendichte auf den Kanten des $[\square@(S_2^{2-})_4]$-„Achtrings“ ist ebenfalls gut erkennbar, genauso wie die Hantelfehlordnung im $[S_2^{2-}@((S^{2-})_{2/2}(S^{2-})_2(S_2^{2-})_4)]$-„Zwölfring“ Da die fehlgeordneten Hanteln hier nicht wie bei den Seleniden LnSe$_{1.875–x}$ (Ln = Gd – Er, Y) senkrecht aufeinander stehen, muss die Strukturverfeinerung in $A112$ geschehen. Diese Vorgabe wird durch die Gestalt der Elektronendichte auf den Kantenmitten des „Achtrings“ gestützt. Die Elektronendichtemaxima liegen nicht auf den Kantenmitten und weisen eine Verdrehung zur Mitte des „Achtrings“ auf, die nicht mit einer $mm2$-Symmetrie verträglich ist. Die gegenüberliegenden Kanten zeigen den gleichen Verlauf der Elektronendichte, was mit einer zweizähligen Achse beschrieben werden kann.

Der Elektronendichteverlauf zeigt bei den isolierten Sulfidatomen S14 und S19 ein nahezu perfektes Muster konzentrischer Kreise. Die anderen Atomlagen weisen Elektronendichtemuster auf, welche in einer Richtung verformt sind. Dies bestätigt auch die Annahme und Ausführung der Spiltlagenverfeinerung.

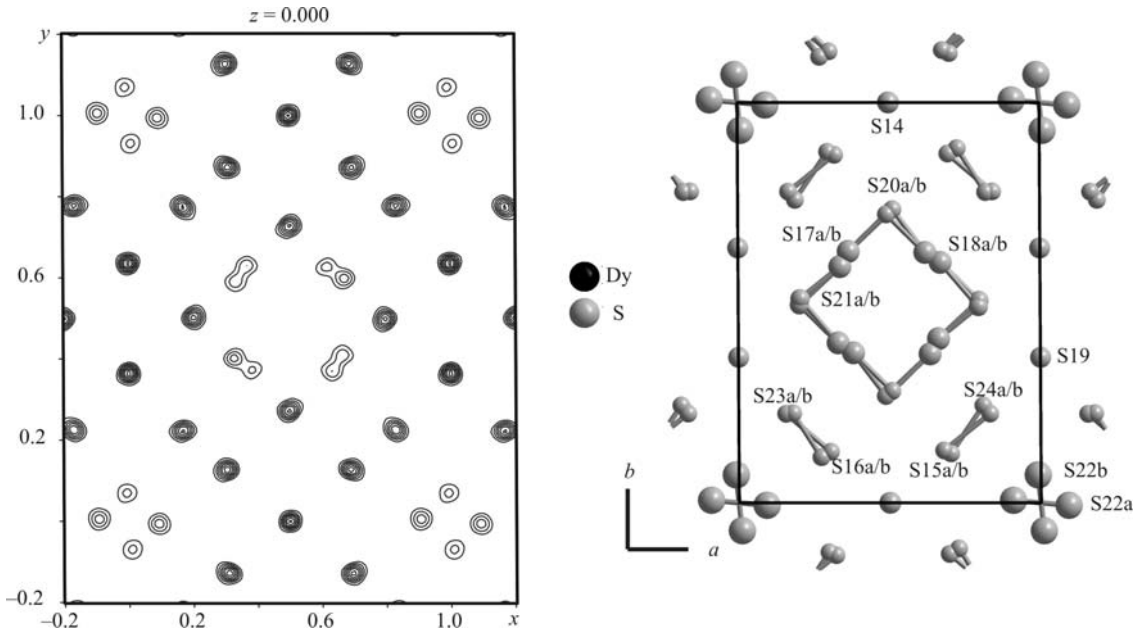


Abbildung 5.4-7: Fourier-Karte der planaren Schicht von $DyS_{1.875-x}$ bei 293 K in Höhe von $z \approx 0$ (links) (Aufsummierung der Elektronendichte jeweils zwischen $-0.03 \leq z \leq 0.03$; Höhenlinien-Unterschied von 5 e Å^{-3}); planare Schicht in $DyS_{1.875-x}$ (rechts) (Auslenkungsparameter mit Besetzungswahrscheinlichkeiten von 99.9 %).

Auswirkungen auf die gewellte Doppelschicht

Die Koordination der Dysprosiumatome wird durch den Aufbau der planaren Schicht beeinflusst. Die Dysprosiumatome befinden sich zum Teil nicht mehr in der vollen Koordination von neun Schwefelatomen in einem Abstand von etwa 2.7 Å bis 3.1 Å. Die Struktur weist aufgrund ihrer starken Fehlordnung eine Vielzahl komplexer Koordinationen für verschiedene Dysprosiumatome auf. In den Darstellungen der Koordinationspolyeder in Abbildung 5.4-8 wurde eine Auswahl der dreizehn möglichen Koordinationspolyeder zusammengestellt, wobei nur die a-Splitlagen der jeweiligen Atome der planaren Schicht gezeigt sind.

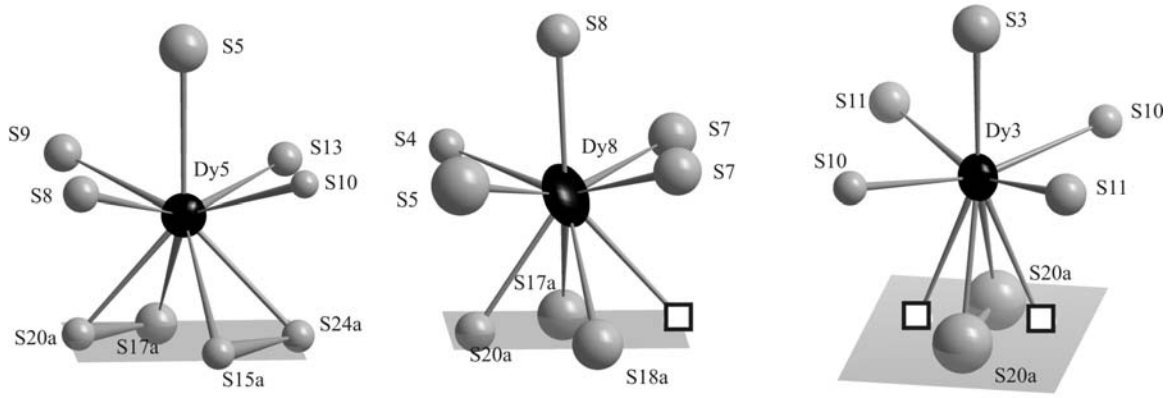


Abbildung 5.4-8: Ausgewählte Koordinationspolyeder der Dysprosiumionen im $DyS_{1.875-x}$ (graue Flächen veranschaulichen die Lage der planaren Schicht, Ellipsoide mit Aufenthalts-wahrscheinlichkeiten von 99.9 %).

In der Verbindung $DyS_{1.875-x}$ sind Dysprosiumatome mit neun, acht oder sieben Schwefelatomen in nächster Nachbarschaft zu finden. Dysprosiumatome mit weniger als sieben Schwefelatomen in nächster Nachbarschaft treten nicht auf. Bei einer vollen Koordinationsumgebung liegt um ein Dysprosiumatom ein verzerrtes, einfach überkapptes, quadratisches Antiprisma vor. Bei einer Koordinationszahl kleiner neun sind Leerstellen in der Koordinationsumgebung des Dysprosiums zu finden. Diese Leerstellen befinden sich stets auf den Ecken des nicht überkappten, verzerrten Quadrats und nehmen die Lage eines Schwefelatoms bei voller Koordination ein. Bei lediglich sieben Atomen in der Koordinationsumgebung des Dysprosiums, beispielsweise Dy3, ist die quadratische Grundfläche aufgrund der Ausbildung einer S20a-S20a-Disulfidhantel stark verkleinert. Die Leerstellen nehmen hier einen maximalen Abstand voneinander ein, indem sie die jeweils gegenüberliegenden Ecken der verzerrten quadratischen Grundfläche besetzen. Befindet sich eine Leerstelle in der Koordinationsumgebung eines Dysprosiumatoms ist dieses nicht, wie man aus Packungsgründen vermuten könnte, in Richtung der planaren Schicht verschoben, sondern weg von dieser, aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen. Dies ist aus dem *z*-Parameter des entsprechenden Dysprosiumatoms zu erkennen, der gegenüber der Lageparameter, welche aus dem Bärnighausen-Stammbaum resultiert, ein wenig abweicht.

Die Schwefelatome S1 bis 13 der gewellten Doppelschicht sind von den Verzerrungen in den planaren Schichten kaum betroffen. Sie sind von fünf Dysprosiumatomen in einer geringfügig verzerrten quadratischen Pyramide umgeben.

5.4.4 Strukturbeschreibung und Diskussion der isotypen Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y)

Die Verbindungen der Zusammensetzung $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) konnten mit denen in Tabelle 5.4-1 angegebenen Gitterparametern in der Raumgruppe *A*112 isotyp zur Verbindung $DyS_{1.875-x}$ verfeinert werden. Die Gütewerte dieser Verfeinerungen sind ebenfalls in Tabelle 5.4-1 angegeben. Wie bereits für die Dysprosium-Verbindung erläutert, tritt bei allen Verbindungen der Zusammensetzung $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) eine Unterbesetzung der Atome auf den Kanten des $[\square@(S_2^{2-})_4]$-„Achtrings“ auf. Die Zusammensetzungen der $LnS_{1.875-x}$-Verbindungen (*Ln* = Tb – Ho, Y) konnten zu den in Tabelle 5.4–2 angegebenen Werten ermittelt werden und stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ICP-OES und tensimetrischen Untersuchungen [95].

Die Metall-Schwefel-Verhältnisse sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich, dennoch gibt es kleine Strukturunterschiede, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Die Diskussion basiert auf den Fourier-Karten da hier die relevanten Unterschiede deutlicher zu sehen sind als in den Strukturbildern. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind im Anhang in den Tabellen 7.3–29 bis 7.3–44 dargestellt.

Tabelle 5.4-2: Zusammensetzung der Phasen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y).

Ln	*Ln*-S-Verhältnis aus der Einkristallstruktur-verfeinerung	*Ln*-S -Verhältnis durch ICP-OES	*Ln*-S -Verhältnis durch tenismetische Untersuchungen [95]
Tb	1.86(1)	1.85(2)	1.85(2)
Dy	1.87(1)	1.86(2)	1.85(2)
Ho	1.86(1)	1.86(2)	1.85(2)
Y	1.85(1)	1.85(2)	1.85(2)

$TbS_{1.875-x}$

Mit $TbS_{1.875-x}$ konnte die Verbindung mit dem größten Lanthanoidion in der Reihe $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) dargestellt werden, welche isotyp zu $DyS_{1.875-x}$ kristallisiert. Aus der Elektronendichtekarte von $TbS_{1.875-x}$ in der Höhe $z \approx 0$ wird ebenso wie bei $DyS_{1.875-x}$ eine Unterbesetzung der Kanten des „Achtrings“ deutlich. Von dieser Unterbesetzung, die hier stärker als im $DyS_{1.875-x}$ ausgeprägt ist, sind im $TbS_{1.875-x}$ alle Kanten betroffen (Abbildung 5.4–9).

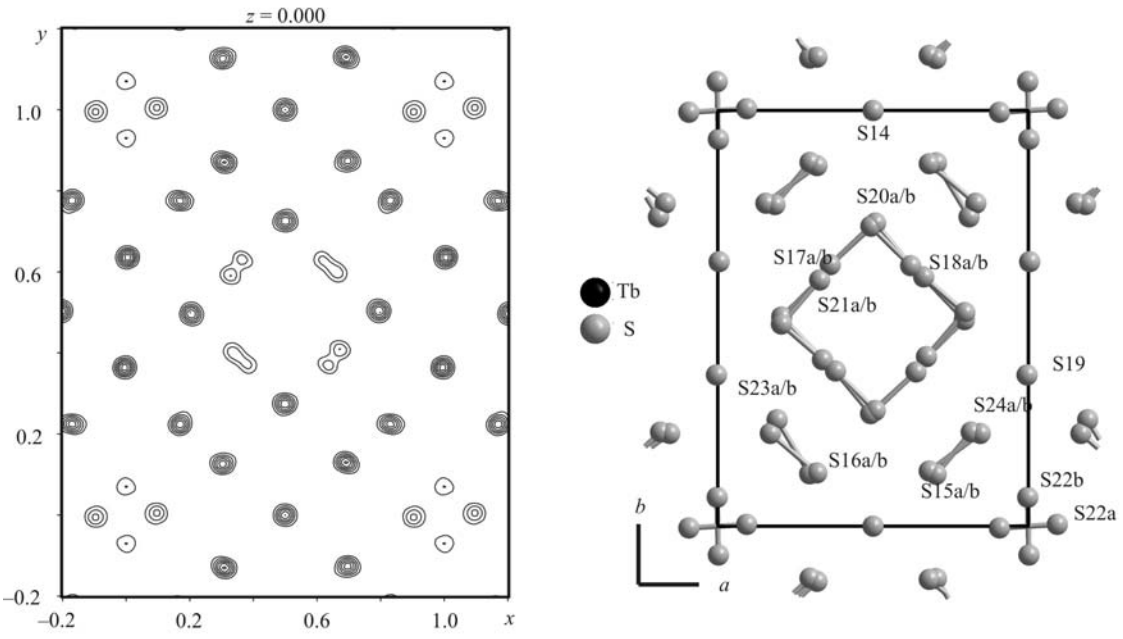


Abbildung 5.4-9: Fourier-Karte der planaren Schicht von $TbS_{1.875-x}$ bei 293 K in Höhe von $z \approx 0$ (links) (Aufsummierung der Elektronendichte jeweils zwischen $-0.03 \leq z \leq 0.03$; Höhenlinien-Unterschied von 5 e $Å^{-3}$); planare Schicht im $TbS_{1.875-x}$ (rechts).

Für die Atome S18a bzw. S18b wurden Besetzungsparameter von 41(4) % bzw. 33(4) % erhalten. Die der Atome S17a und S17b konnten zu 39(4) % bzw. 48(4) % verfeinert werden. Die Splitlagenverfeinerung ergibt interatomare Abstände in einem Bereich zwischen 2.09(3) Å (S18b–S20b) und 2.29(3) Å (S17a–S20a). Diese Abstände sind etwas größer als die der Dysprosiumverbindung.

Für die Atome des „Zwölfrings“ zeigt die Fourier-Karte stark elongierte Elektronendichten, welche sich mit Hilfe des Splitmodels gut anpassen lassen. Die Atomabstände in den Disulfidhanteln auf den Kanten des „Rings“ liegen im Bereich zwischen 2.04(2) Å (S15b–S24b) und 2.35(2) Å (S16b–S23b). Die hohen Standardabweichungen sind auch hier auf starke Korrelationen bei der Verfeinerung zurückzuführen. Die Abstände der fehlgeordneten Hantel im Inneren des „Zwölfrings“ liegen bei 2.16(1) Å für die mit 62(1) % besetzte Orientierung a und 2.15(2) Å für die mit 38(1) % besetzte Orientierung b.

HoS$_{1.875–x}$

Die Verbindung mit dem kleinsten Lanthanoidion in der Reihe LnS$_{1.875-x}$ (Ln = Tb – Ho, Y) ist die Holmiumverbindung. Die Verfeinerung zu den in Tabelle 5.4-1 angegebenen Gütewerten erfolgte in der Raumgruppe A112. HoS$_{1.875–x}$ zeigt in der Elektronendichtekarte (Abbildung 5.4-10) ein ähnliches Bild wie DyS$_{1.875-x}$, da hier ebenfalls nur zwei gegenüberliegende Kanten des „Achtrings“ und nicht wie bei TbS$_{1.875–x}$ alle Kanten von einer Unterbesetzung betroffen sind.

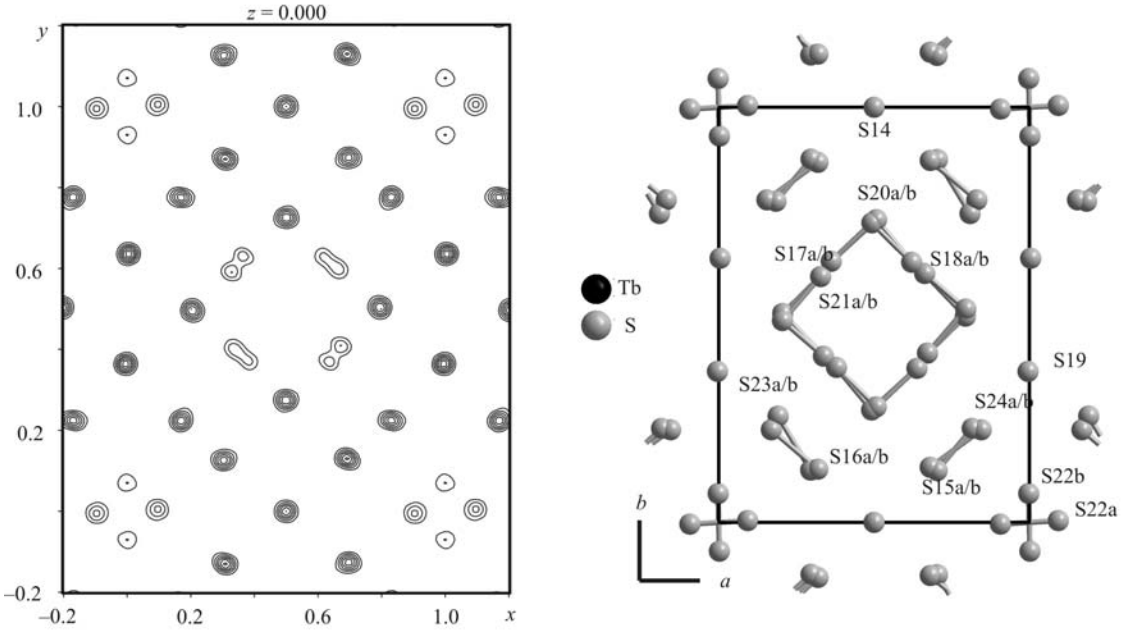


Abbildung 5.4-10: Fourier-Karte der planaren Schicht von HoS$_{1.875–x}$ bei 293 K in Höhe von $z \approx 0$ (links) (Aufsummierung der Elektronendichte jeweils zwischen $–0.03 \leq z \leq 0.03$; Höhenlinien-Unterschied von 5 e Å^{-3}); planare Schicht im HoS$_{1.875–x}$ (rechts).

Von der Unterbesetzung sind nur die Splitlagen des Atoms S17 betroffen, welche zu den Besetzungsparametern 30(3) % für S17a und 42(3) % für S17b verfeinert werden konnten. Die Splitlagen des Atoms S18 ergänzen sich zu eins und wurden mit 67(1) % und 33(1) % bestimmt. Die interatomaren Abstände im „Achtring“ betragen zwischen 2.04(3) Å (S18b–S10b) und 2.22 (2) Å (S17b–S21b).

Die Elektronendichte um die Lage S16 im „Zwölfring“ des $HoS_{1.875-x}$ zeigt die stärkste Deformation und kann durch das Splitmodell gut angepasst werden. Ähnlich stark ist die Auslenkung des Atoms S23. Die Atome der anderen Hantel zeigen keine ähnlich gearteten Diffusitäten in der Elektronendichte. Die Abstände zwischen den entsprechenden Splitlagen der Atome betragen zwischen 2.21(2) Å (S16b–S23b) und 2.27(4) Å (S16a–S23a). Die hohe Standardabweichung für den Abstand S16a–S23a ist neben den Korrelationseffekten auch durch die geringen Besetzungsparameter der jeweiligen Lage von etwa 20 % erklärbar. Die gekreuzten Hanteln im Inneren des „Zwölfrings“ weisen Abstände von 2.14(1) Å (S22a–S22a) und 2.21(2) Å (S22b–S22b) auf. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der entsprechenden Splitlagen wurden zu 60(1) % für S22a und 40(1) % für S22b verfeinert; ein Hinweis auf eine Unterbesetzung der Splitatome findet sich hier nicht.

$YS_{1.875-x}$

Yttrium ist kein Lanthanoid, ordnet sich aber aufgrund der bevorzugten Oxidationsstufe von +III und seinem Ionenradius in die Reihe der schweren Lanthanoiden ein. Aus diesem Grund zeigen Yttriumverbindungen ähnliche Strukturen wie die schweren Lanthanioden [11].

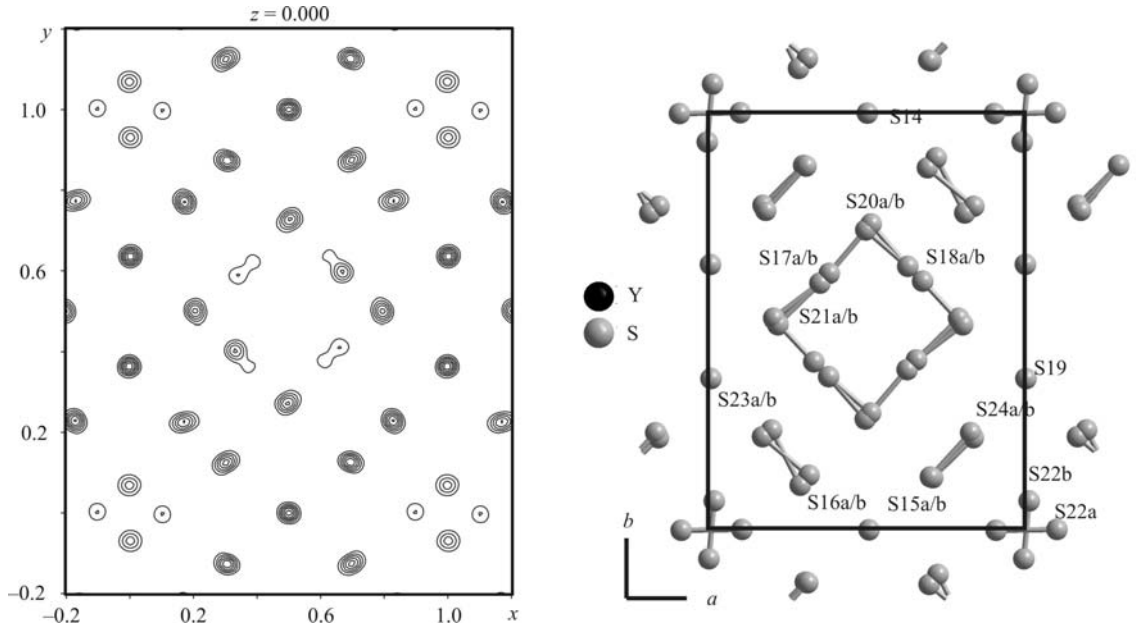


Abbildung 5.4-11: Fourier-Karte der planaren Schicht von $YS_{1.875-x}$ bei 293 K in Höhe von $z \approx 0$ (links) (Aufsummierung der Elektronendichte jeweils zwischen $-0.03 \leq z \leq 0.03$; Höhenlinien-Unterschied von 5 e $Å^{-3}$); planare Schicht in $YS_{1.875-x}$ (rechts).

Die Yttriumverbindung kristallisiert mit den in Tabelle 5.4-1 angegebenen Gitterparametern isotyp zum $DyS_{1.875-x}$. Analog der Verbindungen $DyS_{1.875-x}$ und $HoS_{1.875-x}$ sind bei $YS_{1.875-x}$ nur zwei Kanten des „Achtrings“ von einer Unterbesetzung betroffen. Für die Splitlagen S17a und S17b wurden Besetzungsparameter von 27(2) % bzw. 33(2) % gefunden. Die Besetzungsparameter von S18a und S18b wurden zu 75(1) % und 25(1) %

bestimmt. Die interatomaren Abstände der Splitlagenverfeinerung liegen zwischen 2.10(1) Å (S18b–S20b) und 2.29(2) Å (S17a–S20a).

Die Elektronendichte der Atome auf den Kanten des „Zwölfrings“ zeigen starke Auslenkungen senkrecht zu den Kanten. Mit Hilfe des Splitmodells konnten interatomare Abstände zwischen 2.08(2) Å (S16b–S23b) und 2.26(2) Å (S16a–S23a) erhalten werden.

Die Abstände der Atome, welche die Fehlordnung gekreuzter Hanteln im Inneren des „Zwölfrings“ zeigen, betragen 2.13(1) Å (S22a–S22a) und 2.35(1) Å (S22b–S22b). Die Besetzungsparameter der Atome S22a und S22b konnten zu 36(1) % und 64(1) % verfeinert werden.

Untersuchungen zu den Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) konnten die Strukturen von vier weiteren Phasen aufklären. Die Existenz der in der Literatur beschriebenen Verbindung „TbS_2“ konnte ebensowenig bestätigt werden [96] wie die der Phasen „$DyS_{1.76}$“ [85], „$DyS_{1.84}$“ [86], „$HoS_{1.863}$“ [87, 88] und „$GdS_{1.82}$“ [89].

5.4.5 Struktureller Zusammenhang zwischen dem ZrSSi-Typ und den Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y)

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) zum ZrSSi-Typ wurde ein kompletter Bärnighausen-Stammbaum ausgehend vom Aristotyp ZrSSi (Raumgruppe *P*4/*nmm*, Nr. 129) entwickelt. Die Strukturen der Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) kristallisieren in der Raumgruppe *A*112 (Nr. 5) und weisen 37 verschiedene Atompositionen auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde in Abbildung 5.4-12 nur der Abstieg für ein Atom auf der Lage 2*a* dargestellt. Die Erklärungen zur planaren Schicht sind hierbei von besonderem Interesse, da es in dieser verglichen mit dem ZrSSi-Typ, zu den größten Veränderungen kommt.

Ausgehend von *P*4/*nmm* (Nr. 129) wird durch einen translationengleichen Abstieg vom Index 2 und einer gleichzeitigen Ursprungsverschiebung um (0, ½, 0) die Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59) erreicht. Dabei tritt ein Verlust der vierzähligen Symmetrie ein. Der Abstieg führt dazu, dass sich ein pseudo-meroedrischer Zwilling bilden kann. Diese Verzwillingung wurde auch beobachtet, jedoch konnten für die Strukturverfeinerung Kristalle verwendet werden, die keine Verzwillingung dieser Art zeigten.

Der anschließende translationengleiche Abstieg vom Index 2 mit gleichzeitiger Ursprungsverschiebung um (¼, ¼, 0) hat den Verlust des Inversionszentrums zur Folge und führt in die Raumgruppe *Pmm*2 (Nr. 25). Dieser Abstieg verursacht auch die Aufspaltung der Lage 2*a* in die Lagen 1*a* und 1*d*. Die ebenfalls aus diesem Abstieg resultierende meroedrische Verzwillingung wurde bei der Strukturlösung und -verfeinerung mit berücksichtigt.

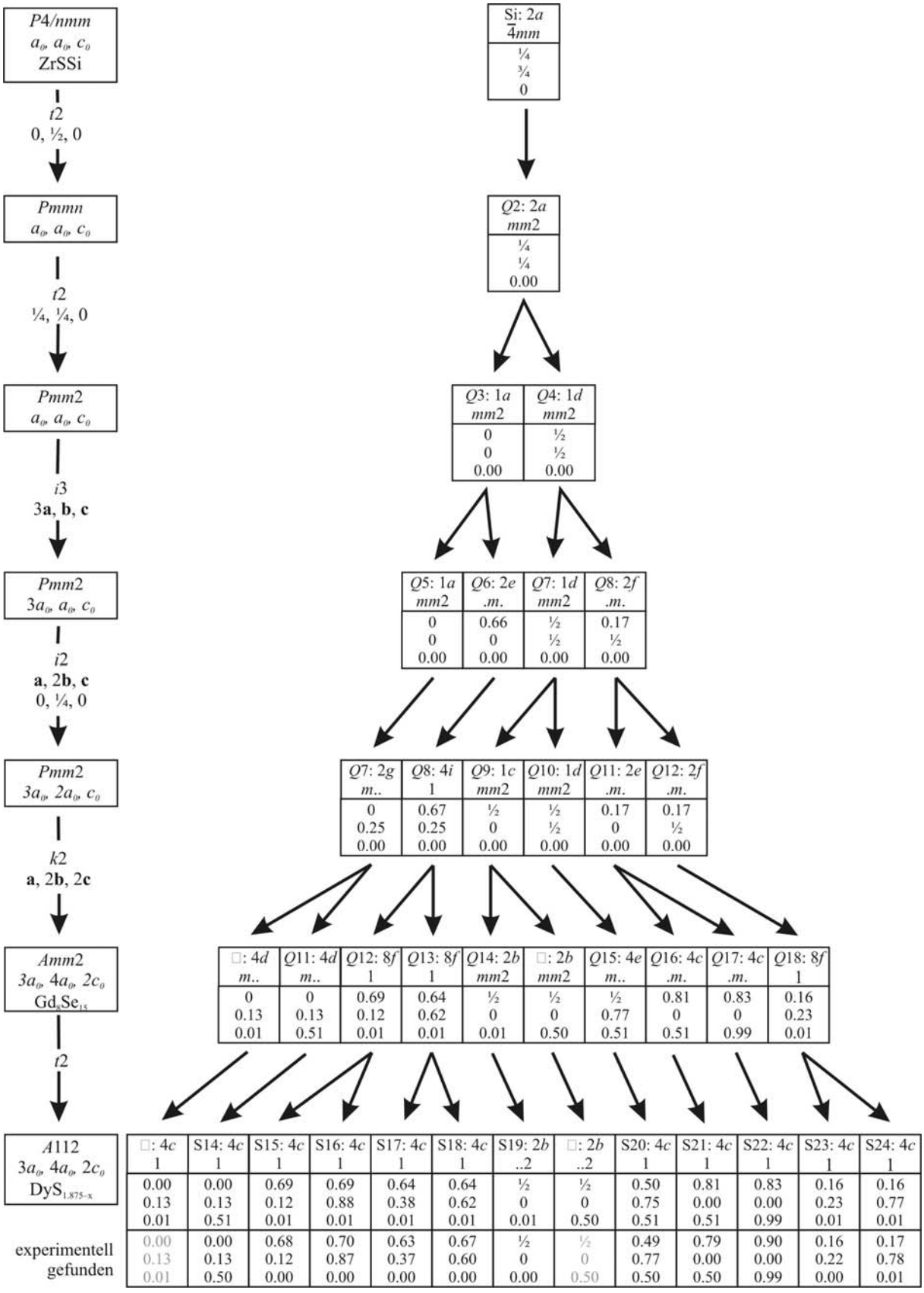


Abbildung 5.4-12: Bärnighausen-Stammbaum für die planare Schicht von $DyS_{1.875-x}$ ausgehend vom ZrSSi-Typ

Zwei isomorphe Abstiege vom Index 3 und 2 führen zu einer Vergrößerung der Elementarzelle um das Sechsfache. Die Elementarzelle kann als 3×2×1-fache vergrößerte Zelle des ZrSSi-Typs gesehen werden und weist die Symmetrie der Raumgruppe *Pmm*2 (Nr. 25) auf. Diese beiden Abstiege bedingen die Aufspaltung der Lagen 1*a* und 1*d* in die Lagen 1*c*, 1*d*, 2*e*, 2*f*, 2*g* und 4*i*. Ein anschließender klassengleicher Abstieg vom Index 2 bei gleichzeitiger Vervierfachung der Zelle durch Verdopplung der *b*- und *c*-Achse führt in die Raumgruppe *Amm*2 (Nr. 38). Die Strukturen der Zusammensetzung LnSe$_{1.875-x}$ (Ln = Gd – Er, Y) wurden in dieser Raumgruppe beschrieben [84]. Der Abstieg führt zu einer Aufspaltung der Lagen 1*c* in zwei 2*b*-Lagen und einer Aufspaltung der Lage 2*g* in zwei 4*d*-Lagen. Jeweils eine dieser Lagen ist nicht besetzt und bildet in den Strukturen der Verbindungen LnSe$_{1.875–x}$ (Ln = Gd – Er, Y) eine Leerstelle aus. Bereits diskutierte Strukturmerkmale der untersuchten Sulfide LnS$_{1.875–x}$ (Ln = Tb – Ho, Y) bedingen eine weitere Reduktion der Symmetrie. Durch die Entfernung einer Spiegelebene und dem damit verbundenen translationengleichen Abstieg vom Index 2 wird die Raumgruppe *A*112 (Nr. 5) erreicht. Bei diesem Abstieg kommt es zur Aufspaltung dreier Lagen, welche sich jeweils auf den Kanten des „Acht-„ bzw. „Zwölfrings“ befinden. Außerdem kommt es zu einer Verringerung der Lagesymmetrie der Atome, deren Lage bedingt durch den Symmetrieabstieg nicht aufspaltet. Durch diese ist eine bessere Möglichkeit der Anpassung der gekreuzten Hantelfehlordnung gegeben, weil die Hanteln nicht genau senkrecht aufeinander stehen müssen wie es die Raumgruppe *Amm*2 (Nr. 38) bedingt. Die Abweichung lässt sich nur in der Raumgruppe *A*112 (Nr. 5) realisieren.

5.4.6 Magnetische Eigenschaften der Verbindungen LnS$_{1.875–x}$ (Ln = Tb – Ho, Y)

Die Verbindungen $LnS_{1.875–x}$ (Ln = Tb – Ho) zeigen oberhalb von 100 K Verläufe der reziproken Suszeptibilität, die mit dem Curie-Weiss-Gesetz sehr gut beschrieben werden können. Die positive paramagnetische Curie-Temperatur deutet auf eine ferromagnetische Ordnung hin. Bei der Betrachtung der Verläufe der Suszeptibilitäten erkennt man bei tiefen Temperaturen in allen Fällen ein Maximum, welches bei der Néel-Temperatur (T_N) den Übergang zu einer antiferromagnetischen Ordnung erkennen lässt (Abbildung 5.4–13). Die magnetischen Momente bei 298 K sind in guter Übereinstimmung mit den für dreiwertige Lanthanoidionen berechneten Werten [97] (Tabelle 5.4–3).

Tabelle 5.4-3: Magnetische Momente der Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (Ln = Tb –Ho; Y) sowie deren TT-magnetische Ordnung und *Néel*-Temperaturen.

	magn. Moment /μ_B bei 298 K (gemessen)	magn. Moment /μ_B bei 298 K (theoretisch)	Magnetische Ordnung	T_N /K
$TbS_{1.875-x}$	10.36	9.721	antiferromagnetisch	5.4(2)
$DyS_{1.875-x}$	10.85	10.646	antiferromagnetisch	1.8(2)
$HoS_{1.875-x}$	10.86	10.607	antiferromagnetisch	3.8(1)
$YS_{1.875-x}$	–0.059	0	diamagnetisch	

Für $TbS_{1.875-x}$ weicht das gemessene magnetische Moment von dem theoretisch bestimmten ab. Eine Verunreinigung der Probe mit anderen Lanthanoiden konnte aufgrund von chemischen Analysen und EDX-Untersuchungen jedoch ausgeschlossen werden.

Für $YS_{1.875-x}$ wurde erwartungsgemäß Diamagnetismus gefunden (Abbildung 5.4-13). Das geringfügige magnetische Moment lässt sich auf magnetische Verunreinigung von etwa 0.12(1) % zurückführen. Eine genauere Spezifizierung der Verunreinigung konnte nicht erfolgen.

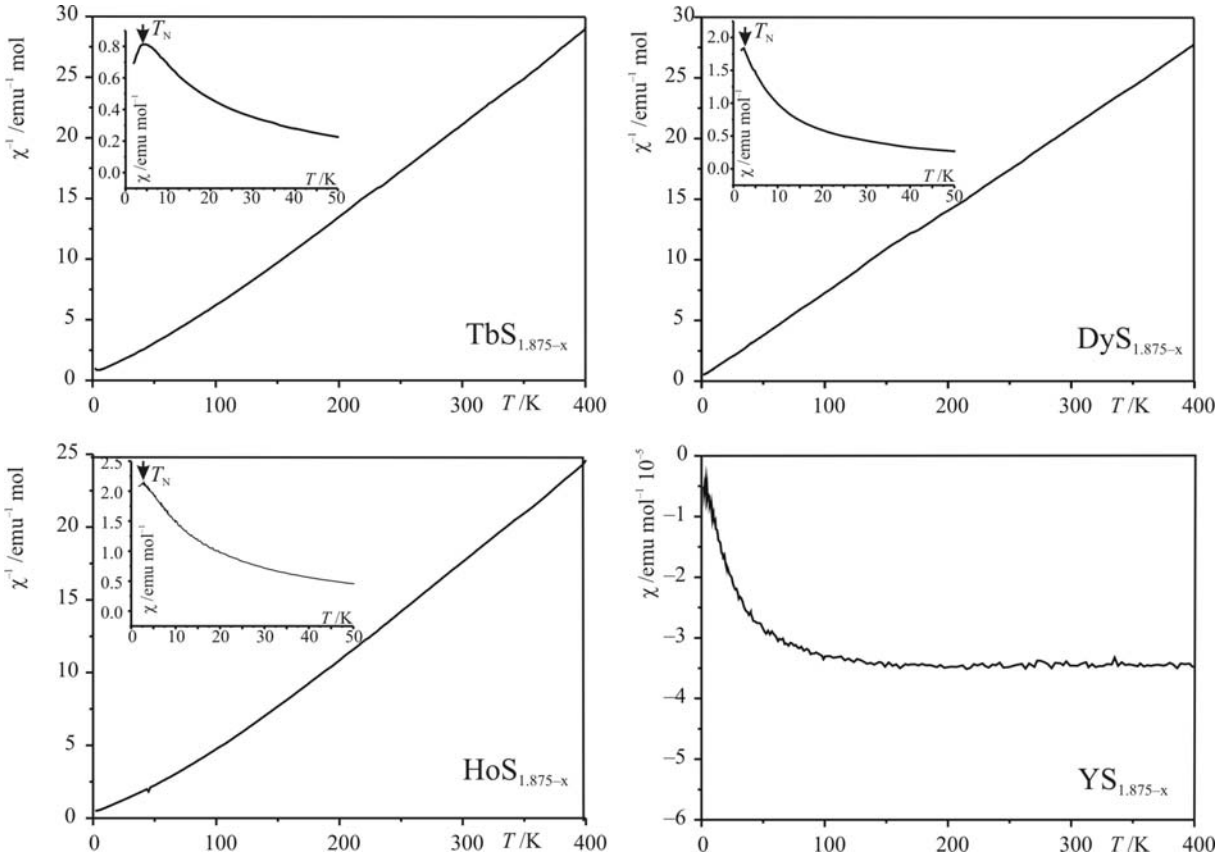


Abbildung 5.4-13: Auftragung der reziproken Molsuszeptibiltäten von $LnS_{1.875-x}$ (Ln = Tb – Ho) bzw. Molsuzeptibilitäten über der Temperatur bei einem Magnetfeld von 1T.

5.5 Die Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se)

5.5.1 Kenntnisstand zu den Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se)

Eliseev et al. fanden Ende der sechziger Jahre des vorigen Jahrhunderts bei Röntgenpulveruntersuchungen im System Samarium-Schwefel eine Phase mit der Zusammensetzung $SmS_{1.8}$ [98]. Diese Phase wurde in der Raumgruppe *P*4/*nmm* (Nr. 129) beschrieben und ist isopunktal zum ZrSSi-Typ. Thermodynamische Untersuchungen mit Hilfe von Gesamtdruckmessungen der Lanthanoid-Schwefel-Systeme von *Loginova* et al. und später von *Vasilieva* et al. bestätigen die Existenz von Phasen mit der Zusammensetzung $LnS_{1.85(1)}$ bzw. $LnS_{1.80(1)}$ (Ln = La – Ho) (Abbildung 5.1-1) [4]. Diese Erkenntnisse beruhen jedoch nur auf tensimetrischen und pulverdiffraktometrischen Untersuchungen.

1993 gelang es *Foran* und *Lee*, die Kristallstruktur der modulierten Verbindung $DySe_{1.84}$ zu lösen. Die Struktur lässt sich als inkommensurabel modulierte Defektvariante des ZrSSi-Typs beschreiben [13]. Der Gruppe um *Tamazyan* gelang mit der Synthese und Strukturlösung von $GdS_{1.82}$ als Ersten die Beschreibung eines modulierten Lanthanoidpolysulfides [89].

Ferner treten in der Literatur immer wieder Kristallstrukturen von Phasen mit defizitären Chalkogengehalt auf, welche jedoch lediglich in der ZrSSi-Typ-analogen Subzelle beschrieben werden [98]. Die Tatsache, dass über die Strukturen der Verbindungen mit einem Lanthanoid-Chalkogen-Verhältnis von 1 zu etwa 1.85 wenig bekannt ist, wurde zum Anlass genommen, Untersuchungen bezüglich der Synthesen und der Kristallstrukturen dieser Verbindungen durchzuführen.

5.5.2 Synthese der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten Phasen der Zusammensetzung $LnSe_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm) sowie die Phase $PrS_{1.85}$ dargestellt und charakterisiert werden.

Wie bereits in Kapitel 5.1.4 erwähnt, lässt sich $PrS_{1.85}$ mittels chemischen Gasphasentransports eines vorreagierten Pulvers der Nominalzusammensetzung „$PrS_{1.77}$“ synthetisieren. Durch Zugabe von etwa 5 bis 10 mg Brom bildet sich bei den Reaktionsbedingungen SBr_2, welches als Transportmittel bei dieser Reaktion dient. Der Transport verläuft von T_2 = 1173 K (ϑ_2 = 900°C) nach T_1 = 953 K (ϑ_1 = 680°C) gemäß der Gleichgewichtsreaktion

$$PrS_{1.77(s)} + 2.5\ SBr_{2(g)} \rightleftharpoons PrBr_{3(g)} + 2\ Br_{(g)} + 2.135\ S_{2(g)}$$

und liefert nach einer Reaktionszeit von zwei bis drei Wochen dunkelrote bis schwarze, luft- und wasserunempfindliche Kristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 0.5 mm. Diese können durch Waschen mit Ethanol vom Transportmittel oder anderen Produkten befreit werden.

Es ist möglich Kristalle der Verbindungen $Ln\text{Se}_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm) und $\text{PrS}_{1.85}$ mittels Synthese aus den Elementen in einem KBr-Fluss, bei einer Temperatur von 1123 K und anschließendem langsamen Abkühlen darzustellen. Das Flussmittel kann mit einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Ethanol entfernt werden. Im Fall der Selenide erhält man schwarze, metallisch glänzende Quader, wohingegen $\text{PrS}_{1.85}$ je nach Dicke rote bis rot-schwarze Pyramidenstümpfe ausbildet.

5.5.3 Beugungsbild der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se) und HRTEM Untersuchungen am Beispiel des $\text{PrSe}_{1.85}$

Untersuchungen hinsichtlich der Kristallqualität und der Gitterparameter mit Hilfe der Buerger-Präzessionsmethode zeigten für die Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se) ein ungewöhnliches Beugungsbild.

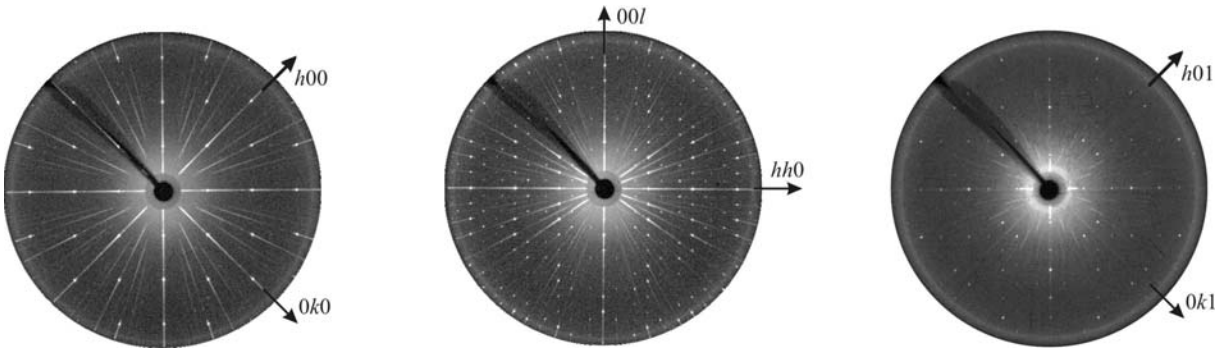


Abbildung 5.5-1: Buerger-Präzessionsaufnahmen von $\text{PrSe}_{1.85}$.

Die Beugungsbilder aller untersuchten Kristalle der Zusammensetzung $LnQ_{1.85}$ weisen tetragonale Symmetrie auf (Abbildung 5.5-1). In der Schicht $hk0$ sind nur Reflexe mit $h + k = 2n$ vorhanden, was auf das Vorhandensein einer n-Gleitspiegelebene hinweist. Des Weiteren können bei genauer Betrachtung und starker Vergrößerung intensitätsschwache Überstrukturreflexe gefunden werden.

Weitere Überstrukturreflexe findet man in der Schicht hhl, in der alle Hauptsstrukturreflexe vorhanden sind. Die Überstrukturreflexe liegen in Richtung c^* zwischen den intensitätsstärkeren Reflexen und weisen auf eine Verdopplung des Gitterparameters c hin. Auf Grundlage der Hauptstrukturreflexe ergeben sich aus Buerger-Aufnahmen die Gitterparameter der Subzelle als $a = b \approx 4$ Å und $c \approx 8$ Å.

