

# **Synthese und Charakterisierung von Oxidchalkogeniden und Bronzen für die Nanostrukturierung**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

*„Doktor der Naturwissenschaften“*

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Marcus Goga

geb. in Wiesbaden

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz in der Zeit von September 1994 bis September 1998 unter der Leitung von Herrn Univ.-Prof. Dr. W. Tremel durchgeführt.

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Anderen Werken entnommene Textstellen, Daten und Abbildungen wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Ferner versichere ich, daß ich diese Arbeit noch nicht in gleicher oder anderer Form an irgendeiner Stelle als Prüfungsleistung vorgelegt habe.

.....

(Datum)

.....

(Unterschrift)

---

<b>I</b>	<b>Inhalts-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b>	
<b>I.I</b>	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Arbeitstechniken und Präparationsmethoden</b>	<b>9</b>
<b>3.1</b>	<b>Arbeitstechniken</b>	<b>9</b>
<b>3.2</b>	<b>Präparationsmethoden</b>	<b>12</b>
3.2.1	Chemische Transportreaktionen	12
3.2.2	Schmelzflußelektrolyse	15
<b>4</b>	<b>Analysemethoden</b>	<b>17</b>
<b>4.1</b>	<b>Pulverdiffraktometrie</b>	<b>17</b>
<b>4.2</b>	<b>Rasterelektronenmikroskopie</b>	<b>17</b>
<b>4.3</b>	<b>Widerstandsmessungen</b>	<b>19</b>
<b>4.4</b>	<b>Magnetische Messungen</b>	<b>19</b>
<b>4.5</b>	<b>Mößbauer-Spektroskopie</b>	<b>20</b>
<b>4.6</b>	<b>UV-Elektronenanregungsspektroskopie</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>Quaternäre Oxidchalkogenide der Seltenerdmetalle vom Typ <math>\text{Ln}_w\text{M}_x\text{Q}_y\text{O}_z</math> (Ln = Seltenerdmetall, M = Hauptgruppen- oder Nebengruppenelement, Q = S, Se)</b>	<b>23</b>
<b>5.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>23</b>
5.1.1	Schichtstrukturen	24
5.1.2	Dreidimensionale Strukturen	26
<b>5.2</b>	<b>Quaternäre Oxidchalkogenide des Titans</b>	<b>29</b>
5.2.1	Übersicht der bekannten Oxidchalkogenide des Titans	29
5.2.2	Oxidsulfide mit einem $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Cluster	33
5.2.2.1	Das Oxidsulfid $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	33
5.2.2.1.1	Synthese von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	33
5.2.2.1.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	34

5.2.2.1.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	37
5.2.2.2	Das Oxidsulfid $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	40
5.2.2.2.1	Synthese von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	40
5.2.2.2.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	41
5.2.2.2.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	44
5.2.2.3	Die elektronischen Strukturen der quaternären Oxidsulfide $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ und $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	46
5.2.2.4	Widerstandsmessungen von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ und $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	49
5.2.2.5	Magnetische Messungen von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ und $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	50
5.2.3	Das Oxidsulfid $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	53
5.2.3.1	Synthese von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	53
5.2.3.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	54
5.2.3.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	56
5.2.4	Verbindungen vom Typ $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Ln = Pr, Nd, Sm) — eine neue Serie defekter Ruddlesden-Popper-Phasen	59
5.2.4.1	Das Oxidchalkogenid $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	59
5.2.4.1.1	Synthese von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	59
5.2.4.1.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	60
5.2.4.1.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	62
5.2.4.2	Das Oxidchalkogenid $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	67
5.2.4.2.1	Synthese von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	67
5.2.4.2.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	68
5.2.4.2.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	71
5.2.4.2.4	Spektroskopische Untersuchung von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	72
5.2.4.2.5	Magnetische Messungen von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	72
5.2.4.3	Das Oxidchalkogenid $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	74
5.2.4.3.1	Synthese von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	74
5.2.4.3.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	75
5.2.4.3.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	77
<b>5.3</b>	<b>Quaternäre Oxidsulfide der Gruppe 5</b>	<b>78</b>
5.3.1	Einleitung	78
5.3.2	Oxidsulfide mit der allgemeinen Formel $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta)	80

---

5.3.2.1	Das Oxidchalkogenid $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	80
5.3.2.1.1	Synthese von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	80
5.3.2.1.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	81
5.3.2.1.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	83
5.3.2.2	Das Oxidchalkogenid $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	86
5.3.2.2.1	Synthese und Charakterisierung von $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	86
5.3.2.3	Das Oxidchalkogenid $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	88
5.3.2.3.1	Synthese von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	88
5.3.2.3.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	89
5.3.2.3.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	91
5.3.2.4	Das Oxidchalkogenid $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	92
5.3.2.4.1	Synthese von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	92
5.3.2.4.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	93
5.3.2.4.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	96
5.3.2.5	Das Oxidchalkogenid $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	98
5.3.2.5.1	Synthese von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	98
5.3.2.5.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	99
5.3.2.5.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	101
5.3.2.6	Das Oxidchalkogenid $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	102
5.3.2.6.1	Synthese von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	102
5.3.2.6.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	103
5.3.2.6.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	105
5.3.2.7	Das Oxidchalkogenid $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	106
5.3.2.7.1	Synthese von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	106
5.3.2.7.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	107
5.3.2.7.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	109
5.3.2.8	Das Oxidchalkogenid $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	110
5.3.2.8.1	Synthese von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	110
5.3.2.8.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	111
5.3.2.8.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	114
5.3.2.9	Die magnetische Messungen der einzelnen Oxidsulfide vom Typ $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{Q}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta; Q = S)	115

5.3.2.9.1	Magnetische Messungen von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	115
5.3.2.9.2	Magnetische Messungen von $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	116
5.3.2.9.3	Magnetische Messungen von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	118
5.3.2.9.4	Magnetische Messungen von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	119
5.3.2.9.5	Magnetische Messungen von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	120
5.3.2.9.6	Magnetische Messungen von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	121
5.3.2.9.7	Magnetische Messungen von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	122
5.3.2.10	Die Widerstandsmessungen der einzelnen Oxidsulfide vom Typ $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{Q}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta; Q = S)	124
<b>6</b>	<b>Bronzen</b>	<b>128</b>
<b>6.1</b>	<b>Strukturen und Eigenschaften der Bronzen</b>	<b>128</b>
6.1.1	Wolfram-, Vanadium- und Titanbronzen	128
6.1.2	Molybdänbronzen	132
6.1.3	Phosphatbronzen	141
<b>6.2</b>	<b>Untersuchungen zu bekannten und neuen Bronzen</b>	<b>144</b>
6.2.1	Kristallzucht von bekannten Molybdänbronzen für die Nanostrukturierung	145
6.2.1.1	Die blauen Bronzen	145
6.2.1.2	Die roten Bronzen	146
6.2.1.2.1	Die Bronze $\text{Rb}_{0,33}\text{MoO}_3$	147
6.2.1.2.1.1	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Rb}_{0,33}\text{MoO}_3$	147
6.2.1.2.1.2	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Rb}_{0,33}\text{MoO}_3$	150
6.2.1.3	Die violetten Bronzen	152
6.2.1.4	Die Bronze $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$	153
6.2.2	Nanolithographie an Bronzen	153
6.2.3	Untersuchungen zu neuen Bronzen mittels der Schmelzfluß-elektrolyse-reaktion	158
6.2.4	Eine neue Modifikation von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	166
6.2.4.1	Synthese von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	167
6.2.4.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	168
6.2.4.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	170
6.2.4.4	$^{151}\text{Eu}$ -Mössbauer-Spektroskopie von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	172
6.2.4.5	Magnetische Messungen von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	173

---

<b>7</b>	<b>Quaternäre reduzierte Eisenmolybdate</b>	<b>175</b>
<b>7.1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>175</b>
<b>7.2</b>	<b>Die Verbindung <math>\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3</math></b>	<b>177</b>
7.2.1	Synthese von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	177
7.2.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	178
7.2.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	180
<b>7.3</b>	<b>Die Verbindung <math>\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3</math></b>	<b>182</b>
7.3.1	Synthese von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	182
7.3.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	183
7.3.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	186
<b>7.4</b>	<b>Die Verbindung <math>\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5</math></b>	<b>189</b>
7.4.1	Synthese von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	189
7.4.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	190
7.4.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	193
7.4.4	$^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	196
7.4.5	Magnetische Messungen von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	199
<b>7.5</b>	<b>Die Verbindung <math>\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7</math></b>	<b>200</b>
7.5.1	Synthese von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	200
7.5.2	Kristallstrukturbestimmung von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	201
7.5.3	Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	203
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>207</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>214</b>
<b>9.1</b>	<b>Die Röntgenstrukturanalyse</b>	<b>214</b>
<b>9.2</b>	<b>Daten zu den Röntgenstrukturanalysen</b>	<b>218</b>
9.2.1	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	218
9.2.2	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	220
9.2.3	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{La}_4\text{Ti}_6\text{S}_{15}\text{O}_{1.5}$	225
9.2.4	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	227



---

9.2.5	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	228
9.2.6	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	229
9.2.7	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	230
9.2.8	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	232
9.2.9	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	235
9.2.10	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	237
9.2.11	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	238
9.2.12	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	240
9.2.13	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	241
9.2.14	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	243
9.2.15	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	244
9.2.16	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	246
9.2.17	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	247
9.2.18	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	249
9.2.19	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	251
9.2.20	Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	255
<b>9.3</b>	<b>Liste der verwendeten Rechenprogramme</b>	<b>258</b>
<b>9.4</b>	<b>Liste der verwendeten Chemikalien</b>	<b>258</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>260</b>

## I.II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Kristallstruktur der blauen Bronze $K_{0.3}MoO_3$	1
Abbildung 2	Die Struktur von $PWO_5$ baut sich aus $WO_6$ -Oktaedern und $PO_4$ -Tetraedern auf, $PWO_5$ ist das ( $n = 2$ )-Mitglied der $MPTB_p$ -Familie $(WO_3)_{2n}(PO_2)_4$	2
Abbildung 3	Die Schichtstruktur von $YBa_2Cu_3O_7$	3
Abbildung 4	Struktur von $K_2NiF_4$	4
Abbildung 5	Struktur von $KCuZrS_3$	5
Abbildung 6	Struktur von $La_2Fe_2Q_2O_3$	6
Abbildung 7	Schmelzflußelektrolyseapparat, der Argonauslaß sowie die Schraubbefestigungen des Oberteils sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt	11
Abbildung 8	Elektrolysezelle	11
Abbildung 9	Thermischer Transport von $ZnS$ mit Iod	13
Abbildung 10	Arbeitsprinzip einer REM-EDS-Anlage	18
Abbildung 11	Arbeitsprinzip der Mößbauer-Spektroskopie	21
Abbildung 12	Verschiedene Oxidchalkogenide mit Schichtstruktur: a) $SmOCuS$ ; b) $(LaO)_4Sn_2S_6$ ; c) $CeOBiS_2$	24
Abbildung 13	Die Struktur von $La_5Cu_6S_7O_4$ , Ansicht entlang $[100]$	25
Abbildung 14	Struktur von $Sr_3Cu_2Fe_2S_2O_5$	26
Abbildung 15	a) $(Ln_2O)$ ; b) $(Ln_5O_3)$ ; c) $(Ln_3O_2)$ ; d) $(Ln_4O_3)$	27
Abbildung 16	Die sich aus $(La_5O_3)$ -Bändern aufbauende Struktur von $La_{10}In_6S_{17}O_6$ entlang der $c$ -Achse betrachtet	27
Abbildung 17	Die Strukturen von $LaCrS_2O$ (a) und $CeCrS_2O$ (b)	28
Abbildung 18	Blick entlang der $b$ -Achse auf die Strukturen von $La_6Ti_2S_8O_5$ (a) und $La_4Ti_3S_4O_8$ (b)	29
Abbildung 19	$[Ti_4S_2O_6]$ -Cluster	30
Abbildung 20	Die Elementarzelle von $Nd_{16}Ti_5S_{17}O_{17}$ , die zu den $[NdS]$ -Fragmenten gehörenden $Nd$ -Atome sind dunkler hervorgehoben	31
Abbildung 21	Die Struktur von $Ce_{3.67}Ti_2Se_6O_3$	32
Abbildung 22	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $La_8Ti_9S_{24}O_4$	34
Abbildung 23	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $La_8Ti_9S_{24}O_4$	37
Abbildung 24	Verknüpfung der $TiS_6$ - und der $TiS_4O_2$ -Oktaeder sowie der $TiS_4$ -Tetraeder in der Verbindung $La_8Ti_9S_{24}O_4$ , dargestellt ist die Elementarzelle	37

Abbildung 25	Polyedernetzwerk innerhalb der ab-Ebene von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	38
Abbildung 26	Die Koordination um die La-Atome und Ti(5) innerhalb der sich entlang der c-Achse erstreckenden Kanäle	39
Abbildung 27	Die Fehlordnungen von Ti(2) und Ti(3) innerhalb der drei möglichen Oktaeder, die durch jeweils zwei S(1), S(3) und S(4) oder vier S(1) und zwei S(3) gebildet werden	39
Abbildung 28	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	41
Abbildung 29	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	42
Abbildung 30	Die Elementarzelle von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ , schraffierte Oktaeder repräsentieren die Ti-Atome in oktaedrischer $\text{TiS}_6$ -, $\text{TiS}_5\text{O}$ - und $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Koordination	44
Abbildung 31	Netzwerk gebildet aus kantenverknüpften $\text{TiS}_4\text{O}_2$ - und $\text{TiS}_6$ -Oktaedern	45
Abbildung 32	Die Koordinationspolyeder der Neodymatome Nd(1), Nd(2), Nd(6) und Nd(7), gemeinsam mit den sich entlang der c-Achse erstreckenden Rutilketten	45
Abbildung 33	Die Kombinationen der Molekülorbitale eines idealisierten $\text{Ti}_4$ -Clusters	48
Abbildung 34	Widerstandsmessung von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	49
Abbildung 35	Widerstandsmessung von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	50
Abbildung 36	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	51
Abbildung 37	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	52
Abbildung 38	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	53
Abbildung 39	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	56
Abbildung 40	Die Elementarzelle von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ mit den entlang der b-Achse über S(4) oder O(2) eckenverknüpften Koordinationsoktaedern des Titans	56
Abbildung 41	Koordinationspolyeder des La(2)	57
Abbildung 42	Verknüpfung der La-Atome	57
Abbildung 43	Die möglichen Positionen von Ti, S(4) und O(2) in $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ ; die Besetzungsfaktoren betragen jeweils 0.5 und der resultierende Koordinationsoktaeder wird gebildet aus je einem O(1), O(2), S(2), S(3), S(4) und S(5)	58
Abbildung 44	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	60
Abbildung 45	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	62
Abbildung 46	Kugel/Polyeder-Darstellung der Elementarzelle von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	63

Abbildung 47	Quadratische Pr <sub>5</sub> S-Pyramiden bilden die sich parallel der ab-Ebene erstreckenden $\overset{2}{\infty}[\text{PrS}]$ -Schichten in Pr <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	63
Abbildung 48	Vergleich der Schichtenabfolge in Pr <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a), im anti-Fe <sub>2</sub> As-Typ (b: UPS) und im PbFCl-Typ (c: UOS)	64
Abbildung 49	Vergleich der Koordinationspolyeder innerhalb der $\overset{2}{\infty}[\text{MX}]$ -Schichten in Pr <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (links) und in UOS (rechts)	65
Abbildung 50	Verknüpfungsmuster der $\overset{2}{\infty}[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.5}]^{-5}$ -Schichten mit den $\overset{2}{\infty}[\text{PrS}]$ -Schichten in Pr <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65
Abbildung 51	Vergleich der beiden (n = 2)-Mitglieder der Ruddlesden-Popper-Phasen Pr <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (links) und Sr <sub>1.8</sub> Pr <sub>1.2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (rechts)	67
Abbildung 52	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	68
Abbildung 53	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	69
Abbildung 54	Die Struktur von Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wird bestimmt durch $\overset{2}{\infty}[\text{NdS}]$ -Schichten des anti-Fe <sub>2</sub> As-Typs sowie perowskitartige $\overset{2}{\infty}[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.5}]^{-5}$ -Schichten	71
Abbildung 55	UV/VIS-Reflexionsspektrum von Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	72
Abbildung 56	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	73
Abbildung 57	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Sm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	74
Abbildung 58	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von Sm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	77
Abbildung 59	Die Elementarzelle von Sm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Schwefel-Metall-Bindungen sind gelb hervorgehoben	77
Abbildung 60	Struktur von La <sub>5</sub> V <sub>3</sub> S <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	78
Abbildung 61	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von La <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	81
Abbildung 62	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von La <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	83
Abbildung 63	Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von La <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	84
Abbildung 64	Gewellte Schichten von La-Atomen in der ac-Ebene	84
Abbildung 65	Die Struktur der $\overset{2}{\infty}[\text{Nb}_6\text{S}_4\text{O}_{16}]$ -Schichten parallel der ac-Ebene	85
Abbildung 66	$\overset{1}{\infty}[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten erstrecken sich entlang der c-Achse	85
Abbildung 67	Vergleich der Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder des Niobs zwischen La <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (links) und SrNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (rechts)	86

Abbildung 68	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	87
Abbildung 69	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	88
Abbildung 70	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	91
Abbildung 71	Blick entlang der c-Achse auf die Elementarzelle des Oxidsulfides $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	91
Abbildung 72	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	93
Abbildung 73	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	94
Abbildung 74	Ansicht der Elementarzelle von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ entlang der a-Achse	96
Abbildung 75	Verknüpfung der sich in einer dreifach überkappten trigonal-prismatischen Koordination befindlichen Ceratome	96
Abbildung 76	Kurze und lange Ta-Ta-Distanzen parallel der a-Achse	97
Abbildung 77	Fehlordnung von Ta(2)	97
Abbildung 78	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	98
Abbildung 79	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	101
Abbildung 80	Kombinierte Kugel-/ Polyeder-Darstellung der Struktur von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , die Elementarzelle ist durch schwarze Linien symbolisiert	101
Abbildung 81	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	103
Abbildung 82	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	105
Abbildung 83	Die Struktur von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ mit Blick entlang (0 0 1), die schwarzen Linien kennzeichnen die Elementarzelle	106
Abbildung 84	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	107
Abbildung 85	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	109
Abbildung 86	Darstellung der Verknüpfung der $\text{NdS}_2\text{O}_7$ -Polyeder in der Verbindung $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	110
Abbildung 87	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	111
Abbildung 88	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	112
Abbildung 89	Darstellung der Elementarzelle des Oxidsulfides $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	114
Abbildung 90	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	115
Abbildung 91	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	117
Abbildung 92	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	118
Abbildung 93	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	119

Abbildung 94	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	121
Abbildung 95	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	122
Abbildung 96	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	123
Abbildung 97	Variation der Bandlücke innerhalb der Serie $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{Q}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta; Q = S)	124
Abbildung 98	Die Widerstandsmessungen von a) $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , b) $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , c) $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	125
Abbildung 99	Die Widerstandsmessungen von a) $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , b) $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , c) $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	126
Abbildung 100	Die Widerstandsmessungen von a) $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , b) $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	127
Abbildung 101	Variation der Struktur von $\text{Na}_x\text{WO}_3$ in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung: m = monokline, o = orthorhombische, t = tetragonale, c = kubische Phase	129
Abbildung 102	Die kubische Phase (a) der Bronze $\text{Na}_x\text{WO}_3$ ( $x = 0.32 - 0.93$ ) und die Strukturen der hexagonalen (b) und tetragonalen (c) Bronzen	129
Abbildung 103	Die Strukturen von $\delta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (a) und $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (b)	130
Abbildung 104	Die Strukturen von $\text{Cs}_x\text{TiO}_2$ (a) und $\text{Na}_x\text{TiO}_2$ mit $0.20 \leq x \leq 0.235$ (b)	131
Abbildung 105	Die Struktur von $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ entlang der kristallographischen b-Achse betrachtet	131
Abbildung 106	Die Strukturen von $\text{Cs}_{0,33}\text{MoO}_3$ (a), $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (b) und $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ (c)	133
Abbildung 107	Die elektronische Struktur der Wolfram- und Molybdänbronzen	134
Abbildung 108	Ausbildung der Ladungsdichtewelle (a) und (b), schematischer Wellenvektor für ein 1D- und ein 2D-System (c) und (d)	135
Abbildung 109	Bandstruktur-Rechnung der $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}]$ -Clustereinheit von $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$ mit den Fermioberflächen der beiden energetisch niedrigsten d-Bänder	136
Abbildung 110	Strukturelle Verzerrung der blauen Bronze $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$	137
Abbildung 111	Das Prinzip des „hidden nesting“ am Beispiel von $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ : Die Fermi-Oberflächen für die unteren d-Bänder in der ersten (a), zweiten (b) und dritten (c) Brillouin-Zone, die kombinierte Fermi-Oberfläche (d), die Fermi-Oberfläche ohne Berücksichtigung der Hybridisierung durch Interaktionen zwischen den Molybdänketten (e) und mit dem „hidden nesting“- Vektor $q_a$ (f)	138

Abbildung 112	Bandstruktur-Berechnung der violetten Bronze $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ (a) und Fermi-Oberflächen für die energetisch am niedrigsten liegenden d-Bänder (b)	139
Abbildung 113	Der schichtartige Aufbau der Struktur der Bronze $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ mit den über gemeinsame Ecken verknüpften $[\text{Mo}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten	140
Abbildung 114	Der Aufbau der $\text{MPTB}_h$ -Bronze $\text{Na}_{1.7}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ (a), der $\text{DPTB}_h$ -Bronze $\text{Ba}_2\text{P}_8\text{W}_{32}\text{O}_{112}$ (b) sowie von $\text{CsP}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$ (c)	142
Abbildung 115	Die auftretende Geometrie der Struktur von $\text{K}_3\text{Nb}_6\text{P}_4\text{O}_{26}$ ist eng verwandt mit der der hexagonalen Wolframbronzen	143
Abbildung 116	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	148
Abbildung 117	Blick entlang der c-Achse auf die Elementarzelle von $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	150
Abbildung 118	$[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheit	150
Abbildung 119	Darstellung der Verknüpfung der $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheiten entlang der b- und c-Achse zu zweidimensionalen Schichten	151
Abbildung 120	REM-Aufnahmen von $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ (links), $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ (Mitte) sowie $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (rechts)	155
Abbildung 121	Diese STM-Aufnahme der Bronze $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ gibt den schichtförmigen Aufbau wieder	156
Abbildung 122	Auf dieser STM-Aufnahme der blauen Bronze $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ kann jeder Erhebung ein $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}]$ -Cluster zugeordnet werden	156
Abbildung 123	Mittels Spannungspulsen wurde auf der Oberfläche der Bronze $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ der Schriftzug NMT (Neue Materialien und chemische Technologie) erzeugt	156
Abbildung 124	STM-Strukturierung von $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ in Abhängigkeit von der Pulsspannung: $U_{\text{Tunnel}} = -0.4 \text{ V}$ , $I_{\text{Tunnel}} = 0.5 \text{ nA}$ , $t_{\text{Puls}} = 50 \mu\text{s}$ , $U_{\text{Puls}} = 3.0 \text{ V}$ (oben), $U_{\text{Puls}} = 3.1 \text{ V}$ (Mitte), $U_{\text{Puls}} = 3.2 \text{ V}$ (unten)	157
Abbildung 125	STM-Strukturierung von $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ : $U_{\text{Tunnel}} = -0.3 \text{ V}$ , $I_{\text{Tunnel}} = 0.5 \text{ nA}$ , $t_{\text{Puls}} = 50 \mu\text{s}$ , $U_{\text{Puls}} = 3.3 \text{ V}$ (oben), $U_{\text{Puls}} = 3.5 \text{ V}$ (Mitte), $U_{\text{Puls}} = -3.5 \text{ V}$ (unten)	157
Abbildung 126	STM-Strukturierung von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ : $U_{\text{Tunnel}} = -0.4 \text{ V}$ , $I_{\text{Tunnel}} = 0.5 \text{ nA}$ , $t_{\text{Puls}} = 0.5 \text{ ms}$ , $U_{\text{Puls}} = 10 \text{ V}$	157
Abbildung 127	Zusammenhang zwischen der Perowskitstruktur (a), der orthorhombisch deformierten Perowskitstruktur (b) und der orthorhombischen Struktur mit Winkeln von $60^\circ$ und $120^\circ$ anstatt $90^\circ$ (c) von $\text{CaTa}_2\text{O}_6$	166
Abbildung 128	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	168

Abbildung 129	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	170
Abbildung 130	Kugel/Polyeder-Darstellung der Struktur von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ , die Elementarzelle ist durch schwarze Linien gekennzeichnet	171
Abbildung 131	Entlang der b-Achse durch die Verknüpfung der $\text{TaO}_6$ -Oktaeder entstehende Tunnel, in denen sich die Eu-Atome befinden	171
Abbildung 132	Koordinationsumgebung der Europiumatome in $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	172
Abbildung 133	$^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektrum von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ mit berechnetem Doublett	172
Abbildung 134	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	174
Abbildung 135	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	177
Abbildung 136	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	180
Abbildung 137	Kombinierte Kugel/ Polyederdarstellung der Elementarzelle von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ entlang der Raumrichtung (1 1 1)	180
Abbildung 138	$[\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{18}]$ -Einheit in $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	181
Abbildung 139	Acht zu einem kreisförmigen Element verknüpfte $[\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{18}]$ -Einheiten, in dessen Mitte eine neunte Einheit positioniert ist	181
Abbildung 140	Nasicon-Struktur von $\text{BaMo}_2(\text{PO}_4)_3$	182
Abbildung 141	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	183
Abbildung 142	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	186
Abbildung 143	Ansicht der Elementarzelle von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ entlang der kristallographischen a-Achse	186
Abbildung 144	Die ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schicht parallel der ab-Ebene in $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	187
Abbildung 145	Quadratische Gittereinheit in $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	187
Abbildung 146	Darstellung der Schichtenabfolge in $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	188
Abbildung 147	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	190
Abbildung 148	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	192
Abbildung 149	Sicht entlang der kristallographischen a-Achse auf die Elementarzelle von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	193
Abbildung 150	Die ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schicht parallel der ab-Ebene	193
Abbildung 151	$[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Baueinheit in $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	194
Abbildung 152	Blick ungefähr entlang der a-Achse, der die Anordnung der einzelnen Bauelemente in $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ verdeutlicht	194



Abbildung 153	$^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Messung von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	198
Abbildung 154	Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	199
Abbildung 155	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	201
Abbildung 156	Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	203
Abbildung 157	Darstellung der Elementarzelle der Verbindung $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	204
Abbildung 158	Eine der aus vier $\text{FeO}_6$ -Oktaedern zusammengesetzte $[\text{Fe}_4\text{O}_{18}]$ -Baueinheit in der Verbindung $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	204
Abbildung 159	Lage der einzelnen Baueinheiten in der Verbindung $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	205
Abbildung 160	Verknüpfung der $[\text{Fe}_4\text{O}_{18}]$ -Einheiten parallel der $ac$ -Ebene	205
Abbildung 161	Verknüpfung der aus $[\text{Fe}_4\text{O}_{18}]$ -Einheiten gebildeten Schichten entlang der $b$ -Achse mit der Bildung von Kanälen parallel $a$	206

### I.III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Beispiele einiger Schmelzflußelektrolysereaktionen	16
Tabelle 2	Beispiele für Oxidchalkogenide mit Schichtstrukturen	24
Tabelle 3	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	36
Tabelle 4	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	43
Tabelle 5	Variation des Ti-O-Bindungsabstandes innerhalb der tetranuklearen Cluster	47
Tabelle 6	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	55
Tabelle 7	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	61
Tabelle 8	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	70
Tabelle 9	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	76
Tabelle 10	Vergleich der Gitterkonstanten der Verbindungen des Typs $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	78
Tabelle 11	Gitterkonstanten der Oxidselenide in der Raumgruppe $\text{Pnmm}$	79
Tabelle 12	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	82
Tabelle 13	Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	87
Tabelle 14	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	90
Tabelle 15	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	95
Tabelle 16	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	100

---

Tabelle 17	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	104
Tabelle 18	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	108
Tabelle 19	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	113
Tabelle 20	Blaue, rote und violette Molybdänbronzen	132
Tabelle 21	Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußsynthese der blauen Bronzen	146
Tabelle 22	Vergleich der Gitterkonstanten	146
Tabelle 23	Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußsynthese der roten Bronzen	147
Tabelle 24	Reaktionsbedingungen für die Transportreaktion der roten Bronzen	147
Tabelle 25	Vergleich der Gitterkonstanten	147
Tabelle 26	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	149
Tabelle 27	Abfolge der Mo-O-Bindungsabstände entlang der b- und c-Achse	152
Tabelle 28	Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußsynthese der violetten Bronzen	152
Tabelle 29	Vergleich der Gitterkonstanten	152
Tabelle 30	Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußsynthese von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	153
Tabelle 31	Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	153
Tabelle 32	Versuche im System Na-Ln-Mo-O (Ln = La, Pr, Nd, Eu)	161
Tabelle 33	Versuche in den Systemen Na-Ba-La-Mo-O und Na-Ba-La-Mo-O-Cl	161
Tabelle 34	Versuche in den Systemen Na-Ba-Mo-O und K-Ba-Mo-O	162
Tabelle 35	Versuche in den Systemen Na-Mg-Mo-O und K-Mg-Mo-O	162
Tabelle 36	Versuche in dem System Na-Zn-Mo-O	162
Tabelle 37	Versuche in dem System Na-Ti-Mo-O	163
Tabelle 38	Versuche in dem System Na-Nb-Mo-O	163
Tabelle 39	Versuche in dem System Na-Ge-Mo-O	163
Tabelle 40	Versuche in dem System Na-Sb-Mo-O	163
Tabelle 41	Versuche in dem System Na-Ba-W-O	163
Tabelle 42	Versuche in dem System Na-Ge-W-O	163
Tabelle 43	Versuche in dem System Na-La-W-O	163
Tabelle 44	Modifikationen von $\text{EuNb}_2\text{O}_6$ und $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	167
Tabelle 45	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	169
Tabelle 46	Chemische Verschiebung des Europiums in $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	173

Tabelle 47	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	179
Tabelle 48	Verknüpfungsmöglichkeiten der $\text{FeO}_6$ -Oktaeder durch $\text{MoO}_4$ -Tetraeder	181
Tabelle 49	Bedingungen der Schmelzflusselektrolyse von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	182
Tabelle 50	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	185
Tabelle 51	Bindungswerte $V_i$ der Fe-Atome in $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	189
Tabelle 52	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{NaFe}_4(\text{Mo}_5\text{O}_4)_5$	191
Tabelle 53	Bindungswerte $V_i$ der Fe-Atome in $\text{NaFe}_4(\text{Mo}_5\text{O}_4)_5$	195
Tabelle 54	Chemische Verschiebung der Eisenatome in $\text{NaFe}_4(\text{Mo}_5\text{O}_4)_5$	196
Tabelle 55	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	202
Tabelle 56	Bindungswerte $V_i$ der Fe-Atome in $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	206
Tabelle 57	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	218
Tabelle 58	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	218
Tabelle 59	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	219
Tabelle 60	Bindungswinkel für $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	219
Tabelle 61	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	220
Tabelle 62	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	220
Tabelle 63	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	221
Tabelle 64	Bindungswinkel für $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$	222
Tabelle 65	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	225
Tabelle 66	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	225
Tabelle 67	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	226
Tabelle 68	Bindungswinkel für $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$	226
Tabelle 69	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	227
Tabelle 70	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	228
Tabelle 71	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	228
Tabelle 72	Bindungswinkel für $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	228
Tabelle 73	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	228

---

Tabelle 74	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	228
Tabelle 75	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	229
Tabelle 76	Bindungswinkel für $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	229
Tabelle 77	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	229
Tabelle 78	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	229
Tabelle 79	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	230
Tabelle 80	Bindungswinkel für $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	230
Tabelle 81	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	230
Tabelle 82	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	230
Tabelle 83	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	231
Tabelle 84	Bindungswinkel für $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	231
Tabelle 85	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	232
Tabelle 86	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	232
Tabelle 87	Kristallographische Daten und Meßparameter für $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	233
Tabelle 88	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	234
Tabelle 89	Bindungswinkel für $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	234
Tabelle 90	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	235
Tabelle 91	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	235
Tabelle 92	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	236
Tabelle 93	Bindungswinkel für $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	236
Tabelle 94	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	237
Tabelle 95	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	237
Tabelle 96	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	237
Tabelle 97	Bindungswinkel für $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	238
Tabelle 98	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	238
Tabelle 99	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	238
Tabelle 100	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	239
Tabelle 101	Bindungswinkel für $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	239
Tabelle 102	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	240
Tabelle 103	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	240
Tabelle 104	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	240

Tabelle 105	Bindungswinkel für $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$	241
Tabelle 106	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	241
Tabelle 107	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	241
Tabelle 108	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	242
Tabelle 109	Bindungswinkel für $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	242
Tabelle 110	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	243
Tabelle 111	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	243
Tabelle 112	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	243
Tabelle 113	Bindungswinkel für $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$	244
Tabelle 114	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	244
Tabelle 115	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	245
Tabelle 116	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	245
Tabelle 117	Bindungswinkel für $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$	245
Tabelle 118	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	246
Tabelle 119	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	246
Tabelle 120	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	247
Tabelle 121	Bindungswinkel für $\text{EuTa}_2\text{O}_6$	247
Tabelle 122	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	247
Tabelle 123	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	248
Tabelle 124	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	248
Tabelle 125	Bindungswinkel für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	248
Tabelle 126	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	249
Tabelle 127	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	250
Tabelle 128	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	250
Tabelle 129	Bindungswinkel für $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$	251
Tabelle 130	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	251
Tabelle 131	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	252
Tabelle 132	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	253

---

Tabelle 133	Bindungswinkel für $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$	254
Tabelle 134	Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	255
Tabelle 135	Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	256
Tabelle 136	Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	256
Tabelle 137	Bindungswinkel für $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$	257
Tabelle 138	In dieser Arbeit verwendete Computerprogramme	258
Tabelle 139	In dieser Arbeit verwendete Chemikalien	258

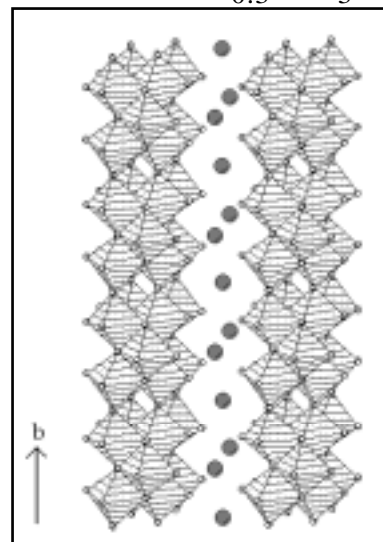
# 1 Einleitung

Gemischtvalente Verbindungen der Übergangsmetalle sind in der Chemie und Physik von hohem theoretischen und technologischen Interesse, da sie oftmals ungewöhnliche elektrische und/oder magnetische Eigenschaften aufweisen. Dazu gehören Phänomene wie Valenzfluktuationen [1], Ladungsdichtewellen (LDW) [2], Supraleitfähigkeit [3] oder auch gigantischer Magnetwiderstand [4]. Die genannten Eigenschaften lassen sich strukturell auf M-X-M- und M-M-Brücken (M = Übergangsmetall, X = Chalkogen, Sauerstoff, Halogen) zurückführen. Die Struktur einerseits sowie die elektronischen und magnetischen Eigenschaften andererseits sind dabei eng miteinander verknüpft. Die Ursache dieser physikalischen Phänomene wie auch das Wechselspiel von Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen bei Vertretern dieser Verbindungsklassen sind jedoch bisher teilweise unverstanden. Aber gerade das Verständnis der Natur dieser Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wird es in der Zukunft erlauben, Materialien für die unterschiedlichsten technologischen Anwendungen quasi maßzuschneidern [5].

Betrachtet man die Strukturen derjenigen Verbindungen, die eine oder mehrere der genannten Eigenschaften aufweisen, fällt auf, daß sich dabei besonders viele niederdimensionale Substanzen, bzw. solche mit niederdimensionalen Strukturelementen, finden. Dazu gehören unter anderem reduzierte Übergangsmetalloxide und Übergangsmetallchalkogenide.

Eine sehr große Gruppe oxidischer, gemischtvalenter Verbindungen sind die sogenannten Bronzen der frühen Übergangsmetalle  $A_xM_yO_z$  (M = Ti, V, Nb, Cr, Mo, W; A = Alkali-, Erdalkali-, Seltenerdmetall, Thallium) [6]. Besonders lebhaftes Interesse wurde in der jüngsten Vergangenheit auf die niederdimensionalen Vanadium-, Molybdän- und Titanbronzen gerichtet (Abbildung 1), da sie eine Reihe interessanter physikalischer Eigenschaften, wie stark anisotropes Transportverhalten, LDW-gesteuerte Metall-Halbleiter-Übergänge und Supraleitfähigkeit, aufweisen [7]. Teilweise ebenfalls als Bronzen werden die ternären und quaternären Übergangsmetallphosphat-

Abb. 1: Kristallstruktur der blauen Bronze  $K_{0.3}MoO_3$



Oxide der allgemeinen Formel  $M_xP_yO_z$  bzw.  $A_wM_xP_yO_z$  bezeichnet. Sie sind mit  $A = \text{Alkali-}, \text{Erdalkali-}, \text{Seltenerdmetall}, \text{Gruppe 11}, \text{Gruppe 13}$  und  $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$  bekannt (Abbildung 2) [8]. Auch eine Reihe dieser Verbindungen zeichnet sich durch stark anisotrope elektronische und magnetische Eigenschaften sowie dem Auftreten von Ladungsdichte- sowie Spindichtewellen aus [9].

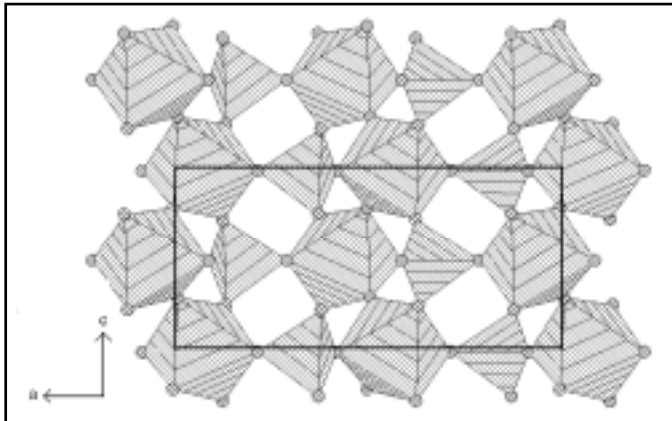


Abbildung 2:

Die Struktur von  $PWO_5$  baut sich aus  $WO_6$ -Oktaedern und  $PO_4$ -Tetraedern auf,  $PWO_5$  ist das  $(n = 2)$ -Mitglied der  $MPTB_p$ -Familie  $(WO_3)_{2n}(PO_2)_4$

Der Schwerpunkt der bisherigen technologischen Anwendung von Bronzen lag vor allem in ihren katalytischen Effekten bei der selektiven Oxidation einer Reihe organischer Verbindungen begründet [10]. So wird beispielsweise mit  $K_2SO_4$  und/oder  $K_2S_2O_7$  dotiertes  $V_2O_5$ , dabei bilden sich verschiedene Phasen der Bronze  $K_xV_2O_5$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), industriell für die Produktion von Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid sowie  $SO_3$  eingesetzt [11]. Die ferroelektrischen, elektronischen und elektrooptischen Eigenschaften verschiedener Niob-, Molybdän- und Wolframbronzen lassen auch die Möglichkeit erkennen, diese Verbindungen als piezoelektronische Schaltelemente und Sensoren [12], Reflexionsdisplays [13] oder auch als elektronische Speicherelemente [14] zu verwenden. Verschiedene Vanadium-, Molybdän- und Chrombronzen wurden auf ihren Einsatz als wiederaufladbare Batterien untersucht [15]. Dazu kommt weiterhin die Möglichkeit, Strukturen im Nanometerbereich auf der Oberfläche einiger Molybdän- und Vanadiumbronzen mittels Rastersondenmethoden zu erzeugen [16].

Besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang die Entdeckung der reversiblen Strukturierung im Phasensystem  $Na_2O$  (14 mol %) /  $V_2O_5$  (71 mol %) /  $P_2O_5$  (15 mol %) erlangt. Durch das Anlegen eines gegenpoligen Spannungsimpulses ist es erstmals möglich, vorher erzeugte etwa 10 nm große Strukturen reversibel zu löschen. Der Schreib- bzw. Löschvorgang wurde bei dem Experiment insgesamt zehnmal wiederholt.

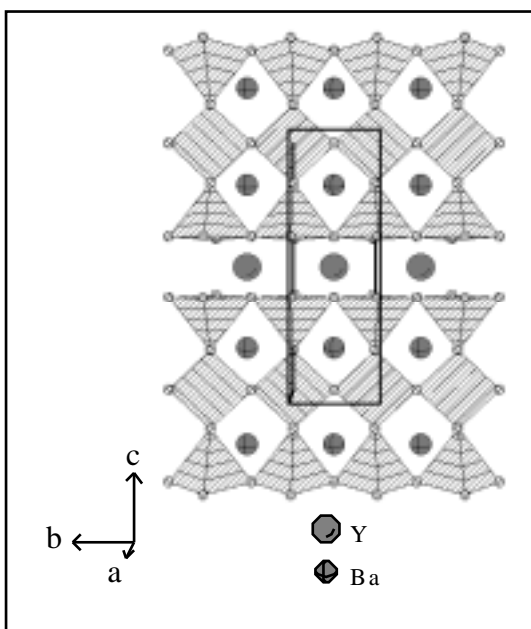


Der Strukturierungsmechanismus wird in diesem Fall folgendermaßen erklärt:

Auf der Oberfläche eines  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzekristalls befindet sich eine etwa 10 nm Dicke messende Schicht eines  $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ -Glases. Durch das Anlegen eines Spannungsimpulses mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops kommt es zu der lokal begrenzten Migration von Na-Ionen. Dabei erfolgt ein Übergang des amorphen Glases hin zu einer kristallisierten  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronze und umgekehrt. Die Strukturierungszeit beträgt aufgrund der relativ geringen Migrationsrate der Na-Ionen in diesem System etwa 1 ms.

Die Entdeckung der reversiblen Strukturierung könnte ein erster Schritt hin in Richtung zukünftiger Informationsträger im Nanometer-Maßstab sein. Gerade im heutigen Informationszeitalter ist die Forderung nach kleineren, aber gleichzeitig eine höhere Speicherkapazität besitzenden Datenträgern aktueller als nie zuvor [17]. Durch die Modifizierung eines solchen Systems, z.B. aufgrund der Nutzbarmachung von elektronischen Übergängen anstelle des beschriebenen, durch die Migrationsgeschwindigkeit der Na-Ionen bestimmten, relativ langsamen Übergangs zwischen amorpher und kristalliner Phase, könnten weitere Schritte in dieser Richtung unternommen werden. Solche elektronischen Übergänge weisen beispielsweise die blauen und roten Molybdänbronzen, wie auch die Bronze  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [18], auf.

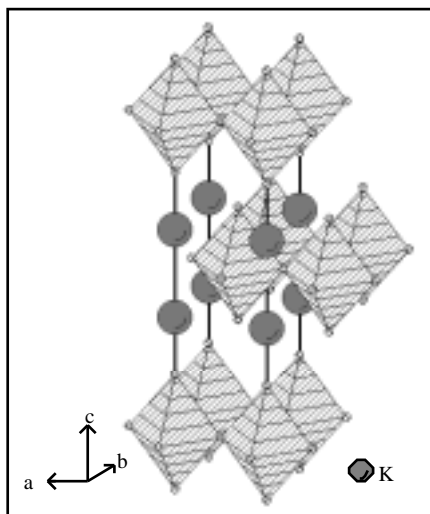
Abbildung 3:  
Die Schichtstruktur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



Außer den Bronzen gibt es noch eine andere Gruppe sehr interessanter, schichtförmig aufgebauter gemischtvalenter Oxide, nämlich die der Supraleiter [19].  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  baut sich beispielsweise aus planaren  $\text{CuO}_4$ -Einheiten auf, welche in Form von Ketten entlang der  $b$ -Achse angeordnet sind. Diese werden von über gemeinsame Ecken verknüpfte  $\text{CuO}_5$ -Pyramiden umgeben. Die so entstehenden Schichten sind entlang der  $c$ -Achse gestapelt und durch Yttrium voneinander separiert (Abbildung 3).

Bemerkenswert ist, daß sich diese Struktur, wie auch die vieler Bronzen, von der des Perowskits ableitet. Die Y- und Ba-Atome entsprechen den ursprünglichen A-Atomen des Perowskits, die Cu-Atome den B-Atomen. Tafeln und Ketten von  $\text{CuO}_4$ - bzw.  $\text{CuO}_5$ -Einheiten können auch in anderen Hochtemperatur-Supraleitern nachgewiesen werden. Eine weitere prototypische Struktur für Supraleiter, die des Kaliumtetrafluoronickelats(II) (Abbildung 4), ist ebenfalls mit der des Perowskits verwandt.  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  wird aus mehreren, gegeneinander versetzt liegenden Schichten, jeweils gebildet aus  $\text{NiF}_6$ -Oktaedern, aufgebaut. Das Strukturprinzip des Fluorids wird von vielen Supraleitern adoptiert, darunter auch  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

Abb. 4: Struktur von  $\text{K}_2\text{NiF}_4$



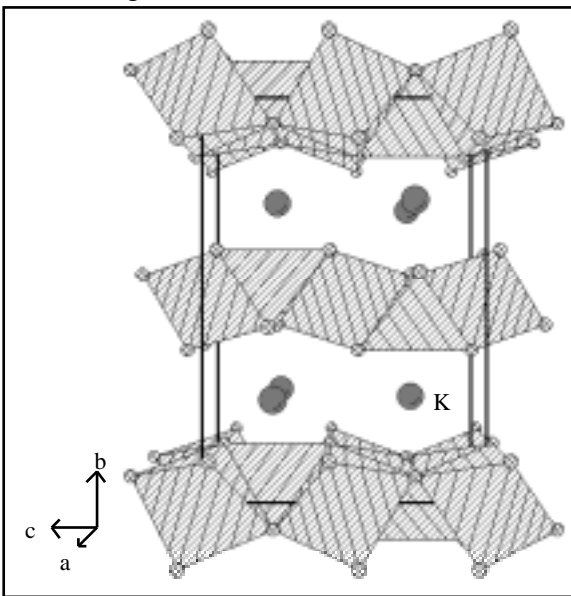
Erstaunlicherweise existieren zu den oxidischen Bronzen, den Übergangsmetallphosphatoxiden und den beschriebenen Hochtemperatur-Supraleitern keine chalcogenen Analoga. Ein „chalcogener“ Perowskit oder entsprechend verwandte Verbindungen sind gänzlich unbekannt. Vielmehr bilden die Übergangsmetallchalkogenide überwiegend eigene Verbindungsklassen. Dies liegt daran, daß die Elektronegativität von Sauerstoff markant höher ist als die der homologen Chalkogene. Die Chalkogene sind demnach viel stärker polarisierbar als Sauerstoff. Daraus resultieren wesentlich kovalentere Bindungsverhältnisse der Chalkogen-Metall-Bindungen im Vergleich zu den einen mehr ionischen Charakter aufweisenden Sauerstoff-Metall-Bindungen [20].

Gerade unter den Übergangsmetallchalkogeniden mit niederdimensionalen Strukturen finden sich wiederum diejenigen Substanzen, welche sich durch ähnliche physikalische Phänomene auszeichnen wie die zuvor besprochenen Bronzen. So läßt sich bei den Disulfiden der Gruppe 5 ( $\text{VS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$  und  $\text{TaS}_2$ ) anisotropes Leitfähigkeitsverhalten und bei niedrigen Temperaturen das Auftreten von Ladungsdichtewellen beobachten [21].

Wie wichtig das bereits angesprochene Verständnis zwischen der Kristallstruktur, der elektronischen Struktur und den daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften einer Verbindung ist, soll am Beispiel verschiedener Übergangsmetallchalkogenide erläutert werden.

Bei den Sesquichalkogeniden  $\text{Nb}_3\text{Q}_4$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) handelt es sich um gute metallische Leiter, die bei tiefen Temperaturen sogar supraleitfähig werden ( $T_c(\text{Nb}_3\text{S}_4) = 4,0 \text{ K}$ ;  $T_c(\text{Nb}_3\text{Se}_4) = 2,0 \text{ K}$ ;  $T_c(\text{Nb}_3\text{Te}_4) = 1,8 \text{ K}$ ). Durch die Interkalation von Indium in  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  und  $\text{Nb}_3\text{Se}_4$  wird die Fähigkeit zur Supraleitfähigkeit jedoch unterbunden, es werden nunmehr Ladungsdichtewellen induziert [22].

Abbildung 5: Struktur von  $\text{KCuZrS}_3$



Die quaternären Übergangsmetallchalkogenide der Reihe  $\text{KCuZrQ}_3$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) unterscheiden sich in ihren elektrischen Transporteigenschaften trotz ihres isostrukturellen Aufbaus (Abbildung 5). Das Sulfid  $\text{KCuZrS}_3$  stellt einen typischen Halbleiter dar. Das Selenid  $\text{KCuZrSe}_3$  weist bei 50 K einen Metall-Halbleiter-Übergang auf, der sehr wahrscheinlich durch das Auftreten einer Ladungsdichtewelle hervorgerufen wird. Das Tellurid  $\text{KCuZrTe}_3$  ist ein metallischer Leiter [23].

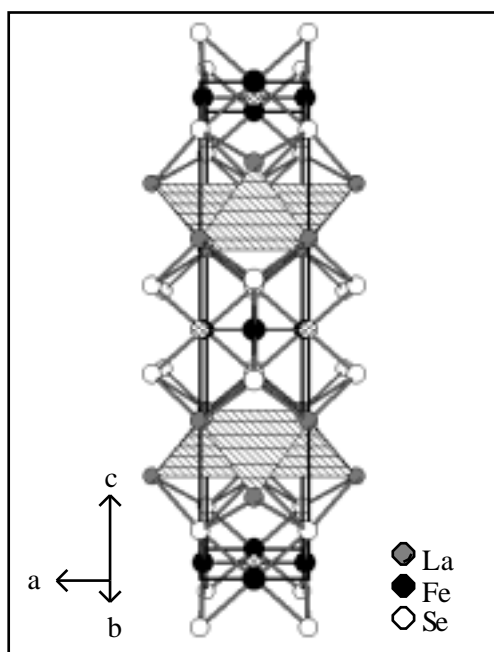
Einige der möglichen technologischen Anwendungen der Übergangsmetallchalkogenide liegen im Bereich der nichtlinearen Optiken [24], optischen Speicherelemente [25], wiederaufladbaren Batteriesysteme [26] und katalytischen Prozessen wie beispielsweise der Hydrodesulfurierung fossiler Brennstoffe sowie der Hydrierung organischer Verbindungen [27]. Des weiteren, wie bei den Bronzen bereits berichtet, wurden auch an einigen Chalkogeniden ( $\text{WSe}_2$  [28] und  $\text{Ag}_x\text{Se}$  [29]) Strukturierungsversuche mittels Rastersondenmethoden im Hinblick auf der Suche nach möglichen Datenspeichersystemen unternommen. Jedoch ist in keinem dieser Systeme eine reversible Strukturierung im Sinne eines kombinierten Schreib- und Löschvorgangs möglich. Außerdem gilt es zu bedenken, daß die Oberflächenstabilität von  $\text{Ag}_x\text{Se}$  für die Materialentwicklung zu gering ist.

Bei Betrachtung sowohl der oxidischen als auch der chalkogeniden niederdimensionalen Übergangsmetallverbindungen liegt der Gedanke nahe, einen Teil des Sauerstoffs in den Oxiden durch ein Chalkogen oder umgekehrt, einen Teil des Chalkogens in den Chalkogeniden durch Sauerstoff zu ersetzen. Sowohl der Sauerstoff als auch das Chalkogen fungieren dabei als Anionen, d.h. es kommt nicht zur Bildung von Sulfaten,

Sulfiten etc. Die entstehende Verbindungsklasse wird als Oxidchalkogenide bezeichnet. Wünschenswert ist dabei eine Separierung der Strukturbausteine in oxophile und chalkophile niederdimensionale Fragmente. Die jeweiligen Eigenschaften der oxidischen und chalkogeniden Teilstrukturen bestimmen dann in ihrer Kombination die physikalischen Phänomene der neuen „Kompositverbindung“. Denkbar wäre, daß beispielsweise eine Komponente als Ladungsreservoir dient, während die zweite als elektronisch aktive Komponente agiert.

Mit  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Q}_2\text{O}_3$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) ist bereits ein Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben [30].  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Q}_2\text{O}_3$  kristallisiert in einer Schichtstruktur, in der durch Selen voneinander separierte tetraedrische ( $\text{LaO}$ )- und planare ( $\text{Fe}_2\text{O}$ )-Schichten auftreten (Abbildung 6). Die ( $\text{Fe}_2\text{O}$ )-Schicht enthält das Eisen in gemischtvalenter Form und bestimmt damit die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Verbindung (van Vleckscher Paramagnetismus, Halbleiter).

Abb. 6: Struktur von  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Q}_2\text{O}_3$



Es ist klar, daß durch diese einzigartige Kombinationsmöglichkeit der individuellen Schichten der Weg zu völlig neuartigen elektronischen und magnetischen Substanzen möglich sein kann. Das Problem beim Design dieser Verbindungen besteht in dem Erreichen eines hinreichend großen Unterschiedes in der Oxo- bzw. Chalkophilie der Schichtbestandteile. Damit soll gewährleistet werden, daß ein Metall nur an einen Anionentyp gebunden wird und voneinander getrennte Schichten mit partiellem Ladungstransfer erhalten werden. Die Kombination zweier in ihrer Oxo- bzw. Chalkophilie zu

ähnlicher Metalle führt oftmals zu einer Phasentrennung und der Bildung der jeweiligen ternären oxidischen oder chalkogeniden Phasen. Umgekehrt führt die Verwendung zweier sehr unterschiedlicher Metalle, wie eine Kombination zwischen frühen und späten Übergangsmetallen, zu typischen Isolatoren, da die d-Bänder der beiden Metalle nicht miteinander überlappen können. Dies ist beispielsweise bei  $\text{LaOCuS}$  der Fall [31].

Wird von einem quaternären Oxidchalkogenid mit einem späten 3d-Element wie Kupfer und einem Element aus der Mitte der 3d-Reihe ausgegangen, sind magnetische Halbleiter zu erwarten, da die 3d-Bänder hinreichend nahe beieinander liegen. Eine Vielzahl elektronischer Eigenschaften sind möglich, die von einem hüpfenden Elektronenleitvermögen bis hin zu einem Mott-Hubbard-Verhalten mit lokalisierten Elektronen reichen können.

Ein Oxidchalkogenid, bestehend aus einem Seltenerdmetall und einem 3d-Metall von Titan bis zu den mittleren Übergangsmetallen dieser Reihe, könnte den hinreichend großen Unterschied in der Oxo- bzw. Chalkophilie aufweisen, der für die Separierung der Struktur in oxidische und chalkogenide Bausteine benötigt wird. Der Einbau einer ausreichenden Menge früher Übergangsmetallatome in einer  $d^1$ -Konfiguration in ein Oxidchalkogenid als Pendant zu den eine  $d^9$ -Konfiguration besitzenden Kupferatomen der bereits angesprochenen Supraleiter, kann sogar zu neuen Supraleitern führen.

Nicht zu vergessen ist, daß auch die Oxidchalkogenide, sofern sie schnelle elektronische Übergänge aufweisen, als potentielle Materialien für die Nanostrukturierung und damit als zukünftige Datenträger in Frage kommen.

## 2 Zielsetzung

Das Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen chemischer Verbindungen wird in der Zukunft für die Entwicklung neuer Materialien eine immer wichtigere Rolle spielen, gestattet es doch im Idealfall das anwendungsorientierte und zielgerichtete Designern neuer Werkstoffe. Im Mittelpunkt steht dabei die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen der kristallographischen Struktur einer Verbindung einerseits und ihren elektronischen und magnetischen Eigenschaften andererseits. Besonders viele, für potentielle technologische Anwendungen interessante, physikalische Eigenschaften weisen die niederdimensionalen Übergangsmetalloxide und -chalkogenide auf und bieten sich somit für das Studium der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen an. Unter den angesprochenen Eigenschaften ist insbesondere die erstmalige Beschreibung der reversiblen Strukturierung mittels Rastersondenmethoden im Phasensystem  $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$  für die Entwicklung künftiger Massenspeicher bedeutsam. Der durch Rastersondenmethoden ausgelöste Phasenübergang zwischen amorpher und kristalliner Phase ist dabei für die Strukturierung verantwortlich. Die Suche nach schnelleren Übergängen, wie sie beispielsweise elektronische Phasenübergänge darstellen, könnte die bisherigen Schreib-/Löschgeschwindigkeiten gravierend erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll deshalb versucht werden, verschiedene niederdimensionale Molybdänbronzen mit bekannten elektronischen Übergängen in ausreichend großen Kristallen mittels der Schmelzflußelektrolyse zu züchten, um sie auf ihre Strukturierungseigenschaften hin zu untersuchen. Gleichzeitig soll die Synthese und Charakterisierung neuer Bronzen oder reduzierter Oxide mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse, ausgehend von der bekannten Bronze  $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ , mittels Substitution des Seltenerdmetalls durch ein Erdalkalimetall und/oder ein anderes Seltenerdmetall und einer damit verbundenen Veränderung der elektronischen Eigenschaften erfolgen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Synthese und Charakterisierung von Oxidchalkogeniden, bestehend aus einem Seltenerdmetall und einem 3d-Metall von Titan bis hin zu den mittleren Übergangsmetallen. Diese Verbindungen könnten durch die Kombination der jeweiligen Eigenschaften der oxidischen und chalkogeniden Teilstrukturen völlig neue elektronische und/oder magnetische Eigenschaften aufweisen. Mögliche auftretende Phasenübergänge sind wiederum für Strukturierungsversuche bedeutsam, da es sich hierbei vermutlich, wie bei den Bronzen, um oberflächenstabile Verbindungen handeln wird — eine wichtige Voraussetzung für die Materialentwicklung.

## 3 Arbeitstechniken und Präparationsmethoden

### 3.1 Arbeitstechniken

Für alle Festkörper- sowie chemischen Transportreaktionen werden Quarzglasampullen als Reaktionsbehälter benutzt. Die Ampullen werden mit einem Knallgasbrenner angefertigt und vor den nachfolgenden Arbeitsschritten mindestens 12 Stunden bei 150°C im Trockenschrank aufbewahrt, um adsorbiertes Wasser zu entfernen. Da es bei Festkörperreaktionen mit Seltenerdmetallen aufgrund der ausgeprägten Oxophilie bei hohen Temperaturen ( $\geq 500^\circ\text{C}$ ) zu einem Angriff auf die Ampullenwand kommen kann, muß diese einer zusätzlichen Vorbehandlung unterzogen werden. Dazu werden die Ampullen mit 40%iger Flußsäure ausgespült. Hierbei wird die Quarzglasoberfläche angeätzt und Schmutz beseitigt. Nach Spülen mit destilliertem Wasser und mehrstündigem Trocknen werden die Ampullen mit etwa 1 ml bis 2 ml Aceton gefüllt und langsam, von oben nach unten, unter beständigem Drehen durch die Knallgasflamme gezogen, wobei sich das Aceton zersetzt. Es bildet sich eine Pyrokohlenstoffschicht auf der Oberfläche der Ampullen. Dieser letzte Arbeitsschritt wird wiederholt, um eine möglichst gleichmäßige Schutzschicht zu erzeugen.

Je nach Empfindlichkeit der eingesetzten Edukte oder der erhaltenen Produkte gegenüber Luft- und Feuchtigkeitzutritt werden einzelne Arbeitsschritte, wie das Beschicken oder Öffnen von Ampullen, in einer mit Argon betriebenen Inertgasbox durchgeführt. Das Argon wird mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Restspuren von Feuchtigkeit sowie Sauerstoff werden innerhalb der Box mit Phosphorpentoxid und einer basischen Ethylenglykol/Pyrogallol-Lösung entfernt. In der Inertgasbox werden hauptsächlich oxidationsempfindliche Substanzen, wie Seltenerdmetalle bzw. Seltenerdmetallchalkogenide, gelagert. Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen, z.B. Alkalimetalloxide/-halogenide oder Seltenerdmetallhalogenide, werden dagegen in einem Trockenschrank bei 175°C aufbewahrt und nur für die jeweiligen Ansätze verschlossen in die Box eingeschleust.

Die mit den Edukten gefüllten Ampullen werden vor dem Abschmelzen evakuiert (mindestens  $10^{-2}$  Torr). Sind leichtflüchtige Substanzen (z.B. Jod) in den Ampullen enthalten, erfolgt das Evakuieren und Abschmelzen der Ampullen unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff.

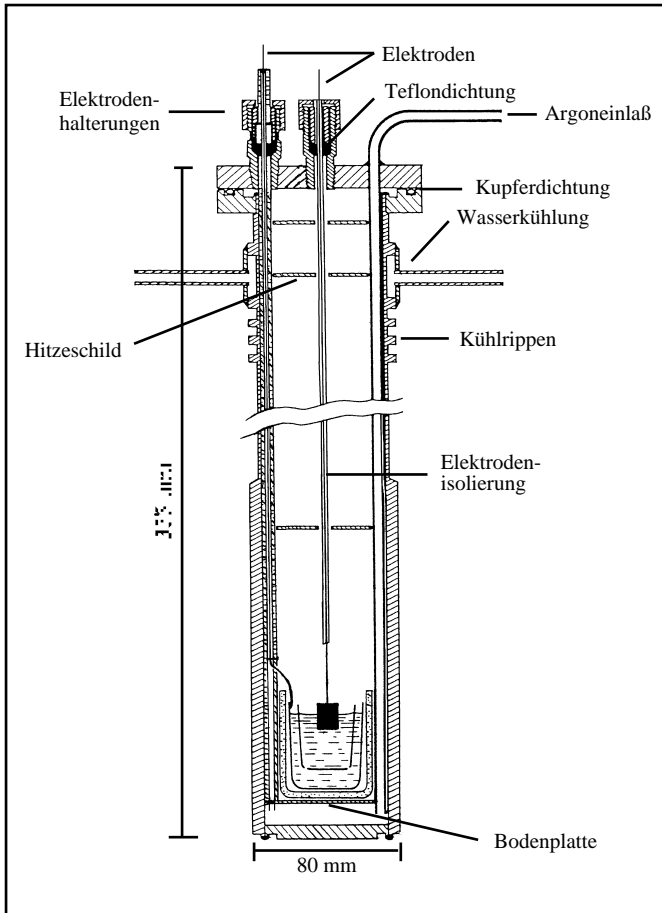
Die durchschnittlichen Reaktionszeiten für Festkörperansätze liegen bei einer Woche. Die Reaktionsampullen besitzen im allgemeinen eine Länge von 10 cm bei einem Durchmesser von 0.5 cm bis 1 cm und werden in einem Einzonenofen erhitzt, der von einem programmierbaren Regler (PMA KS 40) gesteuert wird. Die Aufheizrate beträgt normalerweise  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , bei Ansätzen mit Schwefel wird ein zusätzlicher zehnstündiger Stop bei  $400^{\circ}\text{C}$  eingelegt. Nach beendeter Reaktion kühlen die Ampullen gewöhnlich bei abgeschaltetem Ofen auf Raumtemperatur ab.

Chemische Transportreaktionen erfolgen mit Halogenen bzw. Halogeniden als Transportmittel. Die dazu benötigten Quarzampullen besitzen eine Länge von 20 cm bis 25 cm und einen Durchmesser von 1 cm bis 2 cm. Die Versuche werden in einem Ein- oder Zweizonenofen durchgeführt, wobei entweder der natürliche Temperaturgradient zwischen Ofenmitte und -rand (Einzonenofen) oder ein voreingestellter Temperaturgradient (Zweizonenofen) ausgenutzt wird. Die Reaktionszeiten betragen in der Regel zwischen zwei und vier Wochen. Das Aufheizen der Ampullen erfolgt mit einer Rate von  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Versuche mit Halogenen als gasförmiges Transportmittel kühlen nach dem Abschalten des Ofens auf Raumtemperatur ab, Reaktionen mit Halogeniden als Schmelz- und Transportmittel werden mit Raten von  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  abgekühlt.

Zur Durchführung von Schmelzflußelektrolysereaktionen werden die Reagenzien in Platin/Iridium-Tiegeln (90/10) geschmolzen. Die dafür benötigten Mengen liegen je nach Tiegelgröße zwischen 25 g und 60 g. Die Versuche werden unter Argon als Schutzgas durchgeführt, welches ohne weitere Reinigung verwendet wird. Der Aufbau einer Schmelzflußelektrolyseapparatur [32] ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Apparatur ist aus Inconel 600 hergestellt und besteht aus zwei Teilen. Der Deckel ist der Sitz der beiden Elektrodenhalterungen, des Thermoelements sowie des Argoneinlasses und -auslasses. Die Elektroden sind jeweils aus einem 1 mm starken Platin/Iridium-Draht (90/10) gefertigt, an dessen Ende entweder der Platin/Iridium-Tiegel (Anode) oder ein etwa  $1\text{ cm}^2$  großes Platin/Iridium-Blech (Kathode) befestigt ist. Als Temperaturfühler wird ein Pt10Rh-Pt-Thermoelement benutzt. Der Argoneinlaß als auch eine Elektrodenhalterung (Anode) tragen an ihren Enden die Bodenplatte zur Aufnahme des eigentlichen Reaktionsgefäßes. Dafür hat die Bodenplatte eine 1 mm tiefe Einsenkung mit einem Durchmesser von 4 cm. Zwischen der Bodenplatte und dem Deckel sind insgesamt drei Hitzeschilde geschaltet, deren Zwischenräume bei Bedarf, d.h. hohen Temperaturen ( $\geq 800^{\circ}\text{C}$ ), mit Mineralfaser zur besseren Isolation verfüllt werden können. Dieses, das Reaktionsgefäß tragende, Bauelement wird zur Reaktionsführung in den Rumpf versenkt und mit diesem über insgesamt

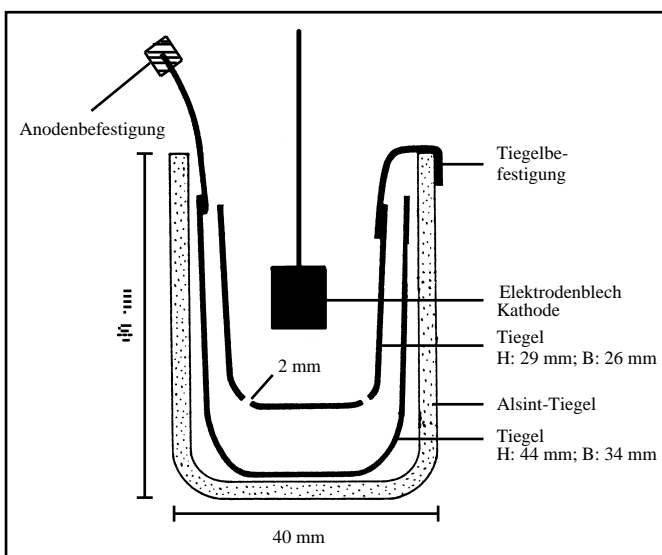


Abbildung 7: Schmelzflußelektrolyseapparatur, der Argonauslaß sowie die Schraubbefestigungen des Oberteils sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt



sechs Schrauben verbunden. Weiterhin wird ein Dichtungsring aus Kupfer benutzt. Die Dichtungen an den Elektroden sind aus Teflon gefertigt. Da dieses bei den benötigten Reaktionstemperaturen instabil wird, muß der Rumpf im oberen Teil zusätzlich mit Wasser gekühlt werden. Die Elektrodenhalterungen sind zweischalig aufgebaut. Die äußere Hülle besteht aus Inconel, die innere aus einem Alsint-Keramikoehr. Dieses dient als Isolation zwischen dem darin befindlichen Platin/Iridium-Draht und der Inconelhülle. Die Elektroden sind in ihrer Höhe frei verschiebbar.

Abbildung 8: Elektrolysezelle



Die eigentliche Elektrolysezelle ist aus drei Teilen aufgebaut (Abbildung 8). Ein Alsint-Tiegel mit einem Durchmesser von 4 cm und einer Höhe von 6 cm dient zur Aufnahme zweier ineinander geschachtelter Platin/Iridium-Tiegel. Der äußere der beiden Platin/Iridium-Tiegel ist über eine Inconel 600 Schraubbefestigung mit der positiven Elektrode verbunden.

Der innere Platin/Iridium-Tiegel besitzt sechs 2 mm Bohrungen und ist über vier Platin/Iridium-Drähte mit dem Alsint-Tiegel verbunden, ohne daß er einen direkten Kontakt zu dem äußeren Platin/Iridium-Tiegel besitzt. In die Schmelze, welche sich in beiden Platin/Iridium-Tiegeln befindet, kann für die Dauer der Reaktion die negative Elektrode herabgelassen werden. An ihrem Ende befindet sich ein etwa 0.5 mm dickes Platin/Iridium-Blech von ca. 1 cm<sup>2</sup> Fläche.

Als Stromquelle dient ein Gerät von Gossen-Metrawatt (SLP Konstanter 120-80). Alle Reaktionen werden mit konstantem Stromfluß bei variabler Spannung durchgeführt.

Auf weitere, nicht hier erwähnte, Besonderheiten bezüglich der Reaktionsführung bei Festkörper-, Transport- und Schmelzflußelektrolysereaktionen wird in den entsprechenden Kapiteln der Arbeit eingegangen.

## **3.2 Präparationsmethoden**

### **3.2.1 Chemische Transportreaktionen**

Klassische Festkörpersynthesen zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Reaktions-temperaturen und lange Umsetzungszeiten aus. Weiterhin werden die Produkte meist nur in polykristalliner Form erhalten. Der Grund für die hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten ist in der Mobilität der eingesetzten Reagenzien zu suchen. Für die Reaktion müssen Bindungen aufgebrochen und neu geformt werden, wozu es unerlässlich ist, daß einzelne Atome oder Ionen über (auf atomare Verhältnisse bezogen) relativ lange Strecken wandern müssen. Nur bei hohen Temperaturen sind die thermalen Energieinhalte solcher Atome oder Ionen groß genug, damit diese innerhalb des Kristallgitters diffundieren können. Es ist einleuchtend, daß für eine möglichst rasche und vollständige Umsetzung der Kontakt zwischen den einzelnen Edukten maximiert werden muß, um minimale Migrationswege zu gewährleisten. Dies kann durch gründliches Mörsern (Vergrößerung der Oberfläche) und anschließendes eventuelles Verdichten der Ausgangssubstanzen zu Pillen erreicht werden. Aus dem typischen Kaltpressen von Pillen resultiert jedoch noch immer eine Porosität von 20 % - 40 %.

Eine bedeutende Beschleunigung der Reaktionszeiten wird durch die Anwendung von chemischen Transportreaktionen in Schmelzen oder über die Gasphase erreicht. Der ausschlaggebende Faktor ist hierbei die stark gesteigerte Mobilität der Edukte. Weitere Vorteile liegen in der Senkung der Reaktionstemperatur, die es erlaubt, auch metastabile Phasen auf diesem Wege zu isolieren, sowie in dem Erhalt von oftmals gut ausgebildeten Einkristallen, die sich für weitere physikalische Untersuchungen anbieten.

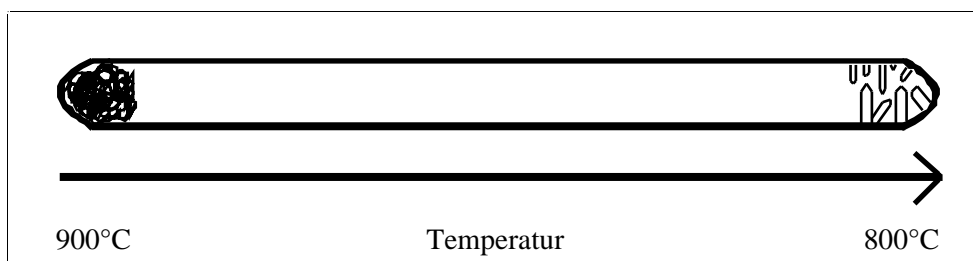
Bei Reaktionen in der Schmelze wird zwischen zwei Fällen unterschieden. Zum einen kann die Schmelze die gleiche Zusammensetzung haben wie das Produkt, zum anderen kann die Schmelze als Lösungsmittel für das Produkt dienen, welches beim langsamen Abkühlen aus der Schmelze kristallisiert. Beispiele für letzteres sind Schmelzen wie  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{M}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Alkalimetall}$ ) oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , die das Wachstum von Kristallen von z.B. Yttrium-Eisen-Granaten, Spinellen,  $\text{BaTiO}_3$  oder auch  $\text{PbZrO}_3$  fördern [33]. Die Gruppe der zuletzt genannten Schmelzen kann sowohl die Rolle eines inerten Solvens einnehmen, als auch zusätzlich an der Reaktion unmittelbar beteiligt sein, wie dies bei den Polysulfidschmelzen häufig der Fall ist [34].

Reaktionen unter Beteiligung der Gasphase wurden vor allem durch SCHÄFER maßgebend entwickelt [35]. Sie dienen zur Synthese von neuen Verbindungen, zur Kristallzüchtung sowie zur Reinigung von Substanzen. Ein klassisches Beispiel für die letztgenannte Anwendung ist der Transport von  $\text{ZnS}$  mit Jod in einem Temperaturgefälle von  $900^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$ . Für die Gleichgewichtsreaktion gilt (1):



Bei  $900^\circ\text{C}$  ist die Gleichgewichtskonstante  $K \ll 1$ . Da die Reaktion endotherm ist, sinken die Partialdrücke von  $\text{ZnI}_2$  und  $\text{S}_2$  mit sinkender Temperatur. Dies bedeutet, daß  $\text{ZnS}$  zu der Region mit der niedrigeren Temperatur transportiert wird (Abbildung 9).

Abbildung 9: Thermischer Transport von  $\text{ZnS}$  mit Jod



Die Rate des Transportes wird durch die Differenz der Gleichgewichtsdrücke von  $\text{ZnI}_2$  und  $\text{S}_2$  bei den beiden unterschiedlichen Temperaturen, die Diffusionskoeffizienten sowie den Durchmesser und die Länge der Ampulle bestimmt. Allgemein gilt für die Transportrate einer Reaktion nach SCHÄFER (2) [36]:



$$n_A = \frac{a}{c} \cdot \frac{\Delta P_c}{\Sigma P} \cdot \frac{D_o \Sigma P_o T^{0.8} q t}{T_o^{1.8} s R} \quad (3)$$

$$n_A = \frac{a}{c} \cdot \frac{\Delta P_c}{\Sigma P} \cdot \frac{T^{0.8} q t'}{s} \cdot 1.8 \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

$$n_A = \text{const} \frac{\Delta P_c}{\Sigma P} \quad (5)$$

$n_A$  = Mol transportierter Bodenkörper

$a, c$  = Koeffizient der Reaktionsgleichung

$q$  = Querschnitt der Diffusionsstrecke [ $\text{cm}^{-1}$ ]

$s$  = Länge der Diffusionsstrecke [cm]

$t$  = Versuchsdauer [s]

$t'$  = Versuchsdauer [h]

$D_o$  = Diffusionskoeffizient für  $\Sigma P_o = 1$  atm und

$T_o = 273$  K

$\Delta P_c$  = Differenz der Gleichgewichtsdrücke [atm]

$\Sigma P$  = Gesamtdruck in der Ampulle [atm]

$T$  = mittl. Temp. der Diffusionsstrecke [K]

Wird für  $D_o$  ein Durchschnittswert von  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angenommen und  $t$  durch  $t'$  ersetzt, so vereinfacht sich Gleichung (3) zu Gleichung (4), solange keine Molzahländerung in der Gasphase auftritt. Gleichung (5) ist eine Näherung für konstante Versuchsbedingungen. In der Regel kann davon ausgegangen werden, daß ein Quotient  $\frac{\Delta P_c}{\Sigma P} > 10^{-4}$  ausreichend für

Transportreaktionen ist. Dies bedingt einen hinreichend großen Unterschied der freien Bindungsenthalpie vor und nach dem Transport.

Es können jedoch nicht nur Substanzen transportiert werden, wie in dem obigen Beispiel, sondern Verbindungen können auch unter Transportbedingungen synthetisiert werden (6):



Viele andere Metallsulfide und -selenide sind auf die gleiche Art und Weise darstellbar. Dazu müssen keine stöchiometrische Ausgangsmengen eingesetzt werden, denn der Transport ist bei einem gegebenen Temperaturintervall selektiv. Als Transportmittel haben sich neben Halogenen auch Halogenide, Schwefel, Wasser und Sauerstoff bewährt.

### 3.2.2 Schmelzflußelektrolyse

Die Synthese von reduzierten Verbindungen mittels der Schmelzflußelektrolyse ist schon seit Mitte des vorletzten Jahrhunderts bekannt [37]. Dabei werden entweder Übergangsmetallionen zu einer niedrigeren Oxidationsstufe oder Oxidationen, wie Phosphat zu Phosphid, Carbonat zu Carbid und Borat zu Borid, reduziert. Ein typisches Beispiel ist die Darstellung von  $\text{LaB}_6$  [38] unter der Verwendung von Gold-Elektroden und einer  $\text{LiBO}_2/\text{LiF}$ -Schmelze, um die Reaktanden zu lösen (7):



Für die Synthese einer Verbindung gelten genau definierte Reaktionsbedingungen, die durch die folgenden Parameter bestimmt sind:

- Zusammensetzung der Schmelze
- Temperatur
- Stromdichte
- Reaktionszeit
- Art der Elektroden und Reaktionsbehälter

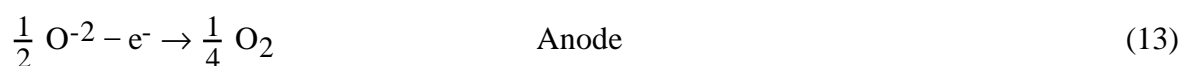
Ein Nachteil dieser Methode ist, daß sich kaum Vorhersagen über die Redox-Potentiale der beteiligten Ionen bei den verwendeten Reaktionstemperaturen machen lassen. Weiterhin wird der Prozeß durch die Zusammensetzung der Schmelze gesteuert. Diese kann sich jedoch während des Elektrolysevorgangs ändern und damit auch die Produktzusammensetzung. Außerdem sind die an der Produktbildung beteiligten Reaktionsprozesse nur unzureichend bekannt. Generell kann gesagt werden, daß die Elektrolyse dasjenige Produkt ergibt, welches unter den gegebenen Bedingungen die höchste Leitfähigkeit aller möglichen Produkte besitzt. Alle diese Punkte bedingen, daß die Synthese einer neuen Verbindung mit teilweise langwierigen „try and error“-Versuchen verbunden ist [39].

Trotz dieser Unwägbarkeiten hat sich die Schmelzflußelektrolyse als Synthesemethode jedoch bewährt, da sie es ermöglicht, gut kristallisierte Produkte bei vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen und somit „milden“ Reaktionsbedingungen zu erhalten. Dies erlaubt die Darstellung von Verbindungen, die sich über klassische Festkörperreaktionen nicht oder nur sehr schwer darstellen lassen. Beispiele sind die Synthesen von Oxiden, Phosphiden, Siliziden, Chloriden oder auch Sulfiden. Eine kurze Übersicht gibt Tabelle 1.

Tabelle 1: Beispiele einiger Schmelzflußelektrolysereaktionen [40]

Schmelze	Elektrolyseprodukt	Temperatur [°C]
CaTiO <sub>3</sub> , CaCl <sub>2</sub>	CaTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	850
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , WO <sub>3</sub>	Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> (Bronze)	700 - 800
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , MO <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>	675
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , NaF, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	850
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , NaF, WO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	WS <sub>2</sub>	800
NaPO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaF	FeP	925
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , LiF, Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaB <sub>2</sub>	950

Ein besonderes Anwendungsfeld der Schmelzflußelektrolyse ist die Synthese verschiedenartiger Bronzen, welche sowohl Wolfram-, Molybdän- als auch Titanbronzen umfassen. Als Beispiel mag die Darstellung von K<sub>3</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub> aus einem Gemisch von K<sub>2</sub>O (30.3 mol%), TiO<sub>2</sub> (68.2 mol%) und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1.5 mol%) bei 1010°C und einer Stromdichte von 60 mA/cm<sup>2</sup> (16 Std.) dienen [41]. Die schwarzen Kristalle der Verbindung setzen sich an der Kathode ab. Ohne die Anwesenheit des Niobpentaoxides, oder bei geringfügiger Erhöhung der Stromdichte, findet keine Bildung der Substanz mehr statt, was einen Hinweis auf die Komplexität der Bildungsbedingungen bei solchen Reaktionen gibt. Für diese spezielle Reaktion liegt ein Modell vor. Als Elektrodenreaktionen werden die nachfolgenden Vorgänge mit der Bildung eines [Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>]<sup>-3</sup>-Ions diskutiert, welches durch die Anwesenheit von Nb<sup>+5</sup> stabilisiert wird (8 - 13):



Die angedeuteten Variationsmöglichkeiten der Schmelzflußelektrolyse lassen viel Spielraum für die Synthese neuer Verbindungen mit interessanten Eigenschaften zu.

## 4 Analysenmethoden

### 4.1 Pulverdiffraktometrie

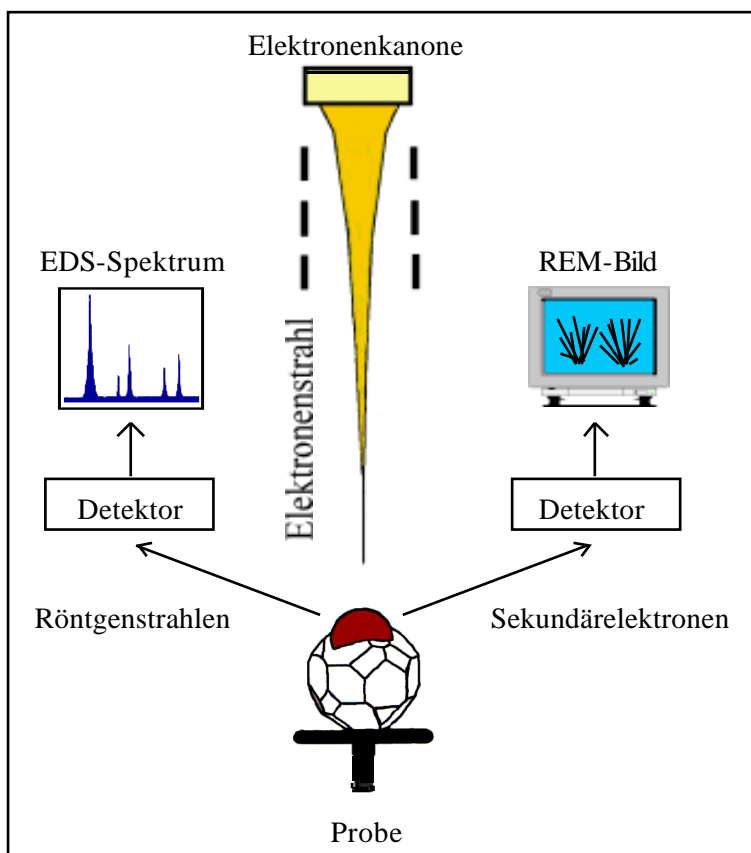
Routinemäßig werden die Reaktionsprodukte mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dazu werden die Reaktionsprodukte den Ampullen entnommen und in einem Achatmörser gemahlen, um mögliche durch die Morphologie der Kristalle bedingte Textur-effekte zu vermeiden. Solche Textureffekte können die Intensitäten der Diffraktogramme entscheidend beeinflussen. Die gemörserten Substanzen werden auf einen am Probenträger befestigten Tesafilmstreifen gleichmäßig aufgetragen. Besteht der Verdacht auf oxidations- und/oder hydrolyseempfindliche Proben, werden das Öffnen der Ampullen sowie die Probenpräparation in einer Inertgasbox durchgeführt. Außerdem werden die auf dem Tesafilmstreifen aufgetragenen Proben mit einem weiteren Streifen möglichst luftdicht abgeklebt. Die so präparierten Proben können sowohl an einer Guinier-Kamera vom Typ Enraf Nonius FR 552 als auch an einem Pulverdiffraktometer Siemens D5000 untersucht werden. Bei den Untersuchungen mit der Guinier-Kamera dient  $\alpha$ -Quarz als Vergleichs- und Eichsubstanz für die Reflexlagen. Die Identifizierung der untersuchten Phasen erfolgt im Fall von Guinier-Röntgenbeugungsdiagrammen durch den Vergleich mit berechneten Beugungsdiagrammen bekannter Verbindungen, die mit Hilfe des Programms LAZY PULVERIX [42] erstellt werden. Pulverdiffraktodiagramme, die mit dem Siemens D5000 aufgenommen werden, können mittels der gespeicherten Datenbank interpretiert werden.

### 4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die **Rasterelektronenmikroskopie** (REM) kann Informationen über die Oberfläche und die oberflächennahe Struktur fester Proben liefern. Das Arbeitsprinzip der REM beruht auf der Wechselwirkung eines im Vakuum auf die Probe treffenden Elektronenstrahls (2 nm bis 10 nm Durchmesser) mit der Probe. Der Elektronenstrahl tastet dabei in einem rasterförmigen Muster (z.B. 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ ) über die Probe, während ein Detektor die von jedem Punkt der Oberfläche abgegebenen Sekundärelektronen oder andere Strahlung mißt. Parallel dazu wird ein Leuchtpunkt über den Schirm einer Kathodenstrahlröhre gerastert. Die Helligkeit des entstehenden Bildes wird durch die Intensität der vom Detektor empfangenen Signale gesteuert (Abbildung 10) [43].

Mit EDS (**energie**dispersive **S**pektroskopie) kann eine qualitative und semi-quantitative Aussage hinsichtlich der Zusammensetzung der Probe getroffen werden. Durch den Beschuß mit Elektronen werden charakteristische Röntgenstrahlen aus der Probe freigesetzt. Damit lassen sich je nach verwendetem Detektor Elemente ab der Ordnungszahl Vier nachweisen. Einzelne Kristalle sind mit diesem Verfahren gezielt untersuchbar. Die Intensität der detektierten Röntgenstrahlung ist stark von der Orientierung des Strahls zur Kristalloberfläche abhängig, so daß die Ergebnisse der EDS-Untersuchungen im Hinblick auf ihre quantitative Interpretation mit einem großen Fehler behaftet sein können. Eine weitere Fehlerquelle liegt in der Eindringtiefe des Elektronenstrahls. Es ist nie auszuschließen, daß auch Elemente aus tieferen Schichten analysiert werden. Dies ist vor allem ein Problem bei heterogenen feinnadeligen Proben. Außerdem kann es durch Überlagerung der Röntgenemissionslinien verschiedener Elemente zu einer weiteren Verfälschung des Ergebnisses kommen [44].

Abbildung 10: Arbeitsprinzip einer REM-EDS-Anlage



Eine Probe dieser Arbeit (vgl. Kapitel 5.2.1.1) wurde mit Hilfe der wellenlängendispersiven Spektroskopie (WDS) untersucht. Dabei wird durch eine Polierung der Probenoberfläche sowie der Messung der reflektierten Quanten unter definierten Bedingungen die quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzung mit einer etwa 2 %igen Genauigkeit ermöglicht. Für die Untersuchungen mittels REM bzw. EDS werden die Proben auf einem Probenträger

mit Leitkohlenstoff befestigt. Dieser hat die Aufgabe, eventuell auftretende Oberflächenladungen abzuführen. Die Analysen werden auf einem Zeiss DSM 962 Elektronenmikroskop durchgeführt, welches mit einem KEVEX-EDS-System ausgestattet ist. Von interes-



santen Kristallen können am REM Fotografien aufgenommen werden. Zur Verbesserung des Kontrastes bei derartigen Aufnahmen werden ausgewählte Proben mit einer wenigen  $\mu\text{m}$  dicken Silber- oder Goldschicht bedampft.

### 4.3 Widerstandsmessungen

Die Widerstandsmessungen werden nach der Zwei- bzw. Vierpunktmethode an hinreichend großen Kristallen durchgeführt. Dazu werden die Kristalle auf einem Probenhalter mit Indium befestigt. Die Verbindungen mit den vergoldeten Kontaktstiften des Probenhalters erfolgen über zwei bzw. vier jeweils 0.1 mm Durchmesser besitzende Golddrähte. Der Probenhalter wird anschließend mit Helium, welches aus einem Vorratskryostaten verdampft, auf die entsprechenden Temperaturen abgekühlt. Die verwendete Meßanlage besteht aus den folgenden Geräten:

Kryostat:	KONT, Cryo-Vac
Temperaturmeß- und regelgerät:	TIC 303M, Cryo-Vac
Meßstellenumschalter:	SCANNER 2024, Prema
Voltmeter:	HP 3447A, Hewlett-Packard
Programmierbare Stromquelle:	KEITHLEY 224 CURRENT SOURCE
Mikro-Ohmmeter:	KEITHLEY 5802
Steuerrechner:	HP-VECTRA, Hewlett-Packard

### 4.4 Magnetische Messungen

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität werden auf einem Foner-Magnetometer (Princeton Applied Research PAR 151), welches mit einem Bruker-Elektromagneten ausgerüstet ist, durchgeführt. Das angelegte magnetische Feld hat eine Stärke von einem Tesla. Zur Kühlung wird ein Helium-Kryostat von Cryo-Vac benutzt. Das magnetische Verhalten der Proben wird sowohl während der Abkühlphase als auch während der Aufheizperiode gemessen, um zufällige Fehler auszuschließen. Die ermittelten Daten werden hinsichtlich der Magnetisierung des Probenhalters sowie nach diamagnetischen Gesichtspunkten korrigiert, die aufgrund von Pascal-Konstanten bestimmt werden [45].

## 4.5 Mößbauer-Spektroskopie

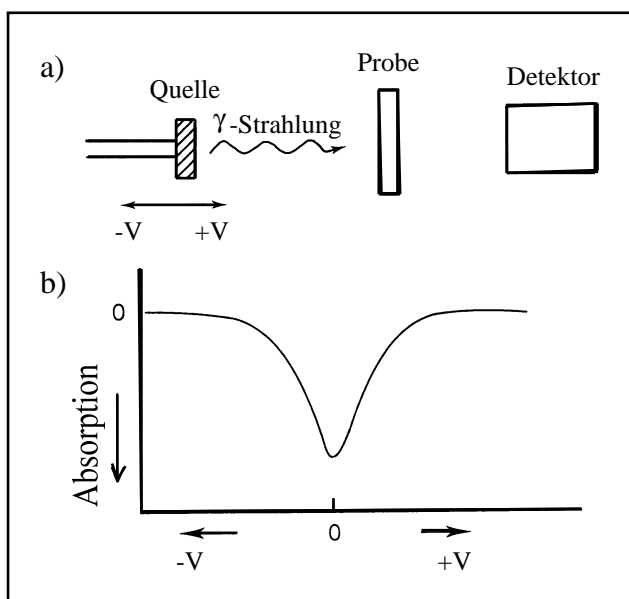
Die der Mößbauer-Spektroskopie zugrunde liegende Methode besteht darin, die von einem bestimmten Isotop beim Übergang von einem angeregten Zustand in den Grundzustand emittierte  $\gamma$ -Strahlung von Kernen desselben Isotops absorbieren zu lassen. Diese gehen dabei ihrerseits vom Grundzustand in einen angeregten Zustand über. Dieser Prozeß wird als Resonanzabsorption bezeichnet. Gemessen werden dabei hauptsächlich kleine Unterschiede der Übergangsenergien zwischen Quelle und Absorber, die durch Hyperfeinwechselwirkungen zwischen dem Kern und seiner elektronischen Umgebung verursacht werden. Den Hyperfeinwechselwirkungen können drei verschiedene Wechselwirkungsmechanismen zugrunde liegen, die häufig miteinander kombiniert auftreten.

Es ist zum einen die magnetische Hyperfeinwechselwirkung, die aufgrund der Interaktion des magnetischen Moments des Atomkerns im Grundzustand, bzw. im angeregten Zustand, mit einem von der Umgebung (Elektronen) hervorgerufenen Magnetfeld erzeugt wird. Der zweite Mechanismus ergibt sich durch die Wechselwirkung der elektrostatischen Kernquadrupolmomente mit der asymmetrisch verteilten Elektronenladung in der Nähe des Kerns. Abschließend ist noch die Isomerieverschiebung zu erwähnen, die ebenfalls durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kernladung und Ladung der Elektronen zustande kommt. Sie ist jedoch von der Spinorientierung des Kerns unabhängig und erzeugt somit nur eine Verschiebung und keine Aufspaltung der Mößbauer-Linie. Aufgrund der Isomerieverschiebung ist die Unterscheidung von verschiedenen Valenzzuständen der vorliegenden Mößbauer-Elemente in ihren chemischen Verbindungen möglich. Die Aufspaltung des Mößbauer-Spektrums, die sich durch die beiden zuerst beschriebenen Mechanismen ergibt, erlaubt die Unterscheidung von z.B. verschiedenen chemischen Umgebungen für das betrachtete Mößbauer-Element [46].

Die praktische Durchführung der Mößbauer-Messung erfolgt mit Hilfe einer radioaktiven Quelle, die das gewünschte Mößbauer-Element durch Zerfall in einem angeregten Zustand erzeugt. Im Falle von  $^{57}\text{Fe}$  ist dies eine  $^{57}\text{Co}$ -Quelle, die durch Zerfall angeregtes  $^{57}\text{Fe}$  liefert, welches eine charakteristische  $\gamma$ -Strahlung von 14.4 keV emittiert. In den Strahlengang wird die Probe (Absorber) gebracht, die ebenfalls  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne enthält.  $^{57}\text{Fe}$  kommt in natürlichem Eisen mit einer Häufigkeit von etwa 2 % vor. Der Probe nachgeschaltet ist ein Detektor. Um nun die Emissionslinie der Quelle energetisch etwas gegenüber der Absorp

tionslinie der Probe zu verschieben und so mittels der Emissionslinie die Absorptionslinie abtasten zu können, wird die Quelle relativ zu der Probe bewegt. Die Linienverschiebung ergibt sich durch den auftretenden Dopplereffekt. Die Geschwindigkeit wird während der Messung variiert und die Intensität der Strahlung gemessen. Das erhaltene Spektrum weist bei hoher positiver oder negativer Geschwindigkeit (je nachdem, ob sich die Quelle auf die Probe zu- oder wegbewegt) die höchste Intensität auf, da hier die Absorptions- und Emissionslinien soweit gegeneinander verschoben sind, daß keine Resonanzabsorption mehr stattfinden kann. Demzufolge ist die Intensität am niedrigsten, wenn Absorptions- und Emissionslinie gerade aufeinanderfallen und die Absorption am größten ist (Abbildung 11).

Abbildung 11: Arbeitsprinzip der Mößbauer-Spektroskopie



Für Mößbauer-Messungen sind insgesamt ungefähr 40 verschiedene Elemente geeignet, deren unterschiedliche Isotope etwa 100  $\gamma$ -Übergänge aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit werden Mößbauer-Messungen mit dem bereits oben erwähnten  $^{57}\text{Fe}$ -Isotop (14.4 keV) als auch mit dem  $^{151}\text{Eu}$ -Isotop (21.6 keV) durchgeführt.