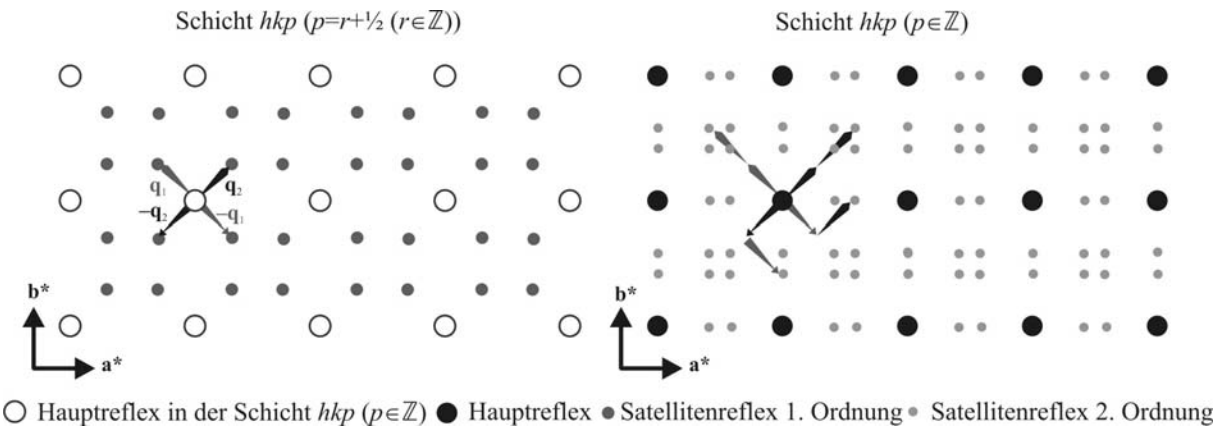


Abbildung 5.5-2: Schematische Darstellung zweier Schichten aus dem Beugungsbild von $PrSe_{1.85}$.

Aus der Schicht *hkp* ($p = r$+½ (r∈ℤ)) wird deutlich, dass sich nicht alle Reflexe des Beugungsbilds mit Hilfe dieser tetragonalen Zelle indizieren lassen. Man findet in dieser Schicht intensitätsschwache Reflexe, welche sich nicht mit Hilfe eines dreidimensionalen Netzes und den Millerschen Indizes *h*, *k* und *l* indizieren lassen.

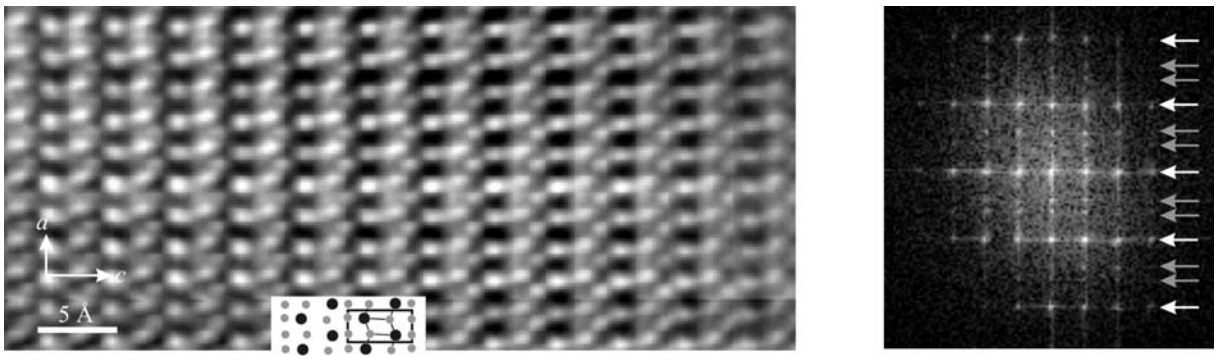


Abbildung 5.5-3: HRTEM-Aufnahme von $PrSe_{1.85}$ entlang [010], mit Ausschnitt aus der gemittelten Struktur (links), Fourier-Transformierte der HRTEM-Aufnahme, Verdeutlichung der Linien der Hauptreflexe mit weißen, der Satelliten 2. Ordnung mit grauen Pfeilen (rechts).

Um alle Reflexe des Beugungsbilds indizieren zu können, wurden zwei zusätzliche Vektoren $\mathbf{q}_1$ und $\mathbf{q}_2$ eingeführt. Die Beugungsbilder der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ können mit Hilfe von fünf Vektoren und den zugehörigen Indizes *hklmn* indiziert werden. Die Verwendung der fünf Indizes führt dazu, dass diese Substanzen als (3+2)-dimensional modulierte Verbindungen betrachtet werden müssen. Die Inkommensurabilität der Vektoren $\mathbf{q}_1 = (–0.29, 0.29, ½)$ und $\mathbf{q}_2 = (–0.29, 0.29, ½)$ bedingt, dass diese Strukturen in Richtung der Achsen **a** und **b** keine Translationssymmetrie aufweisen.

In den HRTEM-Aufnahmen von $PrSe_{1.85}$-Kristalliten sind wohlgeordnete einkristalline Domänen mit einer Größe von bis zu 30 nm zu erkennen (Abbildung 5.5-3). Die im Bild eingeblendete Elementarzelle ist die Elementarzelle der gemittelten Struktur. Die Fourier-Transformierten solcher Domänen zeigen neben Hauptreflexen ebenfalls Satelliten, welche die röntgenographisch ermittelten Modulationsvektoren $\mathbf{q}_1$ und $\mathbf{q}_2$ bestätigen. Es wurden keine Hinweise auf unterschiedliche Ordnungsmuster in verschiedenen Domänen gefunden.

5.5.4 Gemittelte Struktur der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (*Ln* = La – Nd, Sm; *Q* = S, Se) am Beispiel des $PrSe_{1.85}$

Die Beschreibung der Strukturlösung wird am Beispiel des $PrSe_{1.85}$ durchgeführt und gilt für die isotypen Verbindungen analog.

Das Beugungsbild weist eine tetragonale Symmetrie auf. Mit den Reflexbedingungen Reflexe *hk*0 nur vorhanden für $h + k = 2n$ und Reflexe *0k*0 nur vorhanden für $k = 2n$ kommen als einzige Raumgruppen *P*4/*n* und *P*4/*nmm* in Frage. Die gemittelten Strukturen wurden aus absorptionskorrigierten Datensätzen, welche nur die Reflexe mit den Indizes *hkl*00 enthielten, in der Raumgruppe *P*4/*nmm* gelöst und mit den in Tabelle 5.5-1 angegebenen Gitterparametern zu den dargestellten Gütewerten verfeinert.

Tabelle 5.5-1: Gitter-, Besetzungsparameter (*k*) und Verfeinerungsgütewerte der Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (*Ln* = La – Nd, Sm; *Q* = S, Se).

Verbindung	***a*** **/Å**	***c*** **/Å**	R_1 / wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	***k*[*Q*2]**
$LaSe_{1.85}$	4.231(1)	8.569(2)	0.030 / 0.112	0.84(1)
$CeSe_{1.85}$	4.178(1)	8.471(2)	0.043 / 0.128	0.82(1)
$PrSe_{1.85}$	4.147(1)	8.419(2)	0.037 / 0.098	0.85(1)
$NdSe_{1.85}$	4.123(1)	8.396(2)	0.039 / 0.119	0.82(1)
$SmSe_{1.85}$	4.080(1)	8.336(2)	0.036 / 0.101	0.84(1)
$PrS_{1.85}$	4.000(1)	8.042(2)	0.036 / 0.065	0.85(1)

Die Verfeinerung der Besetzungswahrscheinlichkeit des Se2-Atoms in $PrSe_{1.85}$ ergab einen Wert von 0,85(1). Die Zusammensetzungen sind in guter Übereinstimmung mit denen, welche anhand von Dampfdruckmessungen bestimmt wurden [4, 99, 100]. Eine Verfeinerung der Besetzungswahrscheinlichkeiten der anderen Atome ergab im Rahmen der Standardabweichung Werte von eins. Als gegliederte Formel für diese Verbindungen erhält man daher $[PrSe]^{+}[Se_{0,85}]^{-}$.

Die in Abbildung 5.5-4 dargestellten Schwingungsellipsoide haben für Se2 in der planaren Schicht eine große Halbachse parallel der Achsen *a* und *b*. Entlang der Achse *c* ist diese Auslenkung nicht so stark ausgeprägt. Daraus lässt sich schließen, dass die Modulation für das Se2-Atom parallel zur planaren Schicht stärker ausgeprägt sein sollte als senkrecht zu dieser.

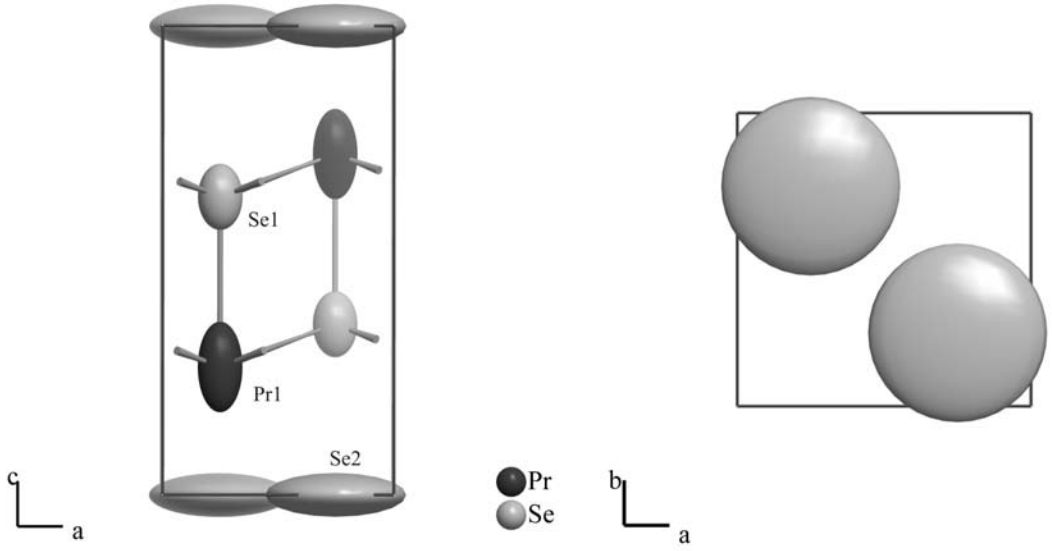


Abbildung 5.5-4 Gemittelte Kristallstruktur der Verbindung $PrSe_{1.85}$ (links); planare Selenschicht im $PrSe_{1.85}$ (rechts) (Ellipsoide mit Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 99.9 %)

Die thermischen Auslenkungsparameter der Atome Pr1 und Se1 zeigen eine verstärkte Auslenkung entlang der *c*-Achse. Die Auslenkung ist für Se1 jedoch bei Weitem nicht so stark ausgeprägt wie für die Praseodymatome (Abbildung 5.5-4). Die Auslenkung der Praseodymatome kann durch die Ausdünnung bzw. Modulation und die damit entstehenden Leerstellen in der planaren Selenschicht hervorgerufen werden.

Für $PrSe_{1.85}$ liegen die Abstände der Selenatome in der planaren Schicht bei 2.931(1) Å. Dieser Abstand kann jedoch nicht als kovalent einfachbindend angesehen werden, da dieser wesentlich größer ist als der doppelte Kovalenzradius des Selens (r_K(Se) = 1.16 Å). [77]. Gemäß der Summenformel $PrSe_{1.85}$ beträgt die Valenzelektronenkonzentration (VEK) etwa 7.2 pro Selenatom in der planaren Schicht. Die Bindigkeit für diese Atome nimmt den Wert 0.8 an. Gebrochene Werte werden nach dem Zintl-Klemm-Konzept in die nächstliegenden ganzzahligen Werte aufgeteilt, somit resultiert, dass etwa 80 % der Selenatome dieser Schicht Se_2^{2-}-Hanteln bilden sollten. Da der Se2–Se2-Abstand in der planaren Schicht der Subzelle mit 2.931(1) Å keine Bindung zulässt, sollte diese Schicht unter Ausbildung einer niedersymmetrischen Überstruktur verzerren.

5.5.5 Entwicklung eines (3+2)-dimensionalen Strukturmodells für die Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se) am Beispiel von $PrSe_{1.85}$

Zur Lösung der modulierten Struktur von $PrSe_{1.85}$ wurde das Programmpaket Jana2000 verwendet [21]. Die Zweidimensionalität der Modulation wird durch die Anwesenheit von Kreuztermen (engl. cross-terms) untermauert. Um den kommensurablen Anteil des Modulationsvektors zu eliminieren, wurde unter Einführung eines Zentrierungsvektors (0, 0, ½, ½, ½) die *c*-Achse der Subzelle verdoppelt. Die Basisvektoren der Subzelle wurden

zu $a' = b' = 4.145(1)$ Å und $c' = 16.838(2)$ Å und die Modulationsvektoren $\mathbf{q}_1' = (-0.293(1), 0.293(1), 0)$ und $\mathbf{q}_2' = (0.293(1), 0.293(1), 0)$ transformiert.

Ausgehend von der Basisraumgruppe *P*4/*nmm* (Nr. 129) stehen für eine zweidimensional modulierte Struktur mit den **q**-Vektoren $\mathbf{q}_1 = (0.293(1), 0.293(1), ½)$ und $\mathbf{q}_2 = (0.293(1), -0.293(1), ½)$ zwei potentielle Superraumgruppen zur Auswahl. Aufgrund der beobachteten Reflexbedingungen konnte die Superraumgruppe *P*4/*nmm*(–*α*–*α*½,–*αα*½)00*mg* (Nr. 3111) ausgeschlossen werden. Als einzig mögliche Superraumgruppe mit der Basisraumgruppe *P*4/*nmm* kam *P*4/*nmm*(–*α*–*α*½,–*αα*½)00*mm* (Nr. 3110) in Frage.

Da ein ähnliches Beugungsbild auch in niedersymmetrischen Klassen hervorgerufen werden kann, wurde ein Strukturmodell ebenfalls in der durch Symmetrieabstieg generierten Superraumgruppe *P*4/*n*(–*αβ*½,*βα*½)00 (Nr. 2593) aufgestellt.

Tabelle 5.5-2: Vergleich der Verfeinerungsgütewerte der Raumgruppen *P*4/*nmm*(–*α*–*α*½,–*αα*½)00*mm* und *P*4/*n*(–*αβ*½,*βα*½)00 für $PrSe_{1.85}$.

	P*4/*nmm*(–*α*–*α*½,–*αα* ½)00*mm ***α* = 0.293(1)**			***P*4/*n*(–*αβ*½,*βα*½)00** ***α* = *β* = 0.293(1)**		
	Haupt-reflexe	Satelliten 1. Ord.	Satelliten 2. Ord.	Haupt-reflexe	Satelliten 1. Ord.	Satelliten 2. Ord.
R_1 alle Reflexe	0.03	0.07	0.30	0.03	0.06	0.21
wR_2 alle Reflexe	0.08	0.12	0.38	0.07	0.10	0.26
Anzahl Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ / alle	155 / 162	364 / 483	495 / 980	222 / 226	651 / 884	779 / 1750
GooF	1.88			1.26		
Daten / Parameter	43.9			39.7		
R_{int}	8.57			7.91		
Restelektronen-dichte	18.37 / –18.17 e Å^{-3}			5.04 / –3.61 e Å^{-3}		

Die Verfeinerungen in den Superraumgruppen *P*4/*n*(–*αβ*½,*βα*½)00 (Nr. 2593) und *P*4/*nmm*(–*α*–*α*½,–*αα*½)00*mm* (Nr. 3110) liefern nahezu ununterscheidbare Strukturmodelle. Da in der niedersymmetrischen Laue-Klasse trotz eines geringfügig schlechteren Daten-Parameter-Verhältnisses die besseren Gütewerte und wesentlich bessere Restelektronendichten erhalten wurden, werden die untersuchten Strukturen in der Superraumgruppe *P*4/*n*(–*αβ*½,*βα*½)00 (Nr. 2593) beschrieben (Tabelle 5.5–2).

Wie die Abbildung 5.5-5 zeigt, handelt es sich bei einem Symmetrieabstieg aus der Raumgruppe *P*4/*nmm* nach *P*4/*n* um einen translationengleichen Abstieg vom Index 2. Dieser führte dazu, dass die Strukturbestimmung in der Raumgruppe *P*4/*n*(–*αβ*½,*βα*½)00 unter Berücksichtigung eines Zwillingsgesetzes geschah. Für die Verfeinerung in der Raumgruppe *P*4/*n*(–*αβ*½,*βα*½)00 wurde eine Verzwillingung mit der Matrix (0 1 0, 1 0 0, 0 0 –1)

vorgegeben, welche als Zwillingselement einer zweizähligen Drehachse entlang [110] in der höhersymmetrischen Laue-Klasse 4/*mmm* entspricht. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Symmetriereduktion zwar zu einer Verringerung der Punktlagensymmetrie aller drei besetzten Punktlagen führt, diese aber immer noch denselben Restriktionen bezüglich der Lageparameter unterliegen. Der Verlust der Symmetrierestriktionen wirkt sich also größtenteils auf die zu verfeinernden Modulationsparameter aus.

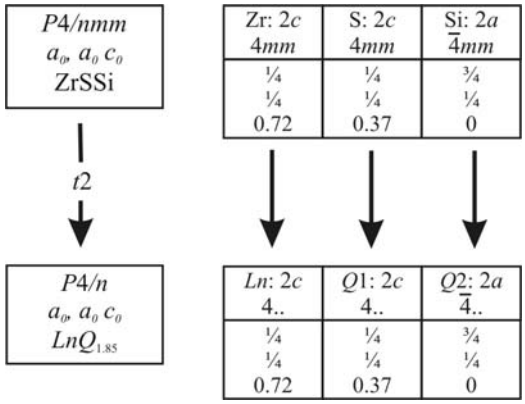


Abbildung 5.5-5: Bärnighausen-Stammbaum für die Verbindungen $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se) ausgehend von der Raumgruppe *P*4/*nmm*.

Ausgehend von der Basisstruktur wurde begonnen, die Besetzungs- und Positionsmodulation der Se2-Atome mit Hilfe von anfänglich zwei und am Ende sechs harmonischen Wellen anzupassen. Außerdem wurden die Lagemodulationen der Pr1-Atome mit Hilfe von sechs, die der Se1-Atome mit Hilfe von vier harmonischen Wellen angepasst. Zum Ende der Verfeinerung wurden unter Verwendung von jeweils vier harmonischen Funktionen die anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome verfeinert (Tabelle 5.5-3).

Anhand der exemplarisch gezeigten Fourier-Karten der Se2-Lage des $PrSe_{1.85}$ ist ersichtlich, dass die Lagemodulation eher einer Sägezahnfunktion als einer harmonischen Welle gleicht (Abbildung 5.5-6). Das Programm Jana2000 bietet nur für (3+1)-dimensionale Fragestellungen die Möglichkeit der Anwendung von anharmonischen Funktionen. Aus diesem Grund mussten die Modulationsfunktionen mit Hilfe von harmonischen Funktionen angepasst werden. Da für die Anpassung der Strukturen aufgrund der kleinen Zahl an Satelliten höherer Ordnung nur eine geringe Anzahl an Wellen benutzt werden konnte, ist bei den Strukturmodellen mit starken Abbrucheffekten und einem „Über-“ bzw. „Unterschwingen“ der angepassten Modulation zu rechnen. Trotz der Hinweise auf die Existenz von Satelliten höherer Ordnung, wurde die Verfeinerungsrechnung lediglich mit Satelliten erster und zweiter Ordnung durchgeführt, da nur 153 von möglichen 1383 Satelliten dritter bzw. vierter Ordnung eine Intensität größer $3\sigma(I)$ aufwiesen.

Tabelle 5.5-3: Richtung der Modulationswellen im reziproken Raum für $PrSe_{1.85}$ in der Raumgruppe $P4/n(-\alpha\beta½,\beta\alpha½)00$.

Welle	Richtung
1	$\mathbf{q}_1$
2	$\mathbf{q}_2$
3	$\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_1$
4	$-\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2$
5	$2\mathbf{q}_1$
6	$2\mathbf{q}_2$

Die Anpassung führte dennoch zu einem chemisch sinnvollen Abbild der modulierten Strukturen mit realistischen interatomaren Abständen. Die durch die Modulationsrechnung bestimmte Zusammensetzung $PrSe_{1.85(1)}$ stimmt exakt mit der der gemittelten Struktur überein (Kapitel 5.5.4).

5.5.6 Strukturbeschreibung und Diskussion von $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se) am Beispiel von $PrSe_{1.85}$

Die Struktur des $PrSe_{1.85}$ wurde mit Hilfe eines Datensatzes gelöst und verfeinert, welcher bei Zimmertemperatur gemessen wurde. Die Messungen bei Zimmertemperatur und bei 130 K unterscheiden sich lediglich hinsichtlich des Signal-Rausch-Verhältnisses und der Gitterparameter, welche bei 298 K mit a = 4.144(1) Å und c = 8.419 Å und bei 130 K mit a = 4.137(1) Å und c = 8.398(2) Å bestimmt wurden. Die Modulationsvektoren wurden in beiden Fällen zu $\mathbf{q}_1$ = (–0.292(1), 0.292(1), ½) und $\mathbf{q}_2$ = (0.292(1), 0.292(1), ½) verfeinert. Diese Temperaturunabhängigkeit ist ein weiteres Indiz dafür, dass eine Besetzungsmodulation in den untersuchten Verbindungen vorliegt. Der Tieftemperaturdatensatz lieferte jedoch Gütewerte die geringfügig schlechter waren, als die des Raumtemperaturdatensatzes.

Die Elektronendichtekarten (Abbildung 5.5-6 und Abbildung 5.5-7) zeigen die angepasste Lagemodulation (graue Linie) für das Selenatom der planaren Schicht. Die Anpassung lieferte ein gutes Modell zur Beschreibung der Position, da sowohl der Verlauf der Elektronendichte als auch die Unterbrechungen dieser, welche durch die Besetzungsmodulation hervorgerufen werden, gut wiedergegeben sind.

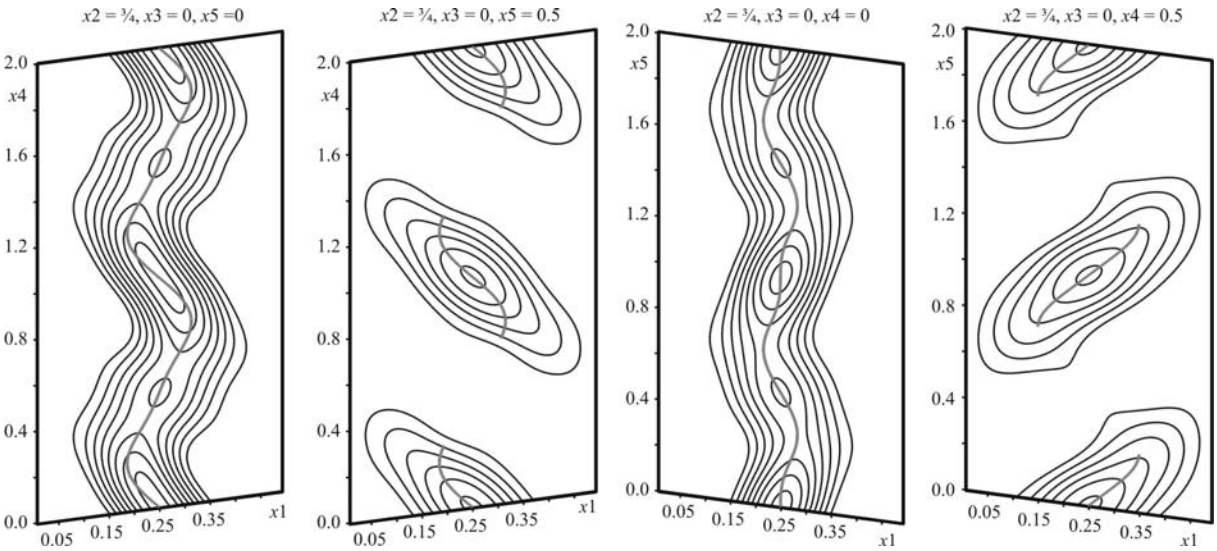


Abbildung 5.5-6: Fourier-Karten von $PrSe_{1.85}$ mit angepasster Atomlage für Se2 (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; grauen Linie: berechnete Position des Se2-Atoms; minimaler Besetzungsparameter Se2: 55%).

An der sehr starken Amplitude der sinoidalen Funktion, ist eine starke Lagemodulation des Se2 zu erkennen, welche entlang der Achsen *x*1 und *x*2 stärker ausgeprägt ist als parallel zur *x*3-Achse (Abbildung 5.5-7). Diese Beobachtung wird durch die bereits in Kapitel 5.5.4 erwähnte Tatsache gestützt, dass die Auslenkungsparameter der gemittelten Struktur eine wesentlich stärkere Auslenkung entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse zeigen als entlang der *c*-Achse.

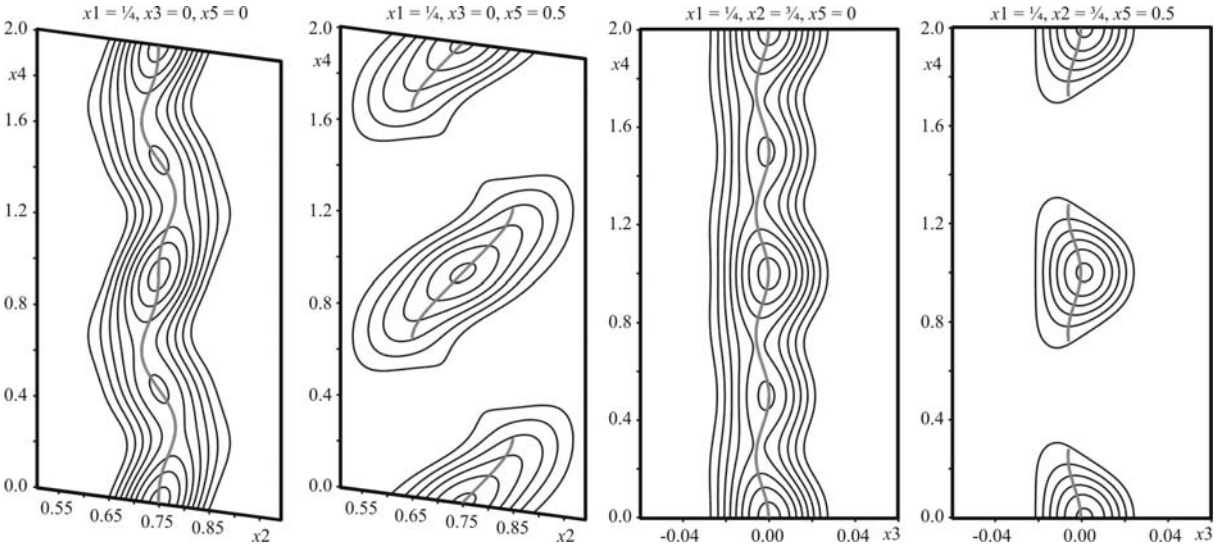


Abbildung 5.5-7: Fourier-Karten von $PrSe_{1.85}$ mit angepasster Atomlage für Se2 (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; grauen Linie: berechnete Position des Se2-Atoms; minimaler Besetzungsparameter Se2: 55%).

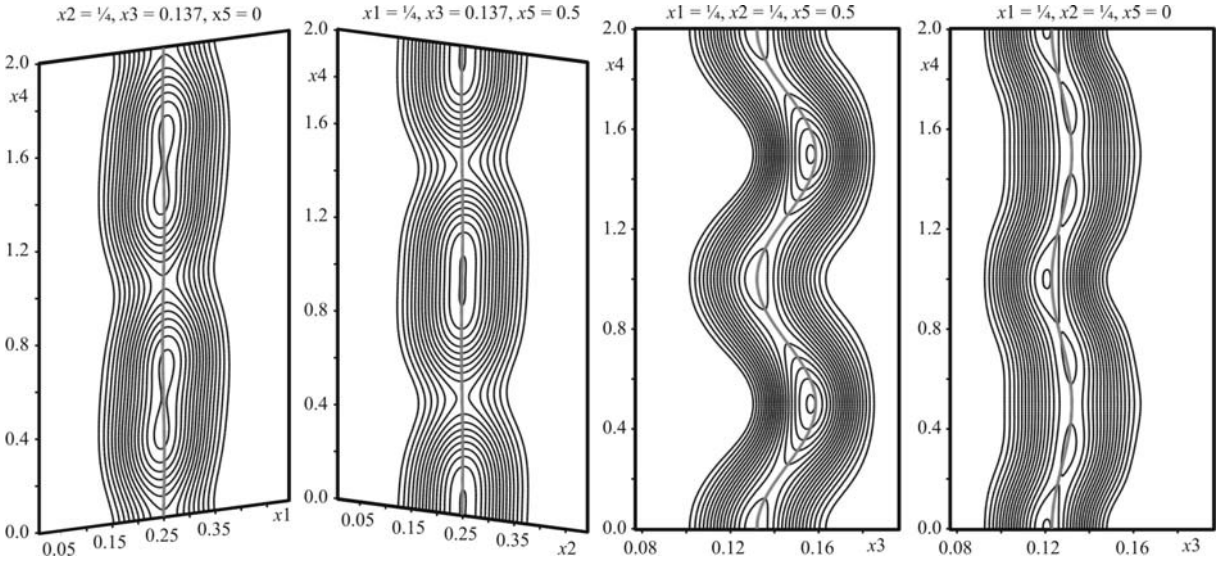


Abbildung 5.5-8: Fourier-Karten von $PrSe_{1.85}$ mit angepasster Atomlage für Pr1 (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; grauen Linie: berechnete Position des Pr1-Atoms).

Die in Abbildung 5.5-8 und Abbildung 5.5-9 dargestellten Fourier-Karten des Praseodym- sowie des Selenatoms der gewellten Doppelschicht zeigen eine fast linear verlaufenden Elektronendichte beider Atome entlang der x4-Koordinate bei einer Auftragung gegen die x1- bzw. x2-Achse.

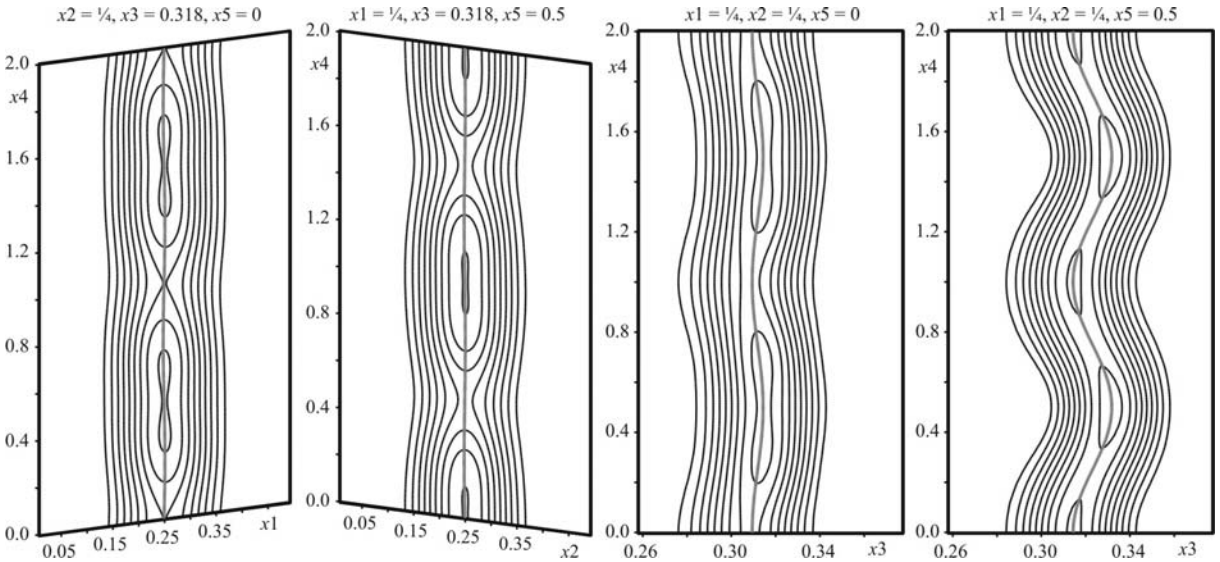


Abbildung 5.5-9: Fourier-Karten von $PrSe_{1.85}$ mit angepasster Atomlage für Se1 (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; grauen Linie: berechnete Position des Se1-Atoms).

Bei einer Auftragung des Elektronendichteverlaufs von Pr1 und Se1 entlang der x4- und x3-Achse ist eine ausgeprägte Positionsmodulation erkennbar, welche für das

Praseodymatom stärker ausgeprägt ist als für das Selenatom (Abbildung 5.5-8 und Abbildung 5.5-9). Dies wird ebenfalls durch die Aussagen hinsichtlich der Auslenkungsparameter in Kapitel 5.5.4 bestätigt.

Die Strukturierung in der Elektronendichte, wie sie bei beiden Atomen der gewellten Doppelschicht in der Auftragung $x4$ gegen $x1$ zu erkennen ist, lässt sich nicht, wie man vermuten könnte auf eine Besetzungsmodulation zurückführen. Die Anpassung solch einer Modulation ergibt Besetzungsparameter von eins. Des Weiteren würde man eine Besetzungsmodulation in allen Elektronendichtekarten bei einer Auftragung von $x4$ bzw. $x5$ gegen die Realraumkoordinate erkennen. In den Fourier-Karten der $x4$-$x3$-Ebene lassen sich bei unterschiedlichen Werten für $x5$ eine weniger bzw. kaum ausgeprägte Texturierung der Elektronendichte erkennen. Die in den Fourier-Karten der $x4$-$x1$- bzw. $x4$-$x2$-Ebene auftretende Strukturierung der Elektronendichte kann also ein Artefakt darstellen, welches durch Abbrucheffekte hervorgerufen werden kann, oder durch die Modulation entlang $x3$ verursacht werden. Anhand dieser Fourier-Karten ist ersichtlich, dass die Anpassung der inkommensurabel modulierten Struktur die tatsächlich vorherrschende Atomanordnung gut wiedergeben kann.

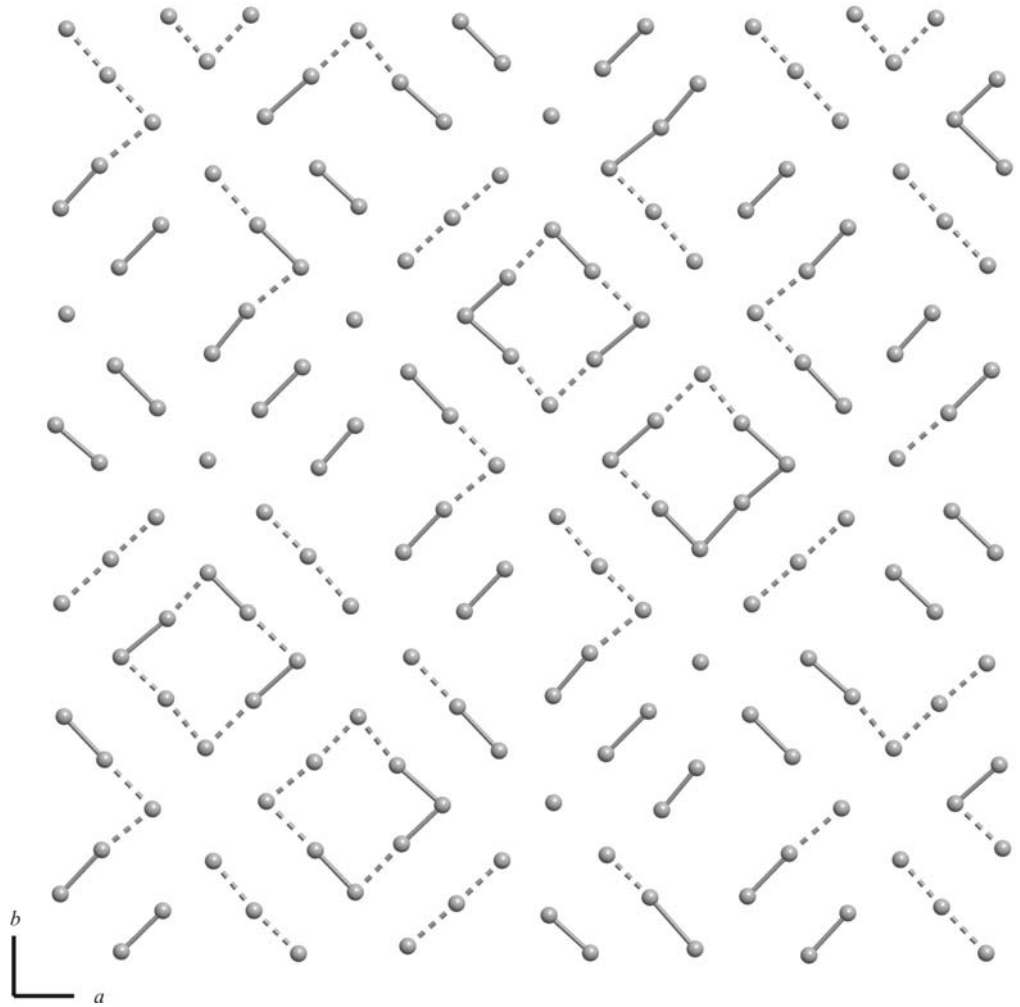


Abbildung 5.5-10: Ausschnitt aus der planaren Selenschicht in $PrSe_{1.85}$ in $z \approx 0$ (10×10-facher Ausschnitt bezogen auf die Subzelle; massive Linien $d < 2.6$ Å, gestrichelte Linien $2.6 \leq d \leq 2.9$ Å)

Nimmt man die interatomaren Abstände der bekannten Lanthanoidpolyselenide zur Grundlage, können drei Bereiche von Selen-Selen-Abständen im $PrSe_{1.85}$ festgelegt werden, die in Abbildung 5.5-10 verdeutlicht sind. Die Selen-Selen-Abstände kleiner 2.6 Å können als Selen-Selen-Einfachbindung angesehen werden. Der Abstand im zweiten Bereich beträgt zwischen 2.6 und 2.9 Å. In diesem Fall kann von einer Überlagerung zweier fehlgeordneter Hanteln ausgegangen werden (Abbildung 5.5-11) [11]. Es ist auch denkbar, dass diese Abstände durch die Ausbildung von 4e3z-Bindungen hervorgerufen werden.

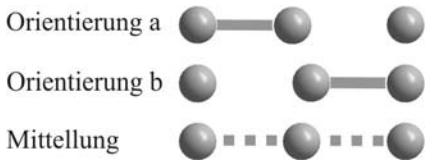


Abbildung 5.5-11: Überlagerung zweier Hantel verschiedener Orientierungen.

Bei solch einer Überlagerung würde ein mittlerer Abstand resultieren, welcher zwischen einer Einfachbindung und dem Abstand einer nichtbindenden Wechselwirkung liegt. Der dritte Bereich ist ein Abstand größer als 2.9 Å, wobei man von nichtbindenden Wechselwirkungen sprechen kann.

In der Darstellung der Selenschicht (Abbildung 5.5-10) sind typische Baueinheiten zu erkennen, welche auch aus anderen Strukturen der Lanthanoidpolychalkogenide $LnQ_{2-\delta}$ ($\delta \leq 0.1$) bekannt sind. Eine dieser Strukturbaueinheiten ist die speichenartige Anordnung von vier Se_2^{2-}-Hanteln um ein isoliertes Se^{2-}-Ion. Eine weitere bereits für diese Strukturfamilie bekannte Formation ist ein homodromer $[\square@(Se_2^{2-})_4]$-„Achtring“, welcher sich um eine Leerstelle anordnet. Außerdem treten in der planaren Schicht Leerstellenpaare auf, die auch in der Struktur der ternären Verbindung $Nd_{0.6}Gd_{0.4}Se_{1.85}$ gefunden wurden [26].

Aufgrund der Änderung von strukturellen Parametern, wie interatomarer Abstände, Bindungswinkel, Besetzungsparameter, in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung t bzw. u, können aperiodische Strukturen nicht wie dreidimensional translationssymmetrische Strukturen nur anhand eines Strukturbildes und den sich ergebenden Abständen diskutiert werden. Für ein besseres Verständnis dieser Strukturen werden Diagramme benötigt, die den Verlauf der strukturellen Parameter in Abhängigkeit von den Phasenverschiebungen der Modulation t bzw. u angeben.

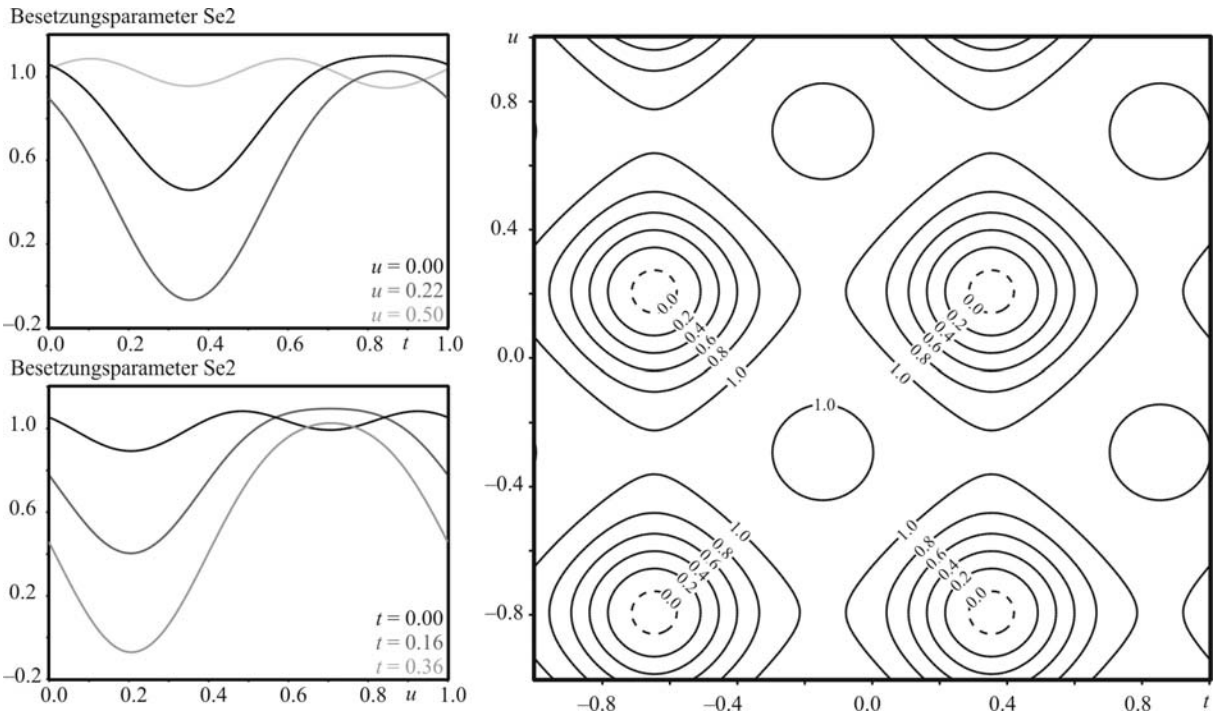


Abbildung 5.5-12: Ausgewählte *t*-und *u*-Plots des Besetzungsparameters des Se2 im $PrSe_{1.85}$ (links), Höhenlinienkarte des Besetzungsparameters für Se2 in Abhängigkeit von *t* und *u* (rechts)

Wie in Abbildung 5.5-12 gezeigt, wird ein Besetzungsparameter von kleiner Null für $t = 0.36\pm0.03$ und $u = 0.22\pm0.03$ erreicht. Wenn die Atome mit einem Besetzungsparameter größer Null als vorhanden angenommen werden, spiegelt dies nicht die Besetzung wider, welche in der Verfeinerung der Basiszelle gefunden wurde. Um eine realistische Wiedergabe der vorhandenen Atome zu erreichen, muss der Grenzwert auf 0.55 erhöht werden. Bei diesem Wert findet man im resultierendem Strukturbild in der planaren Schicht (Abbildung 5.5-10) ein Verhältnis von 15 Leerstellen auf insgesamt 100 möglichen Plätzen. Mit diesem Wert wird somit eine Besetzung der planaren Schicht erzielt, die der gefundenen Zusammensetzung von $PrSe_{1.85(1)}$ entspricht. Die Zusammensetzung lässt sich nur realisieren, wenn in der planaren Schicht neben Se_2^{2-}-Hanteln, Se^{2-}-Ionen und Leerstellen auch Doppelleerstellen vorhanden sind. Hinweise auf die Existenz von Doppelleerstellen findet man unter der Vorgabe eines minimalen Besetzungsparameters von 0.55 in allen *t*- bzw. *u*-Plots.

Aus Abbildung 5.5-13 ist ersichtlich, dass es zwei modulierte Se2-Se2-Abstände mit sehr großen und zwei mit kleineren Amplituden gibt. Bei $u = 0$ verlaufen die beiden Abstände mit den kleineren Amplituden gegenphasig: Vergrößert sich der Abstand einer dieser beiden, wird der andere Abstand entsprechend kürzer und umgekehrt. Die beiden Abstände mit den extremen Amplituden sind gegeneinander leicht phasenverschoben. Für größere *u*-Werte verändert sich der als bindend angesehene Abstand zwischen 2.2 und 2.5 Å nur minimal in seiner Höhe, nicht jedoch in der Phase. Der Abstand welcher bei $u = 0$ einen mittleren Wert von etwa 3.25 Å besaß, ändert hingegen seine Phase und seine Amplitude.

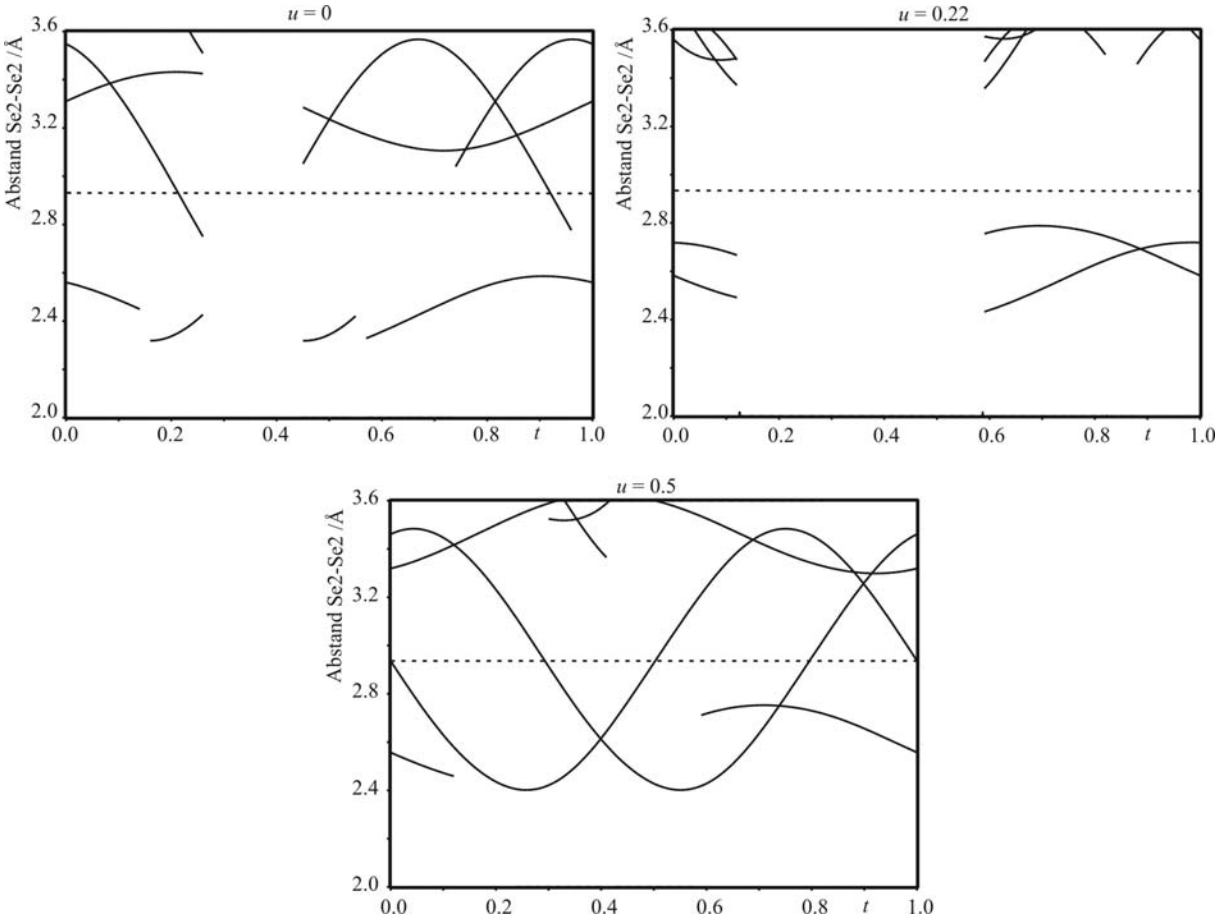


Abbildung 5.5-13: *t*-plots des Se2-Se2-Abstands in $PrSe_{1.85}$ bei verschiedenen *u*-Werten (gestrichelte Linien: mittlerer Se2-Se2-Abstand).

Die Darstellungen des Se2-Se2-Abstands in Abhängigkeit von *t* bzw. *u* in Abbildung 5.5-13 zeigen, dass sowohl bei $u = 0$ als auch bei $u = 0.22$ Bereiche zu finden sind, in denen das betrachtete Atom nicht vorhanden ist. Des Weiteren gibt es in den *t*- bzw. *u*-Plots Unterbrechungen der dargestellten Abstände, die auf fehlende Nachbaratome zurückzuführen sind. Es lassen sich jedoch keine Bereiche in den dargestellten Diagrammen finden, welche darauf hindeuten, dass sich in der ersten Koordinationsumgebung eines Se2-Atoms mehr als eine Leerstelle ausbildet. Die *t*-plots in Abbildung 5.5-13 weisen auch auf Abstände zur übernächsten Koordinationssphäre mit einer Länge größer 3.0 Å hin. Diese Atome werden zu nächsten Nachbarn, wenn der Abstand des nächsten Nachbarn in der gemittelten Struktur größer als der des übernächsten in der gemittelten Struktur wird, wie bei $u = 0.5$ und $0.3 < t < 0.5$.

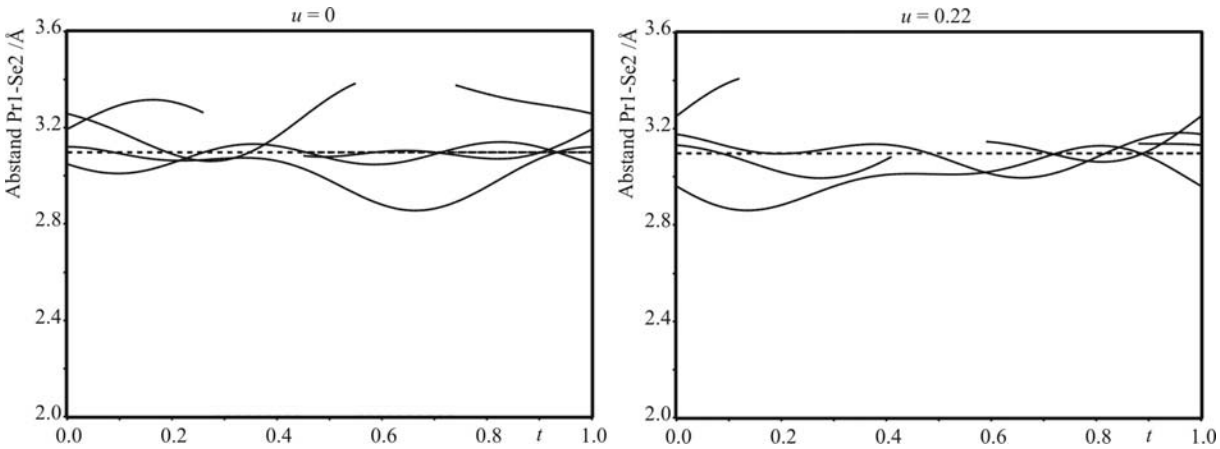


Abbildung 5.5-14: *t*-plots des Pr1-Se2-Abstands in $PrSe_{1.85}$ bei verschiedenen *u*-Werten (gestrichelte Linien: mittlerer Pr1-Se2-Abstand).

Die Ausbildung von Leerstellen in der Struktur sind auch in den *t*- bzw. *u*-Plots der Pr1-Se2-Abstände ersichtlich (Abbildung 5.5-14). Für $u = 0$ gibt es Praseodymatome mit drei bzw. vier benachbarten Se2-Atomen. Werden die Pr1-Se2-Abstände bei $u = 0.22$ betrachtet, erkennt man bei Werten von $0.4 < t < 0.6$, dass sich eine Doppelleerstelle in der Umgebung des Pr1-Atoms befindet.

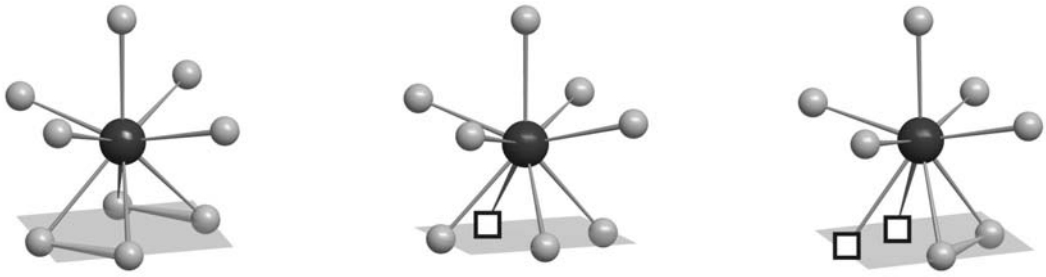


Abbildung 5.5-15: Ausgewählte Koordinationen eines Pr1-Atoms im $PrSe_{1.85}$ (graue Flächen veranschaulichen die planare Schicht).

In der Struktur ist eine Vielzahl verschiedener Koordinationspolyeder zu finden, welche sich jedoch meist nur im Bindungszustand des Chalkogenatoms der planaren Schicht unterscheiden. Drei repräsentative Vertreter für mögliche Koordinationen des Pr1-Atoms sind in Abbildung 5.5-15 dargestellt.

Bei einem Vergleich der Darstellungen des Besetzungsparameters des Se2-Atoms (Abbildung 5.5-12) mit der Abweichung d*z* vom gemittelten Lageparameter des Pr1-Atoms (Abbildung 5.5-16) ist zu erkennen, dass sich die Auslenkung entlang der *c*-Achse (d*z*) erhöht, wenn sich eine Leerstelle in der Nähe des Pr1-Atoms befindet.

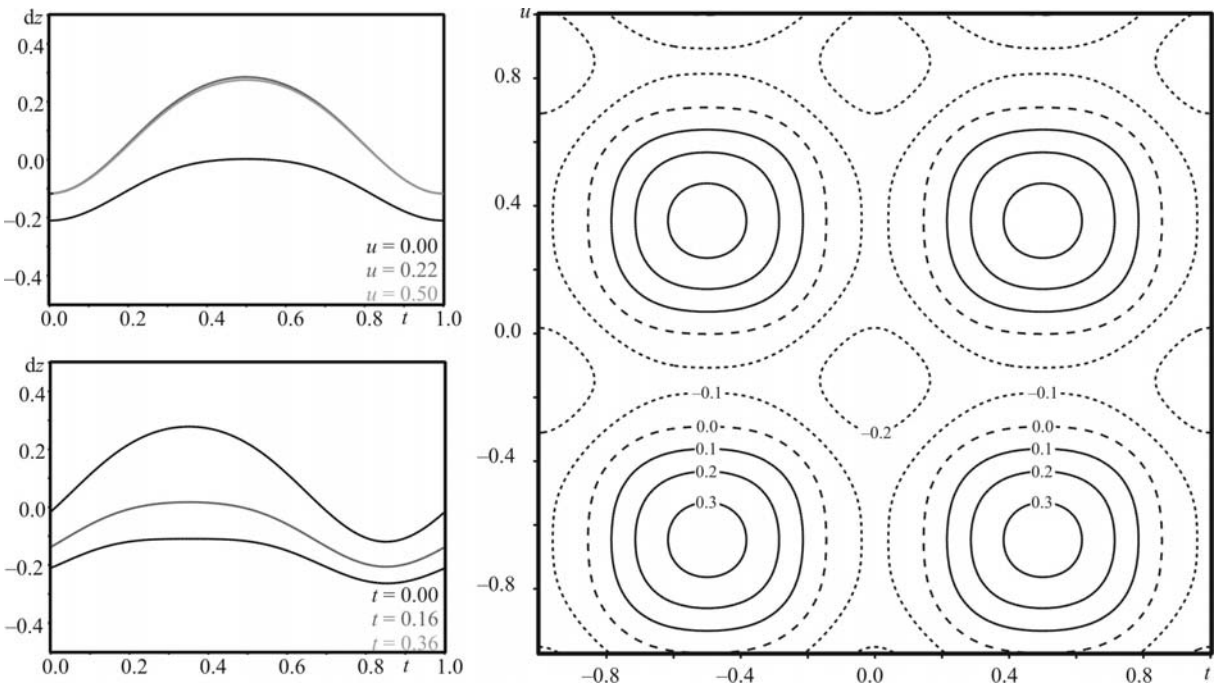


Abbildung 5.5-16: *t*-und *u*-Plots der Abweichung d*z* des Pr1 im $PrSe_{1.85}$ (links), Höhenlinienkarte der Abweichung d*z* für Pr1 in Abhängigkeit von *t* und *u* (rechts)

Da sich das definierende Pr1-Atom auf einer Wyckoff-Lage 2c mit Atomkoordinaten von (¼, ¼, *z*) und das Se2-Atom auf einer Wyckoff-Lage 2a mit den Koordinaten (¾, ¼, 0) befindet, bedeutet dies, dass sich Praseodymatome im Fall einer Leerstelle in der Koordination von der planaren Schicht entfernen. Jedoch sind die Abstände des Pr1-Atoms zu den Se2-Atomen der planaren Schicht kleiner als der mittlere Pr1-Se2-Abstand, so dass man davon ausgehen kann, dass sich der Oxidationszustand des Praseodyms nicht ändert.

Ein Praseodymatom ist weiterhin von fünf Se1-Atomen umgeben, die zwei unterschiedliche Abstände zu Pr1 haben. In Abbildung 5.5-17 wird dies durch zwei gestrichelte Linien repräsentiert. Der Abstand des Selenatoms, welches das quadratische Antiprisma überkappt, ist im Mittel mit 3.053(2) Å etwas länger als der Abstand zu den vier Selenatomen mit 3.036(3) Å, welche die überkappte quadratische Fläche des Antiprismas bilden.

Der *z*-Parameter des Se1-Atoms ändert sich gleichphasig mit dem *z*-Parameter des Pr1-Atoms. Die Abbildung 5.5-17 zeigt, wie bereits in Kapitel 5.5.4 vermutet, dass sich diese Änderung entlang der *c*-Achse für die Se1-Atome mit einer kleineren Amplitude als für Pr1-Atom auswirkt. Die unterschiedlichen Amplituden führen dazu, dass auch die Praseodym-Selen-Abstände innerhalb der gewellten Doppelschicht von der Modulation betroffen sind. Die Abweichung hinsichtlich des nichtmodulierten Falls betragen 0.093(3) Å für den längeren bzw. 0.074(3) Å für die kürzeren Abstand und sind etwa um den Faktor drei bzw. vier geringer als die Abweichung des Abstandes Pr1-Se2, welcher um 0.282(6) Å ausgehend vom nichtmodulierten Fall variieren kann. Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass alle Atome der

Struktur von der Modulation betroffen sind und die Auswirkungen mit Hilfe des hier für $PrSe_{1.85}$ vorgestellten Modells plausibel beschrieben werden können.

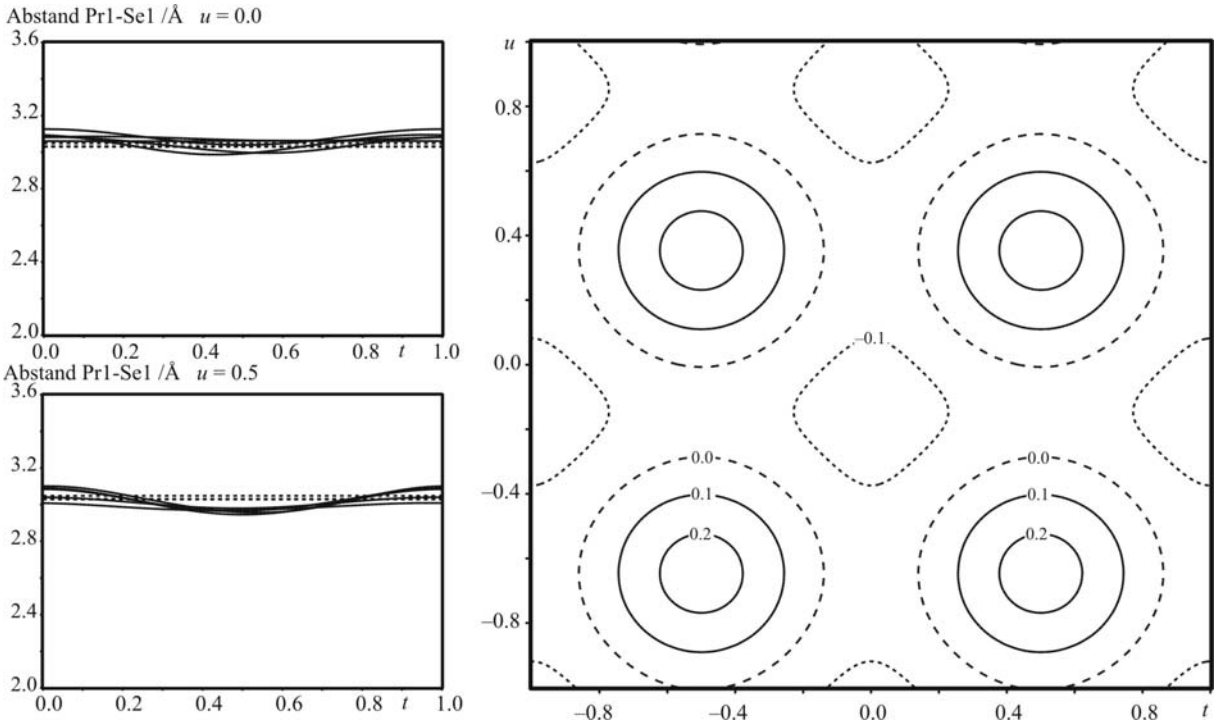


Abbildung 5.5-17: t-Plots des Pr1-Se1-Abstands in $PrSe_{1.85}$ bei verschieden u-Werten (links) (gestrichelte Linien: mittlerer Pr1-Se1-Abstand), Höhenlinienkarte der Abweichung dz für Se1 in Abhängigkeit von t und u (rechts).

5.5.7 Vergleich der isotypen $LnQ_{1.85}$-Verbindungen (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se)

Da alle hier vorgestellten Verbindungen der Zusammensetzung $LnQ_{1.85}$ (Ln = La – Nd, Sm; Q = S, Se) ein ähnliches Beugungsbild aufweisen, wurde eine umfangreiche Diskussion der Struktur und Auswirkungen der Modulation am Beispiel des $PrSe_{1.85}$ durchgeführt. Die Anpassung eines Modells im Fall einer inkommensurabel modulierten Struktur kann jedoch nicht allein an Zahlenwerten festgemacht werden. Deshalb sollen in diesem Kapitel die Strukturen mit isotyper Zusammensetzung zum $PrSe_{1.85}$ etwas genauer betrachtet werden.

$LaSe_{1.85}$

Für die Verbindung $LaSe_{1.85}$ wurde zusätzlich zu einer Datensammlung bei Zimmertemperatur ein Datensatz bei 130 K aufgenommen. Da der Tieftemperatur-Datensatz, ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zeigt, wurde die Struktur von $LaSe_{1.85}$ mit Hilfe dieses Datensatzes bestimmt. Bei der Zimmertemperaturmessung wurde die Elementarzelle tetragonaler Symmetrie zu a = 4.231(2) Å und c = 8.564(4) Å bestimmt, bei 130 K verkleinert sich die Zelle auf a = 4.207(1) Å und c = 8.517(3) Å. In beiden Fällen konnten die Satellitenreflexe mit Hilfe der beiden Modulationsvektoren $\mathbf{q}_1$ = (–0.292(1), 0.292(1), ½) und

$\mathbf{q}_2$ = (0.292(1), 0.292(1), ½) indiziert werden. Es besteht keine Abhängigkeit der Modulationsvektoren von der Temperatur.

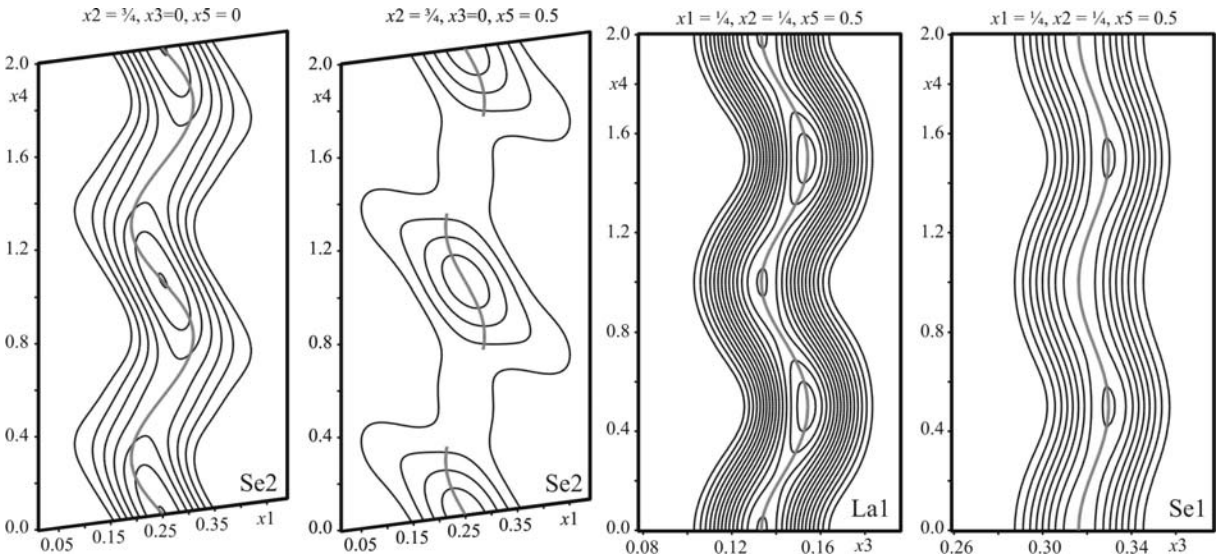


Abbildung 5.5-18: Fourier-Karten der Verbindung $LaSe_{1.85}$ mit angepassten Atomlagen (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; graue Linien: berechnete Position der jeweiligen Atome; minimaler Besetzungsparameter Se2: 55%).

Bezüglich der Anpassung der Lagemodulation im Fall des $LaSe_{1.85}$ ist aus Abbildung 5.5-18 ersichtlich, dass sie die tatsächlich vorherrschende Situation gut wiedergeben kann. Bei der Betrachtung der Elektronendichtekarten wird für die Se2-Lage bei $x5 = 0.5$ ein ungewöhnlicher Verlauf der Elektronendichte beobachtet. Obwohl aufgrund der Besetzungsmodulation für einzelne Bereiche die Lage als nicht besetzt gefunden wird, befindet sich Restelektronendichte zwischen den Maxima. Diese kann auf rechentechnische Artefakte wie Abbrucheffekte zurückzuführen sein. Der Verlauf der Elektronendichte und die darauf angepassten Modulationswellen für die Atomlagen aller drei dargestellten Atome sind denen des $PrSe_{1.85}$ sehr ähnlich, weshalb auf eine Isotypie geschlossen werden kann. Um eine sichere Aussage bezüglich der Ähnlichkeit der beiden Verbindungen zu bekommen, sollten zusätzlich die Auswirkungen der Modulationen auf das Strukturmodell betrachtet werden.

$LaSe_{1.85}$ zeigt analog zu der ausführlich diskutierten Praseodymverbindung $PrSe_{1.85}$ ein nahezu gleiches Verhalten hinsichtlich des am stärksten von der Modulation betroffen Parameters, dem Besetzungsparameter der Se2-Lage. Dieser zeigt genau wie bei $PrSe_{1.85}$ ein Minimum bei $t = 0.36$ und $u = 0.22$ (Abbildung 5.5-19). Lediglich die Amplitude der Besetzungsmodulation ist für $LaSe_{1.85}$ geringfügig schwächer ausgeprägt, was sich in der Höhenlinien-Karte am kleineren Durchmesser der Höhenlinie für den Besetzungsparameter gleich Null zeigt. Des Weiteren kann man in der Karte ein stärkeres „Über-“ und „Unterschwingen“ der Funktion erkennen, welches zu einer stärkeren Texturierung der Höhenlinienkarte außerhalb der Besetzungsparameter-Minima führt.

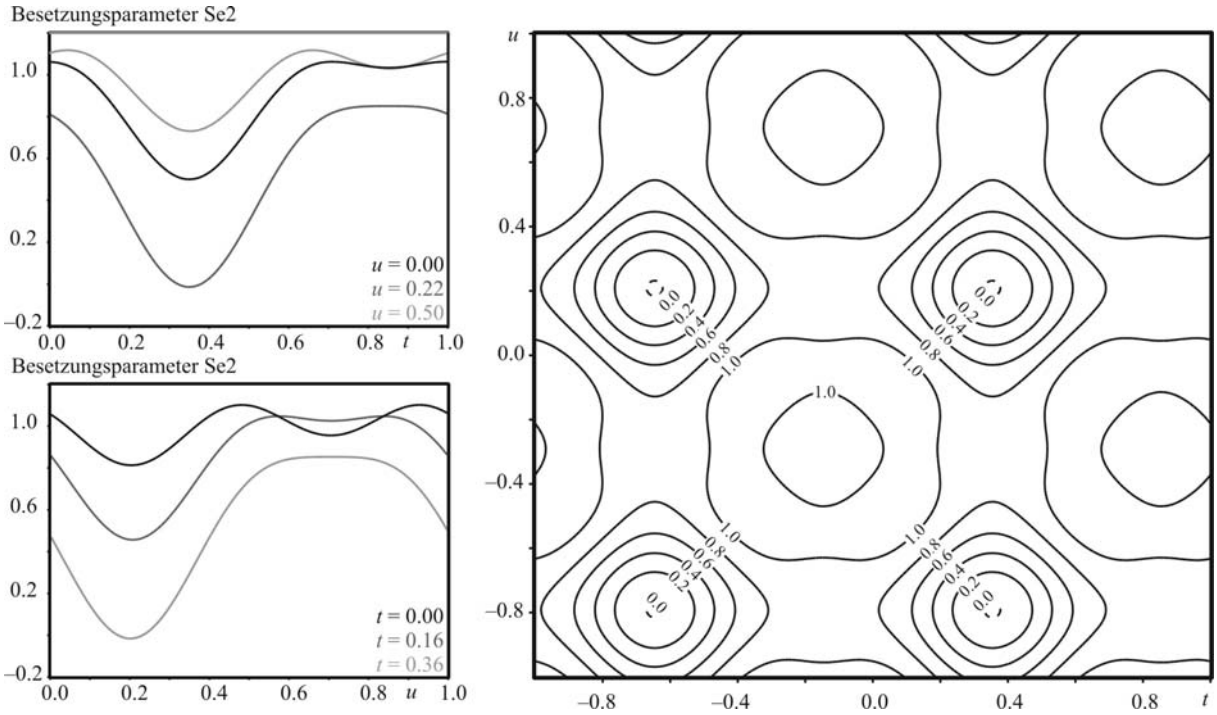


Abbildung 5.5-19: *t*-und *u*-Plots des Besetzungsparameters für Se2 im $LaSe_{1.85}$ (links), Höhenlinienkarte des Besetzungsparameters für Se2 in Abhängigkeit von *t* und *u* (rechts).

Die Messungen und Auswertungen der Datensätze von $LaSe_{1.85}$ und $PrSe_{1.85}$ bei verschiedenen Temperaturen haben gezeigt, dass die Modulationsvektoren und das daraus resultierende Strukturmodell sowohl bei 298 K als auch bei 130 K gleich sind. Aus diesem Grund wurden die Messungen aller weiteren Verbindungen bei 298 K durchgeführt.

$CeSe_{1.85}$

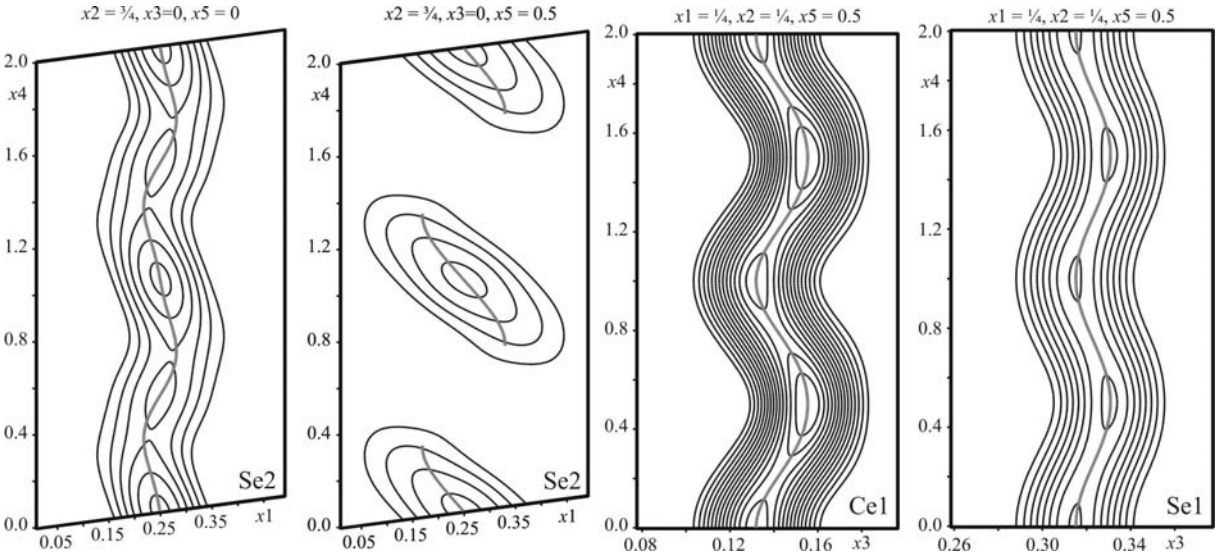


Abbildung 5.5-20: Fourier-Karten der Verbindung $CeSe_{1.85}$ mit angepassten Atomlagen (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; grauen Linie: berechnete Position der jeweiligen Atome; minimaler Besetzungsparameter Se2: 55%).

Kristalle der Zusammensetzung $CeSe_{1.85}$ zeigten ebenfalls eine inkommensurabel modulierte Struktur mit Gitterparametern der Subzelle von $a = 4.178(1)$ Å und $c = 8.471(2)$ Å. Die Überstrukturreflexe können mit Hilfe der Vektoren $\mathbf{q}_1 = (–0.292(1), 0.292(1), ½)$ und $\mathbf{q}_2 = (0.292(1), 0.292(1), ½)$ indiziert werden.

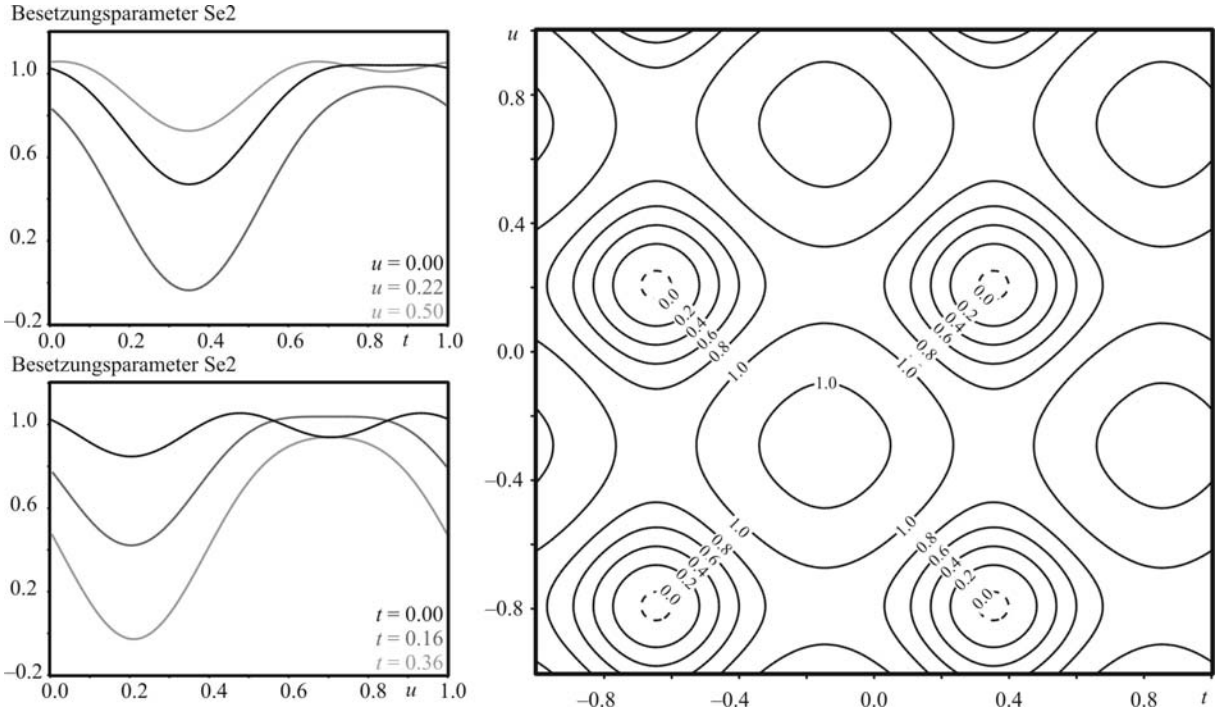


Abbildung 5.5-21: t-und u-Plots des Besetzungsparameters für Se2 im $CeSe_{1.85}$ (links), Höhenlinienkarte des Besetzungsparameters für Se2 in Abhängigkeit von t und u (rechts).

Die Atomlagen und der Besetzungsparameter der Se2-Lage im $CeSe_{1.85}$ konnten analog der Verbindung $PrSe_{1.85}$ angepasst werden. Die Anpassung der Lage- und Besetzungsmodulation kann die gefundene Elektronendichte gut beschreiben (Abbildung 5.5-20). Auch hier ist die Ähnlichkeit im Verlauf der angepassten Atomlagen mit dem der Praseodymverbindung offensichtlich. Die Analogie zu den bereits vorgestellten Verbindungen der Zusammensetzung $LnSe_{1.85}$ wird aus den Höhenlinien-Karten des Besetzungsparameters der Se2-Lage im $CeSe_{1.85}$ deutlich (Abbildung 5.5-21).

$NdSe_{1.85}$

Entsprechend der bereits vorgestellten Verbindungen liefert $NdSe_{1.85}$ ein Beugungsbild von tetragonaler Symmetrie, welches mit Hilfe der Zellparameter $a = 4.123(1)$ Å und $c = 8.896(2)$ Å und den Modulationsvektoren $\mathbf{q}_1 = (–0.293(1), 0.293(1), ½)$ und $\mathbf{q}_2 = (0.293(1), 0.293(1), ½)$ indiziert werden kann. α und β sind im Rahmen der Standardabweichung gleich zu denen der bereits vorgestellten Verbindungen der Zusammensetzung $LnQ_{1.85}$.

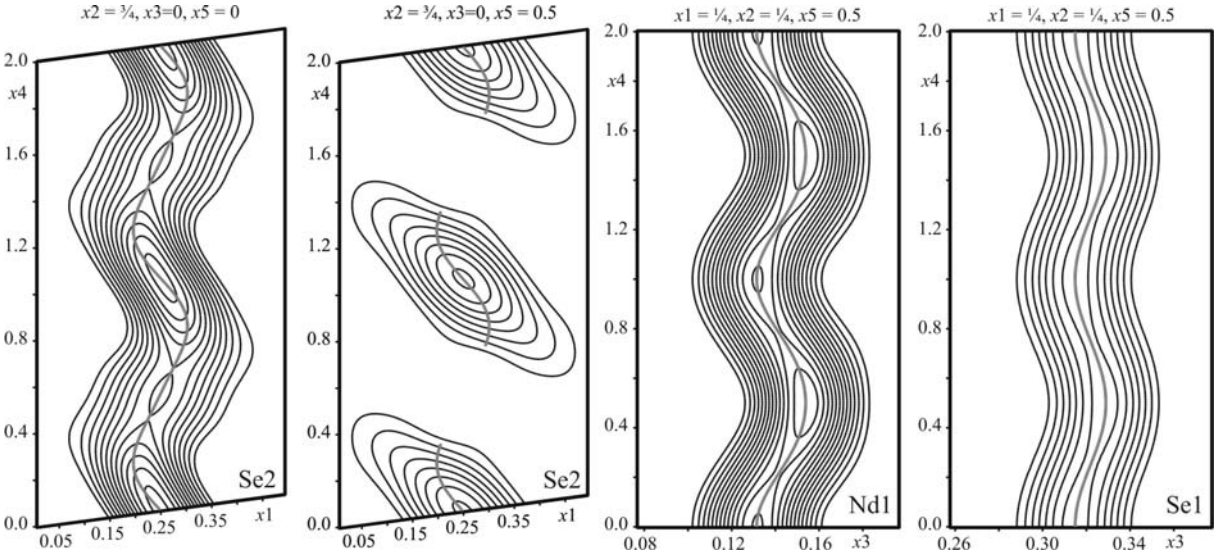


Abbildung 5.5-22 Fourier-Karten der Verbindung $NdSe_{1.85}$ mit angepassten Atomlagen (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; graue Linien: berechnete Position der jeweiligen Atome; minimaler Besetzungsparameter Se2: 55%).

Eine Anpassung der von der Modulation betroffenen Parameter des $NdSe_{1.85}$ wurde mit der gleichen Anzahl an Modulationswellen analog zu den bereits diskutierten Verbindungen verfeinert.

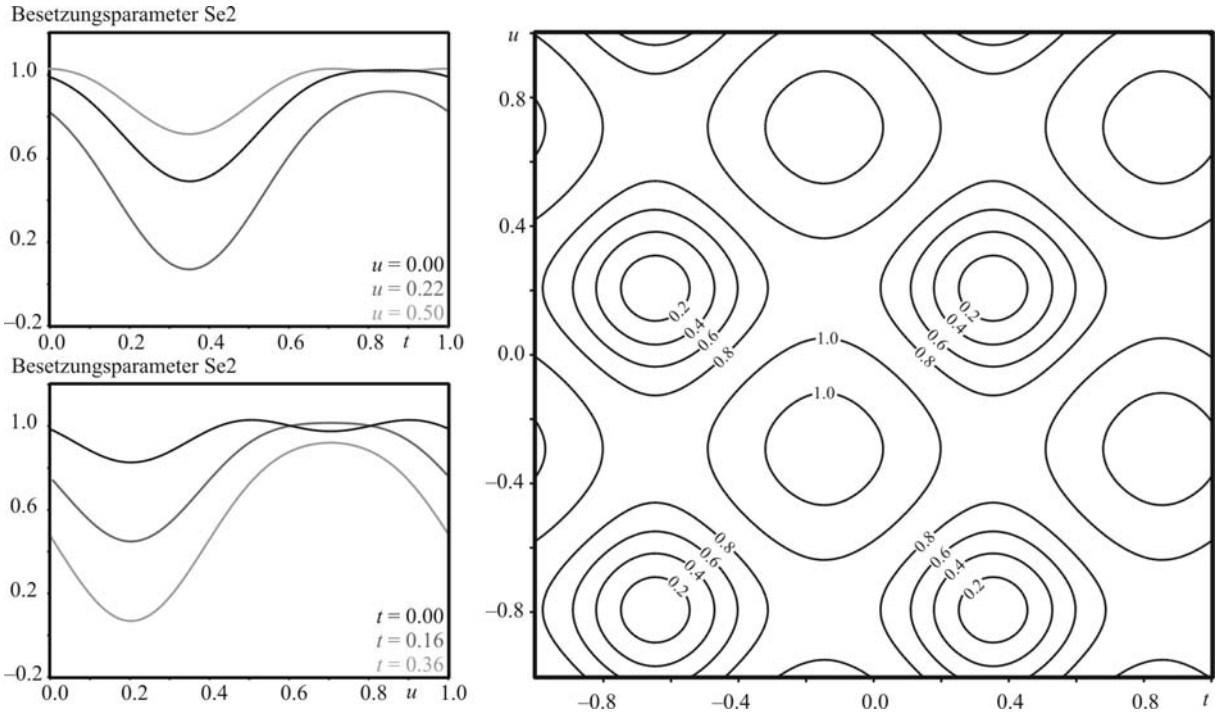


Abbildung 5.5-23: t-und u-Plots des Besetzungsparameters für Se2 im $NdSe_{1.85}$ (links), Höhenlinienkarte des Besetzungsparameters für Se2 in Abhängigkeit von t und u (rechts).

Die Fourier-Karten des $NdSe_{1.85}$ in Abbildung 5.5-22 zeigen, dass die Anpassung den Verlauf der Elektronendichte gut wiedergeben kann.

Die Anpassung des Besetzungsparameters des Se2-Atoms im $NdSe_{1.85}$ weist in Abhängigkeit dieses Parameters von *t* und *u* ähnliche Charakteristika auf wie die des $PrSe_{1.85}$ (Abbildung 5.5-23). Das Minimum der Funktion befindet sich bei Werten von $t = 0.36(1)$ und $u = 0.22(1)$. Dieses Minimum zeigt jedoch einen Wert von größer Null. Die Besetzungsmodulationsfunktionen sind im Vergleich zur Praseodymverbindung am Minimum etwas breiter. Die geringfügige Abweichung besitzt keinen Einfluss auf die Schlussfolgerung zur Isotypie des $NdSe_{1.85}$ zum $PrSe_{1.85}$.

$SmSe_{1.85}$

Einkristalluntersuchungen an Kristallen der Verbindung $SmSe_{1.85}$ bei Zimmertemperatur resultieren in der Beobachtung einer tetragonalen Zelle, welche sich mit Hilfe der Gitterparameter $a = 4.079(1)$ Å und $c = 8.336(1)$ Å indizieren lässt. Die gefundenen Überstrukturreflexe können mit Hilfe der tetragonalen Subzelle und den Modulationsvektoren $\mathbf{q}_1 = (-0.293(1), 0.293(1), ½)$ und $\mathbf{q}_2 = (0.293(1), 0.293(1), ½)$ beschrieben werden.

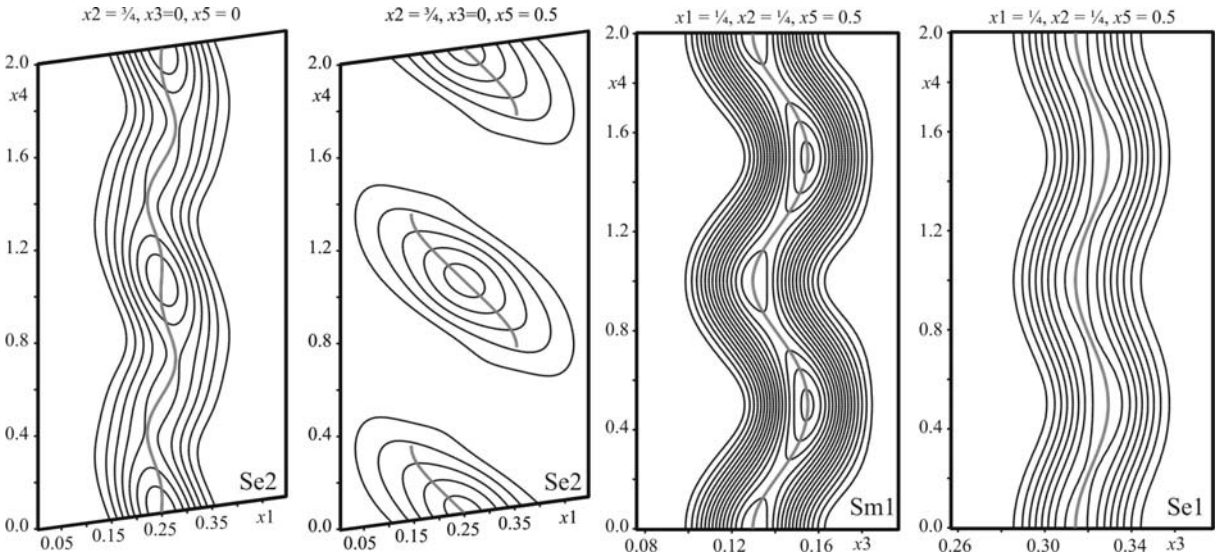


Abbildung 5.5-24: Fourier-Karten der Verbindung $SmSe_{1.85}$ mit angepassten Atomlagen (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 20 e Å^{-3}; graue Linien: berechnete Position der jeweiligen Atome; minimaler Besetzungsparameter Se2: 55%).

Die Anpassung der inkommensurabel modulierten Struktur des $SmSe_{1.85}$ gelang unter Zuhilfenahme eines Startmodells, welches aus der Strukturverfeinerung der Verbindung $PrSe_{1.85}$ erhalten wurde. Die Anpassung der Lage eines Atoms an die experimentell gefundene Elektronendichte liefert die in Abbildung 5.5-24 dargestellten Fourier-Karten. Für alle Lagen kann durch eine Anpassung der Lage- bzw. Besetzungsmodulation für Se2 der Verlauf der Elektronendichte in sehr guter Übereinstimmung beschrieben werden. Die Ähnlichkeit der dargestellten Elektronendichtekarten zu den bereits diskutierten Strukturen ist wiederum gegeben.

Die Anpassung der Besetzungsmodulation des Se2-Atoms liefert auch hier eine Höhenlinienkarte die sich von der des $PrSe_{1.85}$ und dessen isotypen Verbindungen nur marginal unterscheidet (Abbildung 5.5-25).

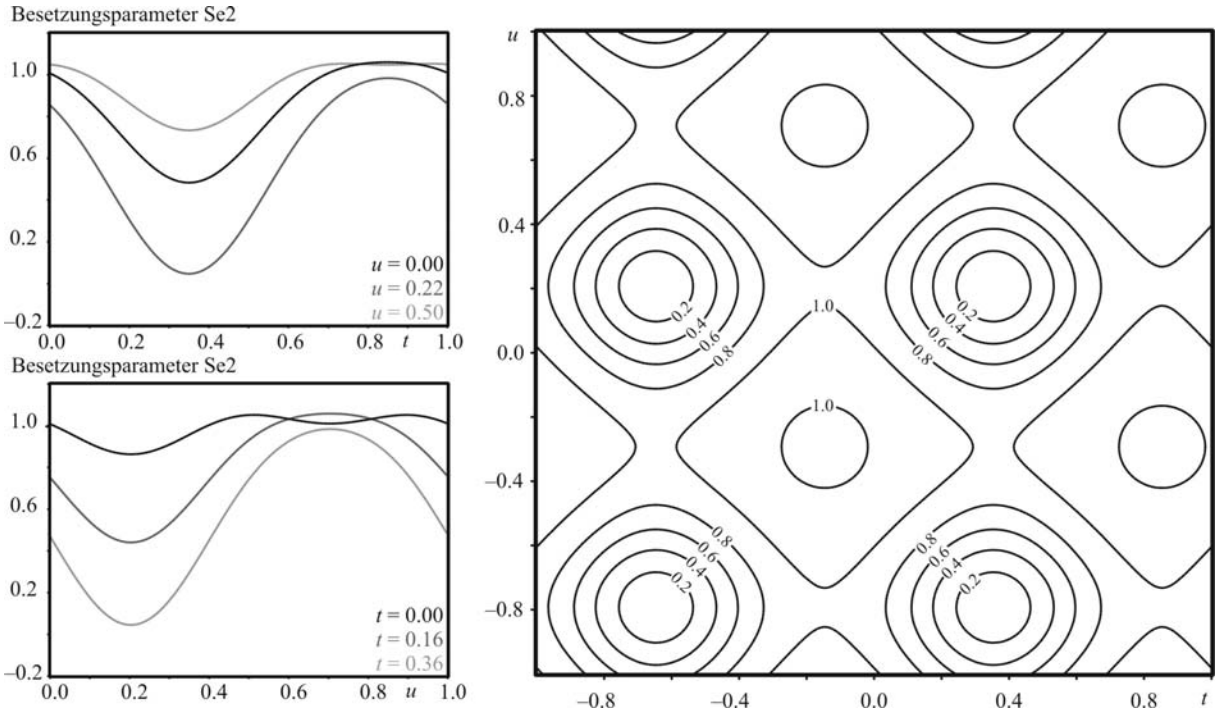


Abbildung 5.5-25: *t*-und *u*-Plots des Besetzungsparameters für Se2 im $SmSe_{1.85}$ (links), Höhenlinienkarte des Besetzungsparameters für Se2 in Abhängigkeit von *t* und *u* (rechts).