## 4.6 UV-Elektronenanregungsspektroskopie

Mit einer Strahlung im nahen UV-, sichtbaren und nahem IR-Bereich (ca.  $5000\text{ cm}^{-1}$  bis  $50000\text{ cm}^{-1}$ , bzw. 2000 nm bis 200 nm) lassen sich Elektronen der äußeren Schalen anregen. Da diese in der Regel unmittelbar an einer chemischen Bindung beteiligt sind, können durch Messungen in diesem Spektralbereich wesentliche Informationen über die geometrische Struktur sowie die Elektronenstruktur der zu untersuchenden chemischen

Verbindung erhalten werden. Für hinreichend verdünnte Lösungen gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz (14):

$$\log I_0/I = E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (14)$$

Die handelsüblichen Geräte sind in der Lage, die Extinktion  $E$  direkt zu messen. Bei bekannter Konzentration  $c$  und Schichtdicke  $d$  kann so der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  bestimmt werden.  $\varepsilon$  ist eine substanzspezifische Konstante. Substanzen, die in keinem Lösungsmittel löslich sind, können mittels diffuser Reflexion gemessen werden. Dabei wird die Probe mit einem Weißstandard gemörsert und gegen diesen Standard gemessen. Die Messung erfolgt nach der Methode der integrierenden Sphäre (Ulbricht-Kugel). Bei der Reflexionsspektroskopie erfolgt die Bestimmung der Intensität nach der Kubelka-Munk-Funktion (15) [47]:

$$R_{\text{Probe}}/R_{\text{Standard}} = r \quad \text{mit } R = \text{Remission und } f(r) = (1 - r)^2 / 2r = \alpha/S \quad (15)$$

Die Größe  $\alpha$  entspricht im wesentlichen dem Extinktionskoeffizienten und  $S$  ist der Streukoeffizient. Dieser hängt stark von der Korngröße ab und bleibt nur unterhalb eines bestimmten Korngrößengrenzwertes konstant. Die Kubelka-Munk-Funktion ist eine Näherung und geht von einer unendlichen Schichtdicke der Probe aus. In der Praxis reicht dazu eine Schichtdicke von etwa 1 mm. Die Messung der Proben erfolgt an einem Spektrometer des Typs Varian Cary 5. Als Weißstandard wird Bariumsulfat benutzt.

## 5 Quaternäre Oxidchalkogenide der Seltenerdmetalle vom Typ $\text{Ln}_w\text{M}_x\text{Q}_y\text{O}_z$ (Ln = Seltenerdmetall, M = Hauptgruppen- oder Nebengruppenelement, Q = S, Se)

### 5.1 Einleitung

In der Natur wurden bis jetzt lediglich fünf Mineralien als Oxidsulfide identifiziert. Es sind dies Kermesit  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$  [48], Cetineit  $(\text{K,Na})_{3+x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_3(\text{Sb}_2\text{S}_3)(\text{OH})_x \cdot (2.8-x)\text{H}_2\text{O}$  (mit  $x \leq 0.5$ ) sowie Sarabautit  $\text{CaSb}_{10}\text{S}_6\text{O}_{10}$  [49], Bazhenovit  $\text{Ca}_7\text{S}_7\text{O}_3(\text{OH})_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  [50] und Viaeneit  $\text{Fe}_{3.8}\text{Pb}_{0.2}\text{S}_8\text{O}$  [51]. Mineralische Oxidselenide oder -telluride sind sogar gänzlich unbekannt. Vielleicht mag dies mit ein Grund dafür sein, daß in der Chemie Oxidchalkogenide im Vergleich zu den Oxiden oder Chalkogeniden bisher nur eher am Rande behandelt wurden.

Das erste künstliche Oxidsulfid  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ , ein Seltenerdmetalloxidchalkogenid, wurde bereits 1827 durch MOSANDER [52] synthetisiert. Bis zur völligen Strukturaufklärung durch ZACHARIASEN [53] vergingen jedoch 122 Jahre. In der Zwischenzeit wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts in den Arbeiten von BILTZ [54] sowie KLEMM et al. [55] über die Bildung von  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$  und  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$  berichtet. Eine systematische Untersuchung der homologen Serie  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  erfolgte in den 50er Jahren von Seiten verschiedener Autoren [56]. Die Entdeckung der außergewöhnlichen Lumineszenzeigenschaften, besonders von dotierten  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ -Verbindungen [57], führte im folgenden zur Untersuchung von gemischten quaternären Phasen  $\text{Ln}_w\text{M}_x\text{Q}_y\text{O}_z$ . Die erste derartige Verbindung,  $\text{CeBiOS}_2$ , wurde 1974 von CÉOLIN synthetisiert [58]. Weitere Untersuchungen beschränkten sich anfangs auf die Hauptgruppenelemente und wurden erst in den 80er Jahren auf die Nebengruppenelemente ausgedehnt.

Aus struktureller Sicht können die quaternären Verbindungen in zwei Klassen eingeteilt werden:

- Schichtstrukturen, vorwiegend bei Hauptgruppen- und späten Nebengruppenelementen
- 3D-Strukturen, vorwiegend bei frühen Nebengruppenelementen

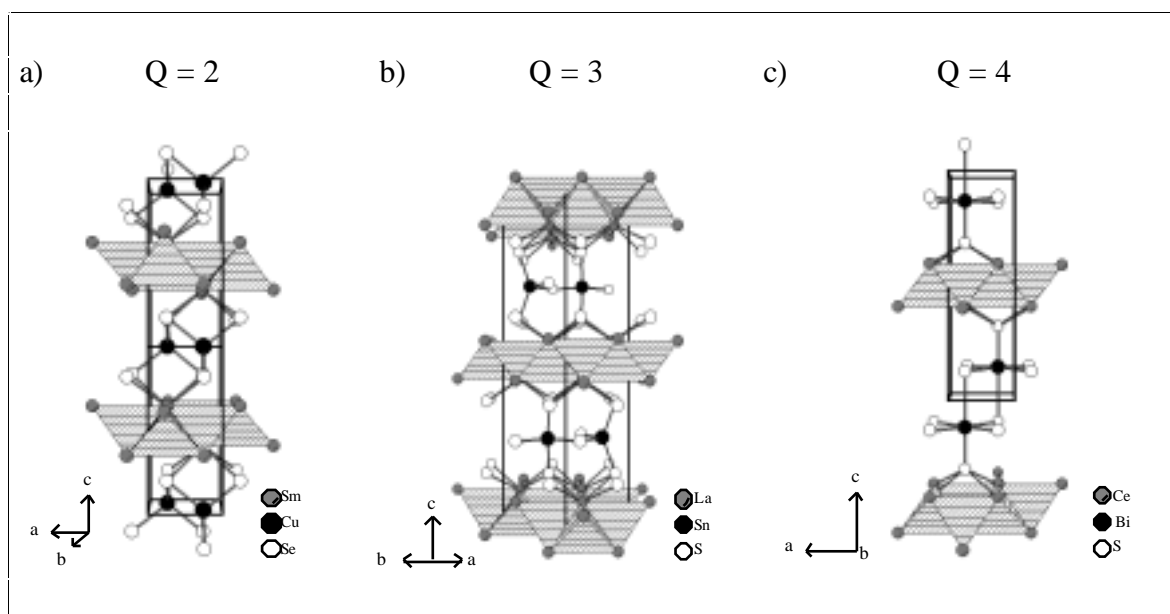
### 5.1.1 Schichtstrukturen

Die Schichtstrukturen lassen sich in der Mehrzahl durch die allgemeine Formel  $(\text{LnO})_x(\text{MQ})_y$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) beschreiben. Der Sauerstoff ist dabei ausschließlich an das Ln-Metall gebunden. Es werden  $\text{Ln}_4\text{O}$ -Tetraeder gebildet, die ihre vier Kanten mit vier benachbarten Tetraedern teilen und so eine planare tetragonale, bzw. quasi-tetragonale, Anordnung ergeben. Demgegenüber ist das Erscheinungsbild der  $[\text{MQ}]_y$ -Schichten vielfältiger. Ihre Unterteilung erfolgt nach der Anzahl der Q-Lagen, welche zwei, drei oder vier betragen kann [59]. In Tabelle 2 ist eine Übersicht der verschiedenen Verbindungen für  $Q = 2$ ,  $Q = 3$  und  $Q = 4$  gegeben, in Abbildung 12 werden die Strukturen einiger der aufgeführten Oxidchalkogenide dargestellt. Die  $[\text{MQ}]_y$ -Schichten bestimmen die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen. So ist z.B.  $\text{LaOAgS}$  ein sehr guter Ionenleiter mit einer Aktivierungsenergie von  $\Delta E = 0.195 \text{ eV}$ .

Tabelle 2: Beispiele für Oxidchalkogenide mit Schichtstrukturen

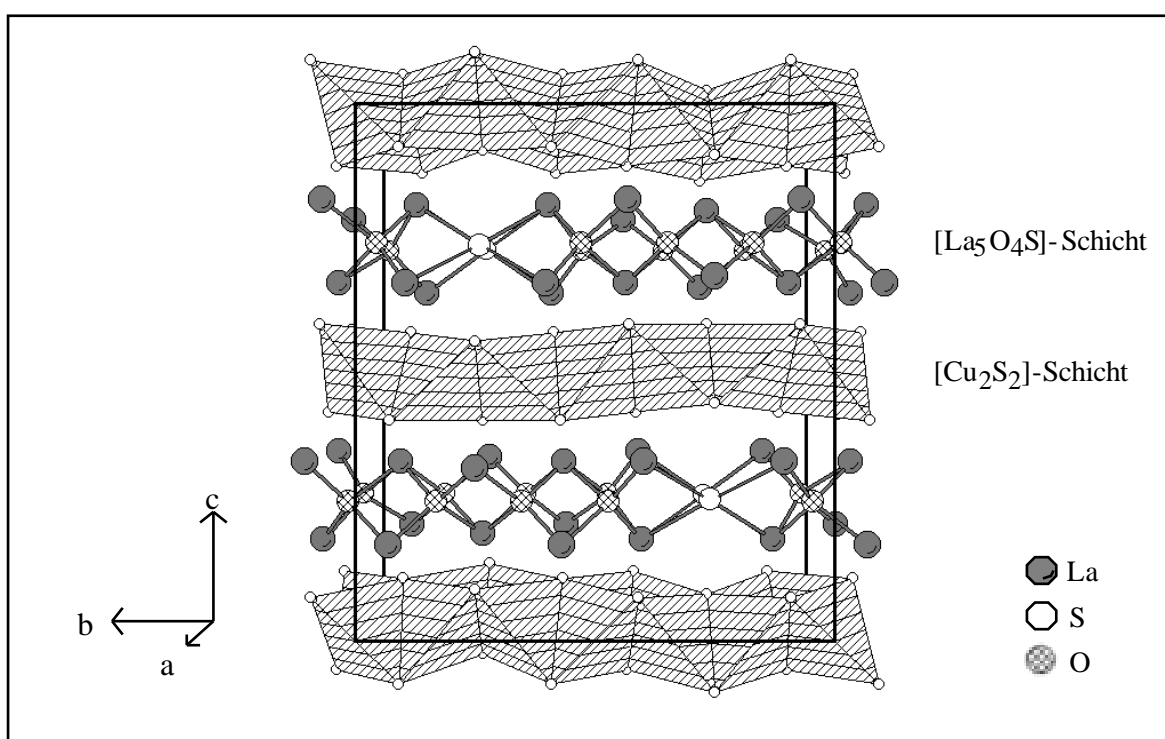
Anzahl Q	Verbindungen
Q=2	$\text{LaOCuS}$ [31], $\text{LaOAgS}$ [60], $(\text{NdO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ [61], $\text{LnOCuSe}$ ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) [62]
Q=3	$(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ [63], $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1.88}\text{Se}_{4.82}$ [64], $(\text{LaO})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ [65]
Q=4	$\text{LaOGaSe}_2$ [66], $\text{CeOBiS}_2$ [58]

Abbildung 12: Verschiedene Oxidchalkogenide mit Schichtstruktur:  
a)  $\text{SmOCuS}$ ; b)  $(\text{LaO})_4\text{Sn}_2\text{S}_6$ ; c)  $\text{CeOBiS}_2$

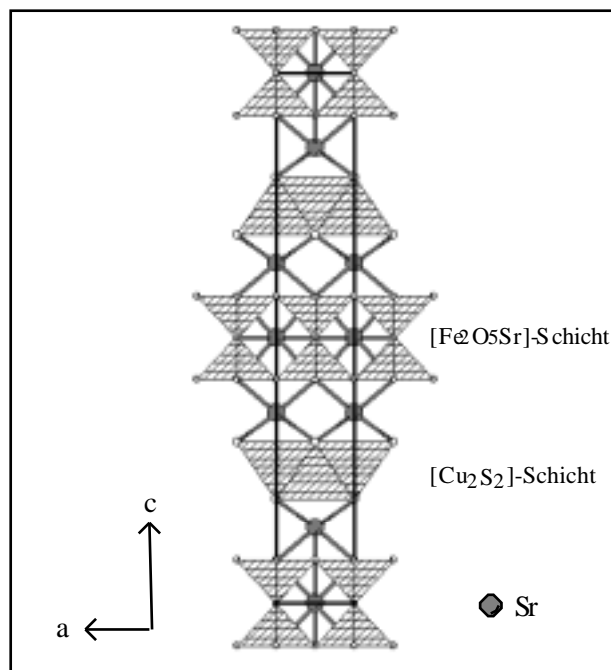


Sehr nahe verwandt mit der eben erwähnten Schichtstruktur des  $\text{LaOCuS}$ -Typs ist auch das bereits in der Einleitung beschriebene Oxidchalkogenid  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{Q}_2\text{O}_3$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) [30]. In der Struktur dieser Verbindung finden sich wieder die aus  $\text{La}_4\text{O}$ -Tetraedern gebildeten  $[\text{LaO}]$ -Schichten. Auch sie werden durch zwei Chalkogen-Lagen voneinander getrennt. Zwischen diese beiden Chalkogen-Lagen ist nun aber eine zusätzliche  $[\text{Fe}_2\text{O}]$ -Schicht eingebettet (vgl. Abbildung 6, Seite 6). Sie ist verantwortlich für die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Verbindung (van Vleck'scher Paramagnetismus, Halbleiter).

Abbildung 13: Die Struktur von  $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{S}_7\text{O}_4$ , Ansicht entlang  $[100]$



Bemerkenswert ist die Beobachtung des für Oxidchalkogenide erstmaligen Auftretens von metallischer Leitfähigkeit im Falle der Verbindung  $\text{La}_5\text{Cu}_6\text{S}_7\text{O}_4$  [67]. Die Struktur leitet sich ebenfalls vom  $\text{LaOCuS}$ -Typ ab, nur ist hier nicht die Chalkogen-Schicht wie bei  $\text{La}_2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Q}_2$  modifiziert, sondern die  $[\text{LaO}]$ -Schicht. Jedes fünfte Sauerstoffatom entlang der  $b$ -Achse ist durch ein Schwefelatom ersetzt, so daß sich eine  $[\text{La}_5\text{O}_4\text{S}]$ -Schicht ergibt (Abbildung 13). Zwischen diesen Lagen sind die  $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Schichten mit einer mittleren Oxidationsstufe des Kupfers von  $+7/6$  plaziert, die die metallische Leitfähigkeit bedingen. Im Vergleich dazu besitzen die Kupferatome in  $\text{LaOCuS}$  eine Wertigkeit von  $+1$ .

Abbildung 14: Struktur von  $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Auch die schweren Erdalkalimetalle, die sich aufgrund der mit den Seltenerdmetallen vergleichbaren Ionenradien chemisch ähnlich zu diesen verhalten, können Oxidchalkogenide bilden. So sind eine Reihe von Sr-Verbindungen bekannt, die strukturell gesehen als nahe Verwandte der oben beschriebenen  $Q = 2$  Oxidchalkogenide angesehen werden. In den beiden Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_5$  sowie  $\text{Sr}_2\text{CuMSO}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$ ) finden sich wie im  $\text{LaOCuS}$ -Typ  $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -

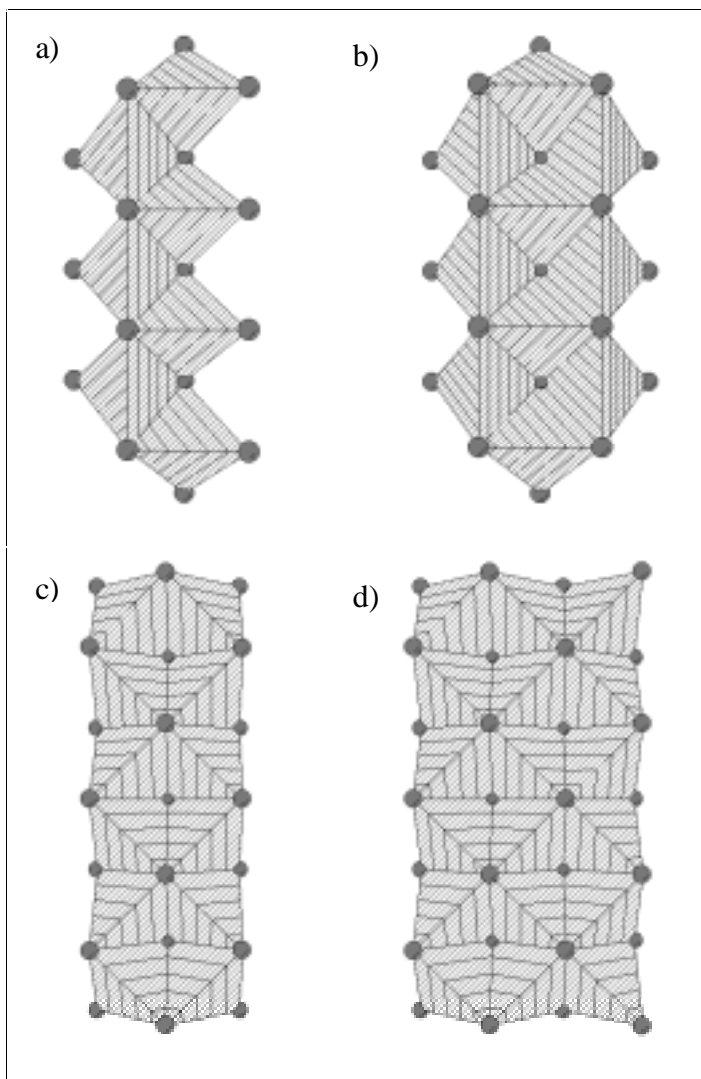
Schichten [68]. Die in der Struktur von  $\text{LaOCuS}$  vorkommenden tetragonalen  $[\text{LaO}]$ -Schichten sind nun jedoch durch perowskitartige Eisenoxid-Lagen ersetzt. Im Fall von  $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_5$  handelt es sich um eine  $[\text{Fe}_2\text{O}_5\text{Sr}]$ -Schicht (Abbildung 14), im Fall von  $\text{Sr}_2\text{CuMSO}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}$ ) um eine  $[(\text{MO}_3)(\text{SrO})(\text{SrO})(\text{MO}_3)]$ -Schicht. In jeder dieser Verbindungen liegt das Eisen, bzw. Chrom oder Indium, als dreiwertiges Ion vor und bestimmt somit maßgeblich die magnetischen Eigenschaften.

### 5.1.2 Dreidimensionale Strukturen

Die dreidimensionalen Verbindungen des Shear-Typs sind mit dem schichtförmig aufgebauten  $(\text{LnO})_x(\text{MQ})_y$ -Typ verwandt. Beim Shear-Typ liegt das Ln-Metall in Form von zwei unterschiedlichen Bändertypen vor, die sich direkt von den bekannten  $[\text{LnO}]$ -Schichten ableiten lassen [69]. Die Hauptcharakteristik der Schichtstrukturen, Sauerstoff ist ausschließlich an das Seltenerdmetall und das zweite Metall ausschließlich an Schwefel gebunden, bleibt auch bei den Shear-Typen erhalten.

Wird ein gerader Schnitt parallel zu der Grundfläche der Tetraeder einer  $[\text{LnO}]$ -Schicht durchgeführt, werden sogenannte „side shear planes“ erhalten. Ist  $n$  die Anzahl der  $\text{Ln}_4\text{O}$ -Tetraeder, die in einer normalen Sektion der entstandenen Bänder vorliegt, ergeben sich die



Abbildung 15: a)  $(\text{Ln}_2\text{O})$ ; b)  $(\text{Ln}_5\text{O}_3)$ ;  
 c)  $(\text{Ln}_3\text{O}_2)$ ; d)  $(\text{Ln}_4\text{O}_3)$ 


folgenden Stöchiometrien (Abbildung 15, a und b):

$$n = 2 \rightarrow (\text{Ln}_2\text{O}),$$

$$n \geq 3 \rightarrow (\text{Ln}_{n+2}\text{O}_n).$$

Wird hingegen ein Schnitt diagonal durch einen Viererblock von  $\text{Ln}_4\text{O}$ -Tetraedern durchgeführt, werden die „diagonal shear planes“ mit den folgenden Stöchiometrien erhalten, wobei das Glied für  $n = 2$  noch nicht experimentell bestätigt werden konnte (Abbildung 15, c und d):

$$n = 2 \rightarrow (\text{Ln}_3\text{O}_2),$$

$$n \geq 3 \rightarrow (\text{Ln}_{n+1}\text{O}_n).$$

Bei den drei bisher synthetisierten Verbindungen des Shear-Typs handelt es sich um  $\text{La}_4\text{As}_2\text{S}_6\text{O}_3$  mit  $(\text{La}_4\text{O}_3)$ -Bändern [70],  $\text{La}_3\text{GaS}_5\text{O}$  mit

$(\text{La}_2\text{O})$ -Bändern [71] sowie  $\text{La}_{10}\text{In}_6\text{S}_{17}\text{O}_6$  mit  $(\text{La}_5\text{O}_3)$ -Bändern [72] (Abbildung 16).

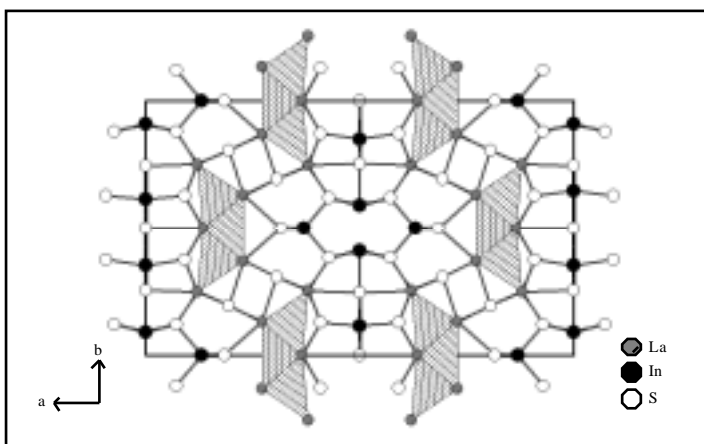


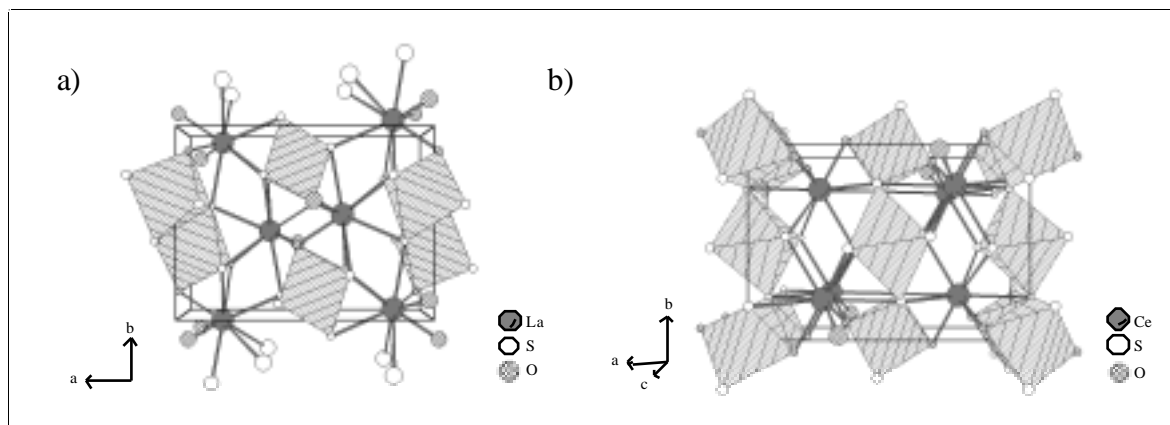
Abbildung 16:

Die sich aus  $(\text{La}_5\text{O}_3)$ -Bändern aufbauende Struktur von  $\text{La}_{10}\text{In}_6\text{S}_{17}\text{O}_6$  entlang der  $c$ -Achse betrachtet

Die dreidimensionalen Verbindungen der Gruppen 4, 5 und 6 weisen keine Gemeinsamkeiten zu den Schichtstrukturen oder den Shear-Verbindungen auf. Der Sauerstoff ist nicht mehr ausschließlich nur an das Ln-Metall gebunden und das Nebengruppenelement nicht ausschließlich nur an das Chalkogen. Die Strukturen werden durch das Verknüpfungsprinzip der Koordinationsoktaeder des Nebengruppenelements geprägt. Die Strukturen der quaternären Ln/Gruppe(4/5)-Oxidchalkogenide werden in den Kapiteln 5.2 und 5.3 ausführlich besprochen. An dieser Stelle sei lediglich näher auf die Verbindungen der Gruppe 6 eingegangen.

Es treten sowohl Oxidsulfide als auch Oxidselenide auf, die sich durch die allgemeine Formel  $\text{LnCrQ}_2\text{O}$  [ $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ ;  $\text{Q} = \text{S, Se}$ ] beschreiben lassen [73]. Die Oxidselenidverbindung existiert jedoch nur für  $\text{Ln} = \text{La}$ . Bei Betrachtung der Verknüpfungsmuster der Verbindungen fällt auf, daß sich die beiden Lanthanverbindungen von der Struktur der schwereren Homologen unterscheiden, diese jedoch ihrerseits untereinander wiederum isostrukturell sind (Abbildung 17). Dies erklärt auch die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Substanzen. Die Lanthanverbindungen weisen ein durch Super-Superaustausch hervorgerufenenes ferromagnetisches Verhalten auf ( $T_c = 35 \text{ K}$  bzw.  $51 \text{ K}$  für  $\text{Q} = \text{S}$  bzw.  $\text{Se}$ ), währenddessen sich die Nd-Verbindung durch Antiferromagnetismus ( $T_N = 72 \text{ K}$ ) auszeichnet.

Abbildung 17: Die Strukturen von  $\text{LaCrS}_2\text{O}$  (a) und  $\text{CeCrS}_2\text{O}$  (b)



Die beiden La-Verbindungen wurden weiterhin durch Raman- und Infrarot-Spektroskopie charakterisiert. Hierbei gelang es, den vorliegenden  $\text{CrQ}_5\text{O}$ -Oktaedern Absorptionsbanden oberhalb von  $400 \text{ cm}^{-1}$  sowohl im Raman- als auch im Infrarot-Spektrum zuzuordnen.

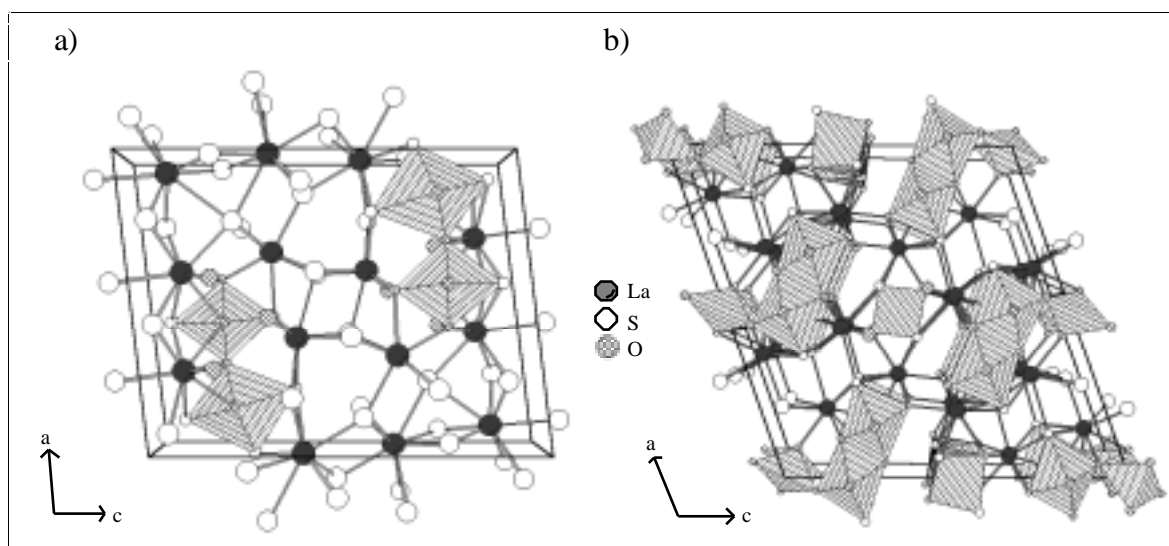
Über quaternäre Oxidchalkogenide der homologen Gruppe 6-Elemente Molybdän und Wolfram existieren bisher keine Literaturberichte. Auch über die Bildung von ternären Oxidchalkogeniden, wie sie von den Gruppe 4-Elementen Hafnium (HfSO [74]) und Zirkonium (ZrSO [75]) bekannt sind, liegen keinerlei Literaturhinweise vor. Dies ist sehr wahrscheinlich durch die hohe Stabilität der jeweiligen binären Oxide bzw. Sulfide begründet, die die Bildung von Oxidchalkogeniden recht unwahrscheinlich erscheinen lassen.

## 5.2 Quaternäre Oxidchalkogenide des Titans

### 5.2.1 Übersicht der bekannten Oxidchalkogenide des Titans

Über quaternäre Oxidchalkogenide des Titans wurde erstmals 1995 von CODY et al. berichtet [76]. Einkristalle von  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$  und  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8$  erhielt er aus der Reaktion in einer KBr-Schmelze bei  $950^\circ\text{C}$ .  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$  enthält das Titan in einer oktaedrischen Koordination, währenddessen die Struktur von  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8$  auch tetraedrisch koordiniertes Titan aufweist (Abbildung 18). Dies ist durch eine statistische Fehlordnung bedingt, wie sie auch von anderen quaternären Oxidchalkogeniden [64] bekannt ist.

Abbildung 18: Blick entlang der b-Achse auf die Strukturen von  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$  (a) und  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8$  (b)

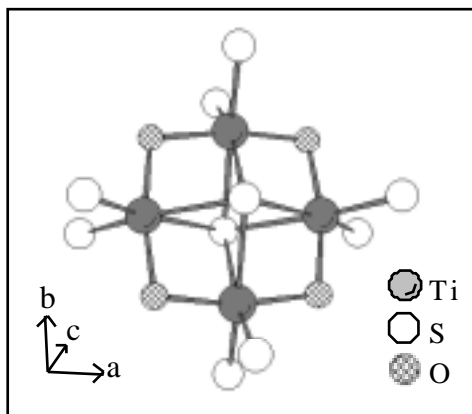


Beide Verbindungen enthalten Titan in der vierwertigen und Lanthan in der dreiwertigen Oxidationsstufe. Dies wird durch die Leitfähigkeitsuntersuchungen bei Raumtemperatur bestätigt, die einen Widerstand von mehr als  $10^6 \Omega\text{cm}$  ergeben.

Die magnetische Suszeptibilität der beiden Verbindungen wurde bei 5 kG gemessen. Die so ermittelten Daten für  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$  weisen auf einen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus bis etwa 30 K hin, dann steigt die Suszeptibilität bis zu einem Maximum bei 12 K an und fällt anschließend wieder ab.  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8$  besitzt ein normales Curie-Weiss Verhalten mit  $\mu_{\text{eff}} = 0.30 \text{ B.M. pro } \text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8\text{-Einheit}$ .

Von TRANCHITELLA et al. wurde 1996 über ein weiteres  $\text{Ti}^{+4}$ -Oxidsulfid berichtet [77]. Einkristalle von  $\text{La}_{14}\text{Ti}_8\text{S}_{33}\text{O}$  konnten bei  $950^\circ\text{C}$  durch Verwendung von  $\text{LaCl}_3$  als Mineralisator erhalten werden. Die Struktur der Verbindung besitzt als charakteristisches Bauelement eine  ${}^2_{\infty}[(\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_4)(\text{TiS}_6)_{4/2}]^{-12}$ -Schicht, die sich entlang der ab-Ebene erstreckt. Sie ist aufgebaut aus  $[\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_6]$ -Clustern (Abbildung 19), die über  $\text{TiS}_6$ -Oktaeder miteinander verbrückt sind.

Abbildung 19:  $[\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_6]$ -Cluster



Ungefähr zur gleichen Zeit berichtete auch DEUDON et al. [78] von einer Verbindung, die sie zufällig bei dem Versuch der Synthese der neuen Misfit-Phase  $(\text{LaS})_{1+x}\text{TiS}_2$  gefunden hatte. Die Struktur der Verbindung  $\text{La}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  enthält ebenfalls  $[\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_6]$ -Cluster, die in diesem Fall jedoch entlang der a-Achse über einen und entlang der b-Achse über zwei  $\text{TiS}_6$ -Oktaeder zu

${}^2_{\infty}[(\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_4)(\text{TiS}_6)_{2/2}(\text{Ti}_2\text{S}_{10})_{2/2}]^{-20}$ -Ebenen verknüpft sind. Auch die analoge Cer-Verbindung wurde von CODY et al. [79] dargestellt, ebenfalls als Nebenprodukt einer Misfit-Synthese entstanden. Beide Oxidsulfide enthalten die Titanatome in den Oxidationsstufen +3 als auch +4. Während der Fertigstellung dieser Arbeit wurde sowohl von CARIO et al. [80] als auch von TRANCHITELLA et al. [81] über eine Reihe von Verbindungen berichtet, die sich als  $\text{La}_{8+x}\text{Ti}_{8+y}\text{S}_{24}\text{O}_4$  ( $x + y \leq 2$ ) beschreiben lassen. Die

Strukturen der Verbindungen beinhalten wiederum als das gemeinsame Element eine  $\infty^2[(\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_4)(\text{TiS}_6)_{4/2}]$ -Schicht. Es handelt sich um eine Verbindungsklasse, die sich durch eine Kombination von Fehlern, Leerstellen und der Bildung von festen Lösungen auszeichnet. Dies hat zur Folge, daß die Oxidationsstufe des Titans sehr flexibel ist. Bei der von CODY erhaltenen Verbindung  $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{S}_{24}\text{O}_4$  beträgt die mittlere Wertigkeit des Titans + 3.2, für die drei von TRANCHITELLA erhaltenen Oxidsulfide  $\text{La}_{8.75}\text{Ti}_{9.25}\text{S}_{24}\text{O}_4$ ,  $\text{La}_{8.50}\text{Ti}_{9.50}\text{S}_{24}\text{O}_4$ , und  $\text{La}_{8.10}\text{Ti}_{8.05}\text{S}_{24}\text{O}_4$  liegen die Oxidationsstufen bei + 3.22, + 3.21 und + 3.94.

Zu keiner der letztgenannten Verbindungen wurden jedoch physikalische Untersuchungen durchgeführt, so daß die magnetischen und elektronischen Eigenschaften dieser Substanzen unbekannt sind.

Zuletzt wurde von BOYER-CANDALEN [82] über ein neues Oxidsulfid,  $\text{Nd}_{16}\text{Ti}_5\text{S}_{17}\text{O}_{17}$ , berichtet. Titan liegt in der vierwertigen Oxidationsstufe vor. Die Struktur der Verbindung kann schematisch auf der Basis von schichtartigen  $[\text{NdS}]$ -Fragmenten des NaCl-Typs beschrieben werden. Diese Fragmente kreuzen sich senkrecht und bilden rechteckige Kanäle entlang der c-Achse. Die Kanäle sind von fünf jeweils über Ecken verknüpfte  $\text{TiO}_6$ -Oktaederketten sowie vier weiteren Nd-Atomen aufgefüllt (Abbildung 20).

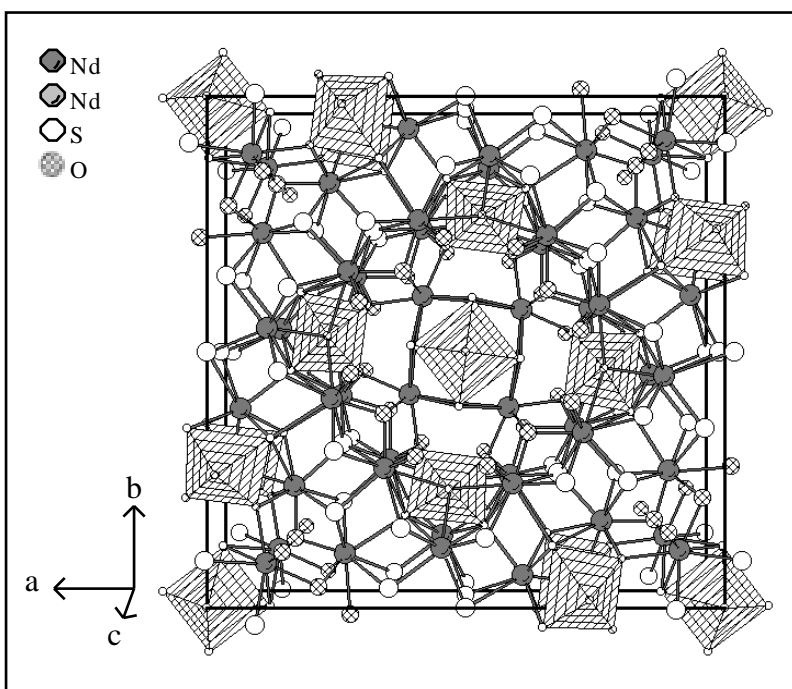


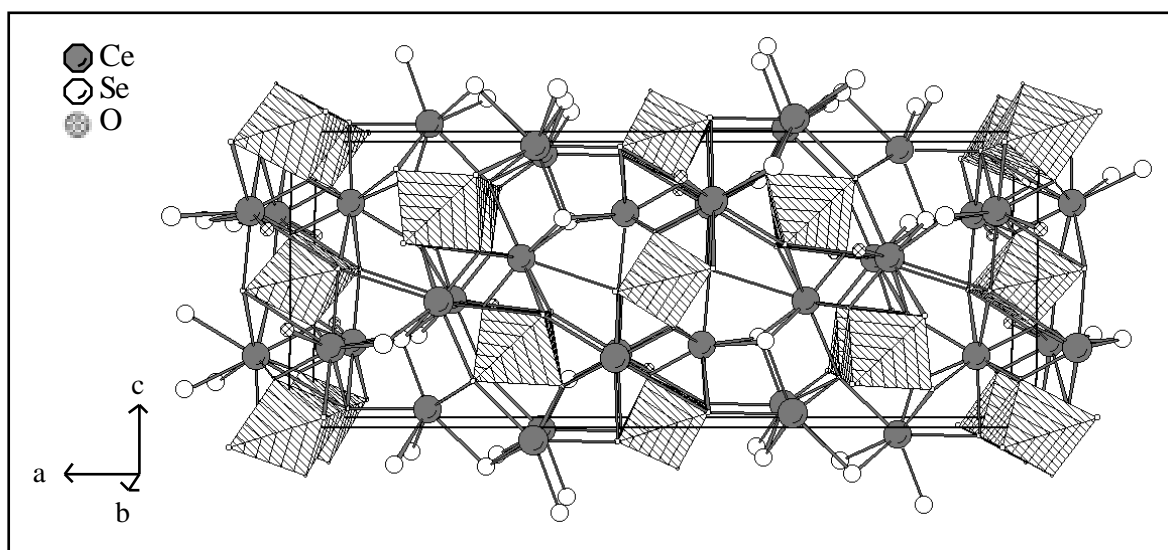
Abbildung 20:

Die Elementarzelle von  $\text{Nd}_{16}\text{Ti}_5\text{S}_{17}\text{O}_{17}$ , die zu den  $[\text{NdS}]$ -Fragmenten gehörenden Nd-Atome sind dunkler hervorgehoben

Erst nach Abschluß der präparativen Untersuchungen zu quaternären Oxidchalkogeniden im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals über eine Reihe von quaternären Oxidseleniden des Titans berichtet. Alle Verbindungen wurden mit Kaliumhalogeniden als Schmelzmittel bei  $950^\circ\text{C}$  synthetisiert.

Die Titanoxidselenide der Serie  $\text{Ln}_{3,67}\text{Ti}_2\text{Se}_6\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) [83] enthalten zu gleichen Anteilen  $\text{Ti}^{+3}$  und  $\text{Ti}^{+4}$ . Die Struktur wird aus zwei über Selenatome verknüpfte Schichten aufgebaut, die sich als  $\infty[\text{Ce}_4\text{Ti}_2\text{Se}_4\text{Se}_{5/2}\text{O}_4]$  und  $\infty[\text{Ce}_{3,33}\text{Ti}_2\text{Se}_3\text{Se}_{5/2}\text{O}_4]$  beschreiben lassen (Abbildung 21). Die Ti-Atome sind oktaedrisch von Selen- und O-Atomen umgeben. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft und die Ti-Atome weisen einen kürzesten Abstand von ungefähr  $3.8 \text{ \AA}$  auf. Demnach sind diese Verbindungen halbleitend, da es zu keiner Überlappung der d-Orbitale kommt.

Abbildung 21: Die Struktur von  $\text{Ce}_{3,67}\text{Ti}_2\text{Se}_6\text{O}_3$



Zuletzt wurden zwei weitere Titanoxidselenide dargestellt [84]. Es handelt sich zum einen um die gemischtvalente Verbindung  $\text{La}_6\text{Ti}_3\text{Se}_9\text{O}_5$ , in der zwei Drittel der Ti-Ionen als  $\text{Ti}^{+3}$  und ein Drittel als  $\text{Ti}^{+4}$  vorliegen. Zum anderen wurde das erste Seltenerdmetall-oxidchalkogenid erhalten, welches ausschließlich  $\text{Ti}^{+3}$  enthält,  $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Se}_5\text{O}_4$ . Über die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der beiden Verbindungen wurden jedoch noch keine Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund ihrer Struktur und den daraus resultierenden Ti-Ti-Abständen werden sie jedoch als Halbleiter eingestuft.

## 5.2.2 Oxidsulfide mit einem $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Cluster

### 5.2.2.1 Das Oxidsulfid $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ [85]

#### 5.2.2.1.1 Synthese von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$

Die Verbindung bildet sich bei der Verwendung folgender Ausgangsstoffe:

$\text{La}_2\text{S}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	Ti	S	
5	1	3	6	[mol]
5	1	3	7	[mol]
$\text{La}_2\text{S}_3$	$\text{TiO}_2$	Ti	S	
1	1	1	1	[mol]
1	1	1	2	[mol]

Die Substanzen werden in der angegebenen Stöchiometrie innig miteinander vermischt, in graphitierte Quarzglasampullen gefüllt und im Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) abgeschmolzen. Die Ampullen werden dann für eine Woche bei Temperaturen zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Zur Zucht von Einkristallen werden 0.1 g der erhaltenen Probe in eine Quarzampulle (15 cm Länge, Durchmesser 1 cm) zusammen mit  $5 \text{ mg/cm}^3$  Jod gefüllt und unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff im Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird nun in einem Zweizonen-Ofen bei  $900^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$  vier Wochen lang erhitzt. Nach dieser Zeit haben sich am kühleren Ende der Ampulle metallisch glänzende, kurzprismatische Kristalle von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  bis 2 mm Länge abgeschieden.

Als Nebenprodukte werden bei dieser Reaktion  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$  sowie wenig  $\text{TiS}_2$  erhalten. Die Verbindung  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  ist unempfindlich gegenüber Luft und Wasser. Eine halbquantitative EDS-Analyse ergibt eine ungefähre Zusammensetzung von  $\text{La}:\text{Ti}:\text{S} = 1:1:3$ . Eine quantitative Mikrosondenanalyse mittels WDS ergibt das folgende Ergebnis:

La:	46.83 Gew.-%	(ber. 46.77)
Ti:	18.09 Gew.-%	(ber. 18.14)
S:	32.00 Gew.-%	(ber. 32.38)
O:	2.80 Gew.-%	(ber. 2.71)
	<hr/>	
	99.72 Gew.-%	(ber. 100)

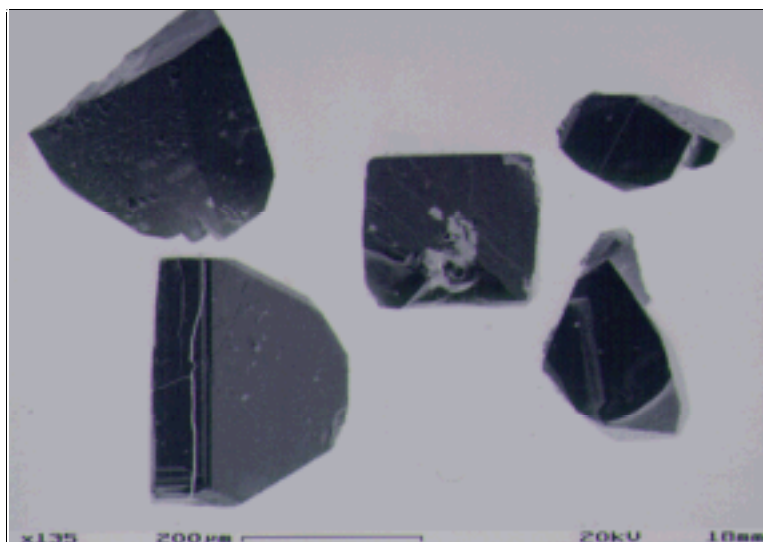


Abbildung 22:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$

### 5.2.2.1.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$

Ein pyramidaler Kristall wird mit Epoxidkleber an der Spitze einer Glaskapillare befestigt. Diese befindet sich auf dem Probenhalter eines Goniometerkopfes, der auf ein Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) geschraubt wird. Auf der Basis von 54 zufällig gefundenen Reflexen im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  werden die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt:

$$\begin{array}{ll} a = 10.479(1) [\text{\AA}] & \alpha = 90.00 \\ b = 10.479(1) [\text{\AA}] & \beta = 90.00 \\ c = 8.331(2) [\text{\AA}] & \gamma = 90.00 \end{array}$$

Die Intensitäten dreier Checkreflexe, die nach jeweils 97 gemessenen Reflexen bestimmt werden, zeigen keine signifikanten Veränderungen der Meßbedingungen an. Die Datensammlung erfolgt im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$ -Methode. Die Datenreduktion wird unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisierungseffekten sowie einer Profilanpassung mittels der XDISK-Routine durchgeführt. Die Absorption wird durch eine semiempirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, XEMP) berücksichtigt. Zur Bestimmung der Raumgruppe als auch zur weiteren Überprüfung der Kristallqualität werden einerseits Weissenberg-Aufnahmen als auch Precession-Aufnahmen entlang der c-Achse gemacht. Es ergeben sich keine Hinweise auf das Vorliegen eines Zwillings. Die beobachtete Laue-Symmetrie und die systematischen Auslöschungen sind konsistent mit der tetragonalen Raumgruppe P4/mmm, die auch durch die korrekte und erfolgreiche Lösung und Verfeine-



nung der Struktur bestätigt wird. Die Startwerte der La-, Ti- und S-Atome können mittels direkter Methoden bestimmt werden. Die Verfeinerung von einem La-, vier Ti- sowie allen S- und O-Atomen führt zu einem Gütefaktor  $R1 \approx 0.06$ . Dabei sind zwei Maxima von jeweils ungefähr  $8 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  in der Elektronendichtekarte der Differenz-Fourier-Synthese zu beobachten, welche auf die Existenz weiterer Atomlagen hinweisen. Sie befinden sich  $1.30 \text{ \AA}$  voneinander entfernt in zwei benachbarten Schwefeloktaedern. Diese beiden alternierenden Lagen werden mit zwei weiteren Ti-Atomen besetzt. Die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der beiden Lagen unter Berücksichtigung einer weiteren Extinktionskorrektur und Einführung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome führt zu abschließenden Gütefaktoren von  $R1 = 0.027$  sowie  $wR2 = 0.060$ . Die Besetzungsfaktoren für Ti(2) und Ti(3) konvergieren dabei zu  $0.192(4)$  bzw.  $0.058(4)$ . Die endgültige Elektronendichtekarte ergibt keine auffälligen Peaks.

Die Verfeinerung der Struktur von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  weist bei der Betrachtung der anisotropen Temperaturparameter zwei Besonderheiten auf. Sowohl die zwei am Ende der Verfeinerung hinzugekommenen Ti(2) und Ti(3) als auch Ti(5) besitzen stark verzerrte Thermalellipsoide mit Achsenverhältnissen von 10:1:1 (für Ti(2) und Ti(3)) sowie 5:5:1 (für Ti(5)). Versuche, die Struktur in einer niedrigeren Symmetrie, mit inversen Ti-Positionen (bei gleicher Besetzung) oder mit Ti auf der Lage  $(\frac{1}{2} 0 0)$  zu verfeinern, führen zu keiner Konvergenz. Außerdem ist es nicht möglich, die Struktur mit den Lösungen der parallel zu der Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlichten Verbindungen  $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{S}_{24}\text{O}_4$  und  $\text{La}_{8+x}\text{Ti}_{8+y}\text{S}_{24}\text{O}_4$  ( $x + y \leq 2$ ) zu lösen. Eine Ti-Besetzung der Position  $(0.443 0 0)$  mit dem Faktor 0.5 schlägt ebenso fehl wie die S-Besetzung (ebenfalls mit Faktor 0.5) der Lage  $(0.175 0.152 0)$ . Es werden auch keine Hinweise für das Vorliegen von Lanthan auf den Titan-Positionen gefunden. Dies ist ein deutlicher Beweis dafür, daß es sich bei  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  um einen neuen Vertreter dieser Verbindungsklasse handelt.

Weitere Einzelheiten zu den Ergebnissen sind in Tabelle 3 sowie im Anhang (9.2.1) gegeben. Aus den Ergebnissen läßt sich mit Hilfe des Programms LAZY PULVERIX ein Röntgenbeugungsdiagramm berechnen, welches sich zur Überprüfung der erhaltenen Phasen bei Reaktionen im Phasensystem La/Ti/S/O eignet. Es ist in Abbildung 23 wiedergegeben.

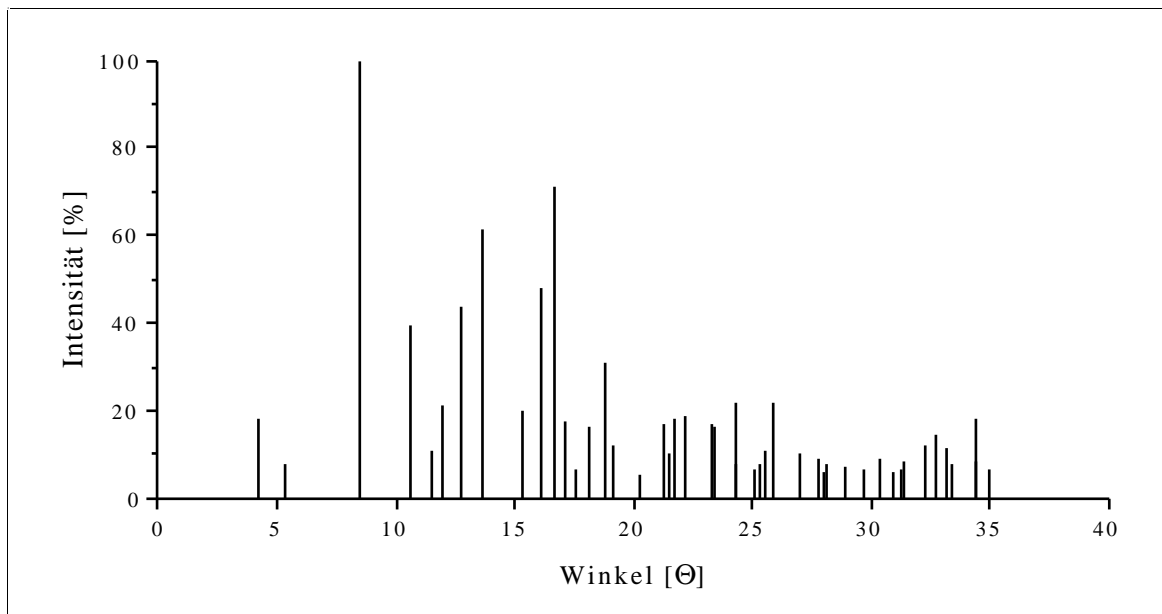
Tabelle 3: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ 

Summenformel	$\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$
Molmasse [g/mol]	2375.82
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/mmm
a [Å]	10.479(1)
b [Å]	10.479(1)
c [Å]	8.331(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	914.8(3)
Formeleinheiten pro Zelle	1
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.4 x 0.4 x 0.3, metallisch, pyramidal
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.312
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$4.88 \leq 2\theta \leq 54.12$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 1, -13 \leq k \leq 1, -10 \leq l \leq 10$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2696
symmetrieunabhängige Reflexe	643
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	614
R(int)	0.038
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	12.33
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.2834 / 0.3770
F(000) [e]	1070
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	53
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.004 P)^2 + 13.99 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.027 / 0.060
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.029 / 0.061
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.240
Extinktionskorrektur	0.008(1)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	2.62 / -0.95

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Abbildung 23: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ 


### 5.2.2.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$

Eine Polyeder-Darstellung der Einheitszelle der Verbindung ist in Abbildung 24 gegeben.

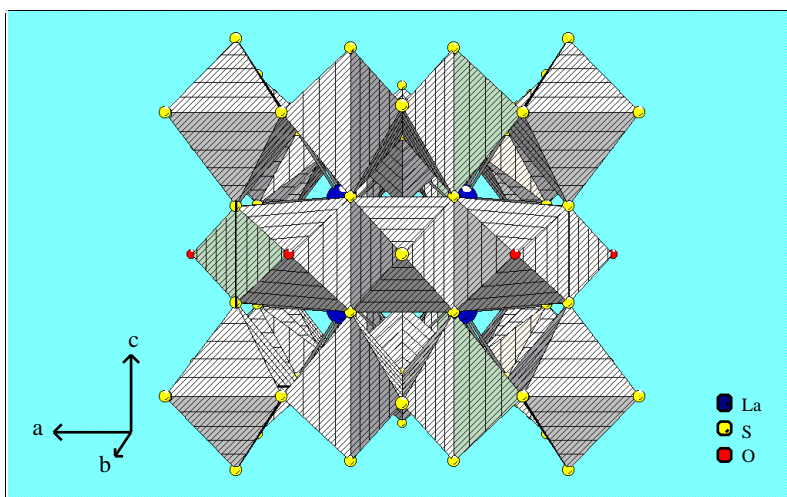
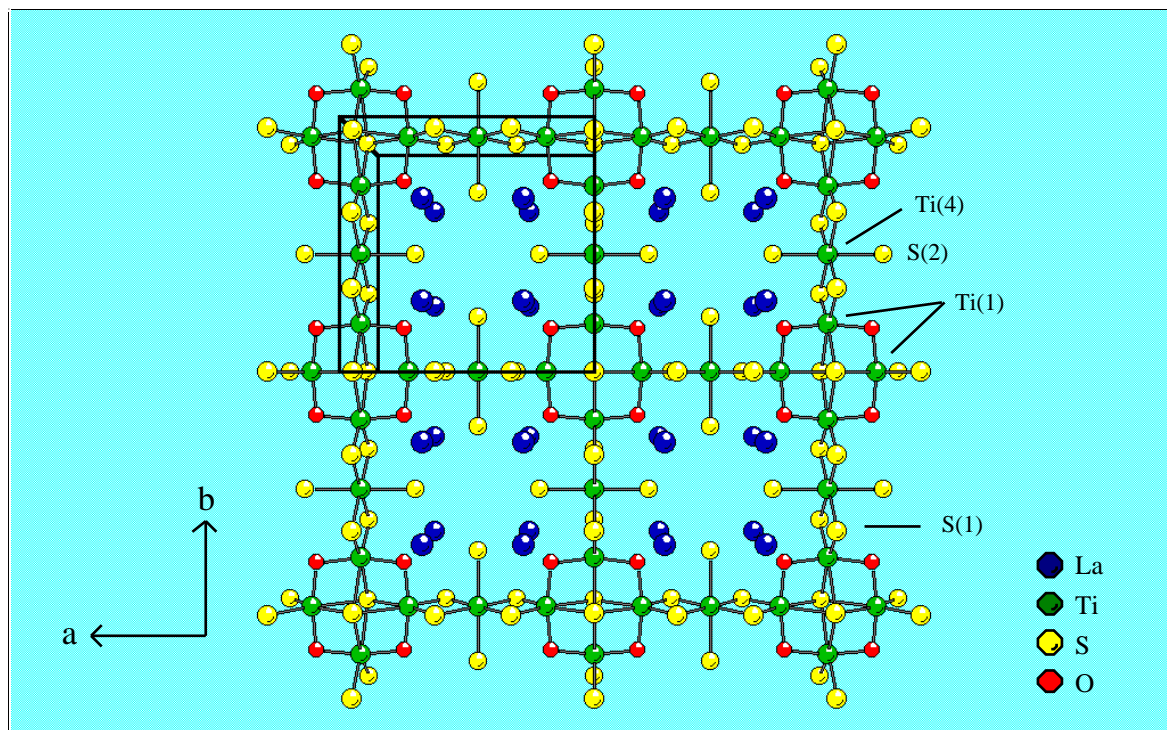


Abbildung 24:

Verknüpfung der  $\text{TiS}_6$ - und der  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Oktaeder sowie der  $\text{TiS}_4$ -Tetraeder in der Verbindung  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ , dargestellt ist die Elementarzelle

Die Kristallstruktur von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  weist als charakteristisches Strukturelement Ketten von kantenverknüpften  $\text{TiS}_6$ - bzw.  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Oktaedern auf, die sich entlang der a- und b-Achse erstrecken (Abbildung 25).

Abbildung 25: Polyedernetzwerk innerhalb der ab-Ebene von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ 

Die einzelnen Oktaeder dieser Ketten sind dabei in einem ABB-Muster angeordnet. Die Ti-Ti-Abstände innerhalb dieser Ketten liegen zwischen  $4.314(4) \text{ \AA}$  für jeweils benachbarte  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Oktaeder und  $3.082(2) \text{ \AA}$  für miteinander verknüpfte  $\text{Ti}(1)\text{S}_4\text{O}_2$ - und  $\text{Ti}(4)\text{S}_6$ -Oktaeder. An den Kreuzungspunkten dieser rutilähnlichen Ketten entstehen tetranukleare  $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Cluster mit kurzen Ti(1)-Ti(1)-Abständen von  $3.051(3) \text{ \AA}$ . Sie werden durch die  $\text{Ti}(4)\text{S}_6$ -Oktaeder miteinander verbunden. Dabei entstehen parallel der ab-Ebene  $\infty^2[(\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_4)(\text{TiS}_6)_{4/2}]^{-16}$ -Schichten, welche sowohl über  $\text{Ti}(6)\text{S}_6$ -Oktaeder als auch über die nur partiell besetzten  $\text{Ti}(2)\text{S}_6$ - und  $\text{Ti}(3)\text{S}_6$ -Oktaeder entlang der c-Achse eckenverknüpft sind.

In dem quadratischen Tunnel, der durch die sich kreuzenden rutilähnlichen Ketten entlang der c-Achse gebildet wird, sind die verbleibenden Ti(5)-Atome angeordnet. Sie befinden sich auf der vierzähligen Achse (Wyckoff-Position 1c) und sind durch vier S(3)- und zwei S(5)-Atome koordiniert. S(5) befindet sich ebenfalls auf der vierzähligen Achse (Wyckoff-Position 2h). Durch die Sauerstoffatome der  $\text{Ti}(1)\text{S}_4\text{O}_2$ -Einheiten als auch durch die S(2)-Atome der  $\text{Ti}(4)\text{S}_6$ -Oktaeder werden trigonal-prismatische Lücken gebildet, welche von S(1) und S(5) dreifach überkappt werden. In diese neunfache Koordination fügen sich die La-Atome ein. Sie liegen auf den Zelldiagonalen (Wyckoff-Position 8r, Abbildung 26).

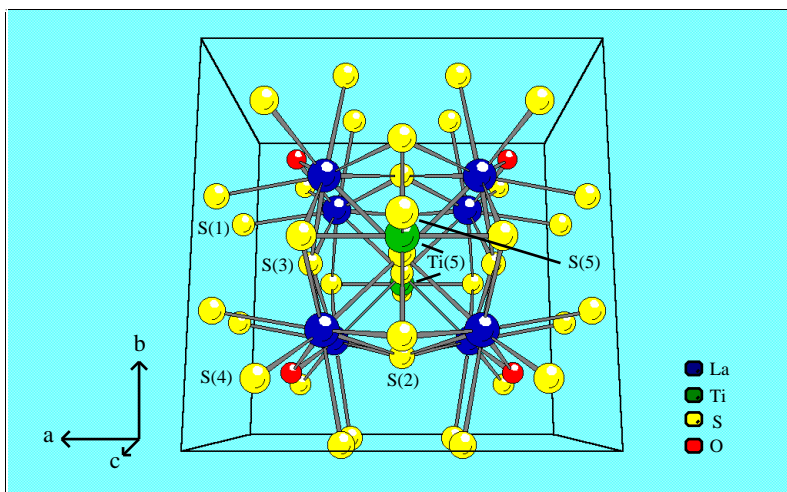


Abbildung 26:

Die Koordination um die La-Atome und Ti(5) innerhalb der sich entlang der c-Achse erstreckenden Kanäle

Ti(2) und Ti(3) befinden sich alternierend in einem Oktaeder gebildet aus S(1)-, S(3)- und S(4)-Atomen. Das Zentrum des Oktaeders ist von den Liganden mit  $2.98 \text{ \AA}$  zu weit entfernt, um Ti die Besetzung dieser Position zu erlauben (Abbildung 27). Eine weitere mögliche Oktaederlücke wird hingegen aus vier S(1)- und zwei S(3)-Atomen mit dem Zentrum ( $\frac{1}{2} 0 0$ ) gebildet. Insgesamt existieren somit drei Oktaederlücken für eine mögliche Positionierung von zwei Ti-Atomen. Jedoch ist jedes Zentrum dieser drei Oktaeder zu weit für eine vollständige oktaedrische Koordinierung der Ti-Atome durch die S-Atome entfernt. Weiterhin sind die drei Oktaederzentren viel zu nahe beieinanderliegend, um eine gleichzeitige Besetzung mit Titan zu erlauben. Damit resultiert durch jede mögliche Besetzung einer dieser Oktaederlücken mit einem oder mehreren Ti-Atomen praktisch zwangsläufig eine Fehlordnung von Ti-Atomen mit tetraedrischer Koordinierung in diesem Strukturabschnitt.

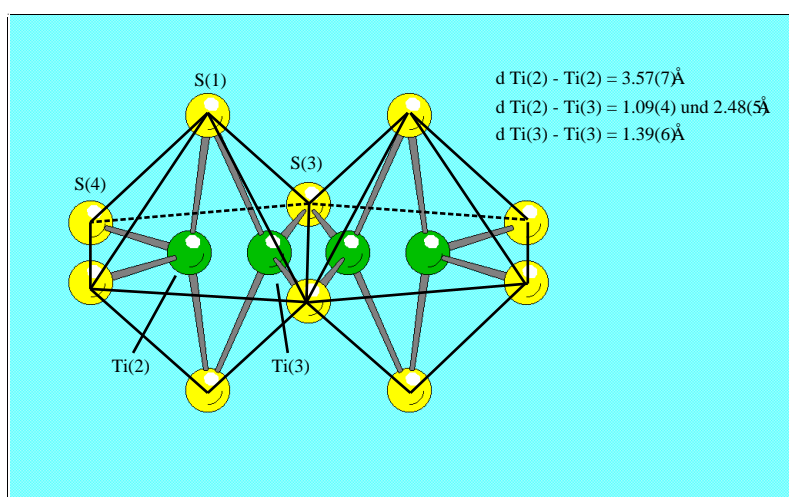


Abbildung 27:

Die Fehlordnungen von Ti(2) und Ti(3) innerhalb der drei möglichen Oktaeder, die durch jeweils zwei S(1), S(3) und S(4) oder vier S(1) und zwei S(3) gebildet werden

Wie schon im Kapitel 5.2.1 dargelegt, ist in der von DEUDON berichteten Verbindung  $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{S}_{24}\text{O}_4$  ein Ti-Atom fehlgeordnet um die Lage  $(\frac{1}{2} 0 0)$  positioniert. Auch in  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  ist diese Fehlordnung durch Ti(3) gegeben, wenngleich mit einem anderen Besetzungsfaktor. Die genaue Ti-Position mit Besetzungsfaktor 0.5 in  $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{S}_{24}\text{O}_4$  ist  $(0.443 0 0)$ ; im Vergleich ist in der hier besprochenen Verbindung  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  die Ti(3)-Position  $(0.439 0 0)$  mit Faktor 0.058 besetzt. Außerdem befindet sich ein weiteres Ti-Atom (Ti(2)) auf der Lage  $(0.316 0 0)$  mit Besetzungsfaktor 0.192, besetzt also eindeutig die Oktaederlücke gebildet aus jeweils zwei S(1), S(3) und S(4). Diese Fehlordnung tritt in  $\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{S}_{24}\text{O}_4$  nicht auf.

Ebenfalls werden keine Hinweise auf das Vorliegen von Lanthan in den Oktaederzentren nach Art der von TRANCHITELLA [81] entdeckten Verbindungen gefunden. Dies mag an der für diese Arbeit gewählten Präparationsmethode liegen, die anders als zu der zitierten Arbeit nicht von einer  $\text{LaCl}_3$ -Schmelze als Mineralisator ausgeht, sondern Jod als Transportmittel über eine Gasphase benutzt. So ist es auch möglich, eine hochsymmetrische Verbindung entgegen den Aussagen TRANCHITELLAS bei Temperaturen unterhalb von  $1000^\circ\text{C}$  zu erhalten. Alle Versuche jedoch, eine Verbindung mit der Stöchiometrie  $\text{La}_8\text{Ti}_8\text{S}_{24}\text{O}_4$  darzustellen, bei der sich auf keiner dieser drei möglichen Positionen Titan befindet, sind bisher gescheitert.

### 5.2.2.2 Das Oxidsulfid $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ [83]

#### 5.2.2.2.1 Synthese von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

Die Verbindung bildet sich bei der Umsetzung der folgenden Reaktionsgemische in den angegebenen Stöchiometrien:

$\text{Nd}_2\text{S}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Ti	S	
5	1	3	6	[mol]
5	1	3	7	[mol]
$\text{Nd}_2\text{S}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{TiS}_2$	Ti	
8	4	24	3	[mol]
8	4	24	4	[mol]

Die Substanzen werden in den angegebenen Mischungsverhältnissen in evakuierte Quarzampullen eingeschlossen und auf  $1000^\circ\text{C}$  für eine Woche erhitzt. Dabei wird während des Aufheizvorganges für zehn Stunden ein Stop bei  $400^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die so erhaltenen schwarzbraunen Pulver werden anschließend in 15 cm lange und 1 cm Durchmesser besitzende Quarzampullen eingefüllt und im Temperaturgradienten bei  $900^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$  für vier Wochen erhitzt. Als Transportagens dient Jod ( $5 \text{ mg/cm}^3$ ). Sowohl am heißeren als auch kühleren Ende des Quarzrohres haben sich bis 2 mm lange schwarze Kristalle mit halbmatt glänzendem Glanz gebildet. Als Nebenprodukte treten Neodymoxidsulfide und, am kühleren Ende des Rohres, die Verbindung  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  auf (vgl. Kapitel 5.2.4.2). Untersuchungen mit EDS ergeben eine ungefähre Zusammensetzung der Kristalle von  $\text{Nd}:\text{Ti}:\text{S} = 5:3:11$ .

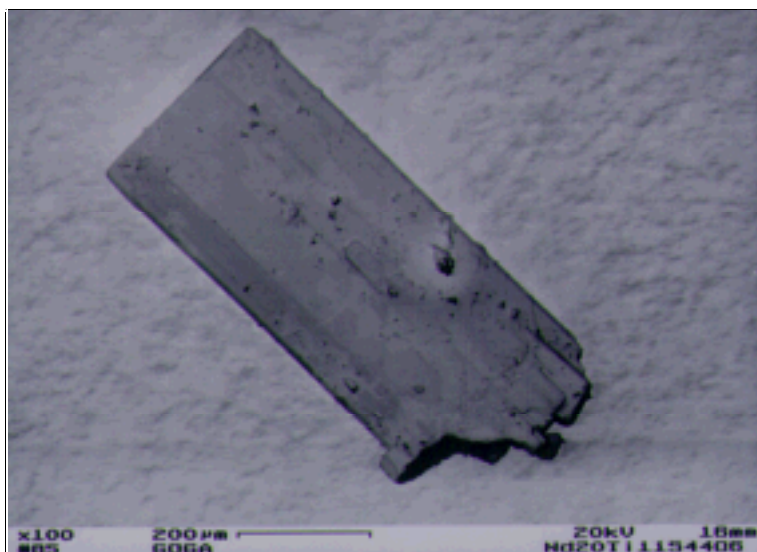


Abbildung 28:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

#### 5.2.2.2.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

Ein flacher nadelförmiger Kristall der Verbindung wird mit Epoxidkleber auf der Spitze einer dünn ausgezogenen Glaskapillare befestigt und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) optisch zentriert und justiert. Mittels 50 hochindizierter Reflexe im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  werden die Gitterkonstanten bestimmt:

$$\begin{array}{ll} a = 14.224(3) \text{ \AA} & \alpha = 90.00 \\ b = 22.424(4) \text{ \AA} & \beta = 90.00 \\ c = 10.367(2) \text{ \AA} & \gamma = 90.00 \end{array}$$

Die Datensammlung erfolgt im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  und die regelmäßige Kontrolle von drei Checkreflexen zeigt keine Veränderung der Kristallqualität bzw. der Meßbedingungen an. Die erhaltenen Rohdaten werden sowohl einer Lorentz- als auch einer Polarisationskorrektur unterzogen und zu relativen Strukturamplituden reduziert. Die Absorptionskorrektur wird mittels eines  $\Psi$ -Scans semi-empirisch durchgeführt. Die beobachtete Laue-Symmetrie und die systematische Auslöschungsbedingung  $h + k = 2n$  weisen auf die möglichen orthorhombischen Raumgruppen  $\text{Pmn}2(1)$  und  $\text{Pmmn}$  hin. Die Struktur wird mit direkten Methoden in der Raumgruppe  $\text{Pmmn}$  gelöst. Das Startmodell beinhaltet die Positionen der Nd- und Ti-Atome. Durch sukzessive Fourier-Synthesen werden die anderen Atomlagen aufgefunden. Die Verfeinerung erfolgt für alle Atome mit anisotropen Temperaturparametern. Die Anwendung einer Extinktionskorrektur ergibt eine Verbesserung des  $wR2$ -Wertes um 0.02 auf einen endgültigen Wert von  $wR2 = 0.057$  ( $R1 = 0.033$ ). Die abschließende Elektronendichtekarte zeigte keine Bereiche größer als  $1.90 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

Im Anhang (9.2.2) sowie in Tabelle 4 werden weitere Einzelheiten zu den Ergebnissen und Meßbedingungen der Kristallstrukturbestimmung gegeben. Aus den Ergebnissen der Einkristalluntersuchung wird ein Pulverröntgenbeugungsdiagramm berechnet (Abbildung 29).

Abbildung 29: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

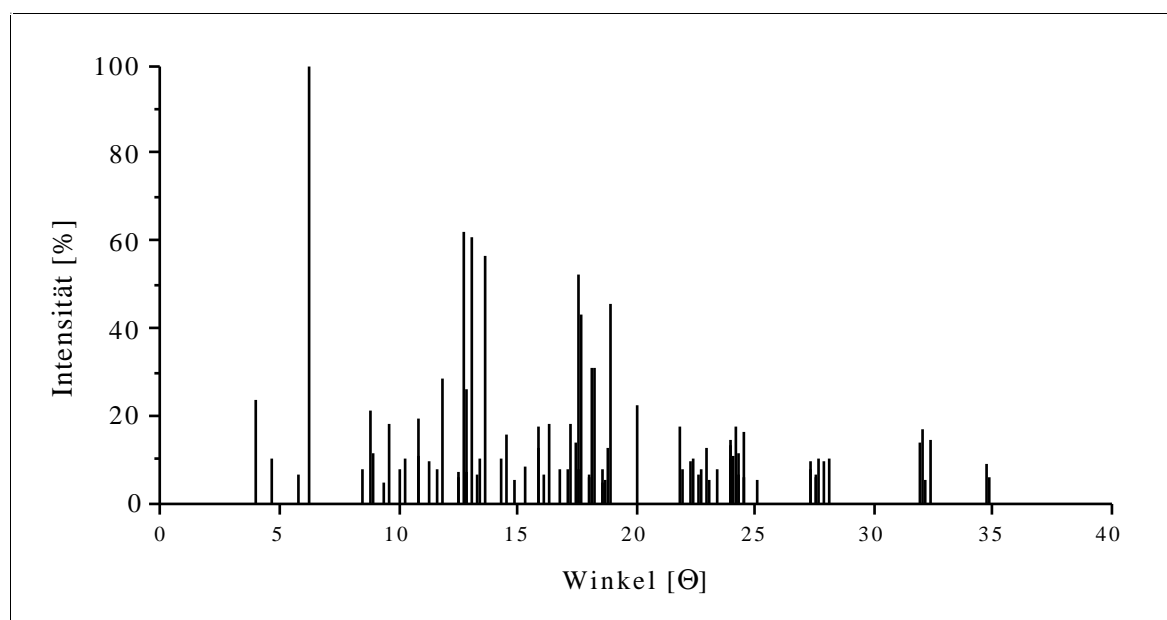




Tabelle 4: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ 

Summenformel	$\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$
Molmasse [g/mol]	4918.33
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmmn
a [Å]	14.224(3)
b [Å]	22.424(4)
c [Å]	10.367(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3306.6(1)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.6 x 0.6 x 0.2, schwarze flache Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.940
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	4.32 ≤ 2θ ≤ 54.12
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 18, -28 ≤ k ≤ 28, 0 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	7552
symmetrieunabhängige Reflexe	3875
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	2576
R <sub>(int)</sub>	0.059
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	18.03
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.2087 / 0.3398
F(000) [e]	4388
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	206
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0098 P) <sup>2</sup> } mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.033 / 0.057
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.061 / 0.060
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.001
Extinktionskorrektur	0.00008(1)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	1.90 / -1.48

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \qquad [b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

### 5.2.2.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

Die Elementarzelle von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  mit Blick entlang der  $c$ -Achse ist in Abbildung 30 wiedergegeben. Die Struktur weist ähnliche Bauelemente wie  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  auf und ist isostrukturell mit den von DEUDON ( $\text{La}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{24}\text{O}_6$ ) und CODY ( $\text{Ce}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{24}\text{O}_6$ ) erhaltenen Verbindungen (vgl. Kapitel 5.2.1). Die Einheitszelle beinhaltet sieben symmetrieunabhängige Nd-, sechs Ti-, fünfzehn S- und drei O-Atome.

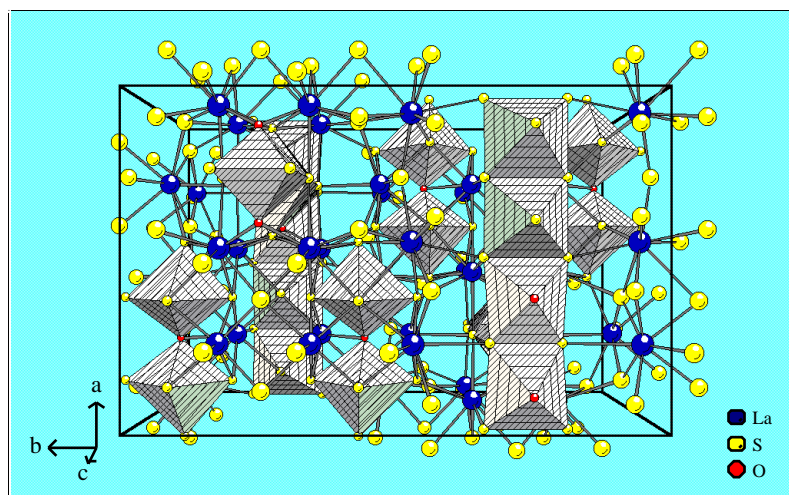


Abbildung 30:

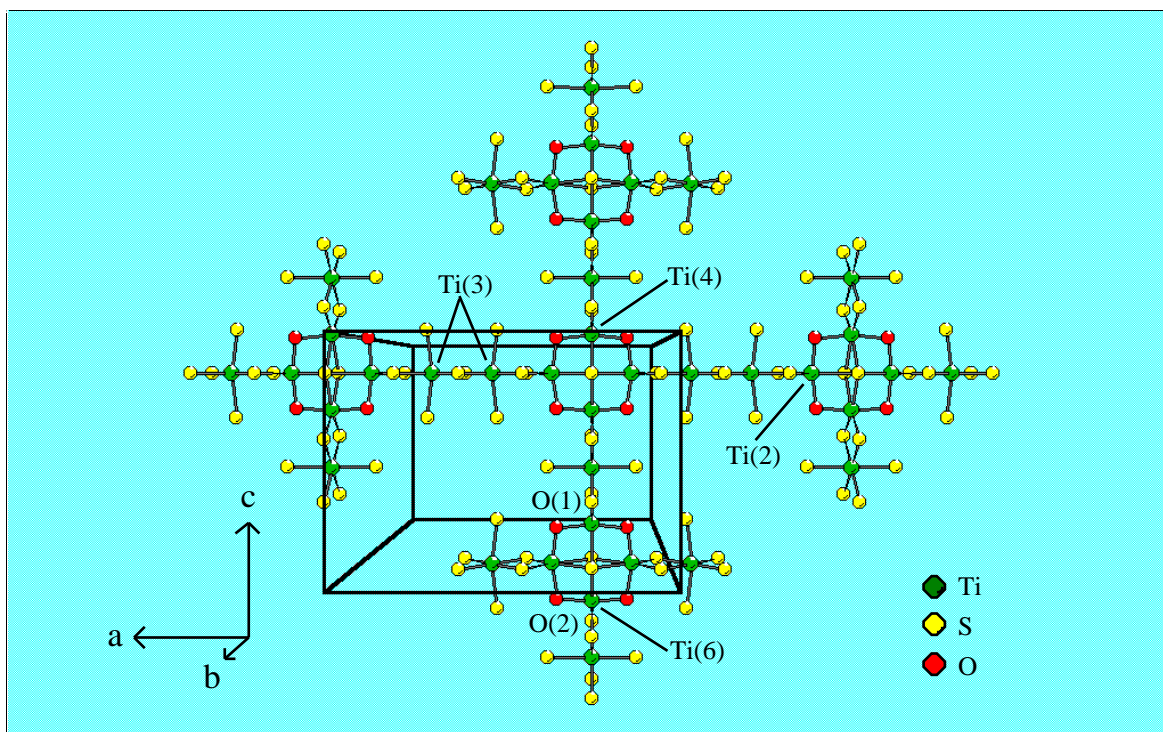
Die Elementarzelle von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ , schraffierte Oktaeder repräsentieren die Ti-Atome in oktaedrischer  $\text{TiS}_6$ -,  $\text{TiS}_5\text{O}$ - und  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Koordination

Alle Titanatome befinden sich in einer oktaedrischen S- oder gemischten S/O-Umgebung. Die Bindungsabstände liegen dabei in Bereichen, wie sie für  $\text{TiS}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$  gegeben sind. Ti(3) und Ti(5) sind ausschließlich von Schwefel koordiniert, demgegenüber sind Ti(2), Ti(4) und Ti(6) von vier S- und zwei O-Atomen umgeben. Ti(1) schließlich ist von fünf S- und einem O-Atom benachbart.

Die  $\text{TiX}_6$ -Oktaeder ( $X = \text{S}, \text{O}$ ) bilden rutilähnliche Ketten entlang der  $a$ - und  $c$ -Achse (Abbildung 31). Die parallel der  $a$ -Achse verlaufenden Ketten beinhalten  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ - und  $\text{TiS}_6$ -Oktaeder, angeordnet in einem AABB-Muster. Ketten entlang der  $c$ -Achse weisen hingegen ein ABB-Muster auf. Die Ti-Ti-Abstände innerhalb der Ketten entlang  $a$  betragen hierbei 3.283(3) Å für Ti(2)-Ti(3), 3.297(5) Å für Ti(3)-Ti(3) und 4.362(6) Å für Ti(2)-Ti(2). Für die Ketten parallel der  $c$ -Achse ergeben sich Abstände von 3.079(7) Å (Ti(4)-Ti(5)), 3.106(6) Å (Ti(5)-Ti(6)) und 4.181(7) Å (Ti(4)-Ti(6)). Die Ketten kreuzen sich an den  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Segmenten, um tetranukleare  $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Cluster zu formen, analog zu der Verbindung  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  (vgl. Kapitel 5.2.2.1.3). Die Ti-Ti-Abstände innerhalb des

Clusters spiegeln mit  $2.999(4) \text{ \AA}$  (Ti(2)-Ti(6)) und  $3.043(4) \text{ \AA}$  (Ti(2)-Ti(4)) die Metall-Metall-Wechselwirkungen wider. Die verbleibenden Ti(1)-Atome befinden sich in  $[\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O})\text{S}_{10}]$ -Einheiten, die aus eckenverknüpften Oktaedern gebildet werden.

Abbildung 31: Netzwerk gebildet aus kantenverknüpften  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ - und  $\text{TiS}_6$ -Oktaedern



Die Nd-Atome befinden sich entweder die Rutilketten umgebend oder zwischen den  $\infty^2[(\text{Ti}_4\text{S}_2\text{O}_4)(\text{TiS}_6)_{2/2}(\text{Ti}_2\text{S}_{10})_{2/2}]^{-20}$ -Schichten. Vier Nd(1)- und vier Nd(2)-Atome, dreifach überkappt trigonal-prismatisch koordiniert, bilden einen Tunnel entlang  $c$ , der eine der Rutilketten beinhaltet (Abbildung 32).

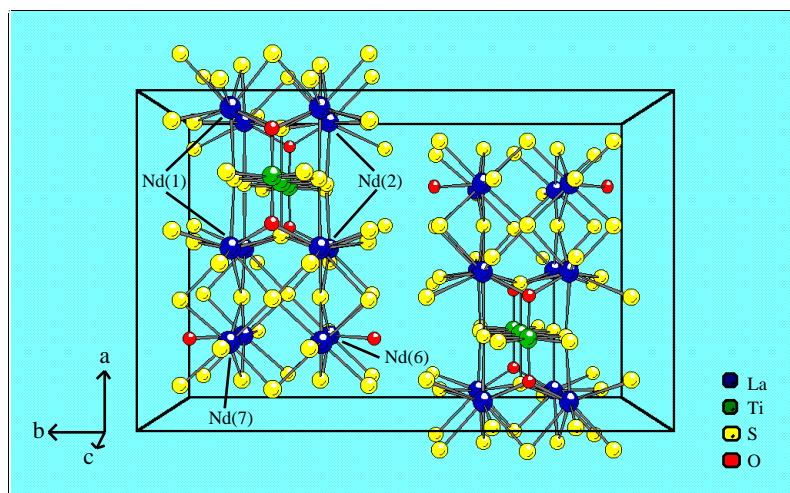


Abbildung 32:

Die Koordinationspolyeder der Neodymatome Nd(1), Nd(2), Nd(6) und Nd(7), gemeinsam mit den sich entlang der  $c$ -Achse erstreckenden Rutilketten

Die vier Nd(1)-Atome liegen in einer Ebene parallel zu  $ac$ , wobei ihre Koordinationspolyeder über gemeinsame Flächen (S(8), S(10), O(2)) oder gemeinsame Ecken (S(12)) miteinander verknüpft sind. Dieselbe Situation ergibt sich für die vier Nd(2)-Atome, deren Koordinationspolyeder über die gemeinsamen Flächen (S(2), S(8), O(1)) oder Ecken (S(11)) verbunden sind. Die Koordinationspolyeder von Nd(1) und Nd(2) sind wiederum über gemeinsame Flächen, gebildet aus S(2), S(6) und S(8), verknüpft.

Das die Nd(1)- und Nd(2)-Atome enthaltende Bauelement ist über Flächen, bestehend aus S(6), S(7), S(9) einerseits sowie S(4), S(6), S(10) andererseits, mit den Nd(6)- und Nd(7)-Koordinationspolyedern verbunden. Diese bilden ihrerseits einen Tunnel entlang der  $a$ -Achse, der eine weitere Rutilkette aufnimmt. Die zuletzt genannten Nd-Atome befinden sich in einer sieben- bzw. achtfachen Koordination, wobei die Nd(6)-O(3)-Bindung mit 2.90(1) Å ungewöhnlich lang ist.

Die verbleibenden Nd-Atome Nd(3), Nd(4) und Nd(5) befinden sich in zweifach überkappeter trigonal-prismatischer Koordination und verbinden die aus Nd(1), Nd(2), Nd(6) und Nd(7) bestehenden Einheiten.

### 5.2.2.3 Die elektronischen Strukturen der quaternären Oxidsulfide $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ und $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

Geht man davon aus, daß die Anionen aufgrund ihres großen Abstandes zueinander keinerlei bindende Wechselwirkungen eingehen, ergibt sich sowohl für Sauerstoff als auch Schwefel das Vorliegen zweifach negativ geladener Ionen. Das Seltenerdmetall wird in beiden Verbindungen als in der Oxidationsstufe + 3 vorliegend betrachtet. Die mittlere Oxidationsstufe des Titans der beiden Verbindungen errechnet sich daraufhin durch einfache Subtraktion zu + 3.55 für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  und + 3.63 für  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ .

Im Falle des  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  nimmt die Oxidationsstufe des Titans somit eine Mittelstellung innerhalb der insgesamt vier bekannten Oxidchalkogenide der Verbindungsklasse  $\text{La}_{8+x}\text{Ti}_{8+y}\text{S}_{24}\text{O}_4$  ein (vgl. Tabelle 5). Ausgehend von einer strukturellen Betrachtung ist es naheliegend, das Vorliegen von  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen an den Kreuzungspunkten der rutilähnlichen Ketten zu erwarten. Dort treten sehr kurze Ti-Ti-Abstände von 3.051(3) Å auf, die eine  $d^1$ - $d^1$ -Wechselwirkung vermuten lassen. Auch in den bekannten Magnéli-Phasen  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$

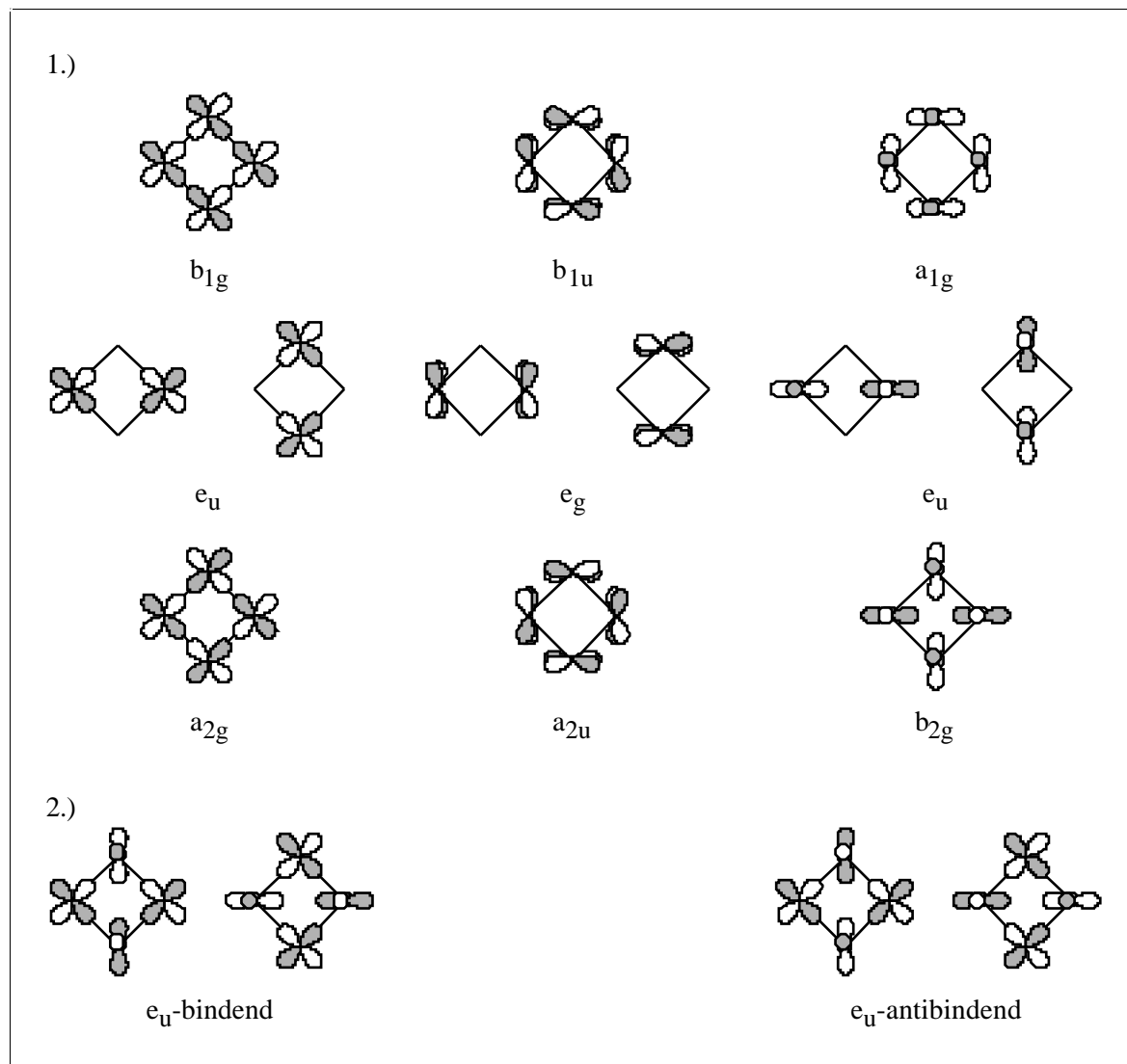
( $n = 4-8$ ) treten die  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen an den Kreuzungspunkten der sich durchdringenden Rutilketten auf. Die Betrachtung der Ti-O-Bindungsabstände innerhalb der  $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Cluster bei allen bekannten Verbindungen des  $\text{La}_{8+x}\text{Ti}_{8+y}\text{S}_{24}\text{O}_4$ -Typs, sowie bei  $\text{Sr}_{5.8}\text{La}_{4.4}\text{Ti}_{7.8}\text{S}_{24}\text{O}_4$  [76] als einem Derivat dieses Typs, ergibt einen weiteren Hinweis auf die Positionen der  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen. Da  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen mit  $0.76 \text{ \AA}$  einen größeren Ionenradius besitzen als  $\text{Ti}^{+4}$ -Ionen mit  $0.68 \text{ \AA}$  [86], ändern sich die Ti-O-Bindungsabstände mit sich verändernder Oxidationsstufe. In Tabelle 5 sind diese Bindungsabstände der einzelnen Oxidsulfide ihren mittleren Oxidationsstufen gegenübergestellt. Deutlich sind hierbei zwei Gruppen zu erkennen, mit dem Trend zu längeren Ti-O-Abständen bei sinkender Oxidationszahl.

Tabelle 5: Variation des Ti-O-Bindungsabstandes innerhalb der tetranuklearen Cluster

Verbindung	mittlere Oxidationsstufe	Ti-O-Bindungslänge
$\text{Sr}_{5.8}\text{La}_{4.4}\text{Ti}_{7.8}\text{S}_{24}\text{O}_4$	+4.0	$1.944(7) \text{ \AA}$
$\text{La}_{8.10}\text{Ti}_{8.05}\text{S}_{24}\text{O}_4$	+3.94	$1.937(7) \text{ \AA}$
$\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$	+3.55	$1.968(5) \text{ \AA}$
$\text{La}_{8.75}\text{Ti}_{9.25}\text{S}_{24}\text{O}_4$	+3.22	$1.960(6) \text{ \AA}$
$\text{La}_{8.50}\text{Ti}_{9.50}\text{S}_{24}\text{O}_4$	+3.21	$1.958(6) \text{ \AA}$
$\text{La}_8\text{Ti}_{10}\text{S}_{24}\text{O}_4$	+3.20	$1.963(6) \text{ \AA}$

Eine analoge Betrachtungsweise gilt auch für die Positionen der  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen in  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ . Die mittlere Ti-O-Bindungslänge innerhalb der tetranuklearen Cluster beträgt wie bei der Lanthanverbindung  $1.968 \text{ \AA}$ . Deswegen ist es wahrscheinlich, daß die reduzierten Ti-Ionen ebenfalls innerhalb der Cluster lokalisiert sind. Die physikalischen Eigenschaften der beiden Ti-Verbindungen werden somit weitestgehend durch die Metall-Metall-Bindungen innerhalb der  $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Cluster bestimmt. Eine Betrachtung der elektronischen Struktur des Clusters wird mittels Extended-Hückel-Rechnungen durchgeführt [87].

Ausgehend von einem idealisierten  $\text{Ti}_4$ -Cluster mit  $D_{4h}$ -Symmetrie und gleichmäßigen Abständen zwischen den Titanatomen stehen drei Valenzorbitale pro Titanatom für direkte Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung. Durch Symmetriekombination ergeben sich daraus zwölf Molekülorbitale, die sich in drei bindende ( $b_{1g}$ ,  $a_{1g}$  und  $b_{1u}$ ), sechs nichtbindende (zwei  $e_u$  und ein  $e_g$ ) sowie drei antibindende ( $a_{2g}$ ,  $a_{2u}$  und  $b_{2g}$ ) Molekülorbitale gliedern lassen. Die möglichen Kombinationen sind in Abbildung 33 dargestellt.

Abbildung 33: Die Kombinationen der Molekülorbitale eines idealisierten  $\text{Ti}_4$ -Clusters

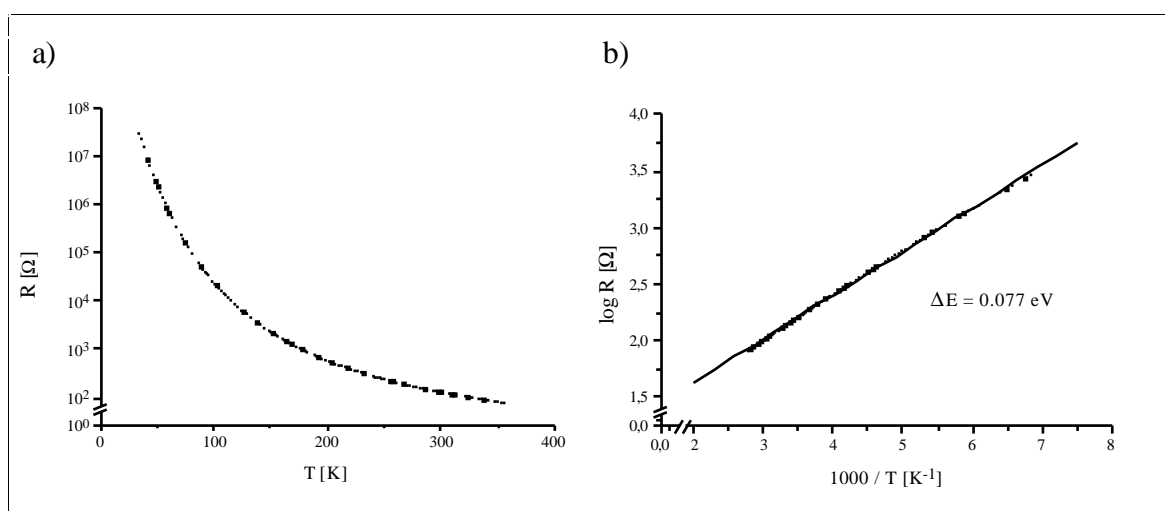
Das  $\sigma$ -bindende  $b_{1g}$ -Orbital wird dabei energetisch am niedrigsten liegen, währenddessen das die  $\sigma$ - und  $\delta$ -Wechselwirkungen kombinierende  $a_{1g}$ -Orbital bei etwas höherer Energie liegt. Die degenerierten  $1e_u$ -Orbitale, welche  $\pi$ -bindend zwischen den Ti-Atomen des Ringes sind, können eine Mischung zweiter Ordnung mit den  $2e_u$ -Orbitalen eingehen. Als Resultat davon wird die bindende Kombination stabilisiert, während die antibindende Kombination energetisch angehoben wird. Die zur Verfügung stehenden vier Valenzelektronen füllen demnach das bindende  $b_{1g}$ -Orbital ganz und die degenerierten  $1e_u$ -Orbitale halb auf. Solch ein halbbesetztes degeneriertes System kann eine orthorhombische Jahn-Teller-Verzerrung eingehen. Die gleichmäßigen Ti-Ti-Abstände würden sich dann in jeweils zwei lange und kurze Abstände aufspalten.