Der Besetzungsparameter des Se2-Atoms im $SmSe_{1.85}$ zeigt ein Minimum bei $t = 0.36(1)$ und $u = 0.22(1)$, wobei wie schon bei $NdSe_{1.85}$ ein Wert von Null nicht erreicht wird. Dies führt zu einer geringfügigen Verbreiterung der parabelförmigen Umgebung des Minimums. Die Gitterparameter und Modulationsvektoren sowie die gezeigten Graphiken, welche die Anpassung des Modells darstellen, lassen die Schlussfolgerung zu, dass auch die Samarium-Verbindung isotyp zu den bereits diskutierten Verbindungen $LnSe_{1.85}$ (Ln = La – Nd) kristallisiert.

$PrS_{1.85}$

$PrS_{1.85}$ konnte aufgrund der vorhergehenden thermodynamischen Modellierung als einziger Vertreter der Sulfide mittels chemischer Gasphasentransportreaktion dargestellt werden. Die Kristalle wurden mit Röntgeneinkristall-Methoden untersucht, wobei eine tetragonale Zelle mit den Zellparametern $a = 4.000(1)$ Å und $c = 8.041(1)$ Å gefunden wurde. Neben Hauptstrukturreflexen, welche mit Hilfe dieser Zelle indiziert werden konnten, zeigten sich im Beugungsbild wiederum Satellitenreflexe welche die Verwendung der Vektoren $\mathbf{q}_1 = (–0.287(1), 0.287(1), ½)$ und $\mathbf{q}_2 = (0.287(1), 0.287(1), ½)$ zur Indizierung erforderten.

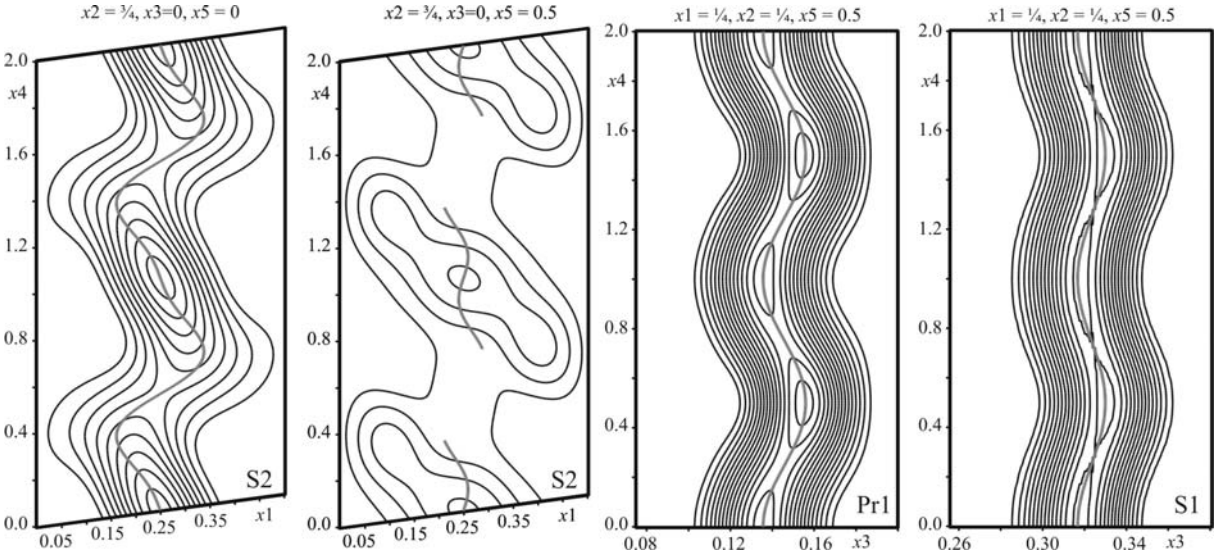


Abbildung 5.5-26: Fourier-Karten der Verbindung $PrS_{1.85}$ mit angepassten Atomlagen (schwarze Linien entsprechen einem Unterschied in der Elektronendichte von 5 e Å^{-3} im Falle der Schwefelpositionen und 20 e Å^{-3} der Praseodymposition; grauen Linien: berechnete Position der jeweiligen Atome; minimaler Besetzungsparameter S2: 55%).

Eine Anpassung der sechs harmonischen Modulationswellen der Lage- und Besetzungsmodulationen des S2-Atoms sowie die Verfeinerung der sechs bzw. vier Wellen zur Beschreibung der Lagemodulation des Pr1 bzw. S1-Atoms und die Anpassung der anisotropen Auslenkungsparameter mit vier Funktionen lieferten die in Tabelle 7.3–75 angegebenen Gütewerte. Die Verfeinerung der Struktur gestaltete sich aufgrund der geringeren Elektronenzahl des Schwefels im Vergleich zum Selen und damit einhergehenden geringeren Streubeiträgen für diese Verbindung schwieriger.

Die dargestellten Elektronendichte-Karten der Verbindung $PrS_{1.85}$ zeigen für die S2-Lage bei $x5 = 0$ eine gute Anpassung der Lagemodulation an die Elektronendichte (Abbildung 5.5-26). Auffallend sind dabei die Ausbuchtungen der Höhenlinien bei maximaler Auslenkung von der gemittelten Lage. Diese Deformationen können durch Abbrucheffekte oder aufgrund des bei der sulfidischen Verbindung geringen Elektronendichteunterschieds hervorgerufen worden sein. Die Form der Elektronendichtekarte für $x5 = 0.5$ ähnelt der des $LaSe_{1.85}$ und ist vermutlich ebenso auf Abbrucheffekte zurückzuführen. Der Unterschied der Elektronendichte bei Vergleich der Positionen S1 und S2 zeigt eine höhere berechnete Elektronendichte auf der S1-Position und ist auf eine stärke Auslenkung des S2-Atoms zurückzuführen.

Analog zu den Lanthanoidpolyseleniden $LnSe_{1.85}$ zeigt auch $PrS_{1.85}$ ein Minimum in der Besetzungsmodulation des S2-Atoms bei $t = 0.36(1)$ und $u = 0.22(1)$ (Abbildung 5.5-27). Die Formen der Elektronendichtekarten sowie der Verlauf der berechneten Atomlagen und die gleiche Abhängigkeit des Besetzungsparameters der S2-Lage führen zu der Schlussfolgerung, dass $PrS_{1.85}$ ebenfalls isotyp zum $PrSe_{1.85}$ kristallisiert.

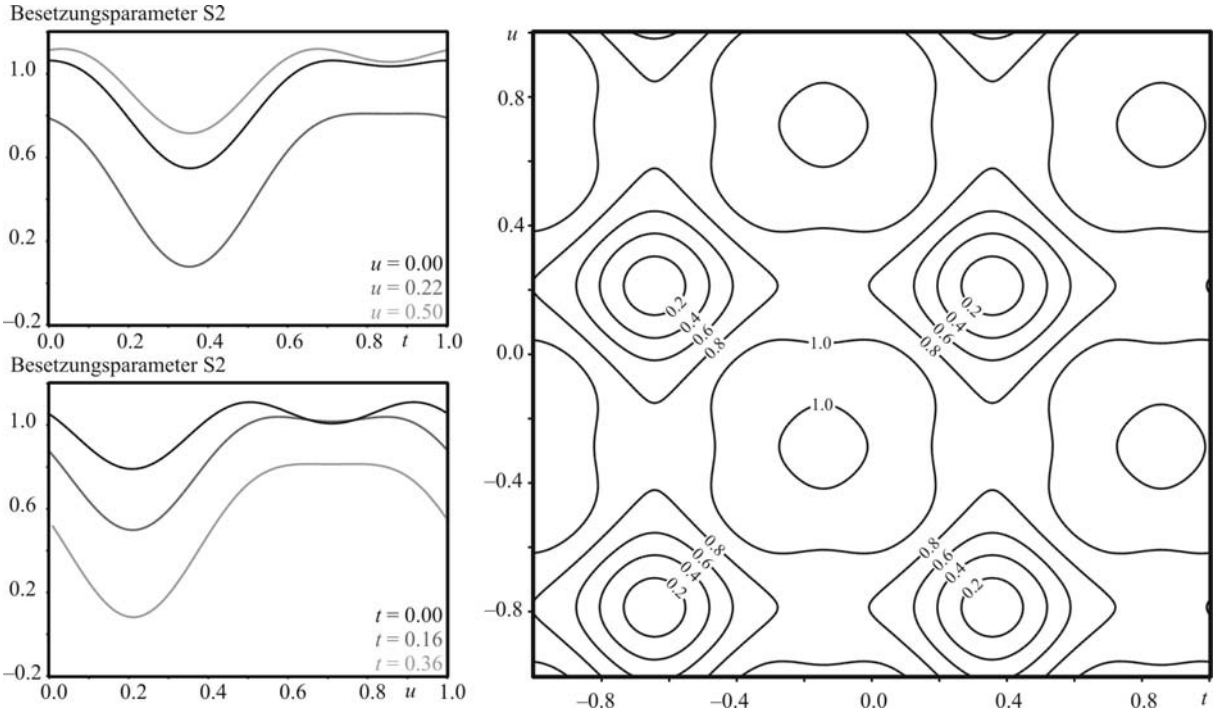


Abbildung 5.5-27: *t*-und *u*-Plots des Besetzungsparameters für S2 im $PrS_{1.85}$ (links), Höhenlinienkarte des Besetzungsparameters für S2 in Abhängigkeit von *t* und *u* (rechts)

Die Verbindungen der Zusammensetzung $LnQ_{1.85}$ konnten erstmals für die leichten Lanthanoiden La – Nd und Sm dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Die vorgestellten Lanthanoidpolychalkogenide $LnQ_{1.85}$ (*Ln* = La – Nd, Sm; *Q* = S, Se) sind isotyp und kristallisieren in der Raumgruppe $P4/n(-\alpha\beta\frac{1}{2},\beta\alpha\frac{1}{2})00$ mit $\alpha = \beta \approx 0.29$ sowie $a \approx 4$ Å und $c \approx 8$ Å.

5.5.8 Magnetische Eigenschaften von $PrSe_{1.85}$

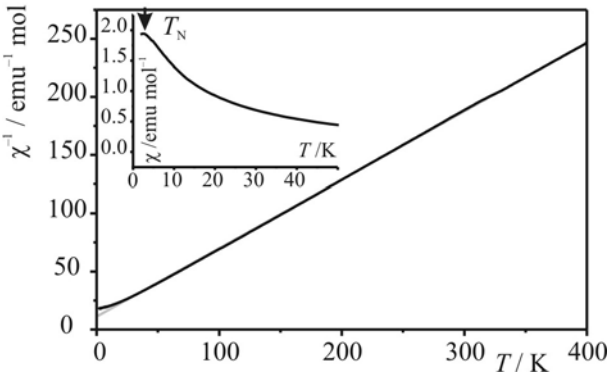


Abbildung 5.5-28: Auftragung der reziproken Molsuszeptibiltät und Molsuszeptibiltäten von $PrSe_{1.85}$ über der Temperatur bei einem Magnetfeld von 1T (graue Linie: Verlauf nach *Curie-Weiss*).

$PrSe_{1.85}$ zeigt oberhalb von 100 K ein Verhalten, das sich mit dem Curie-Weiss-Gesetz sehr gut beschreiben lässt. Bei niedrigen Temperaturen ist der Einfluss des Kristallfeldes zu beobachten (Abbildung 5.5-28). Der Verlauf der Suszeptibilitäts-Kurven von $PrSe_{1.85}$ weist aufgrund der negativen paramagnetischen Curie-Temperatur auf eine antiferromagnetische Ordnung hin. Diese Ordnung beobachtet man unterhalb einer Néel-Temperatur von T_N = 2.3 K. Das magnetische Moment μ, welches bei 298 K zu 3.64 μ_B ermittelt wurde, ist in guter Übereinstimmung zu dem berechneten Wert für ein dreiwertiges Praseodymatom (3.6 μ_B) [97].

Die Messung der magnetischen Eigenschaften von $PrSe_{1.85}$ sollte den Oxidationszustand des Lanthanoidions bestätigen und zeigt neben einer antiferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen keine Phasenübergänge. Deshalb wurde auf weitere magnetische Messungen von Verbindungen der Zusammensetzung $LnQ_{1.85}$ (*Ln* = La – Nd, Sm; *Q* = S, Se) verzichtet.

5.6 Vergleichende Betrachtungen zu Kristallstrukturen der Verbindungen $LnQ_{2-\delta}$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Kristallstrukturen einer Vielzahl von Lanthanoidpolychalkogeniden $LnQ_{2-\delta}$ (*Ln* = La – Er; *Q* = S, Se; $0 \leq \delta \leq 0.3$) aufgeklärt. Die Vielzahl an Informationen, welche durch diese Untersuchungen generiert wurden, sollen im Folgenden verglichen werden.

Alle hier diskutierten Strukturen der Lanthanoidpolychalkogenide sind, wie anhand von Bärnighausen-Stammbäumen gezeigt wurde, Überstrukturen des ZrSSi-Typs. Daher bietet sich die Möglichkeit die Zellparameter *a*, *b*, *c* der untersuchten Verbindungen auf die Zellparameter a_0 und c_0 der Subzelle zu normieren. Diese Normierung erfolgte anhand der verschiedenen Überstrukturen nach dem in Tabelle 5.6-1 angegebenen Muster.

Tabelle 5.6-1 Gefundene Überstrukturen und deren Normierung auf eine ZrSSi-analoge Subzelle

Verbindungen	Überstruktur	a_0 =	c_0 =
α-LnQ_2	2 × 1 × 1	$\frac{\frac{1}{2}a + b}{2}$	c
$LnQ_{1.9}$	√5 × √5 × 2	$\frac{1}{\sqrt{5}}a$	$\frac{1}{2}c$
$LnQ_{1.875-x}$	3 × 4 × 2	$\frac{\frac{1}{3}a + \frac{1}{4}b}{2}$	$\frac{1}{2}c$
$LnQ_{1.85}$ (Subzelle)	1 × 1 × 1	a	c

Anhand der normierten Gitterparameter lassen sich die gemittelten Abstände der Chalkogenatome ($\bar{d}(Q-Q)$) in der planaren Schicht nach:

$$\bar{d}(Q-Q) = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$$

berechnen. Wird dieser gemittelte Abstand gegen den Ionenradius des dreiwertigen Lanthanoidions [77] aufgetragen, erhält man eine Darstellung, welche als Strukturfelddiagramm bezeichnet werden kann (Abbildung 5.6-1). Die Auftragung zeigt bei konstantem Lanthanoid-Chalkogen-Verhältnis, dass sich unabhängig vom gewählten Chalkogen der gemittelte Abstand in der planaren Schicht mit kleiner werdendem Kation auch stetig verringert. Diese Reduzierung der interatomaren Abstände in den Chalkogenschichten führt schlussendlich dazu, dass einzelne Überstrukturen nur bis zu gewissen interatomaren Abständen stabil sind. Die Beobachtungen können sowohl für minimale als auch für maximale Abstände getroffen werden. Des Weiteren ist aus dem Strukturfelddiagramm zu erkennen, dass bei gleichem Lanthanoidmetall sich der Chalkogen-Chalkogen-Abstand mit zunehmendem Defizit δ verringert. Dies führt auch dazu, dass dieser Abstand gegen (einen nicht klassifizierbaren) Grenzwert strebt.

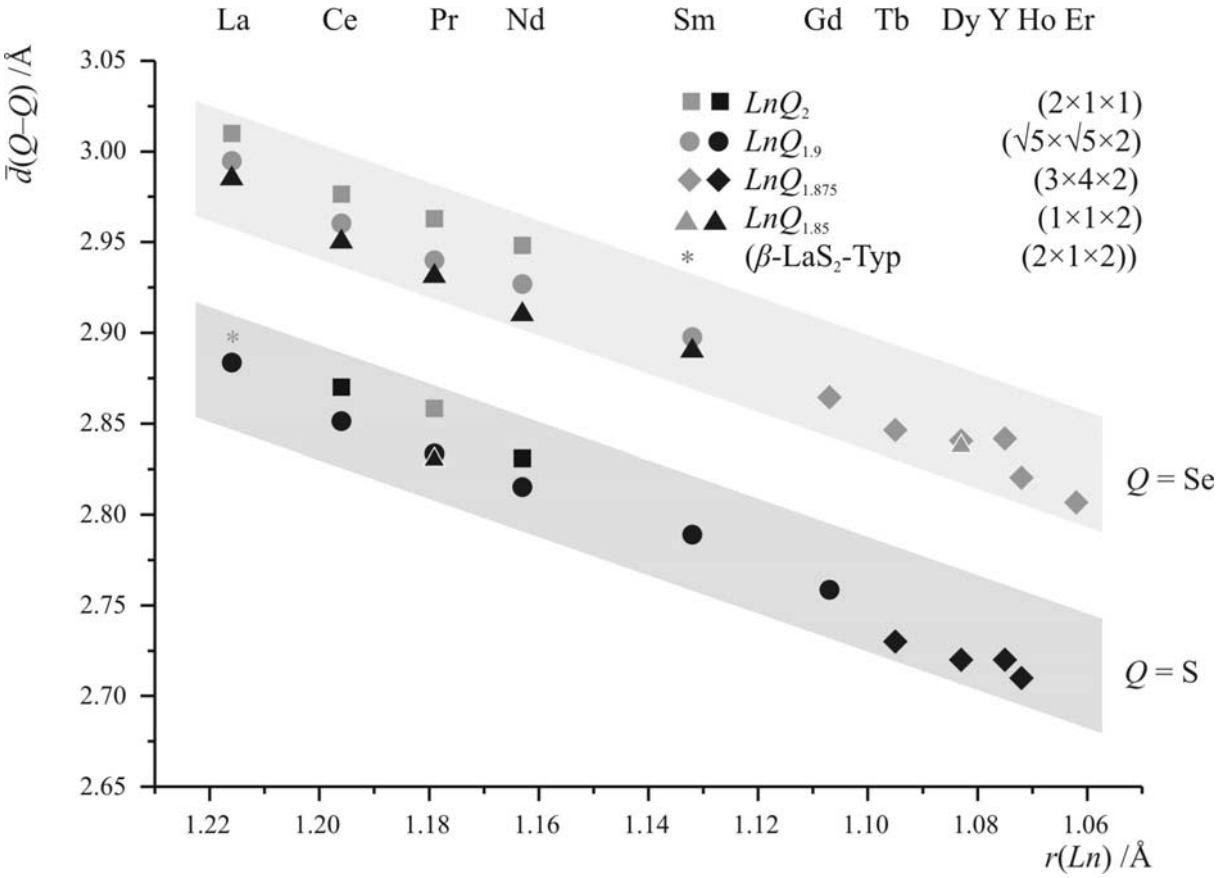


Abbildung 5.6-1: Auftragung der gemittelten Chalkogen-Chalkogen-Abstände ($d(Q–Q)$) der planaren Schicht gegen den Ionenradius des dreiwertigen Lanthanoidions (graue Symbole: bereits strukturell bekannte Verbindungen; schwarze Symbole: Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit).

Überstrukturen mit einer Zusammensetzung $LnQ_{1.875-x}$ ($GdSe_{1.875}$-Typ) sind für die Selenide der kleineren Lanthanoiden Gadolinium bis Holmium und auch Yttrium stabil. Der

gleiche Strukturtyp wird auch bei den Sulfiden ausgebildet, jedoch konnten nur Kristalle der Zusammensetzung $LnS_{1.875-x}$ mit den Lanthanoiden Terbium, Dysprosium, Holmium und Yttrium erhalten werden.

Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass die Struktur des $GdSe_{1.875}$-Typs für ein Gadoliniumpolysulfid nicht ausgebildet wird. Im System Gadolinium-Schwefel wurden lediglich Kristalle der Zusammensetzung $GdS_{1.9}$ erhalten. Diese Proben stellen bei den von uns untersuchten Bedingungen die schwefelreichsten Phasen dieses Systems dar. Die Existenz der Verbindung GdS_2 ist bei den untersuchten Bedingungen unwahrscheinlich, da bereits Samarium keine Disulfidphase bildet. Auch die von *Kuz'micheva* et al. beschriebene Existenz einer Phase TbS_2 kann somit bezweifelt werden [101]. Die von *Tamazyan* et al. publizierte kommensurabel modulierte Phase der Zusammensetzung $GdS_{1.82}$ konnte bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden [89]. Anhand des Strukturfelddiagramms ist die Existenz einer solchen Phase aber durchaus denkbar.

Verbindungen der Zusammensetzung LnQ_2 ($CeSe_2$-Typ) konnten nur bis zu einem Lanthanoidionenradius von 1.075 Å (Nd) gefunden werden. Es wird somit geschlussfolgert, dass bei einem mittleren Abstand der Chalkogenatome in der planaren Schicht von kleiner 2.84(1) Å für Schwefel bzw. 2.95(1) Å für Selen der CeS_2-Typ nicht mehr stabil ist. Da jedoch auch Verbindungen mit einem kleineren mittleren Chalkogenabstand gefunden wurden, ist die einzige Möglichkeit zur formalen Abstandsverringerung der Chalkogenatome die Ausbildung von Leerstellen. Da aber die Leerstellen bei der Rechnung des mittleren Abstands der Chalkogene nicht berücksichtigt wurden, sind die experimentell gefundenen interatomaren Abstände in den Strukturen aller defizitären Phasen $LnQ_{2-\delta}$ ($\delta > 0$) größer.

Als Minimalwerte des idealisierten Chalkogen-Chalkogen-Abstands wurde für die Selenide ein Wert von 2.81(1) Å und für die Sulfide ein Wert von 2.70(1) Å gefunden. Durch den Mangel an weiteren Strukturdaten ist keine Aussage zur Existenz von Verbindungen mit einem kleineren idealisierten Abstand möglich. Die offensichtlichen Schwierigkeiten Phasen mit geringerem Chalkogengehalt zu synthetisieren, können dazu ein Hinweis sein. Bei diesen Synthesen bereitet die exakte Einstellung des Chalkogen-Partialdrucks die größten Probleme.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden thermodynamische Modellationen, Synthesen und Strukturuntersuchungen zu Lanthanoidpolysulfiden und den selenärmeren Lanthanoidpolyseleniden durchgeführt.

Bereits bekannte thermodynamische Daten der Lanthanoidpolysulfide, welche durch Gesamtdruckmessungen ermittelt wurden, konnten genutzt werden, um neue Synthesewege zur Darstellung der Lanthanoidpolysulfide thermodynamisch zu modellieren. Im Rahmen dieser Modellierungen wurde für Praseodym exemplarisch gezeigt, dass ein chemischer Gasphasentransport der Polysulfide unter Zugabe von $Br_{2(l)}$ und unter der Ausbildung des Transportmittels $SBr_{2(g)}$ gemäß

$$PrS_{1.77(s)} + 2.5\ SBr_{2(g)} \rightleftharpoons PrBr_{3(g)} + 2\ Br_{(g)} + 2.135\ S_{2(g)}$$

möglich ist. Ausgehend von einer nominalen Bodenkörperzusammensetzung von „$PrS_{1.77}$“ konnten bei einem Transport von T_2 nach T_1 (T_1 = 827 K; T_2 = 1027 K) Kristalle der Zusammensetzung $PrS_{1.85}$ erhalten werden.

Des Weiteren konnte die Synthese der Verbindungen $LnS_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) unter Verwendung von HgS als Sulfiddonor nach der Reaktionsgleichung

$$LnS_{1.5(s)} + 0.4\ HgS_{(s)} \rightarrow 0.4\ Hg_{(g)} + LnS_{1.9(s)}$$

durchgeführt und anhand der entwickelten elektrochemischen Spannungsreihe anorganischer sulfidischer Festkörper sowie weiterführender thermodynamischer Rechnungen rationalisiert werden.

Die durch thermodynamische Rechnungen optimierten Synthesen lieferten Kristalle guter bis hervorragender Qualität, welche durch anschließende Röntgenbeugungsexperimente charakterisiert wurden. Anhand dieser Daten konnten die Kristallstrukturen einer Vielzahl von Lanthanoidpolychalkogeniden $LnQ_{2-\delta}$ (Ln = La – Ho, Y; Q = S, Se; $0 \leq \delta \leq 0.15$) gelöst und verfeinert werden. Die Strukturtypen, welche im Rahmen dieser Arbeit für die Lanthanoidpolychalkogenide gefunden wurden, sind der $CeSe_2$-Typ, der $CeSe_{1.9}$-Typ, eine niedersymmetrische Form des $GdSe_{1.875}$-Typs und eine inkommensurabel modulierte Variante des $PrSe_{1.85}$-Typs.

Die Disulfide des Cers und Neodyms kristallisieren im $CeSe_2$-Typ. Die Strukturen der isotypen Verbindungen wurden in der Raumgruppe $P12_1/a1$ (Nichtstandardaufstellung von $P12_1/c$ Nr. 14) gelöst und verfeinert. Diese weisen in der planaren Schicht ein fischgrätartiges Muster aus S_2^{2-}-Hanteln auf, was die Ausbildung einer 2×1×1-fachen Überstruktur des ZrSSi-Typs zur Folge hat.

Die Strukturen der Lanthanoidpolysulfide mit der Zusammensetzung $LnS_{1.9}$ konnten für die Elemente *Ln* = La – Nd und Gd in der Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86) gelöst und verfeinert werden. Die Strukturen bilden eine √5×√5×2-fache Überstruktur des ZrSSi-Typs aus. Das Selendefizit δ geht mit der Ausbildung von Leerstellen in den planaren Schichten einher. Zur Wahrung der Ladungsneutralität muss diese Leerstellenausbildung mit der Existenz eines isolierten S^{2-}-Ions in der planaren Schicht verbunden sein. Die verbleibenden Schwefelionen der planaren Schicht bilden Hanteln aus, welche sich in Form eines $[\square@(S_2^{2-})_4]$-„Achtrings“ um eine Leerstelle anordnen. Für die Umgebung des Sulfidions wurde eine speichenförmige Anordnung von vier Disulfidhanteln gefunden.

Die größte kommensurable Überstruktur des ZrSSi-Typs, welche im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde, ist eine monokline Variante des $GdSe_{1.875}$-Typs. Die Verbindungen $LnS_{1.875-x}$ (*Ln* = Tb – Ho, Y) kristallisieren in einer 4×3×2-fachen Überstruktur des ZrSSi-Typs in der Raumgruppe *A*112 (Nichtstandardaufstellung von *C*121 Nr. 5). Die Strukturen zeichnen sich durch eine Überlagerung mehrerer Strukturmotive in unterschiedlichen Orientierungen aus, so dass diese nur unter Zuhilfenahme von Splitmodelrechnungen gelöst werden konnten. Es konnten Strukturfragmente gefunden werden, die bereits aus anderen Lanthanoidpolychalkogeniden bekannt sind. Die Strukturen weisen einen stark fehlgeordneten $[\square@(S_2^{2-})_4]$-„Achtring“ auf, der aus den Strukturen der Zusammensetzung $LnS_{1.9}$ (Ln = La – Nd, Gd) bekannt ist. Ebenso findet man $[S_2^{2-}@((S^{2-})_{2/2}(S^{2-})_2(S_2^{2-})_4)]$-„Zwölfringe“, die eine Analogie zu den $^2_\infty[Te_2^{2-}@(Te_3^{4-})_{4/2}]$-„Ringen“ in der planaren Schicht des $GdTe_{1.8}$ aufweisen.

Als chalkogenärmste Verbindungen konnten im Rahmen dieser Arbeiten Verbindungen mit der Zusammensetzung $LnSe_{1.85}$ (*Ln* = La – Nd; Sm) sowie $PrS_{1.85}$ gefunden werden. Die Strukturen dieser Verbindungen sind inkommensurabel moduliert, die Satelliten lassen sich mit den Vektoren $\mathbf{q}_1 = (-0.29, 0.29, ½)$ und $\mathbf{q}_2 = (-0.29, 0.29, ½)$ indizieren. Die gemittelten Strukturen lassen sich in der Raumgruppe *P*4/*nmm* (Nr. 129) verfeinern. Für die Atome *Q*2 der planaren Schicht wurde in der gemittelten Struktur neben großen anisotropen Auslenkungsparametern parallel zu den Achsen *a* und *b* auch eine Unterbesetzung gefunden. Diese Unterbesetzung lässt sich durch eine Anpassung der (3+2)-dimensionalen inkommensurabel modulierten Struktur mit Hilfe von harmonischen Wellen anpassen. Für diese Verfeinerung war ein Abstieg in die Raumgruppe *P*4/*n* (Nr. 85) notwendig. Die Struktur wurde in der Superraumgruppe $P4/n(-\alpha\beta½,\beta\alpha½)00$ (Nr. 2593) verfeinert. Die Strukturen der Verbindungen $LnSe_{1.85}$ (*Ln* = La – Nd; Sm) und $PrS_{1.85}$ weisen in ihren planaren Schichten ebenfalls Strukturmotive auf, die bereits aus chalkogenreicheren Phasen bekannt sind. Neben $[\square@(Q_2^{2-})_4]$-„Achtringen“ wurden speichenartige Konformationen von vier Dichalkogenidhanteln um ein isoliertes Chalkogenidion gefunden. Neben diesen Strukturmotiven sind Doppelleerstellen in den Strukturen vorhanden.

Da es sich bei allen beschriebenen Verbindungen um Überstrukturen des ZrSSi-Typs hantelt, wurden zur Veranschaulichung dieser Tatsache Bärnighausen-Stammbäume für die

gefundenen Strukturtypen aufgestellt. Anhand dieser Stammbäume wurde illustriert, wie sich die Atomlagen der niedersymmetrischen Überstrukturen aus denen des hochsymmetrischen Aristotyps ableiten lassen.

Weitere Experimente zur Synthese von chalkogenärmeren Lanthanoidpolychalkogeniden sowie deren Strukturaufklärung sind mit Sicherheit erfolgversprechend, da die Zustandsbarogramme der einzelnen Systeme auf Phasen hindeuten, welche ein höheres Defizit aufweisen, als die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen. Die Synthese dieser Phasen dürfte sich jedoch aufgrund der engen Abfolge der Gleichgewichtslinien im Barogramm mit zunehmendem Defizit schwierig darstellen.

Interessant wäre auch die Synthese von Lanthanoidpolysulfidseleniden der Zusammensetzung $Ln\mathrm{S_xSe_{1-x}}$. Dabei stellt sich die Frage, ob es bei diesen Verbindungen zur Ausbildung einer Mischkristallreihe, mit einer Mischbesetzung auf beiden Positionen oder zu einer Trennung der Lage der beiden Chalkogenidionen in der Struktur kommt. Die Schwefelatome sollten dabei die Lagen in der gewellten Doppelschicht und die Selenatome in der planaren Schicht einnehmen.

Die Synthese ternärer Lanthanoidpolychalkogenide der Zusammensetzung $Ln_xLn'_{1-x}Q_{2-\delta}$ ist sicherlich eine weiterführende Herausforderung, welche zum einen genauere Informationen über die Existenzbereiche der einzelnen Überstrukturen liefern könnte. Zum anderen sind physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen von Interesse. Erste Untersuchungen an Lanthan-Cer-Diseleniden $\mathrm{La_xCe_{1-x}Se_2}$ haben gezeigt, dass diese Phasen vor allem aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften (Spinglasverhalten bzw. metamagnetische Phasenübergänge) interessant sind [102].

7 Anhang

7.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7.1-1: Für die S*y*nthese verwendete Edukte, Transport– und Flussmittel.

Substanz	Reinheit / %	Bezugsquelle
Y	99.9	ABCR, Karlsruhe
La, Ce, Pr, Nd	99.9	Treibacher AG, Althofen, Österreich
Sm, Gd	99.9	ChemPur, Karlsruhe
Tb, Dy, Er, Ho	99.9	TBL–Kelpin, Neuhausen
S	99.9	Merck KGaA, Darmstadt
Se	99.99	Fluka AG, Buchs
Br_2	99.9	Merck KGaA, Darmstadt
I_2	99.9	Aldrich Chemical Company, Steinheim
LnCl_3 wasserfrei (*Ln* = La – Nd, Sm, Gd – Er)	99.9	ABCR, Karlsruhe
KI, KCl, KBr, CsCl	99.9	Merck KGaA, Darmstadt
Na, K	99.9	ABCR, Karlsruhe
HgS	99.9	Merck KGaA, Darmstadt
ZnS	99.9	Laborchemie, Apolda
Ethanol	99	Merck KGaA, Darmstadt
H_2S	99	Messer Griesheim, Krefeld
Ar	99.996	Messer Griesheim, Krefeld

Tabelle 7.1-2: Verwendete Geräte.

Glove-Box:	Fa. M. Braun
Einkristalldiffraktometer:	STOE IPDS-II, Stoe&Cie GmbH
Pulverdiffraktometer:	Stoe STADI P, mit linearem ortsempfindlichem Detektor (PSD) in Transmissionstellung
Präzessions-Kamera:	Fa. Huber
Messung der magnetischen Suszeptibilität:	Squid Magnetometer MPMS, Quantum Design,
REM:	Digital Scanning Microscope 982 Gemini, Zeiss
HRTEM:	CM200 FEG/Super-Twin-Lorentz-Mikroskop mit CCD-Detektor, Philips

7.2 Thermodynamische Daten und Ergebnisse der Rechungen

Tabelle 7.2-1: Enthalpien ($\Delta_B H°$ /kJ mol^{-1}), Entropien ($\Delta_B S°$/J mol^{-1} K^{-1}) und Funktionen* des Schwefelpartialdrucks, berechnet aus den thermodynamischen Standarddaten der kondensierten Phasen und des Schwefels [34, 36, 37]. Sortierung nach der Stellung im Periodensystem (Ordnungszahl) bei T = 1000 K (* T = 900 K; $^{\#}$ T = 800 K; $^{(+)}$ T = 700 K, $^{\sim}T$ = 600 K).

*) $$\lg(p(\mathrm{S_2})/\mathrm{bar}) = A - B \cdot T^{-1}$$

$$A = \frac{\Delta S^0(T)}{2{,}303 \cdot \mathrm{R}}$$

$$B = \frac{\Delta H^0(T)}{2{,}303 \cdot \mathrm{R}}\ [\mathrm{K}]$$

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta_B H^0$ (ox, T)	$\Delta_B S^0$ (ox, T)	$\Delta_B H^0$ (red, T)	$\Delta_B S^0$ (red, T)	$\Delta_R H^0$ (T)	$\Delta_R S^0$ (T)
$2\ Li_2S$	⇌	$4\ Li_{(l)} + S_{2(g)}$	$12.6–53200 \cdot T^{-1}$	–385.7	155.1	*23.2*	*70.1*	1017.9	241.1
$2\ BeS$	⇌	$2\ Be + S_{2(g)}$	$8.0–30500 \cdot T^{-1}$	–198.7	95.9	16.4	36.6	583.9	152.3
$^2/_3\ B_2S_3$	⇌	$^4/_3\ B + S_{2(g)}$	$B_2S_{3(s)}$ $^{(+)}$ $7.9–14900 \cdot T^{-1}$	$B_2S_{3(s)}$ –200.1	$B_2S_{3(s)}$ 201.4	7.3	20.7	285.7	151.1
			$B_2S_{3(l)}$ $5.3–12700 \cdot T^{-1}$	$B_2S_{3(l)}$ –107.1	$B_2S_{3(l)}$ 312.3	14.3	29.0	244.2	101.4
$2\ Na_2S_2$ $^{(+)}$	⇌	$2\ Na_2S + S_{2(g)}$	$9.2–9300 \cdot T^{-1}$	–349.2	209.5	–331.6	169.1	177.8	177.0
$2\ Na_2S$	⇌	$4\ Na_{(l)} + S_{2(g)}$	$12.8–44700 \cdot T^{-1}$	–304.4	201.4	*23.4*	*94.3*	856.1	245.3
$2\ MgS$	⇌	$2\ Mg_{(l)} + S_{2(g)}$	$10.6–43500 \cdot T^{-1}$	–310.7	109.9	*29.0*	*76.1*	833.1	203.3
$^2/_3\ Al_2S_3$	⇌	$^4/_3\ Al_{(l)} + S_{2(g)}$	$10.1–32300 \cdot T^{-1}$	–635.3	261.9	*30.8*	*73.4*	618.3	194.2
SiS_2	⇌	$Si + S_{2(g)}$	$7.3–17000 \cdot T^{-1}$	–155.7	178.7	16.9	47.3	326.3	139.5
$½\ P_4S_{10(l)}$ $^{(+)}$	⇌	$½\ P_4S_6 + S_{2(g)}$	$8.8–10400 \cdot T^{-1}$	–210.7	755.7	–96.9	578.3	199.5	169.1
$^1/_3\ P_4S_{6(l)}$ $^{(+)}$	⇌	$^4/_3\ P_{(rot)} + S_{2(g)}$	$6.4–8600 \cdot T^{-1}$	–96.9	578.3	–7.8	43.1	164.5	122.5
$2\ K_2S$	⇌	$4\ K_{(l)} + S_{2(g)}$	$13.9–45700 \cdot T^{-1}$	–313.2	219.3	23.7	108.6	874.9	266.7
$2\ CaS$	⇌	$2\ Ca + S_{2(g)}$	$10.1–56100 \cdot T^{-1}$	–436.9	118.5	23.1	79.5	1073.7	192.9
$^2/_3\ Sc_2S_3$	⇌	$^4/_3\ Sc + S_{2(g)}$	$9.4–47100 \cdot T^{-1}$	–1083.4	272.4	19.7	68.0	902.2	180.0
$2\ TiS_2$	⇌	$2\ TiS + S_{2(g)}$	$8.6–20200 \cdot T^{-1}$	–352.7	170.6	–236.4	117.2	386.3	164.1
$2\ TiS$	⇌	$2\ Ti + S_{2(g)}$	$8.7–34800 \cdot T^{-1}$	–236.4	117.2	20.2	64.8	666.9	166.1
$2\ V_2S_3$	⇌	$4\ VS + S_{2(g)}$	$9.7–20700 \cdot T^{-1}$	–435.0	279.0	–157.0	118.0	395.7	184.9
$2\ VS$	⇌	$2\ V + S_{2(g)}$	$8.3–26500 \cdot T^{-1}$	–157.0	118.0	19.5	62.0	506.7	158.9

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta_B H^0$ (ox, T)	$\Delta_B S^0$ (ox, T)	$\Delta_B H^0$ (red, T)	$\Delta_B S^0$ (red, T)	$\Delta_R H^0$ (T)	$\Delta_R S^0$ (T)
$2\ Cr_2S_3$	⇌	$4\ CrS + S_{2(g)}$	$9.2–22200 \cdot T^{-1}$	–335.0	298.0	–99.5	125.4	425.7	176.5
$2\ CrS$	⇌	$2\ Cr + S_{2(g)}$	$7.0–20500 \cdot T^{-1}$	–99.5	125.4	19.6	56.5	391.9	133.1
$2\ MnS_2^{(+)}$	⇌	$2\ MnS + S_{2(g)}$	$9.9–8300 \cdot T^{-1}$	–195.0	164.5	–192.7	124.1	158.3	190.1
$2\ MnS$	⇌	$2\ Mn + S_{2(g)}$	$6.7–29100 \cdot T^{-1}$	–176.5	143.3	24.9	72.0	556.5	128.3
$2\ FeS_2$	⇌	$2\ FeS + S_{2(g)}$	$14.4–14800 \cdot T^{-1}$	–119.1	141.2	–54.7	143.6	282.5	275.7
$2\ FeS$	⇌	$2\ Fe + S_{2(g)}$	$6.1–16300 \cdot T^{-1}$	–54.7	143.6	24.6	66.9	312.3	117.5
$3\ CoS_2$	⇌	$Co_3S_4 + S_{2(g)}$	$10.5–11900 \cdot T^{-1}$	–99.0	160.2	–223.5	411.7	227.2	202.0
$1.5\ Co_3S_4$	⇌	$4.5\ CoS_{0.89} + S_{2(g)}$	$8.2–11600 \cdot T^{-1}$	–223.5	411.7	–59.2	111.9	222.6	156.9
$2.25\ CoS_{0.89}$	⇌	$2.25\ Co + S_{2(g)}$	$8.8–17500 \cdot T^{-1}$	–59.2	111.9	21.8	66.2	335.9	168.1
$2\ NiS_2$	⇌	$2\ NiS + S_{2(g)}$	$11.3–12200 \cdot T^{-1}$	–81.9	155.6	–42.7	128.0	232.1	215.7
$2\ NiS$	⇌	$2\ Ni + S_{2(g)}$	$7.8–14800 \cdot T^{-1}$	–42.7	128.0	21.8	66.8	282.7	148.5
$4\ CuS^{(+)}$	⇌	$2\ Cu_2S + S_{2(g)}$	$13.3–11000 \cdot T^{-1}$	–33.7	108.8	–38.5	209.2	211.5	254.1
$2\ Cu_2S$	⇌	$4\ Cu + S_{2(g)}$	$2.5–13200 \cdot T^{-1}$	–11.8	241.2	18.7	64.8	252.1	47.7
$2\ ZnS$	⇌	$2\ Zn_{(l)} + S_{2(g)}$	$10.8–28600 \cdot T^{-1}$	–169.2	118.5	27.8	86.5	547.7	206.9
$4\ Ga_2S_3$	⇌	$2\ Ga_4S_5 + S_{2(g)}$	$9.4–11600 \cdot T^{-1}$	–431.3	285.0	–828.4	524.2	222.1	179.3
$2\ Ga_4S_5$	⇌	$8\ GaS + S_{2(g)}$	$9.0–22300 \cdot T^{-1}$	–828.4	524.2	–173.0	118.8	426.5	172.9
$4\ GaS$	⇌	$2\ Ga_2S + S_{2(g)}$	$9.4–23400 \cdot T^{-1}$	–173.0	118.8	–198.6	192.4	448.5	180.5
$2\ Ga_2S$	⇌	$4\ Ga_{(l)} + S_{2(g)}$	$13.3–33900 \cdot T^{-1}$	–198.6	192.4	*24.4*	*91.9*	648.5	253.7
$2\ GeS_2$	⇌	$2\ GeS + S_{2(g)}$	$*8.4–14000 \cdot T^{-1}$	–103.1	177.5	–44.5 $GeS_{(l)}$	124.3 $GeS_{(l)}$	267.2	160.6
			$12.8–18100 \cdot T^{-1}$	–111.7	168.5	–15.0	155.6	347.1	245.1
$2\ GeS$	⇌	$2\ Ge + S_{2(g)}$	$*7.1–14100 \cdot T^{-1}$ $GeS_{(l)}$	–44.5 $GeS_{(l)}$	124.3 $GeS_{(l)}$	15.2	58.7	269.4	135.8
			$4.3–11500 \cdot T^{-1}$	–15.0	155.6	17.9	61.5	219.5	82.7
$2\ As_2S_{3(l)}^{(+)}$	⇌	$2\ As_2S_{2(l)} + S_{2(g)}$	$4.2–7100 \cdot T^{-1}$	–72.6	340.8	–77.2	250.7	135.3	80.1
$As_2S_{2(l)}$	⇌	$2\ As + S_{2(g)}$	$6.7–12800 \cdot T^{-1}$	–77.2	250.7	11.8	59.5	245.3	128.6
$^2/x\ SeSx$	⇌	$^2/x\ Se + S_{2(g)}$		Daten		unbekannt			
$2\ Rb_2S^{(+)}$	⇌	$4\ Rb_{(l)} + S_{2(g)}$	$15.0–44700 \cdot T^{-1}$	–325.8	207.5	14.8	110.6	855.3	287.7
$2\ SrS$	⇌	$2\ Sr + S_{2(g)}$	$9.8–55200 \cdot T^{-1}$	–429.6	134.3	22.0	92.5	1056.9	187.3
$2\ Y_2S_3$	⇌	$4\ YS + S_{2(g)}$	$11.4–43500 \cdot T^{-1}$	–1166.0	294.0	–413.0	134.0	833.7	218.9