Dies könnte im Falle des Oxidsulfids  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  bei entsprechender Temperaturabsenkung tatsächlich erfolgen. Es konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Einkristall-Tiefemperaturmessungen durchgeführt werden, die einen weitergehenden Aufschluß über eventuell auftretende strukturelle Veränderungen ergeben können. Hinweise auf eine mögliche Jahn-Teller-Verzerrung finden sich bei den magnetischen Messungen (vgl. Kapitel 5.2.2.5). Im Fall der Neodymverbindung ergibt sich hingegen ein etwas anderes Bild. Der tetranukleare Cluster liegt nicht in Form eines Quadrats sondern in Form einer Raute vor. Die Verzerrung des Clusters findet entlang der c-Achse statt. Die resultierenden Ti(4)-Ti(2)-Abstände sind um  $0.044 \text{ \AA}$  länger als die Ti(6)-Ti(2)-Abstände. Die Symmetrie ist erniedrigt zu  $C_{2v}$ . Es ergeben sich bei einer Betrachtung mit Extended-Hückel zwei vollbesetzte Orbitale,  $1a_1$  und  $2a_1$ . Eine entsprechende Jahn-Teller-Verzerrung erscheint somit unwahrscheinlich.

#### 5.2.2.4 Widerstandsmessungen von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ und $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

Die Widerstandsmessungen an Einkristallen der beiden Verbindung weisen einen steigenden Widerstand mit fallender Temperatur auf (Abbildungen 34 und 35).

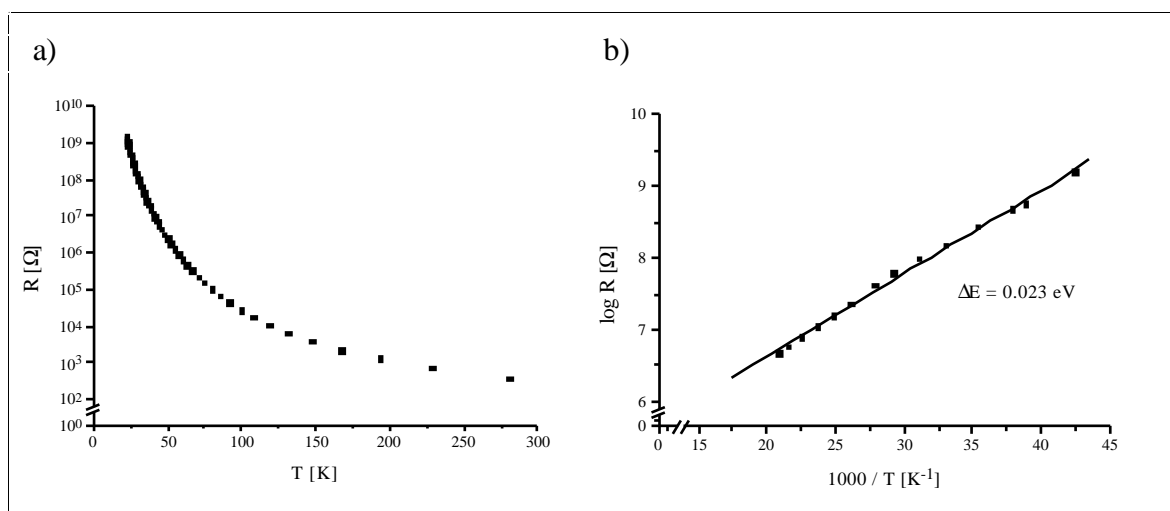
Abbildung 34: Widerstandsmessung von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$



Dieses Verhalten ist charakteristisch für Halbleitermaterialien. Die bei Raumtemperatur festgestellten Leitfähigkeiten von  $0.13 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ , bzw.  $0.11 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  für  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ , liegen ebenfalls im Größenordnungsbereich für Halbleiter. Die Bandlücken der jeweiligen Verbindungen werden aus der Auftragung  $\log \Omega$  gegen  $1000/T$

bestimmt. In einem Temperaturbereich zwischen 143 K und 357 K wird für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  ein Wert von 0.077 eV erhalten. Im Fall von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  ist die Linearität des Kurvenverlaufs  $\log \Omega$  gegen  $1000/T$  nur bei tiefen Temperaturen gegeben. Bei höheren Temperaturen verläuft die Kurve deutlich flacher, ohne daß jedoch ein Übergang oder eine Unterteilung des Verlaufs zu erkennen wäre. Aus einer Extrapolation zwischen 23 K und 48 K wird eine Bandlücke von 0.023 eV errechnet.

Abbildung 35: Widerstandsmessung von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$



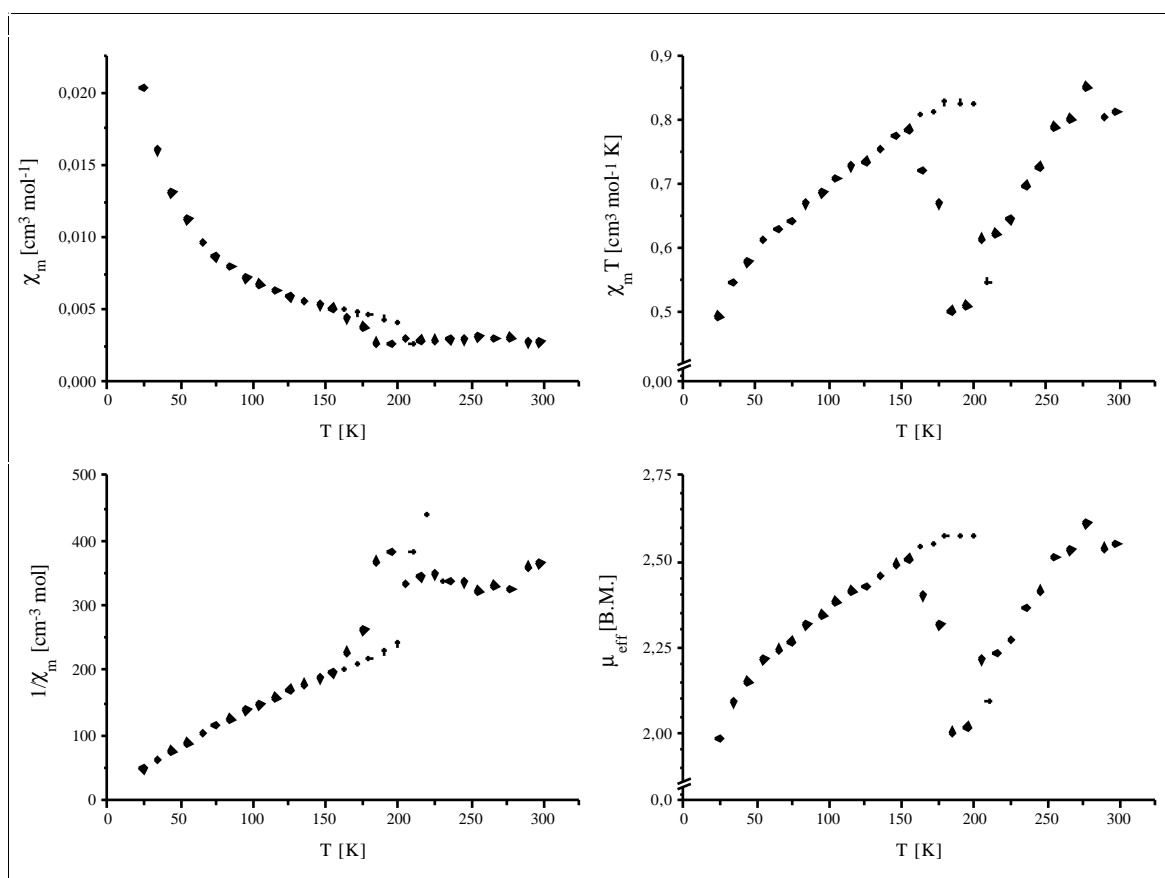
### 5.2.2.5 Magnetische Messungen von $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ und $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$

Das Ergebnis der magnetischen Messungen, welches in den Abbildungen 36 und 37 zusammengefaßt ist, spiegelt im Großen und Ganzen das bei der Widerstandsmessung gefundene halbleitende Verhalten wider und zeigt in beiden Fällen als Besonderheit das Auftreten einer Hysterese zwischen 150 K und 250 K. Diese ist sehr wahrscheinlich auf eine Phasenumwandlung erster Ordnung zurückzuführen. Ob diese Phasenumwandlung in beiden Fällen durch eine Jahn-Teller-Verzerrung hervorgerufen wird, auf die bei der Diskussion der elektronischen Struktur schon eingegangen wurde (vgl. Kapitel 5.2.2.3), ist ohne Strukturuntersuchungen bei tiefer Temperatur nicht eindeutig aufklärbar. Die beobachtbare Hysterese ist bei  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  deutlich stärker ausgeprägt als bei  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ . Dafür gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens, beide Verbindungen durchlaufen bei Temperaturniedrigung eine Jahn-Teller-Verzerrung lokalisiert innerhalb der tetranuklearen Ti-Cluster. Eine damit verbundene Veränderung der antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb der im Cluster lokalisierten  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen hat natürlich in der



La-Verbindung deutlichere Veränderungen auf das Gesamtverhalten zur Folge als in der Nd-Verbindung, bei der das ein starkes magnetisches Moment besitzende  $\text{Nd}^{+3}$  (im Gegensatz zum diamagnetischen  $\text{La}^{+3}$ ) selbst eine bedeutende Rolle bei den auftretenden Kopplungen spielt. Zweitens, aufgrund der Betrachtung der elektronischen Struktur von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  ist die auftretende Hysterese hier jedoch wohl eher durch die magnetischen Wechselwirkungen der  $\text{Nd}^{+3}$ -Ionen untereinander, bzw. durch Superaustausch auch mit den  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen der Cluster, als durch einen Jahn-Teller-Übergang hervorgerufen. Ein Jahn-Teller-Übergang tritt somit nur bei  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  auf.

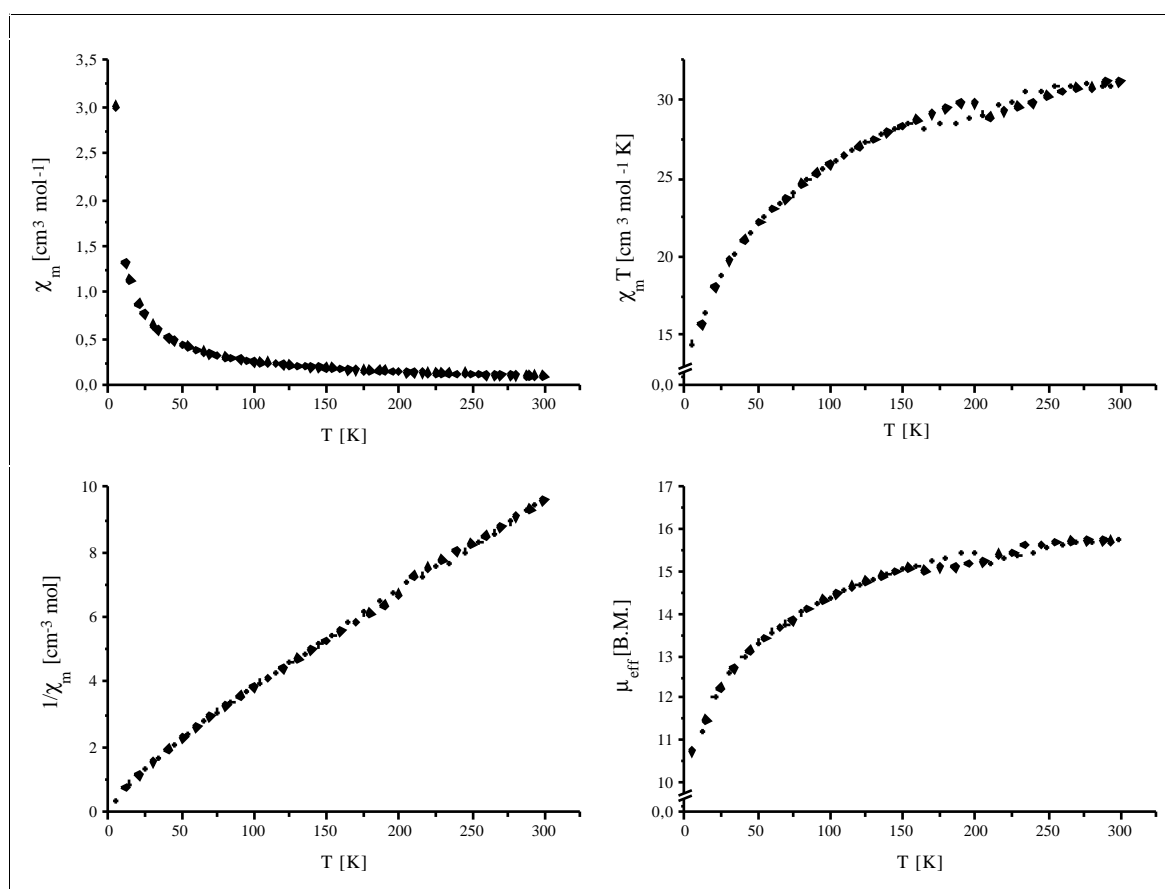
Abbildung 36: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$



$\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  ist bei tiefen Temperaturen antiferromagnetisch geordnet, bei Raumtemperatur mindestens gekoppelt. Eine Extrapolation des Verlaufs der Kurve  $1/\chi$  gegen  $T$  ergibt einen Schnittpunkt mit der  $x$ -Achse bei  $T = -8$  K. Das bei Raumtemperatur berechnete effektive magnetische Moment pro Elementarzelle beträgt 2.59 B.M. Da pro Formeleinheit formal vier  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen mit einem theoretischen Moment von je 1.73 B.M. (spin only) vorhanden sind, ist der theoretische Wert demgegenüber mit 3.46 B.M. deutlich höher. Der geringere Wert des beobachteten effektiven Moments ist durch Spin-Bahn-Kopplungen zu erklären.

$\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  ist bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  nicht antiferromagnetisch geordnet. Die Verbindung weist lediglich antiferromagnetische Kopplungen auf. Diese können sowohl von den in den tetranuklearen Clustern lokalisierten  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen als auch von den  $\text{Nd}^{+3}$ -Ionen herrühren. Das beobachtete effektive magnetische Moment pro Elementarzelle liegt mit 15.85 B.M. etwas unter dem theoretischen Wert von 16.55 B.M. Dieser setzt sich aus zwanzig  $\text{Nd}^{+3}$ - und vier  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen pro Elementarzelle zusammen. Da sich die  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen in einem ähnlichen tetranuklearen Cluster wie in  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  befinden, ist ihr Beitrag zum Gesamtmoment mit dem in  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  gemessenen vergleichbar. Da Superaustausch über Sauerstoffatome mit den  $\text{Nd}^{+3}$ -Ionen grundsätzlich möglich ist, kann dieser Wert jedoch auch geringer sein. Das restliche Moment wird von den  $\text{Nd}^{+3}$ -Ionen beigesteuert, wobei es ebenfalls untereinander zu Superaustausch kommen kann. Kristallfeldeffekte des Neodyms sind nicht auszuschließen.

Abbildung 37: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$



## 5.2.3 Das Oxidsulfid $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ [85]

### 5.2.3.1 Synthese von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$

Die Synthese von  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$  wird in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst werden  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{TiS}_2$  und S im Verhältnis 1:1:1 miteinander im Mörser vermischt und in einer graphitierten Quarzglasampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Diese Ampulle wird anschließend auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt und nach einer Woche auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt wird gemörsert und mit  $3\text{ mg/cm}^3$  Jod in einer Quarzampulle (35 cm Länge, 2 cm Durchmesser) unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Zweizonenofen bei einem Temperaturgradienten von  $200^\circ\text{C}$  bei  $T = 900^\circ\text{C} / 700^\circ\text{C}$  für eine Zeitdauer von vier Wochen erhitzt. Im heißen Bereich haben sich einige wenige rötliche Nadeln gebildet.

Als Hauptprodukte treten bei der Reaktion nicht umgesetztes  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{TiS}_2$  sowie eine bisher nicht näher identifizierbare Phase auf. Die Untersuchung mit EDS erbrachte für die rötlichen Kristalle eine ungefähre Zusammensetzung von  $\text{La}:\text{Ti}:\text{S} = 2:1:3$ . Sauerstoff wurde ebenfalls, wenn auch nur qualitativ nachgewiesen. Die Kristalle sind luft- und wasserbeständig (Abbildung 38).

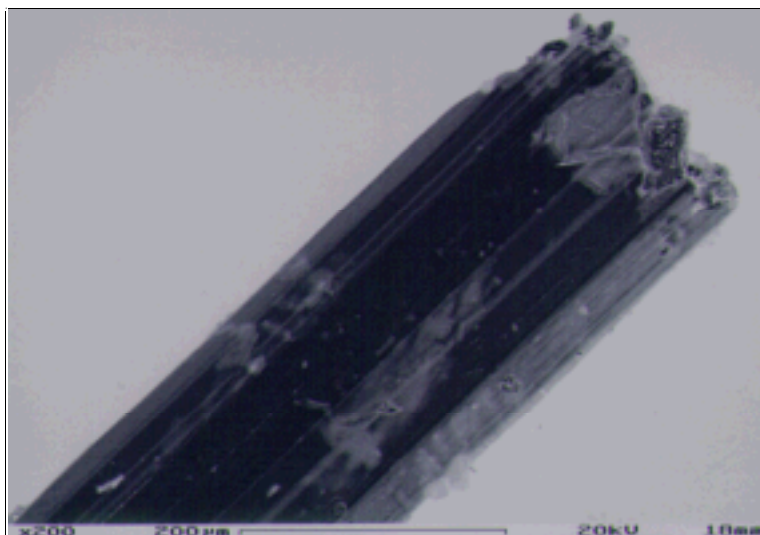


Abbildung 38:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$

### 5.2.3.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$

Ein kleiner, rötlicher nadelförmiger Kristall wird auf die Spitze einer dünnen Glaskapillare eines Probenträgers geklebt und auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Zellparameter werden auf der Basis der verfeinerten Positionen von 54 Reflexen ( $10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ ) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) bestimmt:

$$\begin{array}{ll} a = & 17.970(4) \text{ [Å]} & \alpha = & 90.00 \\ b = & 4.175(1) \text{ [Å]} & \beta = & 90.00 \\ c = & 14.864(3) \text{ [Å]} & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die Datensammlung erfolgt nach der  $\Theta/2\Theta$ -Methode. Die Kontrolle dreier Referenzreflexe während der Messung zeigt Stabilitätsbedingungen an. Die Datenreduktion zu relativen Strukturamplituden wird unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisierungseffekten sowie einer Profilanpassung mittels der XDISK-Routine durchgeführt. Die Intensitäten werden anschließend semi-empirisch absorptionskorrigiert ( $\Psi$ -Scan, XEMP). Aufgrund der beobachteten Auslöschungsbedingungen  $Ok\ell: k + l = 2n$  und  $hk0: h = 2n$  kommen die orthorhombischen Raumgruppen Pna2(1) und Pnma in Betracht. Die Strukturlösung in der Raumgruppe Pnma mittels direkter Methoden ergibt als Startmodell die Positionen der La-Atome. Die Lage des Ti-Atoms sowie die Positionen der S- und O-Atome ergeben sich aus weiteren sukzessiven Differenz-Fourier-Verfeinerungszyklen. Dabei zeigt sich, daß das Ti-Atom einen um den Faktor zehn höheren  $U_{eq}$ -Wert besitzt. Durch die Verschiebung des Ti-Atoms von der speziellen Lage 4c hin zu der unspezialen Lage 8d, die dann jedoch nur zur Hälfte besetzt ist, ergibt sich eine deutliche Verbesserung sowohl des Temperaturfaktors als auch der Residualwerte. Die Ti-Position ist somit entlang der b-Achse aufgesplittet. Der Abstand der beiden Positionen voneinander beträgt  $0.566(4) \text{ Å}$ . Hervorgerufen wird diese Fehlordnung durch die alternative Besetzung der beiden Spitzen des Koordinationsoktaeders des Ti-Atoms in Richtung der b-Achse sowohl mit S(4)- als auch mit O(2)-Atomen. Die Positionen von S(4) und von O(2) sind dabei zu jeweils 50 % besetzt.

Die Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren sowie einer weiteren Extinktionskorrektur ergibt einen Gütefaktor von  $R1 = 0.022$  ( $wR2 = 0.053$ ). Die Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung sind sowohl in Tabelle 6 als auch in Kapitel 9.2.3 gegeben. Die Berechnung eines Pulverröntgenbeugungsdiagramms aus den Ergebnissen der Einkristalluntersuchung erlaubt die Untersuchung verschiedener Ansätze im Phasensystem La/Ti/S/O (Abbildung 39).

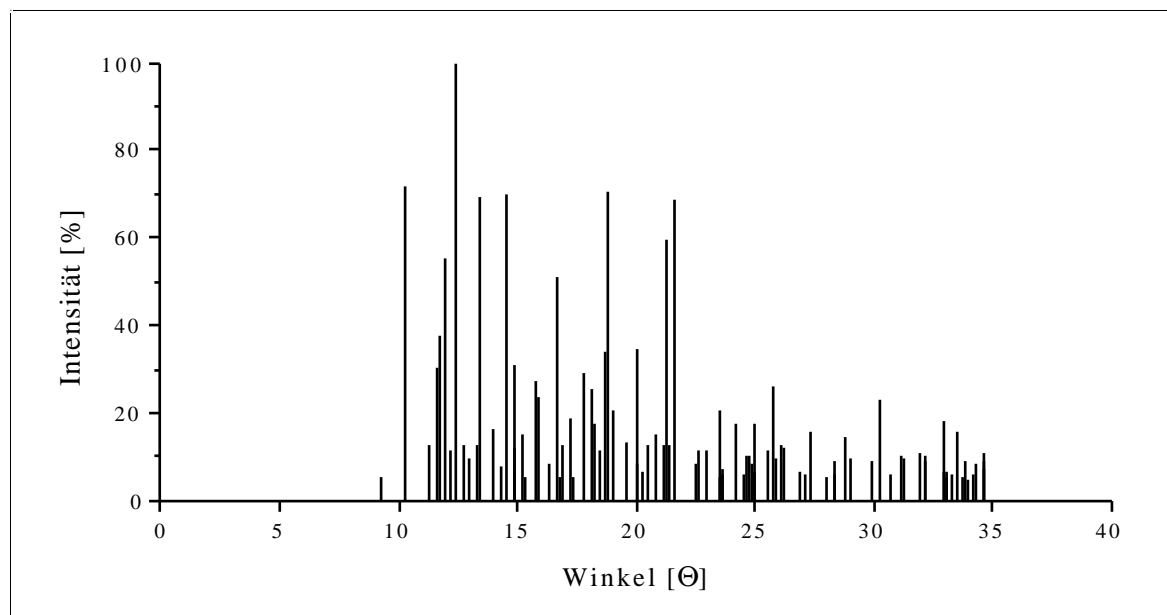
Tabelle 6: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ 

Summenformel	$\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$
Molmasse [g/mol]	835.91
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
a [Å]	17.970(4)
b [Å]	4.175(1)
c [Å]	14.864(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1115.2(4)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.4 x 0.1 x 0.1, rötliche Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.979
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$4.54 \leq 2\theta \leq 54.02$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22, 0 \leq k \leq 5, 0 \leq l \leq 18$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2292
symmetrieunabhängige Reflexe	1208
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	1114
R <sub>(int)</sub>	0.022
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	16.85
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.6848 / 0.9693
F(000) [e]	1464
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	85
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0233 P)^2 + 2.74 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.022 / 0.054
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.027 / 0.055
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.207
Extinktionskorrektur	0.0025(1)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	0.85 / -0.78

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Abbildung 39: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ 

### 5.2.3.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$

Die Elementarzelle der Verbindung ist in Abbildung 40 gezeigt. Sie enthält vier symmetrieabhängige La-, ein Ti-, sieben S- und zwei O-Atome, wobei die Lagen von S(4) und O(2) jeweils nur zu 50 % besetzt sind. Die La-Atome sind sieben- bis neunfach von S- und O-Atomen koordiniert.

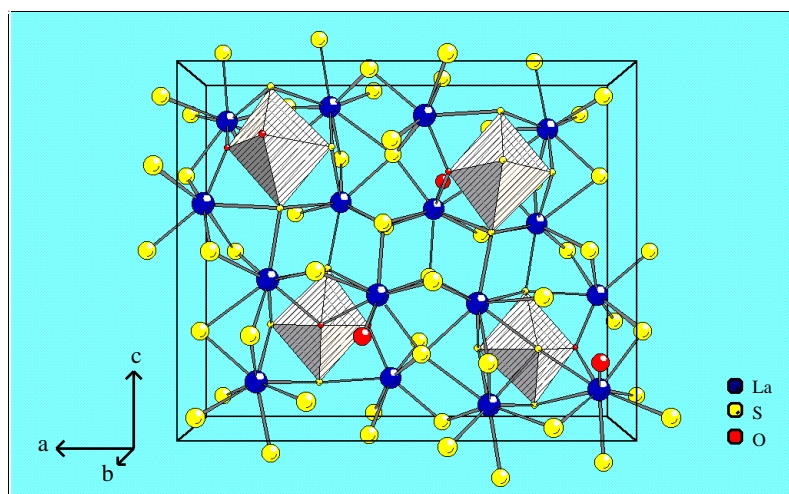


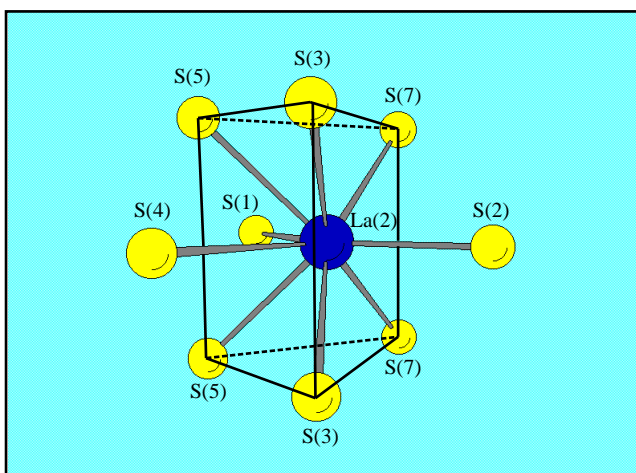
Abbildung 40:

Die Elementarzelle von  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$  mit den entlang der b-Achse über S(4) oder O(2) eckenverknüpften Koordinationsoktaedern des Titans

La(1) ist von sechs S-Atomen und einem O(1)-Atom umgeben. Der Koordinationspolyeder leitet sich von einem Oktaeder ab, bei dem eine Spitze durch zwei Atome, S(3) und O(1), ersetzt ist. Diese Art der Koordination eines Seltenerdmetalls findet sich auch bei den

Oxidsulfiden  $\text{Ln}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Pr}$ ) [88].  $\text{La}(2)$  ist ausschließlich von S-Atomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Dies gilt jedoch nur für den Fall, daß die Lage des  $\text{S}(4)$ -Atoms besetzt ist. Ansonsten ergibt sich ein nur zweifach überkapptes Prisma. Dies ist begründet in dem für eine Bindung mit  $3.46(2) \text{ \AA}$  zu großem Abstand von  $\text{O}(2)$ . Das Prisma wird aus  $\text{S}(3)$ ,  $\text{S}(5)$  und  $\text{S}(7)$  gebildet (Abbildung 41). Die auftretenden Bindungsabstände sind vergleichbar mit denen in  $\text{La}_2\text{S}_3$  [89].

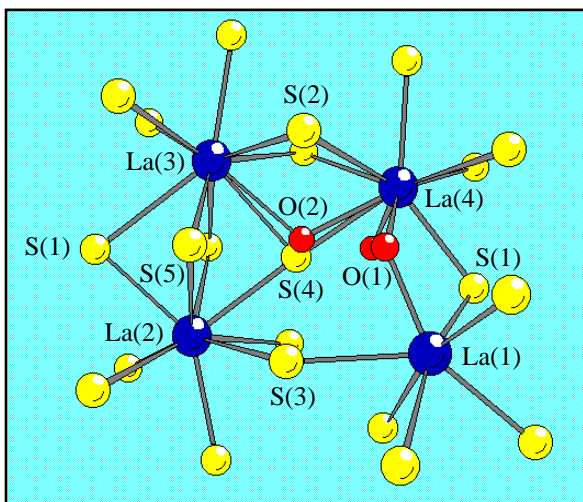
Abbildung 41: Koordinationspolyeder des  $\text{La}(2)$



$\text{La}(3)$  ist von neun Atomen in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Das Prisma besteht aus je zwei  $\text{S}(2)$ -,  $\text{S}(5)$ - und  $\text{S}(6)$ -Atomen. Die das Prisma überkappenden Atome sind u.a. die alternativen Atome  $\text{S}(4)$  und  $\text{O}(2)$ . Die Bindungsabstände betragen für die S-Atome zwischen  $2.906(1) \text{ \AA}$  und  $3.053(2) \text{ \AA}$ . Für  $\text{O}(2)$  ist der Abstand

mit  $2.80(2) \text{ \AA}$  etwas lang verglichen mit  $\text{La}_2\text{O}_3$  [90], aber vergleichbar mit denen in  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  (vgl. Kapitel 9.2.2).  $\text{La}(4)$  besitzt ebenfalls eine gemischte S/O-Koordination in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Die Bindungslängen liegen für Schwefel im Bereich von  $2.89(1) \text{ \AA}$  bis  $3.253(2) \text{ \AA}$ , für Sauerstoff von  $2.53(2) \text{ \AA}$  bis  $2.57(1) \text{ \AA}$ .

Abbildung 42: Verknüpfung der La-Atome



Die vier La-Atome sind in Form eines verzerrten Rechtecks angeordnet (Abbildung 42). Die Koordinationspolyeder von  $\text{La}(1)$  und  $\text{La}(2)$  sind über die gemeinsame Ecke  $\text{S}(3)$  verbunden, diejenigen von  $\text{La}(2)$  und  $\text{La}(3)$  über die Fläche gebildet aus  $\text{S}(1)$ -,  $\text{S}(4)$ - und zwei  $\text{S}(5)$ -Atomen.  $\text{La}(3)$  ist mit  $\text{La}(4)$  ebenfalls über eine gemeinsame Fläche der Koordinationspolyeder verknüpft (zwei  $\text{S}(2)$ -

sowie ein S(4)- bzw. O(2)-Atom). Die Polyeder von La(4) und La(1) besitzen eine gemeinsame Kante (S(1), O(1)). Innerhalb des gebildeten Rechtecks aus La-Atomen ergibt sich nun eine Oktaederlücke, die das Ti-Atom aufnimmt. Die Elementarzelle beinhaltet insgesamt vier dieser Bauelemente, die über gemeinsame Kanten oder Flächen verbunden sind.

Das Ti-Atom ist oktaedrisch von S(2)-, S(3)-, S(5)-, O(1)- sowie zwei S(4)- und O(2)-Atomen umgeben (Abbildung 43). Wie schon in Kapitel 5.2.3.2 erwähnt, sind Ti, S(4) und O(2) fehlgeordnet. Die Positionen sind zu jeweils 50% besetzt. Durch die Fehlernungen ergibt sich für S(4) sowohl ein sehr kurzer als auch ein normaler Bindungsabstand von 1.809(2) Å bzw. 2.374(2) Å, während sich die anderen Ti-S-Abstände im Rahmen der auch für  $\text{TiS}_2$  [91] beobachteten bewegen. Dieselbe Aufspaltung in einen normalen (1.853(1) Å) und einen langen (2.407(4) Å) Bindungsabstand tritt auch für die Ti-O(2)-Bindung auf. Der Ti-O(1)-Abstand liegt mit 1.842(5) Å im Bereich des  $\text{TiO}_2$  [92]. Die auftretenden Bindungsabstände sprechen sehr dafür, daß Titan immer von nur einem S(4)- und einem O(2)-Atom umgeben wird. Es wird nie von zwei S(4)- oder zwei O(2)-Atomen gleichzeitig koordiniert. Die Oktaeder der Ti-Atome sind in Richtung der b-Achse über S(4) bzw. O(2) zu unendlichen Ketten eckenverknüpft.

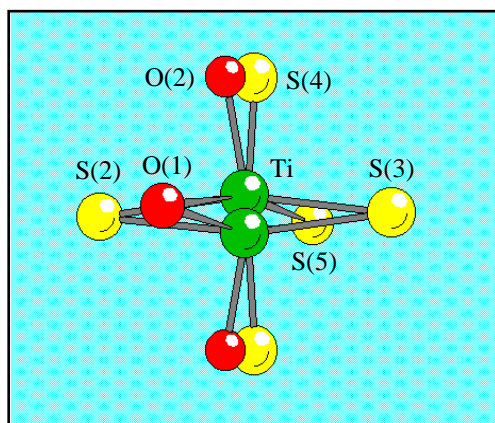


Abbildung 43:

Die möglichen Positionen von Ti, S(4) und O(2) in  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ ; die Besetzungsfaktoren betragen jeweils 0.5 und der resultierende Koordinationsoktaeder wird gebildet aus je einem O(1), O(2), S(2), S(3), S(4) und S(5)

Die Verbindung  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$  ist aufgrund ihres strukturellen Bauprinzips in eine Reihe mit  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$  und  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8$  zu stellen. In beiden Verbindungen ergeben die La-Atome das Gerüst für die Aufnahme der Ti-Atome. Im Fall von  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$  bilden die Ti-Atome Doppelketten aus miteinander eckenverknüpften Oktaedern (vgl. Abbildung 18a, Seite 29). In  $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{S}_4\text{O}_8$  ergeben sich kantenverknüpfte Oktaederketten sowie Doppelketten gebildet aus der Kombination von kanten- und eckenverknüpften Oktaedern, die über Tetraeder verbunden sind (vgl. Abbildung 18b, Seite 29). Die Tetraeder sind dort durch eine Fehlordnung der Ti-Atome bedingt.



Auch wenn es nicht gelang, von dieser Verbindung eine ausreichende Substanzmenge für physikalische Messungen darzustellen, sind einige physikalische Eigenschaften auch ohne Messungen zu beurteilen. Lanthan wird als  $\text{La}^{+3}$ -Ion vorliegen. Da keine kurzen Anionen-Anionen-Kontakte existieren, treten sowohl Sauerstoff als auch Schwefel als zweifach negativ geladene Ionen auf. Aus einer Betrachtung der Stöchiometrie der Verbindung folgt daher für Titan die Oxidationsstufe +4. Die Verbindung sollte sich daher in ihren magnetischen Eigenschaften diamagnetisch verhalten. Die rote Farbe lässt eine Absorptionsbande im blaugrünen Bereich erwarten, mit einer Bandlücke von etwa 2 eV.

## **5.2.4 Verbindungen vom Typ $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (Ln = Pr, Nd, Sm) — eine neue Serie defekter Ruddlesden-Popper-Phasen [85, 93]**

### **5.2.4.1 Das Oxidchalkogenid $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$**

#### **5.2.4.1.1 Synthese von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$**

Die Verbindung  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  wird aus einer Mischung von  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{TiS}_2$ , Ti und S im Verhältnis 1:2:2:3 synthetisiert. Die Substanzen werden in eine Quarzglasampulle eingefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampullen werden dann für zehn Tage auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Das erhaltene Pulver wird anschließend in einer Quarzampulle mit 20 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser mit  $5 \text{ mg/cm}^3$  Jod einer Transportreaktion unterzogen. Das angewendete Temperaturgefälle liegt bei  $100^\circ\text{C}$  ( $900^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$ ).

Nach vier Wochen haben sich am kühlen Ende der Ampulle wenige bis 0.3 mm große, tafelförmige und nadelförmige, braunrote Kristalle gebildet. Diese sind unempfindlich gegenüber Wasser, verdünnten Laugen und Säuren. Eine semiquantitative Untersuchung mit EDS ergibt eine ungefähre Zusammensetzung von  $\text{Pr}:\text{Ti}:\text{S} = 1:1:2$  sowie das Vorliegen von Sauerstoff.

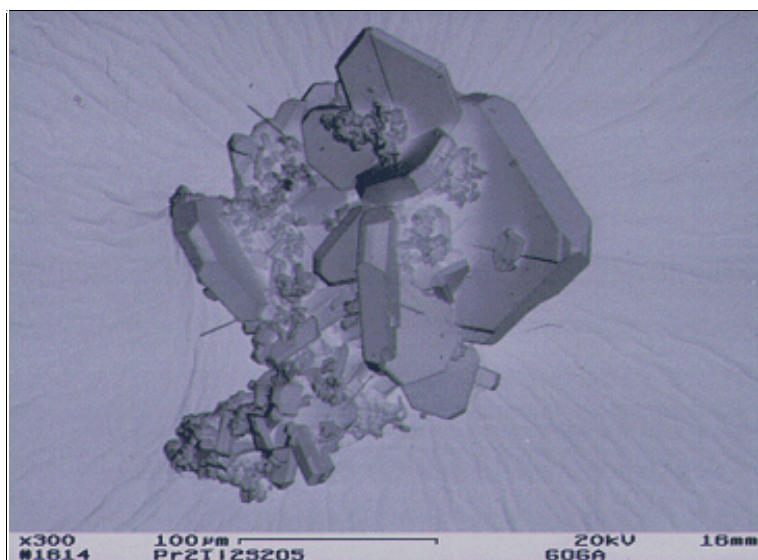


Abbildung 44:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

#### 5.2.4.1.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Ein kleiner plattenförmiger Kristall von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  wird auf die Spitze eines dünnen Glasfadens geklebt und auf dem Goniometerkopf eines Vierkreisdiffraktometers (Syntex P2<sub>1</sub>) zentriert. Aufgrund 50 zufällig gefundener Reflexe im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  werden die Gitterparameter der Elementarzelle bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert:

$$\begin{array}{ll} a = & 3.871(1) [\text{\AA}] & \alpha = & 90.00 \\ b = & 3.871(1) [\text{\AA}] & \beta = & 90.00 \\ c = & 23.036(5) [\text{\AA}] & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die Datenreduktion wird unter Berücksichtigung einer Profilkorrektur mit der XDISK-Methode des SHELXTL-PLUS Programms durchgeführt. Die Absorptionskorrektur erfolgt mit Hilfe eines  $\Psi$ -Scans ( $\Delta\Psi=10^\circ$ , XEMP). Die beobachtete Laue-Symmetrie sowie die Auslöschungsbedingung  $h + k + l = 2n$  lassen als mögliche Raumgruppen I4/m, I-42m, I-4m2, I4mm sowie I4/mmm zu. Die Struktur wird erfolgreich mit direkten Methoden in der Raumgruppe I4/mmm gelöst. Daraus resultieren als Startparameter die Lagen des La-, Ti- und S-Atoms. Die Positionen der Sauerstoffatome werden der Elektronendichtekarte der fortlaufenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Durch die Anwendung einer Extinktionskorrektur sowie die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome konvergiert der Gütefaktor zu  $R1 = 0.029$  ( $wR2 = 0.069$ ).

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Summenformel	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$
Molmasse [g/mol]	473.73
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm
a [Å]	3.871(1)
b [Å]	3.871(1)
c [Å]	23.036(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	345.2(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.3 x 0.1, braunrote Platte
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5.020
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$10.68 \leq 2\theta \leq 70.16$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 4, 0 \leq k \leq 6, -36 \leq l \leq 36$
Anzahl der gemessenen Reflexe	764
symmetrieunabhängige Reflexe	243
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	232
R <sub>(int)</sub>	0.037
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	16.66
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudolaminar (001)
min. / max. Transmission	0.5232 / 0.9894
F(000) [e]	468
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	17
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0335 P)^2 + 4.50 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.029 / 0.069
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.031 / 0.070
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.196
Extinktionskorrektur	0.002(1)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	8.03 / -1.83

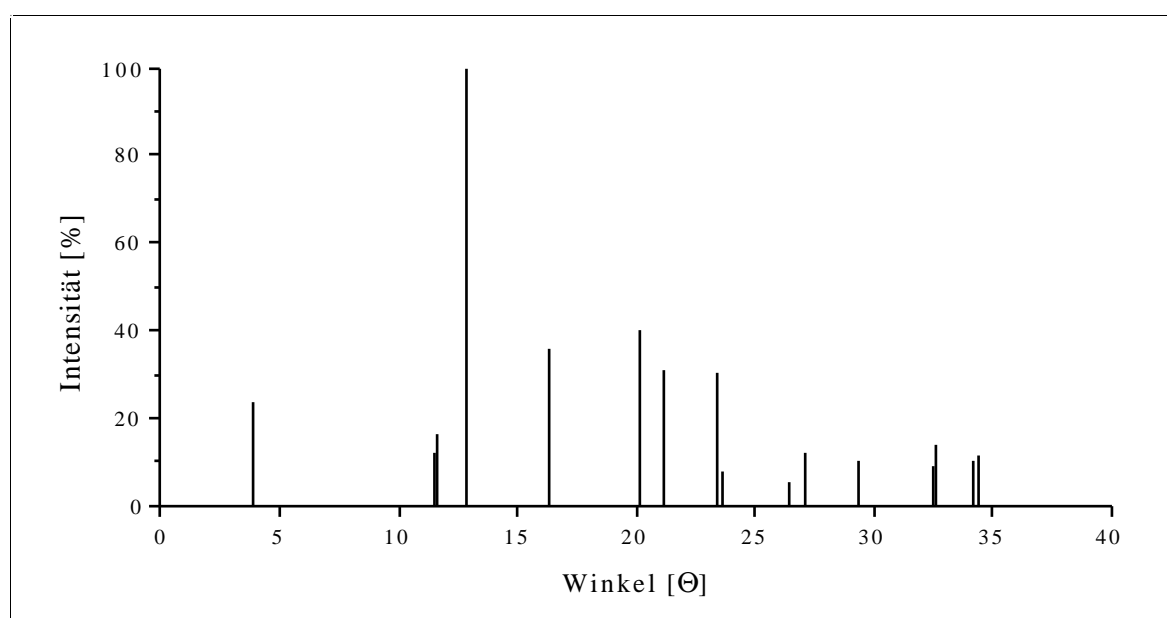
$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Die abschließende Elektronendichtekarte zeigt ein auffälliges Maximum mit  $8 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ , welches sich  $2.94 \text{ \AA}$  von O(1) bzw.  $2.74 \text{ \AA}$  von O(2) entfernt auf der Lage  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  befindet. Versuche, diese Position mit Pr oder Ti zu verfeinern, führen zu keinem Ergebnis. Durch EDS-Analyse können auch keine Hinweise für das Vorliegen einer Verunreinigung, z.B. durch Alkalimetall, Silizium oder Jod, gefunden werden. Weitere Einzelheiten zu der Messung sind in Tabelle 7 und im Kapitel 9.2.4 zu finden. Aus den Strukturdaten wird mit Hilfe des Programms LAZY PULVERIX ein theoretisches Pulverröntgenbeugungsdiagramm berechnet, welches in der nachfolgenden Abbildung 45 dargestellt ist.

Abbildung 45: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$



### 5.2.4.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Die Elementarzelle der Verbindung ist in Abbildung 46 wiedergegeben. Die Struktur von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  lässt sich als Schichtstruktur beschreiben. Die Pr-Atome sind von fünf S- und vier O(1)-Atomen in Form eines dreifach überkappten Antiprismas koordiniert. Die Bindungsabstände sind vergleichbar mit denen in  $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  [94]. Die Verknüpfung der Pr-Atome untereinander erfolgt in der ab-Ebene über gemeinsame Flächen gebildet aus einem S-Atom und zwei O(1)-Atomen. In Richtung der c-Achse sind die Pr-Atome über eine gemeinsame Fläche aus drei S-Atomen verknüpft.

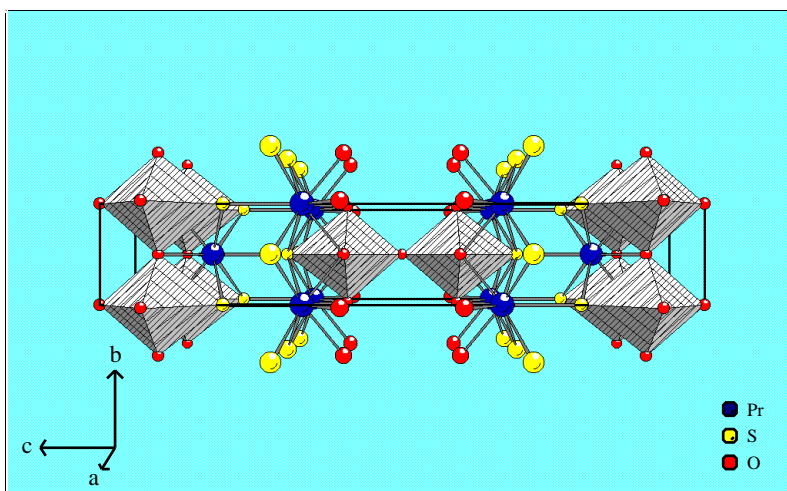


Abbildung 46:

Kugel/Polyeder-Darstellung der Elementarzelle von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Der Pr-S-Bindungsabstand ist in dieser Richtung mit  $3.026(3) \text{ \AA}$  leicht gegenüber den anderen Nd-S-Abständen aufgeweitet ( $2.869(1) \text{ \AA}$ ). Die Pr- und S-Atome bilden somit  ${}^2_{\infty}[\text{PrS}]$ -Schichten, die sich entlang der ab-Ebene erstrecken (Abbildung 47).

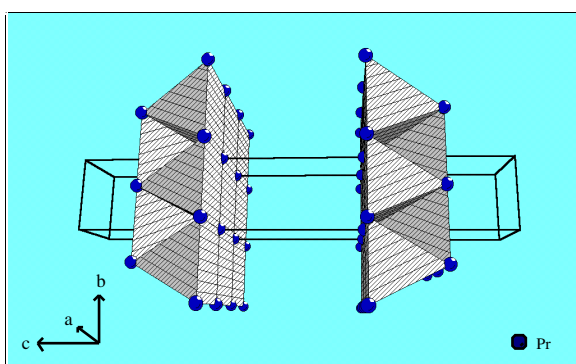


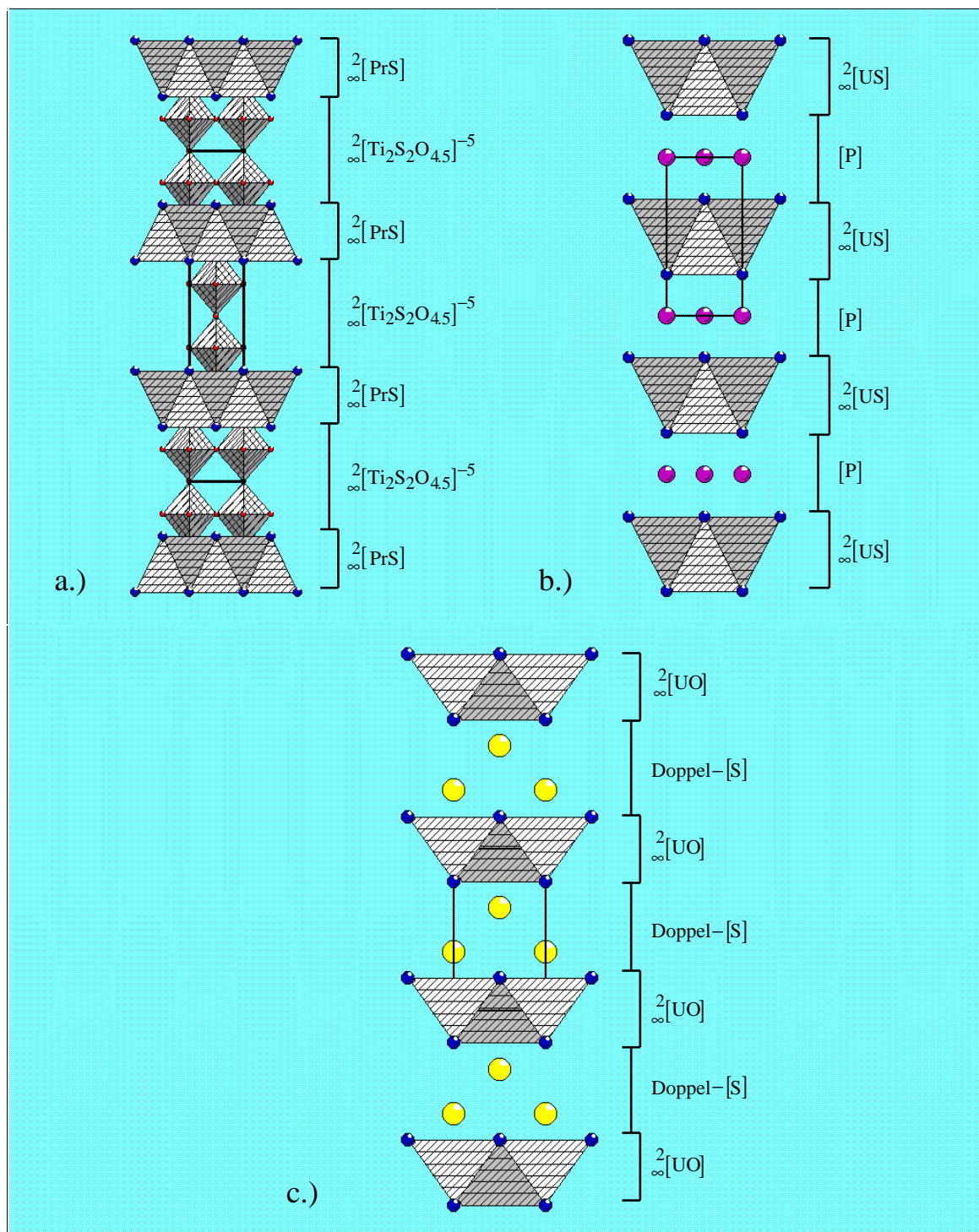
Abbildung 47:

Quadratische  $\text{Pr}_5\text{S}$ -Pyramiden bilden die sich parallel der ab-Ebene erstreckenden  ${}^2_{\infty}[\text{PrS}]$ -Schichten in  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Die  ${}^2_{\infty}[\text{PrS}]$ -Schichten sind aus quadratischen Pyramiden aufgebaut, wobei jedes S-Atom von fünf Pr-Atomen in Form einer quadratischen Pyramide koordiniert ist. Die Spitze einer jeden Pyramide gehört gleichzeitig zu insgesamt fünf Pyramiden, wobei vier Pyramiden in die eine Richtung zeigen und die fünfte in die entgegengesetzte.

Diese Art der Verknüpfung tritt auch bei Verbindungen des anti- $\text{Fe}_2\text{As}$ -Typs auf, wie UPS [95],  $\text{HfGeS}$  [96] oder  $\text{ThAs}_2$  [97]. Die Verbindungen dieses Typs sind allgemein als  $\text{MXY}$  oder  $\text{MX}_2$  formulierbar [98]. Die Struktur besteht aus  ${}^2_{\infty}[\text{MY}]$ - bzw.  ${}^2_{\infty}[\text{MX}]$ -Schichten, die aus  $\text{M}_5\text{Y}$ - bzw.  $\text{M}_5\text{X}$ - quadratischen Pyramiden gebildet werden und durch eine Atomlage X separiert sind (Abbildung 48). Nahe dazu verwandt ist der  $\text{PbFCl}$ -Typ (z.B. UOS [99]). In diesem Fall bilden jedoch Tetraeder die entsprechende  ${}^2_{\infty}[\text{MX}]$ -Schicht (Abbildungen 48 und 49).

Abbildung 48: Vergleich der Schichtenabfolge in  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (a), im anti- $\text{Fe}_2\text{As}$ -Typ (b: UPS) und im  $\text{PbFCl}$ -Typ (c: UOS)



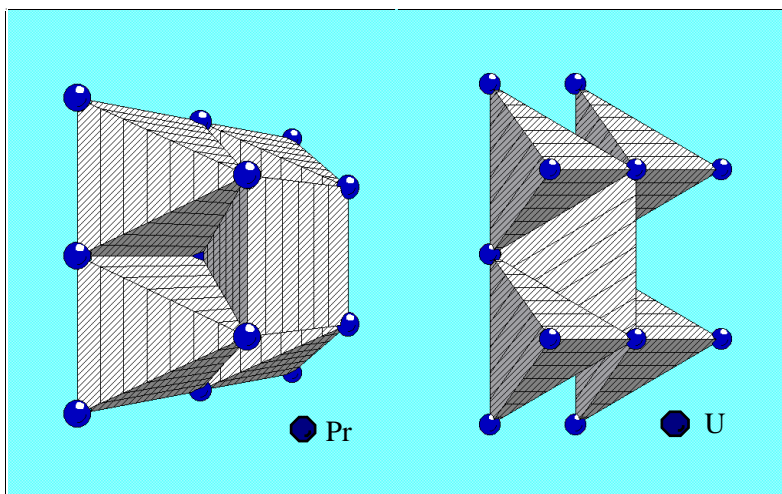


Abbildung 49:

Vergleich der Koordinationspolyeder innerhalb der  ${}^2[\text{MX}]$ -Schichten in  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (links) und in  $\text{UOS}$  (rechts)

Die Rolle der einzelnen, die Schichten aus quadratischen Pyramiden separierenden, Atomlagen übernehmen jetzt die Ti-Atome mit ihren Koordinationskugeln. Die Ti-Atome sind in  $[\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O})\text{O}_8\text{S}_2]$ -Einheiten lokalisiert, die aus eckenverknüpften Oktaedern (über  $\text{O}(2)$ ) gebildet werden und welche die  ${}^2[\text{PrS}]$ -Schichten über die S-Atome miteinander verbinden. Entsprechend ist der Bindungsabstand von Ti zu S mit  $2.880(4) \text{ \AA}$  ungewöhnlich lang, so daß von einer (5+1)-Koordinationskugel gesprochen werden kann. Die Ti-O-Distanzen sind mit denen von  $\text{TiO}_2$  vergleichbar, wobei jedoch eine Verkürzung der Ti-O(2)-Bindung, welche der Ti-S-Bindung gegenüberliegt, um  $0.187 \text{ \AA}$  gegenüber der Ti-O(1)-Bindung zu beobachten ist. Dies zeugt von einem gewissen Doppelbindungscharakter. Die Doppeloctaeder bilden ihrerseits wieder  ${}^2[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.5}]^{-5}$ -Schichten entlang der ab-Ebene über gemeinsame Ecken ( $\text{O}(1)$ ) (Abbildung 50).

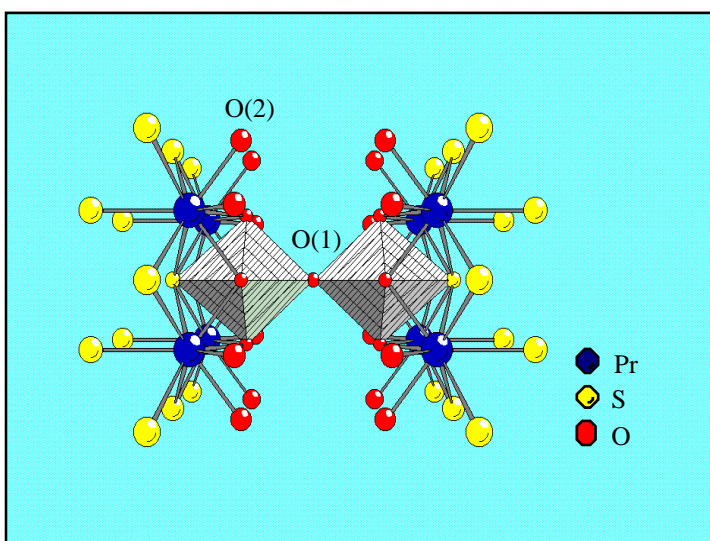


Abbildung 50:

Verknüpfungsmuster der  ${}^2[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.5}]^{-5}$ -Schichten mit den  ${}^2[\text{PrS}]$ -Schichten in  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

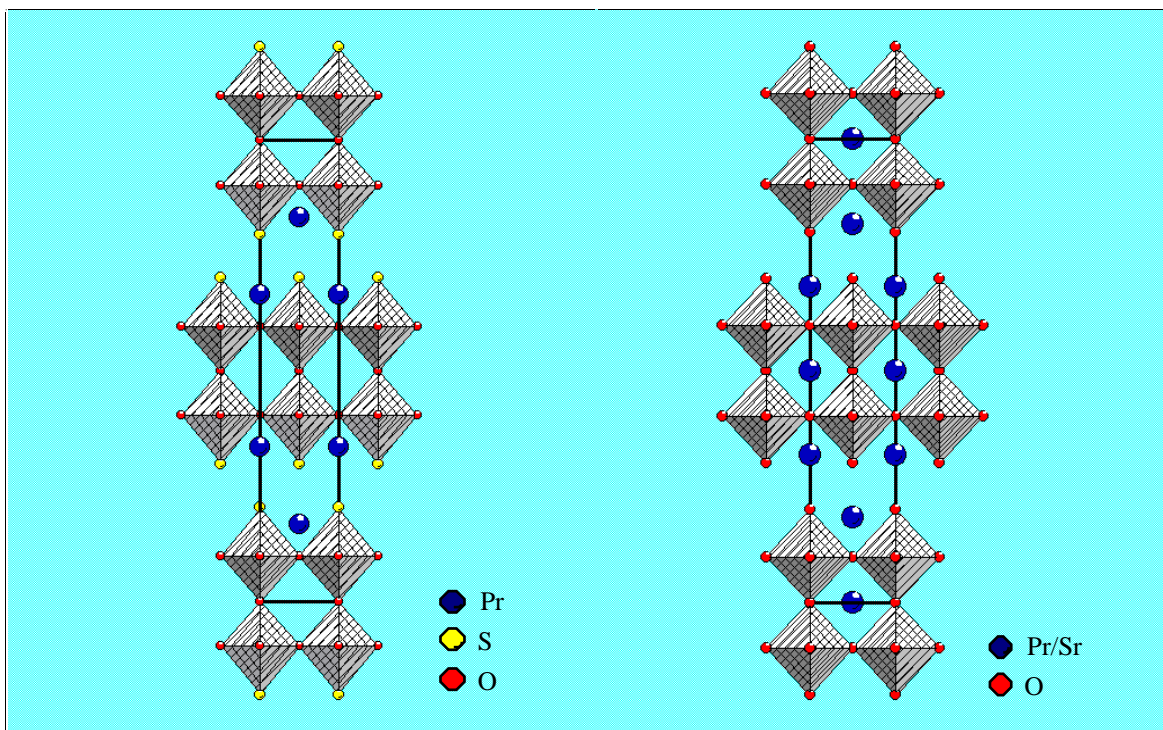
Im Hinblick auf die Verknüpfung der Koordinationspolyeder des Schwefels läßt sich die Struktur der Verbindung  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  also mit dem angesprochenen anti- $\text{Fe}_2\text{As}$ -Typ vergleichen. Werden hingegen die  ${}^2_{\infty}[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4,5}]^{-5}$ -Schichten als Bezugspunkt für einen Vergleich mit bekannten Strukturen gewählt, finden sich die Ruddlesden-Popper-Phasen (R-P-Phasen) [100]. Sie stellen eine ganze Gruppe von Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $\text{A}_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_b\text{O}_{3n+1}]$  dar, die ursprünglich im Phasensystem Sr-Ti-O entdeckt wurden. Die Mitglieder und Derivate dieser Verbindungsklasse haben eine große Bedeutung aufgrund ihrer vielfältigen physikalischen Eigenschaften erlangt. So ist  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ein ( $n = 1$ )-Mitglied der R-P-Phasen und steht für die Entdeckung der supraleitenden Cupratschichten durch BEDNORZ und MÜLLER [19].  $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  oder Seltenerdmetall) ist ein ( $n = 2$ )-Mitglied und besitzt ferromagnetische Eigenschaften sowie einen ausgeprägten Magnetwiderstand [101]. Die Verbindung  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ist ein ( $n = 3$ )-Vertreter der R-P-Phasen und weist Ionenaustausch- und Hydratationseigenschaften auf, die im Zusammenhang mit der photokatalytischen Zersetzung von Wasser interessant sind [102]. Die R-P-Phasen sind aufgebaut aus einzelnen ( $n = 1$ ) Perowskitschichten, die im Fall der höheren Mitglieder zu einer Doppel- ( $n = 2$ ) oder Dreifachschicht ( $n = 3$ ) kondensiert sind. Neben den rein oxidischen R-P-Phasen existieren auch rein sulfidische R-P-Phasen, mit jedoch von den Oxiden abweichenden physikalischen Eigenschaften [103].

Die hier im Rahmen dieser Arbeit entdeckte Verbindung  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  stellt somit den ersten Vertreter einer gemischten oxidisch/sulfidischen R-P-Phase dar.  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  läßt sich zu den ( $n = 2$ )-Verbindungen der R-P-Phasen einordnen.

Ein Vergleich der Strukturen von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und  $\text{Sr}_{1,8}\text{Pr}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  wird in Abbildung 51 vorgenommen. Zwischen den Doppeloktaederschichten existieren in beiden Verbindungen neunfach koordinierte und innerhalb der Doppeloktaederschicht zwölffach koordinierte Positionen. In  $\text{Sr}_{1,8}\text{Pr}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  sind beide Lagen statistisch durch Strontium und Praseodym besetzt, wobei es jedoch aufgrund der Größenverhältnisse der beiden Ionen eindeutig eine Vorzugsbesetzung des Praseodyms für die neunfach koordinierte Position gibt. Auch in  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  befindet sich Praseodym in der neunfach koordinierten Lücke. Die zwölffach koordinierte Lage innerhalb der Doppelschichten bleibt hingegen unbesetzt, wie das auch bei  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) [104], einem anderen ( $n = 2$ )-Vertreter der R-P-Phasen, zu beobachten ist.



Abbildung 51: Vergleich der beiden ( $n = 2$ )-Mitglieder der Ruddlesden-Popper-Phasen  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (links) und  $\text{Sr}_{1,8}\text{Pr}_{1,2}\text{Mn}_2\text{O}_7$  (rechts)



## 5.2.4.2 Das Oxidchalkogenid $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

### 5.2.4.2.1 Synthese von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Die Neodymverbindung wurde ursprünglich bei dem Versuch erhalten, ein gemischt-valentes Oxidsulfid zu synthetisieren. Dazu werden die Substanzen  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiS}_2$  und  $\text{Ti}$  im Verhältnis 8:4:24:3 in evakuierte Quarzampullen abgeschmolzen und für eine Woche auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Das so erhaltene schwarzbraune Pulver wird anschließend einer vierwöchigen Transportreaktion unterworfen ( $900^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$ ,  $5 \text{ mg/cm}^3$  Jod). Am kühleren Ende des Quarzrohres haben sich einige wenige rötliche Kristalle von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  gebildet. Hauptprodukt ist jedoch die Verbindung  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  (vgl. Kapitel 5.2.2.2.1) in bis zu 2 mm großen Kristallen.

Zur Präparation einer größeren Menge der Zielverbindung  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  hat sich der folgende Ansatz bewährt.  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{TiS}_2$  und  $\text{S}$  werden im Verhältnis 1:1:1 in einer evakuierten Quarzampulle für eine Woche auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Das erhaltene rötliche

Pulver wird anschließend einer Transportreaktion ( $950^\circ\text{C} \rightarrow 850^\circ\text{C}$ ,  $3 \text{ mg/cm}^3$  Jod, vier Wochen) unterzogen. Am kühleren Ende des Quarzrohres haben sich rechteckige rötliche Kristalle gebildet. Sie sind stabil gegenüber Luft, Wasser sowie verdünnten Säuren und Laugen. Die EDS Untersuchung der Verbindung ergibt die Anwesenheit von Nd, Ti und S im ungefähren Verhältnis von 1:1:2, sowie von Sauerstoff.

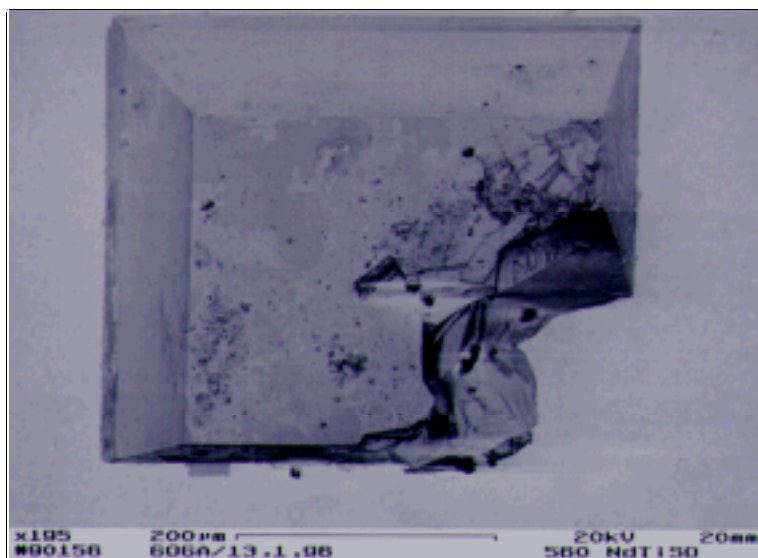


Abbildung 52:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

#### 5.2.4.2.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Für die Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  wird unter dem Mikroskop ein etwa  $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$  großer plattenförmiger Kristall ausgesucht, dieser auf der Spitze eines Glasfadens mit Epoxidkleber befestigt und auf dem Goniometerkopf eines Vierkreisdiffraktometers (Syntex P2<sub>1</sub>) optisch zentriert. Mit dem automatischen Suchprogramm werden 45 Reflexe im Winkelbereich  $15^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  gesucht und indiziert. Die erhaltenen Gitterkonstanten der Elementarzelle werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert:

$$\begin{array}{ll} a = & 3.849(1) [\text{\AA}] & \alpha = & 90.00 \\ b = & 3.849(1) [\text{\AA}] & \beta = & 90.00 \\ c = & 23.064(5) [\text{\AA}] & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die Messung wird im  $\Theta/2\Theta$ -Modus durchgeführt, wobei die Meßbedingungen durch die regelmäßige Kontrolle (alle 97 Reflexe) der Intensitäten und Profile dreier ausgewählter Standardreflexe überprüft werden. Die Rohdaten werden einer Lorentz- und Polarisations-

korrektur unterzogen und zu relativen Strukturamplituden reduziert. Diese werden anschließend einer semi-empirischen Absorptionskorrektur unterworfen. Aufgrund der beobachteten Auslöschungsbedingung  $h + k + l = 2n$  ergeben sich als mögliche Raumgruppen  $I4/m$ ,  $I-42m$ ,  $I-4m2$ ,  $I4mm$  sowie  $I4/mmm$  im tetragonalen Kristallsystem.

Die Struktur kann in der Raumgruppe  $I4/mmm$  mittels direkter Methoden gelöst werden. Die Lagen der Neodym- sowie der Titanatome können direkt der Elektronendichtekarte entnommen werden. Die Positionen der übrigen Atome werden durch sukzessive Verfeinerungszyklen mit abschließender Differenz-Fourier-Synthese bestimmt. Die Anwendung einer Extinktionskorrektur sowie die Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome lassen das Strukturmodell zu  $R1 = 0.016$  ( $wR2 = 0.042$ ) konvergieren. Die abschließende Elektronendichtekarte zeigt keine auffälligen Peaks ( $\leq 1.02 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ). Weitere Einzelheiten und Ergebnisse zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  sind in Tabelle 8 sowie im Kapitel 9.2.5 gegeben. Die Berechnung eines theoretischen Pulverröntgenbeugungsdiagramms ist bei der weiteren Phasenuntersuchung sehr hilfreich (Abbildung 53).

Abbildung 53: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

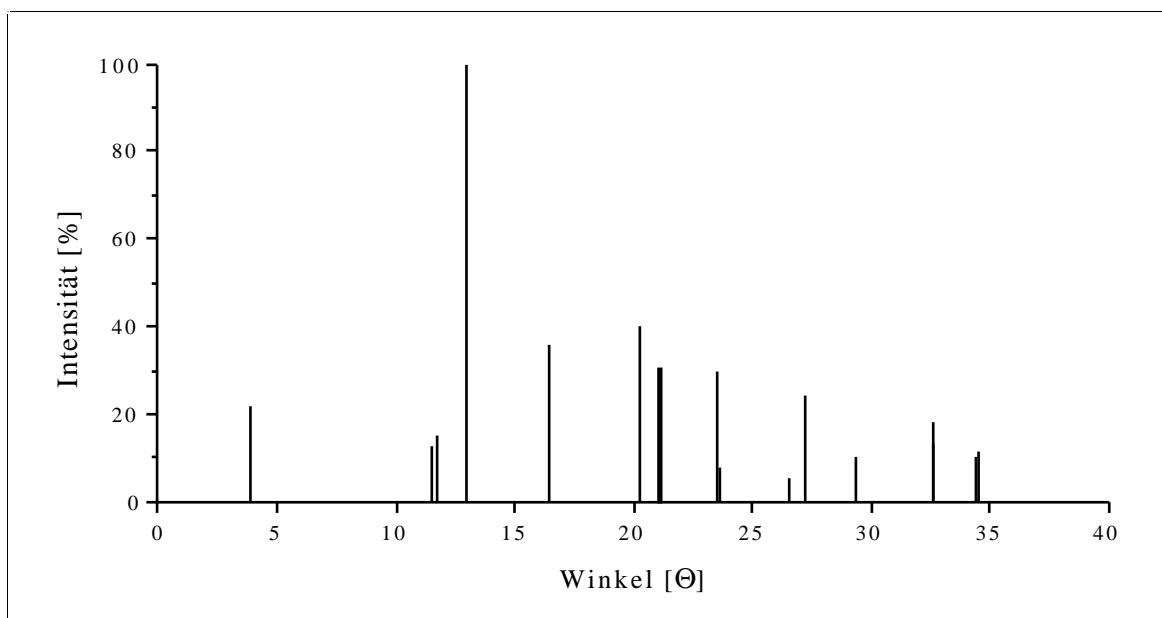


Tabelle 8: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Summenformel	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$
Molmasse [g/mol]	498.34
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm
a [Å]	3.849(1)
b [Å]	3.849(1)
c [Å]	23.064(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	341.7(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.3 x 0.5, rote Platte
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5.136
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	3.54 ≤ 2θ ≤ 49.36
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	-4 ≤ h ≤ 4, -4 ≤ k ≤ 4, -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl der gemessenen Reflexe	1728
symmetrieunabhängige Reflexe	124
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	124
R(int)	0.037
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	17.76
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, SADABS
min. / max. Transmission	0.3113 / 0.4972
F(000) [e]	472
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	17
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0281 P) <sup>2</sup> + 0.83 P} mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.016 / 0.042
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.016 / 0.042
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.235
Extinktionskorrektur	0.018(2)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	1.02 / -1.12

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

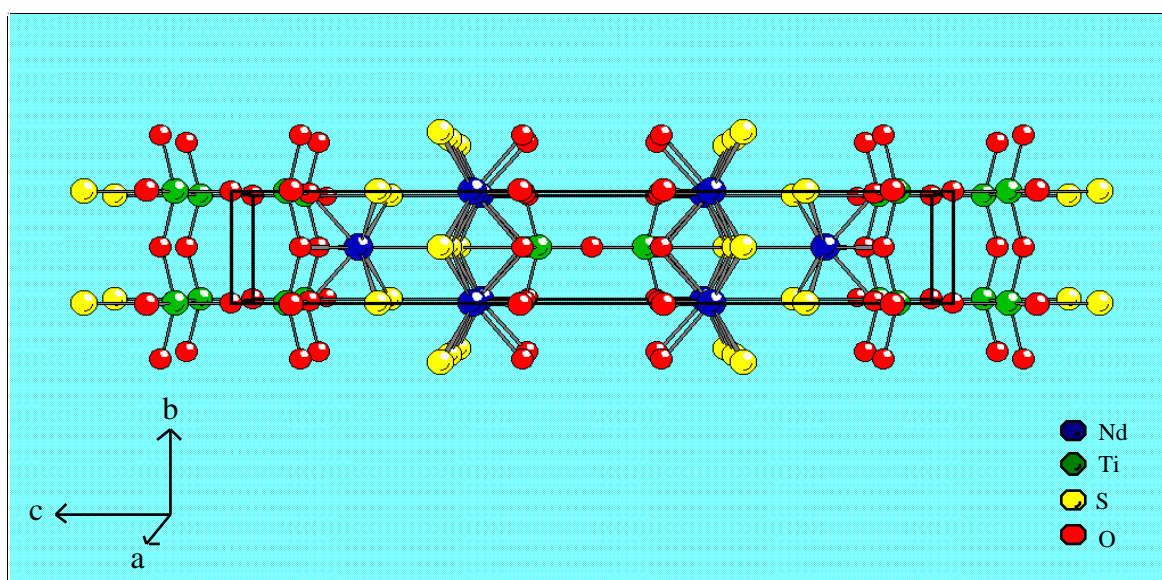
$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

### 5.2.4.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Die Struktur von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ist isotyp zu der von  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  und dort bereits beschrieben (vgl. Kapitel 5.2.4.1.3). Es handelt sich ebenfalls um eine defekte Ruddlesden-Popper-Phase ( $n = 2$ ). Die Nd-Atome bilden eine quadratisch pyramidale Umgebung zu den S-Atomen. Die Pyramiden sind zu einer Doppelschicht aus Nd-Atomen verknüpft, die sich als  $\overset{2}{\infty}[\text{NdS}]$ -Ebene beschreiben lässt und parallel  $ab$  verläuft (Abbildung 54). Diese Ebenen sind durch die Ti-Atome mit ihrer oktaedrischen Koordinationssphäre, gebildet aus fünf O-Atomen und einem S-Atom, voneinander getrennt. Dabei bilden die Ti-Atome ihrerseits perowskitartige  $\overset{2}{\infty}[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.5}]^{-5}$ -Schichten, die über die S-Atome mit den  $\overset{2}{\infty}[\text{NdS}]$ -Ebenen verbunden sind. Auch hier ist der Ti-S-Bindungsabstand mit  $2.896(3) \text{ \AA}$  ungewöhnlich lang und, aufgrund der durch die Lanthanoidenkontraktion bedingten geringeren Nd-Abstände ( $3.849(1) \text{ \AA}$  gegenüber  $3.871(1) \text{ \AA}$  für Pr), noch etwas länger als in  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $2.880(4) \text{ \AA}$ ). Die Titanatome werden also förmlich vom  $\overset{2}{\infty}[\text{NdS}]$ -Block weggedrückt.

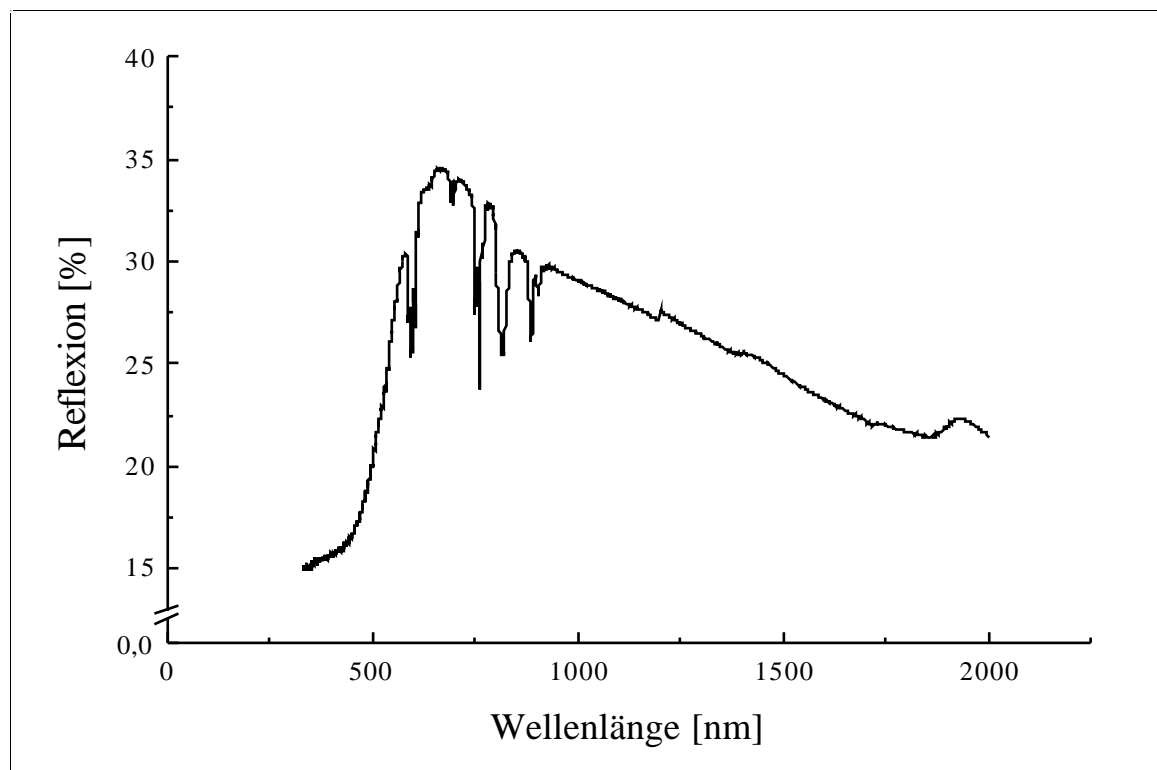
Abbildung 54: Die Struktur von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  wird bestimmt durch  $\overset{2}{\infty}[\text{NdS}]$ -Schichten des anti- $\text{Fe}_2\text{As}$ -Typs sowie perowskitartige  $\overset{2}{\infty}[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.5}]^{-5}$ -Schichten



#### 5.2.4.2.4 Spektroskopische Untersuchung von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Angesichts der rötlichen Farbe der Verbindung ist davon auszugehen, daß es sich hier um einen Halbleiter handelt. Um die Bandlücke zu bestimmen, wird von der Substanz ein UV-VIS-Reflexionsspektrum auf einem Spektrometer der Typs Varian Cary 5 aufgenommen (Abbildung 55). Als Weißstandard dient Bariumsulfat. Die Substanz besitzt ein Absorptionsminimum bei etwa 640 nm. Die Absorption nimmt im türkisen Bereich ab etwa 580 nm stärker zu. Im blau-violetten Bereich ist die Absorption am stärksten ausgeprägt. Hervorgerufen wird die Absorption durch den Übergang vom  $^4\text{I}_{9/2}$ -Grundzustand in die angeregten Zuständen  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{15/2}$  (oder  $^4\text{G}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{K}_{13/2}$ ) des  $\text{Nd}^{+3}$ -Ions. Aufgrund der spektroskopischen Daten ergibt sich eine Bandlücke von etwa 1.82 eV.

Abbildung 55: UV/VIS-Reflexionsspektrum von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

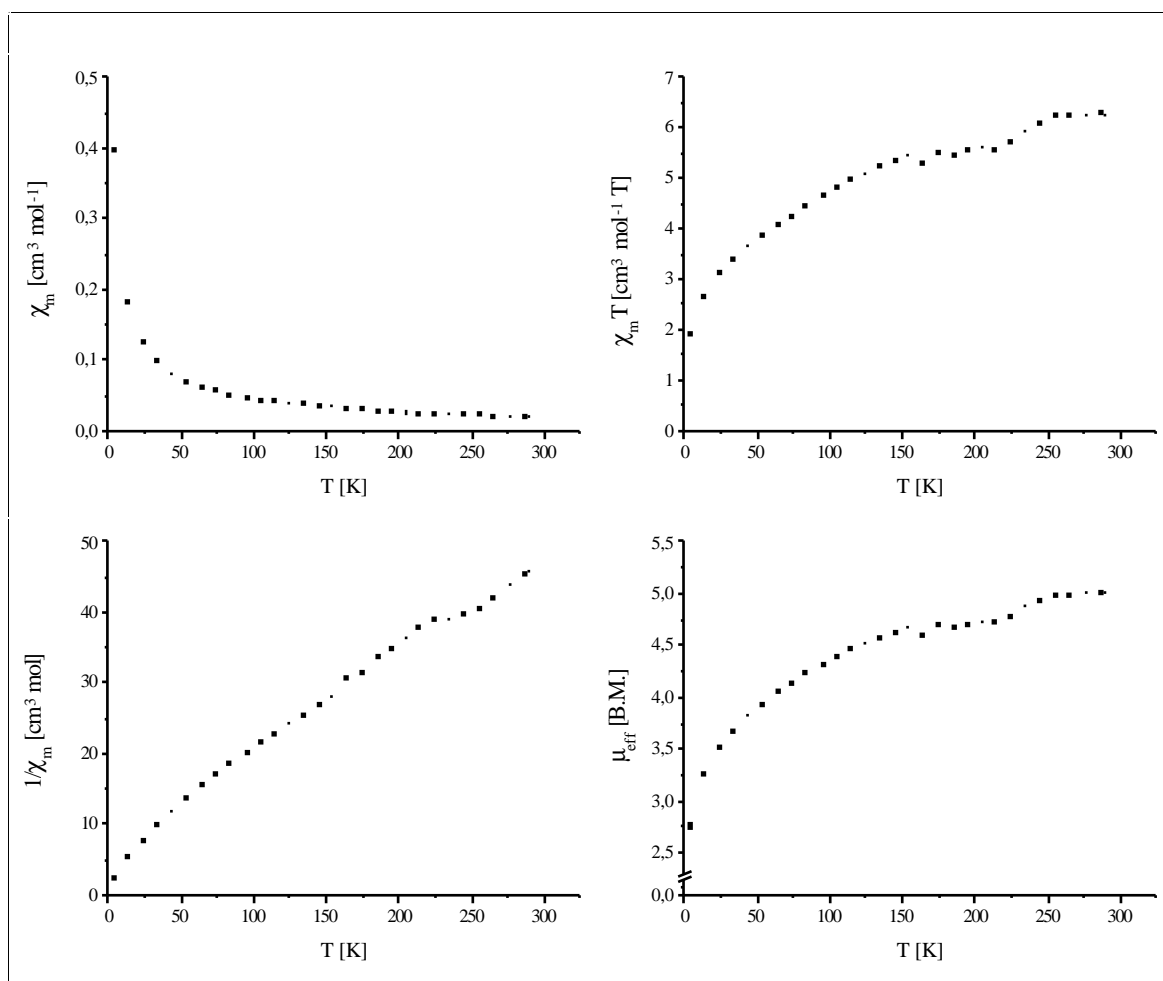


#### 5.2.4.2.5 Magnetische Messungen von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

In der Abbildung 56 sind die Ergebnisse der magnetischen Untersuchung dargestellt.  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  weist bei etwa 175 K sowie im Bereich von 220 K - 260 K schwache antiferromagnetische Kopplungen auf. Bei Temperaturen unterhalb 175 K und oberhalb 260 K

läßt sich das magnetische Verhalten annähernd durch das Curie-Weiss Gesetz für paramagnetische Substanzen erklären. Da die Verbindung formal betrachtet aus  $\text{Ti}^{4+}$ - und  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen aufgebaut ist, müssen alle magnetischen Effekte durch die magnetischen Spins der  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen mit  $4f^3$ -Konfiguration begründet sein. Durch Superaustausch kann es somit zu den beobachteten antiferromagnetischen Kopplungen kommen. Das bei Raumtemperatur durch einen Fit nach dem Curie-Weiss Gesetz beobachtete effektive magnetische Moment pro Elementarzelle beträgt 5.02 B.M. Demgegenüber steht ein theoretischer Wert von 7.24 B.M. pro Elementarzelle, der sich aus dem Vorhandensein von vier  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen pro Elementarzelle ergibt.

Abbildung 56: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$



### 5.2.4.3 Das Oxidchalkogenid $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

#### 5.2.4.3.1 Synthese von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Die Verbindung  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  wird aus einem Gemenge von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{TiS}_2$  im molaren Verhältnis 1:1:1 dargestellt. Die Komponenten werden in einer graphitierten Quarzglasampulle für fünf Tage auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt.

Zur Kristallzucht wird das erhaltene braungraue Pulver zusammen mit Jod ( $3\text{ mg/cm}^3$ ) in eine ca. 25 cm lange und 1 cm Durchmesser besitzende Ampulle eingewogen und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird dann in einem Temperaturgradienten von  $100^\circ\text{C}$  bei  $900^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}$  für vier Wochen erhitzt. Nach der Transportreaktion haben sich einige kleine (bis 0.5 mm Durchmesser) braungelbe Kristalle am kalten Ende der Quarzampulle gebildet. Als weitere Produkte ergeben sich  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Sm}_2\text{TiO}_5$  sowie nicht umgesetzte Edukte.

Die Kristalle sind beständig gegenüber Luft und Wasser sowie verdünnten Säuren und Laugen. Eine semiquantitative Analyse mit EDS ergibt das Vorhandensein von Sm, Ti und S im Verhältnis 1:1:2.

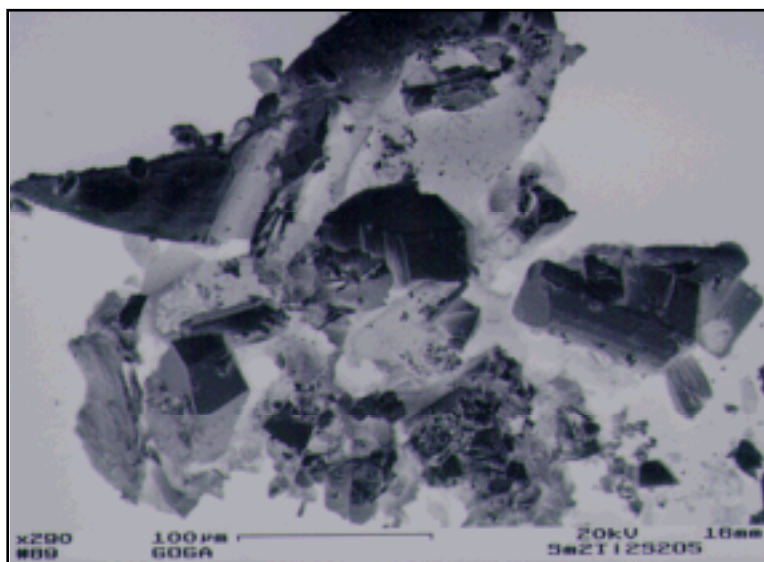


Abbildung 57:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$



### 5.2.4.3.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Ein plättchenförmiger Kristall wird auf die Spitze einer dünnen Glaskapillare geklebt und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) optisch zentriert und justiert. Im Winkelbereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  werden 45 Reflexe mit Hilfe des automatischen Suchprogramms gefunden und indiziert. Die Verfeinerung der Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt:

$$\begin{array}{ll} a = & 3.818(1) \text{ [Å]} & \alpha = & 90.00 \\ b = & 3.818(1) \text{ [Å]} & \beta = & 90.00 \\ c = & 22.952(5) \text{ [Å]} & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die Messung erfolgt nach der  $\Theta/2\Theta$ -Methode. Die Überprüfung der Intensitäten und Profile dreier Referenzreflexe in regelmäßigen Abständen lassen keine Veränderungen an den Meßbedingungen erkennen. Die erhaltenen Daten werden einer Datenreduktion unterzogen, wobei Lorentz- und Polarisationskorrekturen berücksichtigt werden. Eine Absorptionskorrektur wird mit Hilfe eines  $\Psi$ -Scans semi-empirisch durchgeführt.

Die zu beobachtenden Auslöschungsbedingungen der Reflexe ( $h + k + l = 2n$ ,  $l = 2n$ ) lassen als mögliche Raumgruppen I4/m, I4mm sowie I4/mmm in Frage kommen. Nur bei Wahl der Raumgruppe I4/mmm läßt sich die Struktur mit direkten Methoden lösen.

Aus dem Startmodell können die Lagen der Sm- sowie der Ti-Atome bestimmt werden. Die anschließenden Verfeinerungszyklen liefern die Positionen der S- und O-Atome. Die Durchführung einer Extinktionskorrektur sowie die Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome läßt das Strukturmodell zu einem Gütefaktor von  $R1 = 0.014$  ( $wR2 = 0.035$ ) konvergieren.

Die Einzelheiten zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 9, die Ergebnisse im Anhang (9.2.6) aufgeführt. Mit den aus der Strukturanalyse gewonnenen Daten wird ein Pulverröntgenbeugungsdiagramm berechnet, welches die Zuordnung von Verbindungen im Phasensystem Sm/Ti/S/O erleichtert (Abbildung 58).

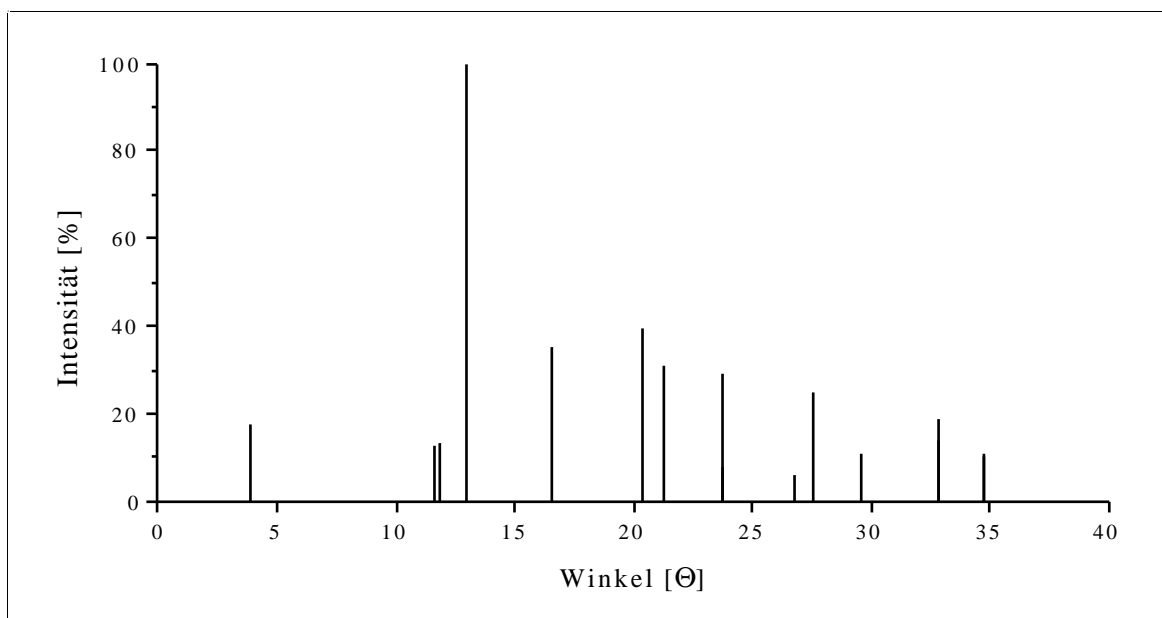
Tabelle 9: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Summenformel	$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$
Molmasse [g/mol]	540.64
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I4/mmm
a [Å]	3.818(1)
b [Å]	3.818(1)
c [Å]	22.952(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	334.6(1)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.1, braungelbe Platte
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5.366
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	10.82 ≤ 2θ ≤ 53.88
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	-4 ≤ h ≤ 4, -4 ≤ k ≤ 4, -28 ≤ l ≤ 28
Anzahl der gemessenen Reflexe	1066
symmetrieunabhängige Reflexe	129
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	127
R(int)	0.035
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	20.17
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, pseudolaminar (001)
min. / max. Transmission	0.5260 / 0.7815
F(000) [e]	480
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	17
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0248 P) <sup>2</sup> + 0.33 P} mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.014 / 0.035
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.015 / 0.035
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.183
Extinktionskorrektur	0.008(1)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	0.77 / -1.49

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Abbildung 58: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 


### 5.2.4.3.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Wie  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (vgl. Kapitel 5.2.4.1.3) und  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (vgl. Kapitel 5.2.4.2.3) stellt auch  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  eine Ruddlesden-Popper-Phase dar. Die Elementarzelle ist in Abbildung 59 wiedergegeben.

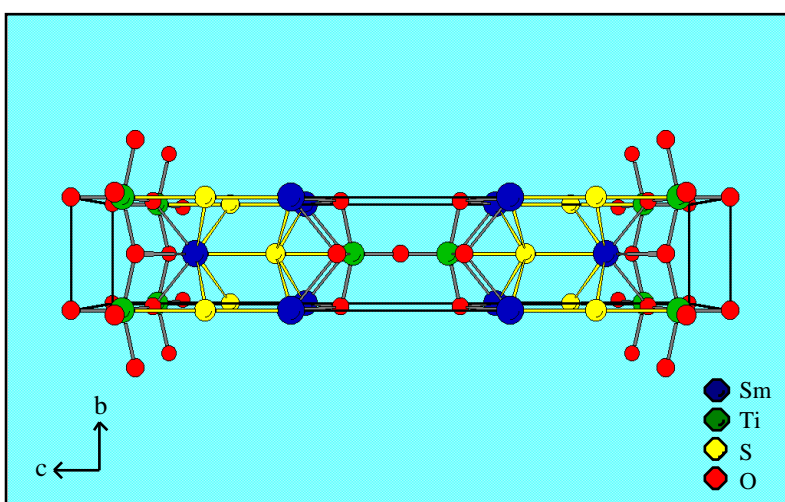


Abbildung 59:

Die Elementarzelle von  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , Schwefel-Metall-Bindungen sind gelb hervorgehoben

Wiederum treten die miteinander gegenläufig verknüpften quadratischen Pyramiden aus Sm-Atomen auf, die  $\infty[\text{SmS}]$ -Schichten parallel  $ab$  bilden. Sie werden durch perowskitartige  $\infty[\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4,5}]^{-5}$ -Schichten voneinander separiert. Die Bindung der beiden unter-

schiedlichen Schichttypen erfolgt über die S-Atome. Dabei ist eine Aufweitung der Ti-S-Abstände zu beobachten ( $2.887(2) \text{ \AA}$ ), die im Vergleich zu den beiden anderen Oxidsulfiden im mittleren Bereich liegt.

Erwartungsgemäß läßt sich bei den drei isostrukturellen Oxidsulfiden  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) eine Verringerung sowohl der Gitterkonstanten als auch des Zellvolumens feststellen, die auf die durch die Lanthanoiden-Kontraktion begründete Abnahme der Ionenradien der Seltenerdmetalle zurückzuführen sind (Tabelle 10).