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta_B H^0$ (ox, T)	$\Delta_B S^0$ (ox, T)	$\Delta_B H^0$ (red, T)	$\Delta_B S^0$ (red, T)	$\Delta_R H^0$ (T)	$\Delta_R S^0$ (T)
2 *Y*S	⇌	2 *Y* + $S_{2(g)}$	8.4–53300 · T^{-1}	–413.0	134.0	20.3	78.9	1020.3	160.7
4 ZrS_2	⇌	2 Zr_2S_3 + $S_{2(g)}$	7.9–20100 · T^{-1}	–523.6	169.2	–931.5	278.5	385.1	151.1
$^2/_3$ Zr_2S_3	⇌	$^4/_3$ Zr + $S_{2(g)}$	9.5–41850 · T^{-1}	–931.5	278.5	20.0	72.6	801.4	182.0
2 NbS_2	⇌	2 NbS + $S_{2(g)}$	9.9–21700 · T^{-1}	–301.0	164.0	–170.4	123.0	414.9	188.9
2 NbS	⇌	2 Nb + $S_{2(g)}$	8.4–27750 · T^{-1}	–170.4	123.0	18.3	67.7	531.1	160.3
4 MoS_2	⇌	2 Mo_2S_3 + $S_{2(g)}$	10.7–21800 · T^{-1}	–224.5	149.8	–316.7	266.6	418.3	204.9
$^2/_3$ Mo_2S_3	⇌	$^4/_3$ Mo + $S_{2(g)}$	9.1–20400 · T^{-1}	–316.7	266.6	18.8	60.5	389.9	173.8
RuS_2	⇌	Ru + $S_{2(g)}$	10.3–17700 · T^{-1}	–166.5	132.8	18.1	59.3	338.3	197.4
6 Rh_2S_3	⇌	4 Rh_3S_4 + $S_{2(g)}$	9.8–13850 · T^{-1}	–172.3	277.1	–230.6	395.0	265.1	188.3
½ Rh_3S_4	⇌	$^3/_2$ Rh + $S_{2(g)}$	9.0–15600 · T^{-1}	–230.6	395.0	20.2	65.6	299.3	171.8
2 PdS_2	⇌	2 PdS + $S_{2(g)}$	8.1–7300 · T^{-1}	–32.7	169.8	–40.1	111.4	138.9	154.1
$^8/_3$ PdS	⇌	$^2/_3$ Pd_4S + $S_{2(g)}$	9.5–13600 · T^{-1}	–34.3	117.5	23.7	336.4	261.0	181.8
2 Pd_4S	⇌	8 Pd + $S_{2(g)}$	8.7–13700 · T^{-1}	23.7	336.4	19.6	71.1	263.1	166.9
2 Ag_2S	⇌	4 Ag + $S_{2(g)}$	3.5–8800 · T^{-1}	30.7	252.0	19.2	75.2	169.1	67.7
2 CdS	⇌	2 $Cd_{(l)}$ + $S_{2(g)}$	9.8–23000 · T^{-1}	–117.0	138.1	26.5	96.7	440.7	188.1
6 In_2S_3	⇌	4 In_3S_4 + $S_{2(g)}$	3.3–9900 · T^{-1}	–260.4	323.6	–381.5	433.5	190.1	63.3
2 In_3S_4*	⇌	6 InS + $S_{2(g)}$	10.9–18100 · T^{-1}	–402.5	411.4	–101.5	127.3	346.0	208.0
2 InS	⇌	2 $In_{(l)}$ + $S_{2(g)}$	10.6–20500 · T^{-1}	–101.5	127.3	20.0	95.3	393.0	203.0
4 SnS_2	⇌	2 Sn_2S_3 + $S_{2(g)}$	10.8–11300 · T^{-1}	–100.0	178.3	–168.5	324.8	216.7	207.3
6 Sn_2S_3*	⇌	4 Sn_3S_4 + $S_{2(g)}$	10.6–11600 · T^{-1}	–183.3	309.1	–257.0	447.8	221.8	203.6
2 Sn_3S_4*	⇌	6 SnS + $S_{2(g)}$	9.1–11000 · T^{-1}	–257.0	447.8	–75.6	133.9	210.4	174.8
2 SnS*	⇌	2 $Sn_{(l)}$ + $S_{2(g)}$	10.1–18300 · T^{-1}	–75.6	133.9	24.4	96.9	350.0	193.0
$^2/_3$ Sb_2S_3#	⇌	$^4/_3$ Sb + $S_{2(g)}$	7.9–13400 · T^{-1} $Sb_2S_{3(l)}$	–137.2 $Sb_2S_{3(l)}$	312.9 $Sb_2S_{3(l)}$	13.5 $Sb_{(l)}$	71.9 $Sb_{(l)}$	255.8	150.0
			7.0–12750 · T^{-1}	–56.2	408.0	39.6	100.7	244.0	133.2
^{2}/x TeSx	⇌	^{2}/x Te + $S_{2(g)}$		Daten		unbekannt			
2 $Cs_2S^{(+)}$	⇌	4 $Cs_{(l)}$ + $S_{2(g)}$	15.3–42600 · T^{-1}	–307.0	220.3	14.7	118.9	815.4	292.8
2 BaS	⇌	2 Ba + $S_{2(g)}$	10.9–55200 · T^{-1}	–424.1	140.1	27.7	108.8	1057.3	208.3
2 La_2S_3	⇌	4 LaS + $S_{2(g)}$	9.0–35000 · T^{-1}	–1116.5	316.3	–429.3	133.3	669.5	171.5

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta_B H^0$ (ox, T)	$\Delta_B S^0$ (ox, T)	$\Delta_B H^0$ (red, T)	$\Delta_B S^0$ (red, T)	$\Delta_R H^0$ (T)	$\Delta_R S^0$ (T)
2 LaS	⇌	2 La + $S_{2(g)}$	9.8–55000 · T^{-1}	–429.3	133.3	20.8	92.1	1053.9	188.5
4 CeS_2	⇌	2 Ce_2S_3 + $S_{2(g)}$	10.4–12000 · T^{-1}	–566.2	188.3	–1094.8	340.4	228.9	198.5
6 Ce_2S_3	⇌	4 Ce_3S_4 + $S_{2(g)}$	9.1–34200 · T^{-1}	–1094.8	340.4	–1516.8	486.2	655.3	173.3
2 Ce_3S_4	⇌	6 CeS + $S_{2(g)}$	9.7–36500 · T^{-1}	–1516.8	486.2	–414.8	147.8	698.5	185.3
2 CeS	⇌	2 Ce + $S_{2(g)}$	10.2–54000 · T^{-1}	–414.8	147.8	25.6	110.1	1034.5	195.5
2 Pr_2S_3	⇌	4 PrS + $S_{2(g)}$	8.3–32000 · T^{-1}	–1056.5	343.3	–413.4	143.8	613.1	159.5
2 Pr_3S_4	⇌	6 PrS + $S_{2(g)}$	9.3–27300 · T^{-1}	–1424.7	478.2	–413.4	143.8	522.7	177.3
2 PrS	⇌	2 Pr + $S_{2(g)}$	10.9–53600 · T^{-1}	–413.4	143.8	23.1	112.4	1026.7	208.1
2 Nd_2S_3	⇌	4 NdS + $S_{2(g)}$	7.2–26700 · T^{-1}	–1036.2	338.2	–428.6	135.8	511.7	137.7
2 NdS	⇌	2 Nd + $S_{2(g)}$	11.5–55300 · T^{-1}	–428.6	135.8	23.6	110.1	1058.1	219.5
2 Sm_2S_3	⇌	4 SmS + $S_{2(g)}$	7.8–41200 · T^{-1}	–1094.0	369.0	–388.3	154.2	788.5	149.7
2 SmS	⇌	2 Sm + $S_{2(g)}$	10.2–51500 · T^{-1}	–388.3	154.2	28.1	116.1	986.5	194.7
2 Eu_3S_4	⇌	6 EuS + $S_{2(g)}$	7.2–30900 · T^{-1}	–1365.0	486.0	–382.0	139.8	591.7	137.7
2 EuS	⇌	2 Eu + $S_{2(g)}$	11.5–50200 · T^{-1}	–382.0	139.8	22.1	114.8	961.9	220.9
2 Gd_2S_3	⇌	4 GdS + $S_{2(g)}$	6.9–36200 · T^{-1}	–1120.0	345.0	–425.0	138.0	693.7	132.9
2 GdS	⇌	2 Gd + $S_{2(g)}$	10.6–54600 · T^{-1}	–425.0	138.0	21.2	104.6	1046.1	204.1
2 Tb_2S_3	⇌	4 TbS + $S_{2(g)}$	6.4–37300 · T^{-1}	–1130.0	350.0	–425.0	138.0	713.7	122.9
2 TbS	⇌	2 Tb + $S_{2(g)}$	11.2–54700 · T^{-1}	–425.0	138.0	21.7	110.0	1047.1	214.9
2 Dy_2S_3	⇌	4 DyS + $S_{2(g)}$	6.8–38100 · T^{-1}	–1138.0	346.0	–425.0	138.0	729.7	130.9
2 DyS	⇌	2 Dy + $S_{2(g)}$	11.2–54600 · T^{-1}	–425.0	138.0	20.4	109.7	1044.5	214.3
2 Ho_2S_3	⇌	4 HoS + $S_{2(g)}$	6.2–38500 · T^{-1}	–1142.0	352.0	–425.0	138.0	737.7	118.9
2 HoS	⇌	2 Ho + $S_{2(g)}$	11.2–54500 · T^{-1}	–425.0	138.0	20.2	109.6	1044.1	214.1
2 Er_2S_3	⇌	4 ErS + $S_{2(g)}$	6.6–39400 · T^{-1}	–1150.0	348.0	–425.0	138.0	753.7	126.9
2 ErS	⇌	2 Er + $S_{2(g)}$	11.1–54600 · T^{-1}	–425.0	138.0	20.8	108.6	1045.3	212.1
2 Tm_2S_3	⇌	4 TmS + $S_{2(g)}$	7.5–40600 · T^{-1}	–1162.0	340.0	–425.0	138.0	777.7	142.9
2 TmS	⇌	2 Tm + $S_{2(g)}$	11.0–54500 · T^{-1}	–425.0	138.0	20.2	108.1	1044.1	211.1
2 Yb_2S_3	⇌	4 YbS + $S_{2(g)}$	6.3–34600 · T^{-1}	–1088.0	335.0	–417.0	130.0	661.7	120.9
2 YbS	⇌	2 Yb + $S_{2(g)}$	10.6–53800 · T^{-1}	–417.0	130.0	21.2	95.7	1030.1	202.3
2 Lu_2S_3	⇌	4 LuS + $S_{2(g)}$	8.1–40600 · T^{-1}	–1162.0	306.0	–425.0	124.0	777.7	154.9

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	$\Delta_B H^0$ (ox, T)	$\Delta_B S^0$ (ox, T)	$\Delta_B H^0$ (red, T)	$\Delta_B S^0$ (red, T)	$\Delta_R H^0$ (T)	$\Delta_R S^0$ (T)
2 LuS	⇌	2 Lu + $S_{2(g)}$	10.0–54500 · T^{-1}	–425.0	124.0	19.5	84.2	1042.7	191.3
HfS_2	⇌	Hf + $S_{2(g)}$	9.0–36900 · T^{-1}	–533.0	175.0	19.9	77.3	706.6	173.2
TaS_2	⇌	Ta + $S_{2(g)}$	9.3–24700 · T^{-1}	–301.0	167.0	18.8	73.6	473.5	177.5
2 WS_3	⇌	2 WS_2 + $S_{2(g)}$	9.6–9800 · T^{-1}	–223.0	198.0	–206.2	154.5	187.3	183.9
WS_2	⇌	W + $S_{2(g)}$	9.4–19800 · T^{-1}	–206.2	154.5	18.3	63.9	378.2	180.4
$^2/_3$ Re_2S_7*	⇌	$^4/_3$ ReS_2 + $S_{2(g)}$	9.7–8900 · T^{-1}	–322.7	401.0	–145.9	139.7	170.6	185.9
ReS_2	⇌	Re + $S_{2(g)}$	10.0–16200 · T^{-1}	–137.6	148.4	19.1	69.0	310.4	191.5
OsS_2	⇌	Os + $S_{2(g)}$	10.1–14000 · T^{-1}	–96.3	141.1	18.3	63.8	268.3	193.6
4 IrS_2	⇌	2 Ir_2S_3 + $S_{2(g)}$	9.2–12200 · T^{-1}	–79.2	159.7	–118.7	272.2	233.1	176.5
$^2/_3$ Ir_2S_3	⇌	$^4/_3$ Ir + $S_{2(g)}$	9.4–13500 · T^{-1}	–118.7	272.2	19.3	68.1	258.6	180.2
2 PtS_2	⇌	2 PtS + $S_{2(g)}$	9.0–9100 · T^{-1}	–55.4	165.4	–45.3	116.0	173.9	172.1
2 PtS	⇌	2 Pt + $S_{2(g)}$	9.8–14800 · T^{-1}	–45.3	116.0	19.5	74.8	283.3	188.5
2 Au_2S	⇌	4 Au + $S_{2(g)}$		Daten		unbekannt			
2 $HgS^{\sim}$	⇌	2 Hg + $S_{2(g)}$	10.8–12100 · T^{-1}	–38.0	117.7	$Hg_{(l)}$ 8.3	$Hg_{(l)}$ 95.2	231.6	207.2
2 $Tl_4S_3^{(+)}$	⇌	4 Tl_2S + $S_{2(g)}$	22.1–9400 · T^{-1}	–139.0	382.0	–60.4	231.8	179.0	421.0
2 $Tl_2S^{(+)}$	⇌	4 $Tl_{(l)}$ + $S_{2(g)}$	$Tl_2S_{(s)}$ 9.4–17100 · T^{-1} $Tl_2S_{(l)}$ 5.4–14100 · T^{-1}	$Tl_2S_{(s)}$ –60.4 $Tl_2S_{(l)}$ –7.7	$Tl_2S_{(s)}$ 231.8 $Tl_2S_{(l)}$ 298.6	$Tl_{(l)}$ 16.2 $T_{(l)}$ 25.1	$Tl_{(l)}$ 96.6 $Tl_{(l)}$ 107.2	328.2 269.5	180.6 102.5
2 PbS	⇌	2 $Pb_{(l)}$ + $S_{2(g)}$	9.3–17100 · T^{-1}	–61.2	154.5	25.3	107.7	326.7	177.3
$^2/_3$ Bi_2S_3	⇌	$^4/_3$ $Bi_{(l)}$ + $S_{2(g)}$	9.4–14000 · T^{-1}	–108.7	358.4	30.9	110.9	267.4	179.8

Tabelle 7.2-2: Elektrochemische Spannungsreihe kondensierter Sulfide berechnet mit den Daten der Verbindungen und Elemente [34, 36, 37] in der Reihenfolge der Standardpotentiale* $E°(p(S_2)_{Ggw}; 1000\ K)$ der Verbindungen bei $T = 1000$ K.

*) $E^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{p(S_2)}{p^0(S_2)}$ $\quad m\,MS_x \rightleftharpoons M_mS_{mx-2} + S_{2(g)} \quad z = 4\ (S^{2-})$ $\quad$ **$2\,MS_2 \rightleftharpoons 2\,MS + S_{2(g)} \quad z = 2\ (S_2^{2-})$**

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	Partialdruck $\lg(p(S_2)/bar)$	Potential $E^0(p(S_2); T)$ /V
2 SrS	⇌	2 Sr + $S_{2(g)}$	9.8–55200 · T^{-1}	–51.4	–2.55
2 CaS	⇌	2 Ca + $S_{2(g)}$	10.1–56100 · T^{-1}	–46.0	–2.28
2 LaS	⇌	2 La + $S_{2(g)}$	9.8–55000 · T^{-1}	–45.2	–2.24
2 YS	⇌	2 Y + $S_{2(g)}$	8.4–53300 · T^{-1}	–44.9	–2.23
2 LuS	⇌	2 Lu + $S_{2(g)}$	10.0–54500 · T^{-1}	–44.5	–2.21
2 BaS	⇌	2 Ba + $S_{2(g)}$	10.9–55200 · T^{-1}	–44.3	–2.20
2 GdS	⇌	2 Gd + $S_{2(g)}$	10.6–54600 · T^{-1}	–44.0	–2.18
2 NdS	⇌	2 Nd + $S_{2(g)}$	11.5–55300 · T^{-1}	–43.8	–2.17
2 CeS	⇌	2 Ce + $S_{2(g)}$	10.2–54000 · T^{-1}	–43.8	–2.17
2 TbS	⇌	2 Tb + $S_{2(g)}$	11.2–54700 · T^{-1}	–43.5	–2.16
2 TmS	⇌	2 Tm + $S_{2(g)}$	11.0–54500 · T^{-1}	–43.5	–2.16
2 ErS	⇌	2 Er + $S_{2(g)}$	11.1–54600 · T^{-1}	–43.5	–2.16
2 DyS	⇌	2 Dy + $S_{2(g)}$	11.2–54600 · T^{-1}	–43.4	–2.15
2 HoS	⇌	2 Ho + $S_{2(g)}$	11.2–54500 · T^{-1}	–43.3	–2.15
2 YbS	⇌	2 Yb + $S_{2(g)}$	10.6–53800 · T^{-1}	–43.2	–2.14
2 PrS	⇌	2 Pr + $S_{2(g)}$	10.9–53600 · T^{-1}	–42.8	–2.12
2 SmS	⇌	2 Sm + $S_{2(g)}$	10.2–51500 · T^{-1}	–41.4	–2.05
2 Li_2S	⇌	4 Li + $S_{2(g)}$	12.6–53200 · T^{-1}	–40.6	–2.01
2 EuS	⇌	2 Eu + $S_{2(g)}$	11.5–50200 · T^{-1}	–38.7	–1.92
$^2/_3$ Sc_2S_3	⇌	$^4/_3$ Sc + $S_{2(g)}$	9.4–47100 · T^{-1}	–37.7	–1.87
2 Sm_2S_3	⇌	4 SmS + $S_{2(g)}$	7.8–41200 · T^{-1}	–33.4	–1.66
2 Tm_2S_3	⇌	4 TmS + $S_{2(g)}$	7.5–40600 · T^{-1}	–33.1	–1.64
2 MgS	⇌	2 Mg + $S_{2(g)}$	10.6–43500 · T^{-1}	–32.9	–1.63
2 Er_2S_3	⇌	4 ErS + $S_{2(g)}$	6.6–39400 · T^{-1}	–32.7	–1.62

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^0(p(S_2); T)$ /V
$2\ Lu_2S_3$	⇌	$4\ LuS + S_{2(g)}$	$8.1–40600 \cdot T^{-1}$	–32.5	–1.61
$2\ Ho_2S_3$	⇌	$4\ HoS + S_{2(g)}$	$6.2–38500 \cdot T^{-1}$	–32.3	–1.60
$^2/_3\ Zr_2S_3$	⇌	$^4/_3\ Zr + S_{2(g)}$	$9.5–41850 \cdot T^{-1}$	–32.3	–1.60
$2\ Y_2S_3$	⇌	$4\ YS + S_{2(g)}$	$11.4–43500 \cdot T^{-1}$	–32.1	–1.59
$2\ Na_2S$	⇌	$4\ Na + S_{2(g)}$	$12.8–44700 \cdot T^{-1}$	–31.9	–1.58
$2\ K_2S$	⇌	$4\ K + S_{2(g)}$	$13.9–45700 \cdot T^{-1}$	–31.8	–1.58
$2\ Dy_2S_3$	⇌	$4\ DyS + S_{2(g)}$	$6.8–38100 \cdot T^{-1}$	–31.3	–1.55
$2\ Tb_2S_3$	⇌	$4\ TbS + S_{2(g)}$	$6.4–37300 \cdot T^{-1}$	–30.9	–1.53
$2\ Rb_2S$	⇌	$4\ Rb + S_{2(g)}$	$15.0–44700 \cdot T^{-1}$	–29.7	–1.47
$2\ Gd_2S_3$	⇌	$4\ GdS + S_{2(g)}$	$6.9–36200 \cdot T^{-1}$	–29.3	–1.45
$2\ Yb_2S_3$	⇌	$4\ YbS + S_{2(g)}$	$6.3–34600 \cdot T^{-1}$	–28.3	–1.40
HfS_2	⇌	$Hf + S_{2(g)}$	$9.0–36900 \cdot T^{-1}$	–27.9	–1.38
$2\ Cs_2S$	⇌	$4\ Cs + S_{2(g)}$	$15.3–42600 \cdot T^{-1}$	–27.3	–1.35
$2\ Ce_3S_4$	⇌	$6\ CeS + S_{2(g)}$	$9.7–36500 \cdot T^{-1}$	–26.8	–1.33
$2\ TiS$	⇌	$2\ Ti + S_{2(g)}$	$8.7–34800 \cdot T^{-1}$	–26.1	–1.29
$2\ La_2S_3$	⇌	$4\ LaS + S_{2(g)}$	$9.0–35000 \cdot T^{-1}$	–26.0	–1.29
$6\ Ce_2S_3$	⇌	$4\ Ce_3S_4 + S_{2(g)}$	$9.1–34200 \cdot T^{-1}$	–25.1	–1.25
$2\ Pr_2S_3$	⇌	$4\ PrS + S_{2(g)}$	$8.3–32000 \cdot T^{-1}$	–23.7	–1.18
$2\ Eu_3S_4$	⇌	$6\ EuS + S_{2(g)}$	$7.2–30900 \cdot T^{-1}$	–23.7	–1.18
$2\ BeS$	⇌	$2\ Be + S_{2(g)}$	$8.0–30500 \cdot T^{-1}$	–22.5	–1.12
$2\ MnS$	⇌	$2\ Mn + S_{2(g)}$	$6.7–29100 \cdot T^{-1}$	–22.4	–1.11
$^2/_3\ Al_2S_3$	⇌	$^4/_3\ Al + S_{2(g)}$	$10.1–32300 \cdot T^{-1}$	–22.2	–1.10
$2\ Ga_2S$	⇌	$4\ Ga + S_{2(g)}$	$13.3–33900 \cdot T^{-1}$	–20.6	–1.02
$2\ Nd_2S_3$	⇌	$4\ NdS + S_{2(g)}$	$7.2–26700 \cdot T^{-1}$	–19.5	–0.97
$2\ NbS$	⇌	$2\ Nb + S_{2(g)}$	$8.4–27750 \cdot T^{-1}$	–19.4	–0.96
$2\ VS$	⇌	$2\ V + S_{2(g)}$	$8.3–26500 \cdot T^{-1}$	–18.2	–0.90
$2\ ZnS$	⇌	$2\ Zn + S_{2(g)}$	$10.8–28600 \cdot T^{-1}$	–17.8	–0.88
TaS_2	⇌	$Ta + S_{2(g)}$	$9.3–24700 \cdot T^{-1}$	–15.4	–0.76
$4\ GaS$	⇌	$2\ Ga_2S + S_{2(g)}$	$9.4–23400 \cdot T^{-1}$	–14.0	–0.69
$2\ CrS$	⇌	$2\ Cr + S_{2(g)}$	$7.0–20500 \cdot T^{-1}$	–13.5	–0.67

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^0(p(S_2); T)$ /V
$2\ Ga_4S_5$	⇌	$8\ GaS + S_{2(g)}$	$9.0–22300 \cdot T^{-1}$	–13.3	–0.66
$2\ CdS$	⇌	$2\ Cd + S_{2(g)}$	$9.8–23000 \cdot T^{-1}$	–13.2	–0.65
$2\ Cr_2S_3$	⇌	$4\ CrS + S_{2(g)}$	$9.2–22200 \cdot T^{-1}$	–13.0	–0.64
$4\ ZrS_2$	⇌	$2\ Zr_2S_3 + S_{2(g)}$	$7.9–20100 \cdot T^{-1}$	–12.2	–0.61
$2\ NbS_2$	⇌	$2\ NbS + S_{2(g)}$	$9.9–21700 \cdot T^{-1}$	–11.8	–0.59
$2\ TiS_2$	⇌	$2\ TiS + S_{2(g)}$	$8.6–20200 \cdot T^{-1}$	–11.6	–0.58
$^2/_3\ Mo_2S_3$	⇌	$^4/_3\ Mo + S_{2(g)}$	$9.1–20400 \cdot T^{-1}$	–11.3	–0.56
$4\ MoS_2$	⇌	$2\ Mo_2S_3 + S_{2(g)}$	$10.7–21800 \cdot T^{-1}$	–11.1	–0.55
$2\ V_2S_3$	⇌	$4\ VS + S_{2(g)}$	$9.7–20700 \cdot T^{-1}$	–11.0	–0.55
$2\ Cu_2S$	⇌	$4\ Cu + S_{2(g)}$	$2.5–13200 \cdot T^{-1}$	–10.7	–0.53
WS_2	⇌	$W + S_{2(g)}$	$9.4–19800 \cdot T^{-1}$	–10.4	–0.52
$2\ FeS$	⇌	$2\ Fe + S_{2(g)}$	$6.1–16300 \cdot T^{-1}$	–10.2	–0.51
$2\ InS$	⇌	$2\ In + S_{2(g)}$	$10.6–20500 \cdot T^{-1}$	–9.9	–0.49
SiS_2	⇌	$Si + S_{2(g)}$	$7.3–17000 \cdot T^{-1}$	–9.7	–0.48
$2\ Tl_2S_{(l)}$	⇌	$4\ Tl + S_{2(g)}$	$5.4–14100 \cdot T^{-1}$	–8.7	–0.43
$2.25\ CoS_{0.89}$	⇌	$2.25\ Co + S_{2(g)}$	$8.8–17500 \cdot T^{-1}$	–8.7	–0.43
$2\ SnS$	⇌	$2\ Sn + S_{2(g)}$	$10.1–18300 \cdot T^{-1}$	–8.3	–0.41
$2\ PbS$	⇌	$2\ Pb + S_{2(g)}$	$9.3–17100 \cdot T^{-1}$	–7.8	–0.39
RuS_2	⇌	$Ru + S_{2(g)}$	$10.3–17700 \cdot T^{-1}$	–7.4	–0.37
$^2/_3\ B_2S_{3(l)}$	⇌	$^4/_3\ B + S_{2(g)}$	$5.3–12700 \cdot T^{-1}$	–7.4	–0.37
$2\ In_3S_4$	⇌	$6\ InS + S_{2(g)}$	$10.9–18100 \cdot T^{-1}$	–7.2	–0.36
$2\ GeS_{(l)}$	⇌	$2\ Ge + S_{2(g)}$	$4.3–11500 \cdot T^{-1}$	–7.2	–0.36
$2\ NiS$	⇌	$2\ Ni + S_{2(g)}$	$7.8–14800 \cdot T^{-1}$	–7.0	–0.35
$½\ Rh_3S_4$	⇌	$^3/_2\ Rh + S_{2(g)}$	$9.0–15600 \cdot T^{-1}$	–6.6	–0.33
$6\ In_2S_3$	⇌	$4\ In_3S_4 + S_{2(g)}$	$3.3–9900 \cdot T^{-1}$	–6.6	–0.33
ReS_2	⇌	$Re + S_{2(g)}$	$10.0–16200 \cdot T^{-1}$	–6.2	–0.31
$As_2S_{2(l)}$	⇌	$2\ As + S_{2(g)}$	$6.7–12800 \cdot T^{-1}$	–6.1	–0.30
$^2/_3\ Sb_2S_{3(l)}$	⇌	$^4/_3\ Sb + S_{2(g)}$	$7.0–12750 \cdot T^{-1}$	–5.8	–0.29
$2\ Ag_2S$	⇌	$4\ Ag + S_{2(g)}$	$3.5–8800 \cdot T^{-1}$	–5.3	–0.26
$2\ GeS_2$	⇌	$2\ GeS + S_{2(g)}$	$12.8–18100 \cdot T^{-1}$	–5.3	–0.26
$2\ PtS$	⇌	$2\ Pt + S_{2(g)}$	$9.8–14800 \cdot T^{-1}$	–5.0	–0.25

oxidierte Form		reduzierte Form	Funktion $\lg p = A - B \cdot T^{-1}$	Partialdruck $\lg(p(S_2)/\text{bar})$	Potential $E^0(p(S_2); T)$ /V
2 Pd_4S	⇌	8 Pd + $S_{2(g)}$	8.7–13700 · T^{-1}	–5.0	–0.25
$^2/_3$ Bi_2S_3	⇌	$^4/_3$ Bi + $S_{2(g)}$	9.4–14000 · T^{-1}	–4.6	–0.23
$^2/_3$ Ir_2S_3	⇌	$^4/_3$ Ir + $S_{2(g)}$	9.4–13500 · T^{-1}	–4.1	–0.20
$^8/_3$ PdS	⇌	$^2/_3$ Pd_4S + $S_{2(g)}$	9.5–13600 · T^{-1}	–4.1	–0.20
6 Rh_2S_3	⇌	4 Rh_3S_4 + $S_{2(g)}$	9.8–13850 · T^{-1}	–4.0	–0.20
OsS_2	⇌	Os + $S_{2(g)}$	10.1–14000 · T^{-1}	–3.9	–0.19
1.5 Co_3S_4	⇌	4.5 $CoS_{0.89}$ + $S_{2(g)}$	8.2–11600 · T^{-1}	–3.4	–0.17
4 IrS_2	⇌	2 Ir_2S_3 + $S_{2(g)}$	9.2–12200 · T^{-1}	–3.0	–0.15
2 $As_2S_{3(l)}$	⇌	2 As_2S_3+ $S_{2(g)}$	4.2–7100 · T^{-1}	–2.9	–0.14
$^1/_3$ $P_4S_{6(l)}$	⇌	$^4/_3$ P + $S_{2(g)}$	6.4–8600 · T^{-1}	–2.2	–0.11
4 Ga_2S_3	⇌	2 Ga_4S_5 + $S_{2(g)}$	9.4–11600 · T^{-1}	–2.2	–0.11
2 Sn_3S_4	⇌	6 SnS + $S_{2(g)}$	9.1–11000 · T^{-1}	–1.9	–0.09
½ $P_4S_{10(l)}$	⇌	½ P_4S_6 + $S_{2(g)}$	8.8–10400 · T^{-1}	–1.6	–0.08
4 CeS_2	⇌	2 Ce_2S_3 + $S_{2(g)}$	10.4–12000 · T^{-1}	–1.6	–0.08
3 CoS_2	**⇌**	**Co_3S_4 + $S_{2(g)}$**	**10.5–11900 · T^{-1}**	**–1.4**	**–0.14**
2 HgS	⇌	2 Hg + $S_{2(g)}$	10.8–12100 · T^{-1}	–1.3	–0.06
6 Sn_2S_3	⇌	4 Sn_3S_4 + $S_{2(g)}$	10.6–11600 · T^{-1}	–1.0	–0.05
2 NiS_2	**⇌**	**2 NiS + $S_{2(g)}$**	**11.3–12200 · T^{-1}**	**–0.9**	**–0.08**
4 SnS_2	⇌	2 Sn_2S_3 + $S_{2(g)}$	10.8–11300 · T^{-1}	–0.5	–0.02
2 FeS_2	**⇌**	**2 FeS + $S_{2(g)}$**	**14.4–14800 · T^{-1}**	**–0.4**	**–0.04**
2 WS_3	⇌	2 WS_2 + $S_{2(g)}$	9.6–9800 · T^{-1}	–0.2	–0.01
2 Na_2S_2	**⇌**	**2 Na_2S + $S_{2(g)}$**	**9.2–9300 · T^{-1}**	**–0.1**	**–0.00**
2 PtS_2	⇌	2 PtS + $S_{2(g)}$	9.0–9100 · T^{-1}	–0.1	–0.00
2 PdS_2	⇌	2 PdS + $S_{2(g)}$	8.1–7300 · T^{-1}	0.8	0.04
$^2/_3$ Re_2S_7	⇌	$^4/_3$ ReS_2 + $S_{2(g)}$	9.7–8900 · T^{-1}	0.8	0.04
2 MnS_2	**⇌**	**2 MnS + $S_{2(g)}$**	**9.9–8300 · T^{-1}**	**1.6**	**0.16**
4 CuS	**⇌**	**2 Cu_2S + $S_{2(g)}$**	**13.3–11000 · T^{-1}**	**2.3**	**0.28**

Tabelle 7.2-3: Enthalpien ($\Delta_B H^0$ /kJ mol^{-1}) und Entropien ($\Delta_B S^0$/J mol^{-1} K^{-1}) von $S_{2(g)}$ zur Berechnung der Funktionen des Schwefelpartialdrucks.

T [K]	$\Delta_B H^0(T)$	$\Delta_B S^0(T)$
298	128.6	228.2
500	135.5	245.8
600	139.0	252.2
700	142.6	257.8
750	144.5	260.3
800	146.3	262.7
900	150.0	267.0
1000	153.7	270.9

7.3 Röntgenographische Tabellen

In den folgenden Tabellen sind die kristallographischen Daten und Verfeinerungsergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen aufgeführt.

Dabei sind jeweils die Atomkoordinaten als Vielfaches von 10^{-4}, die Fourierkoeffizienten der Modulationsfunktionen der Lageparameter als Vielfaches von 10^{-4}, die Fourierkoeffizienten der Modulationsfunktionen der Besetzungsparameter als Vielfaches von 10^{-3} sowie die äquivalenten isotropen ($U_{äq}$) und die anisotropen Auslenkungsparameter (U_{ij}) in $Å^2 \times 10^{-3}$ angegeben. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:

$$-2\pi[h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2\,hka^*b^*U_{12} + 2\,hla^*c^*U_{13} + 2\,klb^*c^*U_{23}].$$

$U_{äquiv}$ ist definiert als ⅓ der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors. Die Fourierkoeffizienten der Modulationsfunktionen der Auslenkungsparameter sind nicht tabelliert.

Gütewerte für die Konsistenz des Datensatzes sind hierbei R_{int} und R_σ.

$$R_{\text{int}} = \sqrt{\frac{\sum \left| F_{obs}^2 - \overline{F}_{obs}^2 \right|}{\sum F_{obs}^2}} \text{ und } R_\sigma = \frac{\sum \sigma(F_{obs}^2)}{\sum F_{obs}^2}$$

Die Gütewerte der Anpassung sind definiert als:

$$R_1 = \frac{\sum \left| |F_{obs}| - |F_{calc}| \right|}{\sum |F_{obs}|},\ wR_2 = \sqrt{\frac{\Sigma w\left(F_{obs}^2 - F_{calc}^2\right)^2}{\Sigma w\left(F_{obs}^2\right)^2}} \text{ und } GooF = \sqrt{\frac{\Sigma w\left(F_{obs}^2 - F_{calc}^2\right)^2}{(n-p)}}$$

wobei w dem Wichtungsfaktor, n der Anzahl der Reflexe und p der der verfeinerten Parameter entspricht. Die Gewichung unterscheidet sich bei den verwendeten Programmen:

$w = 1/ [\sigma^2(I)+(w_1(I^2)]$ für Jana2000 und

$w = 1/ [\sigma^2(F_{obs}{}^2)+(w_1P)^2+w_2P]$ mit $P = (F_{obs}{}^2 + 2\,F_{calc}{}^2)/3$ für SHELXL-97.

Die Extinktionsparameter x unterscheiden sich ebenfalls in beiden Programmen. Während bei SHELXL der Parameter definiert ist als

$$x = k\left[\frac{1 + 0.001F_{obs}{}^2\lambda^3}{\sin(2\theta)}\right]^{-\frac{1}{4}}$$

setzt JANA2000 das Extinktionsmodell nach *Becker* und *Coppens* ein [103] und definiert den Extinktionsparameter folgendermaßen,

$$x = \frac{3r}{2\lambda}\sin(2\theta)$$

wobei r der Domänengröße entspricht.

Tabelle 7.3-1: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von CeS_2.

Summenformel	CeS_2
Diffraktometer	IPDS–I; λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P12_1/a1$
Gitterparameter	a = 8.105(3) Å
	b = 4.075(1) Å, β = 90.03(3)°
	c = 8.097(3) Å
Zellvolumen	V = 267.3(1) A^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
berechnete Dichte	5.07 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 18.2 mm^{-1}
F(000)	360
Kristallgröße	0.01 × 0.02 × 0.06 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	X–RED [20], numerisch, 0.343, 0.635
Messbereich	$2.51° \leq \theta \leq 24.01°$
hkl–Bereich	$-9 \leq h \leq 9$; $-4 \leq k \leq 4$; $-9 \leq l \leq 9$
Reflexe gemessen / unabhängig	2236 / 398
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.054; R_σ = 0.028
Verfeinerungsmethode	SHELXL [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	0 / 30
Goodness of fit gegen F^2	1.25
Gütewerte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.030, wR_2 = 0.068
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.035, wR_2 = 0.071
Extinktionskoeffizient	x = 0.004(1)
Restelektronendichte	1.72 / –1.32 e $Å^{-3}$
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(–1 0 0, 0 1 0, 0 0 1), 60(1)%

Tabelle 7.3-2: Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3} Å^2 von CeS_2.

	x	y	z	$U_{äq}$
Ce1	1296(2)	7879(2)	7232(1)	7(1)
S1	1269(7)	7623(9)	3662(3)	8(1)
S2	1076(5)	3451(8)	9976(4)	10(1)

Tabelle 7.3-3: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3} Å^2 von CeS_2.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	7(1)	7(1)	7(1)	1(1)	–1(1)	1(1)
S1	7(8)	8(8)	11(8)	0(1)	–1(3)	–2(1)
S2	10(2)	11(2)	7(2)	0(1)	–4(2)	–3(2)

Tabelle 7.3-4: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in CeS_2.

	Abstand
Ce1–S1$^{\#1}$	2.856(5)
Ce1–S1$^{\#2}$	2.864(5)
Ce1–S2$^{\#3}$	2.868(4)
Ce1–S1	2.892(3)
Ce1–S1$^{\#4}$	3.001(5)
Ce1–S2$^{\#5}$	3.018(4)
Ce1–S2$^{\#1}$	3.114(4)
Ce1–S1$^{\#5}$	3.141(5)
Ce1–S2$^{\#6}$	3.181(3)
S2–S2$^{\#7}$	2.154(8)

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $–x+½, y+½, –z+1$ $^{\#2}$ $–x, –y+2, –z+1$ $^{\#3}$ $x, y, z+1$ $^{\#4}$ $–x+½, y–½, –z+1$
$^{\#5}$ $–x, –y+1, –z+1$ $^{\#6}$ $x, y+1, z+1$ $^{\#7}$ $–x, –y+1, –z$

Tabelle 7.3-5: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von NdS_2.

Summenformel	NdS_2
Diffraktometer	IPDS–I, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P12_1/a1$
Gitterparameter	a = 8.008(2) Å
	b = 4.019(1) Å, β = 90.00(3)°
	c = 8.032(2) Å
Zellvolumen	V = 258.5(1) A^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
berechnete Dichte	ρ = 5.35 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 21.3 mm^{-1}
F(000)	368
Kristallgröße	0.13 × 0.07 × 0.01 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	X–RED [20], numerisch, 0.100, 0.399
Messbereich	$2.54° \leq \theta \leq 23.94°$
hkl–Bereich	$-9 \leq h \leq 9$; $-4 \leq k \leq 4$; $-9 \leq l \leq 9$
Reflexe gemessen / unabhängig	2203 / 400
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.055, R_σ = 0.033
Verfeinerungsmethode	SHELXL [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	0 / 30
Goodness of fit gegen F^2	1.14
Gütewerte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.024, wR_2 = 0.053
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.025, wR_2 = 0.054
Extinktionskoeffizient	x = 0.019(1)
Restelektronendichte	0.93 / –1.20 e $Å^{-3}$
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(–1 0 0, 0 1 0, 0 0 1), 95(1)%

Tabelle 7.3-6: Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von NdS_2.

	x	y	z	$U_{äq}$
Nd1	1298(1)	7878(1)	7240(1)	6(1)
S1	1256(3)	7613(4)	3660(2)	8(1)
S2	1075(2)	3433(4)	9974(2)	8(1)

Tabelle 7.3-7: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von NdS_2.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	7(1)	6(1)	6(1)	1(1)	1(1)	0(1)
S1	8(1)	8(1)	7(1)	0(1)	–1(1)	0(1)
S2	8(1)	10(1)	7(1)	0(1)	0(1)	–1(1)

Tabelle 7.3-8: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in NdS_2.

	Abstand
Nd1–S1$^{\#1}$	2.825 (2)
Nd1–S1$^{\#2}$	2.826(2)
Nd1–S2$^{\#3}$	2.837 (2)
Nd1–S1	2.877(2)
Nd1–S1$^{\#4}$	2.973(2)
Nd1–S2$^{\#5}$	2.981(2)
Nd1–S2$^{\#1}$	3.079(2)
Nd1–S1$^{\#5}$	3.094(2)
Nd1–S2$^{\#6}$	3.138(2)
S2–S2$^{\#7}$	2.133(4)

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $–x+½, y+½, –z+1$ $^{\#2}$ $–x, –y+2, –z+1$ $^{\#3}$ $x, y, z+1$ $^{\#4}$ $–x+½, y–½, –z+1$
$^{\#5}$ $–x, –y+1, –z+1$ $^{\#6}$ $x, y+1, z+1$ $^{\#7}$ $–x, –y+1, –z$

Tabelle 7.3-9: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $LaS_{1.9}$.

Summenformel	$LaS_{1.9}$
Diffraktometer	IPDS–I, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4_2/n$
Gitterparameter	a = 9.111(1) Å
	c = 16.336(2) Å
Zellvolumen	V = 1356.1(3) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 20
berechnete Dichte	ρ = 4.85 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 16.7 mm^{-1}
F(000)	1748
Kristallgröße	0.10 × 0.04 × 0.1 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	X–RED [20]; numerisch; 0.670, 0.809
Messbereich	2.47° ≤ θ ≤ 23.98°
hkl–Bereich	–10 ≤ h, k ≤ 10; –18 ≤ l ≤ 18
Reflexe gemessen / unabhängig	11517 / 1061
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.073, R_σ = 0.027
Verfeinerungsmethode	SHELXL [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	0 / 68
Goodness of fit gegen F^2	1.05
Gütewerte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.029; wR_2 = 0.053
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.063; wR_2 = 0.061
Extinktionskoeffizient	x = 0.0002(1)
Restelektronendichte	1.01 / –0.87 e Å^{-3}

Tabelle 7.3-10: Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $LaS_{1.9}$.

	x	*y*	*z*	$U_{äq}$
La1	2500	7500	1127(1)	6(1)
La2	4591(1)	1516(1)	1234(1)	7(1)
La3	4438(1)	1462(1)	6016(1)	7(1)
S1	2500	7500	9326(2)	8(1)
S2	4510(3)	1512(3)	4244(1)	8(1)
S3	4468(3)	1478(3)	9379(1)	8(1)
S4	7500	7500	7500	12(1)
S5	287(3)	8002(3)	2492(1)	10(1)
S6	812(3)	8869(3)	7500(1)	8(1)

Tabelle 7.3-11: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $LaS_{1.9}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
La1	6(1)	7(1)	6(1)	0	0	1(1)
La2	8(1)	7(1)	7(1)	1(1)	1(1)	0(1)
La3	7(1)	8(1)	6(1)	0(1)	0(1)	0(1)
S1	8(3)	9(3)	6(2)	0	0	3(3)
S2	10(2)	5(2)	9(1)	–1(1)	0(1)	1(3)
S3	7(2)	8(2)	8(1)	–1(1)	–1(1)	–2(3)
S4	13(2)	13(2)	9(3)	0	0	0
S5	15(2)	10(1)	6(1)	0(1)	–1(1)	3(1)
S6	6(1)	12(1)	6(1)	1(1)	0(1)	0(1)

Tabelle 7.3-12: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $LaS_{1.9}$.

	Abstand
La1–S2$^{\#1}$	2.933(3)
La1–S2$^{\#2}$	2.933(3)
La1–S1	2.942(4)
La1–S6	2.992(2)
La1–S6$^{\#3}$	2.992(2)
La1–S3$^{\#4}$	3.030(3)
La1–S3$^{\#5}$	3.030(3)
La1–S5$^{\#6}$	3.041(3)
La1–S5$^{\#7}$	3.041(3)
La2–S1$^{\#11}$	2.943(1)
La2–S4$^{\#2}$	2.951(1)
La2–S2$^{\#12}$	3.010(3)
La2–S3$^{\#13}$	3.030(3)
La2–S3$^{\#14}$	3.033(2)
La2–S6$^{\#15}$	3.034(2)
La2–S2$^{\#11}$	3.058(3)
La2–S6$^{\#16}$	3.180(3)
La2–S5$^{\#17}$	3.224(3)
La3–S2	2.896(2)
La3–S3$^{\#20}$	2.899(3)
La3–S2$^{\#13}$	2.906(3)
La3–S5$^{\#16}$	2.916(3)
La3–S6$^{\#21}$	2.934(3)
La3–S3$^{\#4}$	2.934(3)
La3–S1$^{\#2}$	2.998(1)
La3–S5$^{\#22}$	3.172(2)
S5–S6$^{\#29}$	2.138(3)

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ x–½, y+½, –z+1 $^{\#2}$ –x+1, –y+1, –z+1 $^{\#3}$ –x+½, –y+$^3/_2$, z $^{\#4}$ –y+½, x, –z+$^3/_2$
$^{\#5}$ y, –x+$^3/_2$, –z+$^3/_2$ $^{\#6}$ y–½, –x+1, z+½ $^{\#7}$ –y+1, x+½, z+½ $^{\#11}$ y, –x+½, –z+½
$^{\#12}$ –y+½, x, –z+½ $^{\#13}$ –x+1, –y, –z+1 $^{\#14}$ x, y, z–1 $^{\#15}$ y–½, –x, z–½
$^{\#16}$ x+½, y–½, –z+1 $^{\#17}$ –y+$^3/_2$, x, –z+½ $^{\#20}$ y, –x+½, –z+$^3/_2$ $^{\#21}$ –y+$^3/_2$, x, –z+$^3/_2$
$^{\#22}$ y–½, –x, z+½ $^{\#29}$ –y+1, x+½, z–½

Tabelle 7.3-13: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $CeS_{1.9}$.