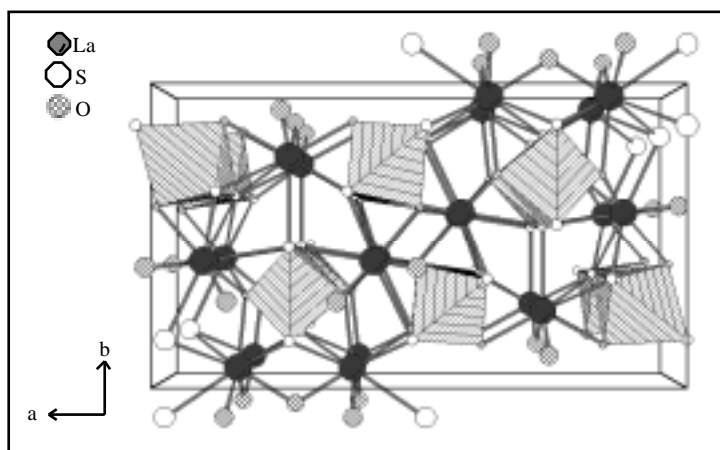
Tabelle 10: Vergleich der Gitterkonstanten der Verbindungen des Typs  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Verbindung	a [ $\text{\AA}$ ]	b [ $\text{\AA}$ ]	c [ $\text{\AA}$ ]	Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]
$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	3.871(1)	3.871(1)	23.036(5)	345.2(2)
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	3.849(1)	3.849(1)	23.064(5)	341.7(2)
$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$	3.818(1)	3.818(1)	22.952(5)	334.6(1)

## 5.3 Quaternäre Oxidsulfide der Gruppe 5

### 5.3.1 Einleitung

Abbildung 60: Struktur von  $\text{La}_5\text{V}_3\text{S}_6\text{O}_7$



Quaternäre Oxidchalkogenide mit Seltenerdmetallen und Elementen der fünften Gruppe sind seit 1985 bekannt. Damals wurde von DUGUÉ et al. [105]  $\text{La}_5\text{V}_3\text{S}_6\text{O}_7$  synthetisiert, eine Verbindung mit gemischtvalentem Vanadium (+3, +5). Die Verbindung besitzt eine dreidimensionale Struktur mit La-Atomen in dreifach überkappter trigonalprismatischer sowie Vanadium-Atome in oktaedrischer Koordination. Die Oktaeder sind durch Kantenverknüpfung in Form von Ketten entlang der c-Achse angeordnet (Abbildung 60). Die V-Abstände sind mit  $3.81 \text{ \AA}$  jedoch zu lang, um auf Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen den Atomen hinzuweisen.

1991 wurde dann erstmals von BRENNAN et al. [106] über eine Serie von Verbindungen mit Tantal berichtet. Es handelt sich um Oxidselenide mit der Formel  $\text{Ln}_2\text{Ta}_3\text{Se}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Ein Jahr später wurden von demselben Autor auch die Oxidsulfide  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  vorgestellt [107]. Nur von  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  wurde jedoch eine Einkristalluntersuchung durchgeführt. Auf die Struktur von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  wurde aus der Ähnlichkeit des Pulverröntgenbeugungsdiagramms geschlossen, ohne daß jedoch eine Indizierung zur Verifikation durchgeführt wurde.

Die Selenide verzeichnen mit zunehmender Ordnungszahl des Seltenerdmetalls eine starke Abnahme der b-Achse aufgrund der Lanthanoiden-Kontraktion (Tabelle 11).

Tabelle 11: Gitterkonstanten der Oxidselenide in der Raumgruppe Pnmm

Verbindung	a	b	c
$\text{La}_2\text{Ta}_3\text{Se}_2\text{O}_8$	9.929(4)	11.951(4)	7.666(3)
$\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{Se}_2\text{O}_8$	9.947(4)	11.848(1)	7.647(6)
$\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{Se}_2\text{O}_8$	9.910(2)	11.814(2)	7.624(2)
$\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{Se}_2\text{O}_8$	9.898(2)	11.777(3)	7.597(1)

Es handelt sich bei den Seleniden um Halbleiter mit Bandlücken von 0.43 eV für die Lanthan- und 0.54 eV für die Neodymverbindung. Das magnetische Verhalten von  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{Se}_2\text{O}_8$  wurde ebenfalls untersucht und läßt sich durch das Curie-Weiss Gesetz beschreiben. Eine Extended-Hückel-Rechnung des Oxidsulfids  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  läßt, wie für die Selenide, ein halbleitendes elektrisches Leitvermögen erwarten. Eine praktische Überprüfung dieses Ergebnisses erfolgte jedoch nicht, da kein geeignetes Probenmaterial zur Verfügung stand. Auch fand keine Untersuchung des Sulfids im Hinblick auf seine magnetischen Eigenschaften statt. Während der Fertigstellung dieser Arbeit wurde noch über drei weitere Oxidchalkogenide mit Gruppe 5-Metallen berichtet. Es handelt sich ausschließlich um Verbindungen mit fünfwertigem Niob:  $\text{Sm}_3\text{NbO}_4\text{Q}_3$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) [108] sowie  $\text{La}_{\sim 10.8}\text{Nb}_5\text{O}_{20}\text{S}_{10}$  [109].

Die Struktur von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der beiden Oxidsulfide  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  sowie die Existenz, Strukturen und Eigenschaften der höheren Seltenerdhomologen werden im Rahmen dieser Arbeit untersucht und nachfolgend vorgestellt.<sup>∇</sup>

<sup>∇</sup> Nach Abschluß dieser Arbeit wurde von CARIO et al. [225] über eine Einkristallstrukturanalyse von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  berichtet.

### 5.3.2 Oxidsulfide mit der allgemeinen Formel $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta)

#### 5.3.2.1 Das Oxidchalkogenid $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

##### 5.3.2.1.1 Synthese von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Bildung der Verbindung wird, im Gegensatz zu der Synthesebeschreibung von BRENNAN, bei Verwendung der folgenden Ausgangssubstanzen beobachtet:

$\text{La}_2\text{S}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Nb	S	
1	1	1	1	[mol]
1	1	1	2	[mol]
1	1	2	3	[mol]
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	Nb	S		
1	2	5		[mol]
1	2	6		[mol]
1	2	7		[mol]

Die Substanzen werden im Mörser gemischt und unter Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) in graphitierte Quarzampullen gefüllt. Die Ampullen werden dann für fünf Tage auf  $1050^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dieser Zeit wird das bei der Reaktion entstehende grauschwarze Pulver zusammen mit Jod ( $3\text{ mg/cm}^3$ ) in eine etwa 15 cm lange und 1.5 cm Durchmesser besitzende Ampulle eingewogen. Diese wird in einem Zweizonenofen bei  $950^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$  für vier Wochen erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt. Am kühleren Ende der Ampulle haben sich bis 1.5 mm lange schwarze Kristalle gebildet. Diese Art der Darstellung weicht erheblich von der Syntheseroute BRENNAN's ab, die von einer 1:1-Mischung  $\text{La}_2\text{S}_3$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ausgeht, welche bei  $1000^\circ\text{C}$  für vier Tage in einer geschlossenen Quarzampulle erhitzt wird. Anschließend wird entweder das erhaltene Produkt alleine auf  $1200^\circ\text{C}$  erwärmt oder dieses zusammen mit KBr als Schmelzmittel auf  $850^\circ\text{C}$ .

Die halbquantitative EDS-Analyse bestätigt das vermutete Vorliegen von  $\text{La:Nb:S} = 1:2:1$ . Die Kristalle werden von anhaftenden Nebenprodukten wie Jodiden,  $\text{NbS}_2$  und Lanthanoxidsulfiden unter Wasser mechanisch getrennt.

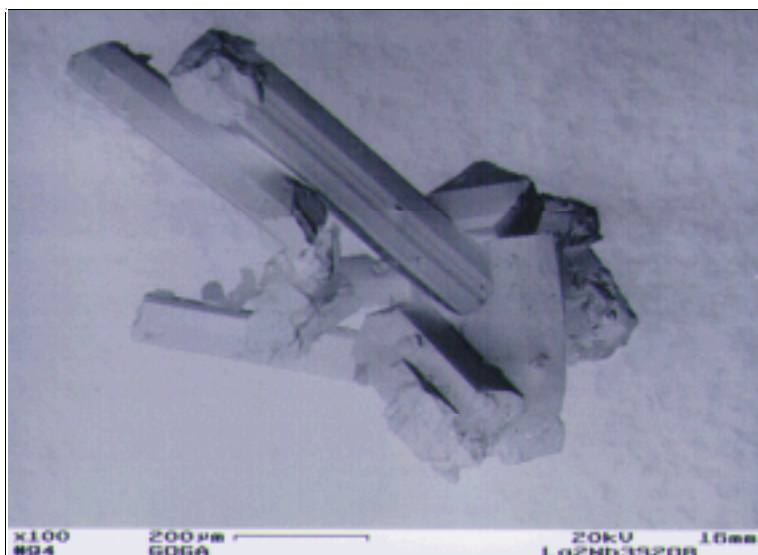


Abbildung 61

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.1.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Ein balkenförmiger Kristall von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  wird unter dem Mikroskop ausgesucht, auf die Spitze eines Glasfadens geklebt und dann auf dem Goniometerkopf eines automatischen Vierkreisdiffraktometers (Syntex P2<sub>1</sub>) justiert und zentriert. Nach der Suche von 45 Reflexen können die Gitterkonstanten der Zelle bestimmt werden:

$$\begin{array}{ll} a = 9.860(2) \text{ \AA} & \alpha = 90.00 \\ b = 11.800(2) \text{ \AA} & \beta = 90.00 \\ c = 7.646(2) \text{ \AA} & \gamma = 90.00 \end{array}$$

Die Messung erfolgt nach der  $\theta/2\theta$ -Methode, wobei insgesamt 1550 Reflexe gemessen werden. Die Datenreduktion wird unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisations-effekten sowie einer Profilanpassung mittels der XDISK-Routine des SHELXTL-PLUS Programms durchgeführt. Die Daten werden mit Hilfe eines  $\Psi$ -Scans semi-empirisch absorptionskorrigiert. Es lassen sich die folgenden Auslöschungsbedingungen beobachten:

$$\begin{array}{lll} 0kl: k + l = 2n; & hk0: h = 2n; & h00: h = 2n; \\ 0k0: k = 2n; & 00l: l = 2n; & h + k + l = 2n. \end{array}$$

Zur Lösung der Struktur mit direkten Methoden wird die orthorhombische Raumgruppe Pnnm gewählt. Aus den Startwerten für die Verfeinerung können die Lagen der La- und Nb-Atome entnommen werden. Die restlichen Atompositionen ergeben sich während der Verfeinerungszyklen aus den erhaltenen Elektronendichtekarten.

Tabelle 12: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Summenformel	$\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	748.66
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnmm
a [Å]	9.860(2)
b [Å]	11.800(2)
c [Å]	7.646(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	889.6(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.3 x 0.5, schwarze Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5.590
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.38 \leq 2\theta \leq 54.06$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$0 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 8$
Anzahl der gemessenen Reflexe	1550
symmetrieunabhängige Reflexe	833
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	822
R(int)	0.048
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	13.63
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.1784 / 0.2701
F(000) [e]	1332
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	79
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0378 P)^2 + 6.85 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.033 / 0.092
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.035 / 0.092
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.388
Extinktionskorrektur	0.015(1)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	2.90 / -1.58

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

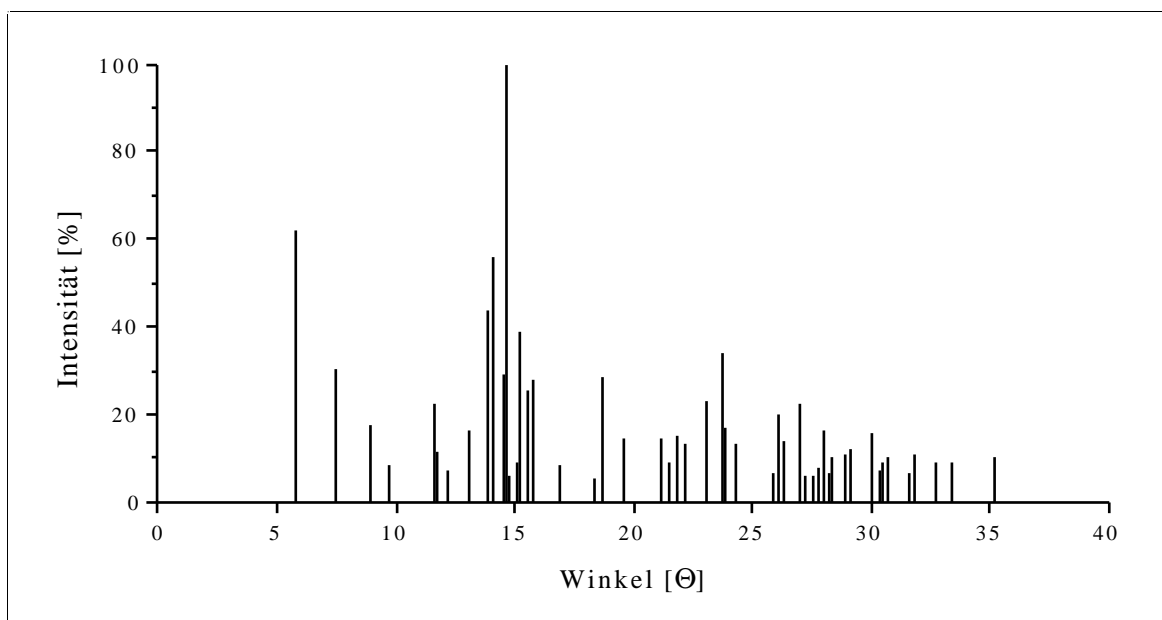
$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$



Die Struktur wird unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren sowie einer Extinktionskorrektur zu einem Gütefaktor von  $R1 = 0.033$  ( $wR2 = 0.092$ ) verfeinert. Die Einzelheiten dazu sind in Tabelle 12, die Ergebnisse im Anhang (9.2.7) gegeben. Abbildung 62 zeigt das berechnete Pulverröntgenbeugungsdiagramm.

Abbildung 62: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$



### 5.3.2.1.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

$\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ist tatsächlich isostrukturell mit der im Kapitel 5.3.1 erwähnten Verbindung  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Eine Darstellung der Elementarzelle ist in Abbildung 63 gegeben. Sie beinhaltet je zwei symmetrieunabhängige La-Atome, Nb-Atome und S-Atome sowie fünf unabhängige O-Atome.

Die Struktur wird gebildet von abwechselnd parallel  $c$  angeordneten gewellten Schichten, bestehend entweder aus miteinander ecken- und kantenverknüpften  $\text{NbS}_x\text{O}_y$ -Oktaedern oder La-Atomen. Die La-Atome befinden sich in einer dreifach überkappten trigonalprismatischen Umgebung. Das Prisma wird aus sechs O-Atomen gebildet (je zwei O(1), O(2), O(3)) und die Seitenflächen des Prismas werden durch die beiden S-Atome S(1) und S(2) sowie einem weiteren O-Atom (O(4) im Fall von La(1), O(5) bei La(2)) überbrückt. Die La-O- und La-S-Bindungsabstände sind vergleichbar mit denen für  $\text{La}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{La}_2\text{S}_3$  und liegen im Bereich von  $2.47(1) \text{ \AA} - 2.63(1) \text{ \AA}$  bzw.  $2.892(2) \text{ \AA} - 3.083(3) \text{ \AA}$ .

Abwechselnd ist La(1) mit La(2) in Richtung der c-Achse über die Prismenfläche (O(1), O(2), O(3)) verknüpft. Die somit erhaltenen Stränge sind ihrerseits wieder über die S-Atome miteinander verbunden, so daß sich gewellte Schichten von La-Atomen in der ac-Ebene bilden (Abbildung 64). Die Zwischenräume der Schichten werden durch die Nb-Atome besetzt.

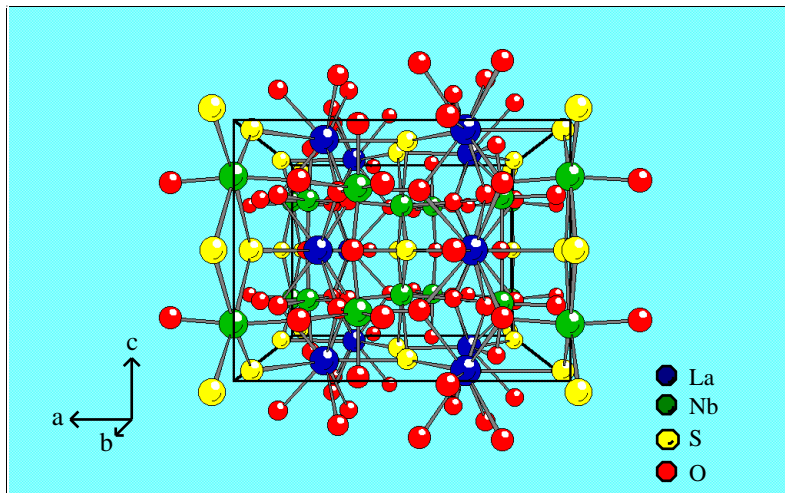


Abbildung 63:

Perspektivische Ansicht der Elementarzelle von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

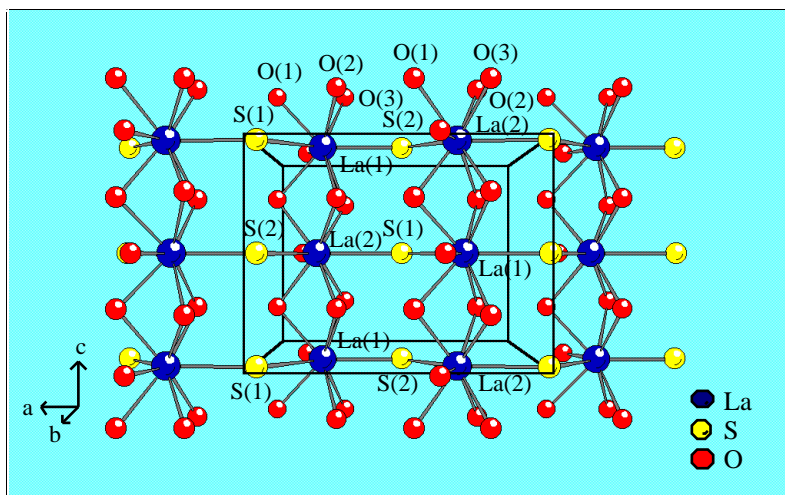


Abbildung 64:

Gewellte Schichten von La-Atomen in der ac-Ebene

Nb(1) befindet sich in einer reinen oktaedrischen Sauerstoff-Koordination. Die Basisfläche des Oktaeders wird aus zwei O(1) sowie je einem O(2) und O(3) gebildet, die beiden Spitzen aus je einem O(4) und O(5). Die Bindungsabstände betragen zwischen  $1.82(1) \text{ \AA}$  und  $2.35(1) \text{ \AA}$  und sind somit vergleichbar mit denen in  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [110]. Immer zwei Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante (zwei O(1)) zu Doppeloktaedern verknüpft, welche entlang der c-Achse über Ecken (O(4),O(5)) zu Doppelsträngen verbunden sind. Die kürzesten Nb(1)-Nb(1)-Abstände treten dabei zwischen den kantenverknüpften

Oktaedern auf und betragen  $3.327(1) \text{ \AA}$ . Zwischen den spitzenverknüpften Oktaedern werden  $3.821(2) \text{ \AA}$  bzw.  $3.825(2) \text{ \AA}$  erreicht. Diese Doppelstränge werden auch in der pseudo-orthorhombischen Modifikation von  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  gefunden [111]. Die Doppeloktaeder sind über O(3) mit dem Koordinationsoktaeder von Nb(2) verknüpft. Die miteinander über Kanten und Ecken verbundenen Nb(1)O<sub>6</sub>- und Nb(2)S<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-Oktaeder ergeben somit gewellte  ${}^2_{\infty}[\text{Nb}_6\text{S}_4\text{O}_{16}]$ -Schichten parallel *ac* (Abbildung 65).

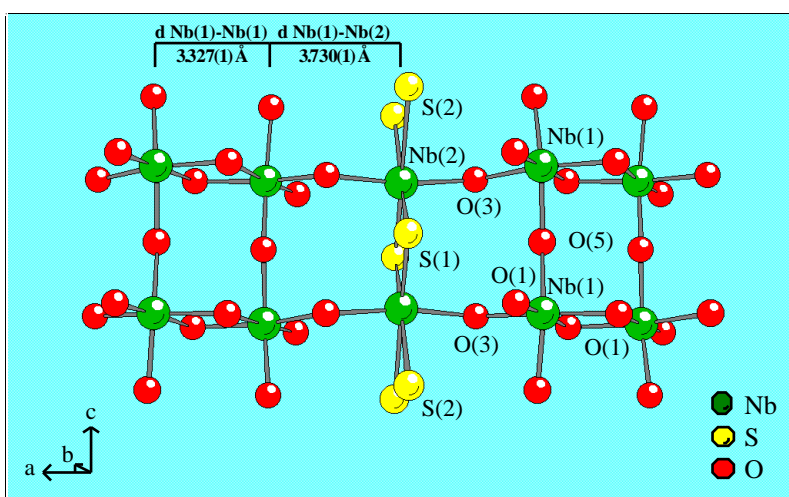


Abbildung 65:

Die Struktur der  ${}^2_{\infty}[\text{Nb}_6\text{S}_4\text{O}_{16}]$ -Schichten parallel der *ac*-Ebene

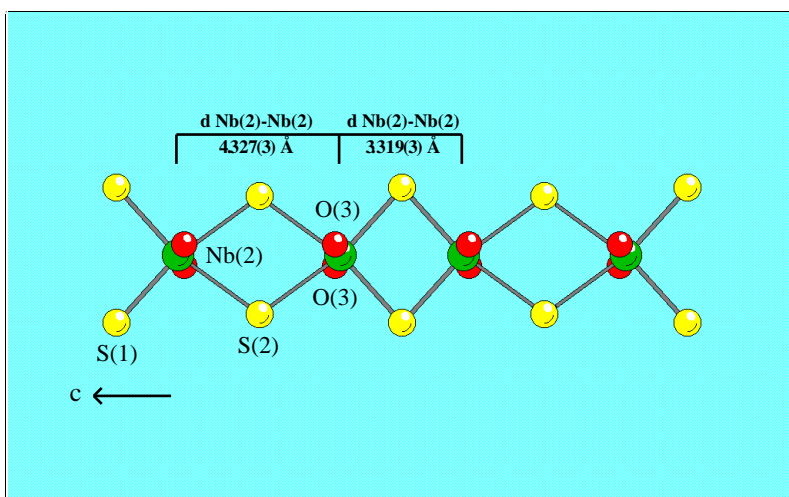


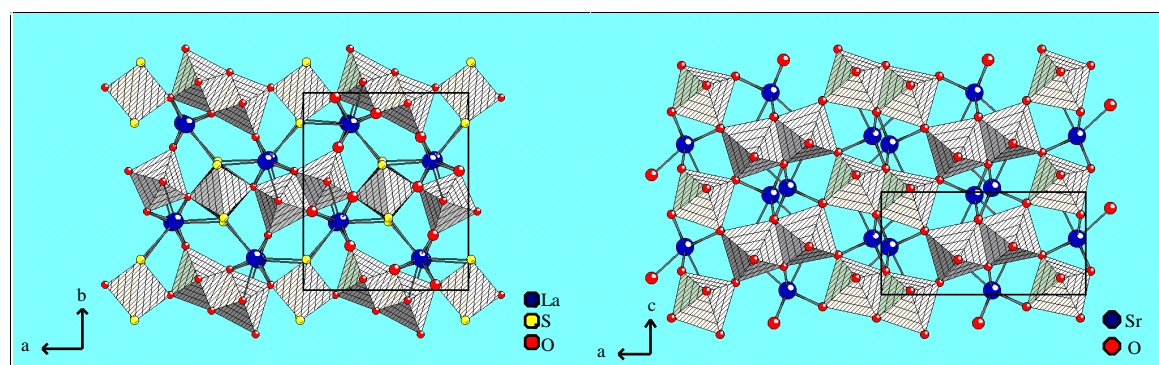
Abbildung 66:

${}^1_{\infty}[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{O}_8]$  - Ketten erstrecken sich entlang der *c*-Achse

Dabei kommt es in Richtung der *a*-Achse zu einer Abfolge kurzer und langer Nb-Nb-Abstände (kurz, lang, lang,) von  $3.327(1) \text{ \AA}$  (zwischen Nb(1) und Nb(1)) und  $3.730(1) \text{ \AA}$  (zwischen Nb(1) und Nb(2)). Die Basisfläche des angesprochenen Nb(2)-Koordinationsoktaeders wird aus vier S-Atomen gebildet (zwei S(1) und zwei S(2)) mit zwei O(3)-Atomen als jeweilige Spitze. Die Nb-O- und Nb-S-Bindungsabstände für Nb(2) liegen im

Bereich der auch für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{NbS}_2$  [21d] beobachtbaren. Entlang der c-Achse sind die  $\text{Nb}(2)\text{S}_4\text{O}_2$ -Oktaeder über gemeinsame Kanten, abwechselnd gebildet aus je zwei S(1) oder S(2), zu  $^1_\infty[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten verknüpft. Dabei treten alternierend kurze und lange Nb(2)-Nb(2)-Abstände von 3.319(3) Å und 4.327(3) Å auf (Abbildung 66). Abbildung 67 ermöglicht einen Vergleich der beiden Strukturen von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ .

Abbildung 67: Vergleich der Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder des Niobs zwischen  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (links) und  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  (rechts)



### 5.3.2.2 Das Oxidchalkogenid $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

#### 5.3.2.2.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Verbindung entsteht bei Verwendung der folgenden Reaktionsgemische:

$\text{La}_2\text{S}_3$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	Ta	S	
1	1	1	1	[mol]
1	1	1	2	[mol]
1	1	2	3	[mol]
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	Ta	S	
1	1	1	2	[mol]
1	1	1	3	[mol]

Die Substanzen werden im Mörser gemischt und unter Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) in graphitierte Quarzampullen eingeschmolzen. Die Reaktionszeit beträgt eine Woche bei 950°C bis 1000°C. Das erhaltene schwarze Pulver wird anschließend zusammen mit 3 mg/cm<sup>3</sup> Jod in ca. 20 cm lange Quarzampullen gefüllt und (unter Vakuum) abgeschmolzen. Durch eine chemische Gasphasentransportreaktion bilden sich unter einem Temperaturgradienten von

50°C bei 950°C→900°C am kühleren Ende der Ampulle bis 1 mm lange schwarze Kristalle. Auch hier weicht die Präparationsroute wieder von derjenigen BRENNAN's ab. Die Kristalle werden unter Wasser von gebildeten Jodiden, Jod, Tantaldisulfid und Lanthanoxidsulfiden abgetrennt. Eine semiquantitative EDS-Analyse der Kristalle ergibt das Vorliegen von  $\text{La}:\text{Ta}:\text{S} = 1:1:1$ .

Die genaue Charakterisierung der Verbindung erfolgt mittels einer Einkristalluntersuchung sowie durch die Aufnahme eines Pulverröntgenbeugungsdiagramms an einer Guinier-Kamera. Eine Gegenüberstellung der in dieser Arbeit gefundenen Gitterkonstanten von  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  mit den Daten von BRENNAN ist in Tabelle 13 gegeben. Die Meßbedingungen der Einkristallanalyse sowie sämtliche Ergebnisse dazu sind im Kapitel 9.2.8 aufgeführt.

Tabelle 13: Vergleich der Gitterkonstanten von  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Verbindung	a	b	c
$\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ (diese Arbeit)	9.884(2)	11.776(2)	7.675(2)
$\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ (BRENNAN)	9.876(7)	11.768(7)	7.658(5)

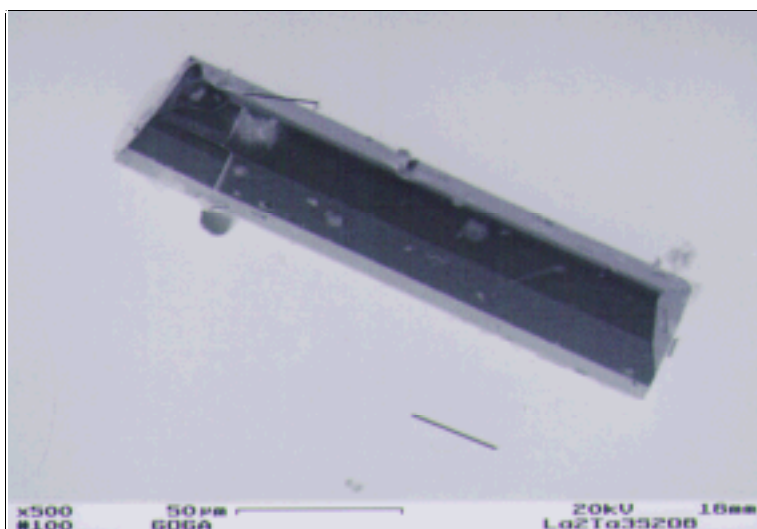


Abbildung 68:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.3 Das Oxidchalkogenid $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

#### 5.3.2.3.1 Synthese von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Verbindung entsteht nicht analog zu  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , wenn  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als Ausgangssubstanz benutzt wird. Die Bildung kann nur unter Verwendung von elementarem Niob beobachtet werden:

$\text{CeO}_2$	Nb	S	
1	1	1	[mol]
1	1	2	[mol]
1	2	2	[mol]
1	2	3	[mol]

Die Ausgangssubstanzen werden in der angegebenen Stöchiometrie in eine graphitierte Quarzampulle eingewogen (Vakuum:  $10^{-2}$  Torr) und auf  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach fünf Tagen Reaktionszeit wird die Ampulle auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene pulverförmige Produkt wird anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt mit Jod ( $3 \text{ mg/cm}^3$ ) versetzt und unter Vakuum in eine 20 cm lange Quarzampulle (Durchmesser = 1 cm) eingeschmolzen. Nach vier Wochen in einem Zweizonenofen bei  $950^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$  sind am kühleren Ende der Ampulle bis 1 mm lange schwarze Kristalle entstanden. Daneben haben sich Kristalle von  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  sowie  $\text{NbS}_2$  gebildet. Die semiquantitative Untersuchung mit EDS deutet auf eine Zusammensetzung von Ce:Nb:S im Verhältnis 1:2:2 hin.

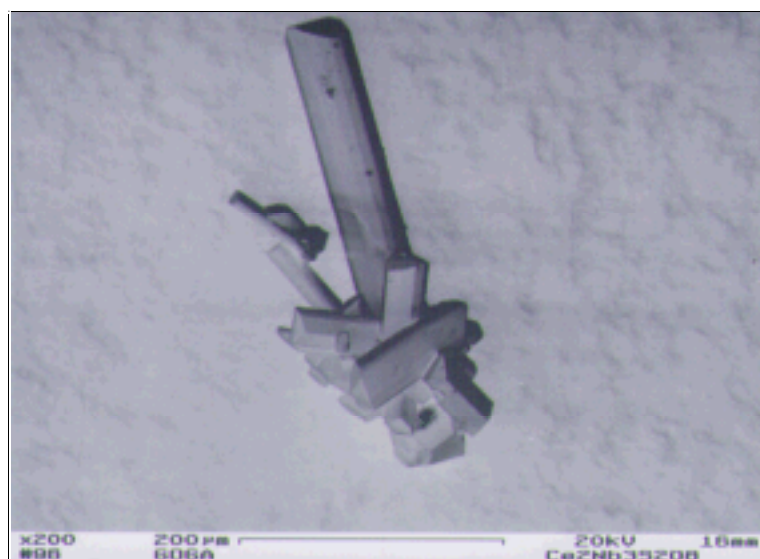


Abbildung 69:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.3.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Ein kleiner nadelförmiger Kristall wird mit Epoxidkleber auf eine Glasfaser geklebt. Diese befindet sich auf dem Probenhalter eines Goniometerkopfes. Anschließend wird der Kristall auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) justiert und optisch zentriert. Mit Hilfe des Suchprogramms des Diffraktometers werden 50 Reflexe im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  indiziert und daraus die Gitterkonstanten bestimmt:

$$\begin{array}{ll} a = & 9.845(2) \text{ [\AA]} & \alpha = & 90.00 \\ b = & 11.719(2) \text{ [\AA]} & \beta = & 90.00 \\ c = & 7.628(2) \text{ [\AA]} & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die anschließende Messung erfolgt im  $\theta/2\theta$ -Modus. Die erhaltenen Rohdaten werden einer Datenreduktion unterzogen, wobei neben einer Lorentz- und Polarisationskorrektur auch eine Profilanpassung durchgeführt wird. Des Weiteren werden die Daten absorptionskorrigiert ( $\Psi$ -Scan,  $\Delta\Psi = 10^\circ$ ). Die Laue-Symmetrie sowie die Auslöschungsbedingungen lassen die Wahl der orthorhombischen Raumgruppe Pnm als richtig erscheinen, was auch durch die erfolgreiche Lösung der Struktur mit direkten Methoden bestätigt wird.

Die Lagen der Schweratome können aus der Elektronendichtekarte direkt entnommen werden. Die Positionen der Leichtatome hingegen ergeben sich aus sukzessiven Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Das thermische Schwingungsverhalten aller Atome wird durch die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt. Zusätzlich wird eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese läßt keine herausragenden Maxima erkennen. Der Gütefaktor der Strukturlösung konvergiert zu  $R1 = 0.020$  ( $wR2 = 0.050$ ).

Die Einzelheiten zu den Meßbedingungen und Ergebnissen sind Tabelle 14 sowie dem Anhang (9.2.9) zu entnehmen. Mit den Ergebnissen der Einkristalluntersuchung wird ein theoretisches Pulverdiffraktogramm berechnet. Durch Vergleich mit den Beugungsmustern der gemessenen Diffraktogramme lassen sich Rückschlüsse auf die Bildung der Verbindung in verschiedenen Ansätzen ziehen (Abbildung 70).

Tabelle 14: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

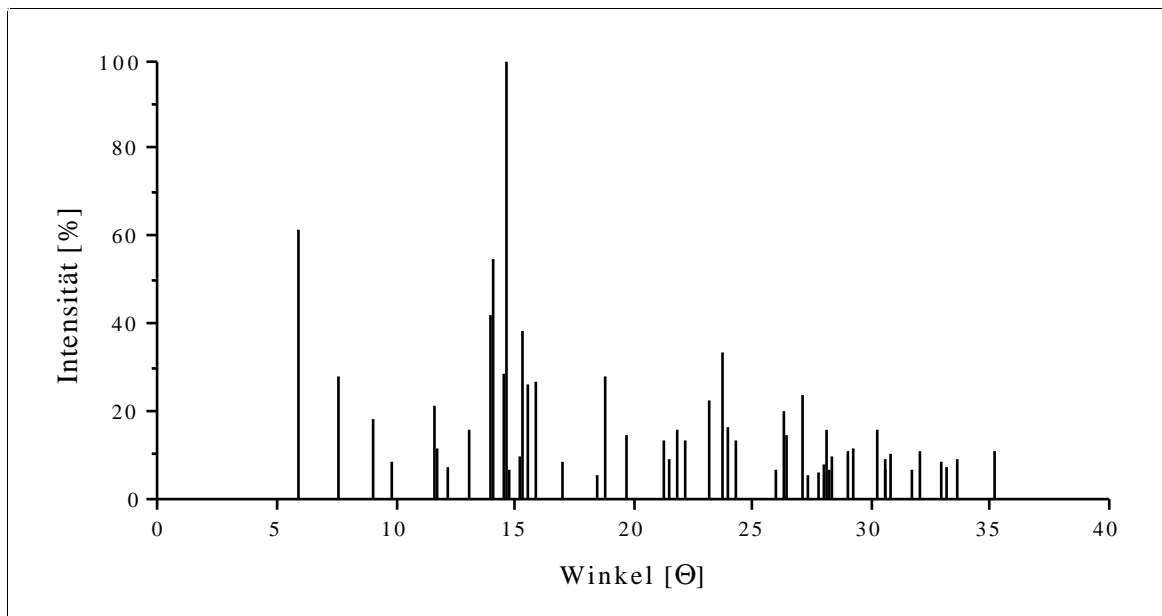
Summenformel	$\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	751.08
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnmm
a [Å]	9.845(2)
b [Å]	11.719(2)
c [Å]	7.628(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	880.1(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.4, schwarze Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5.669
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.40 \leq 2\theta \leq 54.12$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$0 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 9$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2021
symmetrieunabhängige Reflexe	1038
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	1008
R(int)	0.016
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	13.63
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.1696 / 0.2162
F(000) [e]	1340
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	79
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0217 P)^2 + 2.20 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.020 / 0.050
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.023 / 0.055
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.466
Extinktionskorrektur	0.0043(2)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	0.85 / -0.91

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$



Abbildung 70: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

### 5.3.2.3.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Elementarzelle ist in Abbildung 71 gegeben. Die Verbindung ist isostrukturell zu  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (5.3.2.1.3) und dort bereits ausführlich beschrieben.

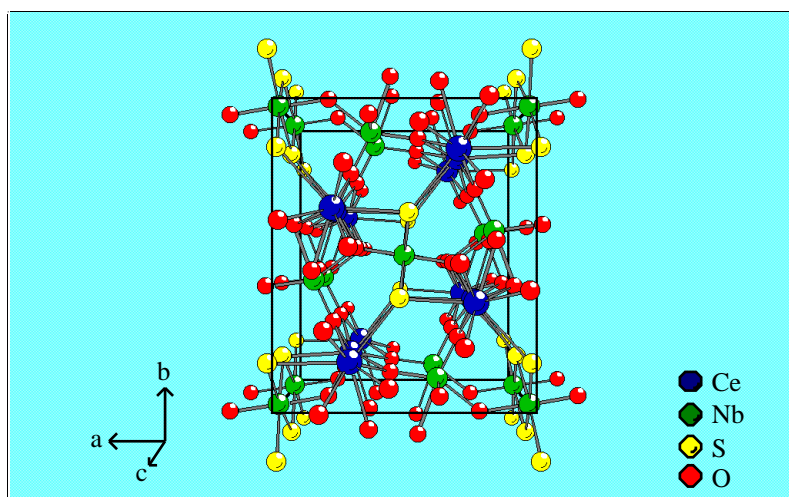


Abbildung 71:

Blick entlang der  $c$ -Achse auf die Elementarzelle des Oxidsulfides  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

$\text{Nb}(1)$  befindet sich in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung. Innerhalb der kantenverknüpften  $[\text{Nb}_2\text{O}_{10}]$ -Doppeloktaeder ergeben sich kurze  $\text{Nb}(1)$ - $\text{Nb}(1)$ -Abstände von  $3.322(1) \text{ \AA}$ , verglichen mit  $3.327(1) \text{ \AA}$  in  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Die sich durch die Eckenverknüpfung der Koordinationspolyeder von  $\text{Nb}(1)$  und  $\text{Nb}(2)$  ergebenden Metall-Metall-Ab-

stände in Richtung der  $a$ -Achse betragen  $3.729(1) \text{ \AA}$  ( $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ :  $3.730(1) \text{ \AA}$ ). In den durch Kantenverknüpfung von  $\text{Nb}(2)\text{S}_4\text{O}_2$ -Oktaedern entstehenden Ketten entlang  $c$  treten alternierend kurze und lange Abstände auf,  $3.311(1) \text{ \AA}$  bzw.  $4.317(2) \text{ \AA}$ , verglichen mit  $3.319(3) \text{ \AA}$  und  $4.327(3) \text{ \AA}$  in  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ .

$\text{Ce}(1)$  sowie  $\text{Ce}(2)$  befinden sich in einer neunfachen Koordination aus sieben O- und zwei S-Atomen in Form eines dreifach überbrückten trigonalen Prismas. Die Ce-O- und Ce-S-Bindungsabstände bewegen sich in einem Bereich ( $2.454(3) \text{ \AA}$  -  $2.606(3) \text{ \AA}$  sowie  $2.880(2) \text{ \AA}$  -  $3.072(2) \text{ \AA}$ ), der auch für  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  beobachtet wird [112].

### 5.3.2.4 Das Oxidchalkogenid $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

#### 5.3.2.4.1 Synthese von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Verbindung bildet sich unter den gleichen Bedingungen wie  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  mittels einer zweistufigen Synthese. Als Ausgangssubstanzen werden  $\text{CeO}_2$ , elementares Tantal sowie elementarer Schwefel benutzt, die in den nachfolgend angegebenen Stöchiometrien bei  $1000^\circ\text{C}$  für eine Woche in graphitierten und evakuierten Quarzampullen erhitzt werden. Aufgrund der teilweise heftigen Reaktion zwischen Tantal und Schwefel (Explosionsgefahr) empfiehlt sich ein vorsichtiges Aufheizen des Reaktionsgemenges bis  $150^\circ\text{C}$  mit einem zehnstündigem Stopp bei dieser Temperatur.

$\text{CeO}_2$	Ta	S	
1	1	1	[mol]
1	1	2	[mol]
1	2	2	[mol]
1	2	3	[mol]

Die dabei erhaltenen schwarzgrauen Pulver werden anschließend einer Transportreaktion unterzogen ( $4 \text{ mg/cm}^3$  Jod,  $950^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$ , vier Wochen). Nach der Transportreaktion haben sich am kühleren Ende der Ampulle schwarze Kristalle abgeschieden. Die halbquantitative EDS-Analyse erbringt das Vorliegen von Ce, Ta und S in einem ungefähren Verhältnis von 1:1.5:1.5. Als Nebenprodukte entstehen bei dieser Reaktion ebenfalls Jodide, Ceroxidsulfide sowie  $\text{TaS}_2$ . Die Kristalle sind beständig gegenüber Luft, Wasser, Alkohol, Aceton, verdünnten Säuren und Laugen.

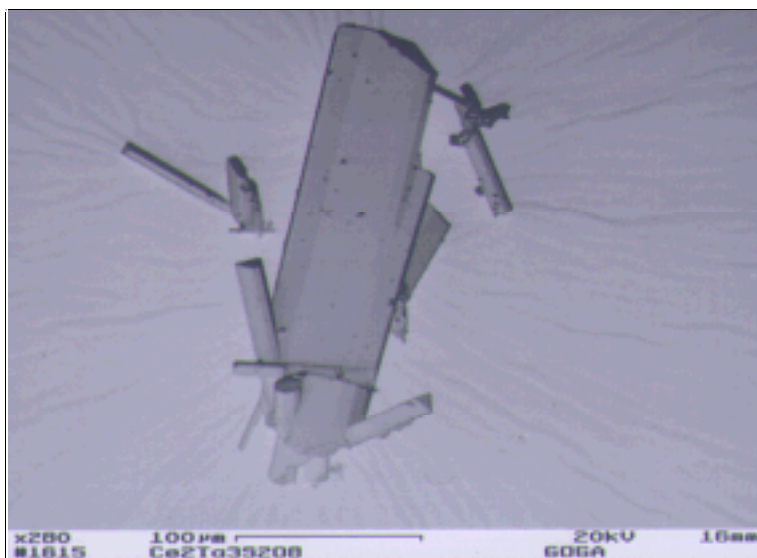


Abbildung 72:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.4.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Unter dem Mikroskop wird ein balkenförmiger Kristall ausgesucht und auf der Spitze eines Glasfadens befestigt. Der so präparierte Kristall wird mit Hilfe eines Goniometerkopfes auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer justiert und zentriert. Es werden mit der automatischen Suchroutine 40 Reflexe in einem Bereich  $8^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$  gefunden und indiziert. Die erhaltenen Gitterkonstanten betragen:

$$\begin{array}{ll} a = 9.883(2) \text{ \AA} & \alpha = 90.00 \\ b = 11.668(2) \text{ \AA} & \beta = 90.00 \\ c = 3.828(1) \text{ \AA} & \gamma = 90.00 \end{array}$$

Da sich hier nun eine Halbierung der c-Achse im Vergleich zu der Nb-Verbindung beobachten läßt, wird von dem Kristall eine Langzeit-Schwenkaufnahme der c-Achse durchgeführt, um eventuelle Zwischenreflexe zu finden, die eine Achsenverdopplung bedingen würden. Trotz einer dreitägigen Belichtungszeit werden keine Hinweise auf Zwischenreflexe gefunden. Der Kristall wird daraufhin im  $\theta/2\theta$ -Modus gemessen. Der gewonnene Datensatz wird zu relativen Strukturamplituden reduziert, wobei eine Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie eine Profilanpassung angewendet werden. Zusätzlich werden die Daten bezüglich Absorptionseffekten korrigiert. Es sind die folgenden Auslöschungsbedingungen zu beobachten:

$$0kl: k = 2n \quad h0l: h = 2n \quad h00: h = 2n \quad 0k0: k = 2n \quad h + k = 2n$$

Dies läßt u.a. auf die Raumgruppen Pbam sowie Pba2 im orthorhombischen Kristallsystem schließen. Die Lösung der Struktur erfolgt mit direkten Methoden in der Raumgruppe Pbam. Als Anfangslösung werden die Lagen der Ce- und Ta-Atome erhalten. Während der nachfolgenden Verfeinerungsschritte werden nacheinander die Positionen der S- und O-Atome aufgefunden. Während aller Schritte ist stets ein Peak unmittelbar ( $\approx 0.5 \text{ \AA}$ ) neben Ta(2) (spezielle Lage: (0 0 0), Wyckoff-Position 2a) zu beobachten, der in Richtung der c-Achse liegt. Weiterhin ist der  $U_{\text{eq}}$ -Wert für Ta(2) um zwei Zehnerpotenzen höher als derjenige der anderen Atome. Daraufhin wird diese spezielle Lage aufgegeben und statt dessen eine Verfeinerung für Ta(2) versucht, bei der die z-Koordinate freigegeben und gleichzeitig die Besetzung halbiert ist (Wyckoff-Position 4e). Dieses Modell verbessert den Gütefaktor R1 um etwa 0.07. Ta(2) befindet sich somit fehlgeordnet innerhalb eines aus vier S- und zwei O-Atomen bestehenden Oktaeders. Eine zusätzliche Extinktionskorrektur sowie die Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome ergibt schließlich einen Gütefaktor von  $R1 = 0.024$  ( $wR2 = 0.064$ ). Die abschließende Elektrendichtekarte der Differenz-Fourier-Synthese zeigt keine herausragenden Maxima.

Aufgrund der Ergebnisse der Einkristalluntersuchung wird ein theoretisches Röntgenbeugungsdiagramm berechnet (Abbildung 73). Weitere Einzelheiten sind im Anhang (9.2.10) als auch in Tabelle 15 aufgeführt.

Abbildung 73: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

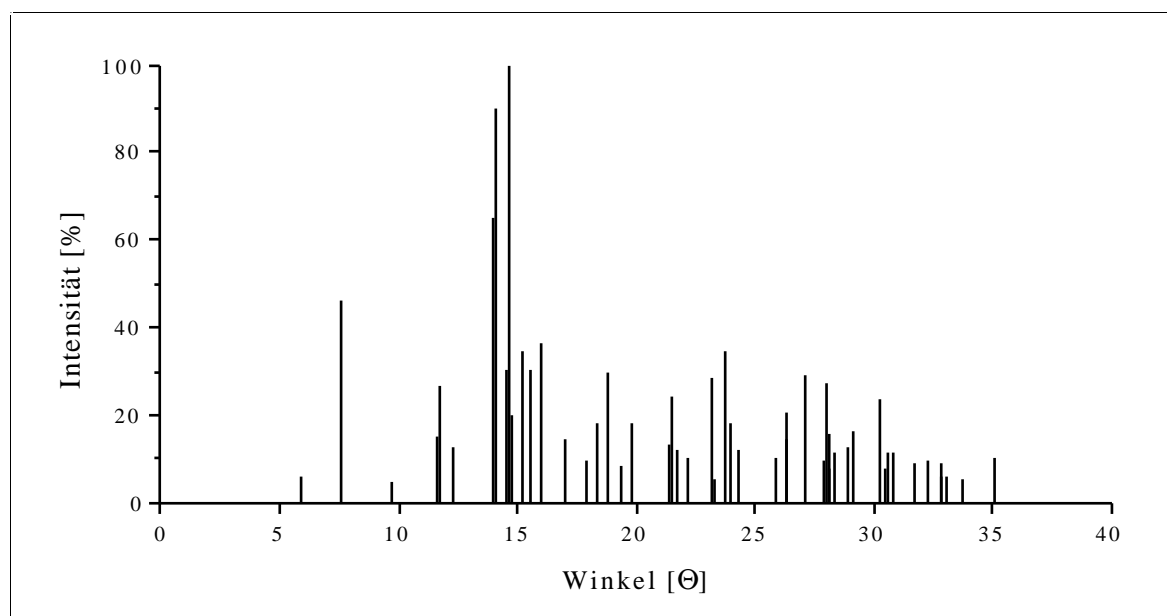


Tabelle 15: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Summenformel	$\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	1015.20
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbam
a [Å]	9.883(2)
b [Å]	11.668(2)
c [Å]	3.828(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	441.4(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.3 x 0.5, schwarze Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	7.638
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.40 \leq 2\theta \leq 54.10$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 0, -14 \leq k \leq 0, -4 \leq l \leq 4$
Anzahl der gemessenen Reflexe	967
symmetrieunabhängige Reflexe	558
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	529
R <sub>(int)</sub>	0.014
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	47.63
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.6176 / 0.9540
F(000) [e]	862
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	49
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0309 P)^2 + 7.82 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.024 / 0.064
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.027 / 0.065
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.288
Extinktionskorrektur	0.0051(4)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	1.48 / -2.96

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad [b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

### 5.3.2.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Verbindung besitzt im Prinzip die gleichen Strukturelemente wie  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Eine Darstellung der Elementarzelle findet sich in Abbildung 74.

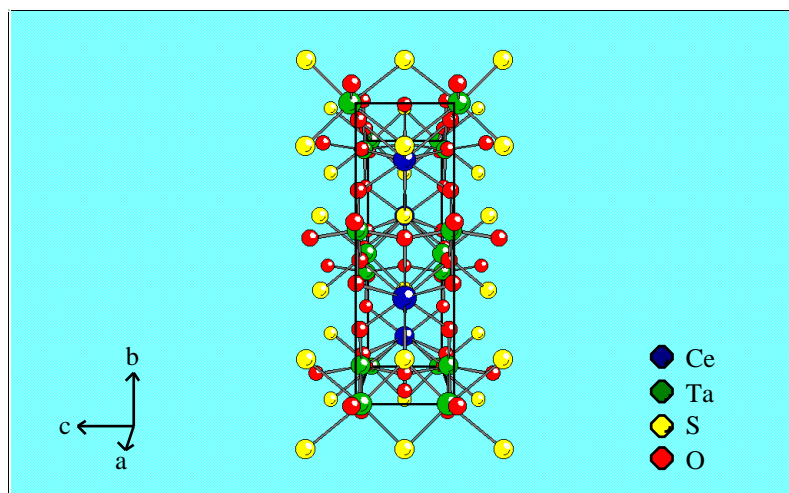


Abbildung 74:

Ansicht der Elementarzelle von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  entlang der a-Achse

Die Struktur besteht aus gewellten  $\infty[\text{Ta}_6\text{S}_4\text{O}_{16}]$ -Schichten, die in der ac-Ebene liegen und sich aus kanten- und eckenverknüpften  $\text{Ta}(1)\text{O}_6$ - und  $\text{Ta}(2)\text{S}_4\text{O}_2$ -Oktaedern aufbauen. Getrennt werden diese Schichten durch die Ce-Atome, die sich in einer dreifach überkappten trigonal-prismatischen Koordination befinden. Das Prisma wird gebildet aus je zwei O(2)-, O(3)- und O(4)-Atomen. Die Seitenflächen werden durch zwei S-Atome und ein O(1)-Atom überspannt. Über die S-Atome sind die Prismen miteinander entlang der a-Achse verbunden (Abbildung 75). Die Ce-S- und Ce-O-Bindungslängen betragen  $2.972(4) \text{ \AA} - 3.018(4) \text{ \AA}$  bzw.  $2.45(1) \text{ \AA} - 2.60(1) \text{ \AA}$ . Sie sind vergleichbar den in  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  [113] und  $\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$  [114] auftretenden Atomabständen und unterstreichen das Vorliegen von Cer im dreiwertigen Zustand.

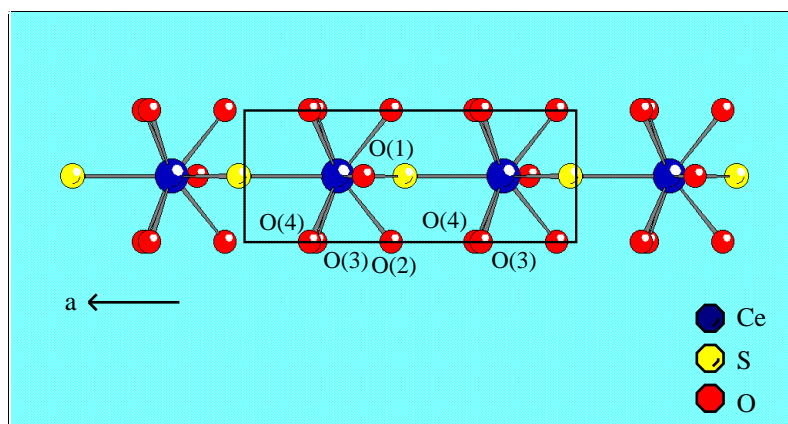


Abbildung 75:

Verknüpfung der sich in einer dreifach überkappten trigonal-prismatischen Koordination befindlichen Ceratome

Die  $\text{Ta}(1)\text{O}_6$ -Oktaeder werden durch zwei O(1), zwei O(2) sowie jeweils einem O(3) und O(4) gebildet. Die Kantenverknüpfung zu einem Doppeloktaeder erfolgt über zwei O(2)-Atome und die Eckenverknüpfung zu Doppelsträngen parallel  $c$  über ein O(1)-Atom. Die innerhalb der Doppeloktaeder auftretenden Ta(1)-Ta(1)-Abstände betragen  $3.290(1) \text{ \AA}$  (zum Vergleich  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ :  $3.296(1) \text{ \AA}$ ). Die  $[\text{Ta}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten sind über die gemeinsame Ecke O(4) mit den  $\text{Ta}(2)\text{S}_4\text{O}_2$ -Oktaedern verbunden. Die Abstände zwischen Ta(1) und Ta(2) betragen  $3.782(1) \text{ \AA}$  ( $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ :  $3.727(1) \text{ \AA}$ ). Dies führt zu langen und kurzen Ta-Ta-Abständen entlang  $a$  (Abbildung 76).

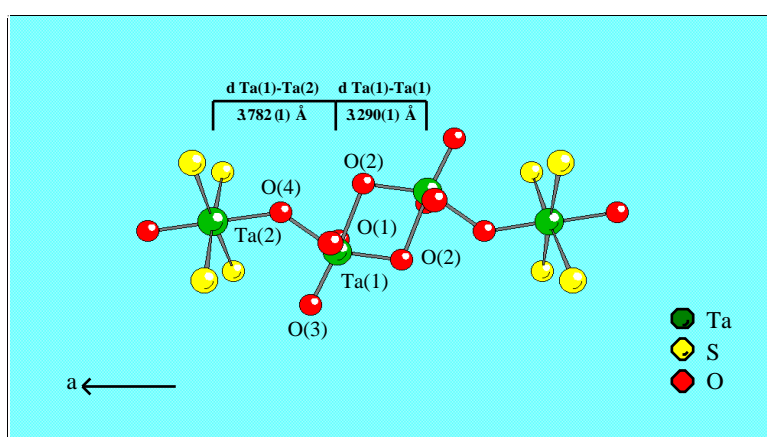
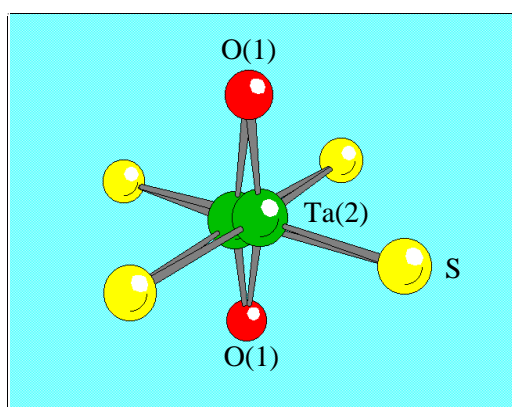


Abbildung 76:

Lange und kurze Ta-Ta-Distanzen parallel der  $a$ -Achse

Abbildung 77: Fehlordnung von Ta(2)



Die Ta(2)-Atome sind in der Art fehlgeordnet, daß sie zwei alternative Positionen innerhalb des Oktaeders besetzen, die sich in einem Abstand von  $0.40(1) \text{ \AA}$  voneinander befinden (Abbildung 77). Dadurch ergeben sich etwas verkürzte bzw. geweitete Ta(2)-S-Bindungen verglichen mit  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ( $2.416(4) \text{ \AA}$  zu  $2.465(2) \text{ \AA}$  bzw.  $2.716(4) \text{ \AA}$  zu  $2.691(2) \text{ \AA}$ ).

Die  $\text{Ta}(2)\text{S}_4\text{O}_2$ -Oktaeder sind in Richtung der  $c$ -Achse über die S-Atome zu  $^1_\infty[\text{Ta}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten kantenverknüpft. Da die Fehlordnung entlang der  $c$ -Achse auftritt, verursacht sie auf diese Weise abwechselnd kurze und lange Ta(2)-Ta(2)-Abstände in den  $^1_\infty[\text{Ta}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten, wie sie auch in  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ohne Fehlordnung auftreten. Der mittlere Abstand beträgt  $3.828(1) \text{ \AA}$ , wobei die kürzeste Entfernung bei  $3.43(1) \text{ \AA}$  und die längste bei  $4.23(1) \text{ \AA}$  liegt.

### 5.3.2.5 Das Oxidchalkogenid $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

#### 5.3.2.5.1 Synthese von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Als Praseodymquelle dient bei dieser Synthese das Sesquioxid  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Alle Versuche, die Verbindung mit dem Sulfid  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  darzustellen, schlugen sämtlich fehl. Es gibt jedoch mehrere Möglichkeiten der Synthese vom Sesquioxid aus:

$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	$\text{TaS}_2$	Ta	S	
1	4	3	4	[mol]
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	Ta	S	
1	3	4	4	[mol]
1	3	4	5	[mol]
1	3	4	6	[mol]

Die Substanzen werden sorgfältig gemörsert und unter Vakuum in graphitierte Quarzampullen eingeschmolzen. Die Reaktion erfolgt bei  $1000^\circ\text{C}$ , wobei die Reaktionszeit bei einer Woche liegt. Das erhaltene schwarzgraue Pulver wird anschließend unter Zugabe von  $5 \text{ mg/cm}^3$  Jod in eine etwa 20 cm lange (Durchmesser = 1.8 cm) Quarzampulle gefüllt und wiederum unter Vakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Zweizonenofen bei  $950^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$  für drei Wochen erhitzt. Danach haben sich im kühleren Drittel der Ampulle bis 1 mm große, schwarze Kristalle abgeschieden. Als Nebenprodukte treten sowohl  $\text{TaS}_2$  als auch Praseodymoxidsulfide auf. Die Kristalle werden einer EDS-Untersuchung unterzogen, welche die Anwesenheit von Pr, Ta und S in einem ungefähren Verhältnis von 1:2:1 ergibt. Die Kristalle sind stabil gegenüber Luft und Wasser.

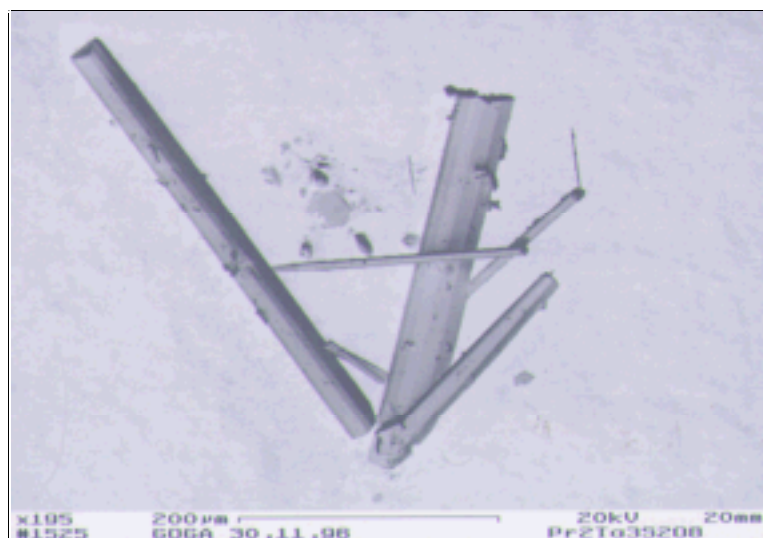


Abbildung 78:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$



### 5.3.2.5.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Unter dem Mikroskop wird ein kleiner balkenförmiger Kristall ausgesucht und auf die Spitze eines Glasfadens geklebt. Der Kristall wird nun auf dem Goniometerkopf eines Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometers befestigt und zentriert. Insgesamt werden 50 zufällig gefundene Reflexe in einem Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  indiziert und die Gitterkonstanten bestimmt:

$$\begin{array}{ll} a = & 9.860(2) \text{ [\AA]} & \alpha = & 90.00 \\ b = & 11.627(2) \text{ [\AA]} & \beta = & 90.00 \\ c = & 3.808(1) \text{ [\AA]} & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Auch bei dieser Verbindung wird eine Halbierung der c-Achse festgestellt und durch Langzeit-Schwenkaufnahmen sowie Weissenberg-Aufnahmen bestätigt. Die Messung wird im  $\theta/2\theta$ -Modus im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  durchgeführt. Zur Prüfung der Meßbedingungen werden nach jeweils 97 Reflexen die Intensitäten und Profile von drei Standardreflexen gemessen und analysiert. Es ergeben sich dabei keine signifikanten Abweichungen. Nach einer Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie einer Profilanpassung werden die Daten semi-empirisch absorptionskorrigiert ( $\Psi$ -Scan,  $\Delta\Psi = 10^\circ$ ). Die zu beobachtenden Auslöschungen lassen auf die Raumgruppe Pbam schließen. Ein erstes Strukturmodell kann mit direkten Methoden erhalten werden. Die Lagen der Pr- und Ta-Atome können der Elektronendichtekarte entnommen werden. Durch sukzessive Fourier-Synthese werden die Atompositionen der S- und O-Atome aufgefunden. Wie im Fall der Verbindung  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.4.2) befindet sich bei allen Verfeinerungsschritten ein Elektronenpeak in unmittelbarer Nähe zu Ta(2). Auch hier wird Ta(2) deshalb nicht auf der Lage (0 0 0) sondern auf der mittleren Lage der beiden Positionen verfeinert. Gleichzeitig wird der Besetzungsfaktor halbiert. Sowohl der  $U_{\text{eq}}$ -Wert als auch die Gütefaktoren verbessern sich daraufhin entscheidend. Für alle Atome wird das thermische Schwingungsverhalten durch anisotrope Temperaturfaktoren berücksichtigt. Die Gütefaktoren konvergieren abschließend zu  $R1 = 0.025$  und  $wR2 = 0.062$ .

Alle Einzelheiten zur Messung sind in Tabelle 16 dargestellt, die Ergebnisse werden im Anhang (Kapitel 9.2.11) angeführt, und ein berechnetes Pulverröntgenbeugungsdiagramm ist in Abbildung 79 gegeben.

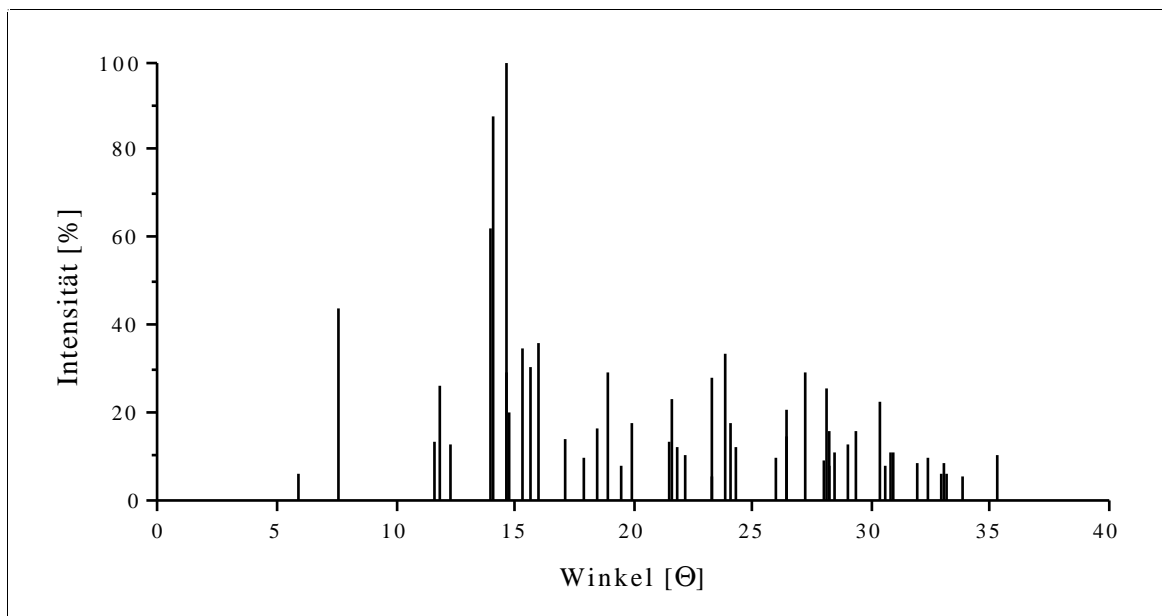
Tabelle 16: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Summenformel	$\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	1016.78
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbam
a [Å]	9.860(2)
b [Å]	11.627(2)
c [Å]	3.808(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	436.6(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.5, schwarze Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	7.735
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.42 \leq 2\theta \leq 54.10$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	$2.0 + K_{\alpha}$ -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 1, -14 \leq k \leq 14, -4 \leq l \leq 1$
Anzahl der gemessenen Reflexe	1475
symmetrieunabhängige Reflexe	553
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	516
R(int)	0.028
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	48.89
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.6301 / 0.9901
F(000) [e]	866
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	49
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0358 P)^2 + 0.45 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.025 / 0.062
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.028 / 0.063
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.241
Extinktionskorrektur	0.0064(4)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	2.51 / -2.14

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Abbildung 79: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 


### 5.3.2.5.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

$\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ist isostrukturell zu der zuvor diskutierten Verbindung  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.4.3). Die Elementarzelle der Verbindung ist in Abbildung 80 wiedergegeben.

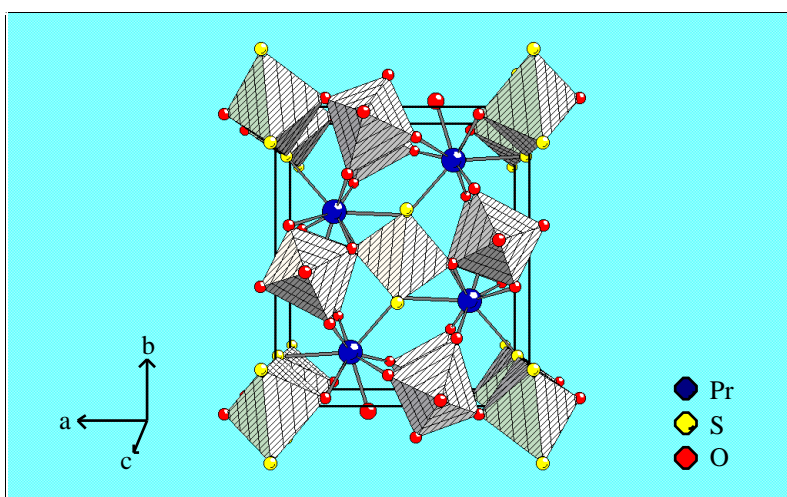


Abbildung 80:

Kombinierte Kugel-/Polyeder - Darstellung der Struktur von  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , die Elementarzelle ist durch schwarze Linien symbolisiert

Praseodym befindet sich in einem trigonalen Prisma gebildet aus sechs O-Atomen. Die Seiten des Prismas sind durch ein O-Atom und zwei S-Atome überkappt. Die auftretenden Pr-S- und Pr-O-Bindungslängen bewegen sich in einem Bereich von  $2.972(4) \text{ \AA}$  -  $3.018 \text{ \AA}$  bzw.  $2.45(1) \text{ \AA}$  -  $2.60(1) \text{ \AA}$  und sind direkt vergleichbar mit denen in  $\text{Pr}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$ .

Das Verknüpfungsprinzip der  $\text{Ta}(1)\text{O}_6$ - und  $\text{Ta}(2)\text{S}_2\text{O}_4$ -Oktaeder wurde schon ausführlich diskutiert (vgl. Kapitel 5.3.2.4.3). Die  $\text{Ta}(1)$ - $\text{Ta}(2)$ -Abstände betragen in Richtung der a-Achse  $3.722(1)$  Å. Der  $\text{Ta}(1)$ - $\text{Ta}(1)$ -Abstand in den kantenverknüpften  $\text{Ta}(1)\text{O}_6$ -Oktaedern liegt bei  $3.285(1)$  Å.  $\text{Ta}(2)$  liegt fehlgeordnet in zwei alternativen Positionen (Abstand:  $0.437(4)$  Å) innerhalb des  $\text{Ta}(2)\text{S}_2\text{O}_4$ -Oktaeders vor. Dadurch sind leicht verkürzte bzw. verlängerte  $\text{Ta}(2)$ -S-Bindungen zu beobachten ( $2.396(3)$  Å und  $2.721(3)$  Å). Die in den  $^1_\infty[\text{Ta}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten resultierenden  $\text{Ta}(2)$ - $\text{Ta}(2)$ -Abstände betragen  $3.371(4)$  Å und  $4.245(4)$  Å, bei einem mittleren Abstand von  $3.808(1)$  Å. Diese Werte sind vergleichbar mit denjenigen in  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . In der Selenverbindung  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{Se}_2\text{O}_8$  hingegen beträgt der kurze  $\text{Ta}(2)$ - $\text{Ta}(2)$ -Abstand  $3.272(2)$  Å und der lange  $4.328(2)$  Å.

### 5.3.2.6 Das Oxidchalkogenid $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

#### 5.3.2.6.1 Synthese von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Verbindung  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  lässt sich in zwei Schritten darstellen. Zuerst werden die im folgenden angegebenen Substanzen in der entsprechenden Stöchiometrie miteinander vermischt und in graphitisierte Quarzampullen unter Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) eingeschmolzen:

$\text{Nd}_2\text{S}_3$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	Nb	S	
1	1	1	2	[mol]
1	1	1	3	[mol]
1	1	1	4	[mol]

Die Ampullen werden auf  $950^\circ\text{C}$  erhitzt und nach einer Woche auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Pulver wird in einem zweiten Schritt einer Transportreaktion unterzogen ( $4 \text{ mg/cm}^3$  Jod,  $950^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$ , vier Wochen). Danach haben sich schwarze balkenförmige Kristalle am kühleren Ende der Ampulle gebildet. Als Nebenprodukt ist neben bisher nicht identifizierten Jodiden vor allem  $\text{NbS}_2$  entstanden. Die EDS-Analyse der balkenförmigen Kristalle weist auf das Vorliegen von Nd, Nb und S im Verhältnis 3:4:3 hin. Die Kristalle verhalten sich stabil gegenüber Luft und Wasser sowie verdünnten Säuren und Laugen.

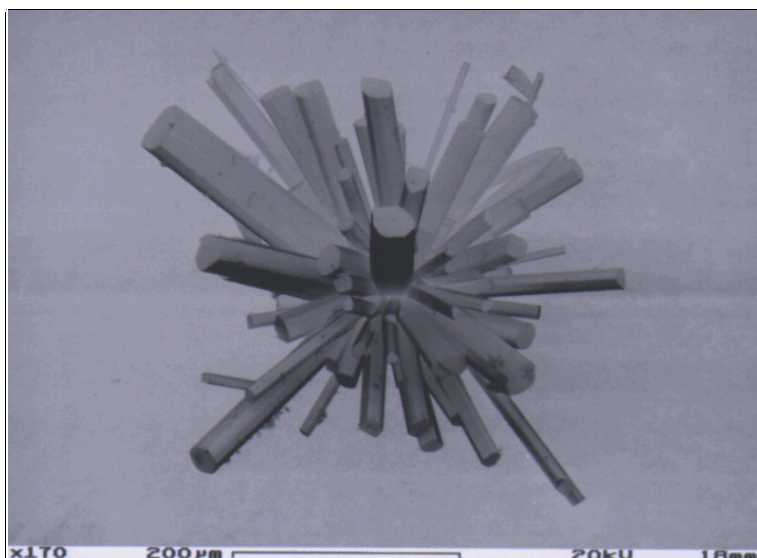


Abbildung 81:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.6.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Ein kleiner balkenförmiger Kristall wird ausgesucht und auf der Spitze eines Glasfadens befestigt. Nachdem der Kristall auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) justiert und zentriert worden ist, wird die automatische Reflexsuche gestartet. Aus 45 willkürlich gefundenen Reflexen im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$  werden die Gitterkonstanten der Verbindung bestimmt und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert:

$$\begin{array}{ll} a = & 9.843(2) \text{ \AA} & \alpha = & 90.00 \\ b = & 11.701(2) \text{ \AA} & \beta = & 90.00 \\ c = & 3.813(1) \text{ \AA} & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die Gitterkonstanten können durch Langzeit-Schwenkaufnahmen auf einer Weissenberg-Kamera bestätigt werden. Der Kristall wird anschließend im  $\theta/2\theta$ -Modus auf dem Diffraktometer gemessen. Die Datenreduktion zu relativen Strukturamplituden erfolgt mit der XDISK-Routine des SHELXTL-PLUS Programms. Dabei wird neben einer Lorentz- und Polarisationskorrektur auch eine Profilanpassung angewendet. Die beobachteten Auslöschungsbedingungen weisen auf die Raumgruppen  $P6m$  sowie  $P6_3$  im orthorhombischen Kristallsystem hin, von denen  $P6m$  durch die erfolgreiche Lösung der Struktur mit direkten Methoden bestätigt wird. Wie im Fall der beiden Verbindungen  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.4.2 und 5.3.2.5.2) ergibt sich bei der anschließenden Verfeinerung dieser Struktur ein Problem mit dem Nb(2)-Atom, welches sich auf der Lage (0 0 0) befindet.

Tabelle 17: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Summenformel	$\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	759.32
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbam
a [Å]	9.843(2)
b [Å]	11.701(2)
c [Å]	3.813(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	439.2(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.1 x 0.1 x 0.4, schwarze Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5.742
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	5.40 ≤ 2θ ≤ 54.10
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 1, -14 ≤ k ≤ 14, -4 ≤ l ≤ 1
Anzahl der gemessenen Reflexe	1486
symmetrieunabhängige Reflexe	556
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	476
R(int)	0.029
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	15.90
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.7016 / 0.8524
F(000) [e]	678
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	49
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0419 P) <sup>2</sup> + 0.55 P} mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.026 / 0.066
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.031 / 0.067
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.053
Extinktionskorrektur	0.004(1)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	1.35 / -1.45

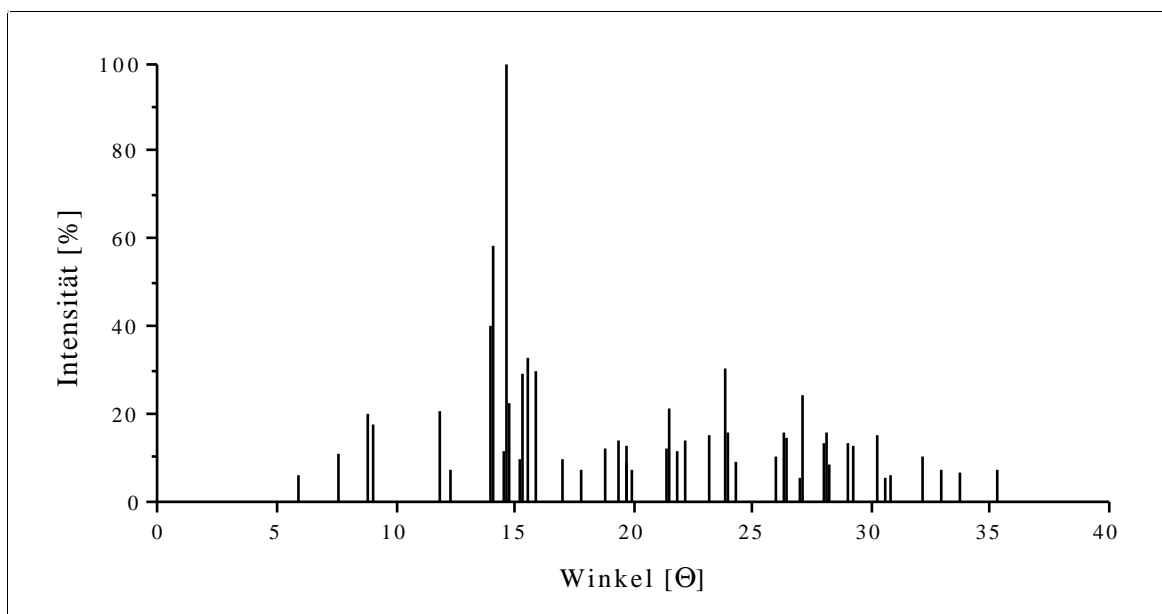
$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Es wird daraufhin von einer Fehlordnung des Ta(2)-Atoms ausgegangen und mit einem halbierten Besetzungsfaktor auf der Lage (0 0 0.06) der weiteren Verfeinerung unterzogen. Alle Atome können mit anisotropen Temperaturparametern verfeinert werden. Die abschließende Elektronendichtekarte der Differenz-Fourier-Synthese zeigt keine auffälligen Maxima. Die Gütefaktoren konvergieren zu  $R1 = 0.026$  und  $wR2 = 0.066$ . Die Einzelheiten zu der Strukturbestimmung sowie die Ergebnisse sind in Tabelle 17 sowie im Anhang (9.2.12) dargestellt. Ein berechnetes Pulverröntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 82) ist für weitere Phasenuntersuchungen hilfreich.

Abbildung 82: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$



### 5.3.2.6.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

$\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  kristallisiert mit der gleichen Struktur wie das zuvor besprochene  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.5.3). Die Elementarzelle der Verbindung wird in Abbildung 83 dargestellt. Da auf die in der Struktur vorhandenen Baueinheiten schon ausführlich eingegangen worden ist, sollen im folgenden nur noch die auftretenden Bindungsabstände diskutiert werden.

Die neunfach koordinierten Nd-Atome besitzen Nd-S- und Nd-O-Bindungslängen im Bereich von 2.975(3) Å - 3.027(3) Å bzw. 2.466(4) Å - 2.588(4) Å. Diese stehen in einem guten Einklang zu den in  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  [115] und  $\text{Nd}_4\text{Ga}_2\text{S}_5\text{O}_4$  [61] beobachtbaren Abständen.

Die Nb-O-Abstände betragen zwischen 1.81(1) Å und 2.36(1) Å. Durch die auftretende Fehlordnung von Nb(2) entlang der c-Achse (Entfernung: 0.46(1) Å) kommt es zu einer Verkürzung bzw. Aufweitung der Nb(2)-S-Bindungen (2.398(3) Å und 2.741(3) Å), da die Nb(2)S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Oktaeder entlang der c-Achse über S-Kanten verknüpft sind. Die Nb(1)-Nb(1)-Abstände betragen 3.310(2) Å, die in den  $\infty[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten auftretenden Nb(2)-Nb(2)-Abstände 3.35(1) Å und 4.28(1) Å bei einem mittleren Abstand von 3.818(1) Å. Die sich zwischen Nb(1) und Nb(2) ergebenden Abstände liegen bei 3.727(1) Å.

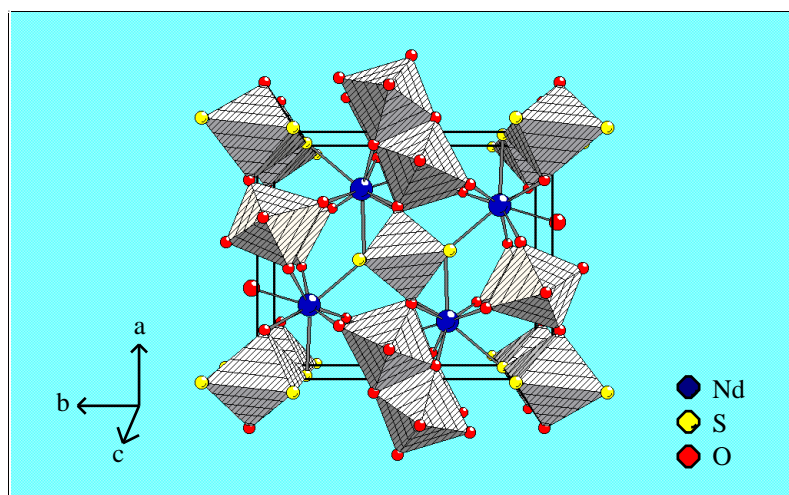


Abbildung 83:

Die Struktur von  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  mit Blick entlang (0 0 1), die schwarzen Linien kennzeichnen die Elementarzelle

### 5.3.2.7 Das Oxidchalkogenid $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

#### 5.3.2.7.1 Synthese von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Synthese von  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  wird ausgehend von  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  oder  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  durchgeführt:

$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	Ta	S	
1	0.5	2	4	[mol]
1	0.5	2	5	[mol]
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	Ta	S		
1	2	2		[mol]
1	2	2		[mol]

Die Substanzen werden in graphitierten Quarzampullen auf 1000°C erhitzt und nach einer Woche auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene schwarzgraue Pulver wird einer Transportreaktion unterzogen. Dazu wird es zusammen mit 4 mg/cm<sup>3</sup> Jod bei



950°C→900°C für vier Wochen in einer ca. 20 cm langen Quarzampulle in einem Zweizonenofen erhitzt. Nach dieser Zeit haben sich im kühleren Drittel der Ampulle nadel- bis balkenförmige, schwarze Kristalle gebildet. Weiterhin finden sich nicht näher charakterisierte Jodide,  $\text{TaS}_2$  sowie nicht umgesetztes  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ . Die Bestimmung der Zusammensetzung der schwarzen Kristalle mit einer halbquantitativen EDS-Analyse ergibt die Anwesenheit von Nd, Ta und S im Verhältnis von etwa 4:6:5 sowie von Sauerstoff.

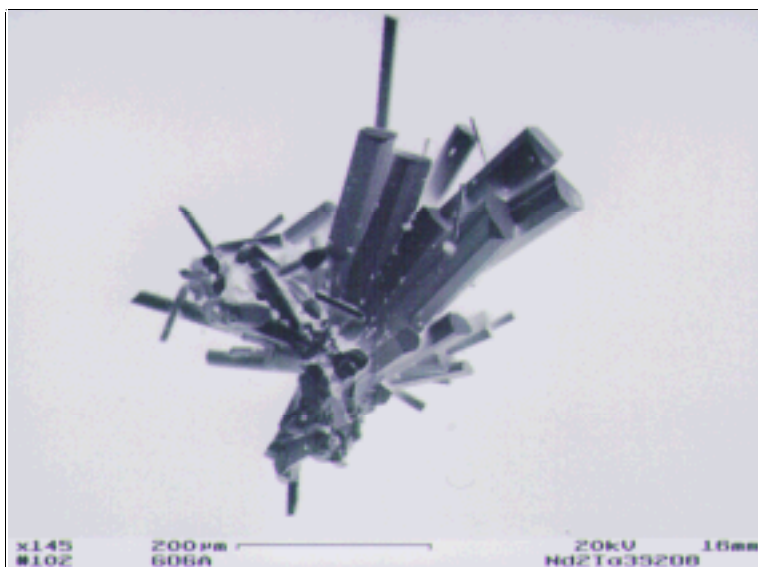


Abbildung 84:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.7.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Unter dem Mikroskop wird ein schwarzer balkenförmiger Kristall ausgesucht und auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt. Diese befindet sich auf dem Probenträger eines Goniometerkopfes, welcher auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) montiert ist. Nachdem der Kristall optisch justiert wurde, werden mittels der automatischen Suchroutine 50 Reflexe in einem Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$  zentriert und anschließend indiziert. Die damit bestimmten Gitterkonstanten der Einheitszelle sind:

$$\begin{array}{ll} a = & 9.860(2) [\text{\AA}] & \alpha = & 90.00 \\ b = & 11.609(2) [\text{\AA}] & \beta = & 90.00 \\ c = & 7.599(1) [\text{\AA}] & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die Messung wird nach der  $\theta/2\theta$ -Methode durchgeführt. Die Intensitäten von drei Referenzreflexen, die jeweils nach 97 Reflexen gemessen werden, zeigen keine signifikanten Abweichungen. Die erhaltenen Daten werden zu relativen Strukturamplituden redu-

Tabelle 18: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Summenformel	$\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	1023.44
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnmm
a [Å]	9.860(2)
b [Å]	11.609(2)
c [Å]	7.599(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	869.8(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.3 x 0.6, schwarze Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	7.815
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.42 \leq 2\theta \leq 54.08$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	$2.0 + K_{\alpha}$ -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -1 \leq l \leq 9$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2527
symmetrieunabhängige Reflexe	1030
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	965
R(int)	0.042
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	49.81
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.1059 / 0.1996
F(000) [e]	1740
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	58
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0518 P)^2 + 19.13 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.034 / 0.107
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.039 / 0.114
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.321
Extinktionskorrektur	0.0018(2)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	3.89 / -4.62

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

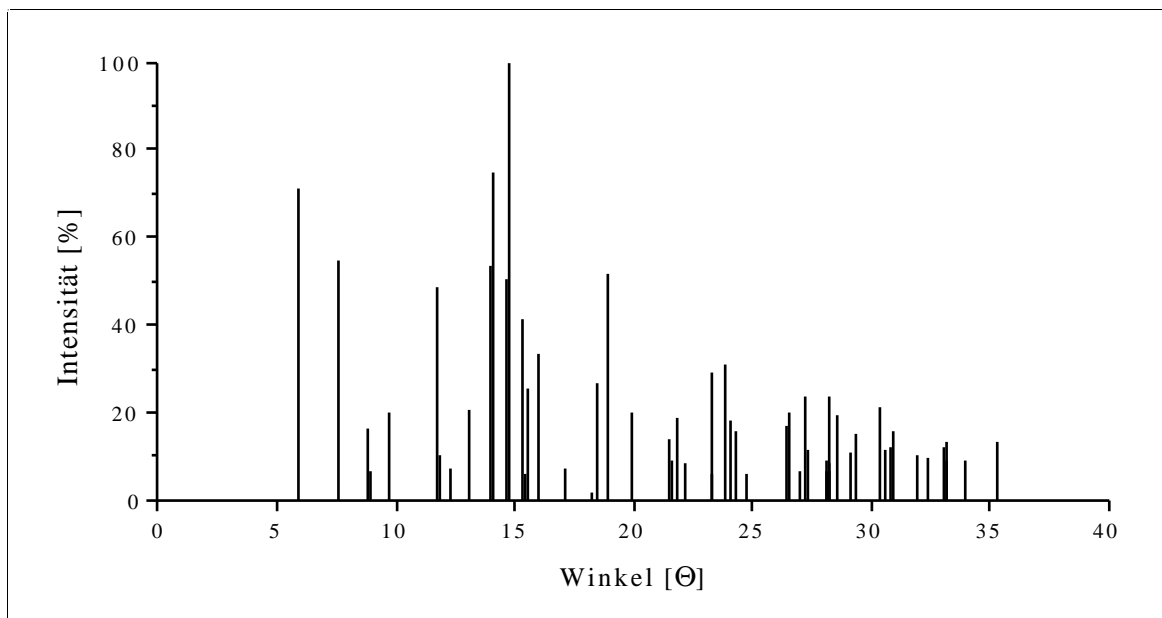
$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

ziert und bezüglich Lorentz-, Polarisations sowie Absorptionseffekten korrigiert. Die Verteilung der normalisierten Strukturformfaktoren macht das Vorliegen der Raumgruppe  $\text{Pnmm}$  wahrscheinlich. Diese Annahme wird durch die erfolgreiche Lösung der Struktur durch direkte Methoden bestätigt. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix wird gegen  $F_0^2$  verfeinert. Die thermischen Schwingungen der Metallatome sowie der S-Atome werden durch anisotrope Temperaturfaktoren berücksichtigt. Im Falle der O-Atome ergeben sich für anisotrope Temperaturfaktoren keine physikalisch sinnvollen Werte, sie werden mit isotropen Faktoren verfeinert. Die Gütefaktoren konvergieren abschließend zu  $R1 = 0.034$  und  $wR2 = 0.107$ .

Die Einzelheiten zur Datensammlung sowie die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 18 sowie im Anhang (9.2.13) dargestellt. Mit Hilfe des Programms LAZY PULVERIX kann ein theoretisches Pulverröntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 85) berechnet werden, welches für Untersuchungen im Phasensystem Nd/Ta/S/O hilfreich ist.

Abbildung 85: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$



### 5.3.2.7.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Struktur von  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  zeichnet sich im Gegensatz zu derjenigen von  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  nicht durch eine Fehlordnung des Gruppe 5-Metalls innerhalb des  $\text{MS}_2\text{O}_4$ -Oktaeders ( $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) aus. Somit ist auch keine Halbierung der  $c$ -Achse zu beobachten.

Die Struktur entspricht der von  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.2). Eine Darstellung ist in Abbildung 86 gezeigt. Aufgrund des kleineren Ionenradius von Nd gegenüber La sind die Bindungsabstände gegenüber S und O geringer ( $2.876(4) \text{ \AA} - 3.05(1) \text{ \AA}$ ,  $2.42(1) \text{ \AA} - 2.60(1) \text{ \AA}$ ) als in  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und vergleichbar mit denen in  $\text{Nd}_{10}\text{S}_{14}\text{O}$  [116]. Die im Vergleich zu  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  auftretenden Ta-S- und Ta-O-Bindungen sind dagegen nur unwesentlich verkürzt. Dies gilt auch für die zu beobachtenden Ta-Ta-Abstände (Angaben in Klammern beziehen sich auf  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ ). Zwischen den kantenverknüpften  $\text{Ta}(1)\text{O}_6$ -Oktaedern betragen die Ta(1)-Ta(1)-Abstände  $3.292(1) \text{ \AA}$  ( $3.296(1) \text{ \AA}$ ), zwischen den entlang  $c$  kantenverknüpften  $\text{Ta}(2)\text{S}_2\text{O}_4$ -Oktaedern  $3.330(2) \text{ \AA}$  und  $4.269(2) \text{ \AA}$  ( $3.326(1) \text{ \AA}$  und  $4.349(2) \text{ \AA}$ ). Die Ta(1)-Ta(2)-Abstände zwischen den eckenverknüpften  $\text{Ta}(1)\text{O}_6$ - und  $\text{Ta}(2)\text{S}_2\text{O}_4$ -Oktaedern liegen bei  $3.725(1) \text{ \AA}$  ( $3.727(1) \text{ \AA}$ ).

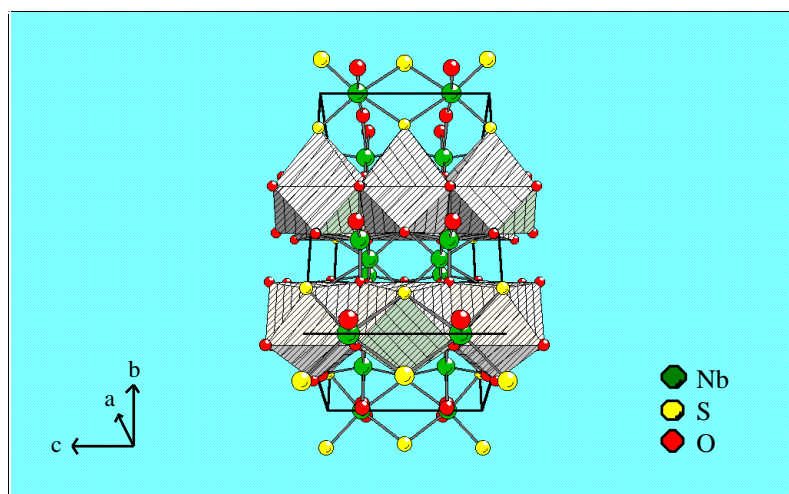


Abbildung 86:

Darstellung der Verknüpfung der  $\text{NdS}_2\text{O}_7$ -Polyeder in der Verbindung  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.8 Das Oxidchalkogenid $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

#### 5.3.2.8.1 Synthese von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

In einer graphitierten Quarzampulle werden unter Vakuum die folgenden Substanzen in den angegebenen Stöchiometrien eingeschmolzen und auf  $950^\circ\text{C}$  für vier Tage erhitzt:

$\text{Sm}_2\text{O}_3$	Ta	S	
1	3	6	[mol]
1	3	7	[mol]

Das gebildete grauschwarze Pulver wird in einem zweiten Reaktionsschritt einer Transportreaktion unterworfen. Dazu wird es mit  $5 \text{ mg/cm}^3$  Jod bei  $950^\circ\text{C} \rightarrow 900^\circ\text{C}$  für vier Wochen in einer ca. 20 cm langen Quarzampulle in einem Zweizonenofen erhitzt. Dabei bilden sich im kühleren Teil der Ampulle bis 0.5 mm lange, nadelförmige schwarze Kristalle. Als Nebenprodukte werden Samariumoxidsulfide, Tantaldisulfid sowie Jodide beobachtet. Die Kristalle haben nach einer EDS-Analyse die ungefähre Zusammensetzung  $\text{Sm}:\text{Ta}:\text{S} = 4:7:4$ . Die Verbindung ist stabil gegenüber Luft und Wasser.

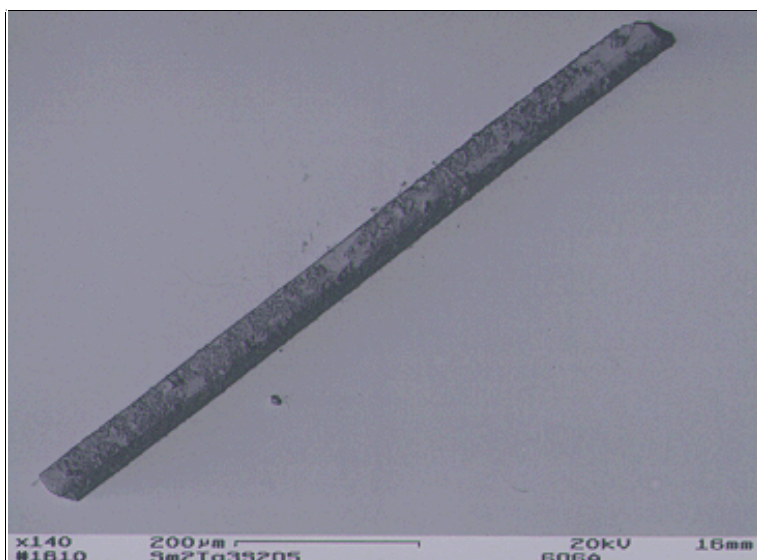


Abbildung 87:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

### 5.3.2.8.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wird ein nadelförmiger Kristall der Verbindung auf der Spitze eines Glasfadens befestigt und sodann mit Hilfe eines Goniometerkopfes auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) justiert und zentriert. Im Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$  werden 45 zufällig gefundene Reflexe indiziert und daraus die Gitterkonstanten bestimmt:

$$\begin{array}{ll} a = & 9.820(2) \text{ [\AA]} & \alpha = & 90.00 \\ b = & 11.489(2) \text{ [\AA]} & \beta = & 90.00 \\ c = & 3.775(1) \text{ [\AA]} & \gamma = & 90.00 \end{array}$$

Die c-Achse wird mit einer Langzeit-Schwenkaufnahme überprüft. Es finden sich jedoch keine Zwischenreflexe, die eine Achsverdopplung rechtfertigen oder auf einen Zwilling hinweisen würden.

Der Kristall wird daraufhin im  $\theta/2\theta$ -Modus vermessen. Die Datenreduktion der gewonnenen Nettointensitäten zu relativen Strukturamplituden wird unter Berücksichtigung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur vorgenommen. Der Datensatz wird weiterhin absorptionskorrigiert ( $\Psi$ -Scan). Es werden die folgenden Auslöschungsbedingungen beobachtet:

$$\begin{array}{lll} Okl: k = 2n & h0l: h = 2n & h00: h = 2n \\ Ok0: k = 2n & h + k = 2n & \end{array}$$

Dies läßt u.a. auf die Raumgruppen  $Pbam$  sowie  $Pba2$  im orthorhombischen Kristallsystem schließen. Die Lösung der Struktur erfolgt mit direkten Methoden in der Raumgruppe  $Pbam$ . Als Startparameter werden die Lagen der Sm- und Ta-Atome erhalten. Wie im Fall der isotypen Verbindungen  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.4.2),  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.5.2) sowie  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl. Kapitel 5.3.2.6.2) wird Ta(2) als fehlgeordnet innerhalb eines Oktaeders, gebildet aus vier S- und zwei O-Atomen, verfeinert. Im Laufe der weiteren Verfeinerung wird eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Das Schwingungsverhalten der Ta-, Sm- und S-Atome wird durch anisotrope Temperaturfaktoren berücksichtigt. Für die O-Atome ist dies aus physikalischer Sicht jedoch nicht sinnvoll. Die abschließende Elektronendichtekarte der Differenz-Fourier-Synthese ergibt keine auffälligen Maxima. Die Gütefaktoren der Strukturbestimmung konvergieren zu  $R1 = 0.024$  bzw.  $wR2 = 0.057$ . Weitere Einzelheiten zur durchgeführten Messung sowie die Ergebnisse sind in Tabelle 19 und im Anhang (Kapitel 9.2.14) gegeben. Von der Verbindung  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  wird ein theoretisches Pulverröntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 88) berechnet. Dies läßt eine Untersuchung der Bildungsbedingungen im Phasensystem Sm/Ta/S/O zu.

Abbildung 88: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

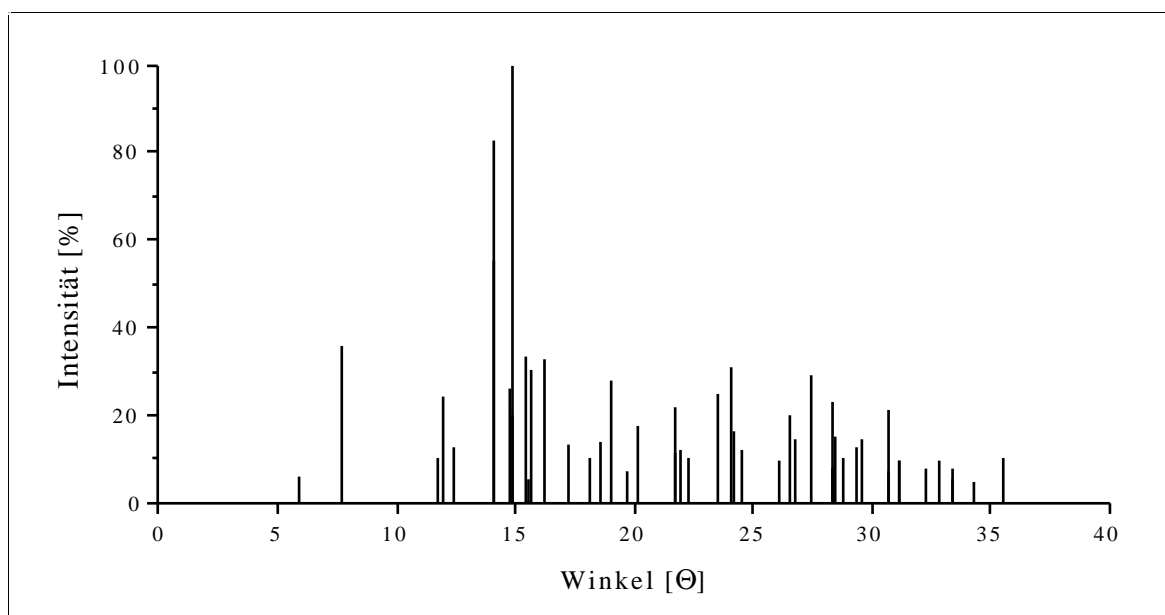


Tabelle 19: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Summenformel	$\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	1035.68
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbam
a [Å]	9.820(2)
b [Å]	11.489(2)
c [Å]	3.775(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	425.9(2)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.5, schwarze Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	8.076
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.46 \leq 2\theta \leq 54.00$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -4 \leq l \leq 1$
Anzahl der gemessenen Reflexe	1443
symmetrieunabhängige Reflexe	539
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	476
R <sub>(int)</sub>	0.022
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	52.46
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.3708 / 0.9624
F(000) [e]	878
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	37
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0354 P)^2\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.024 / 0.057
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.028 / 0.059
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.133
Extinktionskorrektur	0.0032(3)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	2.02 / -2.22

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \qquad [b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

### 5.3.2.8.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

In der Struktur von  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  tritt wieder die bereits bekannte Fehlordnung von Ta(2) innerhalb der  $\text{Ta}(2)\text{S}_2\text{O}_4$ -Oktaeder auf. Damit kommt es im Vergleich mit  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  zu einer Halbierung der c-Achse und zu einer Erniedrigung der Symmetrie von Pnmm zu Pbam. Die Verbindung ist damit isostrukturell zu  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  (vgl Kapitel 5.3.2.5.3) und ist in Abbildung 89 dargestellt.

Die Sm-Atome liegen in einer trigonal-prismatischen Sauerstoff-Koordination vor, wobei alle drei Seitenflächen des Prismas überbrückt sind (zwei S-Atome, ein O(1)-Atom). Die Bindungslängen liegen zwischen  $2.40(1) \text{ \AA}$  und  $2.55(1) \text{ \AA}$  für Sm-O sowie  $2.947(4) \text{ \AA}$  und  $2.965(3) \text{ \AA}$  für Sm-S. Sie sind damit aufgrund des geringeren Ionenradius von Samarium gegenüber Praseodym deutlich kürzer als bei  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ .

Dieser Effekt hat jedoch, wie bei allen anderen Verbindungen der Serie  $\text{Ln}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , nur einen geringen Einfluß auf die beobachteten Ta-O-, Ta-S- und Ta-Ta-Abstände. Innerhalb der  $[\text{Ta}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten betragen die Ta(1)-Ta(1)-Abstände  $3.285(1) \text{ \AA}$ , analog zu  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . In den über gemeinsame S-Kanten verbrückten  $\text{Ta}(2)\text{S}_2\text{O}_4$ -Oktaedern befinden sich zwei Ta-Positionen, die  $0.489(3) \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Damit ergeben sich Ta(2)-S-Bindungslängen von  $2.381(3) \text{ \AA}$  und  $2.742(2) \text{ \AA}$ . Die entlang der c-Achse auftretenden Ta(2)-Ta(2)-Abstände betragen  $3.286(3) \text{ \AA}$  und  $4.264(3) \text{ \AA}$ , bei einem mittleren Abstand von  $3.775(1) \text{ \AA}$  ( $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ :  $3.808(1) \text{ \AA}$ ). Der sich parallel der a-Achse ergebende Ta(1)-Ta(2)-Abstand liegt bei  $3.712(1) \text{ \AA}$  ( $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ :  $3.722(1) \text{ \AA}$ ).

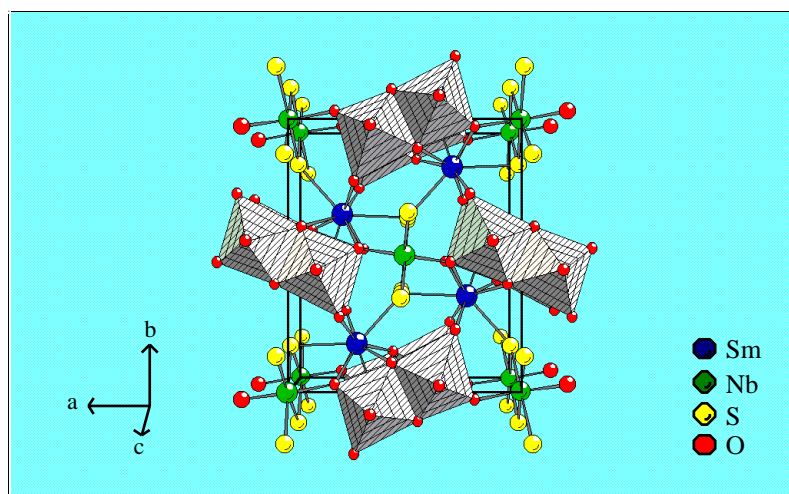


Abbildung 89:

Darstellung der Elementarzelle des Oxidsulfides  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

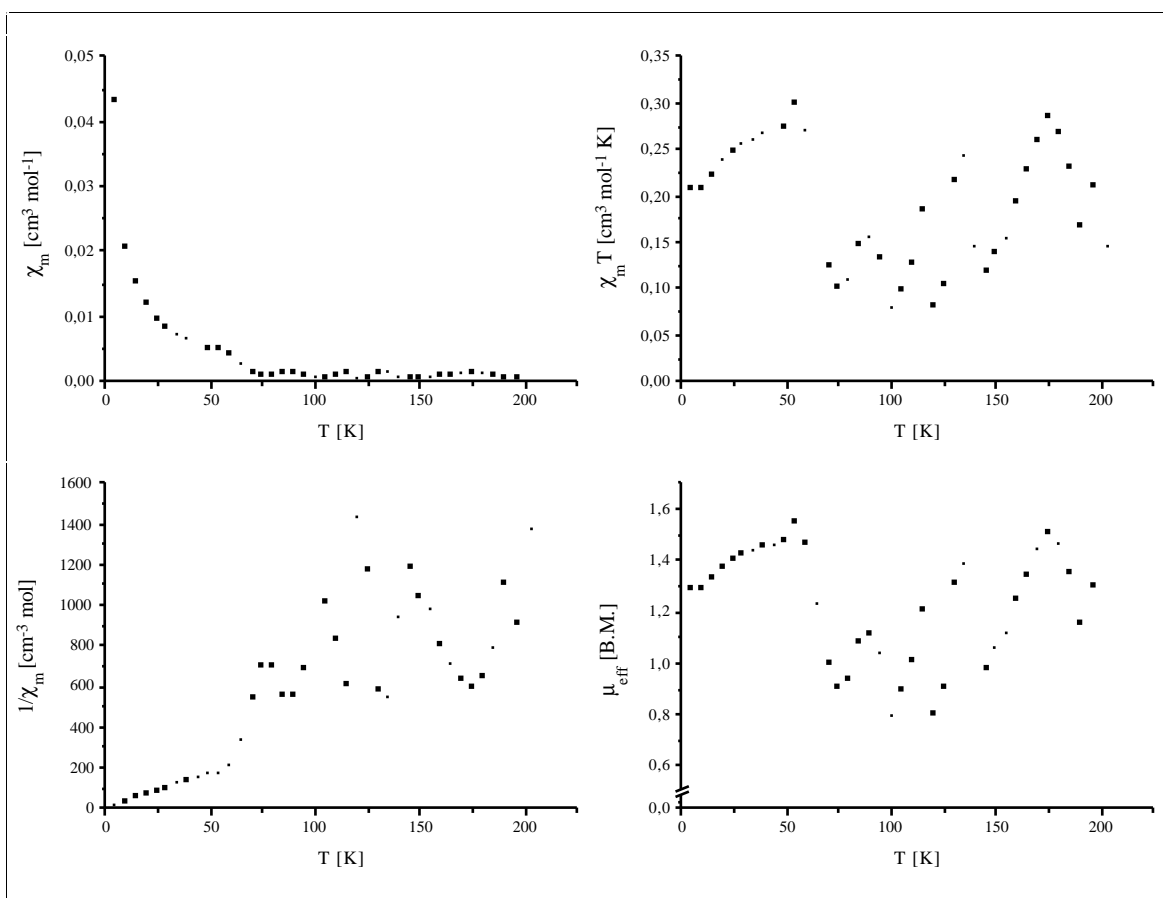


### 5.3.2.9 Die magnetische Messungen der einzelnen Oxidsulfide vom Typ $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{Q}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta; Q = S)

#### 5.3.2.9.1 Magnetische Messungen von $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in der Abbildung 90 zusammengefasst. Für den Temperaturbereich zwischen ca. 75 K und Raumtemperatur ist ein sehr schwach ausgeprägter para- bzw. diamagnetischer Bereich zu erkennen, auch wenn das Rauschen relativ hoch ist. Der beobachtete Größenordnungsbereich von  $\chi_m$  ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$   $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ ) ist konsistent mit den magnetischen Eigenschaften eines Halbleiters.

Abbildung 90: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$



Ab etwa 70 K ist eine schwache antiferromagnetische Kopplung zu beobachten, die unterhalb 55 K in einen paramagnetischen Zustand übergeht. Ob der Übergang bei 75 K lediglich ein magnetischer ist oder ob er durch einen strukturellen Phasenübergang (zweiter Ordnung) begründet ist, lässt sich nicht eindeutig entscheiden. Ab dem Übergang bis zu

sehr tiefen Temperaturen (4 K) sind die magnetischen Eigenschaften von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  durch das Curie-Weiss Gesetz  $\chi = C/(T-\theta)$  beschreibbar. Aus der Auftragung von  $\chi_m T$  gegen T erkennt man aber für diesen Temperaturbereich weiterhin das Vorliegen schwacher antiferromagnetischer Kopplungen. Da  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  diamagnetische  $\text{La}^{+3}$ -Ionen enthält, können die beobachteten para- und antiferromagnetischen Eigenschaften nur durch die Wechselwirkungen zwischen den vorhandenen  $\text{Nb}^{+4}$ -Ionen erklärt werden. Formal betrachtet enthält die Verbindung insgesamt vier  $\text{Nb}^{+4}$ -Ionen pro Elementarzelle. Diese besitzen ein effektives magnetisches Moment von insgesamt 3.46 B.M.; zu beobachten ist jedoch nur ein magnetisches Moment von 1.5 B.M. Dies ist ein deutliches Indiz für Spin-Wechselwirkungen. Somit ist folgender Fall denkbar:

Die in Richtung der c-Achse aus verknüpften  $\text{Nb}(2)\text{S}_4\text{O}_2$ -Oktaedern gebildeten unendlichen Ketten besitzen alternierend kurze und lange Nb-Nb-Distanzen von 3.319(3) Å und 4.327(3) Å. Im Rahmen der Interpretation einer Spin-Peierls-Verzerrung ist dies das Kennzeichen für das Auftreten von Kopplungen zwischen Paaren paramagnetischer Ionen in einem quasi-eindimensionalen System. Die Positionen des Nb(2) wären somit komplett mit  $\text{Nb}^{+4}$ -Ionen besetzt. Erhärtert wird dies durch die Koordinationsumgebung von Nb(2) (zwei Schwefel- und vier Sauerstoff-Atome), die weniger stark „oxidierend“ ist als die reine oktaedrische Sauerstoff-Umgebung von Nb(1).

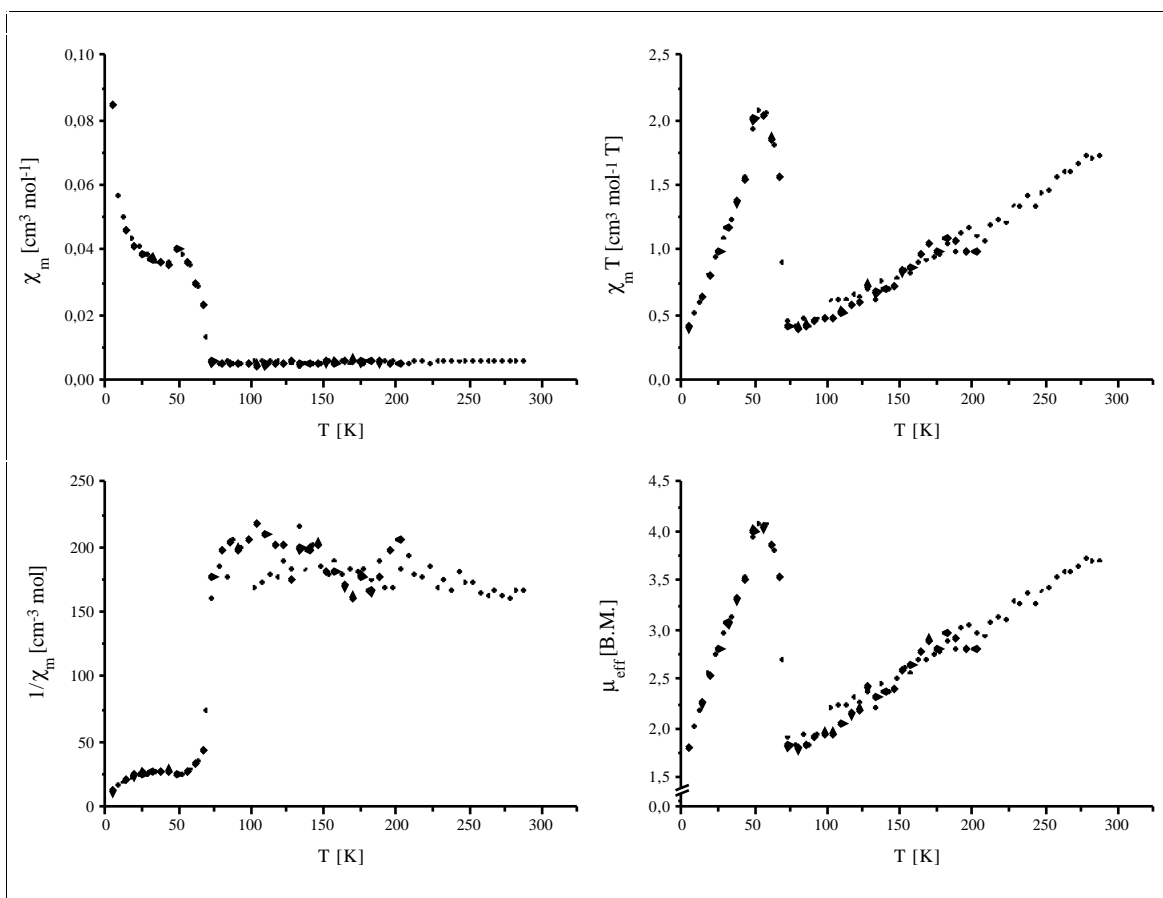
### 5.3.2.9.2 Magnetische Messungen von $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die für  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  gemachten Aussagen über die möglichen Positionsbesetzungen von  $\text{Nb}^{+4}$ -Ionen sind natürlich auch für die strukturell analoge Verbindung  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  gültig. Ebenso sind alle beobachtbaren magnetischen Wechselwirkungen allein auf die Anwesenheit von  $\text{Ta}^{+4}$ -Ionen zurückzuführen. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 91 zusammengefaßt.

Die molare Suszeptibilität ist bis zu einer Temperatur von etwa 70 K nur gering temperaturabhängig und liegt bei Werten um  $\chi_m = 0.005$ . Damit ist sie etwa eine halbe Größenordnung niedriger als die Suszeptibilität von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Im Temperaturbereich bis etwa 70 K ist eine deutliche antiferromagnetische Kopplung zu beobachten.

$\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ist in diesem Temperaturbereich schwach paramagnetisch. Dann erfolgt ein sprunghafter Anstieg der Suszeptibilität bis 50 K. Mit weiter sinkender Temperatur fällt auch die Suszeptibilität wieder ab, bevor sie ab ca. 45 K wieder stetig ansteigt. Der bei 70 K zu beobachtende Anstieg ist auf einen magnetischen oder strukturellen Phasenübergang zurückzuführen. Aus der Auftragung  $\chi_m T$  gegen T ist der Übergang wesentlich deutlicher zu sehen. Er liegt im selben Temperaturbereich wie der bei  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  auftretende Übergang. Man erkennt ebenfalls, daß sich die bei Temperaturen oberhalb von 70 K auftretenden antiferromagnetischen Kopplungen auch bei Temperaturen unterhalb des Übergangs fortsetzen. Sie führen jedoch nicht zu einer antiferromagnetischen Ordnung. Ein Fit der erhaltenen magnetischen Daten nach dem Curie-Weiss Gesetz, um das effektive magnetische Moment der Verbindung zu berechnen, ergibt erwartungsgemäß ein Maximum von 4.1 B.M. bei ca. 50 K. Bei Raumtemperatur wird ein Wert von 3.7 B.M. erreicht. Dieses Meßergebnis stimmt recht gut mit dem theoretisch berechneten Wert von 3.46 B.M. überein, der sich aus formal vier  $\text{Ta}^{+4}$ -Ionen pro Elementarzelle ergibt. Die enthaltenen  $\text{La}^{+3}$ -Ionen sind diamagnetisch und liefern nach erfolgter diamagnetischer Korrektur somit keinen Beitrag mehr zu den beobachteten Werten.

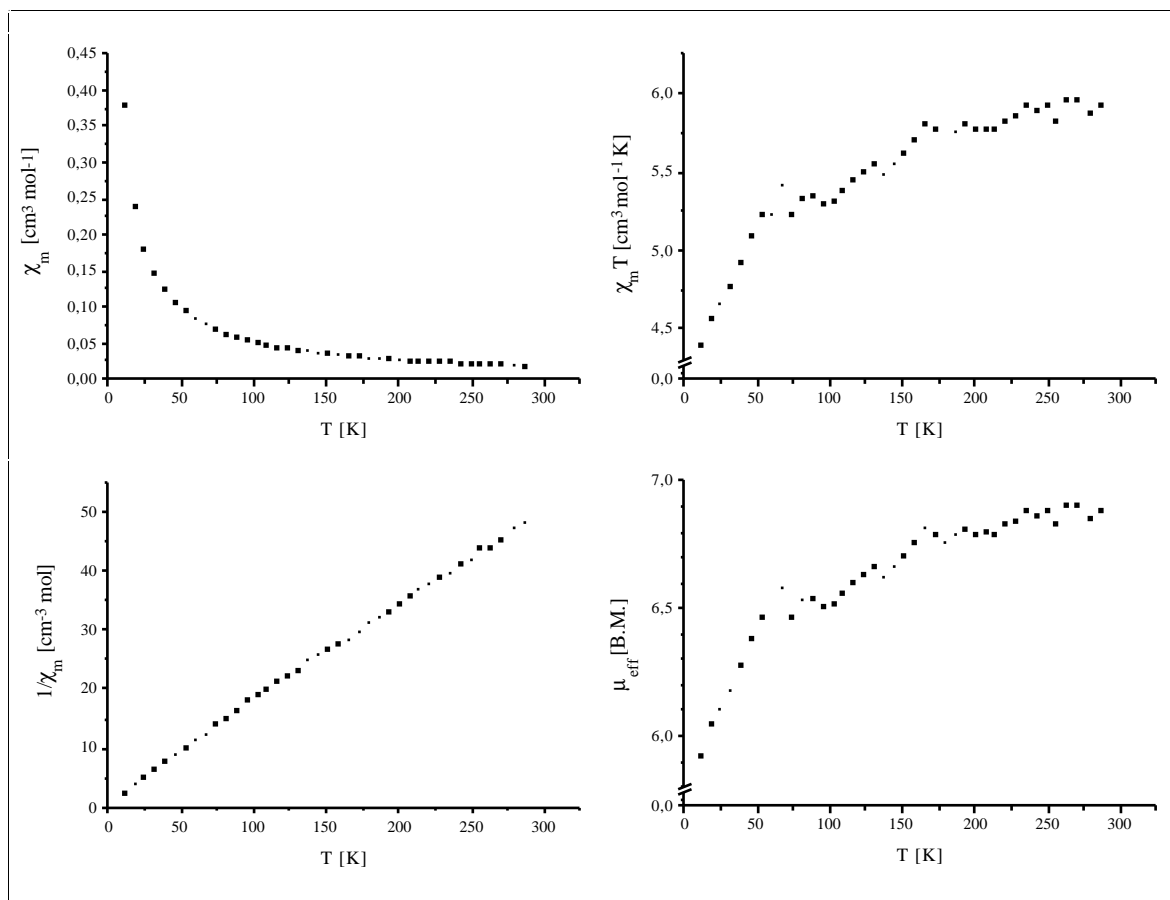
Abbildung 91: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$



### 5.3.2.9.3 Magnetische Messungen von $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen von  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  sind in Abbildung 92 zusammengefasst. Die zu den beiden bereits diskutierten Oxidsulfiden isostrukturelle Cerverbindung  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  besitzt ebenfalls einen Übergang bei etwa 70 K. Oberhalb dieser Temperatur existiert eine schwache, aber deutlich erkennbare antiferromagnetische Kopplung. Unterhalb der Übergangstemperatur ist  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  jedoch rein paramagnetisch. Die molare Suszeptibilität liegt bei Raumtemperatur deutlich höher als bei  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Es zeigt sich also ein sehr ähnliches Verhalten im Vergleich zu den in den beiden vorhergehenden Kapiteln betrachteten La-Verbindungen.

Abbildung 92: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$



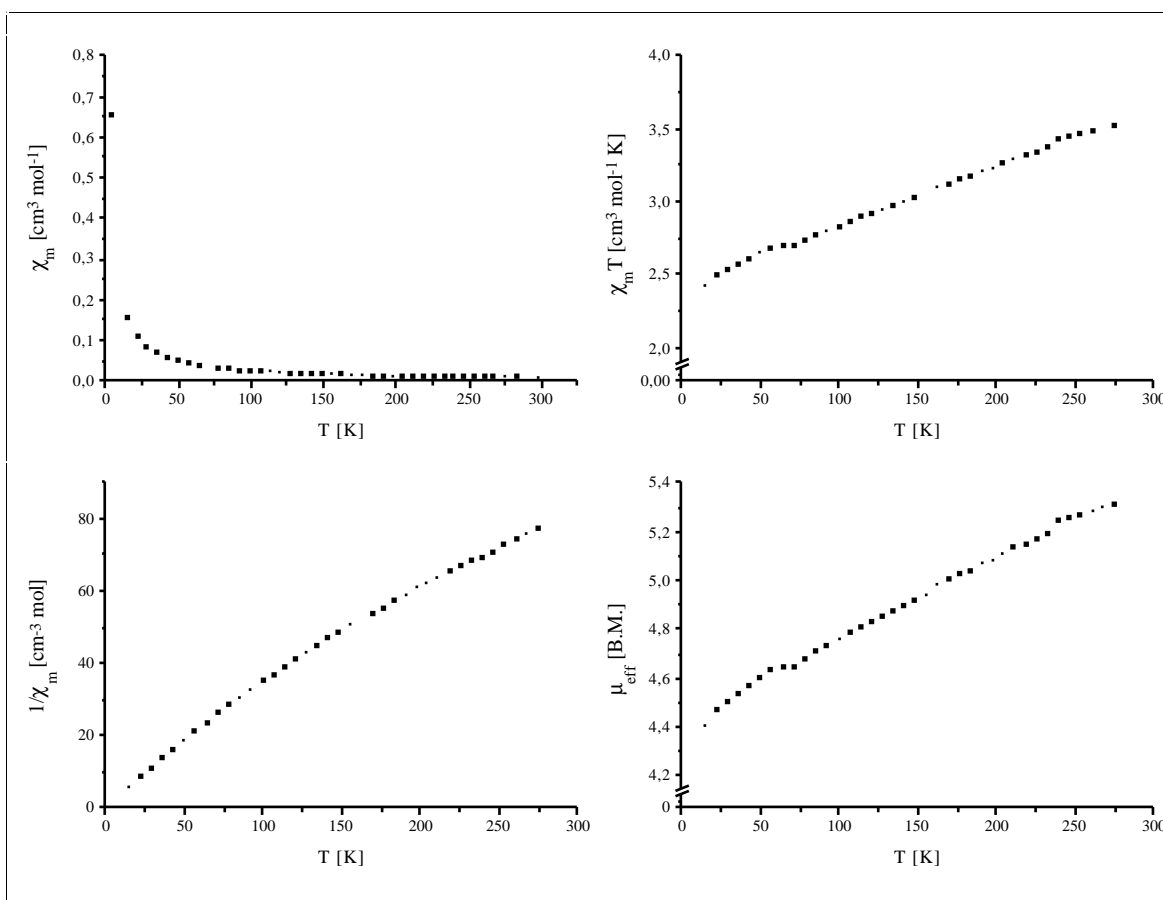
Jedoch enthält  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  auch  $\text{Ce}^{+3}$ -Ionen, die zusätzlich zu den vorhandenen  $\text{Nb}^{+4}$ -Ionen magnetische Wechselwirkungen eingehen können.  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  besitzt pro Elementarzelle formal acht  $\text{Ce}^{+3}$ -Ionen mit einem theoretischen effektiven Moment von jeweils 2,54 B.M. und vier  $\text{Nb}^{+4}$ -Ionen mit einem Moment von jeweils 1,73 B.M. Dies ergibt

einen theoretischen Wert von 7.97 B.M. pro Elementarzelle. Zu beobachten ist bei Raumtemperatur jedoch lediglich ein Wert von 6.9 B.M. Unter zusätzlicher Berücksichtigung von Kristallfeldeffekten, welche bei Seltenerdmetallen immer eine Rolle spielen können und die das effektive magnetische Moment des Cer reduzieren, ist also eine gute Übereinstimmung gegeben.

### 5.3.2.9.4 Magnetische Messungen von $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die magnetischen Messungen von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  sind in Abbildung 93 dargestellt.

Abbildung 93: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$



Die Struktur von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  unterscheidet sich von  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  durch eine Halbierung derjenigen Achse, parallel der die  $\infty[\text{Nb}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten, bzw. im Fall von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , die  $\infty[\text{Ta}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten verlaufen. Die alternierenden kurzen und langen Ta(2)-Ta(2)-Abstände ergeben sich nun durch eine Fehlordnung der Ta(2)-Atome, die innerhalb eines

Oktaeders mit einem Abstand von  $0.403(7)$  Å zueinander liegen. Das Verknüpfungsmuster beider Verbindungen ist hingegen gleich, so daß alle gemachten grundsätzlichen Überlegungen auch jetzt zutreffen.

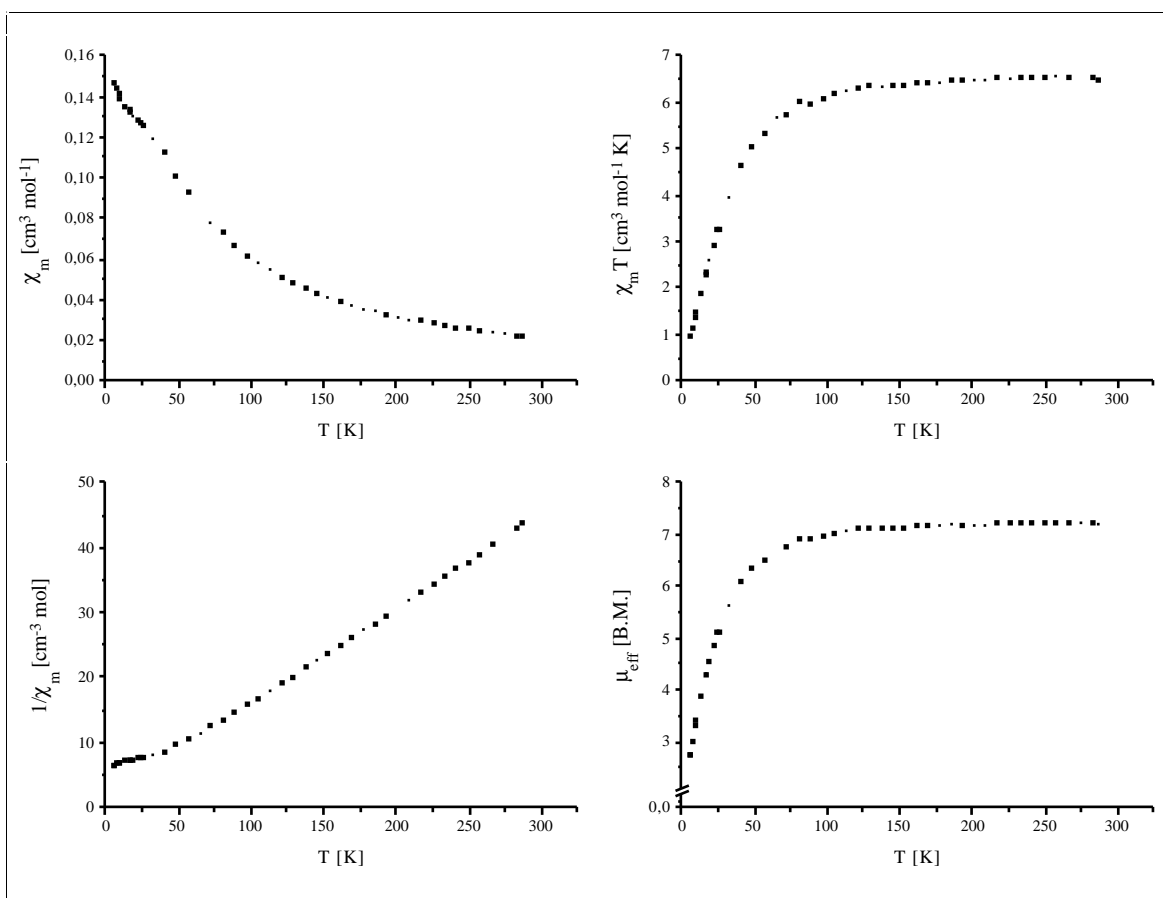
So fällt bei der Betrachtung der Suszeptibilität von  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  sofort die Ähnlichkeit zu  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  auf. Besonders in der Auftragung  $\chi_m T$  gegen  $T$  erkennt man den deutlichen Phasenübergang, der wiederum bei etwa 70 K stattfindet. Ob dieser ein magnetischer oder ein struktureller Übergang ist, kann jedoch mit dem vorliegenden Datenmaterial nicht geklärt werden. Oberhalb der Übergangstemperatur treten in  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  schwache antiferromagnetische Kopplungen auf. Unterhalb des Phasenübergangs läßt sich das magnetische Verhalten der Verbindung durch nahezu reinen Paramagnetismus und damit durch das Curie-Weiss Gesetz  $\chi = C/(T-\theta)$  charakterisieren. Die molare Suszeptibilität liegt bei Raumtemperatur mit einem Wert von  $\chi_m = 0.02$  in einem Bereich, der auch für  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  gefunden wird. Ein Fit der Ergebnisse nach dem Curie-Weiss-Gesetz ergibt bei Raumtemperatur ein effektives magnetisches Moment von ungefähr 5.35 B.M. pro Elementarzelle. Dieser experimentelle Wert ist vergleichbar mit dem theoretisch vorausgerechneten Wert von 5.63 B.M., der sich aus vier  $\text{Ce}^{+3}$ -Ionen und zwei  $\text{Ta}^{+4}$ -Ionen pro Elementarzelle ergibt.

### 5.3.2.9.5 Magnetische Messungen von $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die magnetische Suszeptibilität sowie das effektive magnetische Moment von  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  sind in der Abbildung 94 dargestellt.  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  besitzt die gleiche Struktur wie das im vorherigen Abschnitt diskutierte  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Hier kommt es nun zu starken Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Pr}^{+3}$ -Ionen untereinander und/oder dem Ta-Teilgitter. Ob dies durch Super- oder Super-Super-Austausch erfolgt, ist nicht eindeutig zu klären. Diese Wechselwirkungen führen jedoch dazu, daß ein Phasenübergang bei ungefähr 55 K auftritt. Oberhalb dieser Temperatur gibt es noch bis ca. 100 K eine antiferromagnetische Kopplung. Bei noch höherer Temperatur liegt rein paramagnetisches Verhalten nach dem Curie-Weiss Gesetz  $\chi = C/T$  vor. Unterhalb der Übergangstemperatur findet eine antiferromagnetische Ordnung der Spins statt. Dies ist sehr gut aus der Auftragung  $1/\chi_m$  gegen

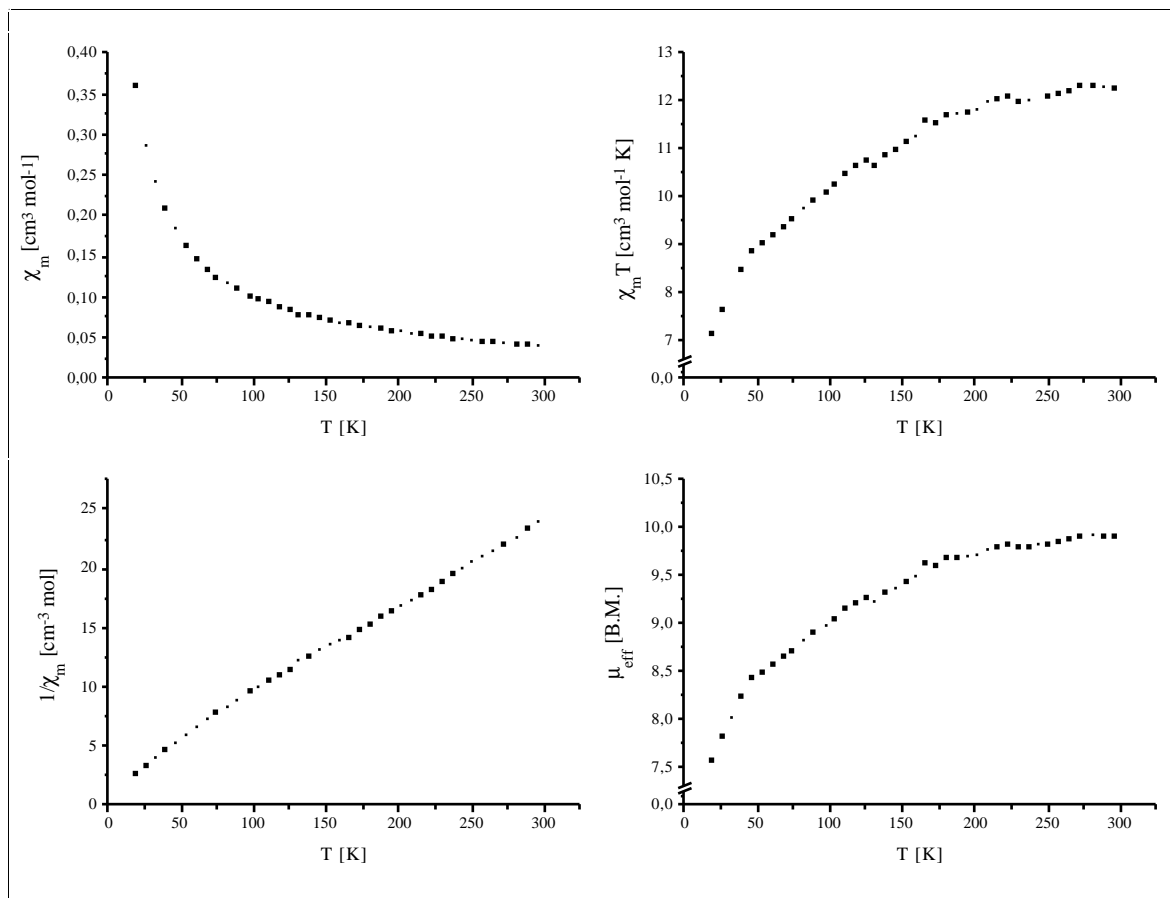
T zu erkennen.  $T_N$  beträgt ungefähr 55 K. Die Berechnung des experimentellen effektiven magnetischen Moments ergibt einen Wert von 7.3 B.M. Ausgehend von vier  $\text{Pr}^{+3}$ -Ionen und zwei  $\text{Ta}^{+4}$ -Ionen pro Elementarzelle ergäbe sich ein theoretisches Moment von 7.57 B.M.

Abbildung 94: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$



### 5.3.2.9.6 Magnetische Messungen von $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in der Abbildung 95 dargestellt.  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ist isostrukturell zu  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Die Verbindung zeigt ebenfalls kein reines paramagnetisches Verhalten. Über den gesamten Temperaturbereich existieren schwache antiferromagnetische Kopplungen. Die Stärke dieser Kopplungen ändert sich jedoch mit der Temperatur. Unterhalb etwa 50 K sind die Kopplungen schwächer als bei höherer Temperatur. Die Berechnung des effektiven magnetischen Moments bei Raumtemperatur ergibt einen Wert von 9.9 B.M. pro Elementarzelle. Der theoretische Wert, der sich aus acht  $\text{Nd}^{+3}$ -Ionen und vier  $\text{Ta}^{+4}$ -Ionen ergibt, liegt mit 10.81 B.M. etwas höher.

Abbildung 95: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

### 5.3.2.9.7 Magnetische Messungen von $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

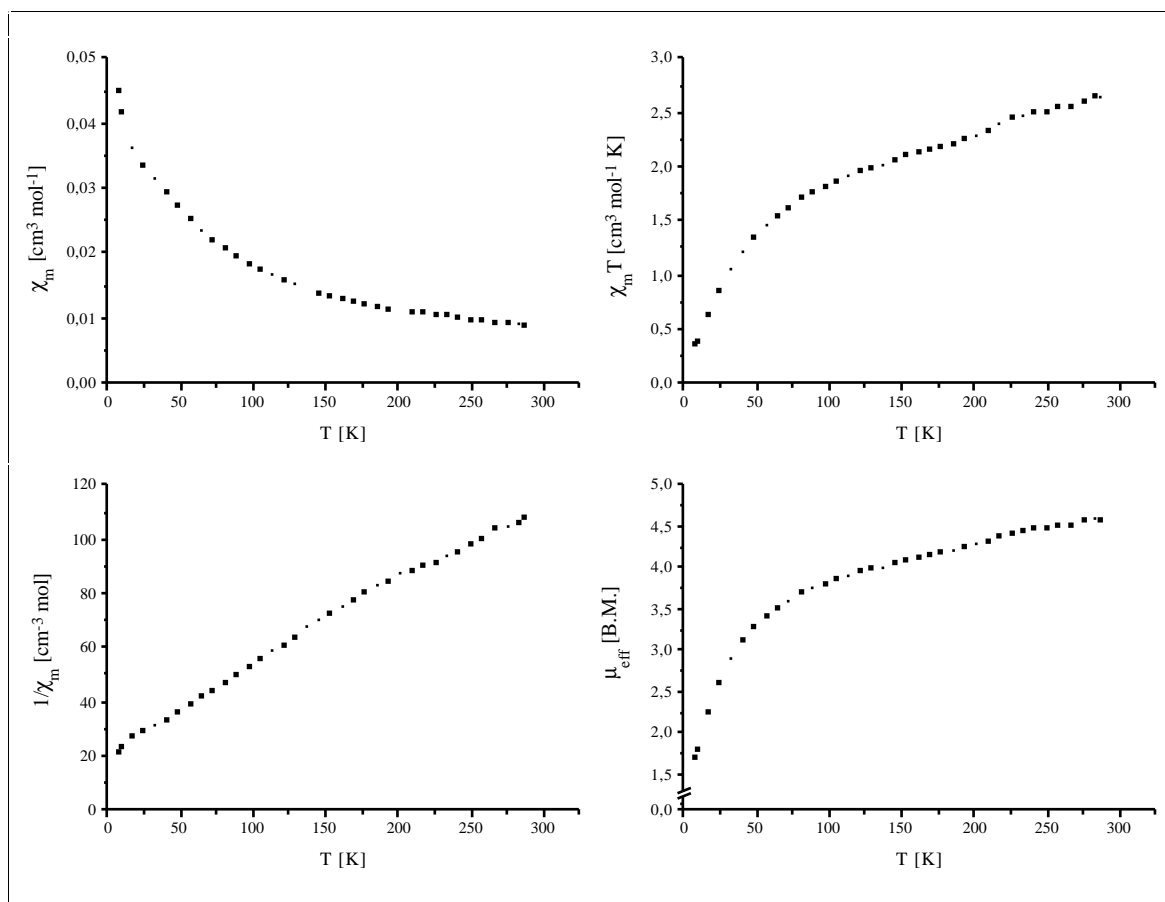
Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Abbildung 96 zusammengefasst.  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ist isostrukturell zu  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Bei tiefen Temperaturen ist das Oxidsulfid antiferromagnetisch geordnet. Die Neel-Temperatur  $T_N$  liegt bei ungefähr 64 K und ist vergleichbar mit derjenigen von  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Dies ist aus der Auftragung  $\chi_m T$  gegen  $T$  gut zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur ist die Verbindung paramagnetisch mit antiferromagnetischer Kopplung. Der Übergang vom geordneten zum gekoppelten Zustand verläuft allmählich.

Die Beschreibung des paramagnetischen Zustandes mit Hilfe des Curie-Weiss Gesetzes führt zu einem effektiven magnetischen Moment von 4.6 B.M. pro Elementarzelle bei Raumtemperatur. Je Elementarzelle sind vier  $\text{Sm}^{+3}$ -Ionen und zwei  $\text{Ta}^{+4}$ -Ionen vorhanden.



Das sich aus den theoretischen Einzelspins ergebende Gesamtmoment beträgt daher 2.98 B.M. Da bei  $\text{Sm}^{+3}$ , wie auch bei  $\text{Eu}^{+3}$ , bereits bei Raumtemperatur höher angeregte Energiezustände besetzt sind als diejenigen, auf welche sich die üblicherweise angegeben berechneten Werte des theoretischen effektiven Moments beziehen (berechnet  $\text{Sm}^{+3}$ : 0.85 B.M. [117]), wird das effektive Gesamtmoment des Oxidsulfides zum Vergleich mit dem für  $\text{Sm}^{+3}$  tatsächlich experimentell gefundenen Wert (1.5 - 1.6 B.M.) neu berechnet. Dies ergibt ein Gesamtmoment von 4.03 B.M. und somit eine wesentlich bessere Übereinstimmung.

Abbildung 96: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$



### 5.3.2.10 Die Widerstandsmessungen der einzelnen Oxidsulfide vom Typ $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{Q}_2\text{O}_8$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta; Q = S)

Von allen der insgesamt acht synthetisierten Oxidsulfide können Widerstandsmessungen durchgeführt werden. Bei Raumtemperatur besitzen alle Verbindungen einen Widerstand von  $10^4$ - $10^5$  [ $\Omega$ ] und liegen damit in einem Bereich, der für Halbleiter typisch ist.

In Abhängigkeit des auftretenden Widerstandes für die einzelnen Substanzen werden die Messungen in einem Temperaturbereich von  $T_{\min} = 102$  K und  $T_{\max} = 360$  K durchgeführt. Keine der Verbindungen zeigt im Rahmen der Messungen irgendwelche Auffälligkeiten.

Die Bandlücken der jeweiligen Oxidsulfide werden aus der Auftragung  $\log \Omega$  gegen  $1000/T$  bestimmt. Dabei läßt sich feststellen, daß die Niobverbindungen eine deutlich kleinere Bandlücke aufweisen als die Tantalverbindungen (Abbildung 97). Die Variation des Seltenerdmetalls hat hingegen nur einen geringen Einfluß auf den beobachtbaren Widerstand. Die Widerstandsmessungen sind in den Abbildungen 98 bis 100 dargestellt.

Abbildung 97: Variation der Bandlücke innerhalb der Serie  $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{Q}_2\text{O}_8$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm; M = Nb, Ta; Q = S)

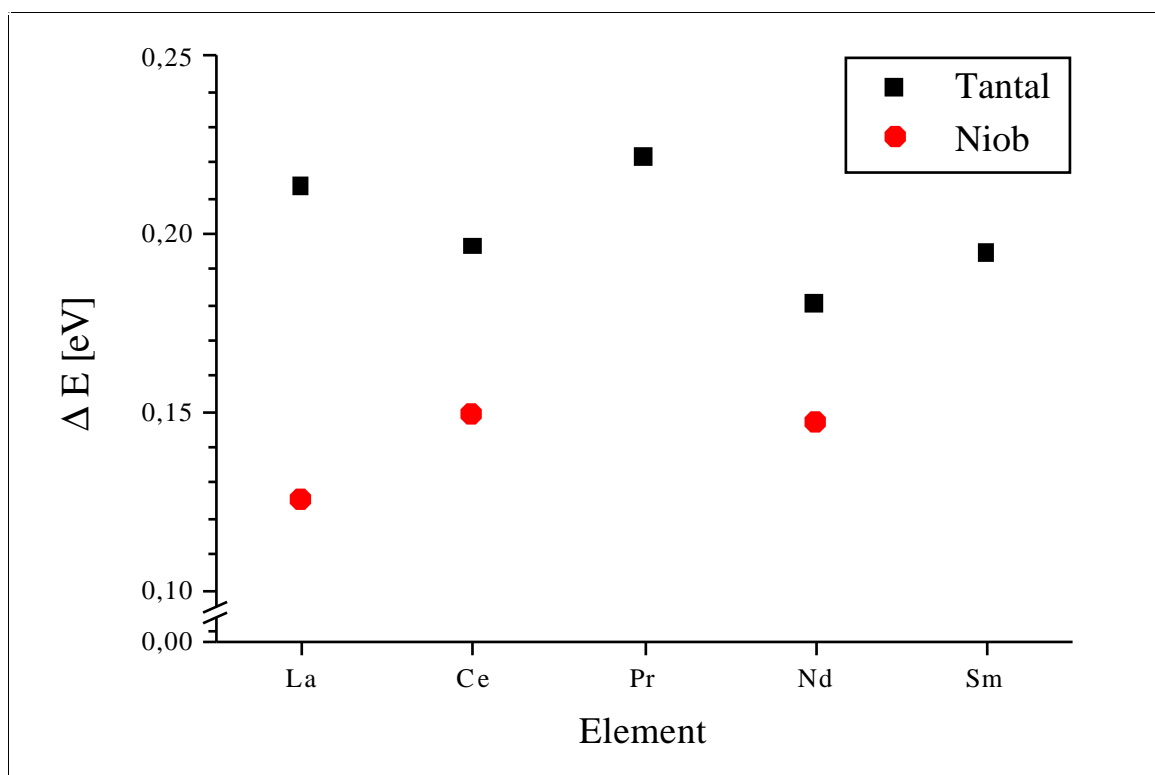


Abbildung 98: Die Widerstandsmessungen von a)  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , b)  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , c)  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

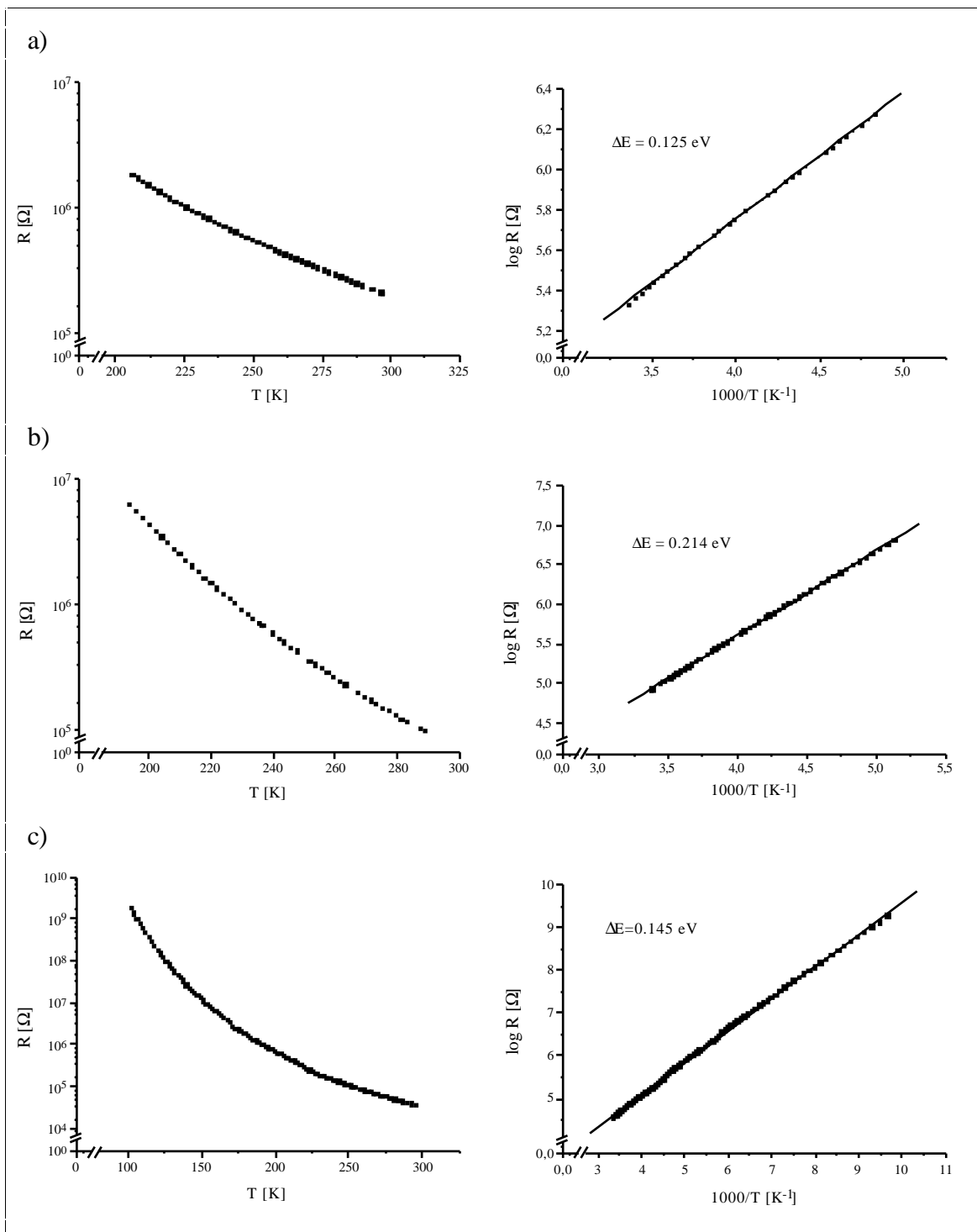


Abbildung 99: Die Widerstandsmessungen von a)  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , b)  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , c)  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

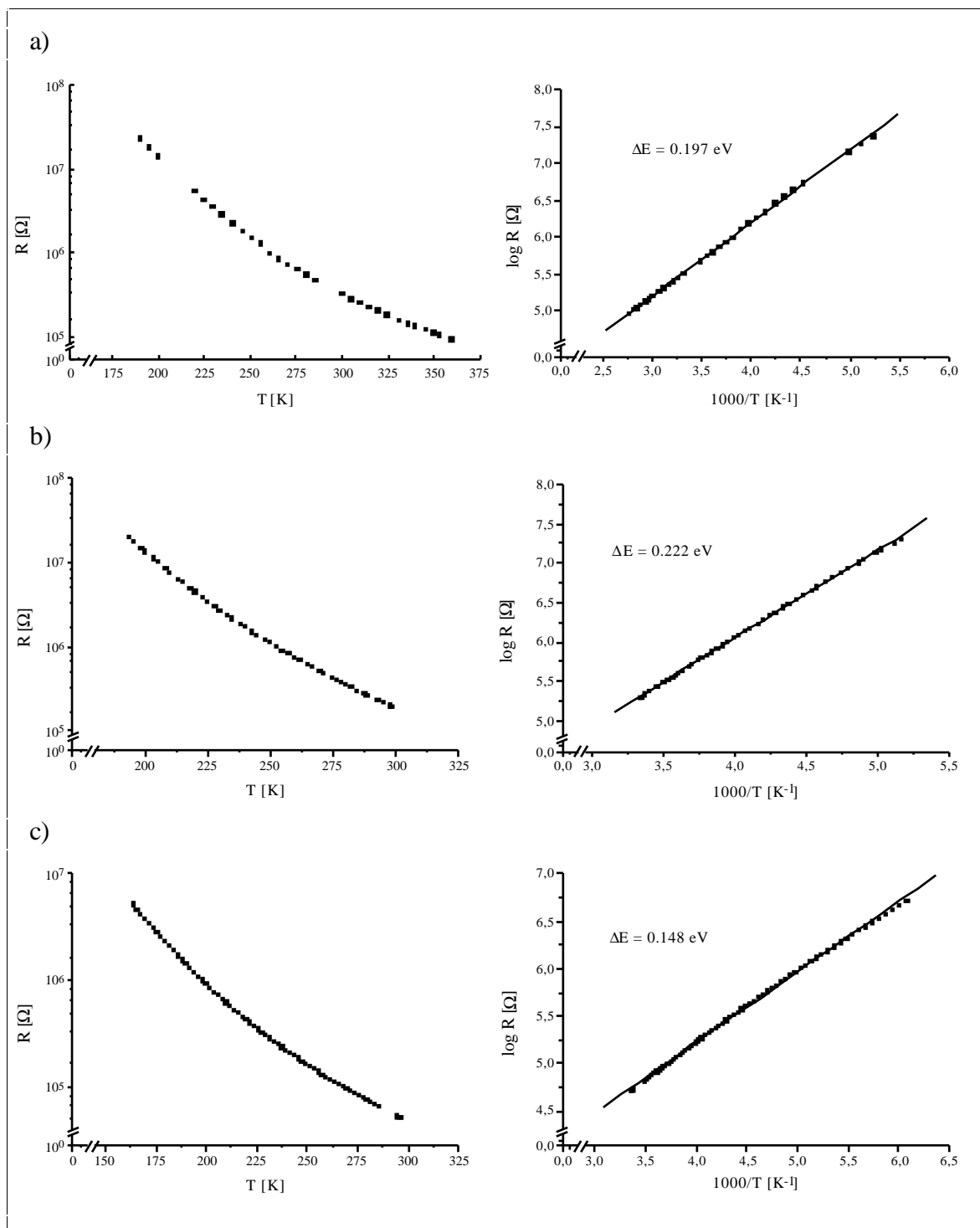
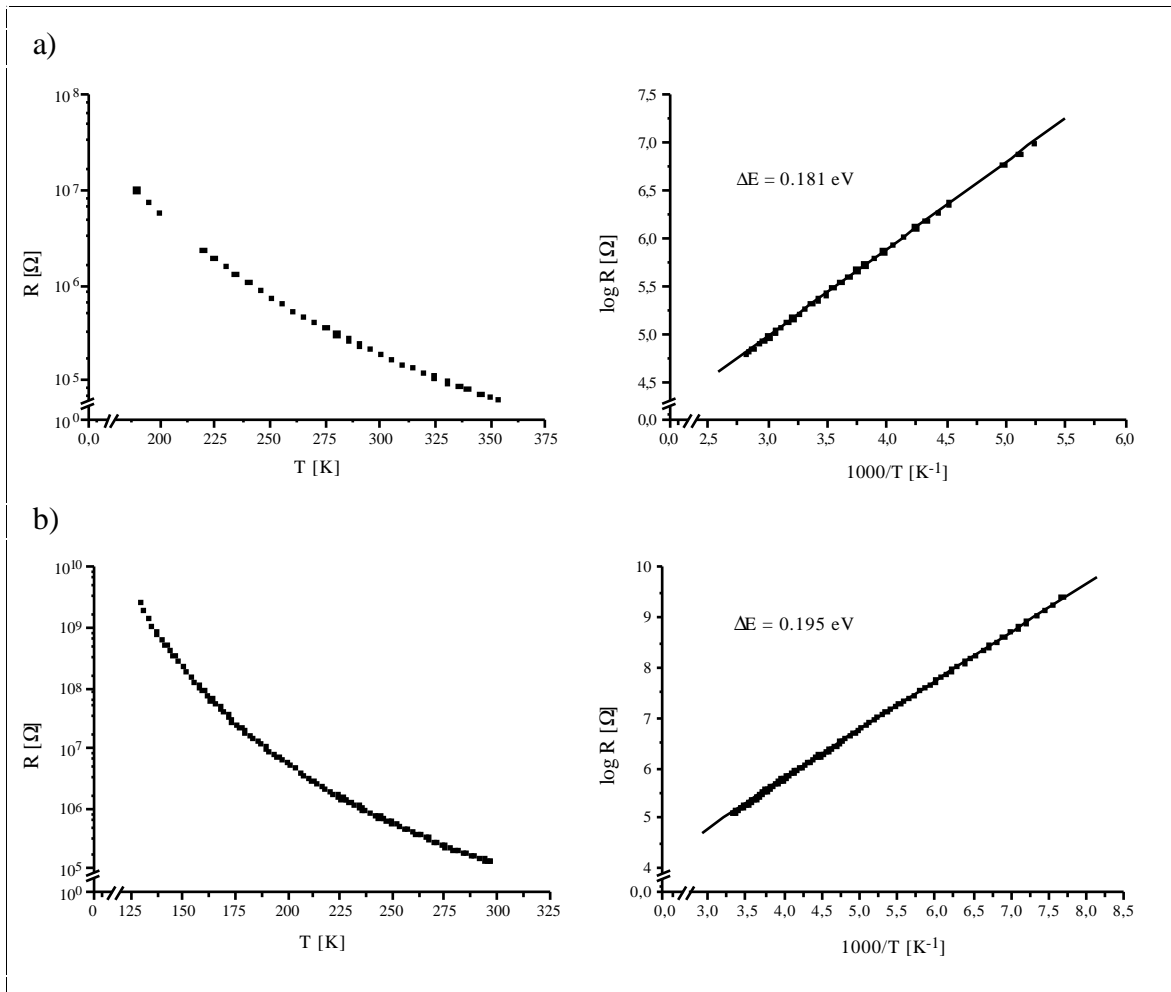


Abbildung 100: Die Widerstandsmessungen von a)  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ , b)  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 


## 6 Bronzen

### 6.1 Strukturen und Eigenschaften der Bronzen

#### 6.1.1 Wolfram-, Vanadium- und Titanbronzen

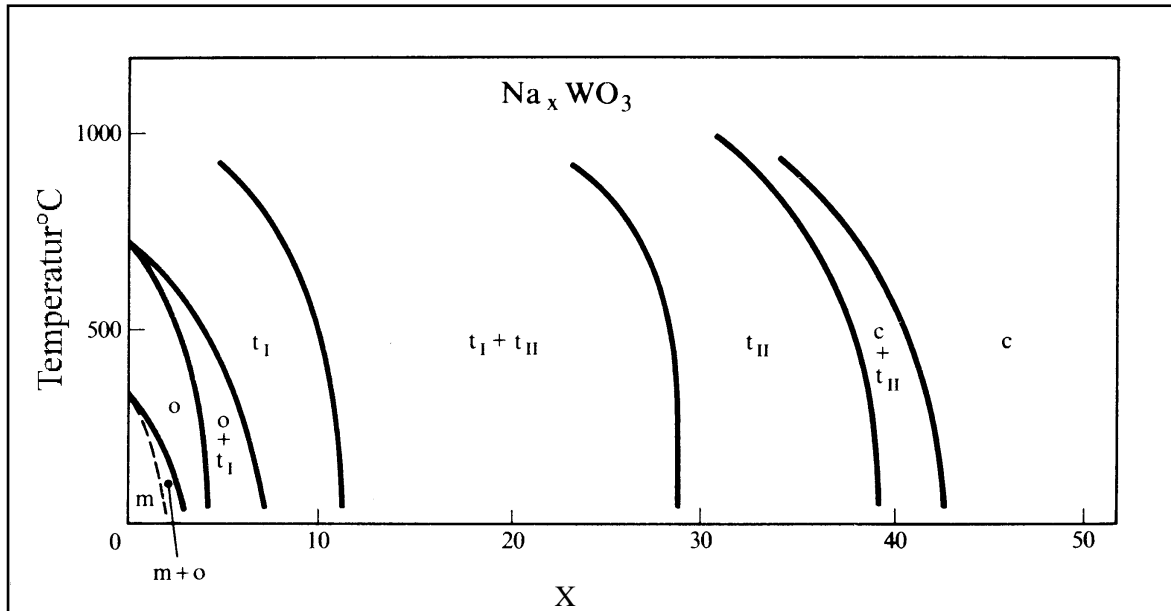
Erstmals berichtete WÖHLER 1823 über metallisch glänzende Kristalle, die er bei der Reduktion einer Mischung aus  $\text{NaWO}_4$  und  $\text{WO}_3$  im  $\text{H}_2$ -Strom erhielt [118]. Er nannte sie aufgrund ihrer äußerlichen Ähnlichkeit zu den intermetallischen Bronzen ebenfalls Bronzen. Diese Bezeichnung wurde bis heute für ternäre Übergangsmetalloxide der allgemeinen Formel  $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$  beibehalten, wobei A für H,  $\text{NH}_4^+$ , Alkali-, Erdalkali-, Seltenerd-, Gruppe 11-, Gruppe 12- oder einem sonstigen Metallion, und M für Ti, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn oder Re steht. Jedoch auch quaternäre Übergangsmetallphosphate sowie ternäre und quaternäre Fluoride bzw. Oxidfluoride [119] mit gleichen oder ähnlichen Strukturmotiven und Eigenschaften werden heutzutage als Bronzen bezeichnet.

Die meisten Bronzen zeichnen sich durch ihre intensive Farbe und metallischen Glanz, metallische oder halbleitende Eigenschaften sowie ihre Resistenz gegenüber nichtoxidierenden Säuren aus. Gerade ihre physikalischen Eigenschaften, u.a. Metall-Metall- und Metall-Halbleiter-Übergänge, Ladungsdichtewellen, ferroelektrische, ferroelastische und elektrooptische Eigenschaften sowie anisotrope Leitfähigkeit, machen sie zu einem interessanten Forschungsgebiet der Chemie und Physik. Weiterhin besitzen sie ein großes Potential im Hinblick auf ihre katalytischen Fähigkeiten, z.B. bei der Ammonoxidation [120].

Die Struktur der Bronzen ist abhängig von dem kovalenten  $\text{M}_y\text{O}_z$ -Netzwerk des Übergangsmetalls sowie von dem eingelagerten A-Ion, dessen Konzentration und der Synthesetemperatur (Abbildung 101). Durch die Einlagerung des A-Ions wird das  $\text{M}_y\text{O}_z$ -Netzwerk reduziert, die mittlere Oxidationsstufe des Übergangsmetalls beträgt  $2n-x$ .

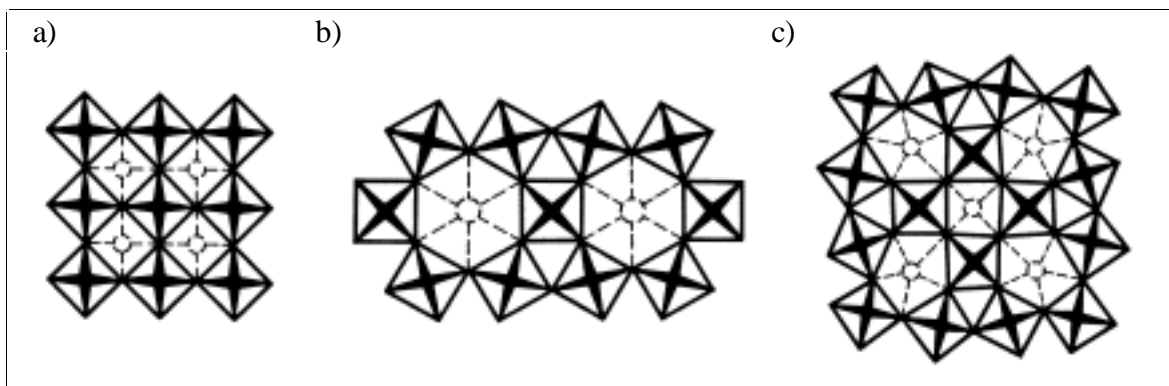
Die Bronzen können aufgrund ihrer Strukturen in zwei große Klassen eingeteilt werden. Zum einen in die der „klassischen“ Perowskit-Strukturen  $\text{ABO}_3$ , die auch als „A-Mangelphasen“ bezeichnet werden können, und andererseits in die komplexer aufgebauten Phasen.

Abbildung 101: Variation der Struktur von  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung: m = monokline, o = orthorhombische, t = tetragonale, c = kubische Phase [119]



In den perowskitartigen Bronzen ist die Anordnung des  $\text{M}_y\text{O}_z$ -Netzwerkes analog zu  $\text{ReO}_3$ , jedoch kann eine orthorhombische oder auch tetragonale Verzerrung des kubischen Gitters auftreten. Dies ist abhängig von der Größe und der Menge des eingelagerten Kations. So vollzieht  $\text{Ca}_x\text{WO}_3$  beim Anstieg der Konzentration  $x$  von 0.015 auf 0.030 einen Übergang von der orthorhombischen zur tetragonalen Form [122]. Als Beispiel für die kubische Form mag die „klassische Bronze“  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0.32 - 0.93$ ) dienen (Abbildung 102a) [123].

Abbildung 102: Die kubische Phase (a) der Bronze  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0.32 - 0.93$ ) und die Strukturen der hexagonalen (b) und tetragonalen (c) Bronzen

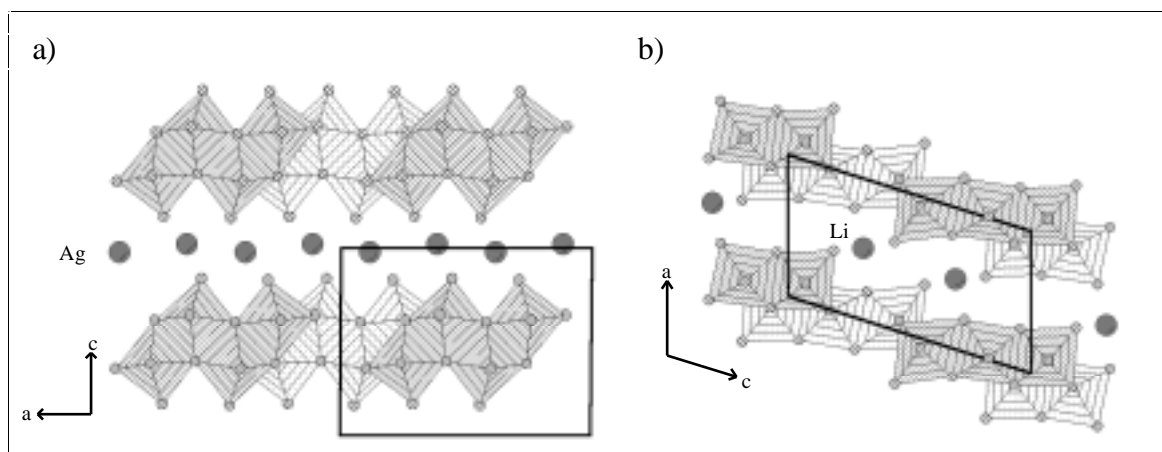


Zu den komplexeren Bronze-Strukturen gehören u.a. die sogenannten Magnéli-Bronzen [124]. Sie besitzen ein  $\text{M}_y\text{O}_z$ -Netzwerk gebildet aus eckenverknüpften  $\text{MO}_6$ -Oktaedern, die entweder einerseits hexagonale und trigonale oder andererseits pentagonale, quadra-

tische und trigonale Tunnel bilden. Sie werden auch als hexagonale bzw. tetragonale Bronzen bezeichnet (Abbildung 102 b und c). Als Beispiele für hexagonale Wolfram-Bronzen seien die Verbindungen  $\text{Li}_{0.3}\text{WO}_3$  [125] und  $\text{In}_{0.3}\text{WO}_3$  [126] genannt, für tetragonale Bronzen die reduzierten Tantaloxide  $\text{Pb}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$  [127] und  $\text{Ba}_x\text{TaO}_{2.5+x}$  [128].

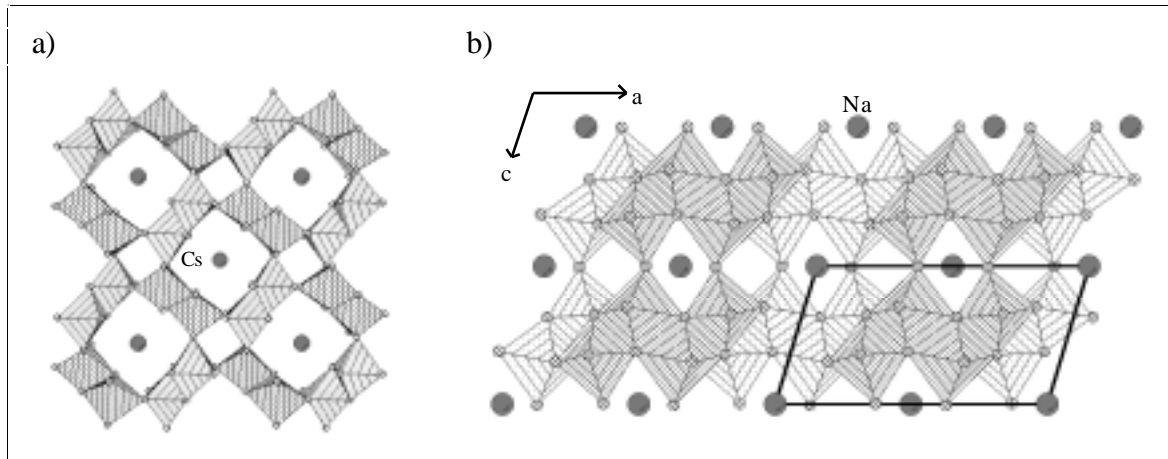
Sehr vielfältige und komplexe Strukturen besitzen auch die Vanadiumbronzen [129], von denen jedoch hier lediglich zwei Familien erwähnt werden sollen, die sich wiederum in eine Reihe von Unterfamilien einteilen lassen. Sie leiten sich von den Oxiden  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_3\text{O}_8$  ab, in deren Netzwerk die Kationen eingelagert sind. Diese Bronzen sind schichtartig aufgebaut, wie gut in Abbildung 103 zu erkennen ist. Alkalimetall-Vanadiumbronzen des Typs  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$  besitzen eine hohe Ionenleitfähigkeit und weisen anisotrope Halbleitereigenschaften auf [130]. Außerdem treten bei einigen Verbindungen Halbleiter-Metall-Übergänge auf [7d, 7g].

Abbildung 103: Die Strukturen von  $\delta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (a) und  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  (b)



Von den Titanbronzen  $\text{A}_x\text{TiO}_2$  sind insgesamt drei verschiedenen Strukturen bekannt, die sich abhängig von der Art und der Menge des anwesenden A-Kations bilden. Eine der drei Strukturvarianten entspricht der des Minerals Hollandit. Sie existiert bei Anwesenheit von K, Rb und Cs [131]. Die eingelagerten Ionen befinden sich in den nahezu quadratischen Tunneln (Abbildung 104 a). Die zweite Strukturvariante tritt nur bei einem Na-Gehalt von  $0.20 \leq x \leq 0.235$  auf [132, 6c] und erinnert an die Vanadiumbronze  $\delta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . Hier ist jedoch das Netzwerk bestehend aus Blöcken von vier zickzack-förmig angeordneten Oktaedern nicht zu Schichten, sondern zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft, welche somit quadratische Tunnel aufweist. Diese sind mit den Na-Kationen teilweise besetzt (Abbildung 104 b).



Abbildung 104: Die Strukturen von  $\text{Cs}_x\text{TiO}_2$  (a) und  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  mit  $0.20 \leq x \leq 0.235$  (b)

Wird der Na-Gehalt auf  $x = 0.25$  erhöht, was einer vollen Besetzung der Na-Plätze entspricht, bildet sich eine Überstruktur mit neuen physikalischen Eigenschaften aus [133, 7f].  $\text{Na}_{0.25}\text{TiO}_2$  besitzt bei 630 K einen Metall-Isolator-Übergang, der sich auf eine Ladungsdichtewelle aufgrund des höheren Na-Gehaltes zurückführen läßt. Bandstruktur-Rechnungen haben gezeigt, daß  $\text{Na}_{0.25}\text{TiO}_2$  ein eindimensionales Metall ist und somit Ähnlichkeiten zu den blauen Molybdänbronzen bestehen.

Der Vollständigkeit halber sei nochmals auf die bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnte Bronze  $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  hingewiesen, welche von WATTS [41] mit Hilfe der Schmelzflusselektrolyse synthetisiert wurde. Die Struktur wird bestimmt durch zu Vierereinheiten kantenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern. Diese Vierereinheiten sind in Richtung der b-Achse mit darüber und darunter liegenden weiteren Vierereinheiten über gemeinsame Kanten kondensiert. Die somit gebildeten schichtartigen Blöcke sind ihrerseits über Ecken miteinander verbunden. Es bilden sich zwischen ihnen rechteckige Kanäle aus, in denen die K-Atome sitzen (Abbildung 105).

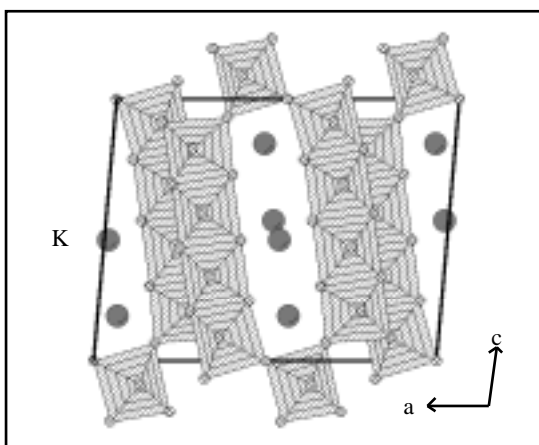


Abbildung 105:

Die Struktur von  $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  entlang der kristallographischen b-Achse betrachtet

Auf die Bronzen des Molybdäns, welche in der Mehrzahl der Fälle ebenfalls komplexe, nicht an den Verknüpfungsprinzipien der klassischen Bronzen orientierte Strukturen ausbilden, soll im nachfolgenden gesonderten Abschnitt eingegangen werden. In einem weiteren Kapitel werden die Phosphatbronzen vorgestellt, welche schichtförmig angeordnete perowskitartige Strukturelemente aufweisen.

### 6.1.2 Molybdänbronzen

Die sechs wichtigsten Gruppen der Molybdänbronzen sind nachfolgend aufgelistet:

- Blaue Bronzen:  $A_{0.3}MoO_3$  ( $A = K, Rb, Tl$ )
- Violette Bronzen:  $A_{0.9}Mo_6O_{17}$  ( $A = Li, Na, K, Tl$ )
- Rote Bronzen:  $A_{0.33}MoO_3$  ( $A = Li, K, Rb, Cs, Tl$ )
- Analoge zu W-Bronzen:  $A_xMoO_3$  ( $A = Na, K, Rb$ )
- Seltenerdmetall-Bronzen:  $A_{0.08}MoO_3$  ( $A = La, Ce, Eu, Gd, Lu$ ) [134] und  $La_2Mo_2O_7$
- Wasserstoff-Bronzen:  $H_xMoO_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) [135]

Im Gegensatz zu den anfangs erwähnten Wolframbronzen, die alle eine dreidimensionale Struktur haben, sind einige Bronzen des Molybdäns auch schichtförmig aus ecken- und kantenverknüpften  $MoO_6$ -Oktaedern aufgebaut, die über die A-Kationen zusammengehalten werden. Diese schichtförmigen Bronzen lassen sich in insgesamt drei Gruppen einteilen, die aufgrund ihrer Farbe als blaue, rote und violette Bronzen bezeichnet werden. In Tabelle 20 ist eine Übersicht der bekannten Verbindungen gegeben, und in den Abbildungen 1 sowie 106 sind die Strukturen dargestellt. Ergänzt werden sollte die Tatsache, daß bisher von den roten Bronzen (außer für Li) keine exakte Beschreibung der Kristallstruktur existiert.

Tabelle 20: Blaue, rote und violette Molybdänbronzen [136]

Bronze	blau	rot	violett
$A_{0.30}MoO_3$	$A = K, Rb, Tl$		
$A_{0.33}MoO_3$		$A = Li^*, K, Rb, Cs, Tl$	
$A_{0.9}Mo_6O_{17}$			$A = Li^\#, Na, K^\ddagger, Tl$

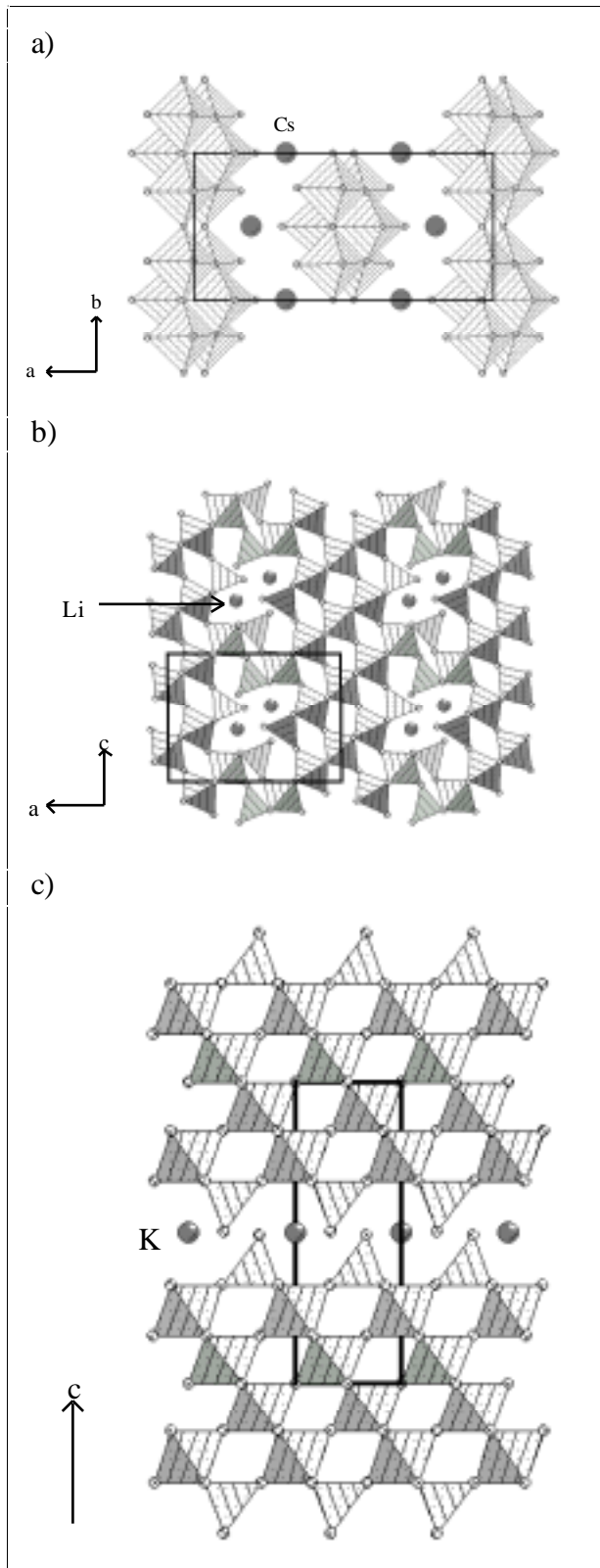
\*  $Li_{0.33}MoO_3$  besitzt eine 3D-Struktur und ist nicht isostrukturell zu den anderen roten Bronzen

#  $Li_{0.9}Mo_6O_{17}$  ist nicht isostrukturell zu den anderen violetten Bronzen

‡ Die chemische Formel der Kaliumverbindung lautet  $KMo_6O_{17}$

Abbildung 106:

Die Strukturen von  $\text{Cs}_{0.33}\text{MoO}_3$  (a),  
 $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  (b) und  $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$  (c)

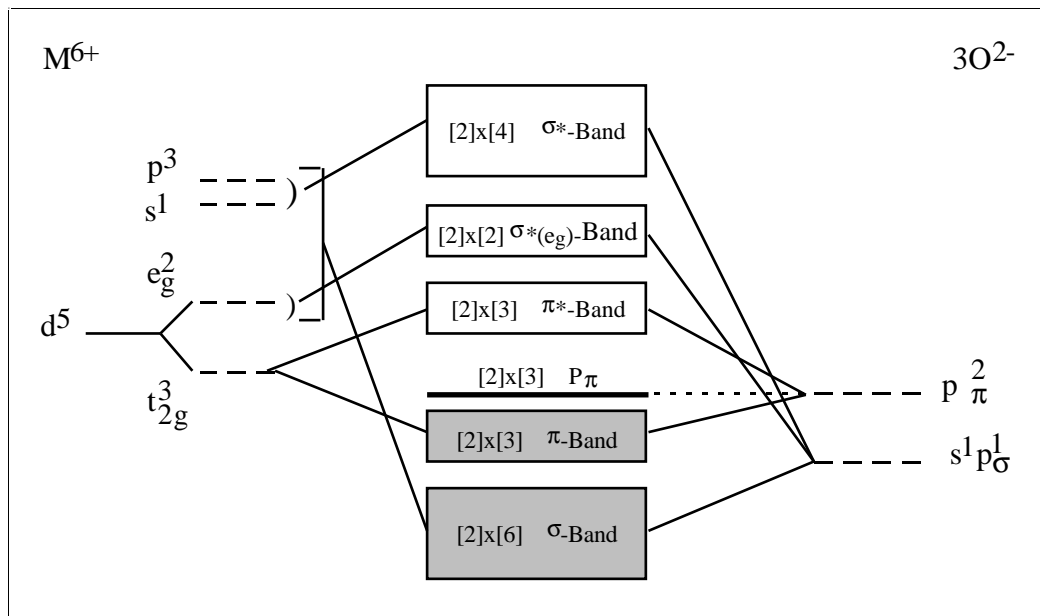


Die Synthese der Verbindungen erfolgte anfangs über klassische Festkörperreaktionen in evakuierten Quarz- oder Goldampullen. Qualitativ gute Kristalle sind hingegen besser über die Schmelzflußelektrolyse sowie über den Transport in der Schmelze zu erhalten, wobei Kristalle bis zu einer beachtlichen Größe von 2 cm Kantenlänge auftreten.

Die elektronische Struktur der Verbindungen (und entsprechend auch die der in Kapitel 6.1.1 angesprochenen Wolframbronzen) läßt sich folgendermaßen herleiten (Abbildung 107): In einem  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder überlappen die 5p-, 5s- und 4d( $e_g$ )-Orbitale (für Wolfram sind dies die 6p-, 6s- und 5d( $e_g$ )-Orbitale) mit sechs sp-Hybridorbitalen der O-Atome zu bindenden  $\sigma$ - und antibindenden  $\sigma^*$ -Orbitalen. Auf den Kristall bezogen münden diese diskreten Zustände in Bänder. Die Molybdän 4d( $t_{2g}$ )-Orbitale können mit drei der umgebenden Sauerstoff  $p_\pi$ -Orbitalen zu bindenden  $\pi$ - und antibindenden  $\pi^*$ -Bändern überlappen. Die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bänder (Valenzbänder) sind vollständig gefüllt und durch eine Bandlücke

(3 - 4 eV, je nachdem ob Mo oder W) vom  $\pi^*$ -Leitungsband getrennt. Im Falle von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{WO}_3$  ist dieses leer, die Verbindungen sind Isolatoren. In den Bronzen werden nun durch die Anwesenheit von A-Kationen deren Valenzelektronen in das Leitungsband transferiert. Dieses besitzt einen starken d-Charakter. Somit bestimmt das Ausmaß der Delokalisierung die Transport- und optischen Eigenschaften der Bronzen [137].

Abbildung 107: Die elektronische Struktur der Wolfram- und Molybdänbronzen



Von den genannten drei Gruppen der Molybdänbronzen wurde vor allem die der blauen Bronzen sehr ausführlich untersucht, insbesondere  $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$ . Diese Bronzen besitzen ein stark anisotropes Leitfähigkeitsverhalten. Entlang der b-Achse zeigen sie metallisches (quasi-1D) und entlang (1 0 2) innerhalb der Schicht halbleitendes Verhalten. Dies ist damit zu begründen, daß über 80 % der 4d-Elektronen auf den Mo(2)- und Mo(3)-Positionen lokalisiert sind [138]. Mo(2) und Mo(3) bauen die über gemeinsame Ecken und Kanten zu unendlichen Ketten verknüpften  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder entlang der b-Achse auf (vgl. Abbildung 1).

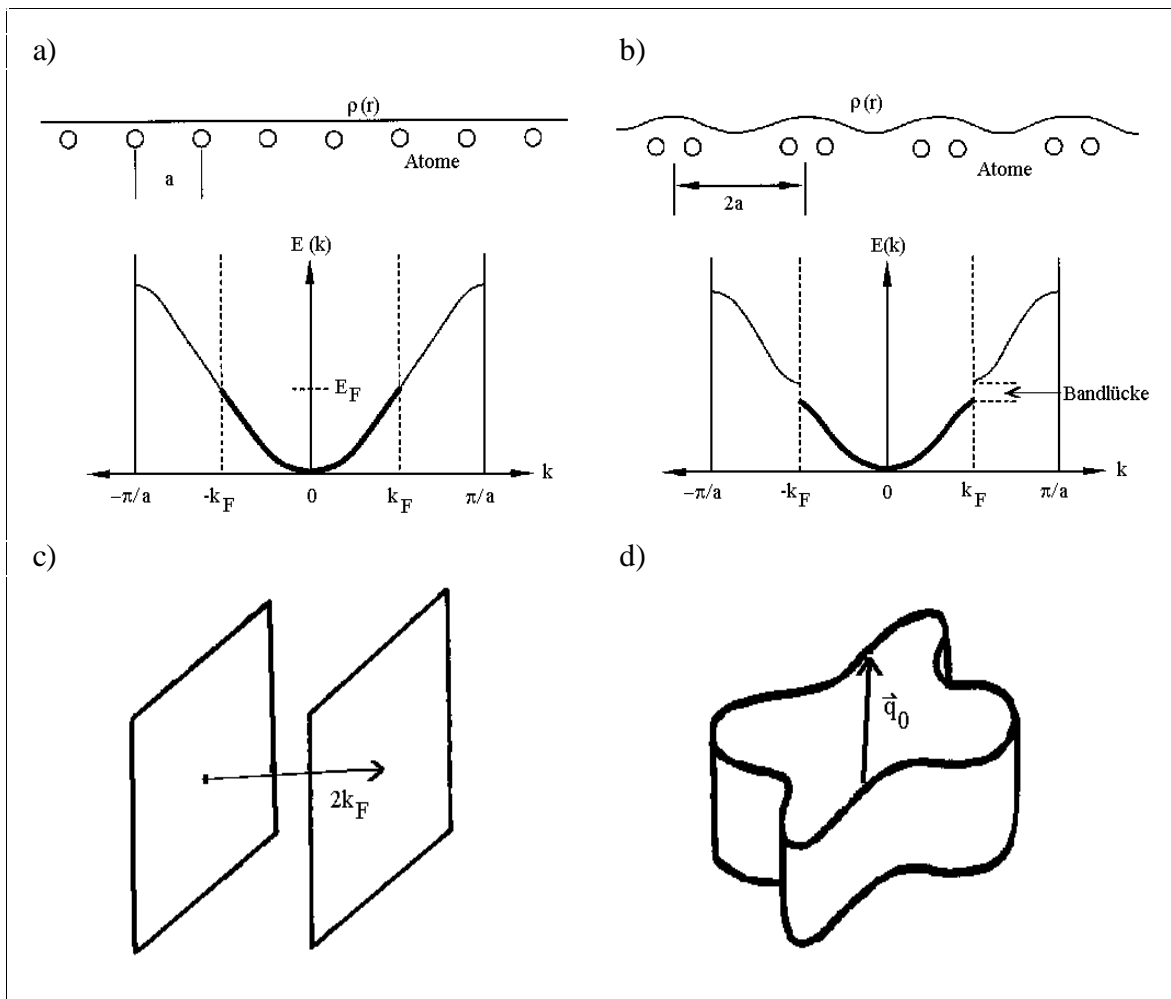
In ein- und zweidimensionalen Leitern kann es durch Elektronen-Phononen-Wechselwirkungen zur Ausbildung einer Ladungsdichtewelle (LDW) mit dem Wellenvektor  $q = 2k_f$  ( $k_f$  ist der Fermi-Wellenvektor der reziproken Elementarzelle des 1D- bzw. 2D-Metalls) kommen [139]. Dies ist die Konsequenz aus dem Auftreten von parallelen Bereichen der Fermi-Oberfläche, die durch den Betrag  $2k_f$  getrennt sind. Zwischen diesen Bereichen kommt es zu einem sogenannten Nesting. Mit dem Ausbilden der Ladungs-

dichtewelle verbunden ist das Entstehen einer Energielücke an der Fermi-Oberfläche, d.h. ein teilweise gefülltes Band splittet sich in ein gefülltes Band mit niedrigerer Energie und ein leeres Band mit höherer Energie auf. Wird die Fermi-Oberfläche durch die entstehende Energielücke zerstört, tritt ein Metall-Halbleiter-Übergang auf (blaue Bronzen). Erstreckt sich die entstehende Energielücke jedoch nur über einen hinreichend kleinen Bereich der Fermi-Oberfläche, kann es zu einem Metall-Metall-Übergang kommen (violette Bronzen). Die so erhaltene, neu modulierte Elektronendichte (LDW) lässt sich mathematisch beschreiben (16):

$$\rho(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_f x + \phi) \quad \text{mit } \rho_1 = \text{Amplitude und } \phi = \text{Phase} \quad (16)$$

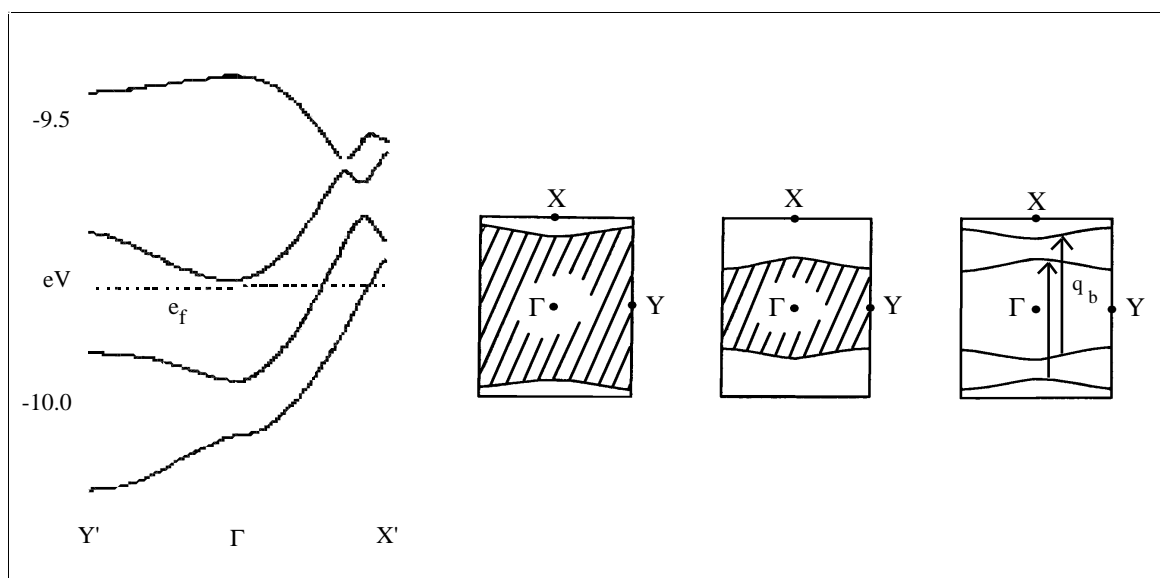
Ist der Gesamtenergiegewinn aus dieser Elektronen-Phononen-Wechselwirkung größer als die Energie, die benötigt wird, um das Gitter zu verzerren, tritt spontan eine Ladungsdichtewelle auf. Da aber im allgemeinen der Energiegewinn nur sehr klein ist, werden demzufolge Ladungsdichtewellen meistens nur bei tieferer Temperatur, unterhalb der Peierls-Übergangstemperatur  $T_p$  beobachtet (Abbildung 108).