Summenformel	$CeS_{1.9}$
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4_2/n$
Gitterparameter	a = 9.015(3) Å
	c = 16.168(4) Å
Zellvolumen	V = 1313.9(7) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 20
berechnete Dichte	ρ = 5.08 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 18.4 mm^{-1}
F(000)	1768
Kristallgröße	0.08 × 0.01 × 0.01 mm^3
Absorptionskorrektur, $T_{Min,}$ T_{Max}	X–RED [20]; numerisch; 0.238, 0.851
Messbereich	2.52° ≤ θ ≤ 31.91°
hkl–Bereich	–13 ≤ h, k ≤ 13; –23 ≤ l ≤ 23
Reflexe gemessen / unabhängig	25831 / 2263
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.102, R_σ = 0.042
Verfeinerungsmethode	SHELXL [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	0 / 68
GGoodness of fit gegen F^2	1.10
Gütewerte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.049; wR_2 = 0.064
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.090; wR_2 = 0.072
Extinktionskoeffizient	x = 0.0002(1)
Restelektronendichte	2.05 / –1.45 e Å^{-3}

Tabelle 7.3-14: Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $CeS_{1.9}$.

	x	*y*	*z*	$U_{äq}$
Ce1	2500	7500	1131(1)	5(1)
Ce2	4591(1)	1518(1)	1230(1)	7(1)
Ce3	4439(1)	1460(1)	6017(1)	7(1)
S1	2500	7500	9330(2)	7(1)
S2	4512(2)	1515(3)	4249(1)	8(1)
S3	4469(3)	1477(3)	9379(1)	8(1)
S4	7500	7500	7500	7(1)
S5	286(2)	8019(3)	2492(1)	10(1)
S6	810(3)	8873(3)	7498(1)	9(1)

Tabelle 7.3-15: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $CeS_{1.9}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce1	5(1)	7(1)	5(1)	0	0	0(1)
Ce2	7(1)	6(1)	7(1)	1(1)	1(1)	–1(1)
Ce3	6(1)	7(1)	7(1)	0(1)	–1(1)	0(1)
S1	5(2)	9(2)	7(1)	0	0	1(1)
S2	6(1)	10(1)	8(1)	–1(1)	0(1)	–1(1)
S3	9(1)	6(1)	10(1)	0(1)	–1(1)	–1(1)
S4	7(1)	7(1)	7(1)	0	0	0
S5	10(1)	10(1)	9(1)	1(1)	0(1)	2(1)
S6	9(1)	9(1)	9(1)	1(1)	–1(1)	–3(1)

Tabelle 7.3-16: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $CeS_{1.9}$.

	Abstand
Ce1–S2$^{\#1}$	2.902(2)
Ce1–S2$^{\#2}$	2.902(2)
Ce1–S1	2.911(3)
Ce1–S6$^{\#3}$	2.957(2)
Ce1–S6	2.957(2)
Ce1–S3$^{\#4}$	2.999(2)
Ce1–S3$^{\#5}$	2.999(2)
Ce1–S5$^{\#6}$	3.008(2)
Ce1–S5$^{\#7}$	3.008(2)
Ce2–S1$^{\#11}$	2.912(1)
Ce2–S4$^{\#1}$	2.925(1)
Ce2–S2$^{\#12}$	2.980(2)
Ce2–S3$^{\#13}$	2.996(3)
Ce2–S3$^{\#14}$	2.995(2)
Ce2–S6$^{\#15}$	3.004(2)
Ce2–S2$^{\#11}$	3.026(3)
Ce2–S6$^{\#16}$	3.153(2)
Ce2–S5$^{\#17}$	3.185(2)
Ce3–S2	2.859(2)
Ce3–S3$^{\#20}$	2.870(3)
Ce3–S2$^{\#13}$	2.876(3)
Ce3–S5$^{\#16}$	2.894(2)
Ce3–S6$^{\#21}$	2.902(2)
Ce3–S3$^{\#4}$	2.908(2)
Ce3–S1$^{\#1}$	2.968(1)
Ce3–S5$^{\#22}$	3.130(2)
S5–S6$^{\#28}$	2.131(3)

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x+1, -y+1, -z+1$ $^{\#2}$ $x-\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+1$ $^{\#3}$ $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, z$ $^{\#4}$ $-y+\frac{1}{2}, x, -z+\frac{3}{2}$
$^{\#5}$ $y, -x+\frac{3}{2}, -z+\frac{3}{2}$ $^{\#6}$ $y-\frac{1}{2}, -x+1, z+\frac{1}{2}$ $^{\#7}$ $-y+1, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ $^{\#11}$ $y, -x+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$
$^{\#12}$ $-y+\frac{1}{2}, x, -z+\frac{1}{2}$ $^{\#13}$ $-x+1, -y, -z+1$ $^{\#14}$ $x, y, z-1$ $^{\#15}$ $y-\frac{1}{2}, -x, z-\frac{1}{2}$
$^{\#16}$ $x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+1$ $^{\#17}$ $-y+\frac{3}{2}, x, -z+\frac{1}{2}$ $^{\#20}$ $y, -x+\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$ $^{\#21}$ $-y+\frac{3}{2}, x, -z+\frac{3}{2}$
$^{\#22}$ $y-\frac{1}{2}, -x, z+\frac{1}{2}$ $^{\#28}$ $-y+1, x+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$

Tabelle 7.3-17: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $PrS_{1.9}$.

Summenformel	$PrS_{1.9}$
Diffraktometer	IPDS–I, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4_2/n$
Gitterparameter	a = 8.947(3)Å
	c = 16.054(4)Å
Zellvolumen	V = 1285.1(7) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 20
berechnete Dichte	ρ = 5.20 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 20.0 mm^{-1}
F(000)	1788
Kristallgröße	0.10 × 0.05 × 0.03 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	X–RED [20]; numerisch; 0.110, 0.217
Messbereich	2.54° ≤ θ ≤ 22.26°
hkl–Bereich	–9 ≤ h, k ≤ 9; –17 ≤ l ≤ 17
Reflexe gemessen / unabhängig	8993 / 823
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.083, R_σ = 0.072
Verfeinerungsmethode	SHELXL [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	0 / 68
Goodness of fit gegen F^2	0.98
Gütewerte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.036; wR_2 = 0.086
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.058; wR_2 = 0.096
Extinktionskoeffizient	x = 0.0001(1)
Restelektronendichte	1.87 / –2.78 e Å^{-3}

Tabelle 7.3-18: Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $PrS_{1.9}$.

	x	*y*	*z*	$U_{äq}$
Pr1	2500	7500	1134(1)	6(1)
Pr2	4580(1)	1515(1)	1228(1)	8(1)
Pr3	4449(1)	1465(1)	6021(1)	7(1)
S1	2500	7500	9334(3)	6(1)
S2	4519(4)	1521(3)	4248(2)	8(1)
S3	4465(4)	1487(5)	9372(2)	8(1)
S4	7500	7500	7500	12(2)
S5	294(4)	8029(5)	2493(2)	17(1)
S6	795(4)	8858(5)	7499(2)	11(1)

Tabelle 7.3-19: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $PrS_{1.9}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pr1	5(1)	7(1)	7(1)	0	0	0(1)
Pr2	9(1)	7(1)	7(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Pr3	6(1)	8(1)	6(1)	0(1)	–2(1)	0(1)
S1	9(3)	7(3)	1(3)	0	0	2(3)
S2	3(3)	11(3)	4(1)	1(1)	–2(1)	2(4)
S3	10(3)	5(3)	10(1)	0(1)	0(1)	–4(4)
S4	15(3)	15(3)	4(3)	0	0	0
S5	21(2)	22(2)	7(2)	-1(1)	0(2)	0(2)
S6	7(2)	20(2)	5(2)	-2(1)	1(1)	–1(2)

Tabelle 7.3-20: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $PrS_{1.9}$.

	Abstand
Pr1-S2$^{\#1}$	2.874(4)
Pr1-S2$^{\#2}$	2.874(4)
Pr1-S1	2.890(6)
Pr1-S6$^{\#3}$	2.932(3)
Pr1-S6	2.932(3)
Pr1-S3$^{\#4}$	2.976(4)
Pr1-S3$^{\#5}$	2.976(4)
Pr1-S5$^{\#6}$	2.979(4)
Pr1-S5$^{\#7}$	2.979(4)
Pr2-S4$^{\#2}$	2.900(1)
Pr2-S1$^{\#11}$	2.901(2)
Pr2-S2$^{\#12}$	2.962(4)
Pr2-S6$^{\#13}$	2.975(3)
Pr2-S3$^{\#14}$	2.978(4)
Pr2-S3$^{\#15}$	2.980(3)
Pr2-S2$^{\#11}$	2.988(4)
Pr2-S6$^{\#16}$	3.124(4)
Pr2-S5$^{\#17}$	3.161(4)
Pr3-S2	2.848(3)
Pr3-S3$^{\#20}$	2.849(4)
Pr3-S2$^{\#14}$	2.859(4)
Pr3-S5$^{\#16}$	2.867(4)
Pr3-S6$^{\#21}$	2.881(4)
Pr3-S3$^{\#4}$	2.882(4)
Pr3-S1$^{\#2}$	2.938(2)
Pr3-S5$^{\#22}$	3.110(3)
S5-S6$^{\#29}$	2.138(4)

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $x-½, y+½, -z+1$ $^{\#2}$ $-x+1, -y+1, -z+1$ $^{\#3}$ $-x+½, -y+^{3}/_{2}, z$ $^{\#4}$ $-y+½, x, -z+^{3}/_{2}$
$^{\#5}$ $y, -x+^{3}/_{2}, -z+^{3}/_{2}$ $^{\#6}$ $y-½, -x+1, z+½$ $^{\#7}$ $-y+1, x+½, z+½$ $^{\#11}$ $y, -x+½, -z+½$
$^{\#12}$ $-y+½, x, -z+½$ $^{\#13}$ $y-½, -x, z-½$ $^{\#14}$ $-x+1, -y, -z+1$ $^{\#15}$ $x, y, z-1$
$^{\#16}$ $x+½, y-½, -z+1$ $^{\#17}$ $-y+^{3}/_{2}, x, -z+½$ $^{\#20}$ $y, -x+½, -z+^{3}/_{2}$ $^{\#21}$ $-y+^{3}/_{2}, x, -z+^{3}/_{2}$
$^{\#22}$ $y-½, -x, z+½$ $^{\#29}$ $-y+1, x+½, z-½$

Tabelle 7.3-21: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $NdS_{1.9}$.

Summenformel	$NdS_{1.9}$
Diffraktometer	IPDS–I, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4_2/n$
Gitterparameter	a = 8.901(3) Å
	c = 16.022(4) Å
Zellvolumen	V = 1269.4(6) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 20
berechnete Dichte	ρ = 5.37 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 21.6 mm^{-1}
F(000)	1808
Kristallgröße	0.05 × 0.03 × 0.02 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	X–RED [20]; numerisch; 0.327, 0.450
Messbereich	2.54 ≤ θ ≤ 23.96 °
hkl–Bereich	–10 ≤ h, k ≤ 10; –18 ≤ l ≤ 18
Reflexe gemessen / unabhängig	10689 / 987
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.059, R_σ = 0.022
Verfeinerungsmethode	SHELXL [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	987 / 0 / 68
Goodness of fit gegen F^2	1.06
Gütewerte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.024; wR_2 = 0.045
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.045; wR_2 = 0.049
Extinktionskoeffizient	x = 0.0006(1)
Restelektronendichte	0.64 / –0.82 e Å^{-3}

Tabelle 7.3-22: Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $NdS_{1.9}$.

	x	*y*	*z*	$U_{äq}$
Nd1	2500	7500	1136(1)	5(1)
Nd2	4590(1)	1514(1)	1228(1)	5(1)
Nd3	4446(1)	1459(1)	6023(1)	5(1)
S1	2500	7500	9334(2)	7(1)
S2	4514(2)	1514(2)	4255(1)	6(1)
S3	4469(2)	1477(3)	9379(1)	7(1)
S4	7500	7500	7500	7(1)
S5	281(2)	8024(3)	2493(1)	9(1)
S6	780(2)	8857(2)	7499(1)	7(1)

Tabelle 7.3-23: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $NdS_{1.9}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Nd1	5(1)	4(1)	5(1)	0	0	0(1)
Nd2	5(1)	5(1)	6(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Nd3	5(1)	5(1)	6(1)	0(1)	–1(1)	0(1)
S1	9(2)	6(2)	6(1)	0	0	–2(2)
S2	8(2)	4(2)	5(1)	0(1)	–1(1)	–3(2)
S3	4(2)	8(2)	8(1)	1(1)	0(1)	3(2)
S4	8(1)	8(1)	7(2)	0	0	0
S5	12(1)	8(1)	7(1)	1(1)	0(1)	–1(1)
S6	8(1)	9(1)	4(1)	0(1)	0(1)	–1(1)

Tabelle 7.3-24: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $NdS_{1.9}$.

	Abstand
Nd1–S2$^{\#1}$	2.865(2)
Nd1–S2$^{\#2}$	2.865(2)
Nd1–S1	2.884(3)
Nd1–S6	2.925(2)
Nd1–S6$^{\#3}$	2.925(2)
Nd1–S3$^{\#4}$	2.961(2)
Nd1–S3$^{\#5}$	2.961(2)
Nd1–S5$^{\#6}$	2.971(2)
Nd1–S5$^{\#7}$	2.971(2)
Nd2–S1$^{\#11}$	2.877(1)
Nd2–S4$^{\#1}$	2.892(1)
Nd2–S2$^{\#12}$	2.945(2)
Nd2–S3$^{\#13}$	2.953(2)
Nd2–S6$^{\#14}$	2.953(2)
Nd2–S3$^{\#15}$	2.963(2)
Nd2–S2$^{\#11}$	2.986(2)
Nd2–S6$^{\#16}$	3.100(2)
Nd2–S5$^{\#17}$	3.146(2)
Nd3–S2	2.830(2)
Nd3–S2$^{\#13}$	2.835(2)
Nd3–S3$^{\#20}$	2.839(2)
Nd3–S5$^{\#16}$	2.853(2)
Nd3–S6$^{\#21}$	2.872(2)
Nd3–S3$^{\#4}$	2.872(2)
Nd3–S1$^{\#1}$	2.924(1)
Nd3–S5$^{\#22}$	3.087(2)
S5–S6$^{\#28}$	2.138(3)

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x+1, -y+1, -z+1$ $^{\#2}$ $x-\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+1$ $^{\#3}$ $-x+\frac{1}{2}, -y+\frac{3}{2}, z$ $^{\#4}$ $-y+\frac{1}{2}, x, -z+\frac{3}{2}$
$^{\#5}$ $y, -x+\frac{3}{2}, -z+\frac{3}{2}$ $^{\#6}$ $y-\frac{1}{2}, -x+1, z+\frac{1}{2}$ $^{\#7}$ $-y+1, x+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$ $^{\#11}$ $y, -x+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$
$^{\#12}$ $-y+\frac{1}{2}, x, -z+\frac{1}{2}$ $^{\#13}$ $-x+1, -y, -z+1$ $^{\#14}$ $y-\frac{1}{2}, -x, z-\frac{1}{2}$ $^{\#15}$ $x, y, z-1$
$^{\#16}$ $x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+1$ $^{\#17}$ $-y+\frac{3}{2}, x, -z+\frac{1}{2}$ $^{\#20}$ $y, -x+\frac{1}{2}, -z+\frac{3}{2}$ $^{\#21}$ $-y+\frac{3}{2}, x, -z+\frac{3}{2}$
$^{\#22}$ $y-\frac{1}{2}, -x, z+\frac{1}{2}$ $^{\#28}$ $-y+1, x+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$

Tabelle 7.3-25: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $GdS_{1.9}$.

Summenformel	$GdS_{1.9}$
Diffraktometer	IPDS–II; λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4_2/n$
Gitterparameter	a = 8.714(1) Å
	c = 15.791(1) Å
Zellvolumen	V = 1199.1(8) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 20
berechnete Dichte	ρ = 6.04 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 28.9 mm^{-1}
F(000)	1888
Kristallgröße	0.07 × 0.05 × 0.02 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	X–RED [20]; numerisch; 0.067, 0.345
Messbereich	2.58° ≤ θ ≤ 33.37°
hkl–Bereich	–13 ≤ h, k ≤ 13; –22 ≤ l ≤ 24
Reflexe gemessen / unabhängig	31844 / 2343
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.059, R_σ = 0.017
Verfeinerungsmethode	SHELXL [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	0 / 68
Goodness of fit gegen F^2	1.18
Gütewerte [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.025; wR_2 = 0.066
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.029; wR_2 = 0.068
Extinktionskoeffizient	x = 0.0026(1)
Restelektronendichte	1.36 / –1.99 e Å^{-3}

Tabelle 7.3-26: Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $GdS_{1.9}$.

	x	*y*	*z*	$U_{äq}$
Gd1	2500	7500	1143(1)	7(1)
Gd2	4588(1)	1514(1)	1222(1)	7(1)
Gd3	4453(1)	1455(1)	6031(1)	7(1)
S1	2500	7500	9342(2)	7(1)
S2	4513(1)	1519(1)	4267(1)	7(1)
S3	4466(1)	1488(1)	9378(1)	8(1)
S4	7500	7500	7500	8(1)
S5	277(1)	8040(1)	2497(1)	10(1)
S6	748(1)	8836(1)	7498(1)	9(1)

Tabelle 7.3-27: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $GdS_{1.9}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Gd1	6(1)	7(1)	7(1)	0	0	0(1)
Gd2	8(1)	7(1)	8(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Gd3	7(1)	7(1)	7(1)	0(1)	–1(1)	0(1)
S1	8(1)	8(1)	6(1)	0	0	0(1)
S2	9(1)	8(1)	5(1)	0(1)	0(1)	0(1)
S3	8(1)	8(1)	7(1)	0(1)	0(1)	0(1)
S4	9(1)	9(1)	7(1)	0	0	0
S5	12(1)	10(1)	8(1)	0(1)	0(1)	1(1)
S6	10(1)	11(1)	7(1)	0(1)	–1(1)	–1(1)

Tabelle 7.3-28: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $GdS_{1.9}$.

	Abstand
Gd1-S2$^{\#1}$	2.814(1)
Gd1-S2$^{\#2}$	2.814(1)
Gd1-S1	2.844(1)
Gd1-S6$^{\#3}$	2.876(1)
Gd1-S6	2.876(1)
Gd1-S3$^{\#4}$	2.906(1)
Gd1-S3$^{\#5}$	2.906(1)
Gd1-S5$^{\#6}$	2.924(1)
Gd1-S5$^{\#7}$	2.924(1)
Gd2-S1$^{\#11}$	2.824(1)
Gd2-S4$^{\#2}$	2.849(1)
Gd2-S2$^{\#12}$	2.892(1)
Gd2-S6$^{\#13}$	2.893(1)
Gd2-S3$^{\#14}$	2.901(1)
Gd2-S3$^{\#15}$	2.915(1)
Gd2-S2$^{\#11}$	2.924(1)
Gd2-S6$^{\#16}$	3.033(1)
Gd2-S5$^{\#17}$	3.086(1)
Gd3-S3$^{\#20}$	2.782(1)
Gd3-S2$^{\#14}$	2.784(1)
Gd3-S2	2.785(1)
Gd3-S5$^{\#16}$	2.798(1)
Gd3-S3$^{\#4}$	2.824(1)
Gd3-S6$^{\#21}$	2.828(1)
Gd3-S1$^{\#2}$	2.868(1)
Gd3-S5$^{\#22}$	3.026(1)
S5-S6$^{\#29}$	2.142(1)

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $x-½, y+½, -z+1$ $^{\#2}$ $-x+1, -y+1, -z+1$ $^{\#3}$ $-x+½, -y+^{3}/_{2}, z$ $^{\#4}$ $-y+½, x, -z+^{3}/_{2}$
$^{\#5}$ $y, -x+^{3}/_{2}, -z+^{3}/_{2}$ $^{\#6}$ $y-½, -x+1, z+½$ $^{\#7}$ $-y+1, x+½, z+½$ $^{\#11}$ $y, -x+½, -z+½$
$^{\#12}$ $-y+½, x, -z+½$ $^{\#13}$ $y-½, -x, z-½$ $^{\#14}$ $-x+1, -y, -z+1$ $^{\#15}$ $x, y, z-1$
$^{\#16}$ $x+½, y-½, -z+1$ $^{\#17}$ $-y+^{3}/_{2}, x, -z+½$ $^{\#20}$ $y, -x+½, -z+^{3}/_{2}$ $^{\#21}$ $-y+^{3}/_{2}, x, -z+^{3}/_{2}$
$^{\#22}$ $y-½, -x, z+½$ $^{\#29}$ $-y+1, x+½, z-½$

Tabelle 7.3-29: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $TbS_{1.875-x}$.

Summenformel	$TbS_{1.875-x}$
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin; $A112$
Gitterparameter	a = 11.660(1) Å
	b = 15.468(1) Å
	c = 15.844(1) Å, γ = 90.19(2)°
Zellvolumen	V = 2820.7(3) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 48
berechnete Dichte	ρ = 6.1874 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 31.6 mm^{-1}
F(000)	4529
Kristallgröße	0.02 × 0.05 × 0.7 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.152, 0.341
Messbereich	2.55 ° ≤ θ ≤ 31.90 °
hkl–Bereich	–17 ≤ h ≤ 17; –22 ≤ k ≤ 22; –22 ≤ l ≤ 23
Reflexe gemessen / unabhängig	33924 / 9378
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.064, R_σ = 0.015
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [22]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	18 / 234
Goodness of fit gegen F^2	1.36
Gütewerte [$I > 3\sigma(I)$]	R_1 = 0.039; wR_2 = 0.097
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.048; wR_2 = 0.100
Extinktionskoeffizient	x = 0.0213(8)
Restelektronendichte	2.41 / –2.39 e Å^{-3}
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(–1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 20(1)%
	(1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 28(1)%
	(–1 0 0, 0 1 0, 0 0 1), 22(1)%

Tabelle 7.3-30: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $TbS_{1.875-x}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Tb1	1	–3(2)	7475(1)	6403(7)	12(1)
Tb2	1	0	0	6216(7)	11(1)
Tb3	1	0	0	1641(7)	11(1)
Tb4	1	3339(11)	2528(1)	1382(7)	14(1)
Tb5	1	3363(13)	74906(9)	1434(7)	18(1)
Tb6	1	6655(1)	–33(1)	6557(7)	15(1)
Tb7	1	6675(1)	03(1)	1417(7)	12(1)
Tb8	1	4995(2)	6253(1)	8597(7)	19(1)
Tb9	1	5019(2)	1295(1)	8830(7)	15(1)
Tb10	1	8328(2)	1268(1)	3795(7)	12(1)
Tb11	1	8314(2)	8715(9)	3766(7)	15(1)
Tb12	1	8358(2)	6235(1)	3599(8)	16(1)
Tb13	1	8356(2)	3755(9)	3627(7)	15(1)
S1	1	7(7)	7518(3)	8214(8)	13(1)
S2	1	0	0	8077(8)	14(1)
S3	1	0	0	3365(8)	15(1)
S4	1	3325(5)	2507(4)	3210(9)	14(1)
S5	1	3341(5)	7513(4)	3231(9)	14(1)
S6	1	6688(4)	–9(5)	8306(8)	16(1)
S7	1	6637(4)	–1(5)	3207(8)	12(1)
S8	1	4983(7)	6262(2)	6823(8)	12(1)
S9	1	4999(8)	1238(2)	6970(8)	17(1)
S10	1	8346(6)	1228(4)	1909(9)	15(1)
S11	1	8329(5)	8764(3)	1952(9)	12(1)
S12	1	8317(6)	6262(4)	1831(9)	17(1)
S13	1	8326(5)	3734(3)	1838(9)	7(1)
S14	1	65(6)	1357(2)	5057(8)	14(1)
S15a	½	6897(10)	1348(7)	44(11)	9(1)
S15b	½	7043(9)	1171(6)	55(10)	9(1)
S16a	0.67(4)	6926(12)	8688(7)	106(9)	9(1)
S16b	0.30(4)	7190(20)	8816(13)	77(14)	9(1)
S17a	0.34(2)	6145(13)	3833(9)	83(12)	16(1)
S17b	0.34(2)	6578(15)	4111(9)	33(13)	16(1)
S18a	0.55(2)	6675(9)	5951(6)	67(10)	16(1)
S18b	0.21(2)	6240(20)	6314(15)	81(17)	16(1)
S19	1	5000	0	97(7)	13(1)
S20a	½	4841(9)	7696(6)	5046(10)	16(1)
S20b	½	5044(13)	2835(5)	98(9)	16(11)
S21a	½	8024(10)	–96(8)	5071(10)	17(1)
S21b	½	7843(8)	99(7)	5076(11)	17(1)
S22a	0.38(1)	8904(10)	–22(14)	48(10)	27(1)
S22b	0.62(1)	–91(9)	722(4)	9966(8)	27(1)

	k	*x*	*y*	*z*	$U_{äq}$
S23a	0.46(4)	1572(17)	2214(8)	84(11)	9(1)
S23b	0.54(4)	1840(15)	2315(8)	69(12)	9(1)
S24a	0.44(6)	1654(13)	7813(15)	40(12)	9(1)
S24b	0.56(6)	1743(10)	7625(13)	81(11)	9(1)

Tabelle 7.3-31: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $TbS_{1.875-x}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tb1	11(1)	11(1)	14(1)	–1(1)	3(1)	–4(1)
Tb2	11(1)	12(1)	11(1)	0(1)	0	0
Tb3	13(1)	11(1)	10(1)	–2(1)	0	0
Tb4	11(1)	11(1)	18(1)	–2(1)	1(1)	–4(1)
Tb5	13(1)	11(1)	28(1)	–1(1)	–5(1)	1(1)
Tb6	14(1)	10(1)	20(1)	–1(1)	6(1)	1(1)
Tb7	13(1)	10(1)	14(1)	–2(1)	–1(1)	2(1)
Tb8	10(1)	17(1)	29(1)	1(1)	2(1)	–8(1)
Tb9	13(1)	12(1)	21(1)	0(1)	–1(1)	5(1)
Tb10	12(1)	16(1)	10(1)	2(1)	–2(1)	1(1)
Tb11	14(1)	13(1)	17(1)	1(1)	–3(1)	2(1)
Tb12	15(1)	13(1)	19(1)	0(1)	4(1)	–5(1)
Tb13	11(1)	16(1)	18(1)	2(1)	–2(1)	–1(1)

Tabelle 7.3-32: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $TbS_{1.875-x}$.

	Abstand		Abstand		Abstand
Tb1–S1	2.858(17)	Tb7–S7	2.824(17)	Tb12–S22b $^{\#21}$	2.915(15)
Tb1–S10 $^{\#1}$	2.829(8)	Tb7–S8 $^{\#17}$	2.834(7)	Tb12–S24a $^{\#2}$	2.71(2)
Tb1–S11 $^{\#2}$	2.859(8)	Tb7–S8 $^{\#18}$	2.814(7)	Tb12–S24b $^{\#2}$	2.931(15)
Tb1–S12 $^{\#2}$	2.841(8)	Tb7–S10	2.815(8)	Tb13–S1 $^{\#21}$	2.781(8)
Tb1–S13 $^{\#1}$	2.827(7)	Tb7–S11 $^{\#21}$	2.836(8)	Tb13–S2 $^{\#21}$	2.842(5)
Tb1–S14 $^{\#3}$	2.789(13)	Tb7–S15b	2.838(16)	Tb13–S5 $^{\#12}$	2.844(7)
Tb1–S23a $^{\#4}$	2.79(2)	Tb7–S16a $^{\#21}$	2.915(15)	Tb13–S6 $^{\#20}$	2.762(7)
Tb1–S24a $^{\#5}$	2.909(19)	Tb7–S16b $^{\#21}$	2.86(2)	Tb13–S13	2.823(18)
Tb1–S24b $^{\#5}$	2.901(12)	Tb7–S19	2.843(12)	Tb13–S16a $^{\#21}$	2.861(17)
Tb2–S2	2.935(17)	Tb8–S4 $^{\#4}$	2.805(7)	Tb13–S16b $^{\#21}$	2.65(3)
Tb2–S12 $^{\#6}$	2.922(9)	Tb8–S5 $^{\#2}$	2.771(7)	Tb13–S23a $^{\#7}$	2.745(19)
Tb2–S13 $^{\#6}$	2.923(8)	Tb8–S7 $^{\#7}$	2.772(7)	Tb13–S23b $^{\#7}$	2.82(2)
Tb2–S13 $^{\#7}$	2.923(8)	Tb8–S8	2.797(17)	S14–S21a $^{\#10}$	2.947(13)
Tb2–S14	2.785(11)	Tb8–S17a $^{\#21}$	2.69(2)	S14–S23a $^{\#21}$	2.910(17)
Tb2–S21a $^{\#9}$	2.916(15)	Tb8–S17b $^{\#21}$	2.96(2)	S14–S24a $^{\#21}$	2.91(2)
Tb3–S3	2.720(17)	Tb8–S18b $^{\#21}$	2.75(3)	S14–S24b $^{\#21}$	2.760(18)
Tb3–S10 $^{\#9}$	2.728(7)	Tb8–S20a $^{\#2}$	2.813(17)	S15a–S24a $^{\#12}$	2.12(2)
Tb3–S11 $^{\#11}$	2.762(6)	Tb8–S20b $^{\#21}$	2.757(16)	S15a–S24b $^{\#12}$	2.24(2)
Tb3–S22a $^{\#13}$	2.814(18)	Tb9–S4 $^{\#7}$	2.838(9)	S15b–S19	2.977(10)
Tb3–S22b $^{\#15}$	2.870(16)	Tb9–S5 $^{\#21}$	2.864(8)	S15b–S22a $^{\#15}$	2.83(2)
Tb4–S4	2.884(19)	Tb9–S6	2.911(8)	S15b–S24a $^{\#12}$	2.18(2)
Tb4–S8 $^{\#17}$	2.816(7)	Tb9–S9	2.937(17)	S15b–S24b $^{\#12}$	2.33(2)
Tb4–S9 $^{\#18}$	2.863(9)	Tb9–S15a $^{\#21}$	2.895(16)	S16a–S20a $^{\#19}$	2.960(16)
Tb4–S11 $^{\#12}$	2.919(8)	Tb9–S19 $^{\#21}$	2.829(11)	S16a–S23a $^{\#12}$	2.23(2)
Tb4–S12 $^{\#12}$	2.769(8)	Tb9–S20a $^{\#21}$	2.901(15)	S16a–S23b $^{\#12}$	2.108(19)
Tb4–S16a $^{\#12}$	2.771(15)	Tb10–S1 $^{\#21}$	2.889(8)	S16b–S22a $^{\#21}$	2.67(3)
Tb4–S16b $^{\#12}$	2.99(2)	Tb10–S3 $^{\#21}$	2.836(5)	S16b–S23a $^{\#12}$	2.14(3)
Tb4–S18b $^{\#12}$	2.77(3)	Tb10–S5 $^{\#12}$	2.841(8)	S16b–S23b $^{\#12}$	2.07(3)
Tb4–S20a $^{\#17}$	2.743(17)	Tb10–S7	2.921(8)	S17a–S18b $^{\#12}$	2.76(3)
Tb4–S20b	2.866(16)	Tb10–S10	2.976(18)	S17a–S20a $^{\#17}$	2.318(18)
Tb4–S23a	2.93(2)	Tb10–S14 $^{\#21}$	2.830(13)	S17a–S20b	2.002(19)
Tb4–S23b	2.72(2)	Tb10–S18a $^{\#21}$	2.813(15)	S17a–S21a $^{\#20}$	2.732(19)
Tb5–S5	2.834(18)	Tb10–S21a	2.937(16)	S17a–S21b $^{\#20}$	2.773(18)
Tb5–S8 $^{\#19}$	2.784(7)	Tb10–S21b	2.769(17)	S17b–S18a	2.849(17)
Tb5–S9 $^{\#20}$	2.836(8)	Tb10–S23b $^{\#7}$	2.980(18)	S17b–S20a $^{\#17}$	2.970(19)
Tb5–S10 $^{\#12}$	2.897(8)	Tb11–S1 $^{\#19}$	2.857(8)	S17b–S20b	2.656(19)
Tb5–S13 $^{\#12}$	2.794(6)	Tb11–S3 $^{\#21}$	2.854(4)	S17b–S21a $^{\#20}$	2.07(2)
Tb5–S15a $^{\#12}$	2.852(17)	Tb11–S4 $^{\#12}$	2.818(8)	S17b–S21b $^{\#20}$	2.117(19)
Tb5–S20b $^{\#12}$	2.845(16)	Tb11–S7 $^{\#21}$	2.911(8)	S18a–S20a $^{\#19}$	2.731(14)
Tb5–S24a	2.998(19)	Tb11–S11	2.862(19)	S18a–S20b $^{\#12}$	2.735(15)
Tb5–S24b	2.847(12)	Tb11–S14 $^{\#12}$	2.769(13)	S18a–S21a $^{\#20}$	2.248(15)
Tb6–S6	2.760(17)	Tb11–S17b $^{\#4}$	2.90(2)	S18a–S21b $^{\#20}$	1.887(14)
Tb6–S9	2.821(8)	Tb11–S21a $^{\#21}$	2.780(17)	S18b–S20a $^{\#19}$	1.98(3)

	Abstand		Abstand		Abstand
Tb6–S9 #10	2.748(8)	Tb11–S24b #2	2.935(17)	S18b–S20b #12	1.98(3)
Tb6–S12 #21	2.810(7)	Tb12–S1 #19	2.767(7)	S18b–S21b #20	2.64(3)
Tb6–S13 #21	2.750(6)	Tb12–S2 #21	2.816(5)	S22a–S22a #21	2.534(16)
Tb6–S17a #21	2.970(19)	Tb12–S4 #12	2.819(7)	S22a–S22b #21	1.640(19)
Tb6–S17b #21	2.75(2)	Tb12–S6 #20	2.765(7)	S22b–S22b #8	2.244(8)
Tb6–S18a #21	2.801(17)	Tb12–S12	2.789(19)	S22b–S24a #21	2.90(2)
Tb6–S21a	2.831(17)	Tb12–S15a #4	2.842(18)		
Tb6–S21b	2.718(18)	Tb12–S15b #4	2.757(17)		

Symmetriekodierungen

#1 $-1+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$ #2 $1-x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ #3 $-x, 1-y, z$ #4 $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$

#5 $-x, 3/2-y, \frac{1}{2}+z$ #6 $-1+x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$ #7 $1-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ #8 $-x, -y, z$

#9 $-1+x, y, z$ #10 $1-x, -y, z$ #11 $-1+x, -1+y, z$ #12 $1-x, 1-y, z$

#13 $-1+x, y, -1+z$ #14 $1-x, -y, -1+z$ #15 $x, y, -1+z$ #16 $-x, -y, -1+z$

#17 $x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$ #18 $1-x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ #19 $1-x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ #20 $x, \frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$

#21 $x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$

Tabelle 7.3-33: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $DyS_{1.875-x}$.

Summenformel	$DyS_{1.875-x}$
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin; $A112$
Gitterparameter	a = 11.584(1) Å
	b = 15.340(1) Å
	c = 15.789(1) Å, γ = 90.34(2)°
Zellvolumen	V = 2802.4(4) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 48
berechnete Dichte	ρ = 6.33 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 33.4 mm^{-1}
F(000)	4597
Kristallgröße	0.02 × 0.04 × 0.05 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.135, 0.314
Messbereich	2.55° ≤ θ ≤ 31.88°
hkl–Bereich	–17 ≤ h ≤ 17; –22 ≤ k ≤ 22; –20 ≤ l ≤ 23
Reflexe gemessen / unabhängig	42579 / 8909
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.064, R_σ = 0.063
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	18 / 234
Goodness of fit gegen F^2	0.95
Gütewerte [$I > 3\sigma(I)$]	R_1 = 0.027; wR_2 = 0.057
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.044; wR_2 = 0.069
Extinktionskoeffizient	x = 0.567(6)
Restelektronendichte	2.27 / –1.67 e Å^{-3}
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(–1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 27(1)%
	(1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 25(1)%
	(–1 0 0, 0 1 0, 0 0 1), 25(1)%

Tabelle 7.3-34: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $DyS_{1.875-x}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Dy1	1	–1(1)	7487(1)	6414(3)	8(1)
Dy2	1	0	0	6225(3)	9(1)
Dy3	1	0	0	1621(3)	9(1)
Dy4	1	3327(1)	2523(1)	1403(3)	10(1)
Dy5	1	3340(1)	7485(1)	1403(4)	11(1)
Dy6	1	6653(1)	–13(1)	6532(3)	11(1)
Dy7	1	6678(1)	–4(1)	1396(3)	8(1)
Dy8	1	4997(2)	6249(1)	8590(3)	13(1)
Dy9	1	4997(2)	1284(1)	8818(3)	11(1)
Dy10	1	8328(1)	1286(1)	3763(3)	13(1)
Dy11	1	8322(1)	8710(1)	3770(3)	10(1)
Dy12	1	8372(1)	6219(1)	3607(3)	8(1)
Dy13	1	8340(1)	3770(1)	3607(3)	11(1)
S1	1	–9(8)	7528(2)	8216(4)	12(1)
S2	1	0	0	8036(4)	9(1)
S3	1	0	0	3354(4)	10(1)
S4	1	3349(5)	2515(3)	3192(5)	5(1)
S5	1	3315(6)	7509(4)	3238(6)	16(1)
S6	1	6667(4)	–19(6)	8287(4)	11(1)
S7	1	6638(4)	35(5)	3185(4)	10(1)
S8	1	4997(6)	6269(2)	6828(4)	8(1)
S9	1	5018(7)	1236(2)	6946(4)	9(1)
S10	1	8349(5)	1234(3)	1886(5)	5(1)
S11	1	8333(5)	8753(3)	1957(5)	8(1)
S12	1	8315(5)	6261(4)	1844(7)	7(1)
S13	1	8314(5)	3750(4)	1825(6)	7(1)
S14	1	–4(7)	1365(2)	5044(2)	9(1)
S15a	½	6793(8)	1309(7)	74(8)	7(1)
S15b	½	7023(11)	1234(8)	54(10)	7(1)
S16a	0.87(3)	6962(8)	8724(6)	75(7)	7(1)
S16b	0.13(3)	728(4)	886(2)	93(18)	7(1)
S17a	0.44(2)	6364(11)	3725(9)	56(9)	11(1)
S17b	0.37(2)	6621(12)	4108(9)	55(11)	11(1)
S18a	0.60(2)	6696(7)	5994(6)	42(7)	11(1)
S18b	0.40(2)	6196(10)	6259(8)	79(9)	11(1)
S19	1	5000	0	71(2)	10(1)
S20a	½	5085(10)	2794(5)	86(6)	7(1)
S20b	½	4876(9)	7670(6)	5035(5)	7(1)
S21a	½	7947(13)	–96(7)	5080(10)	8(1)
S21b	½	7978(13)	59(10)	5024(10)	8(1)
S22a	0.60(1)	9080(5)	63(7)	9940(4)	19(1)
S22b	0.40(1)	–94(12)	697(5)	9943(5)	19(1)

	k	*x*	*y*	z	$U_{äq}$
S23a	0.57(1)	1570(2)	2220(7)	45(8)	7(1)
S23b	0.43(1)	1800(3)	2238(10)	82(10)	7(1)
S24a	0.73(3)	1674(9)	7768(6)	89(7)	7(1)
S24b	0.27(3)	1893(19)	7570(14)	16(7)	7(1)

Tabelle 7.3-35: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $DyS_{1.875-x}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Dy1	8(1)	7(1)	10(1)	1(1)	1(1)	0(1)
Dy2	7(1)	10(1)	10(1)	2(1)	0	0
Dy3	8(1)	7(1)	10(1)	11(1)	0	0
Dy4	15(1)	14(1)	14(1)	–1(1)	–1(1)	–0(1)
Dy5	13(1)	7(1)	12(1)	–1(1)	0(1)	0(1)
Dy6	8(1)	9(1)	14(1)	–1(1)	3(1)	–3(1)
Dy7	6(1)	9(1)	10(1)	–(1)	1(1)	6(1)
Dy8	12(1)	10(1)	16(1)	2(1)	6(1)	–3(1)
Dy9	11(1)	8(1)	15(1)	2(1)	5(1)	2(1)
Dy10	16(1)	9(1)	13(1)	–1(1)	2(1)	7(1)
Dy11	11(1)	6(1)	13(1)	–1(1)	–5(1)	6(1)
Dy12	4(1)	10(1)	11(1)	1(1)	2(1)	–3(1)
Dy13	14(1)	9(1)	9(1)	2(1)	–2(1)	1(1)

Tabelle 7.3-36: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $TbS_{1.875-x}$.

	Abstand		Abstand		Abstand
Dy1–S1	2.864(8)	Dy5–S15b $^{\#12}$	2.935(15)	Dy9–S15b $^{\#21}$	3.054(15)
Dy1–S10 $^{\#1}$	2.795(6)	Dy5–S17a $^{\#12}$	2.850(15)	Dy9–S16a $^{\#21}$	3.016(11)
Dy1–S11 $^{\#2}$	2.842(6)	Dy5–S17b $^{\#12}$	3.243(16)	Dy9–S16b $^{\#21}$	3.33(4)
Dy1–S12 $^{\#2}$	2.805(6)	Dy5–S20a $^{\#12}$	2.805(11)	Dy9–S19 $^{\#21}$	2.797(3)
Dy1–S13 $^{\#1}$	2.824(6)	Dy5–S20b $^{\#19}$	3.004(10)	Dy9–S20a $^{\#21}$	3.065(9)
Dy1–S14 $^{\#3}$	2.796(5)	Dy5–S24a	2.872(11)	Dy9–S20b $^{\#21}$	2.872(9)
Dy1–S23a $^{\#4}$	2.864(19)	Dy5–S24b	2.769(14)	Dy10–S1 $^{\#21}$	2.829(7)
Dy1–S23b $^{\#4}$	2.99(3)	Dy6–S6	2.789(7)	Dy10–S3 $^{\#21}$	2.837(3)
Dy1–S24a $^{\#5}$	2.881(11)	Dy6–S9	2.771(6)	Dy10–S5 $^{\#12}$	2.779(8)
Dy1–S24b $^{\#5}$	3.115(16)	Dy6–S9 $^{\#10}$	2.756(6)	Dy10–S7	2.873(7)
Dy2–S2	2.877(8)	Dy6–S12 $^{\#21}$	2.770(6)	Dy10–S10	2.984(9)
Dy2–S12 $^{\#6}$	2.917(7)	Dy6–S13 $^{\#21}$	2.740(6)	Dy10–S14 $^{\#21}$	2.804(8)
Dy2–S13 $^{\#6}$	2.881(7)	Dy6–S17a $^{\#21}$	3.054(15)	Dy10–S18a $^{\#21}$	2.804(10)
Dy2–S13 $^{\#7}$	2.881(7)	Dy6–S17b $^{\#21}$	2.705(17)	Dy10–S18b $^{\#21}$	3.228(13)
Dy2–S14	2.807(5)	Dy6–S18a $^{\#21}$	2.826(11)	Dy10–S21a	3.004(14)
Dy2–S14 $^{\#8}$	2.807(5)	Dy6–S18b $^{\#21}$	3.067(14)	Dy10–S21b	2.774(16)
Dy2–S21a $^{\#9}$	2.990(16)	Dy6–S21a	2.752(17)	Dy10–S23a $^{\#7}$	3.064(12)
Dy2–S21a $^{\#10}$	2.990(16)	Dy6–S21b	2.844(16)	Dy10–S23b $^{\#7}$	3.085(16)
Dy2–S21b $^{\#9}$	3.015(16)	Dy7–S7	2.843(8)	Dy11–S1 $^{\#19}$	2.862(7)
Dy3–S3	2.755(8)	Dy7–S8 $^{\#17}$	2.840(6)	Dy11–S3 $^{\#21}$	2.833(2)
Dy3–S10 $^{\#9}$	2.721(5)	Dy7–S10	2.803(6)	Dy11–S4 $^{\#12}$	2.833(6)
Dy3–S11 $^{\#12}$	2.752(6)	Dy7–S11 $^{\#21}$	2.845(6)	Dy11–S7 $^{\#21}$	2.965(7)
Dy3–S22a $^{\#13}$	2.875(8)	Dy7–S15a	2.909(12)	Dy11–S11	2.882(10)
Dy3–S22b $^{\#15}$	2.874(9)	Dy7–S15b	2.878(15)	Dy11–S14 $^{\#12}$	2.807(7)
Dy4–S4	2.842(10)	Dy7–S16a $^{\#21}$	2.882(10)	Dy11–S17a $^{\#4}$	3.046(14)
Dy4–S8 $^{\#17}$	2.808(6)	Dy7–S16b $^{\#21}$	2.79(3)	Dy11–S17b $^{\#4}$	2.898(16)
Dy4–S9 $^{\#18}$	2.818(6)	Dy7–S19	2.861(4)	Dy11–S21a $^{\#21}$	2.804(15)
Dy4–S11 $^{\#12}$	2.864(6)	Dy8–S4 $^{\#4}$	2.793(6)	Dy11–S21b $^{\#21}$	2.897(16)
Dy4–S12 $^{\#12}$	2.753(7)	Dy8–S5 $^{\#2}$	2.769(7)	Dy11–S24a $^{\#2}$	3.083(11)
Dy4–S16a $^{\#12}$	2.863(11)	Dy8–S7 $^{\#4}$	2.735(6)	Dy11–S24b $^{\#2}$	2.793(16)
Dy4–S16b $^{\#12}$	3.05(3)	Dy8–S7 $^{\#7}$	2.788(6)	Dy12–S1 $^{\#19}$	2.753(7)
Dy4–S18a $^{\#12}$	3.134(11)	Dy8–S8	2.799(8)	Dy12–S2 $^{\#21}$	2.805(3)
Dy4–S18b $^{\#12}$	2.862(14)	Dy8–S17a $^{\#21}$	2.809(15)	Dy12–S4 $^{\#12}$	2.858(6)
Dy4–S20a	2.941(11)	Dy8–S17b $^{\#21}$	3.030(16)	Dy12–S6 $^{\#20}$	2.768(7)
Dy4–S20b $^{\#17}$	2.822(10)	Dy8–S18a $^{\#21}$	3.053(10)	Dy12–S12	2.802(12)
Dy4–S23a	2.991(19)	Dy8–S18b $^{\#21}$	2.740(14)	Dy12–S15a $^{\#4}$	2.961(12)
Dy4–S23b	2.77(2)	Dy8–S20a $^{\#21}$	2.794(10)	Dy12–S15b $^{\#4}$	2.776(16)
Dy5–S5	2.917(12)	Dy8–S20b $^{\#2}$	2.833(10)	Dy12–S22a $^{\#20}$	2.881(9)
Dy5–S8 $^{\#19}$	2.779(6)	Dy9–S4 $^{\#7}$	2.821(6)	Dy12–S22b $^{\#21}$	2.880(11)
Dy5–S9 $^{\#20}$	2.861(6)	Dy9–S5 $^{\#21}$	2.856(8)	Dy12–S24a $^{\#2}$	2.820(12)
Dy5–S10 $^{\#12}$	2.876(6)	Dy9–S6	2.905(7)	Dy12–S24b $^{\#2}$	2.922(15)
Dy5–S13 $^{\#12}$	2.759(7)	Dy9–S9	2.975(7)	Dy13–S1 $^{\#21}$	2.767(7)
Dy5–S15a $^{\#12}$	2.809(12)	Dy9–S15a $^{\#21}$	2.876(11)	Dy13–S2 $^{\#21}$	2.826(3)

	Abstand		Abstand		Abstand
Dy13–S5 #12	2.787(7)	S16a–S23a #12	2.23(2)	S17b–S21a #20	1.950(19)
Dy13–S6 #20	2.730(7)	S16a–S23b #12	2.05(3)	S17b–S21b #20	2.13(2)
Dy13–S13	2.832(12)	S16b–S19 #21	3.16(5)	S18a–S20a #12	2.775(13)
Dy13–S16a #21	2.824(11)	S16b–S20b #19	3.41(4)	S18a–S20b #19	2.739(13)
Dy13–S16b #21	2.66(3)	S16b–S22a #21	2.77(4)	S18a–S21a #20	2.212(16)
Dy13–S22a #20	3.017(9)	S16b–S22b #21	3.32(5)	S18a–S21b #20	2.064(17)
Dy13–S22b #18	3.040(11)	S16b–S23a #12	2.12(5)	S18b–S20a #12	2.075(15)
Dy13–S23a #7	2.743(13)	S16b–S23b #12	1.99(5)	S18b–S20b #19	2.059(15)
Dy13–S23b #7	2.809(16)	S17a–S20a	2.045(16)	S18b–S21a #20	2.901(18)
S14–S23a #21	2.829(19)	S17a–S20b #17	2.349(16)	S18b–S21b #20	2.765(19)
S14–S23b #21	2.99(3)	S17a–S21a #20	2.559(19)	S22a–S22a #21	2.132(8)
S14–S24a #21	2.882(12)	S17a–S21b #20	2.75(2)	S22a–S24a #21	3.441(14)
S14–S24b #21	2.85(2)	S17a–S24b #12	2.83(3)	S22b–S22b #8	2.143(11)
S15a–S24a #12	2.256(14)	S17b–S18a	2.886(17)	S22b–S23a #21	3.02(2)
S15a–S24b #12	2.28(2)	S17b–S20a	2.671(17)	S22b–S23b #21	3.21(3)
S15b–S24a #12	2.136(16)	S17b–S20b #17	2.972(17)	S22b–S24a #21	2.989(14)
S15b–S24b #12	2.21(2)				

Symmetriekodierungen

#1 –1+*x*, ½+*y*, ½+*z* #2 1–*x*, $^3/_2$–*y*, ½+*z* #3 –*x*, 1–*y*, *z* #4 *x*, ½+*y*, ½+*z*

#5 –*x*, 3/2–*y*, ½+*z* #6 –1+*x*, –½+*y*, ½+*z* #7 1–*x*, ½–*y*, ½+*z* #8 –*x*, –*y*, *z*

#9 –1+*x*, *y*, *z* #10 1–*x*, –*y*, *z* #11–1+*x*, –1+*y*, *z* #12 1–*x*, 1–*y*, *z*

#13 –1+*x*, *y*, –1+*z* #14 1–*x*, –*y*, –1+*z* #15 *x*, *y*, –1+*z* #16 –*x*, –*y*, –1+*z*

#17 *x*, –½+*y*, –½+*z* #18 1–*x*, ½–*y*, –½+*z* #19 1–*x*, $^3/_2$–*y*, –½+*z*

#20 *x*, ½+*y*, –½+*z* #21 *x*, –½+*y*, ½+*z*½

Tabelle 7.3-37: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $HoS_{1.875-x}$.