Abbildung 108: Ausbildung der Ladungsdichtewelle (a) und (b), schematischer Wellenvektor für ein 1D- und ein 2D-System (c) und (d)



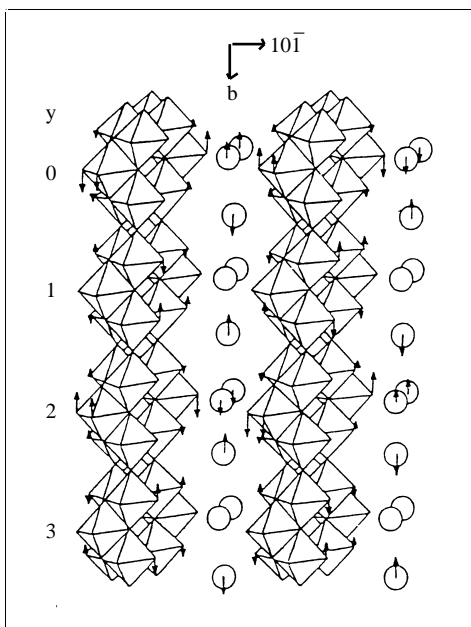
$A_{0.30}MoO_3$  Bronzen besitzen bei  $T_p = 182$  K ( $A = K, Rb$ ) bzw.  $T_p = 170$  K ( $A = Tl$ ) einen Metall-Halbleiter-Übergang, der durch eine inkommensurable Ladungsdichtewelle gesteuert ist [140]. Zur Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom anwesenden A-Ion wurden ausführliche Untersuchungen durchgeführt [141]. Der gefundene Wellenvektor (kommensurabler Wert) der Ladungsdichtewelle in Kettenrichtung beträgt  $2k_f = \frac{3}{4}b^*$ . Bandstruktur-Rechnungen von WHANGBO und SCHNEEMEYER an einer  $[Mo_{10}O_{30}]$ -Clustereinheit der blauen Bronze ergeben zweifach degenerierte  $\pi^*$ -Bänder, die zu drei Viertel gefüllt sind (Abbildung 109). Dies entspricht den drei Elektronen, die durch die drei Alkalimetallatome pro Cluster beigesteuert werden. Zwischen der unteren (oberen) Fermi-Oberfläche des ersten Bandes sowie der oberen (unteren) Fermi-Oberfläche des zweiten Bandes findet jeweils das Nesting statt. Der Wellenvektor beträgt wiederum  $1-q_b = \frac{3}{4}b^*$  ( $q_b$  ist der Anteil des Wellenvektors entlang  $b$ ). Weiterhin ergeben die Berechnungen das Vorliegen eines dritten d-Bandes, welches nur 0.012 eV oberhalb der Fermi-Energie liegt. Die Theorie, daß somit thermisch angeregte Elektronen von den beiden Leitungsbändern in dieses Band überwechseln und damit den Wert des Wellenvektors  $1-q_b$  der anderen beiden Bänder erniedrigen könnten, ist mittlerweile widerlegt. Vielmehr wird die Temperaturabhängigkeit des Wellenvektors, dieser steigt von  $\approx 0.72b^*$  bei Raumtemperatur auf  $\approx 0.75b^*$  bei  $T_c = 182$  K an, als eine grundlegende Eigenschaft von Ladungsdichtewellen aufweisenden 1D-Systemen angesehen [142].

Abbildung 109: Bandstruktur-Rechnung der  $[Mo_{10}O_{30}]$ -Clustereinheit von  $K_{0.30}MoO_3$  mit den Fermioberflächen der beiden energetisch niedrigsten d-Bänder



An der auftretenden strukturellen Verzerrung sind die Bewegungen der  $\text{Mo}(2)\text{O}_6$ - und  $\text{Mo}(3)\text{O}_6$ -Oktaeder maßgeblich beteiligt, weniger jedoch die Alkalimetallionen (Abbildung 110) [143]. Die Ladungsdichtewelle macht sich weiterhin durch Anomalien bei temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen, in Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme bemerkbar. Außerdem ist sie mit Röntgen-, Elektronen- und Neutronendiffraktometrie nachzuweisen.

Abbildung 110:  
Strukturelle Verzerrung der blauen  
Bronze  $\text{K}_{0,30}\text{MoO}_3$



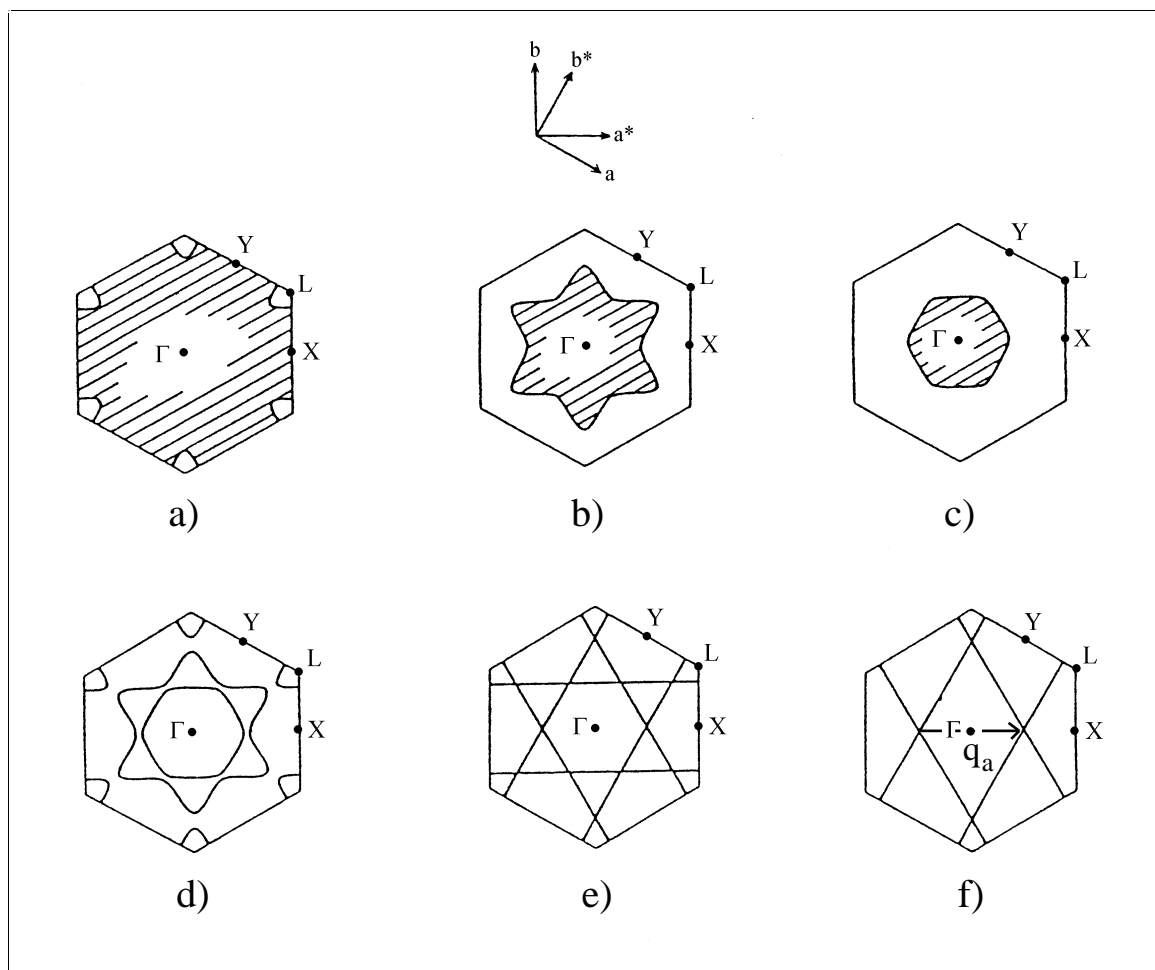
Weitere Eigenschaften der  $\text{A}_{0,30}\text{MoO}_3$  Bronzen, wie das Auftreten von nichtlinearem Leitfähigkeitsverhalten bei relativ niedrigen dc-Feldern, erhöhte ac-Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen sowie Hysterese-Effekte bei z.B. der temperaturabhängig gemessenen Thermokraft, werden dem Ladungstransport durch eine sich bewegende Ladungsdichtewelle sowie dem Auftreten von metastabilen Veränderungen der Ladungsdichtewelle zugeschrieben [144].

Die violetten Bronzen  $\text{A}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Tl}$ , für die Kaliumverbindung ist die exakte Stöchiometrie  $\text{KM}_6\text{O}_{17}$ , Abbildung 106 c) sind im Gegensatz zu den blauen Bronzen als zweidimensionale Metalle aufzufassen (Abbildung 111) [2d, 137d, 145]. Sie besitzen einen ebenfalls durch eine Ladungsdichtewelle (kommensurabel) gesteuerten Metall-Metall-Übergang, der bei  $T_p = 88 \text{ K}$ ,  $T_p = 110 \text{ K}$  und  $T_p = 120 \text{ K}$  (für Na, K, Tl) liegt [146]. Im Fall der Kalium-Molybdänbronze wurden bei optischen Messungen im Niedrigtemperaturbereich einige Anomalien entdeckt, die man entweder Fluktuationseffekten oder auch dem möglichen Auftreten einer Spindichtewelle (SDW) zuschreibt [147].

Die Lithium-Molybdänbronze  $\text{Li}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  unterscheidet sich sowohl in ihrer Struktur (Abbildung 106 b) als auch damit verbunden in ihren physikalischen Eigenschaften von den anderen violetten Bronzen. Die Verbindung weist ein quasi 1D-Verhalten auf (Ab-

bildung 112) [148].  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  vollzieht bei  $T_c = 2 \text{ K}$  einen Übergang zur Supraleitung (BCS) [149] sowie bei 25 K einen weiteren Phasenübergang. Die Natur dieses Überganges ist noch nicht geklärt und sowohl das Auftreten einer Ladungsdichtewelle als auch einer Spindichtewelle werden als mögliche Ursachen diskutiert [148, 150].

Abbildung 111: Das Prinzip des „hidden nesting“ am Beispiel von  $\text{KMo}_6\text{O}_{17}$ : Die Fermi-Oberflächen für die unteren d-Bänder in der ersten (a), zweiten (b) und dritten (c) Brillouin-Zone, die kombinierte Fermi-Oberfläche (d), die Fermi-Oberfläche ohne Berücksichtigung der Hybridisierung durch Interaktionen zwischen den Molybdänketten (e) und mit dem „hidden nesting“-Vektor  $q_a$  (f)





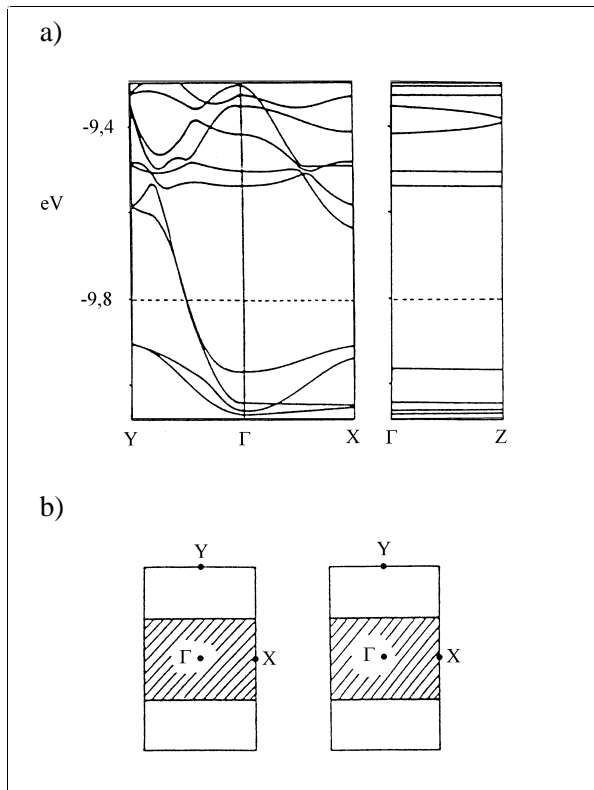


Abbildung 112:

Bandstruktur-Berechnung der violetten Bronze  $\text{Li}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  (a) und Fermi-Oberflächen für die energetisch am niedrigsten liegenden d-Bänder (b)

Die roten Bronzen sind entgegen den blauen und violetten Bronzen Halbleiter. Für die Kaliumverbindung z.B. wurde mittels Reflexionsmessungen eine Bandlücke von ungefähr 0.5 eV bestimmt [151]. Obwohl sich die Struktur der roten Bronzen (vgl. Abbildung 106 a) von derjenigen der blauen Bronzen im Prinzip nur durch das Auftreten von  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheiten gegenüber  $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}]$ -Baueinheiten unterscheidet, die wiederum in beiden Fällen entlang der b-Achse über Ecken verknüpft sind, ist es doch genau diese Eckenverknüpfung, welche die grundlegenden Unterschiede der physikalischen Eigenschaften bedingt. In den roten Bronzen sind die Mo-O-Bindungsabstände ( $>2.05 \text{ \AA}$ ) dieser Eckenverknüpfungen zu lang, um eine Delokalisierung der Elektronen auch zwischen den Clustern zu gewährleisten [152]. Bei den blauen Bronzen liegen die entsprechenden Mo-O-Abstände zwischen den Clustern um ungefähr  $0.1 \text{ \AA}$  niedriger als bei den roten Bronzen und bedingen somit die metallische Leitfähigkeit entlang der b-Achse. Das Auftreten einer Ladungsdichtewelle bei Temperaturabsenkung im Falle der blauen Bronzen verändert jedoch gerade diese Mo-O-Abstände hin zu größeren Werten und es kommt so zu einem Wechsel vom metallischen zu halbleitenden Verhalten. Interessant wäre es also in diesem Zusammenhang, die roten Bronzen unter Druckeinwirkung im Hinblick auf die dann zu erwartenden Veränderungen der Leitfähigkeitseigenschaften zu untersuchen.

Neben den blauen, violetten und roten Bronzen sei auch auf ein anderes ternäres reduziertes Molybdänoxid hingewiesen,  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , welches ein bronzeartiges, violettmetallisches Aussehen besitzt. Es ist wie die blauen, violetten und roten Bronzen schichtförmig aufgebaut. Die Schichten werden aus  $[\text{Mo}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten gebildet (kantenverknüpfte  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder), die in Richtung der *a*- und *c*-Achse über gemeinsame Ecken verbunden sind. Zwischen diesen Schichten befinden sich die  $\text{La}^{+3}$ -Ionen (Abbildung 113).

Aufgrund von Bandstruktur-Berechnungen kann  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  analog zu den blauen  $\text{A}_{0.30}\text{MoO}_3$  Bronzen als ein quasi eindimensionales Metall entlang *c* aufgefaßt werden [153]. Die Verbindung durchschreitet bei  $T_p = 125$  K einen Metall-Metall-Übergang, der dem Auftreten einer Ladungsdichtewelle zugeschrieben wird. Bei Leitfähigkeitsmessungen ist dieser Übergang sowohl entlang der *b*- als auch der *c*-Achse zu beobachten. Die Messungen zur temperaturabhängigen Suszeptibilität lassen einen solchen Übergang allerdings nur parallel der *c*-Achse erkennen [154]. Somit ist es noch nicht endgültig geklärt, ob  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  als quasi-1D-Metall, wie aus den Bandstruktur-Berechnungen hervorgeht, oder als quasi-2D-Metall, wie aus den Leitfähigkeitsmessungen resultiert, aufzufassen ist.

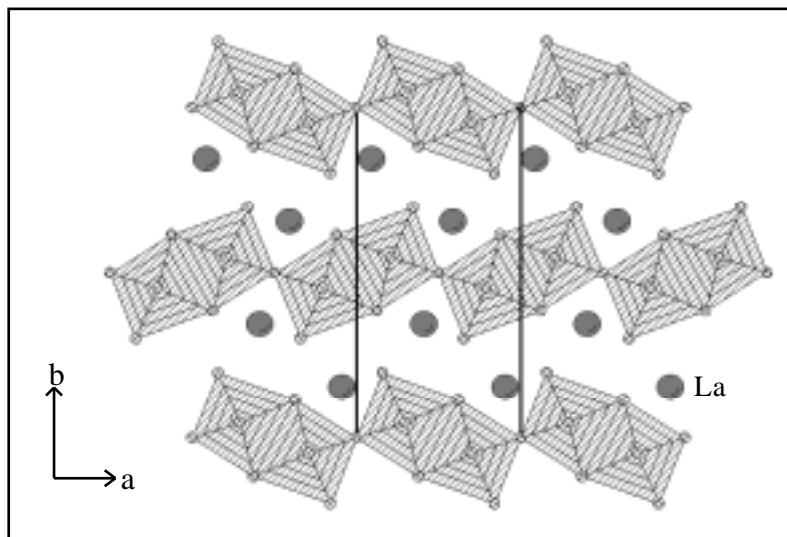


Abbildung 113:

Der schichtartige Aufbau der Struktur der Bronze  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  mit den über gemeinsame Ecken verknüpften  $[\text{Mo}_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten

### 6.1.3 Phosphatbronzen

Eine andere Klasse von Verbindungen, die teilweise Bauelemente der klassischen Bronzen aufweist, jedoch in Struktur und Eigenschaften auch völlig davon verschieden sein kann, ist die der ternären und quaternären Übergangsmetallphosphatoxide mit der allgemeinen Formel  $M_xP_yO_z$  bzw.  $A_wM_xP_yO_z$ . Sie sind mit  $A = \text{Alkali-}, \text{Erdalkali- und Seltenerdmetall}, \text{Gruppe 11, Gruppe 13 und } M = \text{Ti, V, Nb, Ta, Mo, W}$  bekannt. Hier zeigt sich nun der dehnbare Begriff „Bronzen“ in seiner ganzen Bandbreite. Hervorzuheben als Bronzen sind insbesondere die Phosphat-Wolframbronzen (MPTB und DPTB) und die Phosphat-Niobbronzen (PNB) [8]. Auf die große Gruppe der Molybdänphosphate soll nur am Rande eingegangen werden.

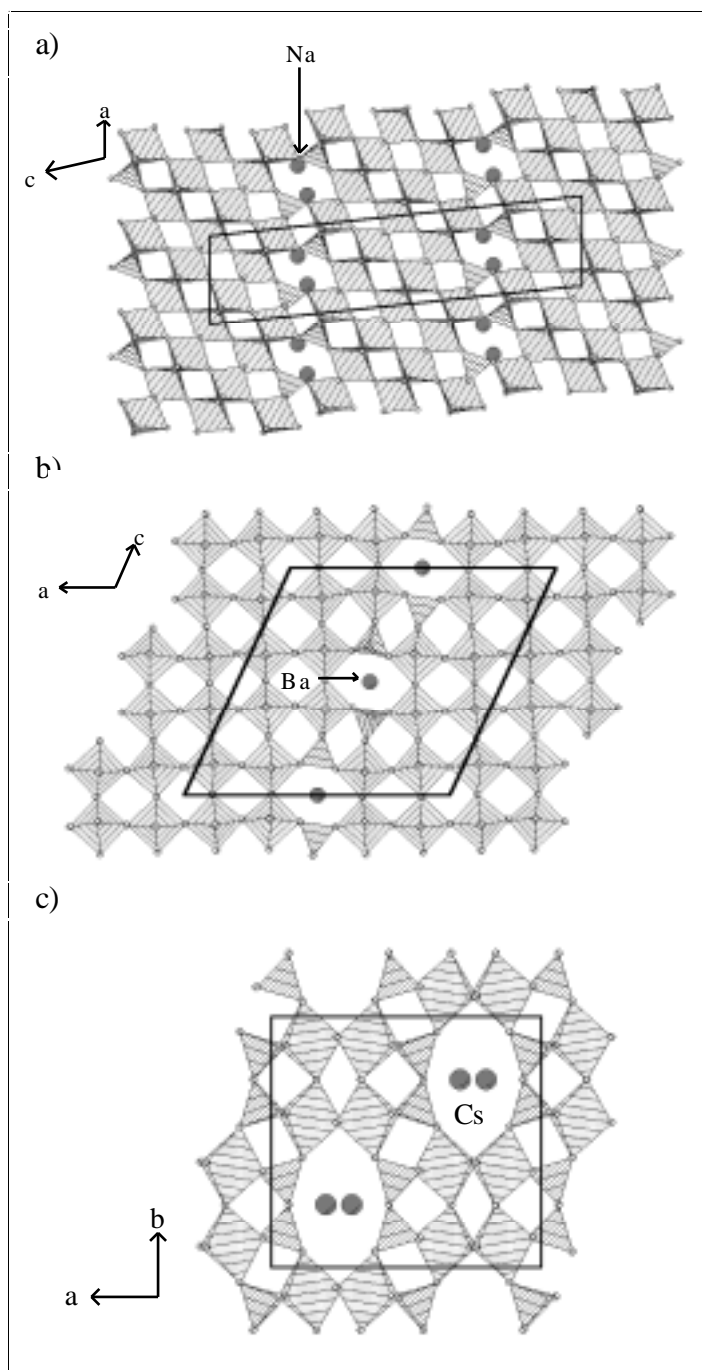
Die Strukturen der MPTB und DPTB bestehen aus zu  $\text{ReO}_3$ -artigen Schichten kondensierten  $\text{WO}_6$ -Oktaedern, die durch Phosphat- (MPTB) oder Diphosphatgruppen (DPTB) voneinander getrennt sind. Die Dicke dieser Schichten kann je nach Verbindung variieren. Gleichzeitig bilden sie in Abhängigkeit des Verknüpfungsmusters pentagonale oder hexagonale Tunnel, in denen Kationen eingelagert sein können. Man kann deshalb grundsätzlich die MPTB und DPTB in drei Typen von Phosphat-Wolframbronzen unterteilen, deren Strukturen in den Abbildungen 2 (vgl. Kapitel 1) sowie 114 dargestellt sind:

- MPTB<sub>p</sub> mit pentagonalem Tunnel, allgemeine Formel  $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$
- MPTB<sub>h</sub> mit hexagonalem Tunnel, allgemeine Formel  $A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$
- DPTB<sub>h</sub> mit hexagonalem Tunnel, allgemeine Formel  $A_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$

Weiterhin existieren die mit den DPTB verwandten Bronzen  $\text{CsP}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$  mit oktagonalen Tunneln [155] sowie  $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$  mit penta- und hexagonalen Tunneln [156].

Die Phosphat-Wolframbronzen zeichnen sich wie die Molybdänbronzen  $\text{A}_{0,30}\text{MoO}_3$  und  $\text{A}_{0,9}\text{Mo}_8\text{O}_{18}$  teilweise durch interessante elektronische Eigenschaften aus. Die Diphosphatverbindung  $\text{CsP}_8\text{W}_8\text{O}_{40}$  ist ein quasi-1D-Metall und weist bei  $\approx 160 \text{ K}$  einen Halbleiter-Metall-Übergang (p-Leiter zu n-Leiter) und bei  $T_p = 24 \text{ K}$  einen durch eine Ladungsdichtewelle gesteuerten Metall-Halbleiter-Übergang auf [157].  $\text{K}_2\text{P}_8\text{W}_{24}\text{O}_{88}$  [158] sowie  $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$  [159] sind quasi-2D-Metalle, und  $\text{P}_8\text{W}_{12}\text{O}_{52}$  ist ein dreidimensionales (3D) Metall [9b].

Abbildung 114: Der Aufbau der MPTB<sub>h</sub>-Bronze Na<sub>1,7</sub>P<sub>4</sub>W<sub>14</sub>O<sub>50</sub> (a) [160], der DPTB<sub>h</sub>-Bronze Ba<sub>2</sub>P<sub>8</sub>W<sub>32</sub>O<sub>112</sub> (b) [161] sowie von CsP<sub>8</sub>W<sub>8</sub>O<sub>40</sub> (c)



Die temperaturabhängig gemessene Leitfähigkeit der Bronze P<sub>4</sub>W<sub>12</sub>O<sub>44</sub> besitzt zwei Metall-Metall-Übergänge bei ungefähr  $T_p = 120\text{ K}$  und  $T_p = 60\text{ K}$ , welche durch das Auftreten von Ladungsdichtewellen hervorgerufen werden. Das Gleiche gilt für die mit Natrium partiell besetzten Bronzen Na<sub>1,6</sub>P<sub>4</sub>W<sub>8</sub>O<sub>32</sub> und Na<sub>2</sub>P<sub>4</sub>W<sub>12</sub>O<sub>44</sub> [162]. Dort liegen diese Übergänge bei  $T_p = 90\text{ K}$  bzw.  $T_p = 140\text{ K}$ . Allgemein kann gesagt werden, daß alle MPTB sowie die partiell mit Alkalimetall gefüllte Bronze A<sub>x</sub>P<sub>8</sub>W<sub>12</sub>O<sub>52</sub> bei dem Vorhandensein von vier oder weniger d-Elektronen pro Elementarzelle eine oder mehrere Möglichkeiten zur Ausbildung von Ladungsdichtewellen besitzen [9a, 9b].

Die Phosphat-Niobbronzen (PNB) kommen in verschiedenen Strukturtypen vor. Verbindungen des Typs Na<sub>x</sub>(PO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(NbO<sub>3</sub>)<sub>2m</sub> sind isostrukturell zu den Monophosphat-Wolframbronzen mit pentagonalem Tunnel [163]. Andere PNB weisen hingegen in Bezug auf ihre Struktur eine starke Analogie zu den hexagonalen, den tetragonalen oder den

gemischten (ITB) Wolframbronzen auf [164]. Ein Beispiel für eine sich eng an die Struktur der hexagonalen Wolframbronzen anlehende Niobverbindung ist  $K_3Nb_6P_4O_{26}$  (Abbildung 115). Dort sind gegenüber der hexagonalen Wolframbronze zwei der sechs, den hexagonalen Kanal bildenden,  $MO_6$ -Oktaeder ( $M = Nb$  oder  $W$ ) durch einen  $PO_4$ -Tetraeder ausgetauscht. Die verbleibenden  $NbO_6$ -Oktaeder ergeben über Eckenverknüpfung sich entlang der kristallographischen  $b$ - und  $c$ -Achse erstreckende unendliche Ketten. Wie in allen PNB sind die  $NbO_6$ -Oktaeder jedoch stark verzerrt, so daß es nicht zu einer deutlichen Überlappung der  $d$ - $p$ -Orbitale und damit auch nicht zur Bildung von delokalisierten Leitungsbändern kommt. Somit ist  $K_3Nb_6P_4O_{26}$  lediglich durch Halbleitereigenschaften charakterisiert, die aufgrund der Struktur stark anisotrop ausgeprägt sind [9e, 165].

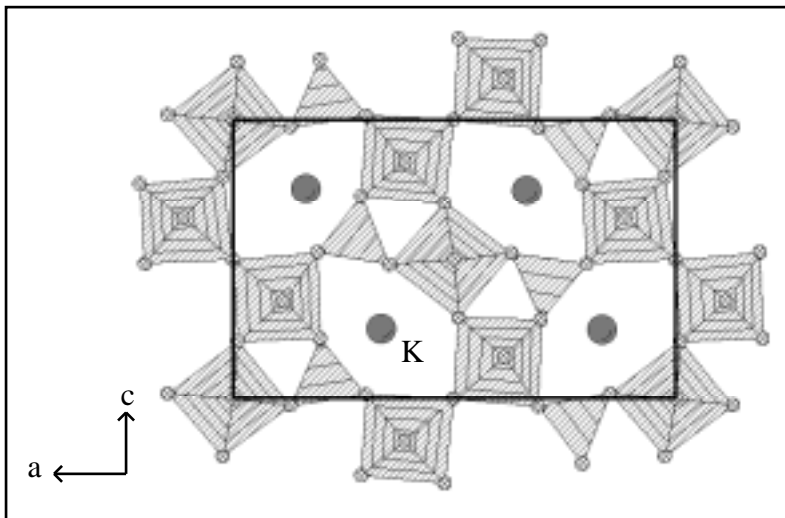


Abbildung 115:

Die auftretende Geometrie der Struktur von  $K_3Nb_6P_4O_{26}$  ist eng verwandt mit der der hexagonalen Wolframbronzen

Auch die elektronischen Eigenschaften der reduzierten Molybdänphosphate sind nicht mit denen der Wolframverbindungen zu vergleichen. So existieren im Gegensatz zu diesen sowie den bekannten roten, blauen und violetten Molybdänbronzen so gut wie keine gemischtvalenten Molybdän(V/VI)phosphate [166]. Einerseits wird durch die Einführung der Phosphatgruppe Molybdän der fünfwertigen Oxidationsstufe in der oktaedrischen Koordination als Molybdänylkation stabilisiert, so daß es nur schwer zur Bildung von gemischtvalenten Verbindungen kommt. Die Molybdänylkationen haben eine große Tendenz zur Formung von Dimeren unter Bildung einer Mo-Mo-Bindung mit etwa 2.6 Å Länge [167]. Andererseits kann Molybdän in ein und derselben Matrix in verschiedenen Koordinationen, z.B. oktaedrisch und tetraedrisch in den beiden Phasen von  $Mo_4O_{11}$  [168], vorkommen. Molybdän liegt mit seinem Koordinationspolyeder deshalb zumeist durch Phosphat- oder Diphosphatgruppen isoliert, oder allenfalls zu isolierten Clustern verknüpft, vor [169]. Die wenigsten der bekannten Molybdänphosphate kristallisieren als Schichtverbindungen [170].

## 6.2 Untersuchungen zu bekannten und neuen Bronzen

Ein Aspekt dieser Arbeit ist die Synthese von bereits bekannten Bronzen, die anschließend von der Arbeitsgruppe FUCHS, Physikalisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, im Hinblick auf ihre Eignung als nanolithographisches Material untersucht werden sollen. Im Mittelpunkt steht dabei die Synthese verschiedener Molybdänbronzen mittels der Schmelzflußelektrolyse einerseits und aus Schmelzen andererseits in möglichst großen Kristallen.

Ein weiterer Punkt ist die Untersuchung von Möglichkeiten zur Synthese neuer bzw. neuartiger Bronzen, ebenfalls mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse.

Ein Ansatz geht dabei von einer Variation der Stöchiometrien, Temperaturen, Reaktionszeiten und Stromflüsse in den Phasensystemen Alkalimetall/Molybdän/Sauerstoff im Rahmen der eben beschriebenen Kristallzucht aus. Das es dabei durchaus zu der Entdeckung neuer Bronzen kommen kann, belegen Synthese und Charakterisierung der beiden Bronzen  $\text{KM}_4\text{O}_6$  [171] und  $\text{Cs}_{0,25}\text{MoO}_3$  [172].

Der zweite Ansatz bezieht sich auf bereits bekannte Verbindungen wie beispielsweise die Molybdänbronzen  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  und  $\text{A}_{0,08}\text{MoO}_3$  ( $\text{A} = \text{La, Ce, Eu, Gd, Lu}$ ), oder auch die reduzierten Seltenerd-molybdate  $\text{LaMo}_8\text{O}_{14}$  [173],  $\text{M}_4\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{M} = \text{Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ) [174] sowie  $\text{M}_4\text{Mo}_{18}\text{O}_{32}$  ( $\text{M} = \text{Y, Gd-Yb}$ ) [175]. Mittels Substitution des Seltenerdmetalls durch ein Erdalkalimetall und/oder ein anderes Seltenerdmetall soll die Möglichkeit untersucht werden, die elektronische Struktur der Verbindungen zu modulieren und somit zu neuen Bronzen oder reduzierten Oxiden mit neuartigen Eigenschaften zu gelangen.

Im Nachfolgenden werden die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt.

## 6.2.1 Kristallzucht von bekannten Molybdänbronzen für die Nanostrukturierung

Die Synthese der bereits bekannten Molybdänbronzen konzentriert sich in erster Linie auf die im Kapitel 6.1.2 beschriebenen blauen, roten und violetten Bronzen. Dazu kommt weiterhin die Verbindungen  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Für die Darstellung dieser Bronzen gibt es in den meisten Fällen zwei Möglichkeiten. Einerseits über eine Transportreaktion in der Schmelze und andererseits die Schmelzflußelektrolyse. Im folgenden wird auf die Reaktionsbedingungen und die erzielten Ergebnisse eingegangen. Alle erhaltenen Bronzen werden durch die Bestimmung der Gitterkonstanten auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer charakterisiert. Von  $\text{Rb}_{0,33}\text{MoO}_3$  erfolgt außerdem eine exakte Strukturbestimmung am Einkristall, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben wurde. Es existiert lediglich eine Debye-Scherrer-Aufnahme, aus der auf eine analoge Struktur zu  $\text{K}_{0,33}\text{MoO}_3$  geschlossen wird [136g]. Aufgrund der Tatsache, daß sich bei neuen Untersuchungen [143] an der roten Kaliumbronze  $\text{K}_{0,33}\text{MoO}_3$  jedoch herausstellte, daß die von STEPHENSON et al. [136e] gefundenen interatomaren Abstände unzutreffend sind, erscheint eine Strukturuntersuchung der Rubidiumbronze erstrebenswert.

### 6.2.1.1 Die blauen Bronzen

Die Synthese der blauen Bronzen  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$  und  $\text{Rb}_{0,3}\text{MoO}_3$  erfolgt sowohl über die Schmelzflußelektrolyse als auch, wie im Fall der Rubidiumverbindung, über den Transport in der Schmelze. Als Ausgangssubstanzen dienen  $\text{MoO}_3$  sowie  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , bzw.  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ , welche aus stöchiometrischen Mengen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , bzw.  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , und  $\text{MoO}_3$  bei 900°C (4h) in einem Alsint-Tiegel zusammengeschmolzen werden. Im Fall der Schmelzflußelektrolyse sind die Systeme sehr empfindlich gegenüber den Reaktionsbedingungen. So kommt es gerade bei der Synthese der Rubidiumbronze leicht zu der Bildung von  $\text{MoO}_2$ , wenn die Stöchiometrie zu einem höheren Alkalimetallanteil hin verschoben wird. Das Kristallwachstum ist nur dann gewährleistet, wenn die in Tabelle 21 gegebenen Parameter genau eingehalten werden. Die Kristalle beider Verbindungen erreichen Dimensionen bis 25 x 5 x 4 mm und wachsen der Kathode auf.

Tabelle 21: Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußsynthese der blauen Bronzen

Bronze	Schmelze	T [K]	Strom [mA]	Zeit [h]
K <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> = 3.35/1	565	40	5
	MoO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> = 3.15/1	550	10	5
Rb <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub> /Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> = 3.45/1	565	40	5

Rb<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub> läßt sich auch durch den Transport in der Schmelze gewinnen. Dazu wird eine evakuierte Quarzglasampulle (Innendurchmesser 2 cm, Länge 25 cm), welche mit einer Mischung aus MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> und Rb<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (1:4.66:1) auf ungefähr 10 cm Länge gefüllt ist, zuerst für vier Tage bei 500°C erhitzt. Anschließend wird die Ampulle im Temperaturgradienten bei 590°C→525°C für zehn Tage getempert. Die nach Gleichung 17 erhaltenen plättchenförmigen Kristalle sind in der Schmelze eingebettet und bis 5 mm lang.

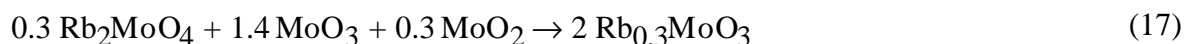


Tabelle 22: Vergleich der Gitterkonstanten

Bronze	Gitterkonstanten P2 <sub>1</sub>	Gitterkonstanten Literatur [176]
K <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub>	a = 18.280(1)	a = 18.2587(7)
	b = 7.565(1)    β = 117.65(1)	b = 7.5502(4)    β = 117.661(4)
	c = 9.871(1)	c = 9.8614(4)
Rb <sub>0.3</sub> MoO <sub>3</sub>	a = 18.636(2)	a = 18.6354(3)
	b = 7.548(1)    β = 118.85(1)	b = 7.555(1)    β = 118.842(5)
	c = 10.088(2)	c = 10.094(2)

### 6.2.1.2 Die roten Bronzen

Von den bekannten vier verschiedenen roten Molybdänbronzen A<sub>0.33</sub>MoO<sub>3</sub> (A = K, Rb, Cs, Tl) werden alle außer der Thalliumverbindung dargestellt. Die Synthese kann mit Ausnahme von Rb<sub>0.33</sub>MoO<sub>3</sub> wie im Fall der blauen Bronzen sowohl über die Schmelzflußelektrolyse als auch über den Transport in der Schmelze erfolgen. In den Tabellen 23 und 24 sind die Bedingungen für die Schmelzflußelektrolysen und die Transportreaktionen wiedergegeben. Letztere werden wie üblich in evakuierten Quarzglasampullen (Durchmesser 2 cm, Länge 25 cm) durchgeführt. Die Größe der plattenförmigen Kristalle beträgt bis 5 mm Kantenlänge.



Tabelle 23: Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußelektrolyse der roten Bronzen

Bronze	Schmelze	T [K]	Strom [mA]	Zeit [h]
$K_{0.33}MoO_3$	$MoO_3/K_2MoO_4 = 3.15/1$	570	10	5
$Cs_{0.33}MoO_3$	$MoO_3/Cs_2MoO_4 = 2.57/1$	550	10	240

Tabelle 24: Reaktionsbedingungen für die Transportreaktion der roten Bronzen

Bronze	Schmelze	T [K]	Zeit [d]
$Rb_{0.33}MoO_3$	$MoO_3/MoO_2/Rb_2MoO_4 = 1.34/0.33/0.33$	550	3
$Cs_{0.33}MoO_3$	$MoO_3/MoO_2/Cs_2MoO_4 = 1.3/0.35/0.35$	627→532	7

Tabelle 25: Vergleich der Gitterkonstanten

Bronze	Gitterkonstanten P2 <sub>1</sub>	Gitterkonstanten Literatur [136e, g, i]
$K_{0.33}MoO_3$	a = 14.281(2)	a = 14.278(8)
	b = 7.730(1)    β = 92.33(1)	b = 7.723(5)    β = 92.34
	c = 6.393(1)	c = 6.387(4)
$Rb_{0.33}MoO_3$	a = 14.830(3)	a = 14.809(8)
	b = 7.733(2)    β = 93.12(3)	b = 7.726(5)    β = 93.08(5)
	c = 6.418(1)	c = 6.410(4)
$Cs_{0.33}MoO_3$	a = 15.858(3)	a = 15.862(2)
	b = 7.731(2)    β = 94.35(2)	b = 7.728(2)    β = 94.37(1)
	c = 6.411(2)	c = 6.4080(7)

### 6.2.1.2.1 Die Bronze $Rb_{0.33}MoO_3$

#### 6.2.1.2.1.1 Kristallstrukturbestimmung von $Rb_{0.33}MoO_3$

Ein rotmetallischer plattenförmiger Kristall wird mit Epoxidkleber auf einen Glasfaden geklebt und mit einem Goniometerkopf auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) justiert und zentriert. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgt mit dem automatischen Suchprogramm des Diffraktometers, wobei 45 Reflexe im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$  indiziert werden:

$$\begin{array}{ll}
 a = 14.830(3) \text{ [Å]} & \alpha = 90.00 \\
 b = 7.733(2) \text{ [Å]} & \beta = 93.12(3) \\
 c = 6.418(1) \text{ [Å]} & \gamma = 90.00
 \end{array}$$

Die Intensitäten dreier Checkreflexe, die nach jeweils 97 gemessenen Reflexen bestimmt werden, zeigen keine signifikanten Veränderungen an. Die Datensammlung erfolgt im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$ -Methode. Die Datenreduktion wird unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisierungseffekten sowie einer Profilanpassung mittels der XDISK-Routine durchgeführt. Die Absorption wird durch eine semi-empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, XEMP) berücksichtigt. Die beobachtbare Laue-Symmetrie und die systematische Auslöschung  $h + k = 2n + 1$  sind konsistent mit den monoklinen Raumgruppen C2, Cm und C2/m. Die Struktur wird in der Raumgruppe C2/m mittels direkter Methoden gelöst. Die Startpositionen beinhalten die Lagen der Molybdän- und Rubidiumatome. Durch sukzessive Fourier-Synthesen werden die Atompositionen der O-Atome aufgefunden. Um die Besetzung der Rb-Lage zu klären, wird gegen die Multiplizität verfeinert. Dabei ergibt sich ein Wert von 0.501(1) gegenüber dem theoretischen Wert von 0.5. Somit ist von einer vollen Besetzung der Lage auszugehen und die korrekte Formel lautet  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$ . Die abschließende Verfeinerung erfolgt mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome sowie einer zusätzlichen Extinktionskorrektur, die den wR2-Wert um 0.01 verbessert. Die endgültigen Gütefaktoren für das Strukturmodell sind  $R1 = 0.016$  und  $wR2 = 0.041$ .

Die Ergebnisse der Einkristalluntersuchung sind im Anhang (9.2.15) zusammengefaßt, die Meßbedingungen sind in Tabelle 26 aufgelistet. Weiterhin wird aus den Strukturdaten ein theoretisches Pulverröntgenbeugungsdiagramm berechnet, um weitere Untersuchungen im Phasensystem zu gewährleisten. Es ist in der nachfolgenden Abbildung 116 dargestellt.

Abbildung 116: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$

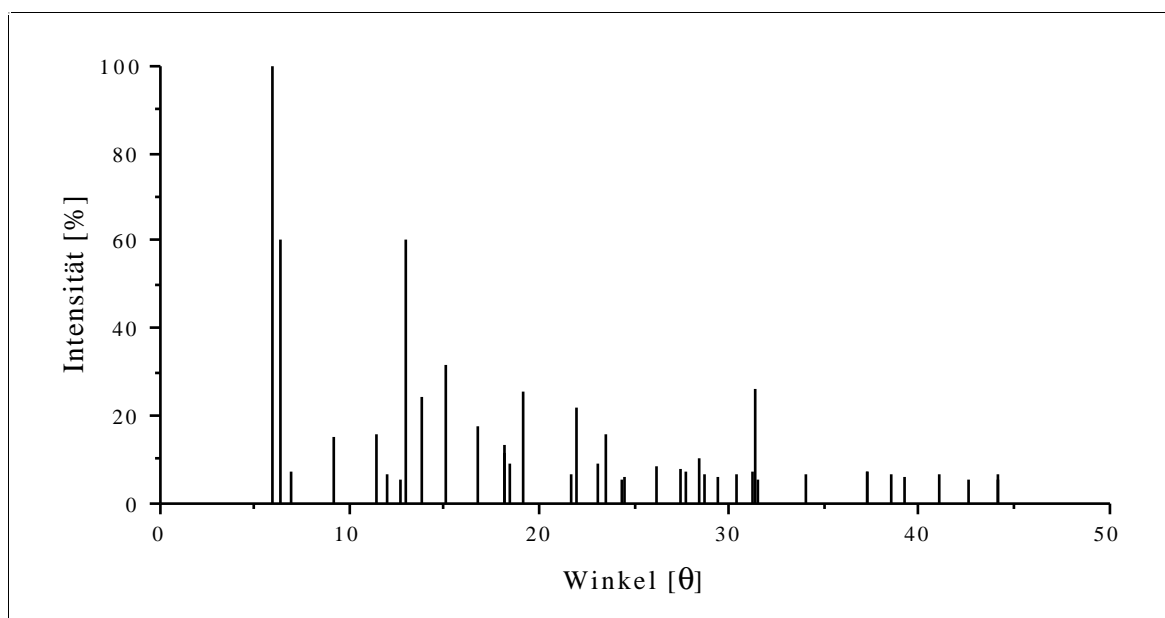


Tabelle 26: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$ 

Summenformel	$\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$
Molmasse [g/mol]	172.43
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m
a [Å]	14.830(3)
b [Å]	7.733(2) $\beta = 93.12(3)$
c [Å]	6.418(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	734.9(3)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.4 x 0.4 x 0.1, rötliche Platte
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.675
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.94 \leq 2\theta \leq 54.05$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 18, -1 \leq k \leq 9, -8 \leq l \leq 8$
Anzahl der gemessenen Reflexe	1256
symmetrieunabhängige Reflexe	505
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	460
R <sub>(int)</sub>	0.019
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	11.64
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, laminar (0 0 1)
min. / max. Transmission	0.7517 / 0.9426
F(000) [e]	940.0
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	70
Wichtungsschema	$w = 1 / \{ \sigma^2(F_o^2) + (0.0246 P)^2 + 1.82 P \}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.016 / 0.041
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.019 / 0.041
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.039
Extinktionskorrektur	0.0011(2)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	0.37 / -0.63

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

### 6.2.1.2.1.2 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$

Die Verbindung  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$  ist isostrukturell zu den anderen roten Molybdänbronzen  $\text{A}_{0.33}\text{MoO}_3$  mit  $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Tl}$ . Die Elementarzelle ist in Abbildung 117 gezeigt.

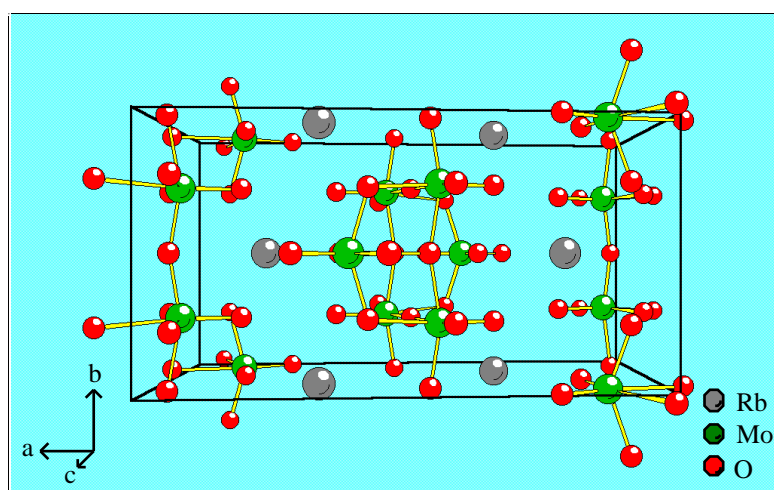
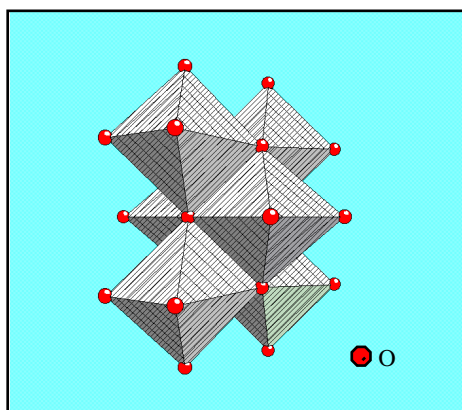


Abbildung 117:

Blick entlang der  $c$ -Achse auf die Elementarzelle von  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$

Abbildung 118:  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheit



Die Basiseinheit  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$  der Struktur besteht aus sechs kantenverknüpften  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern (Abbildung 118). Die  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheiten sind entlang der  $b$ - und  $c$ -Achse über Ecken zu unendlichen Schichten kondensiert, die von den  $\text{Rb}^+$ -Ionen verbunden werden (Abbildung 119). Die Gitterparameter  $b$  und  $c$  werden somit durch die Abmessung der  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheit bestimmt und ändern

sich bei den insgesamt vier bekannten roten Bronzen nur geringfügig. Die Gitterkonstante  $a$  wird hingegen durch die Größe des Alkalimetallkations bestimmt.

Die  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder sind stark verzerrt.  $\text{Mo}(1)$  bildet eine  $\text{Mo-O}$ -Doppelbindung zu  $\text{O}(4)$  aus, zwei Einfachbindungen zu  $\text{O}(6)$  und  $\text{O}(7)$  und drei weitere schwache  $\text{Mo-O}$ -Bindungen.  $\text{Mo}(2)$  befindet sich in einer pseudo-vierfachen Koordination, da zwei Bindungsabstände zu Sauerstoff ( $\text{O}(3)$  mit  $d = 2.35(1) \text{ \AA}$  bzw.  $2.39(1) \text{ \AA}$ ) sehr lang sind. Diese Art der Verzerrung tritt auch bei  $\text{Cs}_{0.33}\text{MoO}_3$  auf. Hervorgerufen wird sie durch die Abstoßung zwischen den  $\text{Mo}$ -Atomen innerhalb der  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheiten.

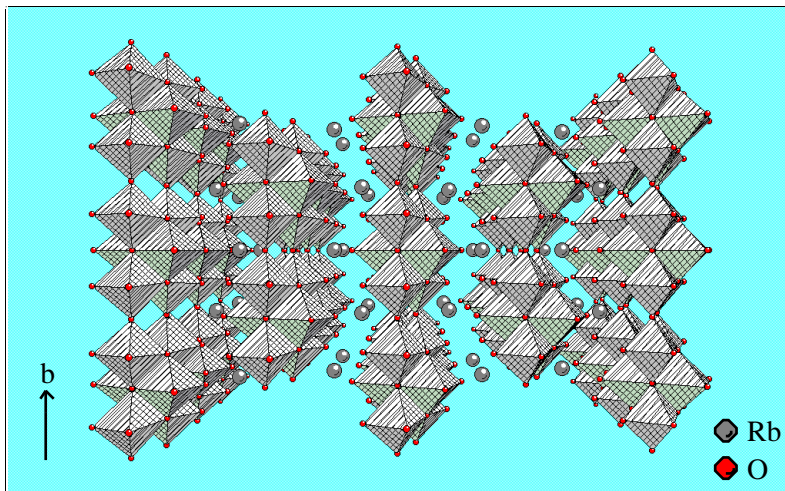


Abbildung 119:

Darstellung der Verknüpfung der  $[\text{Mo}_6\text{O}_{22}]$ -Einheiten entlang der b- und c-Achse zu zweidimensionalen Schichten

Deutlich erkennbar wird diese Abstoßung bei Betrachtung der kantenverknüpften  $\text{Mo}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder innerhalb des Clusters. Der  $\text{Mo}(2)$ - $\text{Mo}(2)$ -Abstand beträgt  $3.870(2) \text{ \AA}$  und ist damit sogar länger als die durch Eckenverknüpfung bedingten  $\text{Mo}(1)$ - $\text{Mo}(1)$ -Abstände von  $3.706(1) \text{ \AA}$  entlang der b- und  $3.776(1) \text{ \AA}$  entlang der c-Achse.

Führt man eine Betrachtung der Valenzbindungssummen nach BROWN [177] durch, ergibt sich für  $\text{Mo}(1)$   $+5.35$  und für  $\text{Mo}(2)$   $+5.86$ . Die Valenzbindungssummen sind für die Interpretation der Verteilung von  $\text{Mo}^{+5}/\text{Mo}^{+6}$  auf jedem einzelnen kristallographischen Platz nutzbar [136b, 138a]. Somit ergibt sich für die Mo-Plätze  $\text{Mo}(1)_{0.65}^{+5}/\text{Mo}(1)_{0.35}^{+6}$  und  $\text{Mo}(2)_{0.14}^{+5}/\text{Mo}(2)_{0.86}^{+6}$ .  $\text{Mo}(1)$  besitzt damit 90 % der verfügbaren d-Elektronen. Für  $\text{Cs}_{0.33}\text{MoO}_3$  ergeben sich die Werte  $\text{Mo}(1)_{0.20}^{+5}/\text{Mo}(1)_{0.80}^{+6}$  und  $\text{Mo}(2)_{0.55}^{+5}/\text{Mo}(2)_{0.45}^{+6}$ , 85 % der Elektronen sind demnach auf der  $\text{Mo}(2)$ -Position lokalisiert. Bei  $\text{Tl}_{0.33}\text{MoO}_3$  befinden sich 83 % der d-Elektronen auf der  $\text{Mo}(2)$ -Lage. Zu beachten ist, daß im Vergleich zu den jeweiligen Literaturquellen die Angaben für  $\text{Mo}(1)$  und  $\text{Mo}(2)$  in dieser Arbeit vertauscht sind. Der Grund dafür liegt in der Standardisierung der kristallographischen Positionen mit dem Programm STRUCTURE TIDY. Somit müssen die Werte von  $\text{Mo}(1)$  bzw.  $\text{Mo}(2)$  dieser Arbeit mit den  $\text{Mo}(2)$ - bzw.  $\text{Mo}(1)$ -Werten der jeweiligen Literaturstelle verglichen werden. Aus obigen Betrachtungen folgt, daß die Rb-Bronze die höchste d-Elektronen-Lokalisierungsrate aller bekannten roten Bronzen auf einer bestimmten Mo-Position besitzt. Zu beachten ist hierbei jedoch, daß die bisher zur Verfügung stehenden Strukturdaten von  $\text{K}_{0.33}\text{MoO}_3$  eine zu hohe Standardabweichung besitzen, um in diesen Vergleich mit einbezogen werden zu können.

Die Betrachtung der Mo-O-Bindungsabstände entlang der b- und c-Achse unterstreicht die Ergebnisse der Valenzbindungssummenbetrachtung und ergibt für eine Delokalisierung der Elektronen zu große Abstände (Tabelle 27). Die Elektronen bleiben innerhalb der Mo( $d_{2g}$ )-O( $p_{\pi}$ )-Hybridorbitale lokalisiert und bedingen dadurch die im Gegensatz zu den blauen Bronzen gefundenen Halbleitereigenschaften.

Tabelle 27: Abfolge der Mo-O-Bindungsabstände entlang der b- und c-Achse

Achse	Atomfolge	Abstände
b-Achse	O(6)-Mo(1)-O(3)-Mo(1)-O(6)	1.884(1)-2.053(1)-2.053(1)-1.884(1)
c-Achse	O(7)-Mo(1)-O(1)-Mo(1)-O(7)	1.888(1)-2.080(3)-2.280(4)-1.888(1)

Das Sauerstoff-Koordinationspolyeder des Rb-Atoms kann als zweifach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden. Das Polyeder bildet über eine gemeinsame Kante (zwei O(2)-Atome) zickzack-förmige Ketten entlang *b*.

### 6.2.1.3 Die violetten Bronzen

Von den violetten Bronzen  $A_{0.9}Mo_6O_{17}$  ( $A = Li, Na, K, Tl$ ) werden sowohl die Na- als auch die K-Verbindung durch Schmelzflußelektrolyse dargestellt.  $Na_{0.9}Mo_6O_{17}$  kann zudem durch Transport in der Schmelze synthetisiert werden. Dazu wird ein Gemisch aus  $MoO_3/MoO_2/Na_2MoO_4$  im Verhältnis 1.33/0.33/0.33 in einer evakuierten Quarzampulle bei  $580^{\circ}C \rightarrow 520^{\circ}C$  für vier Tage erhitzt. Die Bedingungen für die Schmelzflußelektrolyse sind in Tabelle 28 angeführt. Die erhaltenen Kristalle der beiden Bronzen erreichen eine Größe bis  $3 \times 1 \times 1$  mm und werden über Einkristallverfahren identifiziert (Tabelle 29).

Tabelle 28: Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußelektrolyse der violetten Bronzen

Bronze	Schmelze	T [K]	Strom [mA]	Zeit [h]
$Na_{0.9}MoO_3$	$MoO_3/Na_2MoO_4 = 3.5/1$	560	10	96
$K_{0.9}MoO_3$	$MoO_3/K_2MoO_4 = 4.9/1$	585	40	1

Tabelle 29: Vergleich der Gitterkonstanten

Bronze	Gitterkonstanten $P2_1$	Gitterkonstanten Literatur [136j, l]
$Na_{0.9}MoO_3$	$a = 9.589(2)$	$a = 9.591(2)$
	$b = 5.522(1) \quad \beta = 89.92(1)$	$b = 5.518(1) \quad \beta = 89.94(1)$
	$c = 12.980(2)$	$c = 12.983(2)$
$K_{0.9}MoO_3$	$a = 5.542(1) \quad \text{trigonal}$	$a = 5.538(1) \quad \text{trigonal}$
	$b = 5.542(1)$	$b = 5.538(1)$
	$c = 13.649(3)$	$c = 13.656(2)$

### 6.2.1.4 Die Bronze $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Die Bronze  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  kann durch Schmelzflußelektrolyse bei Temperaturen oberhalb von  $1060^\circ\text{C}$  dargestellt werden. Die genauen Reaktionsbedingungen sowie die erhaltenen Gitterparameter sind in den Tabellen 30 und 31 angegeben. Die violetten Kristalle erreichen eine maximale Länge von 1.5 mm. Die Darstellung der homologen Verbindung  $\text{Nd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ist nicht möglich, da sie sich nur oberhalb von  $1100^\circ\text{C}$  bildet [178].

Tabelle 30: Reaktionsbedingungen für die Schmelzflußelektrolyse von  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Bronze	Schmelze	T [K]	Strom [mA]	Zeit [h]
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3/\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 1/2.3/2.4$	1060	100	1

Tabelle 31: Vergleich der Gitterkonstanten von  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Bronze	Gitterkonstanten $P2_1$	Gitterkonstanten Literatur [154]
$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	a = 6.028(2) b = 12.253(3) c = 3.869(1)	a = 6.034(1) b = 12.236(2) c = 3.888(1)

## 6.2.2 Nanolithographie an Bronzen

Die Tunnelmikroskopie ermöglicht weitgehende Studien sowohl der Oberfläche als auch der elektronischen Eigenschaften elektrisch leitfähiger Materialien. Werden zwei Elektroden (hier Spitze und Probe) soweit aneinander genähert, daß sich die Wellenfunktionen beider Elektroden überlagern, fließt ein Strom, der die Fermienergien der beiden Elektroden angleicht. Durch Anlegen einer äußeren Spannung können die beiden Fermienergien getrennt werden und es kommt zur Ausbildung eines zeitlich konstanten Stroms durch die Potentialbarriere. Dies ist der Tunnelstrom [179]. Je nach Polarität der angelegten Spannung tunneln die Elektronen entweder von besetzten Elektronenzuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe (positives Potential) oder von besetzten Elektronenzuständen der Probe in unbesetzte der Spitze (negatives Potential). Durch Anlegen eines definierten Spannungspulses ist es nun möglich, bestimmte Materialien zu strukturieren.

In diesem Zusammenhang werden drei mögliche Theorien des zugrundeliegenden Strukturierungsprozesses diskutiert.

Eine der Theorien basiert auf der Feldverdampfung von Ionen [180]. Dieser aus der Feldionenmikroskopie bekannte thermische Effekt stößt jedoch auf Erklärungsprobleme, sobald Pulszeiten im Nanosekundenbereich berücksichtigt werden [181].

Die beiden anderen Theorien gehen von einem mechanischen Kontakt zwischen der Probe einerseits und der Spitze des STM andererseits aus. Dieser Kontakt kann auf zwei verschiedene Arten zustande kommen. Zum einen ist es denkbar, daß die Spitze an ihrem Apex geschmolzen wird. Durch elektrostatische Kräfte wird das geschmolzene Metall angezogen und es kommt so zum Kontakt [182]. Eine andere Möglichkeit ist die thermisch bedingte Ausdehnung der Spitze, was ebenfalls zu einem direkten Kontakt führt. Die thermische Ausdehnung wird durch einen dritten Theorieansatz erklärt, der auf dem so genannten Nottingham-Effekt basiert [183]. Dabei findet ein Energieaustausch zwischen den emittierenden Elektronen und der Kathodenoberfläche statt. Bedeutsam ist die Energiedifferenz zwischen der mittleren Energie der emittierenden Elektronen und der mittleren Energie derjenigen Elektronen, die von dem äußeren Stromkreislauf zur Verfügung gestellt werden. Diese Energiedifferenz wird an das Gitter der Spitze abgegeben. Ist die Energie der ersetzenden Elektronen größer als die der emittierenden, dann wird die Spitze erwärmt und es kommt zu der angesprochenen Ausdehnung. Im umgekehrten Fall findet eine Kühlung der Spitze statt.

Da die Strukturierungen sich im Nanometerbereich bewegen, ist es notwendig, eine hinreichend ebene Oberfläche auf dem Probenmaterial zu finden. Ansonsten ist es nicht möglich, zwischen künstlich erzeugten und natürlichen topographischen Strukturen zu unterscheiden. Als Strukturierungsmaterialien wurden von der Arbeitsgruppe FUCHS der Universität Münster [184] bisher drei verschiedene Molybdänbronzen untersucht:  $K_{0.3}MoO_3$ ,  $Rb_{0.3}MoO_3$  und  $La_2Mo_2O_7$ .

Diese drei Bronzen sind im Rahmen dieser Arbeit produziert worden, die Rb-Bronze sowohl durch Schmelzflußelektrolyse als auch durch Transport in der Schmelze (vgl. Kapitel 6.2.1.2 und 6.2.1.5). In der Abbildung 120 sind die drei genannten Verbindungen in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellt.

Eine typische topographische STM-Aufnahme von  $Rb_{0.3}MoO_3$  ist in Abbildung 121 gezeigt und gibt den schichtförmigen Aufbau wieder. Solche Proben sind jedoch aufgrund ihrer Rauigkeit nicht für STM-Strukturierungen geeignet.

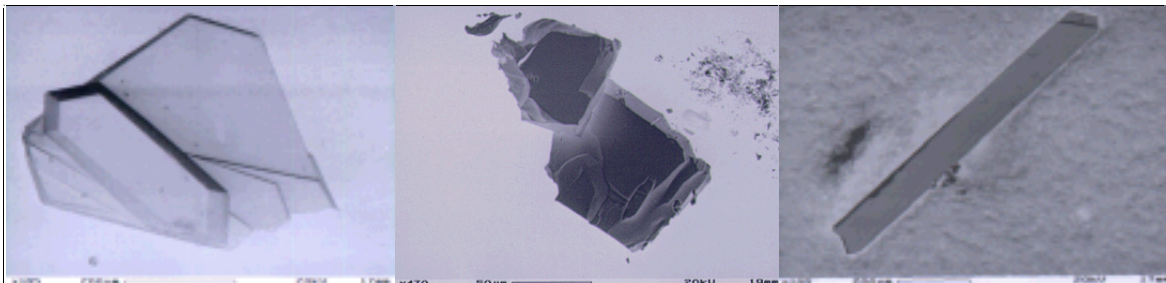


Mit einer hochauflösenden STM-Aufnahme (Abbildung 122) ist es möglich, die Gitterstruktur von  $\text{Rb}_{0,3}\text{MoO}_3$  abzubilden. Die Kristallstruktur baut sich aus  $\text{MoO}_6$ -Oktaedern auf, die zu  $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}]$ -Clustern verbunden sind. Die Cluster sind wiederum über gemeinsame Ecken zu zweidimensionalen Schichten parallel und senkrecht der b-Achse verbunden. Jeder Erhöhung in dem hochauflösenden STM-Bild kann ein solcher Cluster zugeordnet werden.

Die Rb-Bronze läßt sich mit positiver Polarität sehr einfach strukturieren (Abbildung 123). Die Strukturen sind auch an Luft über Stunden stabil. Die Schwellenspannung beträgt für  $\text{Rb}_{0,3}\text{MoO}_3$  etwa 2 V, die kürzeste Pulszeit ca. 80 ns. Die Untersuchung der erzeugten Strukturvolumina ergibt, daß sie für eine konstante Pulszeit nicht von der Pulsspannung (2.0 V, 4.5 V), und für eine konstante Pulsspannung nicht von der Pulszeit (80 ns, 20 ms) abhängen. Auch die K-Bronze  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$  läßt sich problemlos strukturieren. Jedoch ist hier die Polarität der Pulsspannung unerheblich. Lediglich die Verbindung  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  läßt sich schwer strukturieren, da Pulsspannungen um die 10 V benötigt werden.

Die Abbildungen 124 bis 126 geben einen Vergleich der erzeugten Strukturen aller drei Verbindungen. Sind es im Fall der Alkali-Molybdänbronzen ausschließlich Lochstrukturen, die entstehen, handelt es sich bei der La-Bronze um eine Hügelstruktur. Dies deutet auf einen anderen Entstehungsmechanismus hin. Die Hügelstrukturen sind entweder durch Materialabtrag der Spitze oder durch mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe nach dem Prinzip der Oberflächenspannung entstanden. Die Lochstrukturen scheinen durch einen Feldverdampfungsprozeß (Nottingham-Effekt) als wahrscheinlichsten Mechanismus gebildet worden zu sein.

Abbildung 120: REM-Aufnahmen von  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$  (links),  $\text{Rb}_{0,3}\text{MoO}_3$  (Mitte) sowie  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (rechts)



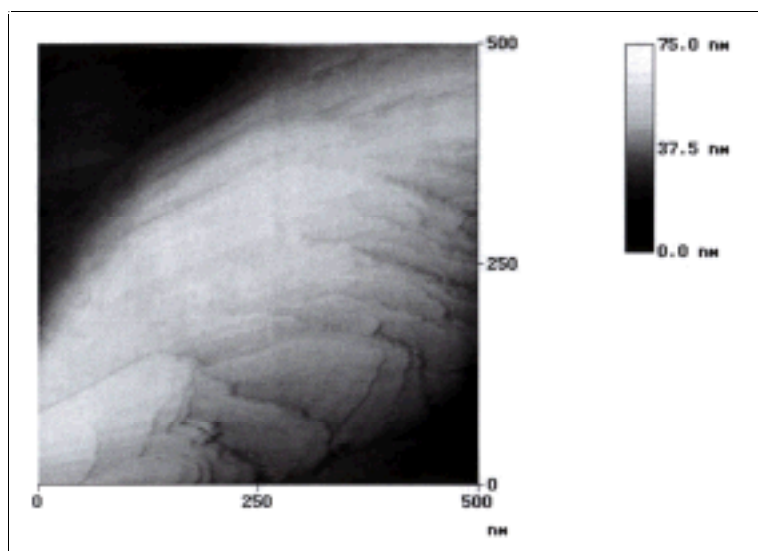


Abbildung 121:

Diese STM-Aufnahme der Bronze  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  gibt den schichtförmigen Aufbau wieder [184]

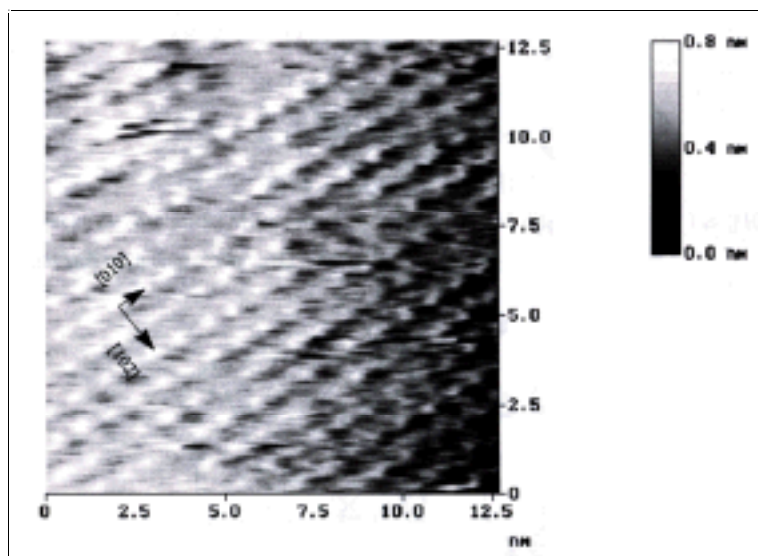


Abbildung 122:

Auf dieser STM-Aufnahme der blauen Bronze  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  kann jeder Erhebung ein  $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}]$ -Cluster zugeordnet werden [184]

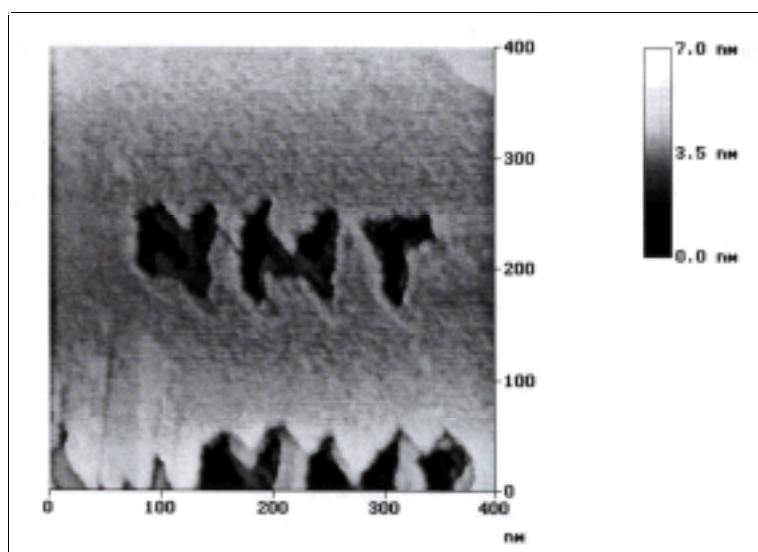


Abbildung 123:

Mittels Spannungspulsen wurde auf der Oberfläche der Bronze  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  der Schriftzug NMT (Neue Materialien und chemische Technologie) erzeugt [184]

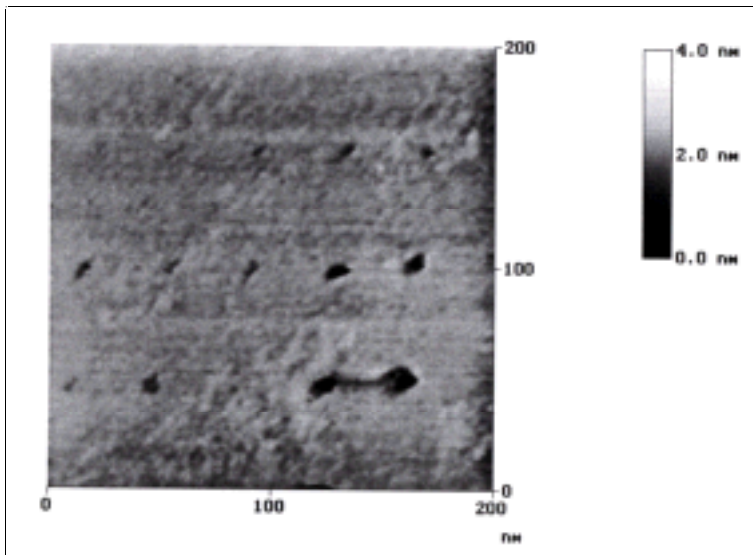


Abbildung 124:

STM-Strukturierung von  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  in Abhängigkeit von der Pulsspannung [184]:

$$U_{\text{Tunnel}} = -0.4 \text{ V}, I_{\text{Tunnel}} =$$

$$0.5 \text{ nA}, t_{\text{Puls}} = 50 \text{ } \mu\text{s},$$

$$U_{\text{Puls}} = 3.0 \text{ V (oben)},$$

$$U_{\text{Puls}} = 3.1 \text{ V (Mitte)},$$

$$U_{\text{Puls}} = 3.2 \text{ V (unten)}$$

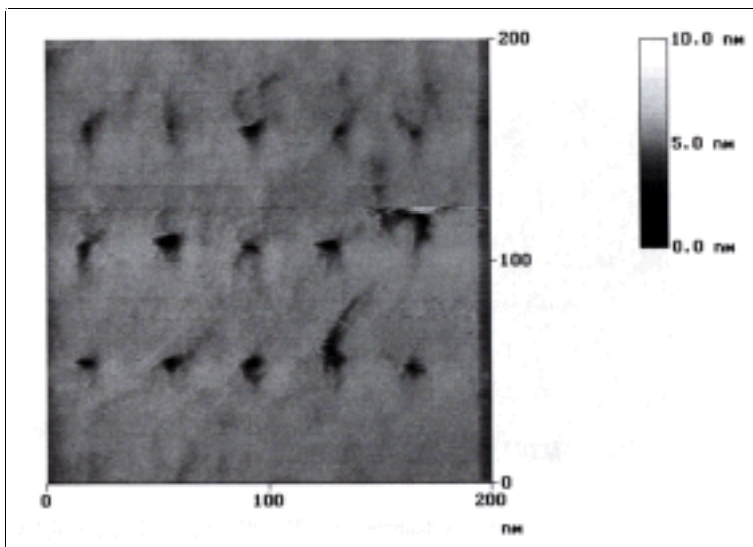


Abbildung 125:

STM-Strukturierung von  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  [184]:

$$U_{\text{Tunnel}} = -0.3 \text{ V},$$

$$I_{\text{Tunnel}} = 0.5 \text{ nA},$$

$$t_{\text{Puls}} = 50 \text{ } \mu\text{s},$$

$$U_{\text{Puls}} = 3.3 \text{ V (oben)},$$

$$U_{\text{Puls}} = 3.5 \text{ V (Mitte)},$$

$$U_{\text{Puls}} = -3.5 \text{ V (unten)}$$

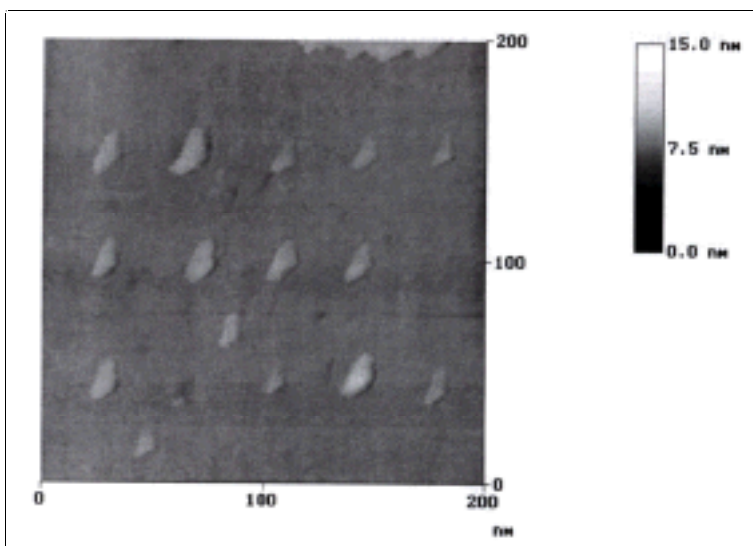


Abbildung 126:

STM-Strukturierung von  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [184]:

$$U_{\text{Tunnel}} = -0.4 \text{ V},$$

$$I_{\text{Tunnel}} = 0.5 \text{ nA},$$

$$t_{\text{Puls}} = 0.5 \text{ ms},$$

$$U_{\text{Puls}} = 10 \text{ V}$$

Da die Versuche im Hinblick auf zukünftige Speichermedien durchgeführt werden, ist der folgende Vergleich bemerkenswert. Ordnet man jeder auf  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  erzeugten Lochstruktur eine Informationseinheit (Bit) zu, so können bis zu  $15 \text{ Bit}/(40000 \cdot 10^{-18}) \text{ nm}^2$  gespeichert werden. Dies entspricht einer Speicherdichte von ca.  $4 \text{ Gbyte}/\text{cm}^2$ . Im Vergleich dazu verfügen die zur Zeit handelsüblichen CD's nur über eine Speicherdichte von etwa  $10 \text{ Mbyte}/\text{cm}^2$ .

Die Untersuchungen an anderen Molybdänbronzen (violette und rote) haben zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit noch nicht begonnen. Ebenfalls interessant wäre die Untersuchung von verschiedenen, ebenfalls schichtartig aufgebauten Phosphat-Wolframbronzen im Hinblick auf ihre Strukturierbarkeit und den möglichen zugrundeliegenden Mechanismen.

### **6.2.3 Untersuchungen zu neuen Bronzen mittels der Schmelzflußelektrolysereaktion**

Die Versuche zur Synthese neuartiger Bronzen mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse konzentrieren sich in erster Linie auf mögliche ternäre und quaternäre reduzierte Molybdänoxide. Wie bereits in Kapitel 6.2 angedeutet, besteht ein möglicher Ansatzpunkt in der Modifikation der bereits bekannten Bronze  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  durch Substitution des Lanthans durch ein anderes Seltenerdmetall, durch ein Erdalkalimetall oder einer Kombination beider Punkte. Jedoch soll auch versucht werden, weitere Metallkationen zu verwenden, und die Versuche sollen sich nicht nur allein auf Molybdänverbindungen beschränken, sondern auch auf entsprechende mögliche Wolframbronzen ausgeweitet werden.

Allgemein wird bei der Synthese der Verbindungen von einer Schmelze ausgegangen, die aus einer Grundmischung (gebildet aus  $\text{MoO}_3$  oder  $\text{WO}_3$  und einem Alkali- bzw. Erdalkalimetallmolybdat oder -wolframat) besteht, der das entsprechende Metalloxid beige-mischt wird. Da in der Literatur von der Synthese einiger Seltenerdmetall-Wolframbronzen berichtet wird [185], bei denen als Schmelze ein Gemisch von  $\text{WO}_3$ , Alkalimetallwolframat und einem Seltenerdmetallhalogenid zum Einsatz kam, soll auch diese Syntheseroute getestet werden, jedoch unter Berücksichtigung der Übertragbarkeit auf Molybdänverbindungen.

Leider gibt es für die Synthese der Zielverbindungen kaum Hinweise auf die benötigte Zusammensetzung der Schmelze, die Reaktionstemperaturen, die benötigte Strommenge oder die Reaktionszeiten (vgl. Kapitel 3.2.2). Natürlich ist eine Grundbedingung das Vorliegen einer möglichst homogenen Schmelze, das zugesetzte Metalloxid muß sich also in der Grundmischung bei einer bestimmten Temperatur (zumindest teilweise) lösen. Ein anderer Eckpunkt ist durch die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Röhrenöfen gegeben. Mit ihnen ist es möglich, eine Temperatur bis zu 1020°C über eine Dauer von mehreren Tagen zu halten. Höhere Temperaturen bis maximal 1060°C lassen sich nur bis zu einer Zeitdauer von etwa einer Stunde aufrechterhalten.

Einen weiteren Hinweis auf die möglichen Reaktionsparameter liefern die bekannten Synthesen reduzierter Seltenerdmetall- oder Erdalkalimetallmolybdate. Jedoch ist auch bei diesen kein klarer Trend auszumachen. Werden die meisten Ln-Molybdate (Ln = Seltenerdmetall) wie  $\text{LaMo}_8\text{O}_{16}$  [173] oder  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  [18] bei Verwendung von Alkalimetallmolybdat/ $\text{MoO}_3$ -Gemischen von etwa 1:1 gewonnen, liegt das Verhältnis für die Neodymverbindung  $\text{NdMo}_6\text{O}_{12}$  bei 1.68:1 [186]. Das Verhältnis zwischen Grundschmelze und zugesetzten Metalloxid schwankt dabei sogar zwischen 2:1 bis 12:1. Dies bedeutet demnach, daß die erhaltene Verbindung das eingesetzte Verhältnis von Molybdän zu Seltenerdmetall nicht widerspiegelt, im Gegensatz zur Synthese der blauen, roten und violetten Molybdänbronzen. Die verwendeten Ströme haben eine Stärke zwischen 40 mA und 200 mA, die Reaktionszeiten liegen zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen, die Temperaturen zwischen 960°C und 1200°C. Ein weiterer Trend, der bei den blauen, roten und violetten Alkalimetall-Molybdänbronzen festgestellt wurde, nämlich daß höhere Temperaturen und ein höherer Anteil an Alkalimetallmolybdat die Bildung von  $\text{MoO}_2$  fördern, ist bei den Seltenerdmetallverbindungen ebenfalls nicht festzustellen.

Die Versuche werden in zwei Schritten durchgeführt. Zuerst werden die bei 150°C getrockneten Ausgangssubstanzen in den gewählten Stöchiometrien in einen Platin/Iridium-Tiegel eingefüllt und im Muffelofen erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Dieser Vorgang muß aufgrund der Volumendifferenz zwischen Pulver und Schmelze mehrmals wiederholt werden, um einen hinreichend gefüllten Tiegel zu erhalten. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit dem Elektrodendraht (Anode) verschweißt und im Reaktionsgefäß fixiert (vgl. Kapitel 3.2.2). Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und für die Dauer des Versuches mit einem ständigen Argonfluß durchspült. Dies dient zum einen

dem Schutz der Apparatur vor Korrosion als auch dem Schutz der erhaltenen reduzierten Verbindungen vor Oxidation. Die Aufheizvorgänge nehmen bei Temperaturen um 600°C etwa sechs Stunden, bei Temperaturen oberhalb 1000°C bis zu 18 Stunden in Anspruch. Anschließend wird die positive Elektrode in die Schmelze abgesenkt und für eine bestimmte Zeit ein konstanter Strom angelegt, der bei variablem Spannungsfeld fließt. Nach Beendigung des eigentlichen Versuches wird die Elektrode aus der Schmelze herausgezogen, der Ofen ausgeschaltet und die Apparatur kühlt auf Raumtemperatur ab. Dies kann je nach Reaktionstemperatur bis zu einem Tag dauern.

Die reduzierten Verbindungen sind entweder der positiven Elektrode angewachsen, befinden sich in der Schmelze oder am Platin/Iridium-Tiegel. Bei Haftung an der positiven Elektrode können sie einfach abgelöst werden, ansonsten müssen sie durch Herauslösen aus der Schmelze isoliert werden. Da die reduzierten Substanzen im Gegensatz zur umgebenden Schmelze im allgemeinen unempfindlich gegen verdünnte Säuren sind, kann dies durch mehrtägiges Baden in einer 10%igen HCl-Lösung erfolgen. Auf diese Art werden auch die Tiegel gereinigt. Der Reinigungsvorgang nimmt dabei je nach verwendeten Substanzen zwischen fünf und acht Tagen in Anspruch.

Die Versuche mit anderen Seltenerdmetallen als Lanthan, insbesondere mit Neodym und Europium, erweisen sich als äußerst korrosiv gegenüber den Platin/Iridium-Tiegeln. Sie werden innerhalb kürzester Zeit zerstört. Dies geschieht jedoch noch nicht während des Einschmelzvorganges, sondern erst ausschließlich während des Versuches bei entsprechend hohen Temperaturen. Die Vermutung, daß die Tiegel durch den angelegten Stromfluß zerstört werden, wird nicht bestätigt, da die Zerstörung auch bei umgekehrter Polarität des Stromflusses erfolgt. Somit scheinen die bei hohen Temperaturen in der Schmelze entstehenden (reduzierten) Spezies für die Auflösung des Tiegelmateriale verantwortlich zu sein.

Aufgrund der komplexen und langwierigen Versuchsdurchführung ist es zu erklären, daß nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl an Versuchen zur Synthese neuer Verbindungen durchgeführt werden kann, da die Kapazitäten (insgesamt stehen zehn Platin/Iridium-Tiegel und fünf Schmelzflußelektrolyseapparaturen zur Verfügung) schon durch die Darstellung von bekannten Bronzen für die Nanolithographie (vgl. Kapitel 6.2.2) weitestgehend ausgelastet sind. Zur Synthese von unbekanntem Verbindungen als auch von bekannten Bronzen lassen sich insgesamt gesehen somit bei optimaler Ausnutzung im Schnitt nur zwei bis drei Versuche pro Woche durchführen.

In den nachfolgenden Tabellen 32-43 sind die durchgeführten Versuche zur Synthese neuartiger Verbindungen dokumentiert.

Tabelle 32: Versuche im System Na-Ln-Mo-O (Ln = La, Pr, Nd, Eu)

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
1	2.3	2.4	1h	950°C	0.1	0.13	LaMoO <sub>4</sub>
1	2.3	2.4	1h	1040°C	0.1	0.1	LaMoO <sub>4</sub>
1	2.3	2.4	1h	1060°C	0.1	0.1	LaMoO <sub>4</sub> + La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.4	2	2	1h	1060°C	0.2	0.15	Pr <sub>5</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>16+x</sub>
0.7	2	2	1h	1060°C	0.2	0.16	Pr <sub>5</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>16+x</sub>
1	2	2	1h	1060°C	0.2	0.17	Pr <sub>5</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>16+x</sub> + PrMoO <sub>4</sub>
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
1	2.3	2.4	1h	1060°C	0.1	0.13	NdMoO <sub>4</sub>
1	2.6	2.4	1h	1040°C	0.1	0.11	NdMoO <sub>4</sub>
1	2.8	2.4	1h	1060°C	0.1	0.14	NdMoO <sub>4</sub>
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
1	2.3	2.4	1h	1050°C	0.1	0.14	k. red. Ph.
1.5	2.3	2.4	1h	1050°C	0.1	0.17	k. red. Ph.

Tabelle 33: Versuche in den Systemen Na-Ba-La-Mo-O und Na-Ba-La-Mo-O-Cl

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.25	0.5	2.5	2.5	1h	1060°C	0.15	0.15	MoO <sub>2</sub>
0.5	0.5	2.5	2.5	1h	1060°C	0.15	0.16	MoO <sub>2</sub>
0.5	0.75	2.5	2.5	1h	1060°C	0.15	0.16	MoO <sub>2</sub>
0.5	1	2.5	2.5	1h	1055°C	0.15	0.17	MoO <sub>2</sub>
0.75	0.25	2.5	2.5	1h	1060°C	0.15	0.18	La <sub>1.16</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
0.75	0.5	2.5	2.5	1h	1055°C	0.15	0.19	La <sub>1.16</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
0.75	0.75	2.5	2.5	1h	1060°C	0.15	0.19	MoO <sub>2</sub> + La <sub>1.16</sub> Mo <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
La <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	BaCl <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.5	0.5	2.4	2.4	1h	980°C	0.2	0.11	MoO <sub>2</sub>
0.5	0.5	2.4	2.4	1h	1050°C	0.1	0.09	MoO <sub>2</sub>
1	1	3	3	1h	1000°C	0.15	0.08	MoO <sub>2</sub>
1	1	3	3	1h	1060°C	0.15	0.07	MoO <sub>2</sub>

Tabelle 34: Versuche in den Systemen Na-Ba-Mo-O und K-Ba-Mo-O

BaO	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.08	1.08	0.4	2h	700°C	0.06	0.06	MoO <sub>2</sub>
0.12	1.12	0.4	2h	700°C	0.05	0.05	MoO <sub>2</sub>
0.16	1.16	0.4	2h	900°C	0.03	0.03	MoO <sub>2</sub>
0.20	1.20	0.4	2h	900°C	0.04	0.03	MoO <sub>2</sub>
0.45	3	3	8h	770°C	0.06	0.06	MoO <sub>2</sub>
0.75	3	3	3h	1050°C	0.12	0.03	MoO <sub>2</sub>
1	3	3	1h	1060°C	0.1	0.03	MoO <sub>2</sub>
1	3	3	1h	1060°C	0.25	0.06	MoO <sub>2</sub>
1.25	3	3	4h	1050°C	0.12	0.08	MoO <sub>2</sub>
1.25	3	3	5h	890°C	0.12	0.08	MoO <sub>2</sub>
1.5	3	3	3h	1050°C	0.12	0.02	MoO <sub>2</sub>
1.5	3	3	3h	890°C	0.12	0.06	MoO <sub>2</sub>
1.75	3	3	1h	1060°C	0.12	0.08	k. red. Ph.
1.75	3	3	1h	1060°C	0.25	0.09	MoO <sub>2</sub>
2	3	3	2h	1055°C	0.12	0.01	MoO <sub>2</sub>
1	4	8	18h	950°C	0.04	0.02	MoO <sub>2</sub>
1	5	6	16h	950°C	0.08	0.02	MoO <sub>2</sub>
1	4	4	16h	950°C	0.08	0.01	MoO <sub>2</sub>
1	5	3	14h	700°C	0.08	0.03	k. red. Ph.
1	5	2	14h	680°C	0.08	0.03	Na <sub>0.9</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>17</sub> , + NaFe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
1	1	2.5 (K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> )	24h	1000°C	0.04	0.03	MoO <sub>2</sub>

Tabelle 35: Versuche in den Systemen Na-Mg-Mo-O und K-Mg-Mo-O

MgO	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.16	1	0.15	24h	650°C	0.06	0.02	Na <sub>0.9</sub> Mo <sub>6</sub> O <sub>17</sub>
1	1	2.5(K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> )	24h	960°C	0.09	0.04	Mg <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
2	2	2.5(K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> )	24h	1010°C	0.09	0.02	Mg <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub>

Tabelle 36: Versuche in dem System Na-Zn-Mo-O

ZnO	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
1	1	1	12h	950°C	0.06	0.03	Zn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
1	2	1	24h	950°C	0.03	0.03	k. red. Ph.
1	2	1	10h	1015°C	0.08	0.02	MoO <sub>2</sub>
1	3	1	20h	950°C	0.06	0.04	MoO <sub>2</sub> , + Zn <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
1	5	8	24h	700°C	0.04	0.01	k. red. Ph.
1	5	8	24h	950°C	0.03	0.01	MoO <sub>2</sub>



Tabelle 37: Versuche in dem System Na-Ti-Mo-O

Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
2	2	1	3h	1040°C	0.06	0.11	k. red. Ph.
0.2	1	0.3	1.5h	700°C	0.06	0.06	k. red. Ph.
0.2	1	0.3	3h	1000°C	0.08	0.02	k. red. Ph.

Tabelle 38: Versuche in dem System Na-Nb-Mo-O

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.05	1	0.3	1.5h	775°C	0.06	0.05	MoNb <sub>12</sub> O <sub>33</sub>
0.05	1	0.3	3h	875°C	0.06	0.02	k. red. Ph.
0.15	1	0.3	2h	950°C	0.08	0.08	MoNb <sub>12</sub> O <sub>33</sub>

Tabelle 39: Versuche in dem System Na-Ge-Mo-O

GeO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.5	1	2.5	24h	875°C	0.03	0.03	k. red. Ph.
1.5	1	1	24h	875°C	0.03	0.02	k. red. Ph.

Tabelle 40: Versuche in dem System Na-Sb-Mo-O

Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
2.5	----	2	24h	870°C	0.06	0.02	k. red. Ph.
1.5	1	1	24h	870°C	0.03	0.02	k. red. Ph.

Tabelle 41: Versuche in dem System Na-Ba-W-O

BaO	WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
0.5	1	1	10h	870°C	0.03	0.1	kub. Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>
0.5	1	1	10h	1030°C	0.03	0.09	kub. + monok. Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>

Tabelle 42: Versuche in dem System Na-Ge-W-O

GeO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
1	1.22	1	1h	950°C	0.06	0.02	kub. + monok. Na <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>

Tabelle 43: Versuche in dem System Na-La-W-O

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	t	T	A	V	Ergebnis
1	2.4	2.4	10h	1040°C	0.04	0.12	k. red. Ph.
1	3	3	10h	1020°C	0.04	0.10	k. red. Ph.

Alle aufgeführten erhaltenen Verbindungen werden durch Einkristallverfahren mit einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer identifiziert. Beim Vergleich der erhaltenen reduzierten Verbindungen der molybdänhaltigen Systeme unter Beteiligung eines Seltenerdmetalls gegenüber denen mit Barium fällt auf, daß als reduzierte Phase bei den bariumhaltigen Systemen hauptsächlich MoO<sub>2</sub> erhalten wird. Dabei spielen im Vergleich weder die Temperatur, die verwendete Strommenge, die Reaktionsdauer noch die eingesetzten Verhältnisse zwischen MoO<sub>3</sub>, Alkalimolybdat und Metalloxid eine Rolle. Obwohl es zahlreiche Beispiele für eine Substitution des Seltenerdmetalls durch ein Erdalkalimetall gibt, z.B. bei AMnO<sub>3</sub> sowie A<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> mit A = Ln, Ca, Sr, Ba [187], ist es scheinbar mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse nicht möglich, den reduzierten Seltenerd-molybdaten entsprechende Barium-molybdate darzustellen. Es gelingt ebenfalls nicht, bei gleichzeitiger Zugabe von Lanthan und Barium gemischte Verbindungen zu erhalten, in denen entweder eine Teilsubstitution oder die Belegung zweier unterschiedlicher Gitterplätze vorliegt. Dies scheint neben dem unterschiedlichen Größenverhältnis der beiden Ionen vor allem an der höheren Ladung des Lanthanions zu liegen, wodurch es zu einer Trennung der Ionen im elektrischen Feld kommt. Die Komponente mit der höheren Ladung wird schneller transportiert, so daß es zur Bildung von Seltenerdmetallmolybdaten kommt. Im Einklang mit dieser Theorie ist auch die Bildung von La<sub>3</sub>Mo<sub>4</sub>SiO<sub>14</sub> [188] durch Schmelzflußelektrolyse zu sehen, in der das Silizium nicht das Lanthan ersetzt, sondern ein Bestandteil des die Struktur aufbauenden Grundgerüsts ist. Diese Möglichkeit ist für Barium in diesem Zusammenhang allerdings nicht gegeben.

Geht man zu Systemen mit einem kleineren zweiwertigen Ion wie Calcium über, so wurde von MCCARLEY et al. [189] über die Verbindung Ca<sub>5.45</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>32</sub> berichtet. Sie ist isostrukturell zu den entsprechenden Seltenerdverbindungen Ln<sub>4</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>32</sub> (Ln = Y, Gd-Yb) [190] und unterscheidet sich nur in der Besetzungsrate der zweifach überkappten trigonal-prismatisch koordinierten Positionen. In diesem System ist eine grundsätzliche Substitution des Seltenerdmetalls durch ein Erdalkalimetall also möglich. Bei Systemen mit noch kleineren zweiwertigen Ionen, wie Zink und Magnesium, werden die äußerst stabilen Clusterverbindungen MMo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (M = Mg, Zn) [191] gebildet. Sie enthalten einen triangularen Mo<sub>3</sub>-Cluster als zentrale Baueinheit. Anstelle des zweiwertigen Ions sind diese Verbindungen auch mit den Kombinationen Lithium/Seltenerdmetall sowie Lithium/Zink bekannt [192]. Leider gelang es im Rahmen dieser Arbeit nicht, eine neue Substanzklasse zu entdecken, in der eine für das Barium genügend Raum bietende Struktur

auftritt. Dies liegt sicherlich nicht an dem Phasensystem an sich, wie beispielsweise die Existenz der Verbindungen  $\text{Ba}_{0.62}\text{Mo}_4\text{O}_6$  [193] und  $\text{Ba}_{1.14}\text{Mo}_8\text{O}_{16}$  [194] beweist, sondern an den wenigen durchgeführten Versuchen, die nicht alle Variationsmöglichkeiten ausschöpfen können. Aus dem gleichen Grund sind auch keine bewertenden Aussagen zu den anderen untersuchten Phasensystemen möglich.

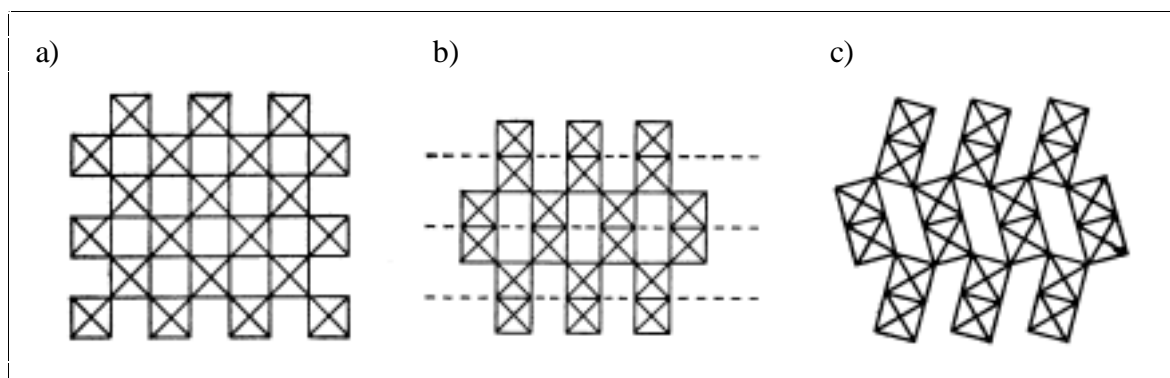
Bei der Untersuchung der reduzierten Phasen unter dem Lichtmikroskop fällt insbesondere bei den erhaltenen  $\text{MoO}_2$ -Kristallen ein dünner rotmetallischer Belag auf. Er wird nur bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  als Schmelzmittel beobachtet, dort aber über das gesamte Temperaturspektrum. Bei EDS-Untersuchungen dieser Kristalle fällt ein stetiger geringer Gehalt an Natrium auf. Da jedoch die Menge für eine eindeutige Phasenbestimmung selbst für Pulverröntgenbeugungsuntersuchungen zu gering ist, wird aufgrund der Farbe lediglich vermutet, daß es sich dabei um die Bronze  $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  handelt. Es ist die einzige rötliche Molybdänbronze, die bisher bekannt ist. Dies läßt darauf schließen, daß die Reduktion zumindest über die Zwischenstufe  $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  verläuft. Untersuchungen der elektrolytischen Reduktion von geschmolzenen Alkalimetallwolframaten/ $\text{WO}_3$ -Gemischen bewiesen den großen Einfluß der intermediär gebildeten Polywolframate auf die Reduktion [39, 195]. Dieser Sachverhalt läßt sich prinzipiell sicherlich auch auf die Molybdänsysteme anwenden, auch wenn hier noch keinerlei systematische Untersuchungen vorgenommen wurden. Das vermutliche Auftreten von  $\text{Na}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  scheint dies jedoch zu belegen.

Die komplexen Vorgänge während der Schmelzflußelektrolyse werden auch an der Bildung von  $\text{NaFe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  deutlich (vgl. Tabelle 34). Durch die sich auch nicht durch das Durchleiten von Argon völlig zu verhindernde Korrosion der Reaktionszellen kommt es zum Hineinfallen von kleinen Teilchen der Zellen in die Schmelze. Das so eingebrachte Eisen schafft die Grundlage zur Bildung des gemischtvalenten Eisenmolybdats. Es wird in Kapitel 7 zusammen mit weiteren, dann auf eine gezieltere Art und Weise synthetisierten Verbindungen dieser neuen Substanzklasse diskutiert.

### 6.2.4 Eine neue Modifikation von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Über Verbindungen des Typs  $\text{A}(\text{Nb}/\text{Ta})_2\text{O}_6$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) sind schon in den fünfziger und sechziger Jahren eine Reihe verschiedener Publikationen [196] erschienen. Die Verbindungen zeichnen sich durch einen ausgeprägten Polymorphismus aus. So kommt z.B.  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  in einer perowskitartigen, einer orthorhombisch deformierten perowskitartigen sowie einer orthorhombischen Struktur vor (Abbildung 127). Auch für  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  ist ein solcher Polymorphismus zu beobachten und es tritt sowohl eine orthorhombische als auch eine TTB-Strukturvariante auf.

Abbildung 127: Zusammenhang zwischen der Perowskitstruktur (a), der orthorhombisch deformierten Perowskitstruktur (b) und der orthorhombischen Struktur mit Winkeln von  $60^\circ$  und  $120^\circ$  anstatt  $90^\circ$  (c) von  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$



Jedoch erst in den siebziger Jahren begannen auch Untersuchungen, in denen das zweiwertige Erdalkalimetall durch dreiwertige Seltenerdmetalle ausgetauscht wurde. Vor allem die Systeme  $\text{Eu}/\text{Nb}/\text{O}$  und  $\text{Eu}/\text{Ta}/\text{O}$  wurden intensiv untersucht und eine Fülle von bronzeartigen Verbindungen erhalten, darunter auch  $\text{EuNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  [197].

Die Niobverbindung  $\text{EuNb}_2\text{O}_6$  existiert in Analogie zu  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$  in mehreren unterschiedlichen Modifikationen. Als Tieftemperaturphase ist sie isostrukturell zu der erwähnten orthorhombischen Phase, bei Temperaturen oberhalb von  $1200^\circ\text{C}$  wird eine TTB-Struktur mit einer orthorhombischen Überstruktur beobachtet. Die Überstruktur ist auf eine monokline Verzerrung der TTB-Zelle zurückzuführen. Die Tantalverbindung  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  hingegen wurde bisher nur in einer orthorhombisch deformierten Form der TTB-Struktur beobachtet (Tabelle 44).

Tabelle 44: Modifikationen von  $\text{EuNb}_2\text{O}_6$  und  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ 

Verbindung	Röntgenographische Untersuchung	Elektronenbeugung
$\text{EuNb}_2\text{O}_6$	tetragonal: $a=12.34 \text{ \AA}$ , $c=3.86 \text{ \AA}$ orthorhombisch: $a=11.01 \text{ \AA}$ , $b=7.71 \text{ \AA}$ , $c=5.57 \text{ \AA}$	$a' \cong b' \cong a_M \sqrt{2} \cong c_M \sqrt{2} \cong 17 \text{ \AA}$ , $c' \cong b_M \cong 2 \times 3.8 \text{ \AA}$
$\text{EuTa}_2\text{O}_6$	orthorhombisch: $a=12.35 \text{ \AA}$ , $b=12.41 \text{ \AA}$ , $c=3.85 \text{ \AA}$	$a' \cong b' \cong a$ , $c' \cong 2c$

Im Rahmen dieser Arbeit ist es nun erstmals gelungen, die Verbindung  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  in der orthorhombischen Form von  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  und  $\text{EuNb}_2\text{O}_6$  isostrukturellen Modifikation zu synthetisieren.

#### 6.2.4.1 Synthese von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Diese Verbindung entsteht bei dem Versuch der Synthese von  $\text{Eu}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  unter der Verwendung folgender Reaktionsgemische:

EuS	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta	S	
2	1	1	1	[mol]
2	1	1	2	[mol]
2	1	2	1	[mol]
2	1	2	2	[mol]

Die Substanzen werden in den angegebenen Stöchiometrien miteinander vermischt, in graphitierte Quarzampullen unter Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) eingeschmolzen und auf  $1050^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach fünf Tagen werden sie auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen grauschwarzen Pulver werden mit KI im Verhältnis 1:10 (bezogen auf das Gewicht) versetzt, in Quarzampullen unter Vakuum eingeschmolzen und im Zweizonenofen mit einem Temperaturgradienten von  $60^\circ\text{C}$  bei  $800^\circ\text{C} \rightarrow 740^\circ\text{C}$  für drei Wochen erhitzt und dann mit  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  abgekühlt. Nach dieser Zeit haben sich in der KI-Schmelze bis 2 mm lange dunkelrote Nadeln neben einem grauen Pulver (bisher nicht identifizierbar) gebildet. Eine EDS-Analyse ergibt kein Vorliegen von S, dafür aber von  $\text{Eu}:\text{Ta} = 1:2$ . Die Nadeln werden durch Aufschlännen in Wasser vom Reaktionsgemisch abgetrennt. Alle Versuche, die Verbindung ohne die Verwendung von Schwefel direkt darzustellen, sind bisher erfolglos geblieben.

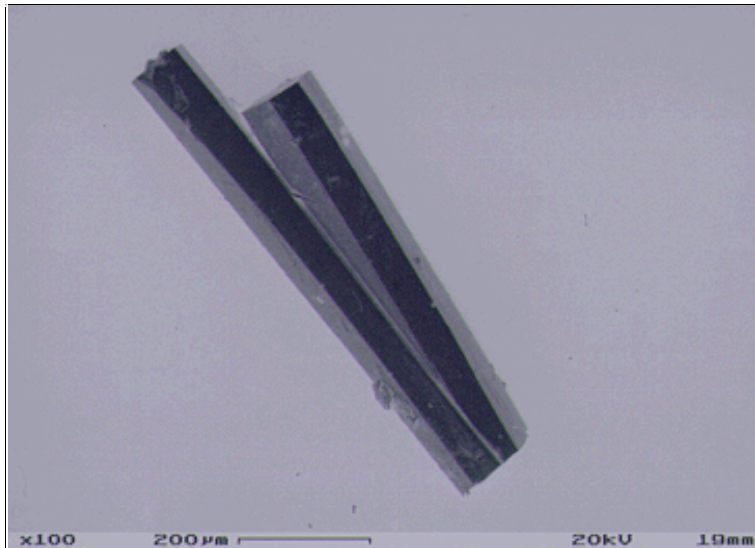


Abbildung 128:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

#### 6.2.4.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Ein kleiner nadelförmiger Kristall wird mit Epoxidkleber auf einen Glasfaden geklebt und mit einem Goniometerkopf auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) justiert und zentriert. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgt mit dem automatischen Suchprogramm des Diffraktometers, wobei 45 Reflexe im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$  indiziert werden:

$$\begin{array}{ll} a = 11.012(2) \text{ [\AA]} & \alpha = 90.00 \\ b = 7.630(2) \text{ [\AA]} & \beta = 90.00 \\ c = 5.616(1) \text{ [\AA]} & \gamma = 90.00 \end{array}$$

Die Intensitäten dreier Checkreflexe, die nach jeweils 97 gemessenen Reflexen bestimmt werden, zeigen keine signifikanten Veränderungen der Meßbedingungen an. Die Datensammlung erfolgt im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$ -Methode. Die Datenreduktion wird unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisierungseffekten sowie einer Profilanpassung mittels der XDISK-Routine durchgeführt. Die Absorption wird durch eine semi-empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, XEMP) berücksichtigt. Die beobachtete Laue-Symmetrie und die systematischen Auslöschungen sind konsistent mit den orthorhombischen Raumgruppen  $\text{Pna}2(1)$  sowie  $\text{Pnma}$ .

Tabelle 45: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ 

Summenformel	$\text{EuTa}_2\text{O}_6$
Molmasse [g/mol]	609.85
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
a [Å]	11.012(2)
b [Å]	7.630(2)
c [Å]	5.616(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	471.9(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.3 x 0.6, dunkelrote Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	8.585
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	7.40 ≤ 2θ ≤ 54.14
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 1, -9 ≤ k ≤ 1, -7 ≤ l ≤ 7
Anzahl der gemessenen Reflexe	1328
symmetrieunabhängige Reflexe	557
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	509
R <sub>(int)</sub>	0.024
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	59.33
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.2386 / 0.9860
F(000) [e]	1028
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	47
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0379 P) <sup>2</sup> } mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.024 / 0.056
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.028 / 0.057
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.078
Extinktionskorrektur	0.0027(2)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	3.15 / -3.00

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

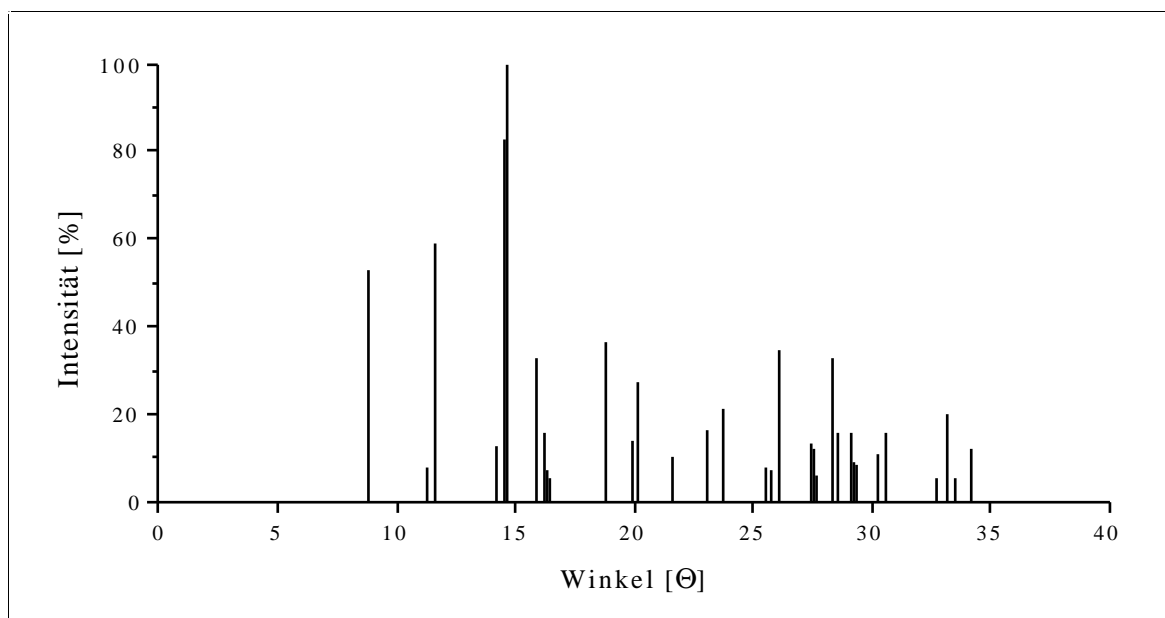
$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Die Struktur wird in der Raumgruppe  $Pnma$  mittels direkter Methoden gelöst. Die Startpositionen beinhalten die Lagen von Europium und Tantal. Durch sukzessive Fourier-Synthesen werden die Atompositionen der O-Atome aufgefunden. Die abschließende Verfeinerung erfolgt mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome sowie einer zusätzlichen Extinktionskorrektur, die den  $wR2$ -Wert um 0.02 verbessert. Die endgültigen Gütefaktoren für das Strukturmodell sind  $R1 = 0.024$  und  $wR2 = 0.056$ .

Die Ergebnisse der Einkristalluntersuchung sind im Anhang (9.2.16) zusammengefaßt, die Meßbedingungen sind in Tabelle 45 wiedergegeben. Mit dem Programm LAZY PULVERIX kann ein Röntgenbeugungsdiagramm berechnet werden, mit dem die Phasenreinheit der Proben bestimmt wird (Abbildung 129).

Abbildung 129: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$



#### 6.2.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Die Elementarzelle der Verbindung  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  wird in Abbildung 130 gezeigt.  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  ist isostrukturell mit der entsprechenden Niobverbindung  $\text{EuNb}_2\text{O}_6$ .

Die Ta-Atome sind oktaedrisch von O-Atomen umgeben. Zwei O(1) und zwei O(2) bilden die quadratische Ebene des Oktaeders, O(3) und O(4) jeweils die Spitzen. Zwei Oktaeder sind miteinander über eine gemeinsame Kante (O(1)) zu einem Doppeloktaeder verknüpft.



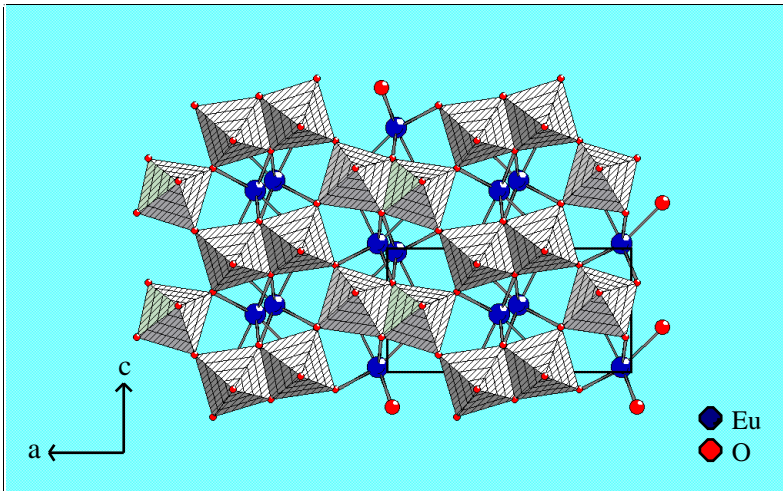


Abbildung 130:

Kugel/Polyeder-Darstellung der Struktur von  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ , die Elementarzelle ist durch schwarze Linien gekennzeichnet

Dabei ergibt sich ein Ta-Ta-Abstand von  $3.165(1) \text{ \AA}$ . Die Doppeloktaeder sind über die Spitzen entlang  $b$  zu unendlichen Ketten verbunden und diese wiederum über gemeinsame Ecken (O(2)), so daß die Ta-Atome einen sechseckigen Kanal entlang  $b$  bilden, der die Eu-Atome aufnimmt (Abbildung 131). Die Ta-O-Bindungsabstände sind vergleichbar mit denen in  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  ( $1.91(1) \text{ \AA} - 2.11(1) \text{ \AA}$ ).

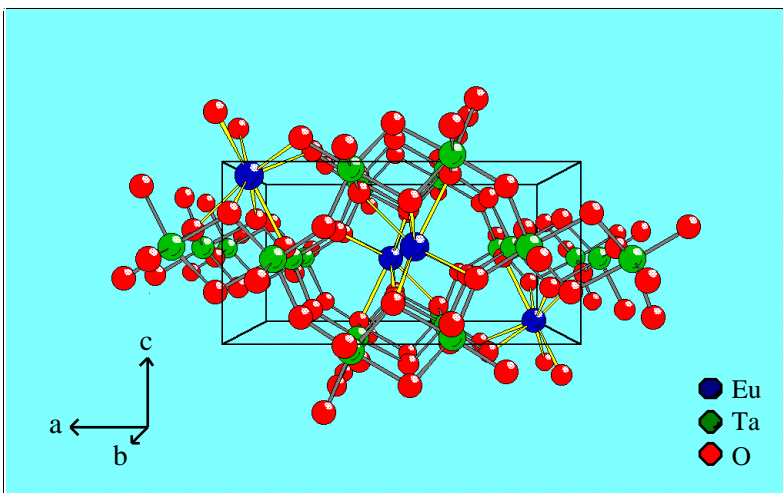


Abbildung 131:

Entlang der  $b$ -Achse durch die Verknüpfung der  $\text{TaO}_6$ -Oktaeder entstehende Tunnel, in denen sich die Eu-Atome befinden

Die Eu-Atome befinden sich in einer doppelt überkappten trigonal-prismatischen Umgebung. Das Prisma wird aus vier O(1) und zwei O(2) gebildet. O(3) und O(4) überspannen zwei der Seitenflächen (Abbildung 132). Die Bindungsabstände Eu-O liegen mit  $2.543(5) \text{ \AA} - 2.69(1) \text{ \AA}$  im Bereich der auch für  $\text{Eu}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$  beobachteten Abstände [198]. Die Koordinationspolyeder der Eu-Atome sind über zwei O(1)-Atome entlang der  $b$ -Achse zu unendlichen Ketten kantenverknüpft.

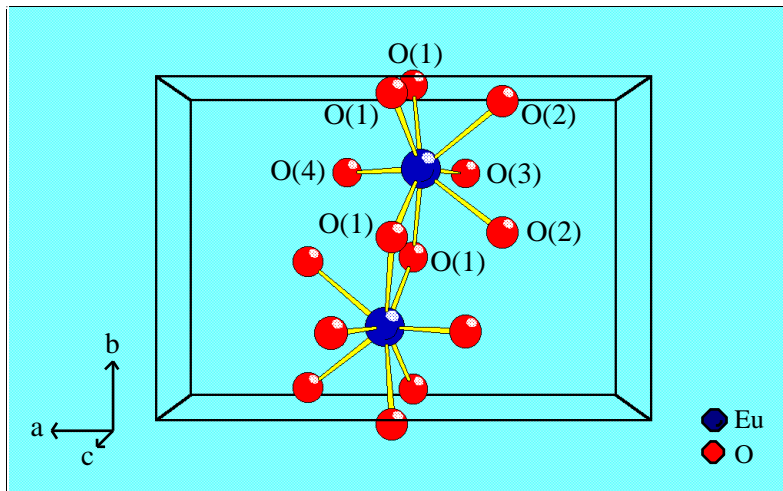


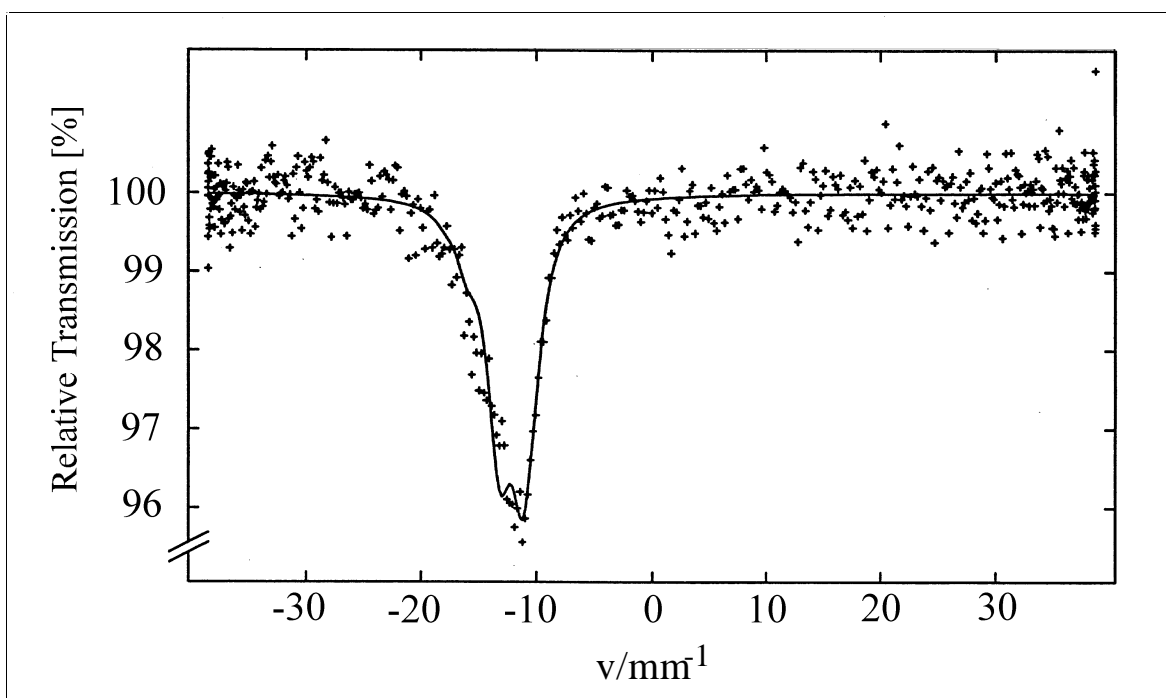
Abbildung 132:

Koordinationsumgebung  
der Europiumatome in  
 $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

#### 6.2.4.4 $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Da Europium sowohl im zwei- als auch im dreiwertigen Valenzzustand auftreten kann und mitunter zwischen den beiden Valenzzuständen schnelle Austauschreaktionen stattfinden können, wird eine  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie zur Abklärung des tatsächlich vorliegenden Valenzzustandes durchgeführt. Die Mößbauer-Messung erfolgt mit einer Substanzmenge von 56 mg bei einer Temperatur von 100 K. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 133 dargestellt und die zu dem Fit gehörenden Parameter in Tabelle 46.

Abbildung 133:  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektrum von  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  mit berechnetem Doublett



Die Struktur der Verbindung  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  weist eine kristallographisch unabhängige Eu-Position auf. Das erhaltene Spektrum spiegelt dies auch sehr gut wider. Es läßt sich physikalisch sinnvoll nur auf dieser Grundlage in Form eines Doubletts interpretieren. Die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta = -12.53 \text{ mm/s}$  liegt in dem für  $\text{Eu}^{+2}$  typischen Bereich [199]. Es gibt keinerlei Hinweise auf das Vorliegen von  $\text{Eu}^{+3}$  oder dem Auftreten von Valenzfluktuationen. Mit Hilfe der Mößbauer-Messung ist damit auch der Valenzzustand des Tantal als  $\text{Ta}^{+5}$  bestätigt. Gerade im Hinblick auf das Auftreten von zwei- und dreiwertigem Europium in Verbindungen mit  $\text{Ta}^{+4}/\text{Ta}^{+5}$  gibt es in der Literatur zahlreiche Angaben. Nach FINKEL'SHTEIN [200] stabilisiert fünfwertiges Tantal zweiwertiges Europium, die Kombination  $\text{Eu}^{+3}/\text{Ta}^{+4}$  ist nach seinen Ergebnissen instabil. Dies ist begründet durch die Tatsache, daß das  $\text{Ta}^{+5}/\text{Ta}^{+4}$ -Reduktionspotential höher ist als das  $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$ -Oxidationspotential. Für Niob ist dieser Sachverhalt genau umgekehrt, so daß  $\text{EuNb}_2\text{O}_6$  zu ungefähr 13 % die Valenzkombination  $\text{Eu}^{+3}/\text{Nb}^{+4}$  enthält. Bestätigt wird dies nach GREEDAN [201] durch Untersuchungen im Phasensystem  $\text{Eu}/\text{Ta}/\text{O}$  und der Entdeckung einer Serie von gemischtvalenten Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Eu}^{+2}\left(\text{Eu}_x^{+2}\text{Eu}_{0.50-3x/2}^{+3}\text{Ta}_{0.5+x/2}^{+5}\right)\text{O}_{3.00}$  mit  $0 < x \leq 0.17$ . Auch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterstreichen diese Ausführungen.

Tabelle 46: Chemische Verschiebung des Europiums in  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Fit	Atom	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]
Doublett	$\text{Eu}^{+2}$	-12.53	1.85

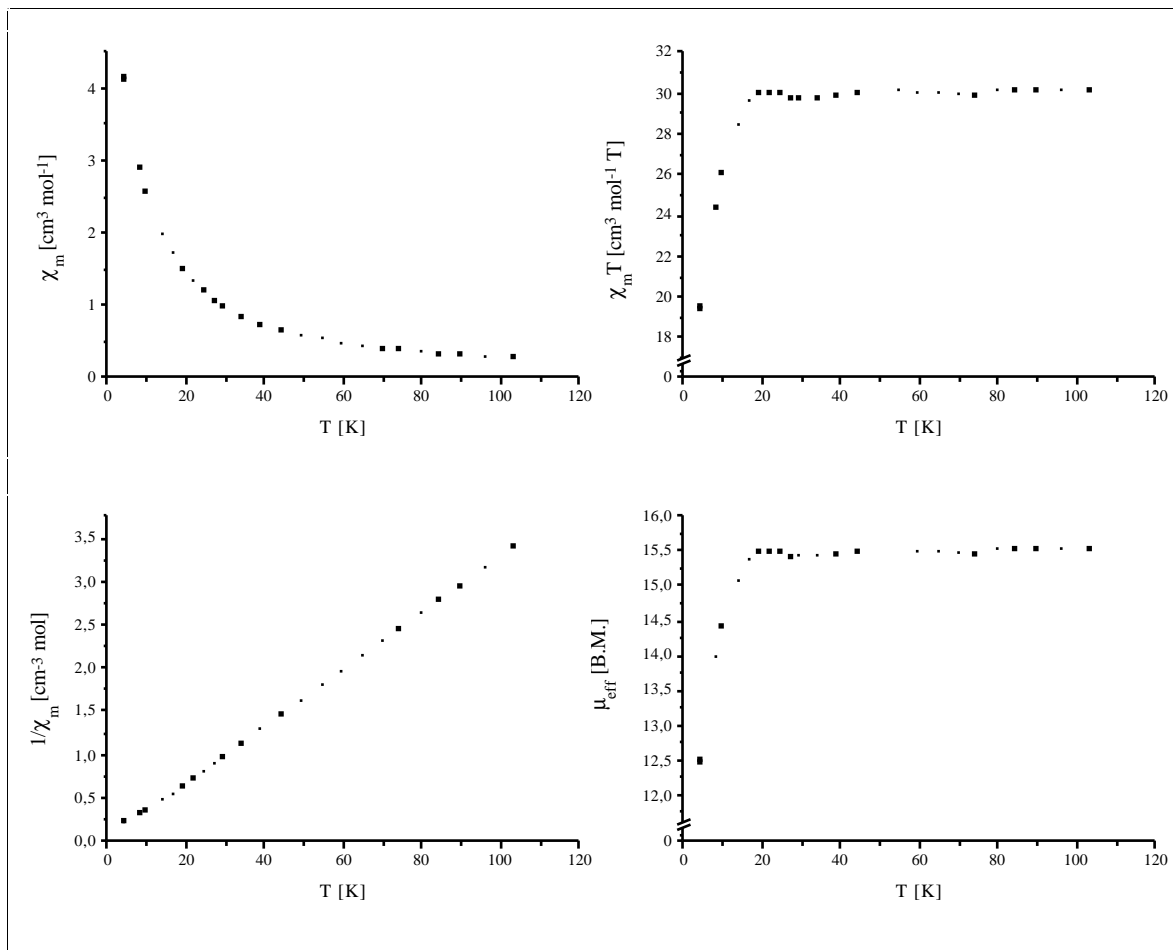
#### 6.2.4.5 Magnetische Messungen von $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Die durch die Mößbauer-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse sind sehr hilfreich bei der Interpretation der magnetischen Eigenschaften von  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ . Pro Elementarzelle finden sich vier  $\text{Eu}^{+2}$ -Ionen und acht  $\text{Ta}^{+5}$ -Ionen. Da die  $\text{Ta}^{+5}$ -Ionen keine freien d-Elektronen besitzen, verhalten sie sich diamagnetisch und liefern somit nach erfolgter diamagnetischer Korrektur keinen Beitrag mehr zu den beobachteten Werten. Die magnetischen Messungen werden in einem Temperaturbereich zwischen  $4 \leq T [\text{K}] \leq 105$  durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 134 dargestellt.

Der beobachtete Größenordnungsbereich von  $\chi_m$  ( $0.3\text{-}0.4\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ) ist konsistent mit den magnetischen Eigenschaften eines Isolators. Die Verbindung ist paramagnetisch. Aus der Auftragung  $\chi_m T$  gegen  $T$  ist bis herunter zu einer Temperatur von etwa 18 K ein Verhalten nach dem Curie-Gesetz  $\chi = C/(T-\theta)$  zu beobachten. Bei noch weiterer Temperaturabsenkung kommt es zu antiferromagnetischen Kopplungen, die jedoch nicht in eine antiferromagnetische Ordnung münden. Diese Kopplungen werden allein durch das magnetische Verhalten der  $\text{Eu}^{+2}$ -Ionen hervorgerufen.

Das effektive magnetische Moment erreicht bei Raumtemperatur einen Wert von 15.55 B.M. Dieses Meßergebnis stimmt recht gut mit dem theoretisch berechneten Wert von 15.8 B.M. überein, der sich aus formal vier  $\text{Eu}^{+2}$ -Ionen pro Elementarzelle ergibt. Auch durch die magnetische Messung, wie bereits durch die Mößbauer-Untersuchung, wird das Vorliegen von Europium als  $\text{Eu}^{+2}$ -Ionen bestätigt.

Abbildung 134: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

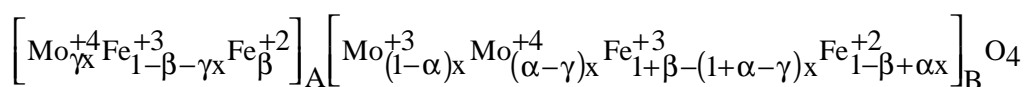


## 7 Quaternäre reduzierte Eisenmolybdate

### 7.1 Einleitung

Gemischte Eisen-Molybdän-Oxide besitzen als Katalysatoren einen hohen Stellenwert bei der selektiven Oxidation von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. So wird zum Beispiel die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd im großtechnischen Maßstab durchgeführt [202]. Die aktive Phase bei dieser Oxidation ist Eisenmolybdat  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [203]. Eine andere Reaktion, die intensiv untersucht wurde, ist die Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd. Dort besitzt ein Katalysatormischung mit einem Fe:Mo-Verhältnis von 0.29 die höchste Aktivität und Selektivität [204]. Wiederum spielt  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  eine entscheidende Rolle und wird im Laufe der Reaktion zu  $\beta\text{-Fe}(\text{MoO}_4)_3$  reduziert. Der Anteil an gebildetem  $\beta\text{-Fe}(\text{MoO}_4)_3$  steht dabei in unmittelbarer Korrelation zu der Menge an gebildetem Benzaldehyd [205]. Die hohe Wirksamkeit von Fe-Mo-O-Katalysatoren liegt in deren variablem Redoxvermögen begründet. So kann es nicht nur zu Übergängen zwischen  $\text{Fe}^{+2}$  und  $\text{Fe}^{+3}$  kommen, sondern auch das Molybdän ist über die Stufen  $\text{Mo}^{+4}$ ,  $\text{Mo}^{+5}$  und  $\text{Mo}^{+6}$  unmittelbar an den Redoxvorgängen während der Katalysereaktionen beteiligt [206].

Ein zweites bedeutsames Forschungsfeld für gemischte Eisen-Molybdän-Oxide ist die Untersuchung von mit Molybdän dotierten Magnetiten  $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  (mit  $0 \leq x \leq 1$ ) [207]. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Valenzzustand der einzelnen Ionenarten und deren unterschiedliche Gitterverteilung. Die Struktur dieser Verbindungen ist die des inversen Spinels. Eisen tritt dabei in den Oxidationszuständen +2 und +3 sowohl auf den A- als auch B-Plätzen auf, Molybdän kommt in den Oxidationsstufen +3 und +4 fast ausschließlich nur auf den B-Plätzen vor. Der Nachweis des dreiwertigen Molybdäns gelang mit Hilfe von Mo-K-EXAFS Untersuchungen [208]. Zwischen den einzelnen Ionen kommt es zu einem schnellen Elektronentransfer mit  $\tau_h < 10^{-8}$  sec [209]. Die Ionenverteilung auf den einzelnen Oktaeder- und Tetraederplätzen bei Raumtemperatur wird durch die folgende Formel mit den Verteilungskoeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  wiedergegeben:



Weitere Untersuchungen bezogen sich auf das temperaturabhängige Oxidationsverhalten der Fe-Mo-Verbindungen und den damit verbundenen Änderungen der magnetischen und optischen Eigenschaften [210].

Eisenmolybdate sind jedoch nicht nur im Hinblick auf ihre katalytischen Eigenschaften und ihre mitunter ungewöhnlichen Valenzverteilungen bemerkenswerte Studienobjekte. Die Struktur von Eisenmolybdat  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  leitet sich von der Granatstruktur  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  in der Art und Weise ab, daß interstitielle Hohlräume gebildet durch gestapelte Sechseringe, wiederum bestehend aus alternierend eckenverknüpften  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern und  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern, dreidimensional verbunden sind. In dieses Grundgerüst lassen sich sowohl Lithium als auch Natrium chemisch/elektrochemisch ein- bzw. auslagern [211]. Solche Reaktionen haben allgemeine technische Bedeutung für sekundäre Batterien und elektrochrome Anzeigen. Weiterhin stellen diese Einlagerungsreaktionen eine mögliche Tieftemperatur-Syntheseroute zu neuen Materialien dar. Im Falle des  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist es gelungen, durch die Einlagerung mit Butyl-Lithium eine orthorhombische (Pnma) metastabile Modifikation von  $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\alpha$ -Phase) zu erhalten, die sich oberhalb von 570 K in die sonst über eine Hochtemperatur-Reaktion erhältliche  $\beta$ -Phase (Pbcn) umwandelt [212]. Bei der Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mit Natrium hingegen bleibt die monokline Symmetrie der Ausgangsverbindung erhalten und es entsteht eine Verbindung mit der stöchiometrischen Formel  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [213]. Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit wurde noch über eine interessante Cluster-Verbindung berichtet,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$  [226], welche sich aus  $\text{Mo}_3\text{O}_{13}$ -Clustern aufbaut. Sie weist eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb  $T_{\chi_{\max}} = 10$  K auf.

Nachfolgend soll u.a. auf eine im Rahmen dieser Arbeit entdeckte neue Klasse von Alkalimetall-Eisenmolybdaten eingegangen werden, deren Struktur nicht mehr durch isolierte  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder und  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder aufgebaut wird. Vielmehr sind nun  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder miteinander zu größeren Baueinheiten verknüpft und erst diese durch  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder verbunden.

## 7.2 Die Verbindung $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

### 7.2.1 Synthese von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

$\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wird bei dem Versuch, die zu  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (vgl Kapitel 7.3) analoge Cs-Verbindung zu synthetisieren, erhalten. Dazu werden die folgenden Ausgangssubstanzen in der angegebenen Stöchiometrie in einer Quarzampulle unter Vakuum abgeschmolzen und auf  $750^\circ\text{C}$  für drei Tage erhitzt:

$\text{MoO}_3$	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
2.5	0.5	0.166	0.833	[mol]

Nach dieser Zeit findet sich in der Ampulle ein vielfarbiger Schmelzkuchen, der sich aus schwarzen, roten und grünlichen kristallinen Bereichen zusammensetzt. Nach EDS-Analyse enthalten alle Bereiche die eingesetzten vier Elemente. Bis jetzt gelang jedoch lediglich eine Identifizierung der roten und schwarzen Phase. Die Zusammensetzung nach halbquantitativer EDS-Analyse liegt für die rote Phase bei Cs:Mo:Fe = 1:2:1. Die schwarze Phase konnte als  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  (vgl. Kapitel 7.5) identifiziert werden, die grünliche weist einen geringeren Cs- und Fe-Anteil gegenüber Molybdän (Cs:Mo:Fe = 1:4:1) auf. Sauerstoff läßt sich nach dieser Methode nur qualitativ nachweisen. Sowohl  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  als auch  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  sind, im Gegensatz zu der grünlichen Phase, in Wasser unlöslich und können so von dieser abgetrennt werden.

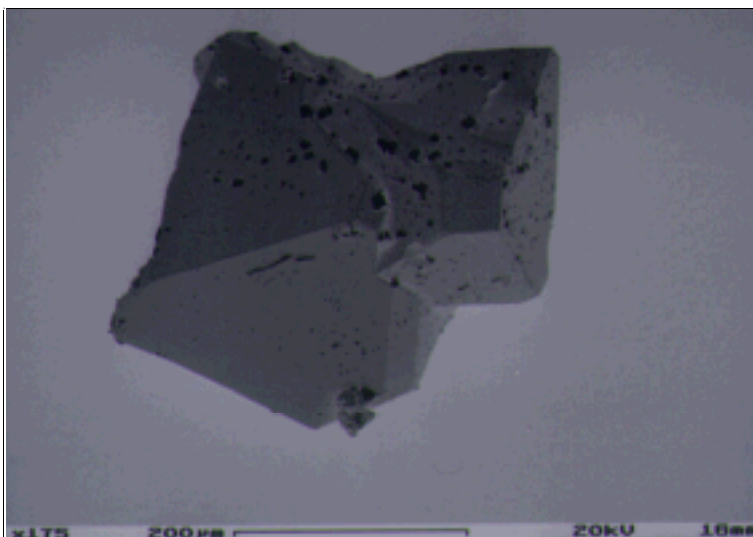


Abbildung 135:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

### 7.2.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Ein pyramidaler rötlicher Kristall wird auf einem Glasfaden mit Epoxidkleber befestigt und mit Hilfe eines Goniometerkopfes auf einem Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) justiert und zentriert. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgt mit dem automatischen Suchprogramm des Diffraktometers, wobei 45 Reflexe im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$  indiziert werden:

$$a = 10.946(1) \text{ [Å]} \quad \alpha = 90.00$$

$$b = 10.946(1) \text{ [Å]} \quad \beta = 90.00$$

$$c = 10.946(1) \text{ [Å]} \quad \gamma = 90.00$$

Die Intensitäten dreier Checkreflexe, die nach jeweils 97 gemessenen Reflexen bestimmt werden, zeigen keine signifikanten Veränderungen. Die Datensammlung erfolgt im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$ -Methode. Die Datenreduktion wird unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisierungseffekten sowie einer Profilanpassung mittels der XDISK-Routine durchgeführt. Die Absorption wird durch eine semi-empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, XEMP) berücksichtigt.

Die beobachtete Laue-Symmetrie und die systematischen Auslöschungen sind konsistent mit der kubischen Raumgruppe P2(1)3. Die Lösung der Struktur erfolgt mit direkten Methoden. Die gefundenen Startparameter geben die Lagen der Cs-Atome und des Mo-Atoms an. Die Positionen der Fe- und O-Atome werden durch Anwendung sukzessiver Fourier-Analysen aufgefunden. Die abschließende Verfeinerung erfolgt mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome sowie einer zusätzlichen Extinktionskorrektur, die den wR2-Wert um 0.02 verbessert. Die endgültigen Gütefaktoren für das Strukturmodell sind  $R1 = 0.027$  und  $wR2 = 0.075$ .

Die Ergebnisse der Einkristalluntersuchung sind im Anhang (9.2.17) zusammengefaßt, die Meßbedingungen sind in Tabelle 47 aufgelistet. Mit dem Programm LAZY PULVERIX kann ein Röntgenbeugungsdiagramm berechnet werden, mit dem die Bildungsbedingungen der Substanz untersucht werden können (Abbildung 136).



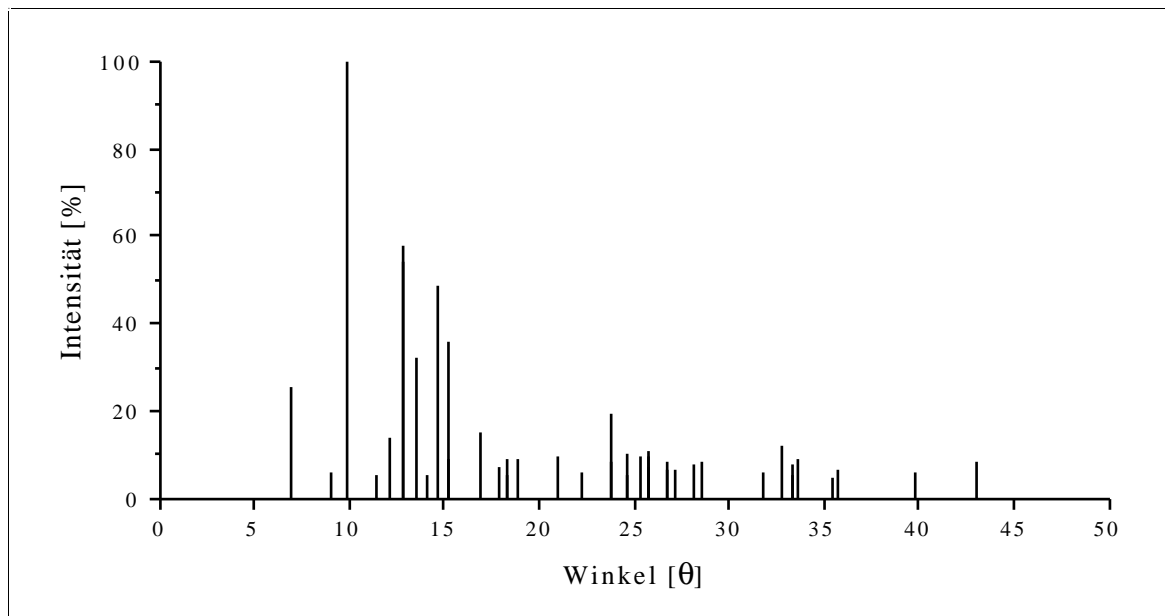
Tabelle 47: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

Summenformel	$\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$
Molmasse [g/mol]	857.31
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	P2(1)3
a [Å]	10.946(1)
b [Å]	10.946(1)
c [Å]	10.946(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1311.5(2)
Formeleinheiten pro Zelle	12
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.4, rote Pyramide
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.342
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	5.26 ≤ 2θ ≤ 54.07
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	0 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 1, -14 ≤ l ≤ 0
Anzahl der gemessenen Reflexe	1841
symmetrieunabhängige Reflexe	685
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	680
R <sub>(int)</sub>	0.028
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	10.47
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.3989 / 0.7815
F(000) [e]	1536
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	59
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0479 P) <sup>2</sup> + 9.0 P} mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.027 / 0.075
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.028 / 0.075
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.099
Extinktionskorrektur	0.0294(1)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	1.23 / -1.42

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Abbildung 136: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

### 7.2.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist bis auf die Positionen der Cs-Atome isostrukturell zu dem Mineral Langbeinit [214]. Die Elementarzelle ist in der Abbildung 137 dargestellt.

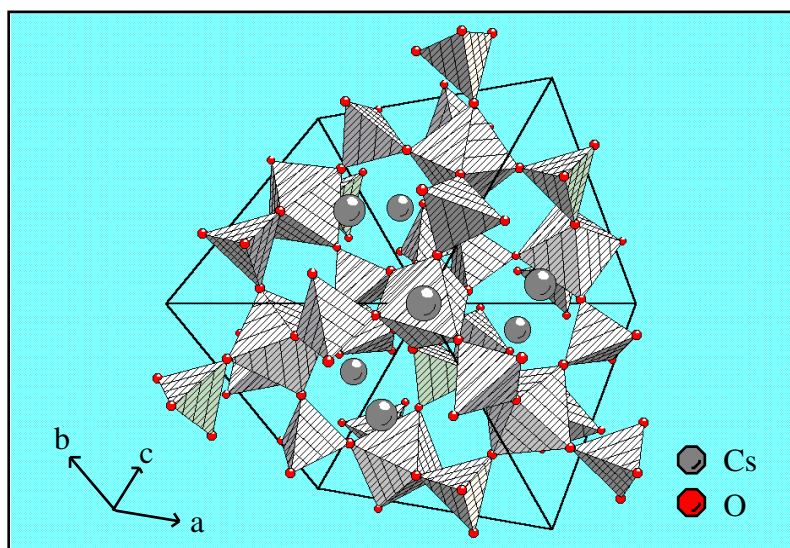


Abbildung 137:

Kombinierte Kugel/  
Polyederdarstellung der  
Elementarzelle von  
 $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  entlang  
der Raumrichtung (111)

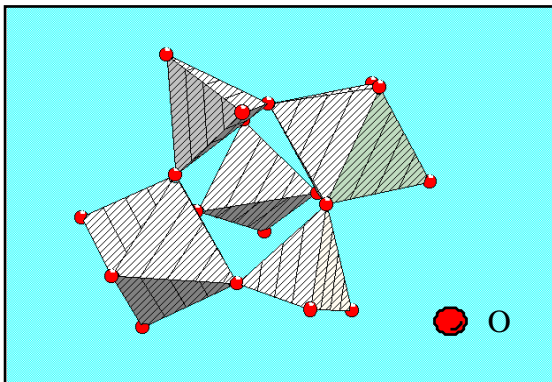
Die Struktur baut sich aus jeweils isolierten  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern und  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern auf. Jedes Tetraeder ist über seine vier Ecken mit sechs Oktaedern verbunden. Dabei ergeben sich fünf verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten für die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder. In der nachfolgenden Tabelle 48 sind die einzelnen Möglichkeiten zusammengestellt.

Tabelle 48: Verknüpfungsmöglichkeiten der FeO<sub>6</sub>-Oktaeder durch MoO<sub>4</sub>-Tetraeder

Fe-Fe	Distanz [Å]	Tetraederzahl	O-Atome
Fe(1)-Fe(2)	5.215(3)	3	O(3)/O(4)
Fe(1)-Fe(2)	5.534(2)	2	O(1)/O(2) sowie O(2)/O(3)
Fe(1)-Fe(2)	6.527(2)	1	O(1)/O(4)
Fe(1)-Fe(1)	6.803(1)	1	O(2)/O(4)
Fe(2)-Fe(2)	6.714(1)	1	O(1)/O(3)

Das größte der gebildeten Strukturelemente ist eine [Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>18</sub>]-Einheit, die aus drei MoO<sub>4</sub>-Tetraedern und jeweils einem Fe(1)O<sub>6</sub>- und einem Fe(2)O<sub>6</sub>-Oktaeder besteht. Die Verbindung der Polyeder erfolgt über die Tetraederkante O(3)/O(4) (Abbildung 138).

Abbildung 138:  
[Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>18</sub>]-Einheit in Cs<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>



Diese [Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>18</sub>]-Einheiten sind miteinander ringförmig verknüpft. Die Abbildung 139 stellt einen solchen Ring, gebildet aus acht in Richtung der c-Achse zickzackförmig angeordneten Einheiten, dar. Das sich so ergebende Kreisgebilde wird durch eine neunte Einheit ausgefüllt.

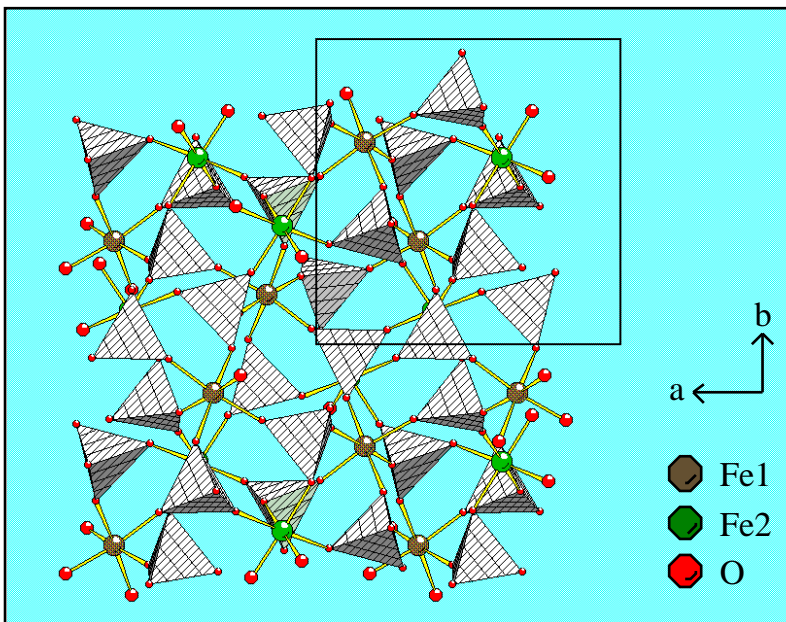
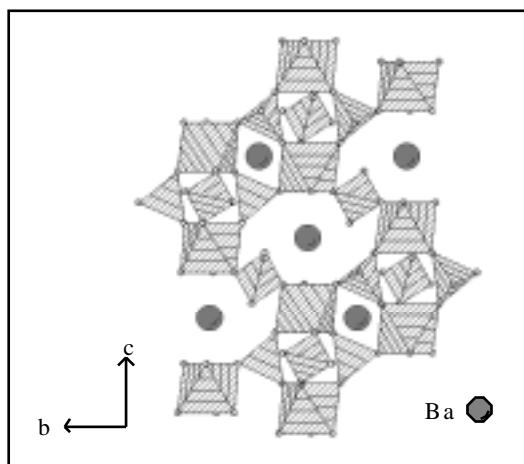


Abbildung 139:

Acht zu einem kreisförmigen Element verknüpfte [Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>18</sub>]-Einheiten, in dessen Mitte eine neunte Einheit positioniert ist

Diese jedoch keinesfalls ebenen „Ringe“ sind in alle drei Raumrichtungen miteinander verbunden. Sie bilden somit eine Fülle von Käfigen, in denen die Cs-Atome in einer unregelmäßigen (9+3)-Koordination liegen. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu den sogenannten Nasicon-Verbindungen [215]. Die Rolle des Molybdates wird in diesen Strukturen von Phosphatgruppen übernommen, die mit  $\text{MO}_6$ -Oktaedern ( $M = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Nb}$ ) ebenfalls analoge  $[\text{M}_2\text{P}_3\text{O}_{18}]$ -Einheiten bilden. Sie sind jedoch gleichförmig und eben zueinander angeordnet und bilden zickzack-förmige Kanäle, innerhalb derer die oktaedrisch koordinierten eingelagerten Kationen eine hohe Ionenbeweglichkeit besitzen (Abbildung 140) [216].

Abbildung 140:  
Nasicon-Struktur von  $\text{BaMo}_2(\text{PO}_4)_3$



Viele der Nasicon-Verbindungen sind gemischtvalent, was sich in einer Verzerrung der  $\text{MO}_6$ -Oktaeder bemerkbar macht, da sich die unterschiedlich geladenen Ionen in ihren Größen unterscheiden. In  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist dieser Effekt nicht beobachtbar, da beide Fe-Atome als  $\text{Fe}^{+2}$  vorliegen. Der gemittelte Fe-O-Bindungsabstand liegt für Fe(1) bei 2.115 Å und für Fe(2) bei 2.117 Å.

## 7.3 Die Verbindung $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

### 7.3.1 Synthese von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Bei dem Versuch, mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse ein neues reduziertes Bariummolybdänoxid zu synthetisieren (vgl. Tabelle 34, Kapitel 6.2.3, Seite 162), wurden an der Kathode neben  $\text{Na}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$  einige wenige schwarzrote Kristalle gefunden. Die Versuchsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle 49 angegeben:

Tabelle 49: Bedingungen der Schmelzflußelektrolyse von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

BaO	$\text{MoO}_3$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	t	T	A	V	Ergebnis
1	5	2	14h	680°C	0.08	0.03	$\text{Na}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17} + \text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die halbquantitative EDS-Analyse der Kristalle ergibt einen überraschenden Gehalt an Eisen, Na:Mo:Fe = 1:2:1. Als Eisenquelle werden korrodierte Teile der aus Inconel 600 bestehenden Apparatur angenommen, die während der Reaktion in die Schmelze gefallen sind. Die Verbindung kann weiterhin durch Festkörperreaktion erhalten werden. Dazu werden die nachstehend angegebenen Ausgangssubstanzen in eine Quarzampulle unter Vakuum ( $10^{-2}$  Torr) abgeschmolzen und für eine Woche auf  $680^{\circ}\text{C}$  erhitzt:

MoO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2.5	0.5	0.166	0.833	[mol]
2.5	0.5	0.20	0.80	[mol]

Nach dieser Zeit wird die Temperatur nochmals auf  $750^{\circ}\text{C}$  für die Dauer eines Tages gesteigert und dann innerhalb von zehn Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Die sich in der Ampulle gebildete Schmelze enthält Bereiche der schwarzroten kristallinen Masse der Zielsubstanz sowie noch nicht identifizierte, bräunliche sowie grünliche Phasen. Da  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  nicht wasserlöslich ist, kann es so von den anderen Phasen abgetrennt werden.

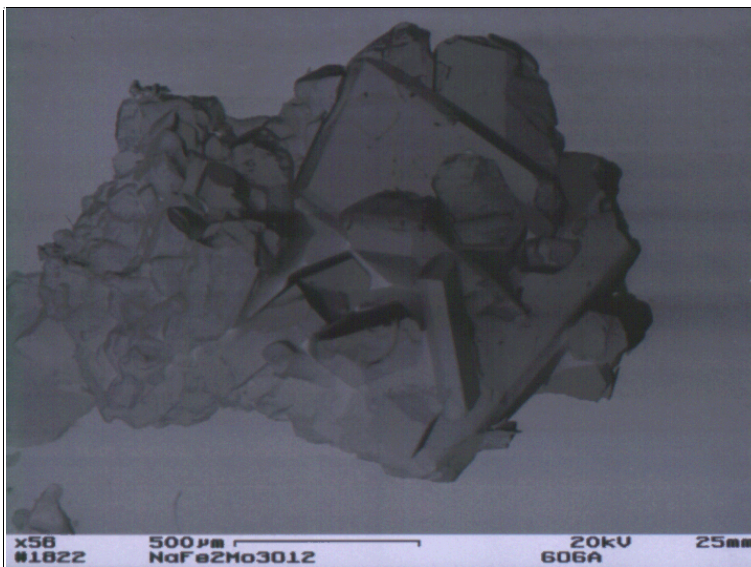


Abbildung 141:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

### 7.3.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Für die Kristallstrukturbestimmung von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wird unter dem Mikroskop ein etwa  $0.2 \times 0.2 \times 0.3$  mm großer quaderförmiger Kristall ausgesucht, auf der Spitze eines Glasfadens mit Epoxidkleber befestigt und auf dem Goniometerkopf eines Vierkreis-

diffraktometers (Syntex P2<sub>1</sub>) optisch zentriert. Mit dem automatischen Suchprogramm werden 45 Reflexe im Winkelbereich  $15^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  gesucht und indiziert. Die erhaltenen Gitterkonstanten der Elementarzelle werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert:

$$\begin{array}{ll} a = 6.908(1) [\text{\AA}] & \alpha = 80.25(3) \\ b = 6.942(1) [\text{\AA}] & \beta = 83.69(3) \\ c = 11.057(2) [\text{\AA}] & \gamma = 80.73(3) \end{array}$$

Die Messung wird im  $\Theta/2\Theta$ -Modus durchgeführt, wobei die Meßbedingungen durch die regelmäßige Kontrolle (alle 97 Reflexe) der Intensitäten und Profile dreier ausgewählter Standardreflexe überprüft werden. Dabei ergeben sich keinerlei Unregelmäßigkeiten. Die Rohdaten werden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen und unter Berücksichtigung einer Profilanpassung zu relativen Strukturamplituden reduziert. Diese werden anschließend einer semi-empirischen Absorptionskorrektur unterworfen.

Aufgrund der vorliegenden Laue-Symmetrie sowie der Auslöschungsbedingungen ergibt sich die Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Struktur kann mittels direkter Methoden gelöst werden. Die Lagen der Molybdän- sowie Eisen-Atome können direkt der Elektronendichtekarte entnommen werden. Die Positionen der übrigen Atome werden durch sukzessive Verfeinerungszyklen mit abschließender Differenz-Fourier-Synthese bestimmt. Die Anwendung einer Extinktionskorrektur sowie die Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome lassen das Strukturmodell zu  $R1 = 0.031$  und  $wR2 = 0.069$  konvergieren. Die abschließende Elektronendichtekarte ergibt keine auffälligen Peaks ( $\leq 0.91 e^-/\text{\AA}^3$ ).

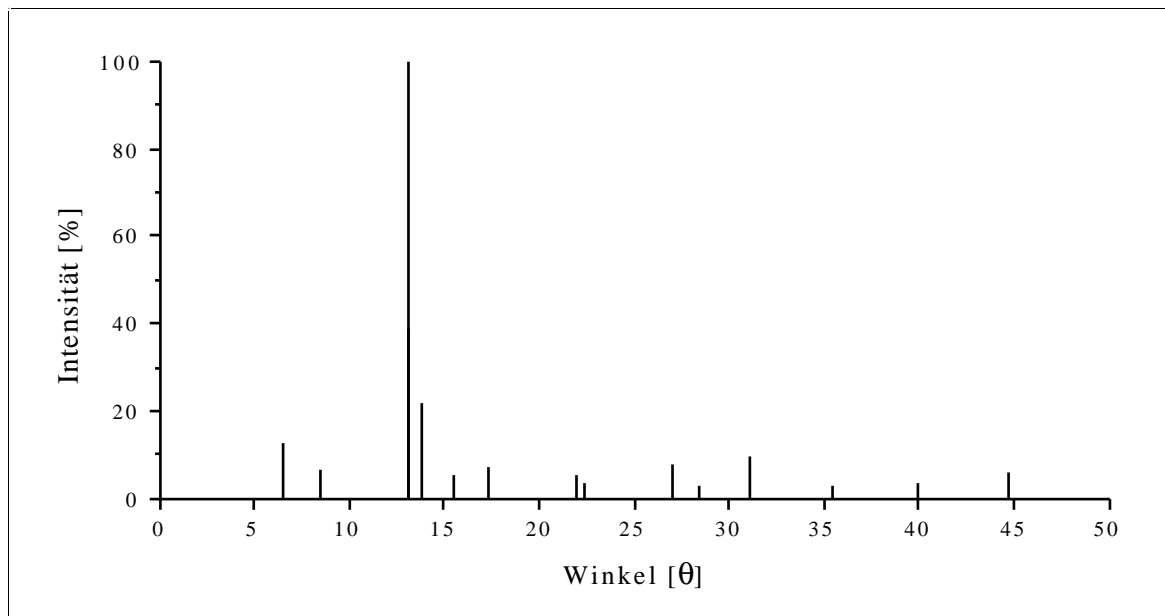
Weitere Einzelheiten und Ergebnisse zur Kristallstrukturbestimmung von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sind in Tabelle 50 sowie im Anhang (9.2.18) gegeben. Die Berechnung eines theoretischen Pulverröntgenbeugungsdiagramms wurde durchgeführt (Abbildung 142).

Tabelle 50: Kristallographische Daten und Meßparameter für NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Summenformel	NaFe <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Molmasse [g/mol]	614.49
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	6.908(1)      α = 80.25(3)
b [Å]	6.942(1)      β = 83.69(3)
c [Å]	11.057(2)     γ = 80.73(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	513.9(1)
Formeleinheiten pro Zelle	5
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.3, schwarzer Quader
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3.971
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	6.0 ≤ 2θ ≤ 54.12
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 1, -8 ≤ k ≤ 8, -14 ≤ l ≤ 14
Anzahl der gemessenen Reflexe	2827
symmetrieunabhängige Reflexe	2261
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	1783
R <sub>(int)</sub>	0.024
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.42
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.5659 / 0.5972
F(000) [e]	570
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	168
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0296 P) <sup>2</sup> + 1.42 P} mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.031 / 0.069
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.046 / 0.073
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.068
Extinktionskorrektur	0.0020(4)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	0.91 / -1.26

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad [b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] GOOF = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Abbildung 142: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

### 7.3.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Elementarzelle von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist in Abbildung 143 dargestellt. Wie die im Kapitel 7.2.3 diskutierte Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  besteht auch  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  aus  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern sowie  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern, die jedoch nun nicht mehr jeweils abwechselnd miteinander verknüpft sind. Vielmehr kommt es zu einer Paarbildung der Fe(1)-Atome, die in doppeloktaedrischer Koordinierung als  $[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-O})_2\text{O}_{10}]$ -Einheiten vorliegen. Die gemeinsame Oktaederkante wird aus zwei O(10)-Atomen gebildet. Der Fe(1)-Fe(1)-Abstand beträgt  $3.203(2) \text{ \AA}$ .

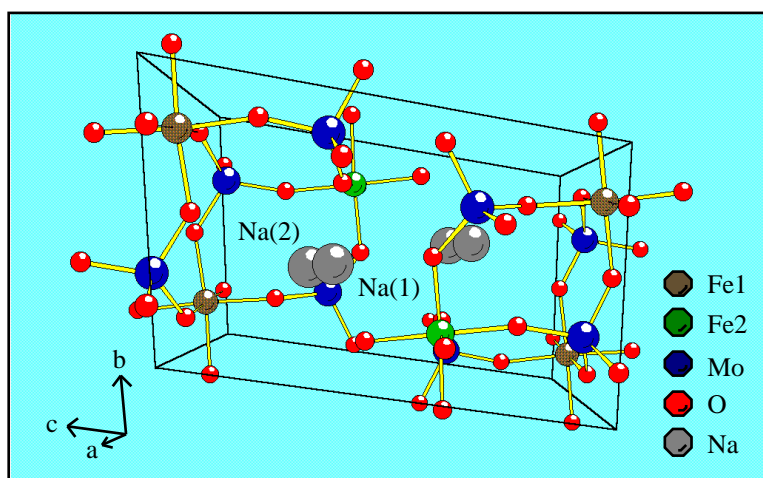


Abbildung 143:

Ansicht der Elementarzelle von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  entlang der kristallographischen a-Achse



Diese Doppeloktaeder sind durch  $\text{Mo}(3)\text{O}_4$ -Tetraeder miteinander verbunden, so daß sich  $\infty[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schichten parallel der ab-Ebene ausbilden. Die Bindung zwischen den  $\text{Mo}(3)\text{O}_4$ -Tetraedern und den Doppeloktaedern erfolgt über die O-Atome O(2), O(6) und O(10) (Abbildung 144).

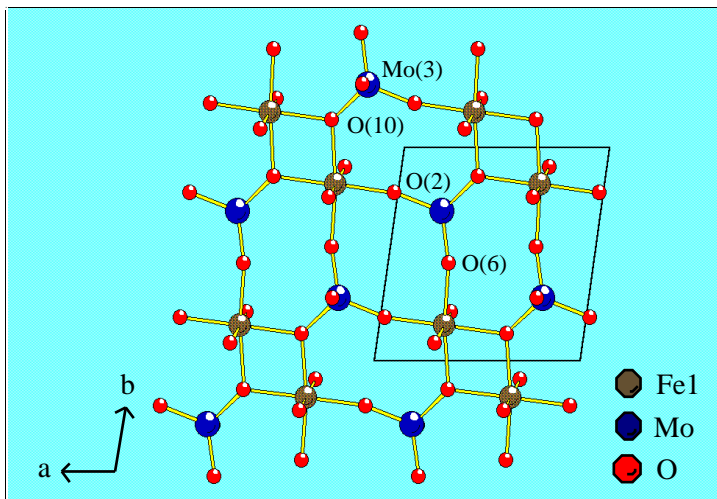


Abbildung 144:

Die  $\infty[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schicht parallel der ab-Ebene in  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Zwischen den so gebildeten Schichten befinden sich die Fe(2)-, Mo(1)- und Mo(2)-Atome in oktaedrischer bzw. tetraedrischer Sauerstoffkoordination. Jeder  $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder ist dabei mit einem  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder verknüpft. In Richtung der a-Achse verbinden  $\text{Mo}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder die Oktaeder über O(1) und O(9), entlang der b-Achse erfolgt die Verbindung durch  $\text{Mo}(1)\text{O}_4$ -Tetraeder über O(4) und O(7). Dadurch ergeben sich quadratische Gittereinheiten bestehend aus zwei  $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ -Oktaedern und jeweils einem  $\text{Mo}(1)\text{O}_4$ - und  $\text{Mo}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder (Abbildung 145). Die mittleren Mo-O-Distanzen liegen einheitlich bei 1.767 Å.

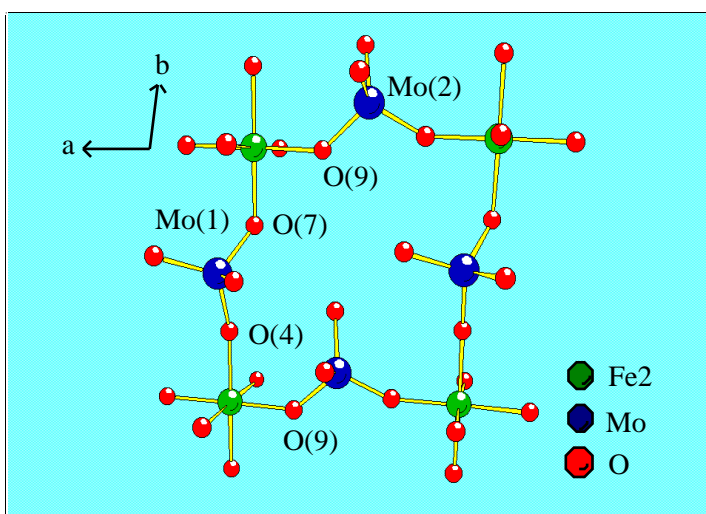
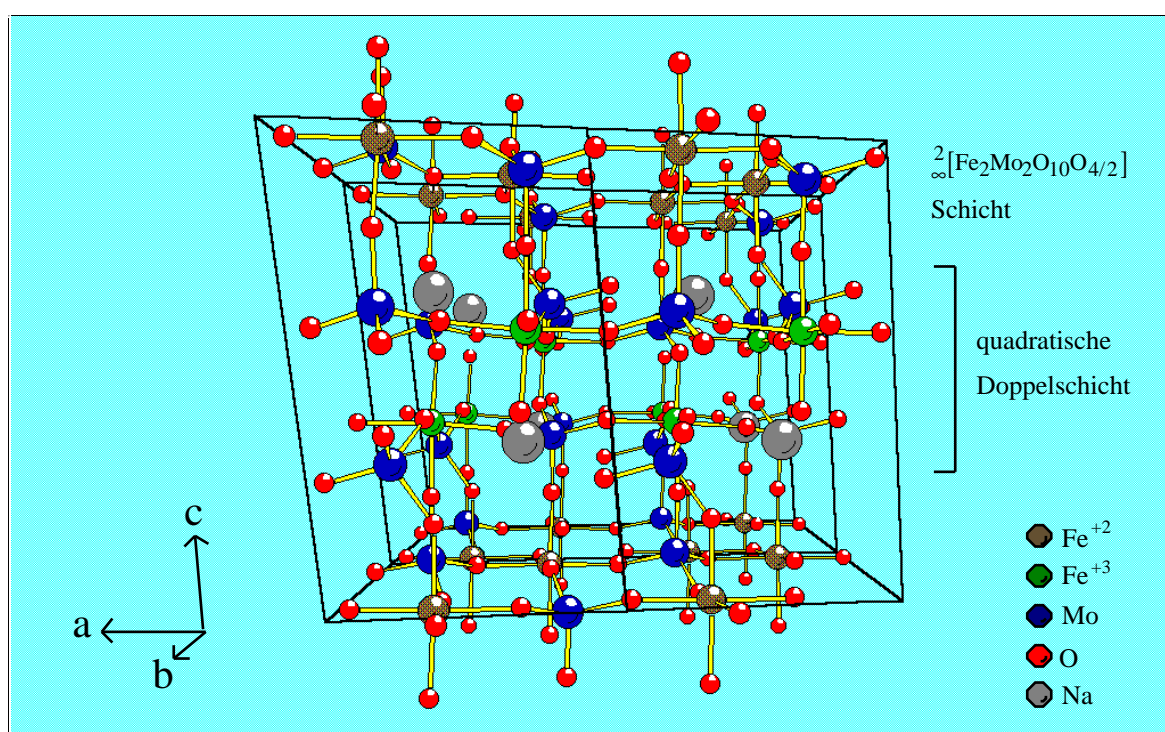


Abbildung 145:

Quadratische Gittereinheit in  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die beschriebenen Gittereinheiten ergeben eine Schicht parallel  $ab$  und, durch eine versetzte Anordnung in Richtung der  $c$ -Achse bedingt, entsprechend eine Doppelschicht (Abbildung 146). Die Bindungen zu der zuvor erwähnten  $\infty^2[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schicht erfolgen über die in den jeweiligen Schichten noch nicht abgesättigten O-Atome der  $\text{Fe}(\text{O})_6$ -Oktaeder und  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der Koordinationstetraeder von  $\text{Mo}(3)$  nur mit drei  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern verknüpft ist, die vierte Ecke des Tetraeders ist an Natrium gebunden.

Abbildung 146: Darstellung der Schichtenabfolge in  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$



Die Lage des Natriums ist aufgesplittet (Abstand:  $0.67(1) \text{ \AA}$ ) und jedes Na-Atom liegt fünffach koordiniert vor. Die mittleren Na-O-Bindungslängen betragen für Na(1)  $2.38 \text{ \AA}$  und für Na(2)  $2.48 \text{ \AA}$ . Der größere Raum, der für Na(2) gegenüber Na(1) zur Verfügung steht, erklärt den etwas höheren Besetzungsfaktor für Na(2):  $0.55(1)$  zu  $0.45(1)$ . Die sich durch die ganze Struktur ziehenden Kanäle sind nur an wenigen Stellen aufgeweitet, um den Na-Atomen Platz zu gewähren, so daß es sich hier um eine echte Käfigstruktur handelt.

Die Untersuchung der mittleren Bindungslänge zwischen Eisen und Sauerstoff ergibt für Fe(1)  $2.059 \text{ \AA}$  und für Fe(2)  $2.014 \text{ \AA}$ . Aufgrund einer Betrachtung der Stöchiometrie der Verbindung ist es naheliegend, daß sowohl  $\text{Fe}^{+2}$  als auch  $\text{Fe}^{+3}$  vorliegen. Deshalb wird für die Fe-Atome in Tabelle 51 eine Betrachtung der Bindungswerten durchgeführt [217].

Tabelle 51: Bindungswalenzen  $V_i$  der Fe-Atome in  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

Atom	Fe(1)	Fe(2)
$\text{Fe}^{+2}$	2.499	2.819
$\text{Fe}^{+3}$	2.673	3.016

Zusammen mit dem Auftreten von Fe(1) in doppeloktaedrischer Koordination ergibt sich der Schluß, daß die Position des Fe(1) durch  $\text{Fe}^{+2}$  und die von Fe(2) durch  $\text{Fe}^{+3}$  besetzt ist. Der Vergleich der Struktur dieser Verbindung mit derjenigen des durch elektrochemische Einlagerung erhaltenen  $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (vgl. Kapitel 7.1) ergibt deutliche Unterschiede. In der Einlagerungsverbindung ist jeder  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder mit einem  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder verbunden und die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder sind nicht direkt miteinander verknüpft. Die monokline Kanalstruktur der Ausgangsverbindung  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bleibt bis auf eine Gitteraufweitung erhalten und es ergeben sich keine auffälligen Änderungen der Fe-O-Distanzen, was auf eine statistische Verteilung der  $\text{Fe}^{+2}$ - und  $\text{Fe}^{+3}$ - Ionen hindeutet.

## 7.4 Die Verbindung $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

### 7.4.1 Synthese von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

$\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  kann bei der Verwendung der nachfolgend aufgeführten Substanzen synthetisiert werden:

$\text{MoO}_3$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
2.5	0.5	0.3	0.7	[mol]
2.5	0.5	0.4	0.6	[mol]

Dazu werden die miteinander innig vermengten Edukte in eine Quarzampulle gefüllt und bei einem Vakuum von etwa  $10^{-2}$  Torr abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einem Ofen für die Zeitdauer von einer Woche auf  $800^\circ\text{C}$  erhitzt und dann mit  $1^\circ\text{C}$  pro Minute auf Raumtemperatur abgekühlt. In der erstarrten grünlichbraunen Schmelze finden sich zahlreiche, bis etwa 0.5 mm große, schwarzrote Kristalle. Eine halbquantitative EDS-Analyse ergibt das Vorliegen von  $\text{Fe}:\text{Mo}:\text{Na} = 4:4:1$ . Die Kristalle können von der sie umgebenden Matrix durch ein dreitägiges Wasserbad abgetrennt werden.

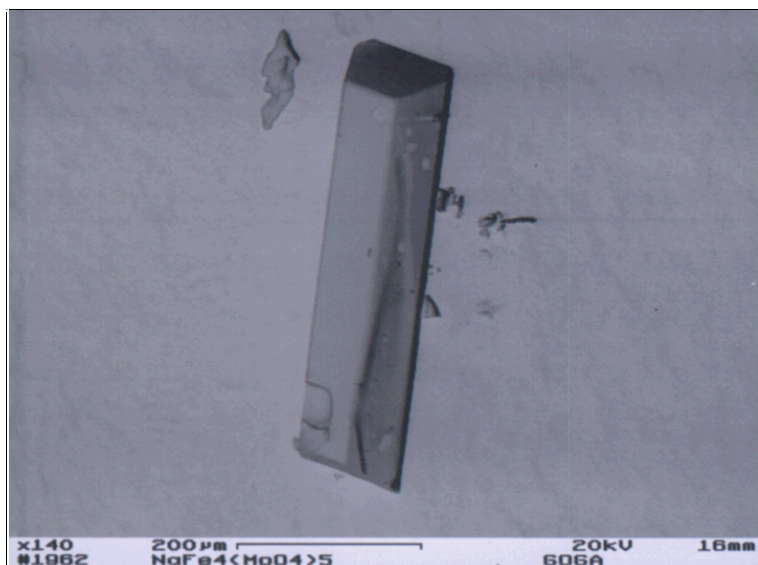


Abbildung 147:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

#### 7.4.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Ein quaderförmiger Kristall wird mit Epoxidkleber an der Spitze einer Glaskapillare befestigt. Diese befindet sich auf dem Probenhalter eines Goniometerkopfes, der auf ein Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) geschraubt wird. Auf der Basis von 54 zufällig gefundenen Reflexen im Bereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  werden die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt:

$$\begin{aligned} a &= 6.952(1) \text{ [\AA]} & \alpha &= 87.21(3) \\ b &= 7.033(1) \text{ [\AA]} & \beta &= 87.59(3) \\ c &= 17.877(4) \text{ [\AA]} & \gamma &= 78.95(3) \end{aligned}$$

Die Intensitäten dreier Checkreflexe, die nach jeweils 97 gemessenen Reflexen bestimmt werden, zeigen keine signifikanten Veränderungen. Die Datensammlung erfolgt im Bereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 54^\circ$  nach der  $\theta/2\theta$ -Methode. Die Datenreduktion wird unter Berücksichtigung von Lorentz- und Polarisierungseffekten sowie einer Profilanpassung mittels der XDISK-Routine des SHELXL-97-Programmpaketes durchgeführt. Die Absorption wird durch eine semi-empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan, XEMP) berücksichtigt. Die beobachtete Laue-Symmetrie und die systematischen Auslöschungen sind konsistent mit der triklinen Raumgruppe P-1, die auch durch die korrekte und erfolgreiche Lösung und Verfeinerung der Struktur bestätigt wird.

Tabelle 52: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{NaFe}_4(\text{Mo}_5\text{O}_4)_5$ 

Summenformel	$\text{NaFe}_4\text{Mo}_5\text{O}_{20}$
Molmasse [g/mol]	1046.06
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
a [Å]	6.952(1) $\alpha = 87.21(3)$
b [Å]	7.033(1) $\beta = 87.59(3)$
c [Å]	17.877(4) $\gamma = 78.95(3)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	856.4(3)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.2 x 0.2 x 0.3, dunkelroter Quader
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.057
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.56 \leq 2\theta \leq 54.11$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -22 \leq l \leq 22$
Anzahl der gemessenen Reflexe	4677
symmetrieunabhängige Reflexe	3747
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	3617
R <sub>(int)</sub>	0.013
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	6.94
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.5707 / 0.6546
F(000) [e]	970
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	276
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0271 P)^2 + 2.70 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.022 / 0.060
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.023 / 0.061
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.242
Extinktionskorrektur	0.0199(4)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	0.88 / -0.86

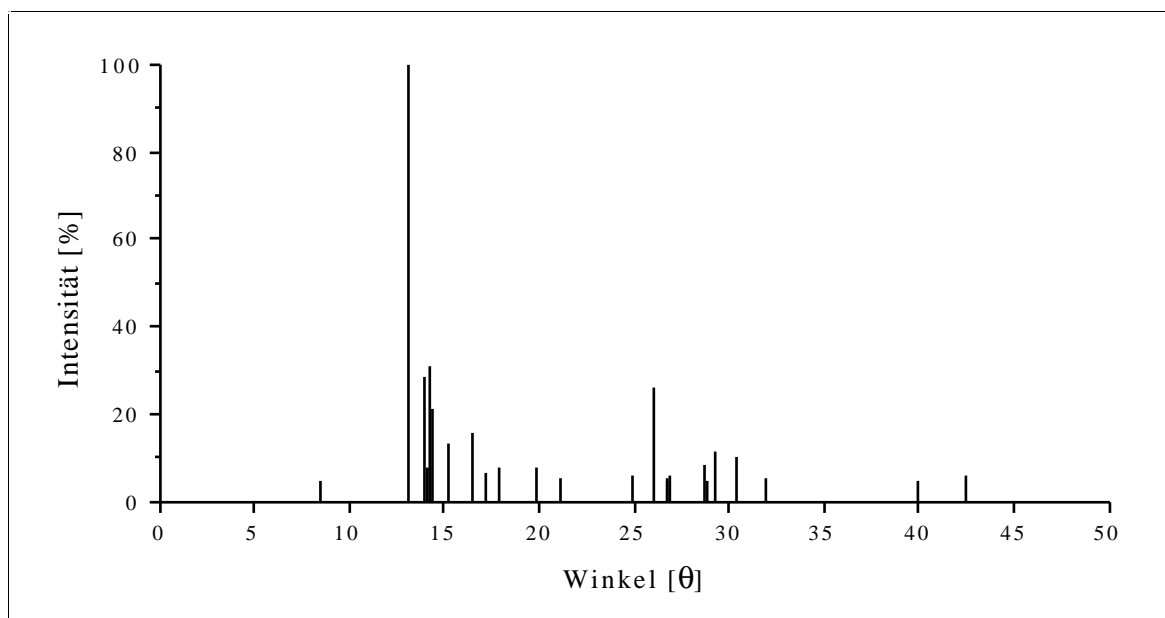
$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \qquad [b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] \text{GOOF} = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Die Startwerte der Mo- und Fe-Atome können mittels der direkten Methoden bestimmt werden. Die weitere Verfeinerung erfolgt durch die sukzessive Anwendung von Fourier-Transformationen und liefert die Positionen der O- und Na-Atome. Dabei teilt sich die Lage des gefundenen Na-Atoms in zwei Positionen mit einem Abstand von  $0.84(1) \text{ \AA}$  voneinander auf. Die weitere Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der beiden Lagen unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Extinktionskorrektur und Einführung anisotroper Temperaturfaktoren führt zu einem abschließenden Gütefaktor von  $R1 = 0.022$  ( $wR2 = 0.060$ ). Die Besetzungsfaktoren für Na(1) und Na(2) konvergieren dabei zu  $0.540(1)$  bzw.  $0.460(1)$ . Die abschließende Elektronendichtekarte ergibt keine auffälligen Restwerte.

Weitere Einzelheiten zu den Ergebnissen sind in Tabelle 52 sowie im Anhang (9.2.19) angegeben. Aus den Ergebnissen läßt sich mit Hilfe des Programms LAZY PULVERIX ein Röntgenbeugungsdiagramm berechnen, welches sich zur Überprüfung der erhaltenen Phasen bei Reaktionen im Phasensystem Na/Fe/Mo/O eignet. Es ist in Abbildung 148 wiedergegeben.

Abbildung 148: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$



### 7.4.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Eine Darstellung der Elementarzelle von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ist in der Abbildung 149 gezeigt. Wie bereits  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (vgl. Kapitel 7.2.3 und 7.3.3) ist auch  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  aus  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern und  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern aufgebaut, die miteinander verknüpft sind und eine käfigartige Struktur bilden.

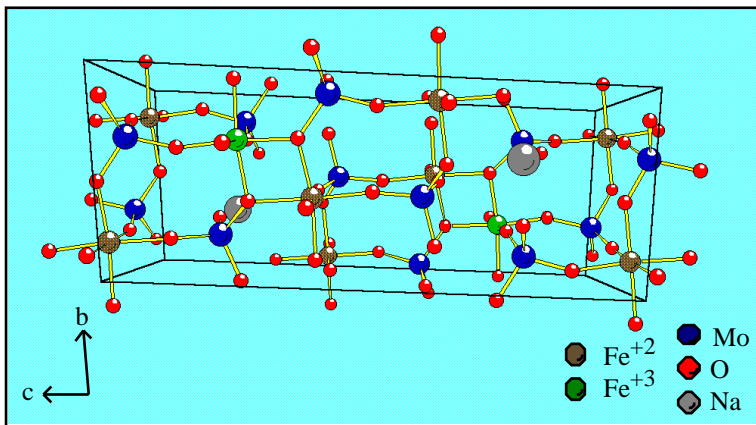


Abbildung 149:

Sicht entlang der kristallographischen a-Achse auf die Elementarzelle von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Die Fe-Atome formen zwei verschiedenartige Baueinheiten. Eine Baueinheit wird durch Fe(4) gebildet, welches in doppeloktaedrischer Sauerstoffkoordination vorliegt. Die Oktaeder sind über zwei O(3)-Atome kantenverknüpft. Dabei ergeben sich Fe(4)-Fe(4)-Distanzen von  $3.197(2) \text{ \AA}$ , die somit sehr ähnlich zu den in  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  gefundenen Fe(1)-Fe(1)-Distanzen ( $3.203(2) \text{ \AA}$ ) der dort auftretenden Doppeloktaeder sind. Die Doppeloktaeder sind auch auf die gleiche Art und Weise wie in  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  über  $\text{Mo(2)O}_4$ -Tetraeder zu  $\infty[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schichten parallel der ab-Ebene verbunden (Abbildung 150).

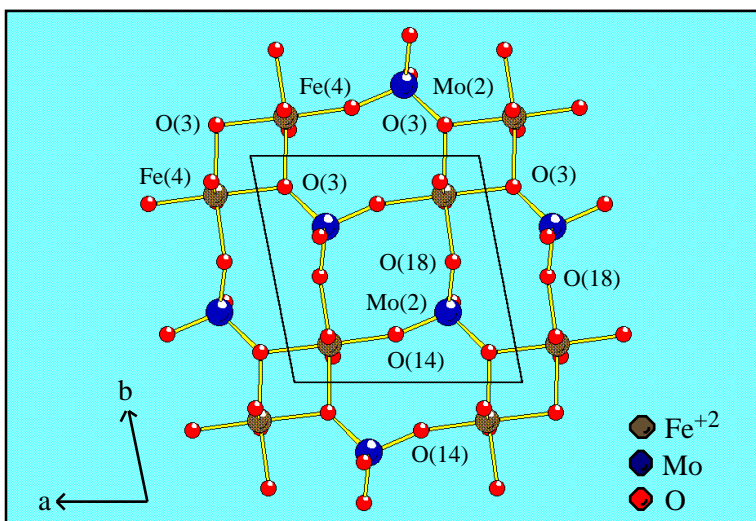
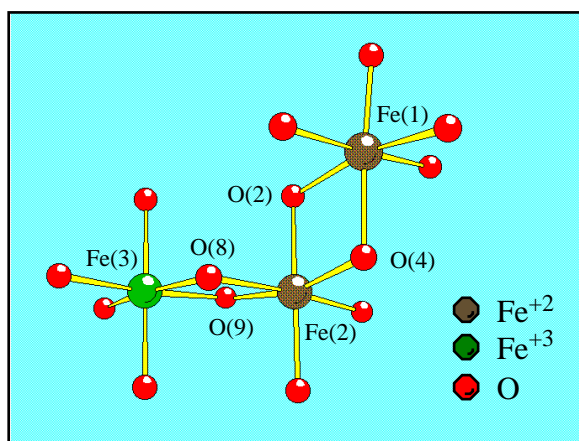


Abbildung 150:

Die  $\infty[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schicht parallel der ab-Ebene

Zwischen diesen Schichten ist eine Doppelreihe der zweiten Baueinheit  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ , gebildet aus den drei übrigen Fe-Atomen, stapelförmig entlang der a-Achse angeordnet. Sie besteht aus drei über gemeinsame Kanten gewinkelt kondensierten  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern (Abbildung 151).

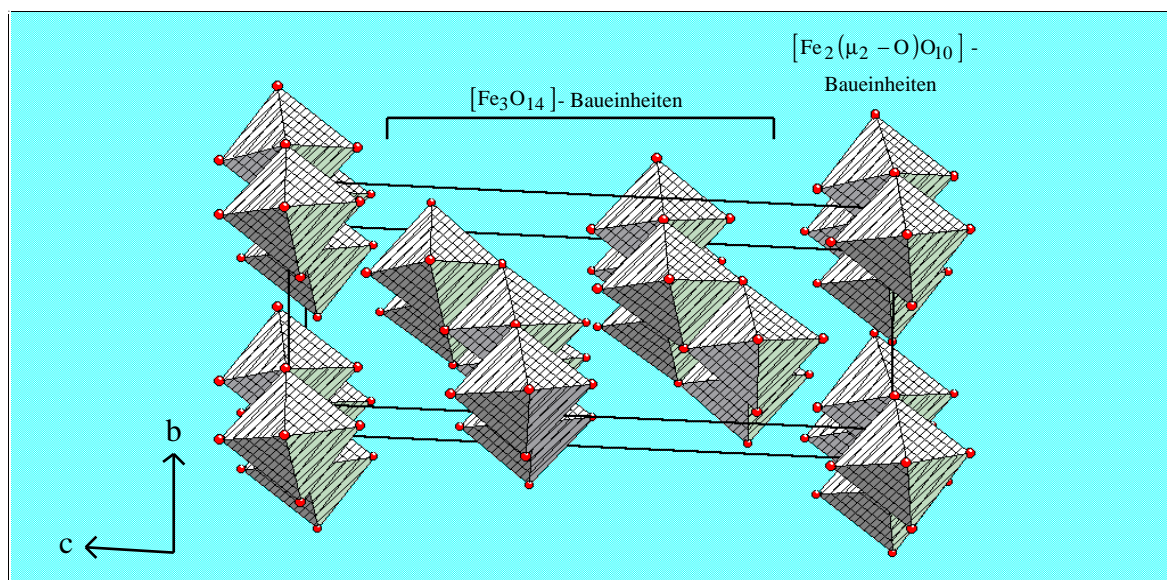
Abbildung 151:  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Baueinheit in  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$



Die Verbindung zwischen Fe(1) und Fe(2) erfolgt über die gemeinsame Kante gebildet aus O(2) und O(4). Fe(2) ist wiederum mit Fe(3) über die Kante O(8)/O(9) verbunden. Die sich ergebenden Fe-Fe-Abstände betragen für Fe(1)-Fe(2) 3.299(1) Å, und für die Kombination Fe(2)-Fe(3) 3.203(1) Å. Wie bereits erwähnt, sind diese Baueinheiten in Richtung der a-Achse gestapelt (Abbildung 152).

Die Ecken der jeweiligen Oktaeder sind über  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder miteinander verbunden. Gleichzeitig verbinden die Tetraeder die Einheiten untereinander parallel der c-Achse als auch diese mit den  $\infty^2[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schichten.

Abbildung 152: Blick ungefähr entlang der a-Achse, der die Anordnung der einzelnen Bauelemente in  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  verdeutlicht





Die Koordinationspolyeder von Mo(1) und Mo(3) befinden sich ausschließlich in Kontakt zu den  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Baueinheiten. Die Tetraeder von Mo(4) und Mo(5) hingegen vermitteln sowohl zwischen den  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Einheiten untereinander als auch zwischen diesen und den  ${}^2_{\infty}[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{O}_{4/2}]$ -Schichten. Die bereits erwähnten, den Schichten angehörenden,  $\text{Mo}(2)\text{O}_4$ -Tetraeder besitzen ebenfalls eine Bindung zu den  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Einheiten. Interessant ist der  $\text{Mo}(4)\text{O}_4$ -Tetraeder, der lediglich über drei Spitzen zu entsprechenden  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern gebunden ist. Dadurch ergibt sich innerhalb der Struktur ein größerer Hohlraum, der die Na-Atome aufnimmt. Diese liegen in einer fünffachen Koordination vor. Der mittlere Bindungsabstand zu Sauerstoff beträgt für Na(1) 2.50 Å und für Na(2) 2.37 Å. Unter Berücksichtigung des etwas größeren Hohlraums für Na(1) ist der im Vergleich zu Na(2) etwas höhere Besetzungsfaktor von 0.540(1) gegenüber 0.460(1) verständlich.

Aus der Stöchiometrie der Verbindung erwächst die Frage nach den Oxidationsstufen der beteiligten Atome. Geht man davon aus, daß die Mo-Atome in der Oxidationsstufe + 6 vorliegen, dann ergibt sich ein Vorliegen von formal drei  $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen und einem  $\text{Fe}^{+3}$ - Ion. Diese formale Zuordnung wurde auch bei den entsprechenden Abbildungen berücksichtigt (vgl. Abbildungen 149 - 151). Zur Ermittlung der tatsächlichen Ladungen der einzelnen Fe-Ionen werden Betrachtungen der Bindungswerten durchgeführt. Sie sind in Tabelle 53 zusammengefaßt.

Tabelle 53: Bindungswerten  $V_i$  der Fe-Atome in  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Atom	Fe(1)	Fe(2)	Fe(3)	Fe(4)
$\text{Fe}^{+2}$	2.164	2.270	2.560	2.339
$\text{Fe}^{+3}$	2.315	2.428	2.739	2.503

Es muß festgestellt werden, daß die Unterschiede der Bindungswerten nicht so stark ausgeprägt sind wie bei  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Zudem liegen alle Fe-Atome in einer kantenverknüpften oktaedrischen Koordination und nicht als isolierte  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder vor. Jedoch scheint es so, als ob die Lage des Fe(1) vorrangig mit  $\text{Fe}^{+2}$  besetzt ist. Fe(3) scheint hauptsächlich mit dreiwertigem Eisen besetzt zu sein. Eine endgültige Aufklärung darüber kann jedoch nur eine Mößbauer-Messung geben.

#### 7.4.4 $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Die Mößbauer-Messungen werden mit einer Substanzmenge von 50 mg bei insgesamt fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 4.6 K und 300 K durchgeführt. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 153 dargestellt und die zu den Fits bei 300 K gehörenden Parameter in Tabelle 54.

Die Verbindung  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  weist vier kristallographisch unabhängige Fe-Positionen auf. Die erhaltenen Spektren werden auf dieser Grundlage interpretiert. Als erstes ist das Spektrum abgebildet, welches bei 300 K aufgenommen wurde. Es läßt sich in vier Doubletts mit Isomeriewerschiebungen zwischen  $\delta = 0.66$  mm/s und  $\delta = 1.02$  mm/s auflösen (vgl. Tabelle 54). Die Werte der Isomeriewerschiebungen liegen somit in einem für gemischtvalente Eisenverbindungen typischen Bereich, in denen das Eisen in einer oktaedrischen Sauerstoffkoordination vorliegt [207f]. Für reine  $\text{Fe}^{+2}$ -Verbindungen beträgt die Isomeriewerschiebung  $\delta = 1.1 - 1.2$  mm/s, für reine  $\text{Fe}^{+3}$ -Verbindungen dagegen nur  $\delta = 0.2 - 0.4$  mm/s [207e]. Fe(1) scheint demnach hauptsächlich als  $\text{Fe}^{+2}$  vorzuliegen.

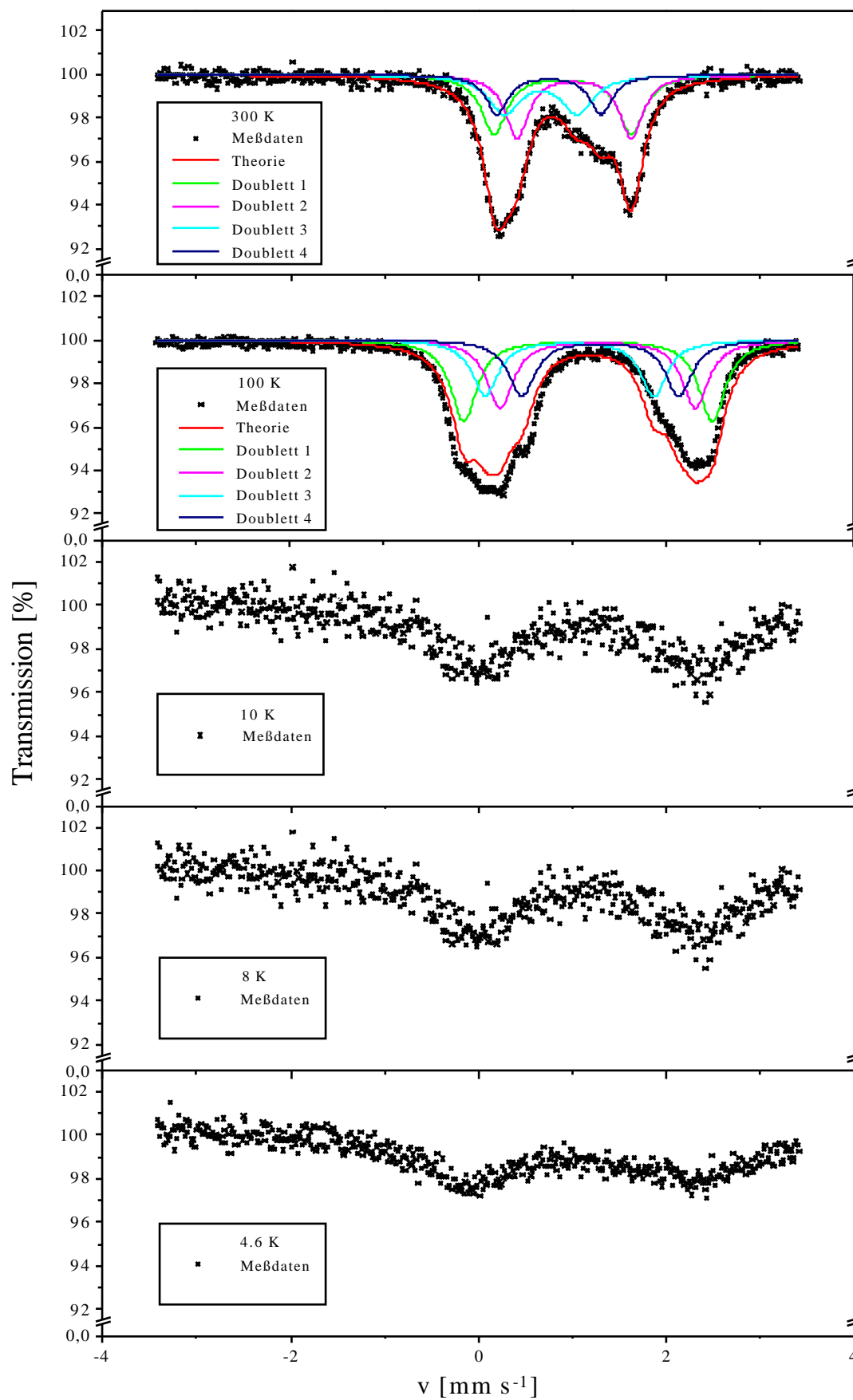
Tabelle 54: Chemische Verschiebung der Eisenatome in  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Fit	Fe-Atom	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$ [mm/s]	Fläche [%]
Doublett 1	Fe(2)	0.89	1.45	30.15
Doublett 2	Fe(1)	1.02	1.21	29.36
Doublett 3	Fe(3)	0.66	0.76	23.51
Doublett 4	Fe(4)	0.75	1.10	16.98

Die vier Doubletts lassen sich den vier kristallographisch unabhängigen Fe-Positionen zuordnen. Die Zuordnung erfolgt dabei unter Berücksichtigung sowohl der in Kapitel 7.4.3 ermittelten Bindungswertsummen (bzw. den mittleren Fe-O-Bindungsabständen), als auch der Geometrie der einzelnen  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder. Diese beiden Parameter haben einen entscheidenden Einfluß auf die Isomeriewerschiebung und die Quadrupolaufspaltung. Die Isomeriewerschiebung hängt dabei ganz erheblich von dem mittleren Oxidationszustand des Eisens ab, der sich in den Bindungswertsummen widerspiegelt, währenddessen die Symmetrie des  $\text{FeO}_6$ -Oktaeders die Aufspaltung bestimmt. Je höher der mittlere Ladungszustand des betrachteten Fe-Ions ist, desto niedriger ist die Isomeriewerschiebung. Und je mehr die Symmetrie des betrachteten  $\text{FeO}_6$ -Oktaeders von der idealen Oktaederform abweicht, desto stärker ist die Quadrupolaufspaltung. Somit ergibt sich die in Tabelle 54 aufgeführte Zuordnung zwischen den durch die Messung erhaltenen Doubletts und den röntgenographisch bestimmten Fe-Positionen.