Summenformel	$HoS_{1.875-x}$
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin; $A112$
Gitterparameter	a = 11.538(1) Å
	b = 15.288(2) Å
	c = 15.740(2) Å, γ = 90.23(2)°
Zellvolumen	V = 2776.6(4) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 48
berechnete Dichte	ρ = 6.46 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 35.3 mm^{-1}
F(000)	4634
Kristallgröße	0.01 × 0.04 × 0.06 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.125 / 0.257
Messbereich	2.56° ≤ θ ≤ 33.48°
hkl–Bereich	–16 ≤ h ≤ 17; –23 ≤ k ≤ 23; –24 ≤ l ≤ 24
Reflexe gemessen / unabhängig	34033 / 10781
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.074, R_σ = 0.065
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	18 / 234
Goodness of fit gegen F^2	1.06
Gütewerte [$I > 3\sigma(I)$]	R_1 = 0.036; wR_2 = 0.069
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.067; wR_2 = 0.076
Extinktionskoeffizient	x = 0.037(1)
Restelektronendichte	2.17 / –2.15 e Å^{-3}
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(–1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 18(1)%
	(1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 33(1)%
	(–1 0 0, 0 1 0, 0 0 1), 14(1)%

Tabelle 7.3-38: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $HoS_{1.875-x}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Ho1	1	–12(3)	7480(12)	6401(4)	8(1)
Ho2	1	0	0	6225(4)	9(1)
Ho3	1	0	0	1628(4)	7(1)
Ho4	1	3342(2)	2520(1)	1394(5)	9(1)
Ho5	1	3362(2)	7485(15)	1409(5)	16(1)
Ho6	1	6660(2)	–7(2)	6541(4)	11(1)
Ho7	1	6665(2)	0(2)	1413(4)	9(1)
Ho8	1	5017(3)	6254(1)	8596(4)	14(1)
Ho9	1	5016(2)	1291(1)	8831(4)	13(1)
Ho10	1	8308(2)	1257(1)	3781(4)	11(1)
Ho11	1	8321(2)	8691(1)	3769(5)	10(1)
Ho12	1	8368(2)	6230(1)	3621(4)	9(1)
Ho13	1	8352(2)	3769(1)	3584(4)	12(1)
S1	1	–29(10)	7521(4)	8207(5)	9(1)
S2	1	0	0	8043(5)	8(1)
S3	1	0	0	3344(6)	8(1)
S4	1	3354(9)	2500(5)	3231(7)	11(1)
S5	1	3318(8)	7505(5)	3205(7)	10(1)
S6	1	6681(5)	3(7)	8297(5)	10
S7	1	6626(5)	–6(8)	3198(5)	13(1)
S8	1	5005(10)	6272(3)	6821(5)	11(1)
S9	1	5019(11)	1234(4)	6959(5)	13(1)
S10	1	8329(7)	1230(5)	1917(7)	8(1)
S11	1	8352(7)	8758(5)	1940(7)	7(1)
S12	1	8326(8)	6254(5)	1857(8)	12(1)
S13	1	8316(7)	3733(4)	1814(7)	6(1)
S14	1	–1(10)	1364(3)	5048(3)	9(1)
S15a	½	6957(19)	1272(14)	125(11)	7(1)
S15b	½	7028(18)	1254(14)	30(11)	7(1)
S16a	0.26(3)	718(2)	8927(17)	70(13)	7(1)
S16b	0.74(3)	6901(10)	8687(8)	71(8)	7(1)
S17a	0.30(3)	623(2)	385(2)	60(14)	12(1)
S17b	0.42(3)	6528(18)	4085(14)	42(10)	12(1)
S18a	0.67(1)	6734(9)	5961(7)	62(7)	12(1)
S18b	0.33(1)	6263(18)	6318(14)	93(12)	12(1)
S19	1	5000	0	81(2)	9(1)
S20a	½	5066(16)	2808(8)	75(8)	12(1)
S20b	½	4895(14)	7663(9)	5062(8)	12(1)
S21a	½	7999(14)	–73(12)	5090(11)	10(1)
S21b	½	7869(13)	72(11)	5042(10)	10(1)
S22a	0.60(1)	88(12)	695(5)	9935(5)	18(1)
S22b	0.40(1)	9035(10)	–1(2)	9974(7)	18(1)

	k	*x*	*y*	*z*	$U_{äq}$
S23a	0.27(4)	1920(3)	240(2)	71(16)	7(1)
S23b	0.70(4)	1630(12)	2239(9)	79(7)	7(1)
S24a	0.42(9)	176(2)	7664(19)	102(17)	7(1)
S24b	0.58(9)	1678(14)	7786(14)	18(17)	7(1)

Tabelle 7.3-39: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $HoS_{1.875-x}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ho1	9(1)	6(1)	10(1)	0(1)	6(1)	0(1)
Ho2	9(1)	8(1)	10(1)	0(1)	0	0
Ho3	8(1)	7(1)	7(1)	0(1)	0	0
Ho4	7(1)	8(1)	12(1)	1(7)	7(1)	–1(1)
Ho5	14(1)	11(1)	23(1)	1(1)	–5(1)	5(1)
Ho6	10(1)	9(1)	13(1)	2(1)	2(1)	4(1)
Ho7	10(1)	8(1)	9(1)	0(1)	0(1)	–1(1)
Ho8	12(1)	10(1)	21(1)	–1(1)	–4(1)	–4(1)
Ho9	11(1)	10(1)	18(1)	–3(1)	–6(1)	4(1)
Ho10	12(1)	12(1)	8(1)	0(1)	–1(1)	–2(1)
Ho11	11(1)	5(1)	15(1)	–1(1)	0(1)	–1(1)
Ho12	10(1)	12(1)	6(1)	0(1)	–2(1)	–1(1)
Ho13	13(1)	8(1)	15(1)	–1(1)	5(1)	2(1)

Tabelle 7.3-40: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $HoS_{1.875-x}$.

	Abstände		Abstände		Abstände
Ho1–S1	2.845(10)	Ho5–S15a $^{\#12}$	2.80(2)	Ho9–S16b $^{\#21}$	2.950(13)
Ho1–S10 $^{\#1}$	2.820(9)	Ho5–S15b $^{\#12}$	2.94(2)	Ho9–S19 $^{\#21}$	2.786(5)
Ho1–S11 $^{\#2}$	2.828(9)	Ho5–S17a $^{\#12}$	2.98(3)	Ho9–S20b $^{\#21}$	2.858(14)
Ho1–S12 $^{\#2}$	2.831(9)	Ho5–S20a $^{\#12}$	2.813(17)	Ho10–S1 $^{\#21}$	2.863(9)
Ho1–S13 $^{\#1}$	2.801(8)	Ho5–S20b $^{\#19}$	2.933(15)	Ho10–S3 $^{\#21}$	2.830(4)
Ho1–S14 $^{\#3}$	2.766(7)	Ho5–S24a	2.78(3)	Ho10–S5 $^{\#12}$	2.820(10)
Ho1–S23b $^{\#4}$	2.838(14)	Ho5–S24b	2.965(12)	Ho10–S7	2.882(10)
Ho1–S24a $^{\#5}$	2.88(3)	Ho6–S6	2.764(10)	Ho10–S10	2.935(13)
Ho1–S24b $^{\#5}$	2.932(12)	Ho6–S9	2.764(10)	Ho10–S14 $^{\#21}$	2.795(10)
Ho2–S2	2.861(10)	Ho6–S9 $^{\#10}$	2.770(10)	Ho10–S18a $^{\#21}$	2.749(12)
Ho2–S12 $^{\#6}$	2.903(9)	Ho6–S12 $^{\#21}$	2.762(9)	Ho10–S21a	2.916(19)
Ho2–S12 $^{\#7}$	2.903(9)	Ho6–S13 $^{\#21}$	2.753(8)	Ho10–S21b	2.732(17)
Ho2–S13 $^{\#6}$	2.891(8)	Ho6–S17a $^{\#21}$	2.96(3)	Ho10–S23a $^{\#7}$	2.90(3)
Ho2–S13 $^{\#7}$	2.891(8)	Ho6–S17b $^{\#21}$	2.743(18)	Ho11–S1 $^{\#19}$	2.851(9)
Ho2–S14	2.789(6)	Ho6–S18a $^{\#21}$	2.760(12)	Ho11–S3 $^{\#21}$	2.859(3)
Ho2–S14 $^{\#8}$	2.789(6)	Ho6–S21a	2.760(18)	Ho11–S4 $^{\#12}$	2.782(10)
Ho2–S21a $^{\#9}$	2.921(17)	Ho6–S21b	2.745(17)	Ho11–S7 $^{\#21}$	2.939(10)
Ho2–S21a $^{\#10}$	2.921(17)	Ho7–S7	2.810(10)	Ho11–S11	2.881(13)
Ho3–S3	2.701(11)	Ho7–S8 $^{\#17}$	2.809(10)	Ho11–S14 $^{\#12}$	2.796(10)
Ho3–S10 $^{\#9}$	2.736(8)	Ho7–S8 $^{\#18}$	2.806(10)	Ho11–S17b $^{\#4}$	2.944(19)
Ho3–S10 $^{\#10}$	2.736(8)	Ho7–S10	2.797(9)	Ho11–S21a $^{\#21}$	2.835(19)
Ho3–S11 $^{\#11}$	2.727(8)	Ho7–S11 $^{\#21}$	2.848(9)	Ho11–S21b $^{\#21}$	2.958(17)
Ho3–S11 $^{\#12}$	2.727(8)	Ho7–S15a	2.83(2)	Ho11–S24a $^{\#2}$	2.95(3)
Ho3–S22a $^{\#13}$	2.871(10)	Ho7–S15b	2.93(2)	Ho11–S24b $^{\#2}$	2.994(17)
Ho3–S22a $^{\#14}$	2.871(10)	Ho7–S16a $^{\#21}$	2.74(2)	Ho12–S1 $^{\#19}$	2.778(9)
Ho3–S22b $^{\#15}$	2.832(13)	Ho7–S16b $^{\#21}$	2.928(13)	Ho12–S2 $^{\#21}$	2.818(4)
Ho3–S22b $^{\#16}$	2.832(13)	Ho7–S19	2.845(5)	Ho12–S4 $^{\#12}$	2.851(10)
Ho4–S4	2.891(14)	Ho8–S4 $^{\#4}$	2.770(10)	Ho12–S6 $^{\#20}$	2.746(9)
Ho4–S8 $^{\#17}$	2.793(10)	Ho8–S5 $^{\#2}$	2.764(9)	Ho12–S12	2.776(14)
Ho4–S9 $^{\#18}$	2.823(10)	Ho8–S7 $^{\#4}$	2.752(10)	Ho12–S15a $^{\#4}$	2.87(2)
Ho4–S11 $^{\#12}$	2.888(9)	Ho8–S7 $^{\#7}$	2.756(10)	Ho12–S15b $^{\#4}$	2.70(2)
Ho4–S12 $^{\#12}$	2.790(9)	Ho8–S8	2.793(10)	Ho12–S22a $^{\#21}$	2.983(12)
Ho4–S16b $^{\#12}$	2.796(13)	Ho8–S17a $^{\#21}$	2.72(2)	Ho12–S22b $^{\#20}$	2.95(2)
Ho4–S18b $^{\#12}$	2.75(2)	Ho8–S17b $^{\#21}$	2.936(19)	Ho12–S24a $^{\#2}$	2.88(3)
Ho4–S20a	2.908(17)	Ho8–S18b $^{\#21}$	2.76(2)	Ho12–S24b $^{\#2}$	2.665(13)
Ho4–S20b $^{\#17}$	2.767(15)	Ho8–S20a $^{\#21}$	2.737(14)	Ho13–S1 $^{\#21}$	2.740(9)
Ho4–S23a	2.66(3)	Ho8–S20b $^{\#2}$	2.842(14)	Ho13–S2 $^{\#21}$	2.803(4)
Ho4–S23b	2.892(14)	Ho9–S4 $^{\#7}$	2.796(10)	Ho13–S5 $^{\#12}$	2.798(9)
Ho5–S5	2.826(13)	Ho9–S5 $^{\#21}$	2.878(10)	Ho13–S6 $^{\#20}$	2.741(9)
Ho5–S8 $^{\#19}$	2.748(10)	Ho9–S6	2.881(9)	Ho13–S13	2.787(12)
Ho5–S9 $^{\#10\#10}$	2.845(10)	Ho9–S6 $^{\#10}$	2.903(9)	Ho13–S16a $^{\#21}$	2.71(2)
Ho5–S10 $^{\#12}$	2.887(9)	Ho9–S9	2.949(10)	Ho13–S16b $^{\#21}$	2.879(13)
Ho5–S13 $^{\#12}$	2.756(8)	Ho9–S15b $^{\#21}$	2.99(2)	Ho13–S22a $^{\#18}$	2.901(12)

	Abstände		Abstände		Abstände
Ho13–S22b $^{\#20}$	2.98(2)	S16a–S23b $^{\#12}$	2.26(3)	S17b–S21b $^{\#20}$	2.16(3)
Ho13–S23a $^{\#7}$	2.96(3)	S16b–S19 $^{\#21}$	2.979(12)	S18a–S20a $^{\#12}$	2.809(19)
Ho13–S23b $^{\#7}$	2.813(13)	S16b–S20b $^{\#19}$	2.918(19)	S18a–S20b $^{\#19}$	2.828(18)
S14–S23a $^{\#21}$	2.92(3)	S16b–S23a $^{\#12}$	2.15(3)	S18a–S21b $^{\#20}$	1.891(19)
S14–S23b $^{\#21}$	2.851(16)	S16b–S23b $^{\#12}$	2.213(18)	S18a–S23a $^{\#12}$	2.95(3)
S14–S24a $^{\#21}$	2.84(3)	S17a–S18b $^{\#12}$	2.89(4)	S18b–S20a $^{\#12}$	2.04(3)
S14–S24b $^{\#21}$	2.91(2)	S17a–S20a	2.08(3)	S18b–S20b $^{\#19}$	2.06(3)
S15a–S19	2.98(2)	S17a–S20b $^{\#17}$	2.37(3)	S18b–S21a $^{\#20}$	2.93(3)
S15a–S24a $^{\#12}$	2.19(3)	S17a–S21a $^{\#20}$	2.62(3)	S18b–S21b $^{\#20}$	2.66(3)
S15a–S24b $^{\#12}$	2.14(3)	S17a–S21b $^{\#20}$	2.66(3)	S18b–S23a $^{\#12}$	2.87(4)
S15b–S24a $^{\#12}$	2.16(3)	S17b–S18a	2.88(2)	S22a–S22a $^{\#8}$	2.135(11)
S15b–S24b $^{\#12}$	2.09(3)	S17b–S20a	2.58(3)	S22a–S23b ?	2.959(17)
S16a–S22b $^{\#21}$	2.70(3)	S17b–S20b $^{\#17}$	2.87(3)	S22b–S22b ?	2.227(17)
S16a–S23a $^{\#12}$	2.28(4)	S17b–S21a $^{\#20}$	2.13(3)		

Symmetriekodierungen

#1 –1+*x*, ½+*y*, ½+*z* #2 1–*x*, $^{3}/_{2}$–*y*, ½+*z* #3 –*x*, 1–*y*, *z* #4 *x*, ½+*y*, ½+*z*

#5 –*x*, 3/2–*y*, ½+*z* #6 –1+*x*, –½+*y*, ½+*z* #7 1–*x*, ½–*y*, ½+*z* #8 –*x*, –*y*, *z*

#9 –1+*x*, *y*, *z* #10 1–*x*, –*y*, *z* #11–1+*x*, –1+*y*, *z* #12 1–*x*, 1–*y*, *z*

#13 –1+*x*, *y*, –1+*z* #14 1–*x*, –*y*, –1+*z* #15 *x*, *y*, –1+*z* #16 –*x*, –*y*, –1+*z*

#17 *x*, –½+*y*, –½+*z* #18 1–*x*, ½–*y*, –½+*z* #19 1–*x*, $^{3}/_{2}$–*y*, –½+*z*

#20 *x*, ½+*y*, –½+*z* #21 *x*, –½+*y*, ½+*z*½

Tabelle 7.3-41: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $YS_{1.875-x}$.

Summenformel	$YS_{1.875-x}$
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin; $A112$
Gitterparameter	a = 11.505(1) Å
	b = 15.385(2) Å
	c = 15.726(2) Å, γ = 90.21(2)°
Zellvolumen	V = 2779.1(4) Å^3
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 48
berechnete Dichte	ρ = 4.27 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 26.4 mm^{-1}
F(000)	3289
Kristallgröße	0.02 × 0.04 × 0.05 mm^3
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.198, 0.305
Messbereich	2.56° ≤ θ ≤ 32.11°
hkl–Bereich	–17 ≤ h ≤ 17; –22 ≤ k ≤ 22; –23 ≤ l ≤ 23
Reflexe gemessen / unabhängig	343754 / 9570
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.074, R_σ = 0.057
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2
Restriktionen / Parameter	18 / 234
Goodness of fit gegen F^2	1.49
Gütewerte [$I > 3\sigma(I)$]	R_1 = 0.053; wR_2 = 0.115
Gütewerte (alle Daten)	R_1 = 0.082; wR_2 = 0.126
Extinktionskoeffizient	x = 0.371(1)
Restelektronendichte	1.19 / –1.42 e Å^{-3}
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(–1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 31 (1)%
	(1 0 0, 0 –1 0, 0 0 –1), 20(1)%
	(–1 0 0, 0 1 0, 0 0 1), 24(1)%

Tabelle 7.3-42: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $YS_{1.875-x}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Y1	1	2(3)	7478(1)	6411(6)	13(1)
Y2	1	0	0	6226(7)	11(1)
Y3	1	0	0	1640(6)	10(1)
Y4	1	3334(2)	2534(2)	1410(7)	15(1)
Y5	1	3368(2)	7486(2)	1415(7)	19(1)
Y6	1	6648(2)	–27(2)	6555(6)	15(1)
Y7	1	6665(2)	–3(2)	1429(7)	14(1)
Y8	1	4972(3)	6257(1)	8615(6)	20(1)
Y9	1	5007(3)	1285(1)	8835(7)	17(1)
Y10	1	8310(2)	1271(1)	3785(7)	11(1)
Y11	1	8336(3)	8710(2)	3790(7)	18(1)
Y12	1	8349(2)	6235(2)	3624(7)	13(1)
Y13	1	8362(2)	3753(2)	3618(7)	14(1)
S11	1	–14(6)	7511(2)	8217(7)	13(1)
S2	1	0	0	8059(7)	14(1)
S3	1	0	0	3358(7)	13(1)
S4	1	3335(5)	2517(3)	3212(8)	15(1)
S5	1	3326(6)	7500(4)	3250(8)	16(1)
S6	1	6685(4)	–3(5)	8300(7)	14(1)
S7	1	6642(4)	6(5)	3209(7)	14(1)
S8	1	4994(6)	6274(2)	6838(7)	14(1)
S9	1	5006(7)	1228(3)	6970(7)	17(1)
S10	1	8345(5)	1218(3)	1923(8)	10(1)
S11	1	8339(5)	8756(3)	1945(8)	13(1)
S12	1	8317(5)	6275(4)	1847(8)	14(1)
S13	1	8322(4)	3744(3)	1847(8)	10(1)
S14	1	24(6)	1360(2)	5064(7)	14(1)
S15a	½	7066(8)	1229(6)	112(10)	10(1)
S15b	½	6832(8)	1294(6)	65(9)	10(1)
S16a	0.54(3)	6869(13)	8692(7)	109(10)	10(1)
S16b	0.46(3)	7131(11)	8825(8)	40(10)	10(1)
S17a	0.27(2)	6158(15)	3798(12)	85(15)	21(1)
S17b	0.33(2)	6591(13)	4130(10)	60(14)	21(1)
S18a	0.75(1)	6680(6)	5979(5)	71(7)	21(1)
S18b	0.25(1)	6318(16)	6344(13)	56(14)	21(1)
S19	1	5000	0	96(7)	15(1)
S20a	½	4854(8)	7661(6)	5067(9)	15(1)
S20b	½	5073(10)	2806(5)	114(8)	15(1)
S21a	½	7969(11)	–94(7)	5048(11)	14(1)
S21b	½	7908(11)	102(7)	5091(11)	14(1)
S22a	0.36(1)	8983(8)	34(13)	10(9)	23(1)
S22b	0.64(1)	–21(10)	692(3)	9949(7)	23(1)

	k	*x*	*y*	z	$U_{äq}$
S23a	0.56(3)	1562(10)	2227(6)	60(8)	10(1)
S23b	0.41(3)	1893(14)	2290(7)	61(11)	10(1)
S24a	0.40(7)	1669(15)	7816(19)	94(13)	10(1)
S24b	0.60(7)	1756(10)	7648(13)	118(13)	10(1)

Tabelle 7.3-43: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $YS_{1.875-x}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Y1	11(1)	12(1)	16(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Y2	6(1)	15(1)	11(1)	0(1)	0	0
Y3	14(1)	8(1)	8(1)	1(1)	0	0
Y4	11(1)	13(1)	22(1)	–2(1)	1(1)	–6(1)
Y5	9(1)	15(1)	32(1)	–2(1)	–2(1)	–1(1)
Y6	16(1)	14(1)	16(1)	–2(1)	3(1)	4(1)
Y7	11(1)	15(1)	15(1)	–2(1)	–1(1)	2(1)
Y8	13(1)	18(1)	29(1)	–1(1)	2(1)	–6(1)
Y9	18(1)	13(1)	21(1)	3(1)	6(1)	3(1)
Y10	13(1)	8(1)	12(1)	1(1)	2(1)	–1(1)
Y11	27(1)	16(1)	12(1)	4(1)	–3(1)	3(1)
Y12	13(1)	12(1)	14(1)	1(1)	4(1)	–1(1)
Y13	14(1)	13(1)	15(1)	1(1)	–2(1)	2(1)

Tabelle 7.3-44: Ausgewählte interatomare Abstände /Å in $YS_{1.875-x}$.

	Abstände		Abstände		Abstände
Y1–S1	2.840(15)	Y5–S5	2.886(17)	Y8–S20a$^{\#2}$	2.832(15)
Y1–S10$^{\#1}$	2.833(7)	Y5–S8$^{\#19}$	2.760(7)	Y8–S20b$^{\#21}$	2.764(14)
Y1–S11$^{\#2}$	2.818(7)	Y5–S9$^{\#20}$	2.837(8)	Y9–S4$^{\#7}$	2.827(8)
Y1–S12$^{\#2}$	2.807(7)	Y5–S10$^{\#12}$	2.912(7)	Y9–S5$^{\#21}$	2.842(8)
Y1–S13$^{\#1}$	2.826(7)	Y5–S13$^{\#12}$	2.795(7)	Y9–S6	2.889(8)
Y1–S14$^{\#3}$	2.770(11)	Y5–S15b$^{\#12}$	2.888(15)	Y9–S6$^{\#10}$	2.895(8)
Y1–S23a$^{\#4}$	2.808(15)	Y5–S15a$^{\#12}$	2.840(15)	Y9–S9	2.935(15)
Y1–S23b$^{\#4}$	3.053(19)	Y5–S17a$^{\#12}$	2.93(2)	Y9–S15b$^{\#21}$	3.106(14)
Y1–S24a$^{\#5}$	2.86(2)	Y5–S17b$^{\#12}$	3.27(2)	Y9–S15a$^{\#21}$	2.855(14)
Y1–S24b$^{\#5}$	2.874(11)	Y5–S20a$^{\#19}$	2.954(14)	Y9–S16a$^{\#21}$	2.945(17)
Y2–S2	2.883(15)	Y5–S20b$^{\#12}$	2.757(15)	Y9–S16b$^{\#21}$	3.109(15)
Y2–S12$^{\#6}$	2.921(8)	Y5–S24a	2.90(2)	Y9–S19$^{\#21}$	2.797(11)
Y2–S12$^{\#7}$	2.921(8)	Y5–S24b	2.768(12)	Y9–S20a$^{\#21}$	2.874(13)
Y2–S13$^{\#6}$	2.898(7)	Y6–S6	2.744(15)	Y9–S20b$^{\#21}$	3.084(12)
Y2–S13$^{\#7}$	2.898(7)	Y6–S9	2.776(7)	Y10–S1$^{\#21}$	2.855(8)
Y2–S14	2.777(10)	Y6–S9$^{\#10}$	2.729(7)	Y10–S3$^{\#21}$	2.835(4)
Y2–S14$^{\#8}$	2.777(10)	Y6–S12$^{\#21}$	2.811(7)	Y10–S5$^{\#12}$	2.796(8)
Y2–S21a$^{\#9}$	2.986(16)	Y6–S13$^{\#21}$	2.735(6)	Y10–S7	2.877(8)
Y2–S21a$^{\#10}$	2.986(16)	Y6–S17a$^{\#21}$	2.99(2)	Y10–S10	2.931(16)
Y2–S21b$^{\#9}$	3.001(16)	Y6–S17b$^{\#21}$	2.68(2)	Y10–S14$^{\#21}$	2.819(12)
Y2–S21b$^{\#10}$	3.001(16)	Y6–S18a$^{\#21}$	2.801(14)	Y10–S18a$^{\#21}$	2.793(12)
Y3–S3	2.702(16)	Y6–S18b$^{\#21}$	3.19(2)	Y10–S18b$^{\#21}$	3.04(2)
Y3–S10$^{\#9}$	2.707(6)	Y6–S21a	2.817(19)	Y10–S21a	2.914(16)
Y3–S10$^{\#10}$	2.707(6)	Y6–S21b	2.729(18)	Y10–S21b	2.766(17)
Y3–S11$^{\#11}$	2.744(6)	Y7–S7	2.800(15)	Y10–S23a$^{\#7}$	3.060(13)
Y3–S11$^{\#12}$	2.744(6)	Y7–S8$^{\#17}$	2.822(7)	Y10–S23b$^{\#7}$	2.994(16)
Y3–S22a$^{\#13}$	2.818(16)	Y7–S8$^{\#18}$	2.805(7)	Y11–S1$^{\#19}$	2.839(8)
Y3–S22a$^{\#11\#5}$	2.818(16)	Y7–S10	2.804(7)	Y11–S3$^{\#21}$	2.838(5)
Y3–S22b$^{\#15}$	2.864(14)	Y7–S11$^{\#21}$	2.828(7)	Y11–S4$^{\#12}$	2.841(8)
Y3–S22b$^{\#16}$	2.864(14)	Y7–S15b	2.843(15)	Y11–S7$^{\#21}$	2.932(8)
Y4–S4	2.833(16)	Y7–S15a	2.934(15)	Y11–S11	2.903(16)
Y4–S8$^{\#17}$	2.801(7)	Y7–S16a$^{\#21}$	2.895(16)	Y11–S14$^{\#12}$	2.754(12)
Y4–S9$^{\#18}$	2.835(8)	Y7–S16b$^{\#21}$	2.881(16)	Y11–S17a$^{\#4}$	3.23(2)
Y4–S11$^{\#12}$	2.888(7)	Y7–S19	2.839(11)	Y11–S17b$^{\#4}$	2.90(2)
Y4–S12$^{\#12}$	2.726(7)	Y8–S4$^{\#4}$	2.774(7)	Y11–S21a$^{\#21}$	2.734(17)
Y4–S16a$^{\#12}$	2.791(16)	Y8–S5$^{\#2}$	2.796(7)	Y11–S21b$^{\#21}$	3.000(16)
Y4–S16b$^{\#12}$	3.048(16)	Y8–S7$^{\#4}$	2.791(7)	Y11–S24a$^{\#2}$	3.11(3)
Y4–S18a$^{\#12}$	3.107(12)	Y8–S7$^{\#7}$	2.759(7)	Y11–S24b$^{\#2}$	2.953(16)
Y4–S18b$^{\#12}$	2.77(2)	Y8–S8	2.795(15)	Y12–S1$^{\#19}$	2.790(7)
Y4–S20a$^{\#17}$	2.749(15)	Y8–S17a$^{\#21}$	2.65(2)	Y12–S2$^{\#21}$	2.828(5)
Y4–S20b	2.886(14)	Y8–S17b$^{\#21}$	2.96(2)	Y12–S4$^{\#12}$	2.802(7)
Y4–S23a	2.982(15)	Y8–S18a$^{\#21}$	3.047(13)	Y12–S6$^{\#20}$	2.746(7)
Y4–S23b	2.718(19)	Y8–S18b$^{\#21}$	2.75(2)	Y12–S12	2.795(17)

	Abstände		Abstände		Abstände
Y12–S15b #4	2.767(17)	S14–S24a #21	2.93(3)	S17a–S21b #20	2.84(2)
Y12–S15a #4	2.862(16)	S14–S24b #21	2.809(17)	S17b–S18a	2.843(16)
Y12–S22a #20	2.947(18)	S15b–S22a #15	2.875(17)	S17b–S20b	2.682(18)
Y12–S22b #21	2.925(13)	S15b–S24a #12	2.07(3)	S17b–S21a #20	1.984(19)
Y12–S24a #2	2.73(3)	S15b–S24b #12	2.19(2)	S17b–S21b #20	2.128(19)
Y12–S24b #2	2.912(15)	S15a–S19	2.898(10)	S18a–S20a #19	2.734(11)
Y13–S1 #21	2.744(7)	S15a–S24a #12	2.20(2)	S18a–S20b #12	2.748(12)
Y13–S2 #21	2.826(5)	S15a–S24b #12	2.299(19)	S18a–S21a #20	2.217(14)
Y13–S5 #12	2.795(7)	S16a–S19 #21	2.943(13)	S18a–S21b #20	1.953(13)
Y13–S6 #20	2.761(7)	S16a–S20a #19	2.873(16)	S18b–S20a #19	2.04(2)
Y13–S13	2.786(16)	S16a–S20b #12	3.206(16)	S18b–S20b #12	2.07(2)
Y13–S16a #21	2.909(18)	S16a–S23a #12	2.293(17)	S18b–S21a #20	2.91(2)
Y13–S16b #21	2.649(17)	S16a–S23b #12	2.076(19)	S18b–S21b #20	2.64(2)
Y13–S22a #20	3.029(18)	S16b–S22a #21	2.828(19)	S18b–S23a #12	3.28(2)
Y13–S22b #18	2.958(13)	S16b–S23a #12	2.208(16)	S18b–S23b #12	2.94(2)
Y13–S23a #7	2.723(15)	S16b–S23b #12	2.049(18)	S22a–S22a #21	2.342(13)
Y13–S23b #7	2.795(18)	S17a–S18b #12	2.86(3)	S22b–S22b #8	2.127(7)
S14–S21a #9	3.252(13)	S17a–S20a #17	2.30(2)	S22b–S23a #21	2.984(13)
S14–S21a #10	3.020(13)	S17a–S20b	1.97(2)	S22b–S24a #21	2.98(3)
S14–S23a #21	2.835(12)	S17a–S21a #20	2.69(2)		

Symmetriekodierungen

#1 –1+*x*, ½+*y*, ½+*z* #2 1–*x*, $^{3}/_{2}$–*y*, ½+*z* #3 –*x*, 1–*y*, *z* #4 *x*, ½+*y*, ½+*z*
#5 –*x*, 3/2–*y*, ½+*z* #6 –1+*x*, –½+*y*, ½+*z* #7 1–*x*, ½–*y*, ½+*z* #8 –*x*, –*y*, *z*
#9 –1+*x*, *y*, *z* #10 1–*x*, –*y*, *z* #11–1+*x*, –1+*y*, *z* #12 1–*x*, 1–*y*, *z*
#13 –1+*x*, *y*, –1+*z* #14 1–*x*, –*y*, –1+*z* #15 *x*, *y*, –1+*z* #16 –*x*, –*y*, –1+*z*
#17 *x*, –½+*y*, –½+*z* #18 1–*x*, ½–*y*, –½+*z* #19 1–*x*, $^{3}/_{2}$–*y*, –½+*z*
#20 *x*, ½+*y*, –½+*z* #21 *x*, –½+*y*, ½+*z*½

Tabelle 7.3-45: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $LaSe_{1.85}$.

Summenformel	$LaSe_{1.85}$ (130 K)			
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å			
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4/n(\alpha\beta0)(-\beta\alpha0)00$ (Nr. 2593)			
Gitterparameter	a' = 4.207(1) Å			
	c' = 17.023(2) Å			
Zellvolumen	V' = 301.3(1) Å^3			
Zentrierungsvektor	(0, 0, ½, ½, ½)			
Modulationsvektoren	$\mathbf{q}_1$' = (–0.292(1), 0.292(1), 0);			
	$\mathbf{q}_2$' = (0.292(1), 0.292(1), 0)			
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4			
berechnete Dichte	ρ = 6.28 g cm^{-3}			
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 36.2 mm^{-1}			
F(000)	479			
Kristallgröße	0.06 × 0.04 × 0.02 mm^3			
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.073, 0.204			
Messbereich	1.95° ≤ θ ≤ 30.68°			
hklmn–Bereich	–6 ≤ h, k ≤ 6; –24 ≤ l ≤ 24, –2 ≤ m, n ≤ 2			
Reflexe gemessen	56453			
unabhängige Reflexe	3003; 1371 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Hauptreflexe	231; 225 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 1. Ordnung	930; 647 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 2. Ordnung	1842; 499 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.176; R_σ = 0.052			
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2			
Wichtungsschema	w = 1/ [$\sigma^2(I)$+(0.0016(I^2)]			
Restriktionen / Parameter	0 / 75			
Goodness of fit gegen F^2 [alle]	1.44			
Gütewerte	$R_1[I > 3\sigma(I)]$	$wR_2[I > 3\sigma(I)]$	R_1[alle]	wR_2[alle]
Alle Reflexe	0.052	0.119	0.114	0.140
Hauptreflexe	0.031	0.085	0.031	0.085
Satelliten 1. Ordnung	0.051	0.110	0.078	0.117
Satelliten 2. Ordnung	0.118	0.243	0.281	0.320
Restelektronendichte	5.29 / –3.35 e Å^{-3}			
Extinktionskoeffizient	x = 0.62(3)			
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(0 1 0, 1 0 0, 0 0 1), 49(1)%			

Tabelle 7.3-46: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $LaSe_{1.85}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
La1	1	2500	2500	1369(1)	11(1)
Se1	1	2500	2500	3181(1)	10(1)
Se2	0.84(1)	2500	7500	0	21(1)

Tabelle 7.3-47: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $LaSe_{1.85}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	8(1)	8(1)	18(1)	0	0	0
Se1	8(1)	8(1)	13(1)	0	0	0
Se2	26(1)	26(1)	10(1)	0	0	0

Tabelle 7.3-48: Fourierkoeffizienten der Lage- (x, y, z) /10^{-4} und Besetzungsmodulation (o) /10^{-3} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus-, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $LaSe_{1.85}$.

		x	y	z	o		x	y	z	o
La1	$S_{1,0}$	–46(2)	58(2)	0		$C_{1,0}$	0	0	–80(1)	
	$S_{0,1}$	58(2)	46(2)	0		$C_{0,1}$	0	0	–80(1)	
	$S_{1,1}$	7(3)	29(1)	0		$C_{1,1}$	0	0	12(1)	
	$S_{-1,1}$	29(1)	–7(3)	0		$C_{-1,1}$	0	0	12(1)	
	$S_{2,0}$	8(3)	18(3)	0		$C_{2,0}$	0	0	–5(5)	
	$S_{0,2}$	18(3)	–8(3)	0		$C_{0,2}$	0	0	–5(5)	
Se1	$S_{1,0}$	25(3)	–3(3)	0		$C_{1,0}$	0	0	51(1)	
	$S_{0,1}$	–3(3)	–25(3)	0		$C_{0,1}$	0	0	–51(1)	
	$S_{1,1}$	11(5)	–11(2)	0		$C_{1,1}$	0	0	8(1)	
	$S_{-1,1}$	–11(2)	–11(5)	0		$C_{-1,1}$	0	0	8(4)	
Se2	$S_{1,0}$	–477(6)	591(4)	0	0	$C_{1,0}$	0	0	20(2)	207(4)
	$S_{0,1}$	591(1)	477(6)	0	0	$C_{0,1}$	0	0	–20(2)	207(4)
	$S_{1,1}$	–188(8)	–78(5)	0	0	$C_{1,1}$	0	0	0(1)	–112(8)
	$S_{-1,1}$	–78(5)	188(8)	0	0	$C_{-1,1}$	0	0	0(1)	–112(8)
	$S_{2,0}$	–52(11)	–72(10)	0	0	$C_{2,0}$	0	0	–19(2)	–105(6)
	$S_{0,2}$	–72(10)	52(11)	0	0	$C_{0,2}$	0	0	193(2)	–105(6)

Tabelle 7.3-49: Fourierkoeffizienten der Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23},) /10^{-4} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus-, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $LaSe_{1.85}$.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
La1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	2(4)	–17(4)
	$C_{1,0}$	5(5)	–2(5)	5(2)	3(1)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–17(4)	–2(4)
	$C_{0,1}$	–2(5)	5(5)	5(2)	–3(1)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	4(5)	13(2)
	$C_{1,1}$	–5(3)	–4(2)	–9(2)	4(4)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	13(2)	–4(5)
	$C_{-1,1}$	–4(2)	–5(3)	–9(2)	–4(4)	0	0
Se1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	7(5)	–2(5)
	$C_{1,0}$	21(8)	–13(8)	3(3)	3(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–2(5)	–7(5)
	$C_{0,1}$	–13(8)	21(8)	3(3)	–3(2)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–26(8)	0(2)
	$C_{1,1}$	19(4)	9(4)	–3(3)	–27(6)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	0(2)	26(8)
	$C_{-1,1}$	9(4)	19(4)	–3(3)	27(6)	0	0
Se2	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–4(6)	–28(8)
	$C_{1,0}$	–26(16)	95(16)	–7(6)	–55(5)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	28(8)	–4(6)
	$C_{0,1}$	95(16)	–26(16)	–7(6)	55(5)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–65(11)	45(5)
	$C_{1,1}$	–92(13)	–166(15)	30(7)	172(6)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	–45(5)	–65(11)
	$C_{-1,1}$	–166(15)	–92(13)	30(7)	–172(6)	0	0

Tabelle 7.3-50: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und deren Multiplizität in $LaSe_{1.85}$.

	mittl.	min.	max.	$\Delta_{max-min}$	Multipl.
La1-Se1	3.088(2)	2.972(3)	3.167(3)	0.195	1×
La1-Se1$^{\#1}$	3.076(4)	3.006(4)	3.139(4)	0.133	4×
La1-Se2	3.160(8)	2.991(8)	3.350(10)	0.359	4×
Se2-Se2$^{\#2}$	2.994(14)	2.405(17)	3.550(13)	1.145	4×

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x, -y, \frac{1}{2}-z$ $^{\#2}$ $-x, 1-y, -z$

Tabelle 7.3-51: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $CeSe_{1.85}$.

Summenformel	$CeSe_{1.85}$			
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å			
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4/n(\alpha\beta0)(-\beta\alpha0)00$ (Nr. 2593)			
Gitterparameter	a' = 4.178(1) Å			
	c' = 16.942(3) Å			
Zellvolumen	V' = 295.7(1) Å^3			
Zentrierungsvektor	(0, 0, ½, ½, ½)			
Modulationsvektoren	$\mathbf{q}_1$' = (–0.292(1), 0.292(1), 0);			
	$\mathbf{q}_2$' = (0.292(1), 0.292(1), 0)			
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4			
berechnete Dichte	ρ = 6.43 g cm^{-3}			
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 37.8 mm^{-1}			
F(000)	478			
Kristallgröße	0.07 × 0.04 × 0.01 mm^3			
Absorptionskorrektur, $T_{Min,}$ T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.032, 0.144			
Messbereich	1.96° ≤ θ ≤ 32.11°			
hklmn–Bereich	–6 ≤ h, k ≤ 6; –25 ≤ l ≤ 25, –2 ≤ m, n ≤ 2			
Reflexe gemessen	84448			
unabhängige Reflexe	3327; 2102 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Hauptreflexe	260; 257 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 1. Ordnung	1018; 803 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 2. Ordnung	2049; 1042 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.076; R_σ = 0.023			
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2			
Wichtungsschema	w = 1/ [$\sigma^2(I)$+(0.0004(I^2)]			
Restriktionen / Parameter	0 / 75			
Goodness of fit gegen F^2 [alle]	2.34			
Gütewerte	$R_1[I > 3\sigma(I)]$	$wR_2[I > 3\sigma(I)]$	R_1[alle]	wR_2[alle]
Alle Reflexe	0.052	0.107	0.078	0.111
Hauptreflexe	0.033	0.083	0.034	0.083
Satelliten 1. Ordnung	0.046	0.100	0.057	0.101
Satelliten 2. Ordnung	0.092	0.165	0.160	0.179
Restelektronendichte	4.57 / –2.93 e Å^{-3}			
Extinktionskoeffizient	x = 0.051(3)			
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(0 1 0, 1 0 0, 0 0 1), 50(1)%			

Tabelle 7.3-52: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $CeSe_{1.85}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Ce1	1	2500	2500	1369(1)	15(1)
Se1	1	2500	2500	3179(1)	15(1)
Se2	0.826(5)	2500	7500	0	25(1)

Tabelle 7.3-53: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $CeSe_{1.85}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1	13(1)	13(1)	20(1)	0	0	0
Se1	13(1)	13(1)	17(1)	0	0	0
Se2	30(1)	30(1)	14(1)	0	0	0

Tabelle 7.3-54: Fourierkoeffizienten der Lage– (x, y, z) /10^{-4} und Besetzungsmodulation (o) /10^{-3} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $CeSe_{1.85}$.

		x	y	z	o		x	y	z	o
Ce1	$S_{1,0}$	–48(2)	57(2)	0		$C_{1,0}$	0	0	–84(1)	
	$S_{0,1}$	57(2)	48(2)	0		$C_{0,1}$	0	0	–84(1)	
	$S_{1,1}$	7(3)	31(1)	0		$C_{1,1}$	0	0	17(1)	
	$S_{-1,1}$	31(1)	–7(3)	0		$C_{-1,1}$	0	0	17(1)	
	$S_{2,0}$	–10(2)	5(2)	0		$C_{2,0}$	0	0	–8(1)	
	$S_{0,2}$	5(2)	10(2)	0		$C_{0,2}$	0	0	–8(1)	
Se1	$S_{1,0}$	34(3)	–9(3)	0		$C_{1,0}$	0	0	–53(1)	
	$S_{0,1}$	–9(3)	–34(3)	0		$C_{0,1}$	0	0	–53(1)	
	$S_{1,1}$	–11(5)	–10(1)	0		$C_{1,1}$	0	0	125(1)	
	$S_{-1,1}$	–10(1)	11(5)	0		$C_{-1,1}$	0	0	125(1)	
Se2	$S_{1,0}$	–538(5)	588(5)	0	0	$C_{1,0}$	0	0	–4(2)	212(3)
	$S_{0,1}$	588(5)	538(5)	0	0	$C_{0,1}$	0	0	4(2)	212(3)
	$S_{1,1}$	117(8)	–133(3)	0	0	$C_{1,1}$	0	0	–4(4)	–137(4)
	$S_{-1,1}$	–133(3)	–117(8)	0	0	$C_{-1,1}$	0	0	4(4)	–137(4)
	$S_{2,0}$	85(6)	93(6)	0	0	$C_{2,0}$	0	0	24(1)	–79(4)
	$S_{0,2}$	93(6)	–85(6)	0	0	$C_{0,2}$	0	0	–24(1)	–79(4)

Tabelle 7.3-55: Fourierkoeffizienten der Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23},) /10^{-4} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $CeSe_{1.85}$.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ce1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	8(4)	–18(4)
	$C_{1,0}$	–3(4)	–1(4)	13(1)	1(1)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–18(4)	– (4)
	$C_{0,1}$	–1(4)	– 0(4)	13(14)	–1(1)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	8(4)	11(1)
	$C_{1,1}$	–1(2)	0(1)	–6(1)	0(4)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	11(1)	–8(4)
	$C_{-1,1}$	0(1)	–1(2)	–6(1)	0(4)	0	0
Se1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	8(5)	–7(5)
	$C_{1,0}$	–8(7)	14(6)	13(2)	1(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–7(5)	–8(5)
	$C_{0,1}$	14(6)	–8(7)	13(2)	–1(2)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–8(7)	9(2)
	$C_{1,1}$	8(3)	3(3)	11(2)	–6(7)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	9(2)	8(7)
	$C_{-1,1}$	3(3)	8(3)	11(2)	6(7)	0	0
Se2	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–67(6)	63(7)
	$C_{1,0}$	–14(13)	–99(13)	–30(5)	–17(4)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–63(7)	–67(6)
	$C_{0,1}$	–99(13)	–14(13)	–30(5)	17(4)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	92(10)	31(4)
	$C_{1,1}$	–52(9)	–135(10)	30(5)	86(6)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	–31(4)	92(10)
	$C_{-1,1}$	–135(10)	–52(9)	30(5)	–86(6)	0	0

Tabelle 7.3-56: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und deren Multiplizität in $CeSe_{1.85}$.

	mittl.	min.	max.	$\Delta_{max-min}$	Multipl.
Ce1–Se1	3.071(1)	2.950(3)	3.154(3)	0.204	1×
Ce1–Se1$^{\#1}$	3.057(3)	2.978(4)	3.122(3)	0.144	4×
Ce1–Se2	3.142(7)	2.974(8)	3.353(7)	0.379	4×
Se2–Se2$^{\#2}$	2.975(11)	2.316(10)	3.614(10)	1.298	4×

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x, -y, \frac{1}{2}-z$ $^{\#2}$ $-x, 1-y, -z$

Tabelle 7.3-57: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $PrSe_{1.85}$.

Summenformel	$PrSe_{1.85}$			
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å			
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4/n(\alpha\beta0)(-\beta\alpha0)00$ (Nr. 2593)			
Gitterparameter	a' = 4.144(1) Å			
	c' = 16.838(2) Å			
Zellvolumen	V' = 289.3(1) Å^3			
Zentrierungsvektor	(0, 0, ½, ½, ½)			
Modulationsvektoren	$\mathbf{q}_1$' = (–0.293(1), 0.293(1), 0);			
	$\mathbf{q}_2$' = (0.293(1), 0.293(1), 0)			
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4			
berechnete Dichte	ρ = 6.58 g cm^{-3}			
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 39.8 mm^{-1}			
F(000)	487			
Kristallgröße	0.06 × 0.04 × 0.01 mm^3			
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.059, 0.207			
Messbereich	1.97° ≤ θ ≤ 30.57°			
hklmn–Bereich	–6 ≤ h, k ≤ 6; –20 ≤ l ≤ 24, –2 ≤ m, n ≤ 2			
Reflexe gemessen	54255			
unabhängige Reflexe	2860; 1652 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Hauptreflexe	226; 222 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 1. Ordnung	884; 651 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 2. Ordnung	1750; 779 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.125; R_σ = 0.051			
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2			
Wichtungsschema	$w = 1/[\sigma^2(I)+(0.0036(I^2)]$			
Restriktionen / Parameter	0 / 75			
Goodness of fit gegen F^2 [alle]	1.10			
Gütewerte	$R_1[I > 3\sigma(I)]$	$wR_2[I > 3\sigma(I)]$	R_1[alle]	wR_2[alle]
Alle Reflexe	0.045	0.110	0.085	0.130
Hauptreflexe	0.026	0.068	0.026	0.068
Satelliten 1. Ordnung	0.037	0.087	0.059	0.099
Satelliten 2. Ordnung	0.087	0.176	0.176	0.216
Restelektronendichte	5.04 / –3.69 e Å^{-3}			
Extinktionskoeffizient	x = 0.53(3)			
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(0 1 0, 1 0 0, 0 0 1), 51(1)%			

Tabelle 7.3-58: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $PrSe_{1.85}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Pr1	1	2500	2500	1366(1)	7(1)
Se1	1	2500	2500	3177(1)	6(1)
Se2	0.85(1)	2500	7500	0	13(1)

Tabelle 7.3-59: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $PrSe_{1.85}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	6(1)	6(1)	9(1)	0	0	0
Se1	6(1)	6(1)	7(1)	0	0	0
Se2	16(1)	16(1)	5(1)	0	0	0

Tabelle 7.3-60: Fourierkoeffizienten der Lage– (x, y, z) /10^{-4} und Besetzungsmodulation (o) /10^{-3} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $PrSe_{1.85}$.

		x	y	z	o		x	y	z	o
Pr1	$S_{1,0}$	–46(2)	63(2)	0		$C_{1,0}$	0	0	–89(3)	
	$S_{0,1}$	63(2)	46(2)	0		$C_{0,1}$	0	0	–89(3)	
	$S_{1,1}$	12(3)	39(1)	0		$C_{1,1}$	0	0	22(1)	
	$S_{-1,1}$	39(1)	–12(3)	0		$C_{-1,1}$	0	0	22(3)	
	$S_{2,0}$	–4(2)	28(2)	0		$C_{2,0}$	0	0	–10(4)	
	$S_{0,2}$	28(2)	4(2)	0		$C_{0,2}$	0	0	–10(4)	
Se1	$S_{1,0}$	17(3)	–29(4)	0		$C_{1,0}$	0	0	–56(1)	
	$S_{0,1}$	–29(4)	–17(3)	0		$C_{0,1}$	0	0	–56(1)	
	$S_{1,1}$	–9(5)	–9(2)	0		$C_{1,1}$	0	0	16(1)	
	$S_{-1,1}$	–9(2)	9(5)	0		$C_{-1,1}$	0	0	16(1)	
Se2	$S_{1,0}$	–587(7)	615(5)	0	0	$C_{1,0}$	0	0	–1(2)	243(4)
	$S_{0,1}$	615(5)	587(7)	0	0	$C_{0,1}$	0	0	1(2)	243(4)
	$S_{1,1}$	–172(9)	–181(5)	0	0	$C_{1,1}$	0	0	–5(5)	–160(5)
	$S_{-1,1}$	–181(5)	172(9)	0	0	$C_{-1,1}$	0	0	5(5)	–160(5)
	$S_{2,0}$	–143(7)	–127(7)	0	0	$C_{2,0}$	0	0	30(1)	–85(6)
	$S_{0,2}$	–127(7)	143(7)	0	0	$C_{0,2}$	0	0	–30(1)	–85(6)

Tabelle 7.3-61: Fourierkoeffizienten der Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23},) /10^{-4} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $PrSe_{1.85}$.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–13(3)	–38(3)
	$C_{1,0}$	–36(3)	30(3)	20(2)	2(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–38(3)	13(3)
	$C_{0,1}$	30(3)	–36(3)	20(2)	–2(1)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	28(4)	18(1)
	$C_{1,1}$	–7(2)	–1(2)	–17(2)	14(4)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	18(1)	–28(4)
	$C_{-1,1}$	–1(2)	–7(2)	–17(2)	–14(4)	0	0
Se1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	2(5)	–11(6)
	$C_{1,0}$	–14(5)	19(6)	14(3)	1(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–11(6)	–2(5)
	$C_{0,1}$	19(6)	–14(5)	14(3)	–1(2)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–27(8)	6(2)
	$C_{1,1}$	16(4)	5(3)	–3(3)	–26(7)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	6(2)	27(8)
	$C_{-1,1}$	5(3)	16(4)	–3(3)	26(7)	0	0
Se2	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–40(6)	38(8)
	$C_{1,0}$	–151(15)	61(15)	–30(8)	–36(4)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–38(8)	–40(6)
	$C_{0,1}$	61(15)	–151(15)	–30(8)	36(4)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–15(10)	–20(5)
	$C_{1,1}$	–59(10)	–119(13)	19(6)	123(7)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	20(5)	–15(10)
	$C_{-1,1}$	–119(13)	–59(10)	19(6)	–123(7)	0	0

Tabelle 7.3-62: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und deren Multiplizität in $PrSe_{1.85}$.

	mittl.	min.	max.	$\Delta_{max-min}$	Multipl.
Pr1–Se1	3.053(2)	2.915(3)	3.139(3)	0.186	1×
Pr1–Se1$^{\#1}$	3.036(3)	2.952(4)	3.100(4)	0.148	4×
Pr1–Se2	3.117(8)	2.856(8)	3.420(8)	0.564	4×
Se2–Se2$^{\#2}$	2.941(12)	2.238(11)	3.672(11)	1.434	4×

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x, -y, ½-z$ $^{\#2}$ $-x, 1-y, -z$

Tabelle 7.3-63: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $NdSe_{1.85}$.

Summenformel	$NdSe_{1.85}$			
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å			
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4/n(\alpha\beta0)(-\beta\alpha0)00$ (Nr. 2593)			
Gitterparameter	a' = 4.123(1) Å			
	c' = 16.792(3) Å			
Zellvolumen	V' = 284.5(1) Å^3			
Zentrierungsvektor	(0, 0, ½, ½, ½)			
Modulationsvektoren	$\mathbf{q}_1$' = (–0.293(1), 0.293(1), 0);			
	$\mathbf{q}_2$' = (0.293(1), 0.293(1), 0)			
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4			
berechnete Dichte	ρ = 6.75 g cm^{-3}			
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 41.4 mm^{-1}			
F(000)	488			
Kristallgröße	0.06 × 0.04 × 0.01 mm^3			
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.056, 0.129			
Messbereich	1.98° ≤ θ ≤ 31.91°			
hklmn–Bereich	–6 ≤ h, k ≤ 6; –24 ≤ l ≤ 24, –2 ≤ m, n ≤ 2			
Reflexe gemessen	54255			
unabhängige Reflexe	3201; 2071 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Hauptreflexe	248; 248 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 1. Ordnung	981; 803 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 2. Ordnung	1972; 1020 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.074; R_σ = 0.016			
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2			
Wichtungsschema	$w = 1/ [\sigma^2(I)+(0.0004(I^2)]$			
Restriktionen / Parameter	0 / 75			
Goodness of fit gegen F^2 [alle]	2.95			
Gütewerte	$R_1[I > 3\sigma(I)]$	$wR_2[I > 3\sigma(I)]$	R_1[alle]	wR_2[alle]
Alle Reflexe	0.059	0.131	0.082	0.135
Hauptreflexe	0.039	0.096	0.039	0.096
Satelliten 1. Ordnung	0.056	0.125	0.066	0.126
Satelliten 2. Ordnung	0.103	0.201	0.169	0.212
Restelektronendichte	6.48 / –3.81 e Å^{-3}			
Extinktionskoeffizient	x = 0.79(5)			
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(0 1 0, 1 0 0, 0 0 1), 50(1)%			

Tabelle 7.3-64: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $NdSe_{1.85}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Nd1	1	2500	2500	1366(1)	19(1)
Se1	1	2500	2500	3175(1)	17(1)
Se2	0.84(1)	2500	7500	0	30(1)

Tabelle 7.3-65: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $NdSe_{1.85}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	16(1)	16(1)	25(1)	0	0	0
Se1	15(1)	15(1)	20(1)	0	0	0
Se2	37(1)	37(1)	15(1)	0	0	0

Tabelle 7.3-66: Fourierkoeffizienten der Lage– (x, y, z) /10^{-4} und Besetzungsmodulation (o) /10^{-3} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $NdSe_{1.85}$.

		x	y	z	o		x	y	z	o
Nd1	$S_{1,0}$	–49(2)	56(2)	0		$C_{1,0}$	0	0	–80(1)	
	$S_{0,1}$	56(2)	49(2)	0		$C_{0,1}$	0	0	–80(1)	
	$S_{1,1}$	10(3)	29(2)	0		$C_{1,1}$	0	0	12(1)	
	$S_{-1,1}$	29(1)	–10(3)	0		$C_{-1,1}$	0	0	12(1)	
	$S_{2,0}$	–8(2)	9(2)	0		$C_{2,0}$	0	0	–7(1)	
	$S_{0,2}$	9(2)	8(2)	0		$C_{0,2}$	0	0	–7(1)	
Se1	$S_{1,0}$	25(3)	–3(3)	0		$C_{1,0}$	0	0	–51(1)	
	$S_{0,1}$	–3(3)	–25(3)	0		$C_{0,1}$	0	0	–51(1)	
	$S_{1,1}$	11(5)	–11(2)	0		$C_{1,1}$	0	0	8(1)	
	$S_{-1,1}$	–11(2)	–11(5)	0		$C_{-1,1}$	0	0	8(1)	
Se2	$S_{1,0}$	–477(6)	591(4)	0	0	$C_{1,0}$	0	0	21(2)	207(4)
	$S_{0,1}$	591(4)	477(6)	0	0	$C_{0,1}$	0	0	–21(2)	207(4)
	$S_{1,1}$	–188(8)	–78(5)	0	0	$C_{1,1}$	0	0	0(1)	–109(4)
	$S_{-1,1}$	–78(5)	188(8)	0	0	$C_{-1,1}$	0	0	0(1)	–109(4)
	$S_{2,0}$	–52(11)	–72(10)	0	0	$C_{2,0}$	0	0	–19(2)	–58(4)
	$S_{0,2}$	–72(10)	52(11)	0	0	$C_{0,2}$	0	0	19(2)	–58(4)

Tabelle 7.3-67: Fourierkoeffizienten der Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23},) /10^{-4} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $NdSe_{1.85}$.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nd1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	2(4)	–17(4)
	$C_{1,0}$	5(5)	–2(5)	5(2)	3(1)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–17(4)	–2(4)
	$C_{0,1}$	–2(5)	5(5)	2(2)	–3(1)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	4(5)	13(2)
	$C_{1,1}$	–5(3)	–4(2)	–9(2)	4(4)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	13(2)	–4(5)
	$C_{-1,1}$	–4(2)	–5(3)	–9(2)	–4(4)	0	0
Se1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	7(5)	–2(5)
	$C_{1,0}$	21(8)	–13(8)	3(3)	3(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–2(5)	–7(5)
	$C_{0,1}$	–13(8)	21(8)	3(3)	–3(2)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–26(8)	0(2)
	$C_{1,1}$	19(4)	9(4)	–3(3)	–27(6)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	0 (2)	26(8)
	$C_{-1,1}$	9(4)	19(4)	–3(3)	27(6)	0	0
Se2	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–4(6)	–028(8)
	$C_{1,0}$	–26(16)	95(16)	–7(6)	–55(5)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	28(8)	–4(6)
	$C_{0,1}$	95(16)	–26(16)	–7(6)	55(5)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–65(11)	45(5)
	$C_{1,1}$	–92(13)	–166(15)	30(7)	172(6)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	–45(5)	–65(11)
	$C_{-1,1}$	–166(15)	–92(13)	30(7)	–172(6)	0	0

Tabelle 7.3-68: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und deren Multiplizität in $NdSe_{1.85}$.

	mittl.	min.	max.	$\Delta_{max-min}$	Multipl.
Nd1–Se1	3.043(2)	2.918(3)	3.119(3)	0.201	1×
Nd1–Se1$^{\#1}$	3.020(4)	2.947(4)	3.071(4)	0.124	4×
Nd1–Se2	3.104(7)	2.885(7)	3.348(7)	0.463	4×
Se2–Se2$^{\#2}$	2.933(12)	2.302(11)	3.576(11)	1.274	4×

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x, -y, \frac{1}{2}-z$ $^{\#2}$ $-x, 1-y, -z$

Tabelle 7.3-69: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $SmSe_{1.85}$.

Summenformel	$SmSe_{1.85}$			
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å			
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4/n(\alpha\beta0)(-\beta\alpha0)00$ (Nr. 2593)			
Gitterparameter	a' = 4.080(1) Å			
	c' = 16.672(2) Å			
Zellvolumen	V' = 277.5(1) Å^3			
Zentrierungsvektor	(0, 0, ½, ½, ½)			
Modulationsvektoren	$\mathbf{q}_1$' = (–0.293(1), 0.293(1), 0);			
	$\mathbf{q}_2$' = (0.293(1), 0.293(1), 0)			
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4			
berechnete Dichte	ρ = 7.09 g cm^{-3}			
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 45.1 mm^{-1}			
F(000)	496			
Kristallgröße	0.06 × 0.04 × 0.01 mm^3			
Absorptionskorrektur, T_{Min}, T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.024 / 0.145			
Messbereich	2.00° ≤ θ ≤ 31.94°			
hklmn–Bereich	–6 ≤ h, k ≤ 6; –20 ≤ l ≤ 24, –2 ≤ m, n ≤ 2			
Reflexe gemessen	77711			
unabhängige Reflexe	3099; 1913 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Hauptreflexe	244; 244 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 1. Ordnung	953; 738 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 2. Ordnung	1902; 931 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.089; R_σ = 0.024			
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2			
Wichtungsschema	w = 1/ [$\sigma^2(I)$+(0.00058(I^2)]			
Restriktionen / Parameter	0 / 75			
Goodness of fit gegen F^2 [alle]	2.14			
Gütewerte	$R_1[I > 3\sigma(I)]$	$wR_2[I > 3\sigma(I)]$	R_1[alle]	wR_2[alle]
Alle Reflexe	0.051	0.113	0.078	0.118
Hauptreflexe	0.036	0.083	0.036	0.083
Satelliten 1. Ordnung	0.042	0.096	0.054	0.098
Satelliten 2. Ordnung	0.097	0.193	0.166	0.207
Restelektronendichte	6.20 / –2.26 e Å^{-3}			
Extinktionskoeffizient	x = 0.54(2)			
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(0 1 0, 1 0 0, 0 0 1), 50(1)%			

Tabelle 7.3-70: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $SmSe_{1.85}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Sm1	1	2500	2500	1363(1)	17(1)
Se1	1	2500	2500	3171(1)	16(1)
Se2	0.84(1)	2500	7500	0	34(1)

Tabelle 7.3-71: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $SmSe_{1.85}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	15(1)	15(1)	22(1)	0	0	0
Se1	15(1)	15(1)	18(1)	0	0	0
Se2	42(1)	42(1)	17(1)	0	0	0

Tabelle 7.3-72: Fourierkoeffizienten der Lage– (x, y, z) /10^{-4} und Besetzungsmodulation (o) /10^{-3} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $SmSe_{1.85}$.

		x	y	z	o		x	y	z	o
Sm1	$S_{1,0}$	–39(3)	49(2)	0		$C_{1,0}$	0	0	–80(1)	
	$S_{0,1}$	49(2)	39(3)	0		$C_{0,1}$	0	0	–80(1)	
	$S_{1,1}$	–7(3)	34(1)	0		$C_{1,1}$	0	0	23(1)	
	$S_{-1,1}$	34(1)	7(3)	0		$C_{-1,1}$	0	0	23(1)	
	$S_{2,0}$	–16(2)	12(2)	0		$C_{2,0}$	0	0	–9(1)	
	$S_{0,2}$	12(2)	16(2)	0		$C_{0,2}$	0	0	–9(1)	
Se1	$S_{1,0}$	27(6)	–18(5)	0		$C_{1,0}$	0	0	–47(1)	
	$S_{0,1}$	–18(5)	–27(6)	0		$C_{0,1}$	0	0	–47(1)	
	$S_{1,1}$	–2(6)	–5(2)	0		$C_{1,1}$	0	0	14(1)	
	$S_{-1,1}$	–5(2)	2(6)	0		$C_{-1,1}$	0	0	14(1)	
Se2	$S_{1,0}$	–616(6)	543(9)	0	0	$C_{1,0}$	0	0	–9(2)	220(4)
	$S_{0,1}$	543(9)	616(6)	0	0	$C_{0,1}$	0	0	9(2)	220(4)
	$S_{1,1}$	179(10)	–228(5)	0	0	$C_{1,1}$	0	0	–5(1)	–121(5)
	$S_{-1,1}$	–228(5)	–179(10)	0	0	$C_{-1,1}$	0	0	5(1)	–121(5)
	$S_{2,0}$	147(7)	108(7)	0	0	$C_{2,0}$	0	0	27(1)	–51(4)
	$S_{0,2}$	108(7)	–147(7)	0	0	$C_{0,2}$	0	0	–27(1)	–51(4)

Tabelle 7.3-73: Fourierkoeffizienten der Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23},) / 10^{-4} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $SmSe_{1.85}$.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sm1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	24(4)	–12(4)
	$C_{1,0}$	6(5)	–12(5)	4(1)	–3(1)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–12(4)	–24(4)
	$C_{0,1}$	–12(5)	6(5)	4(1)	3(1)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–12(5)	15(1)
	$C_{1,1}$	2(2)	0(2)	–17(2)	–6(5)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	15(1)	12(5)
	$C_{-1,1}$	0(2)	2(2)	–17(2)	6(5)	0	0
Se1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	15(8)	3(8)
	$C_{1,0}$	10(10)	–7(9)	12(2)	0(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	3(8)	–15(8)
	$C_{0,1}$	–7(9)	10(10)	12(2)	0(2)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	6(10)	5(2)
	$C_{1,1}$	11(3)	5(3)	4(2)	11(9)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	5(2)	–6(10)
	$C_{-1,1}$	5(3)	11(3)	4(2)	–11(9)	0	0
Se2	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–74(10)	47(8)
	$C_{1,0}$	–21(17)	–269(16)	–46(7)	–64(5)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–47(8)	–74(10)
	$C_{0,1}$	–269(16)	–21(17)	–46(7)	64(5)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	91(12)	60(5)
	$C_{1,1}$	40(10)	–15(13)	40(6)	–162(10)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	–60(5)	91(12)
	$C_{-1,1}$	–15(13)	40(10)	40(6)	0162(10)	0	0

Tabelle 7.3-74: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und deren Multiplizität in $SmSe_{1.85}$.

	mittl.	min.	*max*.	$\Delta_{max-min}$	Multipl.
Sm1–Se1	3.019(2)	2.876(3)	3.092(3)	0.216	1×
Sm1–Se1$^{\#1}$	2.992(4)	2.911(5)	3.049(5)	0.138	4×
Sm1–Se2	3.083(8)	2.885(10)	3.330(9)	0.445	4×
Se2–Se2$^{\#2}$	2.906(14)	2.153(13)	3.609(12)	1.456	4×

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x, -y, ½-z$ $^{\#2}$ $-x, 1-y, -z$

Tabelle 7.3-75: Kristallographische Daten und Verfeinerungsergebnisse von $PrS_{1.85}$.

Summenformel	$PrS_{1.85}$			
Diffraktometer	IPDS–II, λ(Mo$K\alpha$) = 0.71073 Å			
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal; $P4/n(\alpha\beta0)(-\beta\alpha0)00$ (Nr. 2593)			
Gitterparameter	a' = 4.000(1) Å			
	c' = 16.084(2) Å			
Zellvolumen	V' = 257.3(1) Å^3			
Zentrierungsvektor	(0, 0, ½, ½, ½)			
Modulationsvektoren	$\mathbf{q}_1$' = (–0.287(1), 0.287(1), 0);			
	$\mathbf{q}_2$' = (0.287(1), 0.287(1), 0)			
Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4			
berechnete Dichte	ρ = 5.17 g cm^{-3}			
Absorptionskoeffizient	μ(Mo$K\alpha$) = 20.0 mm^{-1}			
F(000)	354			
Kristallgröße	0.01 × 0.04 × 0.06 mm^3			
Absorptionskorrektur, $T_{Min,}$ T_{Max}	JANA2000 [21]; numerisch; 0.349 / 0.527			
Messbereich	2.06° ≤ θ ≤ 31.94°			
hklmn–Bereich	–6 ≤ h, k ≤ 6; –23 ≤ l ≤ 23, –2 ≤ m, n ≤ 2			
Reflexe gemessen	72142			
unabhängige Reflexe	2878; 1463 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Hauptreflexe	230; 227 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 1. Ordnung	887; 699 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Satelliten 2. Ordnung	1761; 537 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$			
Gütewerte der Mittelung	R_{int} = 0.099; R_σ = 0.024			
Verfeinerungsmethode	JANA2000 [21]; volle Matrix gegen F^2			
Wichtungsschema	w = 1/ [$\sigma^2(I)$+(0.0004(I^2)]			
Restriktionen / Parameter	0 / 75			
Goodness of fit gegen F^2 [alle]	2.16			
Gütewerte	$R_1[I > 3\sigma(I)]$	$wR_2[I > 3\sigma(I)]$	R_1[alle]	wR_2[alle]
Alle Reflexe	0.045	0.099	0.087	0.107
Hauptreflexe	0.030	0.082	0.031	0.083
Satelliten 1. Ordnung	0.047	0.098	0.058	0.099
Satelliten 2. Ordnung	0.092	0.161	0.244	0.211
Restelektronendichte	4.55 / –4.60 e Å^{-3}			
Extinktionskoeffizient	x = 0.48(2)			
Zwillingsmatrix; Volumenanteil	(0 1 0, 1 0 0, 0 0 1), 51(1)%			

Tabelle 7.3-76: Besetzungsparameter (k), Atomkoordinaten /10^{-4} und Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $PrS_{1.85}$.

	k	x	y	z	$U_{äq}$
Pr1	1	2500	2500	1373(1)	17(1)
S1	1	2500	2500	3183(1)	15(1)
S2	0.85(1)	2500	7500	0	33(1)

Tabelle 7.3-77: Anisotrope Auslenkungsparameter /10^{-3}Å^2 von $PrS_{1.85}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	13(1)	13(1)	24(1)	0	0	0
S1	14(1)	14(1)	17(1)	0	0	0
S2	42(1)	42(1)	2(1)	0	0	0

Tabelle 7.3-78: Fourierkoeffizienten der Lage– (x, y, z) /10^{-4} und Besetzungsmodulation (o) /10^{-3} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $PrS_{1.85}$.

		x	y	z	o		x	y	z	o
Pr1	$S_{1,0}$	–48(2)	54(2)	0		$C_{1,0}$	0	0	–88(3)	
	$S_{0,1}$	54(2)	48(2)	0		$C_{0,1}$	0	0	–88(3)	
	$S_{1,1}$	–4(3)	18(1)	0		$C_{1,1}$	0	0	7(2)	
	$S_{-1,1}$	18(1)	4(3)	0		$C_{-1,1}$	0	0	7(2)	
	$S_{2,0}$	–6(3)	4(3)	0		$C_{2,0}$	0	0	–1(4)	
	$S_{0,2}$	4(3)	6(3)	0		$C_{0,2}$	0	0	–1(4)	
S1	$S_{1,0}$	49(8)	6(3)	0		$C_{1,0}$	0	0	–53(1)	
	$S_{0,1}$	–29(4)	–17(3)	0		$C_{0,1}$	0	0	–53(1)	
	$S_{1,1}$	22(10)	–8(4)	0		$C_{1,1}$	0	0	7(1)	
	$S_{-1,1}$	–8(4)	–22(10)	0		$C_{-1,1}$	0	0	7(1)	
S2	$S_{1,0}$	–505(9)	657(7)	0	0	$C_{1,0}$	0	0	1(5)	207(6)
	$S_{0,1}$	657(7)	505(9)	0	0	$C_{0,1}$	0	0	–1(5)	207(6)
	$S_{1,1}$	–304(9)	–41(10)	0	0	$C_{1,1}$	0	0	2(9)	–79(11)
	$S_{-1,1}$	–41(10)	304(9)	0	0	$C_{-1,1}$	0	0	–2(9)	–79(11)
	$S_{2,0}$	247(9)	–10(15)	0	0	$C_{2,0}$	0	0	–17(9)	–98(11)
	$S_{0,2}$	–10(15)	–247(9)	0	0	$C_{0,2}$	0	0	–17(9)	–98(11)

Tabelle 7.3-79: Fourierkoeffizienten der Modulation der anisotropen Auslenkungsparameter (U_{11}, U_{22}, U_{33}, U_{12}, U_{13}, U_{23},) /10^{-4} ($S_{m,n}$, $C_{m,n}$; S = Sinus–, C = Cosinusterm, die Indizes m und n beziehen sich auf die Modulationswellen entlang $\mathbf{q}_1$' und $\mathbf{q}_2$') für $PrS_{1.85}$.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pr1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–13(3)	–38(3)
	$C_{1,0}$	–36(3)	30(3)	20(2)	2(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–38(3)	13(3)
	$C_{0,1}$	30(3)	–36(3)	20(2)	–2(1)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	28(4)	18(1)
	$C_{1,1}$	–7(2)	–1(2)	–17(2)	14(4)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	18(1)	–28(4)
	$C_{-1,1}$	–1(2)	–7(2)	–17(2)	–14(4)	0	0
S1	$S_{1,0}$	0	0	0	0	2(5)	–11(6)
	$C_{1,0}$	–14(5)	19(6)	14(3)	1(2)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–11(6)	–2(5)
	$C_{0,1}$	19(6)	–14(5)	14(3)	–1(2)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–27(8)	6(2)
	$C_{1,1}$	16(4)	5(3)	–3(3)	–26(7)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	6(2)	27(8)
	$C_{-1,1}$	5(3)	16(4)	–3(3)	26(7)	0	0
S2	$S_{1,0}$	0	0	0	0	–40(6)	38(8)
	$C_{1,0}$	–151(15)	61(15)	–30(8)	–36(4)	0	0
	$S_{0,1}$	0	0	0	0	–38(8)	–40(6)
	$C_{0,1}$	61(15)	–151(15)	–30(8)	36(4)	0	0
	$S_{1,1}$	0	0	0	0	–15(10)	–20(5)
	$C_{1,1}$	–59(10)	–119(13)	19(6)	123(7)	0	0
	$S_{-1,1}$	0	0	0	0	20(5)	–15(10)
	$C_{-1,1}$	–119(13)	–59(10)	19(6)	–123(7)	0	0

Tabelle 7.3-80: Ausgewählte interatomare Abstände /Å und deren Multiplizität in $PrS_{1.85}$.

	mittl.	min.	max.	$\Delta_{max-min}$	Multipl.
Pr1–S1	2.915(3)	2.799(5)	3.025(5)	0.226	1×
Pr1–S1$^{\#1}$	2.922(7)	2.842(8)	2.990(7)	0.148	4×
Pr1–S2	2.999(17)	2.791(14)	3.283(16)	0.492	4×
S2–S2$^{\#2}$	2.830(20)	2.130(30)	3.392(17)	1.262	4×

Symmetriekodierungen

$^{\#1}$ $-x, -y, ½-z$ $^{\#2}$ $-x, 1-y, -z$

8 Literaturverzeichnis

[1] R. Wang, H. Steinfink, *Inorg. Chem*. **1967**, *6,* 1685.

[2] P. Böttcher, T. Doert, H. Arnold, R. Tamazyan, *Z. Kristallogr*. **2000**, *215*, 246.

[3] E. I. Yarembash, E. S. Vigileva, R. R. Kagramanova, L. Kh. Kravchenko, *Neorg. Mat.* **1969**, *5*, 260.

[4] I. G. Vasilieva, *Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 32, p. 209 Polysulfides, Elsevier, **2001**.

[5] T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, **1990**, *2*, 1556.

[6] I. G. Vasilieva, Z. L. Akkerman, G. N. Dronova, B. A. Kolesov, *Neorg. Mater.* **1990**, *26*, 403.

[7] P. Plambeck-Fischer, *Dissertation*, Univ. Hannover **1988**.

[8] T. Doert, Ch. Graf, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1101.

[9] M. Gruppe, W. Urland, *J. Less-Comm. Met*. **1991**, *170*, 271.

[10] W. Urland, P. Plambeck-Fischer, M. Gruppe, *Z. Naturforsch*. **1989**, *44b*, 261.

[11] E. Dashjav, *Dissertation,* TU Dresden **2001**.

[12] B. P. T. Fokwa, *Dissertation,* TU Dresden **2004**.

[13] B. Foran, S. Lee, M. C. Aronson, *Chem. Mat.* **1993**, *5*, 974

[14] H. Chen, P. K. Dorhout, *J. Solid State Chem*. **1995**, *117*, 318.

[15] Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 374.

[16] Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**, 374.

[17] WinXPow, *Programm zur Messung und Auswertung von Röntgenpulveraufnahmen,* STOE & Cie., Darmstadt, **1999.**

[18] M. J. Buerger, *Kristallographie*, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin, New York, **1977**.

[19] X-Shape, *Programm zur Optimierung der Kristallbeschreibung*, STOE & Cie., Darmstadt*,* **1998**.

[20] X-Red32, *Programm zur Datenreduktion und Absorptionskorrektur für IPDS-Daten,* STOE & Cie., Darmstadt, **1998**.

[21] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2000. The crystallographic computing system*, Prag, **2000**.

[22] G. M. Sheldrick, *SHELX-97, Programme zur Lösung (SHELXS) und Verfeinerung (SHELXL) von Kristallstrukturen*, Göttingen, **1997**.

[23] 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.

[24] H. Onken, K. Vierheilig, H. Hahn, *Z. anorg. allg. Chem.* **1964**, *333*, 267.

[25] A. van der Lee, L. M. Hoistad, M. Evain, *Chem. Mater*. **1997**, *9*, 218.

[26] Th. Doert, B. P. T. Fokwa, S. Lidin, J. J. G. García, *J. Solid State Chem*. **2004**, *177*, 1598.

[27] T. Janssen, A. Janner, *Physica* **1979**, *99A*, 47.

[28] T. Janssen, A. Janner, *Adv. in Phys.* **1987**, *36*, 519.

[29] J. M. Pérez-Mato, A. Janner, A. Looijenga-Vos, P. M. de Wolff in: *International Tables for Cystallography Vol. C*, A. J. C. Wilson (Hrsg.), S. 797 ff. , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Niederlande), **1992**.

[30] S. van Smaalen, *Cryst. Rev.* **1995**, *4*, 79.

[31] S. van Smaalen, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 681.

[32] T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, **1990**.

[33] E. M. Logninova, *Dissertation*, Lomonosow Universität Moskau, **1974.**

[34] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1991**.

[35] K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, Butterworths, London, **1974**.

[36] A. V. Golubkov, A. V. Prokof'ev, V. M. Sergeeva, *Izv. Ak. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* **1988**, *24(12)*, 2072.

[37] G. Eriksson, K. Hack, M. Philipps, C. Fullerton-Batten, *ChemSage – Gibbs Energy Minimizer and Optimization Routine, Version 4.2*, GTT Technologies, Herzogenrath, **1990**.

[38] G. Krabbes, W. Bieger, K.-H. Sommer, T. Söhnel, *GMIN-Version 4.01 im Programmpaket TRAGMIN zur Gleichgewichtsberechnung*, IFW Dresden, Institut für Anorganische Chemie TU Dresden, **1995**.

[39] H. Oppermann, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem*. **2005**, *631*, 1309.

[40] H. Oppermann, W. Reichelt, G. Krabbes, E. Wolf, *Kristall und Technik* **1977**, *12,* 919.

[41] Th. Doert, Ch. Graf, P. Lauxmann, Th. Schleid, *Z. anorg. allg. Chem.* **2007**, *633*, 2719.

[42] P. Schmidt, *Habilitationsschrift*, TU Dresden, **2007**.

[43] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter Berlin, New York, **1994**.

[44] J. Maier, *Festkörper – Fehler und Funktionen*, Teubner, Stuttgart, Leipzig, **2000**.

[45] V. S. Johnson, K. Hellgardt, S. E. Dann, R. J. White, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 1948.

[46] K. Rose, *Metals Alloys* **1944**, *20*, 1620.

[47] W. Fraenkel, *Leitfaden der Metallurgie*, Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden, Leipzig, **1922**.

[48] F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, *Nature* **1960**, *185*, 376.

[49] B. Schönfeld, J. J. Huang, S. C. Moss, *Acta Crystallogr.* **1983**, *B39*, 404.

[50] V. L. Kalikhman, A. A. Golubnichaya, *Kristallographia* **1983**, *28*, 801.
[51] F. A. Kroger, *Z. Kristallogr*. **1939**, *100*, 543.
[52] H. Althues, R. Palkovits, A. Rumplecker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, S. Kaskel, *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 1068.
[53] L. M. Corliss, N. Elliott, J. Hastings, *Phys. Rev.* **1956**, *104*, 924.
[54] F. Ulrich, W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **1925**, *62*, 260.
[55] A. W. Stevenson, M. Milanko, Z. Barnea, *Acta Crystallogr.* **1984**, *B40*, 521.
[56] A. Meetsma, G. A. Wiegers, J. L. de Boer, *Acta Crystallogr.* **1993**, *C49*, 2060.
[57] R. Eppinga, G. A. Wiegers, *Mat. Res. Bull.* **1977**, *12*, 1057
[58] H. Oppermann, *private Mitteilung*.
[59] P. Lauxmann-Melchinger, *Dissertation*, Stuttgart, **2007**.
[60] R. Tamazyan, H. Arnold, V.-N. Molchanov, G. M. Kuzmicheva, I. G. Vasilieva, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 272.
[61] S. Bénazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 33.
[62] J. P. Marcon, R. Pascard, *C. R. Acad. Sc. Paris*. **1968**, *C266*, 270.
[63] J. Dugue, D. Carré, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 403.
[64] Y. Yanagisawa, F. Kanamaru, S. Kume, *Acta Crystallogr*. **1979**, *B35*, 137.
[65] R. E. Marsh, F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr.* **1983**, *B39*, 280.
[66] A. A. Eliseev, S. I. Uspenskaya, A. A. Fedorov, *Z. Neorg. Khim.* **1971**, *16*, 485.
[67] B. LeRolland, P. Molinie, P. Colombet, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **1994**, *113(2)*, 312.
[68] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.* **1991**, *B47*, 192.
[69] H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Chem.* **1980**, *9,* 139.
[70] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630,* 1519.
[71] S. Benazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Coll. Intern. Centre Nat. Rech. Scien*. **1978**, *277*, 112.
[72] S. Benazeth, D. Carré, P. Laruelle, *Acta Crystallogr*. **1982**, *B38*, 37.
[73] P. Plambeck-Fischer, W. Abriel, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1989**, *78*, 164.
[74] R. Tamazyan, H. Arnold V. N. Molchanov, G. M. Kuzmicheva, I. G. Vasilieva, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 346.
[75] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, *85,* 742.
[76] S. Lee, B. Foran, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 154.
[77] R. T. Sanderson, *Chemical Periodicity*, Reinhold, New York, **1962**.
[78] I. G. Vasilieva, S. V. Belaya, *J. Solid State Chem.* **1999**, *146,* 211.
[79] M. Grupe, *Dissertation*, Univ. Hannover, **1991**.
[80] K. Müller, *Dissertation*, Univ. Karlsruhe, **1991**.
[81] K. G. Adams, *Diplomarbeit*, Univ. Karlsruhe, **1993**.
[82] N. Yu. Pribylskaya, I. G. Orlova, O. N. Shkabura, A. A. Eliseev, *Zh. Neorg. Khim.* **1985**, *30*, 603.

[83] S.-J. Kim, H.-J. Oh, *Bull. Korean Chem. Soc*. **1995**, *16*, 515.

[84] Th. Doert, E. Dashjav, B. P. T. Fokwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 261.

[85] R. A. Tamazyan, V. N. Molchanov, G. M. Kuzmicheva, I. G. Vasilieva, *Zh. Neorg. Khim.* **1994**, *39*, 41.

[86] N. V. Podberezskaya, D. Yu. Naumov, I. G. Vasilieva, N. V. Pervukhina, S. A. Magarill, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.* **1998**, *39*, 710.

[87] N. V. Podberezskaya, N. V. Pervukhina, S. V. Belaya, I. G. Vasilieva, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.* **2001**, *42*, 617.

[88] S. V. Belaya, I. G. Vasilieva, N. V. Pervukhina, N. V. Podberezskaya, A. P. Eliseev, *J. Alloys Comp.* **2001**, *323-324*, 26.

[89] R. Tamazyan, S. van Smaalen, I. G. Vasilieva, H. Arnold, *Acta Crystallogr.* **2003**, *B59*, 709.

[90] Th. Schleid, F. Lissner, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem*. **1993**, *30*, 829.

[91] M. Böcker, N. Gerlitzki, G. Meyer, *Z. Krist. NCS* **2001**, *216*, 19.

[92] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica* **1993**, *B192*, 55.

[93] H. Bärnighausen, *persönliche Mitteilung*.

[94] Yu. Wu, *Dissertation*, TU Dresden, **2002**.

[95] I. G. Vasilieva, *persönliche Mitteilung*.

[96] M. Kuz'micheva, A. A. Eliseev, I. G. Orlova, B. V. Mulkhin, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, *28*, 1337.

[97] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1973**.

[98] A. A. Eliseev, J. Laurier, G. Kola, E. I. Yarembash, M. K. Suleimanov, *Zh. Struk. Khim.* **1968**, *9*, 538.

[99] Th. Doert, Ch. Graf, P. Schmidt, I. G. Vasilieva, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 496.

[100] T. P. Chusova, L. N. Zelenina, I. G. Vasilieva, Ch. Graf, Th. Doert, *J. Alloys Comp.*, **2008**, *452*, 94.

[101] G. M. Kuz'micheva, A. A. Eliseev, I. G. Orlova, B. V Mukhin, *Zh. Neorg. Khim.* **1983**, *28*, 1337.

[102] Ch. Graf, Th. Herrmannsörfer, Th. Doert, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

[103] P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1974**. *A30*, 129.

[104] P. Böttcher, J. Getzschmann, R. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.***1993**, *619*, 476.

9 Danksagung

Zu aller erst möchte ich Herrn Prof. Dr. M. Ruck für die Überlassung dieses interessanten und ergiebigen Themas sowie für seine stete Anteilnahme am Fortgang dieser Arbeit danken.

Herrn PD Dr. Th. Doert gebührt mein besonderer Dank für die Unterstützung bei kristallographischen und allen weiteren Fragen, welche im Laufe dieser Arbeit entstanden.

Für die Unterstützung in thermodynamischen Sachverhalten möchte ich mich bei Herrn PD Dr. P. Schmidt bedanken. Herrn Dr. Getzschmann, DC D. Rutzinger und DC Ch. Bartsch möchte ich für die freundliche Hilfs- und Diskussionbetreitschaft danken.

Ein großer Dank geht an das Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe an Dr. W. Schnelle, für die Messung physikalischer Eigenschaften, an Frau Dr. G. Auffermann für die Anfertigung der chemischen Analysen, sowie an die Doktoren P. Simon und W. Carrillo-Cabrera für die Unterstützung bei HRTEM-Untersuchungen. Mein Dank gilt des weiteren Frau Dr. I. Vasiljewa (Nikolaev Institut Institut für Anorganische Chemie der russischen Akademie der Wissenschaften, Nowosibirsk) für die Gesamtdruckmessungen und die Überlassung einiger Proben. Vielen Dank an Dr. Th. Herrmannsdörfer am FZD für die Messung von magnetischen Eigenschaften.

Mein Dank gebührt im Weiteren Frau E. Kern (Institut für Physikalische Chemie der TUD) für die EDX-Untersuchungen sowie Frau J. Krug und G. Kadner (Institut für Anorganische Chemie der TUD) für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten. Des Weiteren danke ich meinen wissenschaftlichen Hilfskräften besonders DC Ch. Bartsch, K. Pinkert sowie einer Vielzahl von Forschungstudenten für die Präparation von Proben sowie für kleinere Denkanstöße; ohne Euch wäre der Abschluss dieser Arbeit nicht in dieser Zeit möglich gewesen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts, welche ich noch nicht namentlich erwähnt habe, möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die mir entgegengebrachte Freundlichkeit bedanken, hier sei im Besonderen Bernhard, Frauke und Emmanuel gedankt.

Der DFG danke ich für die Finanzierung des Projektes.

Franziska möchte ich für die Unterstützung, Motivation, Entspannung und einfach alles, was sie die letzten Jahre mit mir erlebt hat, danken. Ich liebe Dich.

Meinen Eltern gebührt ein Sonderplatz in dieser Danksagung; ohne sie wäre dies alles nicht möglich gewesen. Vielen Dank! Meinen Omas danke ich für den immer warmherzigen Empfang bei meinen sporadischen Besuchen zu Hause und für die finanzielle Unterstützung.

10 Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Ruck im Zeitraum von August 2005 bis Juli 2008 angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 16. April 2003 an.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 22.10.2008

Christian Graf