Bei Betrachtung der relativen Doublettflächen fällt auf, daß die zu den Fe(1)- und Fe(2)-Positionen gehörenden Flächen nahezu gleich, die zu Fe(3) und vor allem zu Fe(4) zählenden Flächen jedoch deutlich kleiner sind. Aufgrund der Kristallstrukturbestimmung sollten sich die Flächen allerdings gleich zueinander verhalten, da alle Eisenpositionen in der triklinen Struktur voll besetzt sind. Es bestehen keinerlei Hinweise darauf, daß eine der Fe-Positionen nicht zu 100 % besetzt oder daß Eisen teilweise durch Molybdän substituiert wäre, wie sich dies bei einigen Spinellen beobachten läßt. Trotz gleicher Besetzungsfaktoren scheinen sich die Lamb-Mößbauer-Faktoren der einzelnen Fe-Positionen hinreichend voneinander zu unterscheiden. Da es nicht möglich war, die Isomerieverschiebung temperaturabhängig zu untersuchen, gelang es auch nicht, die effektiven Rückstoßmassen der jeweiligen Eisenpositionen zu bestimmen. Diese wären ein wichtiger Hinweis zur Lösung dieses Problems gewesen. Aus kristallographischer Sicht bleibt festzustellen, daß zwar alle Fe-Atome in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung vorliegen, die Verknüpfung dieser Oktaeder jedoch auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen erfolgt. Fe(4) liegt in einer doppeloktaedrischen Sauerstoffkoordination vor; Fe(1), Fe(2) und Fe(3) sind miteinander zu gewinkelten  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Baueinheiten verknüpft. Die auftretenden Fe-Fe-Distanzen sind dabei zwischen zwei Fe(4)-Atomen mit  $3.197(2) \text{ \AA}$  deutlich kürzer als die zwischen Fe(1)-Fe(2) mit  $3.299(1) \text{ \AA}$  oder auch Fe(2)-Fe(3) mit  $3.203(1) \text{ \AA}$ . Dies kann ein Hinweis auf entsprechend stärkere Kopplungen innerhalb der Doppeloktaeder gegenüber den gewinkelten Dreieroktaedern sein, die sich auf die jeweiligen Lamb-Mößbauer-Faktoren auswirken. Außerdem haben Fe(3) und Fe(4) ein deutlich höheren Anteil an dreiwertigem Eisen als Fe(1) und Fe(2) aufzuweisen, was sicherlich ebenfalls eine gewisse Rolle spielen mag.

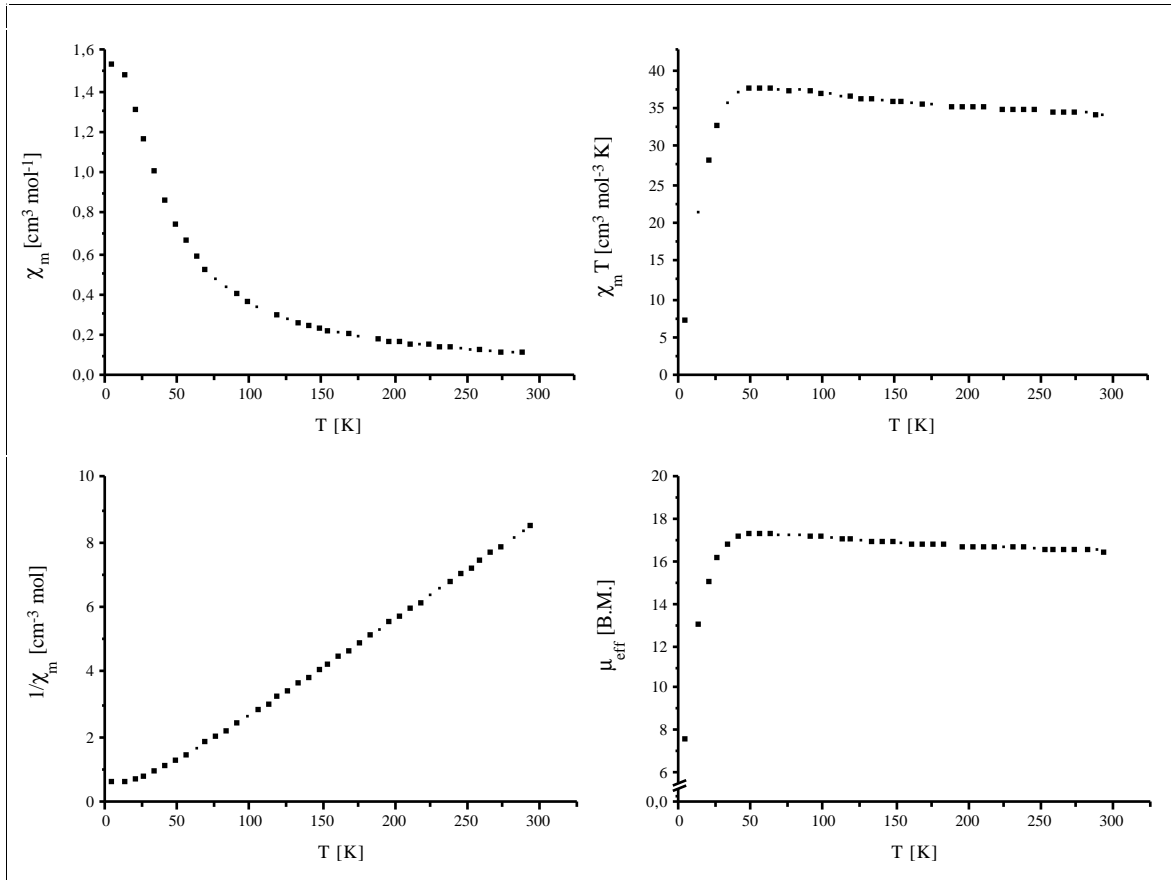
Die Mößbauer-Messungen bei tieferen Temperaturen zeigen eine schrittweise Aufweitung des Spektrums. Bei einer Temperatur von 100 K sind die Abweichungen gegenüber der Messung bei 300 K noch relativ gering, das Spektrum läßt sich aber dennoch nicht mehr auf der Grundlage von vier Doubletts interpretieren. Umgekehrt findet sich auch keine Lösung, die auf vier Sextetts aufbaut. Bei noch tieferen Temperaturen zeigt sich eine starke Aufweitung der erhaltenen Spektren aufgrund der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung, die durch die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen jeweils benachbarten Fe-Atomen hervorgerufen wird. Bedingt durch die nur kurzen Meßzeiten und der bei der Messung nicht berücksichtigten Aufweitung (abgeschnittenes Spektrum) lassen die erhaltenen Daten keine genauere Interpretation zu.

Abbildung 153:  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Messung von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ 

### 7.4.5 Magnetische Messungen von $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  sind in Abbildung 154 zusammengefaßt.

Abbildung 154: Suszeptibilität und effektives magnetisches Moment von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$



Die Verbindung weist in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und ca. 45 K Curie-Weiss-Verhalten auf. Die Curie-Konstante beträgt  $33.2 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ . Die Weiss-Konstante hat einen negativen Wert von  $\theta = -11.4 \text{ K}$ . Bei Betrachtung der Auftragungen  $\chi_m$  gegen  $T$ , bzw.  $1/\chi_m$  gegen  $T$ , ist bei einer Temperatur  $T_N \approx 8 \text{ K}$  ein deutlicher Übergang zu antiferromagnetischem Verhalten zu beobachten. Oberhalb von  $T_N$  ist  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  paramagnetisch mit schwachen ferromagnetischen Kopplungen. Der Graph der Auftragung von  $\chi_m T$  gegen  $T$  belegt außerdem, daß die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Fe-Atomen schon bei einer Temperatur von etwa 45 K beginnen. Ausgehend von einer formalen Ladungsbetrachtung setzt sich das

effektive magnetische Moment aus den Anteilen von sechs  $\text{Fe}^{+2}$ -Ionen und zwei  $\text{Fe}^{+3}$ -Ionen pro Elementarzelle zusammen. Aufgrund der oktaedrischen Sauerstoffkoordination der Fe-Ionen ist davon auszugehen, daß das Eisen im High-Spin-Zustand vorliegt. Theoretisch ergibt sich somit ein Wert von 14.63 B.M. pro Elementarzelle. Bei Raumtemperatur findet sich ein etwas höheres effektives magnetisches Moment von 16.65 B.M. pro Elementarzelle. Dieser Wert steigt mit abnehmender Temperatur bis etwa 17.5 B.M. bei 45 K an. Aufgrund der dann jedoch beginnenden antiferromagnetischen Kopplungen sinkt das effektive magnetische Moment jäh ab.

## 7.5 Die Verbindung $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

### 7.5.1 Synthese von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

$\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  wird neben  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (vgl. Kapitel 7.2.1) und einer bisher nicht identifizierten grünlichen Phase bei dem Versuch erhalten, die zu  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  analoge Cs-Verbindung zu synthetisieren. Dazu werden die folgenden Ausgangssubstanzen in der angegebenen Stöchiometrie in einer Quarzampulle unter Vakuum abgeschmolzen und für drei Tage auf  $750^\circ\text{C}$  erhitzt:

$\text{MoO}_3$	$\text{Cs}_2\text{MoO}_4$	Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	
2.5	0.5	0.166	0.833	[mol]

Nach dieser Zeit findet sich in der Ampulle ein vielfarbiger Schmelzkuchen, der sich aus schwarzen, roten und grünlichen kristallinen Bereichen zusammensetzt. Die Zusammensetzung nach halbquantitativer EDS-Analyse liegt für die schwarze Verbindung  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  bei  $\text{Cs}:\text{Mo}:\text{Fe} = 1:2:3$ . Bei den roten Kristallen handelt es sich um  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Da  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  in Wasser im Gegensatz zu der grünlichen Phase, in welche die Kristalle eingebettet sind, unlöslich ist, kann die Verbindung durch mehrtägiges Wässern abgetrennt werden. Die Trennung von den ebenfalls unlöslichen Kristallen von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  erfolgt unter dem Lichtmikroskop. Die Kristalle besitzen eine sehr gut ausgeprägte Spaltbarkeit parallel der langen Kristallachse.

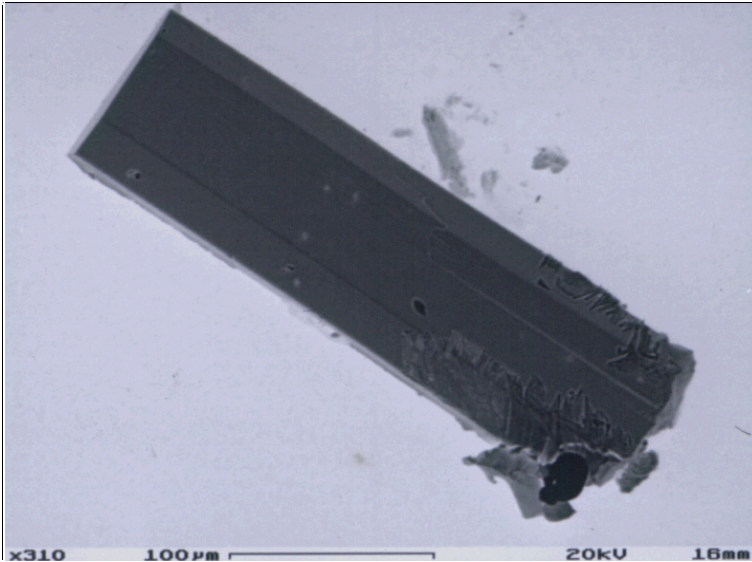


Abbildung 155:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

### 7.5.2 Kristallstrukturbestimmung von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

Ein balkenförmiger Kristall wird auf die Spitze einer dünnen Glaskapillare geklebt und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) optisch justiert und zentriert. Im Winkelbereich  $10^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  werden 35 Reflexe mit Hilfe des automatischen Suchprogramms gefunden und indiziert. Die Verfeinerung der Gitterparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt:

$$\begin{array}{ll} a = 6.930(1) \text{ [Å]} & \alpha = 90.00 \\ b = 21.483(4) \text{ [Å]} & \beta = 101.58 \\ c = 8.642(2) \text{ [Å]} & \gamma = 90.00 \end{array}$$

Die Messung erfolgt nach der  $\Theta/2\Theta$ -Methode. Die Überprüfung der Intensitäten und Profile dreier Referenzreflexe in regelmäßigen Abständen lassen keine Veränderungen an den Meßbedingungen erkennen. Die erhaltenen Daten werden einer Datenreduktion unterzogen, wobei Lorentz- und Polarisationskorrekturen berücksichtigt werden. Außerdem wird eine Profilanpassung durchgeführt (SHELXL-97). Eine Absorptionskorrektur erfolgt mit Hilfe eines  $\Psi$ -Scans semi-empirisch (XEMP). Die zu beobachtenden Auslöschungsbedingungen der Reflexe lassen als mögliche Raumgruppen P21 und P21/m in Frage kommen. Nur bei Wahl der Raumgruppe P21/m läßt sich die Struktur mit direkten Methoden lösen.

Tabelle 55: Kristallographische Daten und Meßparameter für CsFe<sub>5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>

Summenformel	CsFe <sub>5</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>28</sub>
Molmasse [g/mol]	1531.76
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /m
a [Å]	6.930(1)      α = 90.00
b [Å]	21.438(4)    β = 101.58(3)
c [Å]	8.642(2)      γ = 90.00
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1260.4(4)
Formeleinheiten pro Zelle	11
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.05 x 0.05 x 0.15, schwarzer Balken
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4.036
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	4.82 ≤ 2θ ≤ 53.99
Meßart	θ - 2θ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 8, -1 ≤ k ≤ 27, -11 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	3677
symmetrieunabhängige Reflexe	2817
beobachtete Reflexe (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	1851
R(int)	0.035
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	7.67
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, Ψ-Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.7561 / 0.9503
F(000) [e]	1406
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	194
Wichtungsschema	w = 1/{σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0.0135 P) <sup>2</sup> + 0.0 P} mit P = (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> + 2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
R1 [a] / wR2 [b] (I > 4σ(I <sub>o</sub> ))	0.029 / 0.049
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.054 / 0.052
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	0.726
Extinktionskorrektur	0.0032(1)
größtes Max. / Min. der Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	0.98 / -1.27

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}$$

$$[b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

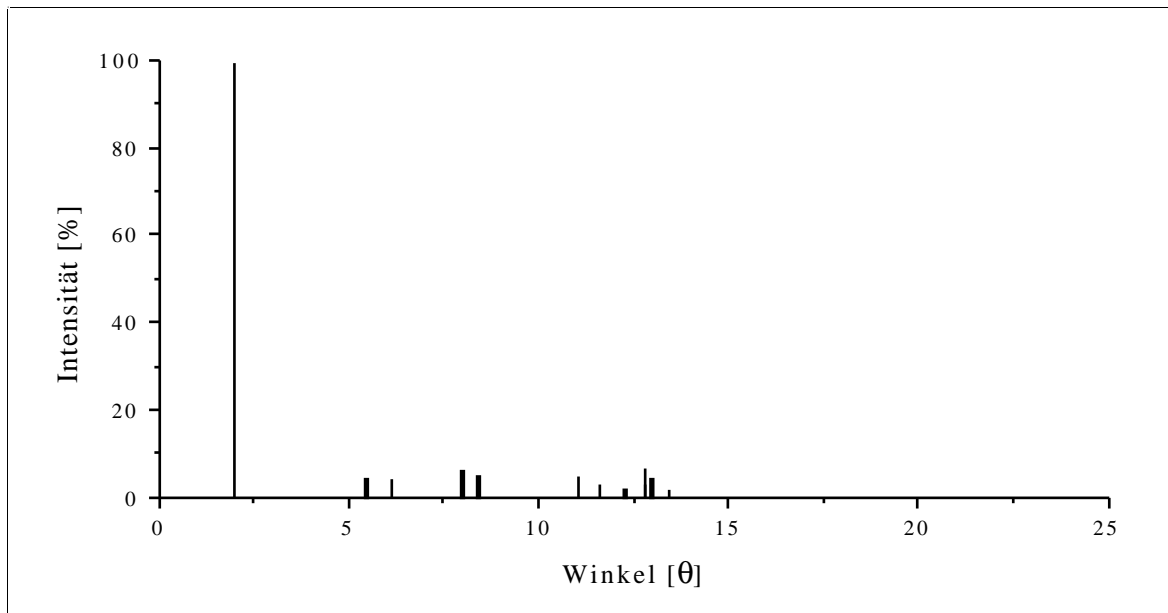
$$[c] GOOF = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$



Aus dem Startmodell können die Lagen des Cs-Atoms sowie der Mo-Atome bestimmt werden. Die anschließenden Verfeinerungszyklen liefern die Positionen der Fe- und O-Atome. Die Durchführung einer zweiten Extinktionskorrektur sowie die Berücksichtigung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome läßt das Strukturmodell zu einem Gütefaktor von  $R1 = 0.029$  ( $wR2 = 0.049$ ) konvergieren.

Die Einzelheiten zu der Strukturbestimmung sind in Tabelle 55, die Ergebnisse im Anhang (9.2.20) angeführt. Mit den aus der Strukturanalyse gewonnenen Daten wird ein Pulverröntgenbeugungsdiagramm berechnet, welches die Zuordnung von Verbindungen im Phasensystem Cs/Fe/Mo/O erleichtert (Abbildung 156).

Abbildung 156: Berechnetes Röntgenbeugungsdiagramm von  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$



### 7.5.3 Strukturbeschreibung und Diskussion von $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

Eine Darstellung der Elementarzelle der Verbindung  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  ist in der Abbildung 157 wiedergegeben. Die Struktur weist Schichten bestehend aus  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern und zu Vierereinheiten kantenverknüpften  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern auf, die sich parallel  $c$  erstrecken. Sie werden durch entlang der  $a$ -Achse verlaufende Ketten verbunden, welche sich aus eckenverknüpften  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern und  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern zusammensetzen. Dadurch bilden sich kreuzende Kanäle parallel der  $a$ - und  $b$ -Achse, in denen sich das Cäsium

befindet. Es handelt sich also im Gegensatz zu den drei anderen Alkalimetall-Eisenmolybdaten  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (vgl. Kapitel 7.2),  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (vgl. Kapitel 7.3) sowie  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  (vgl. Kapitel 7.4) nicht um eine Käfigverbindung.

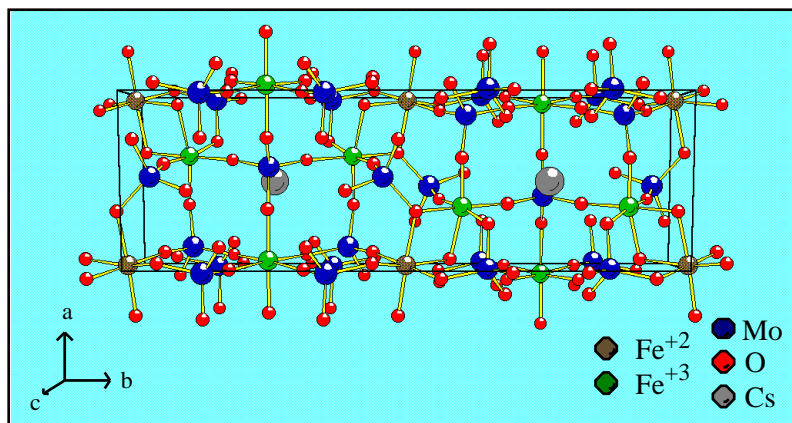


Abbildung 157:

Darstellung der Elementarzelle der Verbindung  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

Die angesprochenen Vierereinheiten setzen sich aus den Koordinationspolyedern von je zwei Fe(1)- und Fe(2)-Atomen zusammen, die gewinkelt über gemeinsame Kanten kondensiert sind (Abbildung 158). Die sich ergebenden Fe-Fe-Distanzen betragen für Fe(1)-Fe(1) 3.203(3) Å und für Fe(1)-Fe(2) 3.238(2) Å.

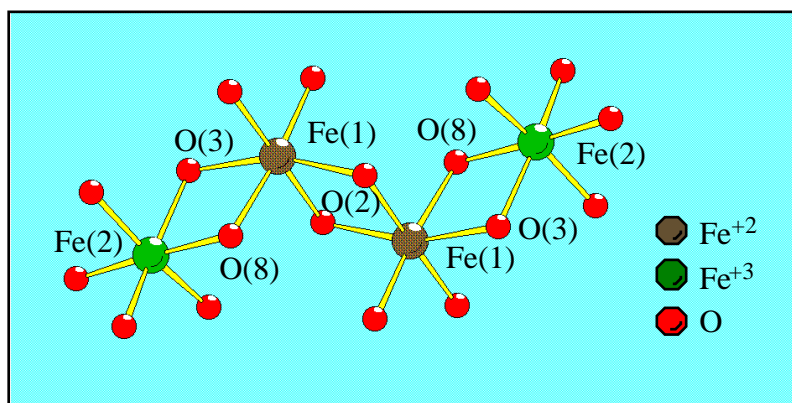


Abbildung 158:

Eine der aus vier  $\text{FeO}_6$ -Oktaedern zusammengesetzte  $[\text{Fe}_4\text{O}_{18}]$ -Bau-einheit in der Verbindung  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

Die Vierereinheiten liegen auf den Zellecken und den Mitten der Zellkanten parallel (1 0 1) mit einem Abstand entlang der b-Achse von einer halben Einheitslänge (Abbildung 159). Diese Vierereinheiten sind untereinander in der ac-Ebene über die  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder von Mo(2) und Mo(3) zu einer Schicht verbunden. Jeweils zwei Einheiten bilden dabei einen Kanal, der sich entlang der b-Achse erstreckt (Abbildung 160).

Zu den jeweils im Abstand einer halben Elementarzelle darüber und darunter verlaufenden Schichten erfolgt die Bindung über die dazwischen liegenden Koordinationspolyeder von Mo(1), Mo(4) sowie Fe(3). Der Sauerstoffoktaeder von Fe(3) bildet über Eckenverknüp-

fung (O(14), O(15)) mit dem Sauerstofftetraeder von Mo(4) eine entlang der a-Achse verlaufende unendliche Kette. Mo(4) ist außerdem mit je einem Fe(2)-Atom der darüber und darunter liegenden Schicht über gemeinsame O-Atome verbunden. Fe(3) ist außer über Mo(4) auch über die MoO<sub>4</sub>-Tetraeder von Mo(1) und Mo(2) mit den darüber und darunter liegenden Schichten über gemeinsame Sauerstoffecken in Kontakt (Abbildung 161).

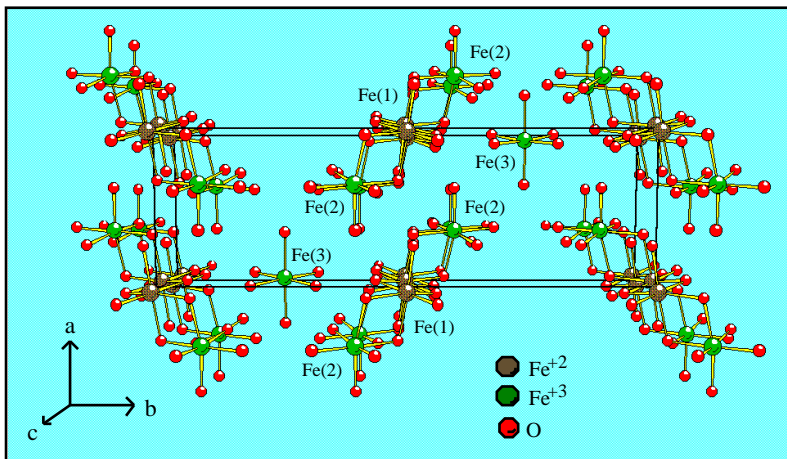
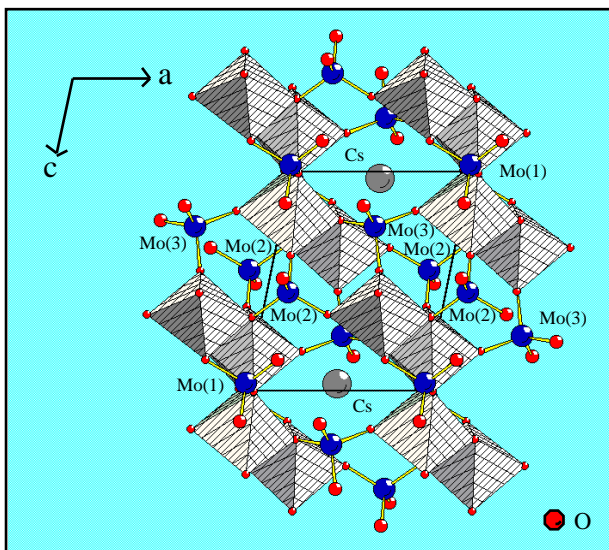


Abbildung 159:

Lage der einzelnen Baueinheiten in der Verbindung CsFe<sub>5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>

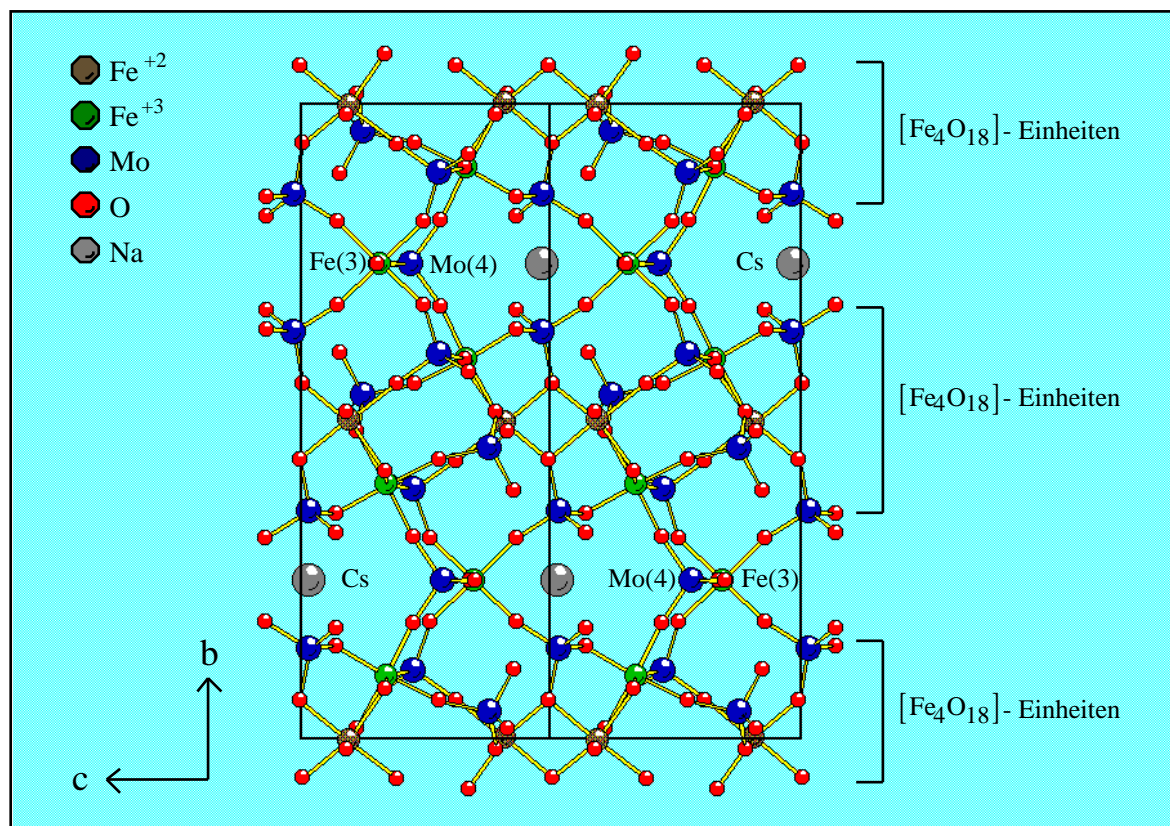
Abbildung 160: Verknüpfung der [Fe<sub>4</sub>O<sub>18</sub>]-Einheiten parallel der ac-Ebene



Die sich somit parallel der a-Achse gebildeten Kanäle stehen in Verbindung zu den entlang b verlaufenden Kanälen. An den Kreuzungspunkten der Kanäle liegen die Cs-Atome. Die Kreuzungspunkte ergeben sich dadurch, daß nur drei der vier Ecken sowohl des Mo(1)O<sub>4</sub>- als auch des Mo(3)O<sub>4</sub>-Tetraeders an Fe-Atome koordiniert sind. Die vierte Ecke, O(6) bzw. O(10), ist ausschließlich an Cäsium gebunden.

Die Cs-Atome befinden sich in einer (8+2)-Koordination mit einem mittleren Cs-O-Abstand von 3.308 Å.

Abbildung 161: Verknüpfung der aus  $[\text{Fe}_4\text{O}_{18}]$ -Einheiten gebildeten Schichten entlang der b-Achse mit der Bildung von Kanälen parallel a



Die Untersuchung der möglichen Oxidationsstufen der Metallatome in  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  geht davon aus, daß Molybdän in der Oxidationsstufe +6 vorliegt. Somit ergeben sich aus der Summenformel 13 positive Ladungen, die sich auf fünf Eisenatome verteilen. Dies bedeutet formal zwei  $\text{Fe}^{+2}$ - und drei  $\text{Fe}^{+3}$ -Ionen. In der Verbindung liegen drei kristallographisch unabhängige Fe-Atome vor. Eine Betrachtung der Bindungswerten liefert die in Tabelle 56 zusammengefaßten Ergebnisse.

Tabelle 56: Bindungswerten  $V_i$  der Fe-Atome in  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$

Atom	Fe(1)	Fe(2)	Fe(3)
$\text{Fe}^{+2}$	2.355	2.871	2.651
$\text{Fe}^{+3}$	2.520	3.072	2.837

Aus ihnen folgt, daß die Position des Fe(1) deutlich mit Eisen in der Oxidationsstufe +2 besetzt ist, währenddessen die Positionen von Fe(2) und Fe(3) mit  $\text{Fe}^{+3}$ -Ionen besetzt sind. Wird die Multiplizität der Lagen mitberücksichtigt, erhält man die oben angedeutete Stöchiometrie von zwei  $\text{Fe}^{+2}$ - und drei  $\text{Fe}^{+3}$ -Ionen pro Summenformel. Interessant ist, daß Fe(2) in einer Kantenverknüpfung der  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder wie auch Fe(1) vorliegt, Fe(3) ist hingegen isoliert.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von der Entdeckung der reversiblen Strukturierung mittels Rastersondenmethoden im Phasensystem  $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$  wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Ansatzpunkte verfolgt.

Einerseits sollten mittels der Schmelzflußelektrolyse einige bereits existierende niederdimensionale Molybdänbronzen mit bekannten elektronischen Übergängen in ausreichend großen Kristallen gezüchtet werden, um sie auf ihre Strukturierungseigenschaften hin zu untersuchen. Gleichzeitig sollte durch Variation versucht werden, neue, bisher unbekannte Bronzen oder reduzierte Oxide zu synthetisieren und charakterisieren. Auch diese neuen Verbindungen zählen zu den potentiell interessanten Materialien für die Nanostrukturierung.

Der zweite Ausgangspunkt dieser Arbeit bestand in der Synthese und Charakterisierung von Oxidchalkogeniden, bestehend aus einem Seltenerdmetall und einem 3d-Metall von Titan bis hin zu den mittleren Übergangsmetallen. Bei diesen Verbindungen existiert durch die Kombination der jeweiligen Eigenschaften der oxidischen und chalkogeniden Teilstrukturen eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß sie völlig neue elektronische und/oder magnetische Eigenschaften aufweisen. Mögliche auftretende Phasenübergänge sind wiederum für Strukturierungsversuche interessant, da es sich hierbei vermutlich, wie bei den Bronzen, um oberflächenstabile Verbindungen handeln wird.

Die experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit begannen mit den Oxidchalkogeniden. Keines der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oxidchalkogenide wurde bisher im Hinblick auf die Eignung als nanolithographisches Material untersucht. Im Phasensystem  $\text{Ln}/\text{Ti}/\text{S}/\text{O}$  ( $\text{Ln}$  = Lanthanoide) konnten insgesamt sechs Verbindungen erhalten werden.

$\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  und  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  besitzen als gemeinsames Strukturelement tetranukleare  $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-O})_4]$ -Cluster, bestehend aus vier miteinander über gemeinsame Flächen kondensierte  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Oktaeder. Diese sind durch  $\text{TiS}_6$ -Oktaeder miteinander verknüpft. In  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  erfolgt diese Verknüpfung sowohl entlang der a- als auch der b-Achse durch jeweils einen  $\text{TiS}_6$ -Oktaeder, in  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  hingegen sind zwischen den Clustern entlang der a-Achse zwei  $\text{TiS}_6$ -Oktaeder eingeschoben, entlang der c-Achse

jedoch nur einer. Die so entstehenden Schichten sind durch weitere  $\text{TiS}_6$ -Oktaeder verknüpft. Beide Verbindungen enthalten gemischtvalentes Titan. Die  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen sind innerhalb der tetranuklearen Cluster lokalisiert. Extended-Hückel-Rechnungen an einem idealisierten Cluster ergaben die Möglichkeit einer Jahn-Teller-Verzerrung. Dabei spalten sich die vier gleichlangen Abstände zwischen den  $\text{Ti}^{+3}$ -Ionen, wie sie auch für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  zu beobachten sind, in jeweils zwei kurze und zwei lange auf. Die magnetischen Messungen von  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$  ergaben das Auftreten einer starken Hysterese im Bereich von 150 K bis 250 K. Dies kann ein Indiz für die Anwesenheit eines Phasenübergangs erster Ordnung sein und würde die prognostizierte Jahn-Teller-Verzerrung bestätigen. Leider konnten keine Strukturuntersuchungen an Pulverproben bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, so daß ein endgültiger Beweis für diese These aussteht. Die Cluster des Oxidsulfids  $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$  weisen hingegen schon bei Raumtemperatur zwei kürzere und zwei längere Ti-Ti-Abstände auf. Die magnetischen Messungen ergaben auch für diese Verbindung eine, wenn auch nur schwach ausgebildete, Hysterese im gleichen Temperaturbereich. Entsprechende Tieftemperatur-Strukturuntersuchungen konnten nicht durchgeführt werden. Beide Oxidsulfide sind Halbleiter und besitzen Bandlücken von 0.077 eV ( $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ ) bzw. 0.023 eV ( $\text{Nd}_{20}\text{Ti}_{11}\text{S}_{44}\text{O}_6$ ). Die Untersuchung des temperaturabhängigen Widerstandsverhaltens ergab keine Anhaltspunkte für strukturelle und/oder elektronische Phasenübergänge.

Neben diesen beiden gemischtvalenten Ti-Oxidsulfiden konnten noch weitere Titanverbindungen synthetisiert werden. Bei  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$  handelt es um ein Oxidsulfid mit vierwertigem Titan. Die Struktur der Substanz wird durch zu unendlichen Ketten spitzenverknüpfte  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Oktaeder bestimmt, welche durch die La-Atome separiert sind. Die Positionen der Spitzen der  $\text{TiS}_4\text{O}_2$ -Oktaeder sind mit Sauerstoff bzw. Schwefel zu je 50 % fehlgeordnet besetzt. Das Oxidsulfid zeichnet sich durch halbleitende Eigenschaften mit einer Bandlücke von etwa 2 eV aus.

Ebenfalls vierwertiges Titan enthalten die drei Verbindungen der homologen Reihe  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). Hierbei handelt es sich um eine neue Serie defekter Ruddlesden-Popper-Phasen. Die Ruddlesden-Popper-Phasen stellen eine ganze Gruppe von Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $\text{A}_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$  dar, die eine große Bedeutung aufgrund ihrer vielfältigen physikalischen Eigenschaften (u.a. Supraleitfähigkeit und gigantischer Magnetwiderstand) erlangt haben. Bisher existierten jedoch lediglich rein

oxidische oder rein sulfidische Phasen. Die entdeckte Verbindungsreihe ist somit das erste Beispiel einer gemischten Form und stellt das ( $n = 2$ )-Glied dar. Die Struktur läßt sich aufgebaut aus parallel zueinander angeordneten Perowskitdoppelschichten, gebildet aus  $\text{TiSO}_5$ -Oktaedern, beschreiben. Zwischen diesen Schichten befinden sich neunfach koordinierte und innerhalb der Schichten zwölfmal koordinierte Positionen. Die Seltenerd- atome nehmen die neunfach koordinierten Lagen ein, während die zwölfmal koordinierten unbesetzt bleiben. Aufgrund der Stöchiometrie der Substanzen ist davon auszugehen, daß Titan als vierfach positiv geladenes Ion vorliegt. Dies wird durch die Messung eines UV- VIS-Reflexionsspektrums von  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  bestätigt, welches eine Bandlücke von 1.82 eV ergibt. Da der innerhalb der Schichten gebildete, zwölfmal koordinierte Hohlraum groß genug ist, um ein Alkalimetallion bis zur Größe des Kaliums aufzunehmen, wäre Interkala- tion ein möglicher Ansatzpunkt zur Modifikation der elektronischen Struktur der Verbin- dungen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Substitution von Titan durch ein Nebengruppenelement der 5. Gruppe, z.B. Niob oder Tantal. Versuche in dieser Richtung wurden zwar durchgeführt, waren aber bisher ohne Erfolg.

Der erwähnte Einsatz von Niob und Tantal führte aber zu einer anderen Reihe von Oxid- sulfiden, die sich als  $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ;  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) beschreiben lassen. Von BRENNAN wurde bereits die Synthese der beiden Substanzen  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  berichtet und eine Einkristalluntersuchung an  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  durchgeführt. Auf die Struktur von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  wurde aus der Ähnlichkeit des Pulverröntgenbeu- gungsdiagramms geschlossen, ohne daß von BRENNAN jedoch eine Indizierung durchge- führt wurde. Die physikalischen Eigenschaften konnten von ihm aufgrund der nur geringen Probenmenge nicht untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun nicht nur die vermutete Struktur von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  verifiziert, sondern es konnten auch die Strukturen der höheren Homologen durch Einkristalluntersuchungen ermittelt werden. Weiterhin wur- den das temperaturabhängige Leitvermögen sowie die magnetischen Eigenschaften der Oxidsulfide bestimmt.

Die Strukturen von  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\text{Nd}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  sind identisch. Sie bestehen aus  $\infty^2[\text{M}_6\text{S}_4\text{O}_{16}]$ -Schichten parallel  $ac$ , zwischen denen die Seltenerdmetallionen gebettet sind. Innerhalb der Schichten kommt es dabei entlang der  $c$ - Achse zu abwechselnd kurzen und langen Nb-Nb- bzw. Ta-Ta-Abständen. Für die  $a$ -Achse

läßt sich hingegen die Abstandsfolge kurz / lang / lang beobachten. Die Strukturuntersuchungen der vier Oxidsulfide  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Nd}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  sowie  $\text{Sm}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  ergaben die Fehlordnung eines der beiden kristallographisch unabhängigen Nb- bzw. Ta-Atome. Dadurch kommt es zu einer Symmetrieänderung von Pnnm zu Pbam und zu einer Halbierung der c-Achse. Die physikalischen Eigenschaften der Substanzen werden bestimmt durch die sich entlang c erstreckenden  ${}^1_\infty[\text{M}_2\text{S}_4\text{O}_8]$ -Ketten (M = Nb, Ta). In ihnen sind die  $\text{M}^{+4}$ -Ionen lokalisiert. Durch das Vorliegen eines quasi 1D-Systems kommt es zu einer Peierls-Verzerrung, die sich in alternierend kurzen und langen Nb(2)-Nb(2)- bzw. Ta(2)-Ta(2)-Abständen manifestiert. Die Oxidsulfide sind demnach Halbleiter, ihre Bandlücken betragen zwischen  $\Delta E = 0.125$  eV für  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$  und  $\Delta E = 0.222$  eV für  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ . Insgesamt betrachtet zeichnen sich die Niobverbindungen durch etwas kleinere Bandlücken als die Tantalverbindungen aus. Die magnetischen Eigenschaften der Lanthanverbindungen werden einzig durch die  $\text{M}^{+4}$ -Ionen bestimmt. Beide Substanzen weisen (aufgrund des geringeren Rauschens ist dies bei  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$  deutlicher ausgeprägt) in einem Bereich zwischen 70 K und 50 K einen sprunghaften Anstieg der molaren Suszeptibilität auf. Hier liegt sehr wahrscheinlich ein Phasenübergang zweiter Ordnung vor. Leitfähigkeitsuntersuchungen konnten leider nicht für eine weitere Klärung des Sachverhalts herangezogen werden, da wegen der ab etwa 200 K auftretenden zu hohen Widerstände beider Verbindungen keine Messungen bei noch tieferen Temperaturen durchführbar waren. Bis auf die Praseodym- und die Samariumverbindungen läßt sich diese magnetische Anomalie auch für die anderen Oxidchalkogenide nachweisen, wenn auch aufgrund der nunmehr im Vordergrund stehenden antiferromagnetischen Kopplungen der Seltenerdmetallionen schwächer ausgeprägt. Bei der Pr- und der Sm-Verbindung ist unterhalb von  $T_N = 55$  K bzw.  $T_N = 64$  K eine antiferromagnetische Ordnung zu beobachten. Diese überdeckt die angesprochene Anomalie vollständig.

Bei dem Versuch, das Oxidsulfid  $\text{Ln}_2\text{M}_3\text{S}_2\text{O}_8$  mit  $\text{Ln} = \text{Eu}$  zu synthetisieren, konnte das Oxid  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  in einer neuen orthorhombischen Strukturvariante erhalten werden. In diesem bronzoiden Oxid liegen zu unendlichen Ketten spitzenverknüpfte  $[\text{Ta}_2\text{O}_{10}]$ -Doppeloktaeder vor. Zwischen den Ketten ergeben sich sechseckige Kanäle, in denen das Europium lokalisiert ist. Eine  ${}^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie von  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  ergab das Vorliegen von Europium als  $\text{Eu}^{+2}$  ohne Hinweise auf Valenzfluktuationen. Die Verbindung ist paramagnetisch. Unterhalb einer Temperatur von etwa 18 K kommt es zu antiferromagnetischen Kopplungen.



Die Entdeckung des bronzoiden Oxids  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$  leitet über zu dem zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, der Kristallzucht bekannter Bronzen sowie der Synthese neuer reduzierter Oxide (Bronzen) sowohl mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse als auch mittels Transportreaktionen in der Schmelze. Vor Beginn der Versuche für die Schmelzflußelektrolysen mußten jedoch zuerst alle benötigten Gerätschaften, z. B. Öfen und Reaktionsbehälter, geplant und angefertigt werden. Die Schmelzflußelektrolysen selbst gestalteten sich als ausgesprochen zeitintensiv. Aufgrund der umständlichen Probenbeschickung der Tiegel, den langen Aufheizperioden, den bis zu einer Woche dauernden Reinigungszeiten der Tiegel und der Defektanfälligkeit der Elektrodenhalterungen konnten nicht annähernd so viele Versuche durchgeführt werden wie geplant. Systematische Untersuchungen innerhalb bestimmter Phasensysteme beschränkten sich somit auf einige wenige, vom theoretischen Standpunkt aus gesehen vielversprechende Versuche, die jedoch keine neuen Verbindungen erbrachten. Ein weiterer limitierender Faktor war die Leistungsfähigkeit der verwendeten Einzonenöfen mit einer kurzzeitig erreichbaren Temperatur von maximal  $1060^\circ\text{C}$ . Damit konnten viele Mischungsverhältnisse in den Phasensystemen  $\text{A/Ln/M/O}$  ( $\text{A} = \text{Alkali- bzw. Erdalkalimetall}$ ;  $\text{M} = \text{Mo, W, Nb, Ta}$ ) nicht aufgeschmolzen und deshalb auch nicht in den Schmelzflußelektrolysen verwendet werden.

Diese Gründe führten dazu, daß sich die Versuche hauptsächlich auf die Zucht bekannter Bronzekristalle beschränkten. So konnten die blauen Bronzen  $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$  und  $\text{Rb}_{0,3}\text{MoO}_3$  in bis zu 25 mm langen Kristallen, die roten Bronzen  $\text{K}_{0,33}\text{MoO}_3$  und  $\text{Cs}_{0,33}\text{MoO}_3$  in bis zu 5 mm langen Kristallen, die violetten Bronzen  $\text{Na}_{0,9}\text{MoO}_3$  und  $\text{K}_{0,9}\text{MoO}_3$  in 3 mm langen Kristallen und  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  in 1.5 mm langen Kristallen dargestellt werden. Die Transportreaktionen in der Schmelze ergaben ebenfalls diese und weitere bekannte rote und violette Bronzen. Von  $\text{Rb}_{0,33}\text{MoO}_3$  erfolgte außerdem erstmalig eine exakte Strukturbestimmung am Einkristall. Aufgrund des nunmehr vorliegenden Datenmaterials konnte eine Valenzbindungssummenbetrachtung nach BROWN durchgeführt werden, die für die Verteilung von  $\text{Mo}^{+5}/\text{Mo}^{+6}$  auf den einzelnen kristallographischen Plätzen folgende Werte ergab:  $\text{Mo}(1)_{0,65}^{+5}/\text{Mo}(1)_{0,35}^{+6}$  sowie  $\text{Mo}(2)_{0,14}^{+5}/\text{Mo}(2)_{0,86}^{+6}$ .  $\text{Mo}(1)$  verfügt damit über 90 % der gesamten d-Elektronen und somit hat  $\text{Rb}_{0,33}\text{MoO}_3$  die höchste d-Elektronen-Lokalisierungsrate aller bekannten roten Bronzen. Die mit den Schmelzflußelektrolysen gezüchteten Kristalle wurden der Arbeitsgruppe FUCHS, Physikalisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, für Untersuchungen im Hinblick auf ihre

Eignung als nanolithographisches Material zur Verfügung gestellt. Die bisherigen Untersuchungen ergaben eine nichtreversible Strukturierbarkeit und unterschiedliche Strukturierungsmechanismen. Sind es im Fall der blauen Alkalimetall-Molybdänbronzen ausschließlich Lochstrukturen, die entstehen, handelt es sich bei  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  um Hügelstrukturen.

Obwohl die Schmelzflußelektrolysen in den untersuchten Phasensystemen keine neuen Verbindungen erbrachten, gelang es trotzdem durch Zufall Zugang zu einer interessanten Gruppe gemischtvalenter Oxide zu erhalten. Da bei den Schmelzflußelektrolysen trotz des ständigen Argondurchflusses eine Korrosion der Inconel-Versuchsbehälter nicht verhin-derbar ist, sind einige abgeplatzte Inconelstücke in eine Schmelze mit der Zusammen-setzung  $\text{BaO}:\text{MoO}_3:\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 1:5:2$  gefallen. Durch das eingebrachte Eisen konnte sich ein neues gemischtvalentes Alkalimetall-Eisenmolybdat bilden,  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Dieser Zufall unterstreicht die Bedeutung der Schmelzflußelektrolyse als eine aussichtsreiche Syntheseroute zu neuen Verbindungen, wenn eine ausreichende Anzahl an Versuchen durchgeführt werden kann. Durch Transportreaktionen in der Schmelze gelang anschlie-ßend nicht nur die gezielte Synthese von  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , sondern es konnten noch insgesamt drei weitere Alkalimetall-Eisenmolybdate dargestellt werden:  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  und  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ . Bis auf  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  enthalten alle vier Verbindungen das Eisen sowohl als zwei- als auch als dreiwertiges Ion.

$\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  kristallisiert in der bekannten Langbeinit-Struktur. Die  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder liegen voneinander durch  $\text{MoO}_4$ -Tetraeder isoliert vor. In den Gitterstrukturen der anderen drei Alkalimetall-Eisenmolybdate kommt es hingegen zu einer Kondensation der  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder.  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$  weist klar unterscheidbare Gitterplätzen für  $\text{Fe}^{+2}$  und  $\text{Fe}^{+3}$  auf.  $\text{Fe}^{+2}$  liegt in Form von  $[\text{Fe}_2\text{O}_{10}]$ -Doppeloktaedern vor,  $\text{Fe}^{+3}$  als isolierte  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder. In  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  treten zwei verschiedene Baueinheiten auf. Zum einen sind dies die schon bekannten  $[\text{Fe}_2\text{O}_{10}]$ -Doppeloktaeder und zum anderen gewinkelte  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Einheiten. Eine  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Messung von  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$  ergab, daß die Positionen von Fe(1) und Fe(2), sie befinden sich innerhalb der  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Einheiten, hauptsächlich mit  $\text{Fe}^{+2}$  besetzt sind. Die Lagen von Fe(3) und Fe(4) (Fe(3) ist ebenfalls innerhalb der  $[\text{Fe}_3\text{O}_{14}]$ -Einheiten lokalisiert, Fe(4) bildet die Doppeloktaeder) sind hauptsächlich mit

$\text{Fe}^{+3}$  besetzt. Dieses Ergebnis wird durch die Betrachtung der Bindungswalenzen untermauert. Die magnetischen Untersuchungen der Suszeptibilität ergeben bei einer Temperatur von  $T_N \approx 8 \text{ K}$  einen deutlichen Übergang zu antiferromagnetischem Verhalten. Die Struktur von  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$  wird durch  $[\text{Fe}_4\text{O}_{18}]$ -Baueinheiten, bestehend aus je zwei  $\text{Fe}(1)$ - und  $\text{Fe}(2)$ -Atomen, sowie isolierten  $\text{Fe}(3)\text{O}_6$ -Oktaedern gebildet. Im Gegensatz zu den drei anderen Alkalimetall-Eisenmolybdaten handelt es sich nicht um eine Käfigverbindung, sondern das Cäsium ist in Kanälen angeordnet. Aus der Betrachtung der Bindungswalenzen wird die Besetzung von  $\text{Fe}(1)$  mit zweiwertigem Eisen deutlich. Bestätigt wird dieses Ergebnis auch durch die Tatsache, daß aufgrund der auftretenden Bindungswechselwirkungen der  $\text{Fe}(1)$ - $\text{Fe}(1)$ -Abstand geringer ist als der zwischen  $\text{Fe}(1)$  und  $\text{Fe}(2)$ . Die magnetischen Eigenschaften der Verbindung konnten leider nicht untersucht werden, da es nicht gelang, eine ausreichende Substanzmenge aus der Schmelze zu isolieren.

Zusammenfassend kann zu den Alkalimetall-Eisenmolybdaten gesagt werden, daß es sich um eine Verbindungsklasse handelt, die ein enormes Entwicklungspotential besitzt. Nicht nur die Variation der Alkalimetallionen mit dem damit verbundenen Übergang von einer käfigartigen zu einer Tunnelstruktur unterstreicht dies. Durch die Verwendung von höheren Synthesetemperaturen in Kombination mit einer Verringerung des Molybdatanteils sollte es möglich sein, eine Kondensation der  $\text{FeO}_6$ -Oktaeder zu niederdimensionalen Einheiten, z.B. Ketten oder Schichten, zu erwirken. Dadurch ist auch eine Änderung der physikalischen Eigenschaften zu erwarten, die bisher durch die auftretenden isolierten Cluster bestimmt werden.

## 9 Anhang

### 9.1 Die Röntgenstrukturanalyse

Die nachfolgende Betrachtung über die Röntgenstrukturanalyse soll lediglich auf die wichtigsten Punkte eingehen. Für detaillierte Betrachtungen wird das Studium der einschlägigen Fachliteratur empfohlen [218].

Die Nettointensität eines Reflexes  $I_{hkl}$  ist definiert durch:

$$I_{hkl} = \left[ N_R - \frac{t_R}{t_U} (N_{U1} + N_{U2}) \right]$$

mit:  $N_R$ : Zählrate des Reflexes  
 $N_{U1}, N_{U2}$ : Untergrundzählraten  
 $t_R$ : Meßdauer des Reflexes  
 $t_U$ : Meßdauer des Untergrundes  
 $s$ : Meßgeschwindigkeit in °/min

Die dazu gehörende Standardabweichung ist gegeben durch:

$$\sigma(I) = \sqrt{N_R \left( \frac{t_R}{t_U} \right)^2 (N_{U1} + N_{U2}) \cdot s}$$

Die Nettointensitäten werden in der Regel absorptionskorrigiert. Dies erfolgt empirisch mittels eines psi-Scans. Dabei wird der Kristall um den Beugungswinkel gedreht und die winkelabhängige Intensität einiger Referenzreflexe registriert. Für den einfachsten Fall einer planparallelen Platte ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

mit:  $I_0$ : Intensität des Strahls vor Durchtritt durch das Medium  
 $I$ : Intensität des Strahls nach Durchtritt durch das Medium  
 $\mu$ : linearer Absorptionskoeffizient  
 $x$ : Schichtdicke

Mit Hilfe des Lorentzfaktors  $L$  wird die Zeit berücksichtigt, die ein reziproker Gitterpunkt zum Durchwandern der Ewaldkugel benötigt. Für die Geometrie einer Eulerwiege gilt:

$$L = \frac{1}{\sin 2\Theta}$$

Mit dem Polarisationsfaktor  $P$  werden Intensitätsverluste berücksichtigt, die durch Polarisierungseffekte sowohl am Kristallmonochromator als auch am zu untersuchenden Kristall entstehen:

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\Theta_M \cdot \cos^2 \Theta_C}{1 + \cos^2 2\Theta_M}$$

mit:  $2\Theta_M$ : Beugungswinkel am Monochromator

$2\Theta_M$ : Beugungswinkel am Meßkristall

Die Anwendungen der Lorentz- und Polarisationskorrekturen führen zu den relativen Strukturamplituden  $|F_{rel}|$ :

$$|F_{rel}| = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{L \cdot P}}$$

Durch den Skalierungsfaktor  $K$  werden diese in die absoluten Strukturamplituden überführt:

$$|F_{abs}| = K \cdot |F_{rel}|$$

mit:  $K = \sqrt{\frac{I_{abs}}{I_{rel}}}$

Die mittlere Intensität  $I_{abs}$  läßt sich aus den Atomformfaktoren  $f_j$  (für das Atom  $j$ ) berechnen. Dafür gilt:

$$I_{abs} = \sum f_j^2$$

Die in der Literatur beschriebenen Atomformfaktoren  $f_0$  beschreiben das individuelle Streuvermögen von ruhenden Kernen. Da jedes Atom aber als Folge der thermischen Energie Schwingungen um seine Ruhelage ausführt, wird ein Temperaturfaktor (Debye-Waller-Faktor) eingeführt. Bei isotropem Schwingungsverhalten ergibt sich:

$$f = f_0 \cdot e^{-B \cdot \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}}$$

$B$  ist hierbei der Koeffizient des Debye-Waller-Faktors. Für anisotrope Schwingungen um die Ruhelage des Atoms hingegen gilt jedoch für den Faktor  $B$ :

$$B = e^{-\frac{1}{4} (B_{11} h^2 a^{*2} + B_{22} k^2 a^{*2} + B_{33} l^2 c^{*2} + B_{12} 2hk a^* b^* + B_{23} 2kl a^* b^* + B_{31} 2hl c^* a^*)}$$

mit:  $B_{ij}$ : Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors

$a^*, b^*, c^*$ : Basistranslationen des reziproken Gitters

Die in dieser Arbeit zur Durchführungen der Strukturlösungen benutzten Programmpakete SHELXTL-PLUS [219] und SHELXL-97 [220] verwenden anstelle der B- bzw.  $B_{ij}$ -Werte U- bzw.  $U_{ij}$ -Werte, für die folgender Zusammenhang besteht:

$$U = \frac{B}{8\pi^2} \text{ bzw. } U_{ij} = \frac{B_{ij}}{8\pi^2}$$

Die Strukturfaktoren  $F_c$  können für ein Strukturmodell berechnet werden:

$$F_c = \sum_{hkl} f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Es wird angenommen, daß die erhaltenen Atomlageparameter nur noch mit kleinen Koordinationsverschiebungen korrigiert werden müssen. Daraus ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen  $F_c$  und  $F_0$ . Im nächsten Schritt werden die Lageparameter der Atome, ihre Temperaturfaktoren und der Skalierungsfaktor durch Minimierung der Funktion R angepaßt:

$$R = \sum_{hkl} w_{hkl} \cdot (|F_0| - |F_c|)^2$$

Um den statistischen Fehler der Reflexmessung zu berücksichtigen, werden die Abweichungen mit einem Wichtungsfaktor  $w_{hkl}$  multipliziert. Für ihn gilt:

$$w_{hkl} = \frac{1}{\sigma^2(F_0) + g \cdot |F_0|^2}$$

mit:  $g = 0.0001$

$$\sigma(F_0) = \frac{\sigma(I)}{2|F_0| \cdot L \cdot P}$$

Reflexe mit einer Intensität  $I < 1.96 \sigma(I)$  erhalten den Wichtungsfaktor  $w = 0$  und gelten als unbeobachtet.

Um das Strukturmodell zu vervollständigen, werden weitere Atomlagen mittels der Differenz-Fourier-Synthese bestimmt. Dabei wird die im Strukturmodell bestimmte Elektronendichte  $\rho_c$  von der aus dem Experiment berechneten Elektronendichtekarte  $\rho_0$  abgezogen. Diese Funktion wird in mehreren Schritten optimiert.

$$\rho_0 - \rho_c = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (F_0 - F_c) \cdot e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

Die Residualwerte und der "Goodness of fit" GOOF sind die Hauptkriterien zur Überprüfung der Qualität des Strukturmodells. Hierfür gelten jeweils:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w |F_c|^2}}$$

$$GOOF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \cdot (|F_0| - |F_c|)^2}{M - N}}$$

mit: M: Anzahl der beobachteten Reflexe  
N: Zahl der verfeinerten Parameter

Die Verfeinerung des Programmpaketes SHELXL-97 erfolgt nun nicht mehr auf der Grundlage der Fehler in den Beträgen der Struktur Faktoren, sondern über die Fehler in den Beträgen der Intensitäten. Damit ergeben sich für den Wichtungsfaktor w, den gewichteten Residualwert  $wR_2$  und für den "Goodness of fit" GOOF nachfolgende Aussagen:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P}$$

mit:  $P = \frac{2F_c^2 + \text{Max}(F_0^2, 0)}{3}$

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

$$GOOF = S = \sqrt{\frac{\sum w (F_0^2 - F_c^2)^2}{M - N}}$$

mit: M: Anzahl der beobachteten Reflexe  
N: Zahl der verfeinerten Parameter

## 9.2 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

### 9.2.1 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$

Tabelle 57: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
La	8r	0.2915(1)	0.2915	0.2596(1)	0.009(1)
Ti1	4m	0.2059(2)	0	1/2	0.007(1)
Ti2 <sup>[b]</sup>	4l	0.316(1)	0	0	0.011(2)
Ti3 <sup>[b]</sup>	4l	0.439(3)	0	0	0.011(2)
Ti4	2e	0	1/2	1/2	0.007(1)
Ti5	1c	1/2	1/2	0	0.021(1)
Ti6	1a	0	0	0	0.014(1)
S1	8s	0.3441(2)	0	0.2808(2)	0.010(1)
S2	4o	0.2344(3)	1/2	1/2	0.008(1)
S3	4n	0.2571(3)	1/2	0	0.014(1)
S4	4j	0.1621(2)	0.1621	0	0.016(1)
S5	2h	1/2	1/2	0.2774(4)	0.009(1)
S6	2g	0	0	0.3165(4)	0.007(1)
O	4k	0.187(1)	0.187	1/2	0.007(1)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

[b] Besetzungsrate für Ti2 0.192(4), für Ti3 0.058(4)

Tabelle 58: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La	0.009(1)	0.009(1)	0.007(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.001(1)
Ti1	0.006(1)	0.005(1)	0.011(1)	0	0	0
Ti2	0.032(6)	0.003(4)	0.000(4)	0	0	0
Ti3	0.032(6)	0.003(4)	0.000(4)	0	0	0
Ti4	0.007(1)	0.006(1)	0.009(1)	0	0	0
Ti5	0.028(2)	0.028(2)	0.005(2)	0	0	0
Ti6	0.015(1)	0.015(1)	0.010(2)	0	0	0
S1	0.009(1)	0.010(1)	0.010(1)	0	0.000(1)	0
S2	0.007(1)	0.007(1)	0.010(1)	0	0	0
S3	0.022(2)	0.011(1)	0.010(1)	0	0	0
S4	0.019(1)	0.019(1)	0.010(1)	0	0	-0.011(1)
S5	0.010(1)	0.010(1)	0.007(2)	0	0	0
S6	0.007(1)	0.007(1)	0.008(2)	0	0	0
O	0.006(2)	0.006(2)	0.009(3)	0	0	-0.004(4)

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



Tabelle 59: Bindungslängen [Å] für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ 

La - O		2.533(5)	Ti3 - S3	(2x)	2.77(1)
La - S1	(2x)	3.109(1)	(Ti3 - S)	gemittelt:	2.655
La - S2	(2x)	3.024(1)			
La - S3	(2x)	3.095(1)	Ti4 - S1	(4x)	2.450(2)
La - S4		2.891(2)	Ti4 - S2	(2x)	2.456(3)
La - S5		3.093(1)	(Ti3 - S)	gemittelt:	2.452
(La - S)	gemittelt:	2.997			
			Ti5 - S3	(4x)	2.545(3)
Ti1 - O	(2x)	1.968(5)	Ti5 - S5	(2x)	2.311(5)
Ti1 - S1	(2x)	2.331(2)	(Ti5 - S)	gemittelt:	2.467
Ti1 - S6	(2x)	2.644(3)			
(Ti1 - S)	gemittelt:	2.488	Ti6 - S4	(4x)	2.402(3)
			Ti6 - S6	(2x)	2.637(4)
Ti2 - S1	(2x)	2.358(2)	(Ti6 - S)	gemittelt:	2.480
Ti2 - S4	(2x)	2.34(1)			
(Ti2 - S)	gemittelt:	2.349	Ti - Ti Abstände:		
			Ti1 - Ti1		3.051(3)
Ti3 - S1	(2x)	2.54(1)	Ti1 - Ti4		3.082(2)

Tabelle 60: Bindungswinkel für  $\text{La}_8\text{Ti}_9\text{S}_{24}\text{O}_4$ 

O - La - S4	100.7(1)	O - Ti1 - S6	85.3(1)
O - La - S2	72.7(1)	S1 - Ti1 - S6	163.7(1)
S4 - La - S2	137.9(1)	S1 - Ti1 - S6	93.1(1)
S2 - La - S2	81.2(1)	S6 - Ti1 - S6	70.6(1)
O - La - S5	125.0(2)	S4 - Ti2 - S4	93.1(5)
S4 - La - S5	134.3(1)	S4 - Ti2 - S1	95.0(2)
S2 - La - S5	66.3(1)	S1 - Ti2 - S1	165.5(6)
O - La - S3	143.9(1)	S1 - Ti3 - S1	134(2)
S4 - La - S3	75.7(1)	S1 - Ti3 - S3	95.2(1)
S2 - La - S3	85.97(2)	S3 - Ti3 - S3	153(2)
S2 - La - S3	133.4(1)	S1 - Ti4 - S1	180.0(1)
S5 - La - S3	67.5(1)	S1 - Ti4 - S1	83.6(1)
S3 - La - S3	71.1(1)	S1 - Ti4 - S1	96.4(1)
O - La - S1	66.8(1)	S1 - Ti4 - S1	180.0(1)
S4 - La - S1	70.4(1)	S1 - Ti4 - S2	90.0(1)
S2 - La - S1	135.0(1)	S2 - Ti4 - S2	180.0(1)
S2 - La - S1	68.9(1)	S5 - Ti5 - S5	180.0(1)
S5 - La - S1	124.5(1)	S5 - Ti5 - S3	90.0(1)
S3 - La - S1	138.9(1)	S3 - Ti5 - S3	90.0(1)
S3 - La - S1	78.5(1)	S3 - Ti5 - S3	180.0(1)
S1 - La - S1	110.2(1)	S4 - Ti6 - S4	180.0(1)
O - Ti1 - O	168.4(3)	S4 - Ti6 - S4	90.0(1)
O - Ti1 - S1	93.6(1)	S4 - Ti6 - S6	90.0(1)
S1 - Ti1 - S1	103.2(1)	S6 - Ti6 - S6	180.0(1)

## 9.2.2 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für Nd<sub>20</sub>Ti<sub>11</sub>S<sub>44</sub>O<sub>6</sub>

Tabelle 61: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Nd<sub>20</sub>Ti<sub>11</sub>S<sub>44</sub>O<sub>6</sub>

Atom	Wyckoff-position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Nd1	8g	0.0372(1)	0.1641(1)	0.1359(1)	0.010(1)
Nd2	8g	0.0398(1)	0.1608(1)	0.5492(1)	0.010(1)
Nd3	8g	0.0557(1)	0.5315(1)	0.1660(1)	0.013(1)
Nd4	4e	1/4	0.0322(1)	0.4280(1)	0.015(1)
Nd5	4e	1/4	0.0337(1)	0.8895(1)	0.016(1)
Nd6	4e	1/4	0.6593(1)	0.4543(1)	0.009(1)
Nd7	4e	1/4	0.6616(1)	0.8655(1)	0.011(1)
Ti1	8g	0.6177(1)	0.0624(1)	0.3431(2)	0.008(1)
Ti2	4f	0.0967(2)	1/4	0.8396(3)	0.006(1)
Ti3	4f	0.6341(2)	1/4	0.8345(3)	0.009(1)
Ti4	2a	1/4	1/4	0.0443(4)	0.006(1)
Ti5	2a	1/4	1/4	0.3413(5)	0.006(1)
Ti6	2a	1/4	1/4	0.6410(4)	0.007(1)
S1	8g	0.0101(2)	0.6694(1)	0.1660(3)	0.008(1)
S2	8g	0.0597(2)	0.0749(1)	0.3373(3)	0.008(1)
S3	8g	0.0885(2)	0.0658(2)	0.0019(3)	0.012(1)
S4	8g	0.1138(2)	0.5716(2)	0.4198(3)	0.009(1)
S5	8g	0.1187(2)	0.0443(1)	0.6633(3)	0.009(1)
S6	8g	0.6193(2)	0.1709(1)	0.3405(3)	0.009(1)
S7	8g	0.6221(2)	0.0702(2)	0.1086(3)	0.009(1)
S8	4f	0.0786(2)	1/4	0.3461(4)	0.007(1)
S9	4f	0.6152(3)	1/4	0.0690(4)	0.009(1)
S10	4f	0.6158(3)	1/4	0.6040(4)	0.007(1)
S11	4e	1/4	0.1646(2)	0.4976(4)	0.008(1)
S12	4e	1/4	0.1675(2)	0.1801(4)	0.010(1)
S13	4e	1/4	0.1806(2)	0.8393(5)	0.007(1)
S14	4e	1/4	0.5114(2)	0.1695(4)	0.007(1)
S15	4e	1/4	0.6709(2)	0.1627(5)	0.010(1)
O1	4f	0.1101(7)	1/4	0.025(1)	0.007(2)
O2	4f	0.1131(6)	1/4	0.650(1)	0.005(2)
O3	4e	1/4	0.5636(6)	0.642(1)	0.017(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 62: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für Nd<sub>20</sub>Ti<sub>11</sub>S<sub>44</sub>O<sub>6</sub>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nd1	0.009(1)	0.009(1)	0.012(1)	0.002(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
Nd2	0.010(1)	0.011(1)	0.009(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.001(1)
Nd3	0.014(1)	0.015(1)	0.009(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	0.003(1)
Nd4	0.011(1)	0.015(1)	0.019(1)	-0.004(1)	0	0
Nd5	0.011(1)	0.020(1)	0.018(1)	0.003(1)	0	0
Nd6	0.007(1)	0.009(1)	0.010(1)	0.002(1)	0	0
Nd7	0.007(1)	0.011(1)	0.015(1)	-0.001(1)	0	0

Fortsetzung Tabelle 62:

Ti1	0.008(1)	0.009(1)	0.007(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
Ti2	0.007(1)	0.009(1)	0.007(1)	0	0.001(1)	0
Ti3	0.009(1)	0.009(1)	0.010(1)	0	0.000(1)	0
Ti4	0.005(2)	0.010(2)	0.005(2)	0	0	0
Ti5	0.007(1)	0.006(2)	0.007(2)	0	0	0
Ti6	0.003(2)	0.009(2)	0.007(2)	0	0	0
S1	0.008(1)	0.009(1)	0.008(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
S2	0.006(1)	0.010(1)	0.009(1)	-0.001(1)	0.000(1)	-0.002(1)
S3	0.014(1)	0.012(2)	0.011(1)	-0.002(1)	0.002(1)	0.000(1)
S4	0.009(1)	0.011(1)	0.007(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
S5	0.011(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.003(1)	-0.001(1)	0.002(1)
S6	0.012(1)	0.009(1)	0.008(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.000(1)
S7	0.008(1)	0.011(1)	0.009(1)	-0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
S8	0.009(1)	0.009(2)	0.003(2)	0	-0.001(1)	0
S9	0.009(2)	0.013(2)	0.005(2)	0	0.000(1)	0
S10	0.007(2)	0.008(2)	0.008(2)	0	0.000(1)	0
S11	0.007(1)	0.007(2)	0.009(2)	-0.001(2)	0	0
S12	0.012(2)	0.007(2)	0.011(2)	0.003(2)	0	0
S13	0.008(1)	0.008(2)	0.005(1)	0.001(2)	0	0
S14	0.001(1)	0.012(2)	0.007(2)	0.000(2)	0	0
S15	0.006(1)	0.008(2)	0.016(2)	-0.009(2)	0	0

[a]  $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11}+k^2b^{*2}U_{22}+l^2c^{*2}U_{33}+2hka^*b^*U_{12}+2klb^*c^*U_{23}+2hla^*c^*U_{13})]$ Tabelle 63: Bindungslängen [Å] für Nd<sub>20</sub>Ti<sub>11</sub>S<sub>44</sub>O<sub>6</sub>

Nd1 - O1	2.471(7)	Nd7 - S6	(2x)	2.839(3)
Nd1 - S1	3.203(3)	Nd7 - S7	(2x)	2.753(3)
Nd1 - S2	2.908(3)	Nd7 - S9	(2x)	2.841(3)
Nd1 - S3	2.706(3)	Nd7 - S15		3.088(5)
Nd1 - S6	3.078(3)	(Nd7 - S)	gemittelt:	2.961
Nd1 - S7	3.106(3)			
Nd1 - S8	2.968(3)	Ti1 - O3		1.888(2)
Nd1 - S9	2.981(3)	Ti1 - S2		2.540(3)
Nd1 - S12	3.063(1)	Ti1 - S4		2.467(4)
(Nd1 - S)	gemittelt: 2.850	Ti1 - S5		2.394(4)
		Ti1 - S6		2.432(4)
Nd2 - O2	2.487(6)	Ti1 - S7		2.439(4)
Nd2 - S1	3.043(3)	(Ti1 - S)	gemittelt:	2.454
Nd2 - S2	2.935(3)			
Nd2 - S4	2.980(3)	Ti2 - O1		1.93(1)
Nd2 - S5	3.080(3)	Ti2 - O2		1.98(1)
Nd2 - S6	3.139(3)	Ti2 - S1	(2x)	2.362(3)
Nd2 - S8	2.956(3)	Ti2 - S13	(2x)	2.677(3)
Nd2 - S10	3.037(3)	(Ti2 - O)	gemittelt:	1.955
Nd2 - S11	3.038(1)	(Ti2 - S)	gemittelt:	2.520
(Nd2 - S)	gemittelt: 2.856			

Fortsetzung Tabelle 63:

Nd3 - S1	3.160(3)	Ti3 - S1	(2x)	2.526(3)
Nd3 - S2	2.975(3)	Ti3 - S9		2.447(9)
Nd3 - S3	2.797(3)	Ti3 - S10		2.403(6)
Nd3 - S3	2.804(3)	Ti3 - S15	(2x)	2.422(3)
Nd3 - S4	2.901(3)	(Ti3 - S)	gemittelt:	2.458
Nd3 - S5	3.061(3)			
Nd3 - S7	3.121(3)	Ti4 - O1	(2x)	2.00(1)
Nd3 - S14	2.801(1)	Ti4 - S12	(2x)	2.325(5)
(Nd3 - S)	gemittelt: 3.001	Ti4 - S13	(2x)	2.632(6)
		(Ti4 - S)	gemittelt:	2.479
Nd4 - S2	(2x) 3.022(3)			
Nd4 - S4	(2x) 3.028(3)	Ti5 - S8	(2x)	2.438(3)
Nd4 - S5	(2x) 3.085(3)	Ti5 - S11	(2x)	2.509(6)
Nd4 - S11	3.056(5)	Ti5 - S12	(2x)	2.493(6)
Nd4 - S14	2.852(5)	(Ti5 - S)	gemittelt:	2.480
(Nd4 - S)	gemittelt: 3.027			
		Ti6 - O2	(2x)	1.95(1)
Nd5 - S3	(2x) 2.675(3)	Ti6 - S11	(2x)	2.425(5)
Nd5 - S5	(2x) 3.006(3)	Ti6 - S13	(2x)	2.577(6)
Nd5 - S7	(2x) 2.957(3)	(Ti6 - S)	gemittelt:	2.501
Nd5 - S13	3.337(4)			
Nd5 - S14	3.075(5)	Ti - Ti Abstände:		
(Nd5 - S)	gemittelt: 3.023	Ti2 - Ti2		4.181(6)
		Ti2 - Ti3		3.283(3)
Nd6 - O3	2.90(1)	Ti2 - Ti4		3.043(4)
Nd6 - S4	(2x) 2.785(3)	Ti2 - Ti6		2.999(4)
Nd6 - S6	(2x) 2.837(3)	Ti3 - Ti3		3.297(5)
Nd6 - S10	(2x) 2.854(3)	Ti4 - Ti5		3.079(7)
Nd6 - S15	3.035(5)	Ti4 - Ti6		4.362(6)
(Nd6 - S)	gemittelt: 2.953	Ti5 - Ti6		3.106(6)

Tabelle 64: Bindungswinkel für Nd<sub>20</sub>Ti<sub>11</sub>S<sub>44</sub>O<sub>6</sub>

O1 - Nd1 - S3	106.5(2)	S2 - Nd4 - S11	76.4(1)
O1 - Nd1 - S2	145.4(2)	S4 - Nd4 - S11	138.8(1)
S3 - Nd1 - S2	77.2(1)	S14 - Nd4 - S5	140.6(1)
O1 - Nd1 - S8	75.6(2)	S2 - Nd4 - S5	139.5(1)
S3 - Nd1 - S8	148.4(1)	S2 - Nd4 - S5	71.1(1)
S2 - Nd1 - S8	84.1(1)	S4 - Nd4 - S5	118.5(1)
O1 - Nd1 - S9	72.2(2)	S4 - Nd4 - S5	72.7(1)
S3 - Nd1 - S9	127.1(1)	S11 - Nd4 - S5	74.2(1)
S2 - Nd1 - S9	133.7(1)	S5 - Nd4 - S5	74.5(1)
S8 - Nd1 - S9	84.0(1)	S3 - Nd5 - S3	118.4(1)
O1 - Nd1 - S12	68.6(2)	S3 - Nd5 - S7	71.3(1)
S3 - Nd1 - S12	80.2(1)	S3 - Nd5 - S7	137.5(1)
S2 - Nd1 - S12	78.5(1)	S7 - Nd5 - S7	76.0(1)
S8 - Nd1 - S12	71.2(1)	S3 - Nd5 - S5	77.6(1)
S9 - Nd1 - S12	137.5(1)	S3 - Nd5 - S5	148.4(1)

Fortsetzung Tabelle 64:

O1 - Nd1 - S6	125.8(2)	S7 - Nd5 - S5	71.7(1)
S3 - Nd1 - S6	126.0(1)	S7 - Nd5 - S5	116.8(1)
S2 - Nd1 - S6	67.6(1)	S5 - Nd5 - S5	76.8(1)
S8 - Nd1 - S6	66.8(1)	S3 - Nd5 - S14	71.2(1)
S9 - Nd1 - S6	66.6(1)	S7 - Nd5 - S14	74.5(1)
S12 - Nd1 - S6	127.6(1)	S5 - Nd5 - S14	139.6(1)
O1 - Nd1 - S7	142.4(2)	S3 - Nd5 - S13	78.6(1)
S3 - Nd1 - S7	66.2(1)	S7 - Nd5 - S13	141.2(1)
S2 - Nd1 - S7	71.3(1)	S5 - Nd5 - S13	78.5(1)
S8 - Nd1 - S7	130.7(1)	S14 - Nd5 - S13	118.2(1)
S9 - Nd1 - S7	83.5(1)	S4 - Nd6 - S4	88.2(1)
S12 - Nd1 - S7	138.7(1)	S4 - Nd6 - S6	72.8(1)
S6 - Nd1 - S7	64.5(1)	S4 - Nd6 - S6	128.1(1)
O1 - Nd1 - S1	66.8(2)	S6 - Nd6 - S6	81.9(1)
S3 - Nd1 - S1	65.5(1)	S4 - Nd6 - S10	90.6(1)
S2 - Nd1 - S1	138.6(1)	S4 - Nd6 - S10	160.3(1)
S8 - Nd1 - S1	137.3(1)	S6 - Nd6 - S10	69.8(1)
S9 - Nd1 - S1	66.2(1)	S6 - Nd6 - S10	122.2(1)
S12 - Nd1 - S1	110.6(1)	S10 - Nd6 - S10	84.0(1)
S6 - Nd1 - S1	121.3(1)	S4 - Nd6 - O3	64.0(1)
S7 - Nd1 - S1	77.4(1)	S6 - Nd6 - O3	64.2(2)
O2 - Nd2 - S2	143.5(2)	S10 - Nd6 - O3	132.1(1)
O2 - Nd2 - S8	71.3(2)	S4 - Nd6 - S15	86.1(1)
S2 - Nd2 - S8	83.8(1)	S6 - Nd6 - S15	137.7(1)
O2 - Nd2 - S4	143.2(2)	S10 - Nd6 - S15	74.2(1)
S2 - Nd2 - S4	73.2(1)	O3 - Nd6 - S15	137.0(2)
S8 - Nd2 - S4	131.9(1)	S7 - Nd7 - S7	82.7(1)
O2 - Nd2 - S10	72.4(2)	S7 - Nd7 - S6	72.3(1)
S2 - Nd2 - S10	129.9(1)	S7 - Nd7 - S6	124.1(1)
S8 - Nd2 - S10	79.8(1)	S6 - Nd7 - S6	81.8(1)
S4 - Nd2 - S10	83.5(1)	S7 - Nd7 - S9	160.4(1)
O2 - Nd2 - S11	68.9(2)	S7 - Nd7 - S9	92.9(1)
S2 - Nd2 - S11	78.0(1)	S6 - Nd7 - S9	124.8(1)
S8 - Nd2 - S11	70.9(1)	S6 - Nd7 - S9	71.7(1)
S4 - Nd2 - S11	139.4(1)	S9 - Nd7 - S9	84.9(1)
S10 - Nd2 - S11	137.1(1)	S7 - Nd7 - S15	87.3(1)
O2 - Nd2 - S1	68.7(2)	S6 - Nd7 - S15	138.2(1)
S2 - Nd2 - S1	142.2(1)	S9 - Nd7 - S15	73.4(1)
S8 - Nd2 - S1	133.8(1)	O3 - Ti1 - S5	90.5(3)
S4 - Nd2 - S1	76.5(1)	O3 - Ti1 - S6	88.8(3)
S10 - Nd2 - S1	66.9(1)	S5 - Ti1 - S6	177.6(1)
S11 - Nd2 - S1	113.5(1)	O3 - Ti1 - S7	93.2(3)
O2 - Nd2 - S5	111.5(2)	S5 - Ti1 - S7	92.4(1)
S2 - Nd2 - S5	72.3(1)	S6 - Ti1 - S7	85.2(1)
S8 - Nd2 - S5	141.2(1)	O3 - Ti1 - S4	86.5(3)
S4 - Nd2 - S5	69.9(1)	S5 - Ti1 - S4	96.4(1)
S10 - Nd2 - S5	138.8(1)	S6 - Ti1 - S4	85.9(1)
S11 - Nd2 - S5	74.5(1)	S7 - Ti1 - S4	171.1(1)
S1 - Nd2 - S5	76.5(1)	O3 - Ti1 - S2	172.2(3)

Fortsetzung Tabelle 64:

O2 - Nd2 - S6	122.4(2)	S5 - Ti1 - S2	96.6(1)
S2 - Nd2 - S6	66.4(1)	S6 - Ti1 - S2	84.1(1)
S8 - Nd2 - S6	66.1(1)	S7 - Ti1 - S2	89.6(1)
S4 - Nd2 - S6	66.0(1)	S4 - Ti1 - S2	89.5(1)
S10 - Nd2 - S6	63.7(1)	O1 - Ti2 - O2	167.5(3)
S11 - Nd2 - S6	125.9(1)	O1 - Ti2 - S1	95.0(2)
S1 - Nd2 - S6	119.8(1)	O2 - Ti2 - S1	93.0(2)
S5 - Nd2 - S6	126.0(1)	S1 - Ti2 - S1	99.9(1)
S3 - Nd3 - S14	140.9(1)	O1 - Ti2 - S13	85.4(2)
S3 - Nd3 - S3	87.6(1)	O2 - Ti2 - S13	84.4(2)
S14 - Nd3 - S3	73.7(1)	S1 - Ti2 - S13	165.4(1)
S3 - Nd3 - S4	133.4(1)	S1 - Ti2 - S13	94.6(1)
S14 - Nd3 - S4	75.9(1)	S13 - Ti2 - S13	70.9(1)
S3 - Nd3 - S4	138.0(1)	S10 - Ti3 - S15	94.9(1)
S3 - Nd3 - S2	127.3(1)	S15 - Ti3 - S15	94.2(1)
S14 - Nd3 - S2	81.0(1)	S10 - Ti3 - S9	167.4(1)
S3 - Nd3 - S2	74.7(1)	S15 - Ti3 - S9	93.6(1)
S4 - Nd3 - S2	72.6(1)	S10 - Ti3 - S1	85.5(1)
S3 - Nd3 - S5	74.9(1)	S15 - Ti3 - S1	178.5(1)
S14 - Nd3 - S5	143.8(1)	S15 - Ti3 - S1	87.2(1)
S3 - Nd3 - S5	123.9(1)	S9 - Ti3 - S1	85.7(1)
S4 - Nd3 - S5	71.2(1)	S1 - Ti3 - S1	91.4(1)
S2 - Nd3 - S5	75.2(1)	O1 - Ti4 - O1	168.7(6)
S3 - Nd3 - S7	65.0(1)	O1 - Ti4 - S12	93.4(2)
S14 - Nd3 - S7	76.0(1)	S12 - Ti4 - S12	105.5(2)
S3 - Nd3 - S7	67.2(1)	O1 - Ti4 - S13	85.4(2)
S4 - Nd3 - S7	130.9(1)	S12 - Ti4 - S13	163.4(2)
S2 - Nd3 - S7	139.6(1)	S12 - Ti4 - S13	91.1(1)
S5 - Nd3 - S7	138.3(1)	S13 - Ti4 - S13	72.3(2)
S3 - Nd3 - S1	65.2(1)	S8 - Ti5 - S8	177.6(3)
S14 - Nd3 - S1	111.1(1)	S8 - Ti5 - S12	90.8(1)
S3 - Nd3 - S1	142.7(1)	S12 - Ti5 - S12	95.8(2)
S4 - Nd3 - S1	75.8(1)	S8 - Ti5 - S11	89.2(1)
S2 - Nd3 - S1	142.0(1)	S12 - Ti5 - S11	178.2(2)
S5 - Nd3 - S1	75.0(1)	S12 - Ti5 - S11	82.3(1)
S7 - Nd3 - S1	77.9(1)	S11 - Ti5 - S11	99.5(2)
S14 - Nd4 - S2	79.4(1)	O2 - Ti6 - O2	174.0(6)
S2 - Nd4 - S2	127.2(1)	O2 - Ti6 - S11	91.8(2)
S14 - Nd4 - S4	73.2(1)	S11 - Ti6 - S11	104.4(2)
S2 - Nd4 - S4	143.9(1)	S11 - Ti6 - S13	164.8(2)
S2 - Nd4 - S4	70.2(1)	S11 - Ti6 - S13	90.7(1)
S4 - Nd4 - S4	79.5(1)	O2 - Ti6 - S13	87.6(2)
S14 - Nd4 - S11	123.7(1)	S13 - Ti6 - S13	74.1(2)

### 9.2.3 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für La<sub>4</sub>TiS<sub>6.5</sub>O<sub>1.5</sub>

Tabelle 65: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für La<sub>4</sub>TiS<sub>6.5</sub>O<sub>1.5</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
La1	4c	0.0401(1)	1/4	0.3706(1)	0.008(1)
La2	4c	0.1599(1)	1/4	0.8567(1)	0.012(1)
La3	4c	0.1863(1)	1/4	0.5802(1)	0.010(1)
La4	4c	0.4339(1)	1/4	0.6220(1)	0.010(1)
Ti <sup>[b]</sup>	8d	0.1946(1)	0.1822(4)	0.2263(1)	0.012(1)
S1	4c	0.0334(1)	1/4	0.7186(1)	0.014(1)
S2	4c	0.1921(1)	1/4	0.0515(1)	0.011(1)
S3	4c	0.2126(1)	1/4	0.3822(2)	0.033(1)
S4 <sup>[c]</sup>	4c	0.2982(4)	1/4	0.7272(4)	0.030(1)
S5	4c	0.3288(1)	1/4	0.2149(2)	0.013(1)
S6	4c	0.4137(1)	1/4	0.0024(1)	0.009(1)
S7	4c	0.4446(1)	1/4	0.4230(1)	0.010(1)
O1	4c	0.0936(3)	1/4	0.2171(4)	0.015(1)
O2 <sup>[c]</sup>	4c	0.308(1)	1/4	0.698(2)	0.030(1)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

[b] Besetzung für Ti: 0.5

[c] Besetzung für S4 und O2: 0.5

Tabelle 66: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für La<sub>4</sub>TiS<sub>6.5</sub>O<sub>1.5</sub>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La1	0.010(1)	0.008(1)	0.006(1)	0	0.000(1)	0
La2	0.019(1)	0.010(1)	0.007(1)	0	-0.003(2)	0
La3	0.012(1)	0.009(1)	0.008(1)	0	-0.003(1)	0
La4	0.012(1)	0.011(1)	0.007(1)	0	0.001(1)	0
Ti	0.006(1)	0.023(2)	0.008(1)	-0.003(1)	0.001(1)	-0.002(1)
S1	0.020(1)	0.010(1)	0.001(1)	0	-0.007(1)	0
S2	0.012(1)	0.016(1)	0.005(1)	0	-0.001(1)	0
S3	0.010(1)	0.083(2)	0.007(1)	0	0.000(1)	0
S4	0.021(3)	0.024(2)	0.044(5)	0	0.006(3)	0
S5	0.007(1)	0.025(1)	0.007(1)	0	0.001(1)	0
S6	0.009(1)	0.011(1)	0.008(1)	0	0.001(1)	0
S7	0.010(1)	0.011(1)	0.009(1)	0	0.000(1)	0
O1	0.006(2)	0.030(3)	0.009(2)	0	0.002(2)	0
O2	0.021(3)	0.024(2)	0.044(5)	0	0.006(3)	0

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

Tabelle 67: Bindungslängen [Å] für  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ 

La1 - O1		2.475(6)	La4 - O1	(2x)	2.570(3)
La1 - S1	(2x)	2.803(2)	La4 - O2		2.53(2)
La1 - S3		3.105(3)	La4 - S1		2.968(2)
La1 - S6		2.953(2)	La4 - S2	(2x)	3.253(1)
La1 - S6	(2x)	2.980(1)	La4 - S4		2.89(1)
(La1 - S)	gemittelt:	2.937	La4 - S7		2.965(2)
			La4 - S7	(2x)	3.093(1)
La2 - S1		3.063(2)	(La4 - O)	gemittelt:	2.556
La2 - S2		2.952(2)	(La4 - S)	gemittelt:	3.074
La2 - S3	(2x)	3.122(2)			
La2 - S4		3.14(1)	Ti - O1		1.842(5)
La2 - S5	(2x)	2.974(1)	Ti - O2		1.853(1)
La2 - S7	(2x)	2.976(1)	Ti - O2		2.407(4)
(La2 - S)	gemittelt:	3.033	Ti - S2		2.614(2)
			Ti - S3		2.356(2)
La3 - O2		2.80(2)	Ti - S4		1.809(2)
La3 - S2	(2x)	3.053(1)	Ti - S4		2.374(2)
La3 - S3		2.981(2)	Ti - S5		2.434(2)
La3 - S4		2.97(1)	(Ti - O)	gemittelt:	1.848
La3 - S5	(2x)	2.906(1)	(Ti - S)	gemittelt:	2.445
La3 - S6	(2x)	2.988(1)			
(La3 - S)	gemittelt:	2.981			

Tabelle 68: Bindungswinkel für  $\text{La}_4\text{TiS}_{6.5}\text{O}_{1.5}$ 

O1 - La1 - S1	75.4(1)	S4 - La3 - S2	67.6(1)
S1 - La1 - S1	96.3(1)	S2 - La3 - S2	86.3(1)
O1 - La1 - S6	152.6(1)	O1 - La4 - O1	108.7(2)
S1 - La1 - S6	86.6(1)	O1 - La4 - O2	65.3(3)
O1 - La1 - S6	119.8(1)	O1 - La4 - S4	62.7(1)
S1 - La1 - S6	164.4(1)	O1 - La4 - S7	124.2(1)
S1 - La1 - S6	85.4(1)	S4 - La4 - S7	126.4(2)
S6 - La1 - S6	78.1(1)	O1 - La4 - S1	71.1(1)
S6 - La1 - S6	88.9(1)	O2 - La4 - S1	100.5(6)
O1 - La1 - S3	70.3(1)	S4 - La4 - S1	94.4(2)
S1 - La1 - S3	119.8(1)	S7 - La4 - S1	139.2(1)
S6 - La1 - S3	137.0(1)	O1 - La4 - S7	72.9(1)
S6 - La1 - S3	71.7(1)	O1 - La4 - S7	143.4(1)
S2 - La2 - S5	133.0(1)	O2 - La4 - S7	136.7(1)
S5 - La2 - S5	89.2(1)	S4 - La4 - S7	135.3(1)
S2 - La2 - S7	78.4(1)	S7 - La4 - S7	74.8(1)
S5 - La2 - S7	77.6(1)	S1 - La4 - S7	75.4(1)
S5 - La2 - S7	140.4(1)	S7 - La4 - S7	84.9(1)
S2 - La2 - S1	143.4(1)	O1 - La4 - S2	124.4(1)
S5 - La2 - S1	64.9(1)	O1 - La4 - S2	61.5(1)
S7 - La2 - S1	75.7(1)	O2 - La4 - S2	61.4(4)
S2 - La2 - S4	116.5(2)	S4 - La4 - S2	65.7(1)
S5 - La2 - S4	60.8(1)	S7 - La4 - S2	73.9(1)



Fortsetzung Tabelle 68:

S7 - La2 - S4	134.6(1)	S1 - La4 - S2	132.6(1)
S1 - La2 - S4	100.1(2)	S7 - La4 - S2	148.7(1)
S2 - La2 - S3	74.8(1)	S7 - La4 - S2	89.3(1)
S5 - La2 - S3	120.3(1)	S2 - La4 - S2	79.8(1)
S5 - La2 - S3	64.3(1)	S4 - Ti - O1	103.0(3)
S7 - La2 - S3	153.1(1)	O1 - Ti - S4	84.3(2)
S7 - La2 - S3	87.4(1)	O1 - Ti - O2	79.6(6)
S1 - La2 - S3	128.7(1)	O1 - Ti - O2	96.4(8)
S4 - La2 - S3	59.6(1)	S3 - Ti - S4	82.4(2)
S3 - La2 - S3	83.9(1)	S4 - Ti - S3	95.9(2)
O2 - La3 - S5	68.9(3)	O2 - Ti - S3	110.0(6)
S5 - La3 - S5	91.9(1)	S3 - Ti - O2	93.1(5)
O2 - La3 - S3	119.7(4)	O2 - Ti - S4	167.2(7)
S5 - La3 - S3	134.1(1)	S4 - Ti - O2	170.0(5)
S5 - La3 - S6	135.4(1)	S4 - Ti - S5	92.6(3)
S3 - La3 - S6	73.3(1)	S4 - Ti - S5	80.2(2)
O2 - La3 - S6	135.4(1)	O2 - Ti - S5	96.9(8)
S5 - La3 - S6	73.1(1)	O2 - Ti - S5	83.7(6)
S6 - La3 - S6	88.6(1)	S4 - Ti - S2	96.7(2)
S5 - La3 - S4	63.6(1)	S4 - Ti - S2	84.2(2)
S3 - La3 - S4	128.3(1)	O2 - Ti - S2	83.2(7)
S6 - La3 - S4	133.8(1)	O2 - Ti - S2	73.8(5)
O2 - La3 - S2	61.9(3)	O1 - Ti - S2	83.9(2)
S5 - La3 - S2	70.8(1)	O1 - Ti - S3	100.9(2)
S5 - La3 - S2	130.9(1)	O1 - Ti - S5	162.4(1)
S3 - La3 - S2	75.4(1)	S3 - Ti - S2	165.2(1)
S6 - La3 - S2	148.7(1)	S3 - Ti - S5	85.3(1)
S6 - La3 - S2	84.2(1)	S5 - Ti - S2	86.3(1)

## 9.2.4 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Tabelle 69: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Pr	4e	0	0	0.3343(1)	0.007(1)
Ti	4e	0	0	0.0780(1)	0.009(1)
S	4e	0	0	0.2030(1)	0.010(1)
O1	8g	0	1/2	0.0967(2)	0.010(1)
O2	2a	0	0	0	0.017(3)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 70: Anisotrope Temperaturfaktoren [a] [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pr	0.007(1)	0.007(1)	0.009(1)	0	0	0
Ti	0.009(1)	0.009(1)	0.008(1)	0	0	0
S	0.008(1)	0.008(1)	0.012(1)	0	0	0
O1	0.011(2)	0.009(2)	0.010(2)	0	0	0
O2	0.022(4)	0.022(4)	0.008(5)	0	0	0

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

Tabelle 71: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Pr - O1	(4x)	2.504(4)	Ti - O1	(4x)	1.983(1)
Pr - S	(4x)	2.869(1)	Ti - O2		1.796(2)
Pr - S		3.026(3)	Ti - S		2.880(4)
(Pr - S)	gemittelt:	2.900	(Ti - O)	gemittelt:	1.946

Tabelle 72: Bindungswinkel für  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

O1 - Pr - O1	66.2(1)	S - Pr - S	72.5(1)
O1 - Pr - O1	101.2(2)	O2 - Ti - O1	102.5(2)
O1 - Pr - S	135.4(1)	O1 - Ti - O1	87.3(1)
O1 - Pr - S	70.7(1)	O1 - Ti - O1	154.9(3)
S - Pr - S	145.1(1)	O2 - Ti - S	180.0(1)
S - Pr - S	84.8(1)	O1 - Ti - S	77.5(2)
O1 - Pr - S	129.4(1)		

## 9.2.5 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Tabelle 73: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq)[a]
Nd	4e	0	0	0.3342(1)	0.005(1)
Ti	4e	0	0	0.0776(1)	0.006(1)
S	4e	0	0	0.2031(1)	0.007(1)
O1	8g	0	1/2	0.0969(2)	0.007(1)
O2	2a	0	0	0	0.023(3)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 74: Anisotrope Temperaturfaktoren [a] [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nd	0.005(1)	0.005(1)	0.005(1)	0	0	0
Ti	0.007(1)	0.007(1)	0.004(1)	0	0	0
S	0.008(1)	0.008(1)	0.007(1)	0	0	0

Fortsetzung Tabelle 74:

O1	0.010(2)	0.005(2)	0.007(2)	0	0	0
O2	0.027(5)	0.027(5)	0.015(6)	0	0	0

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

Tabelle 75: Bindungslängen [Å] für Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Nd - O1	(4x)	2.496(3)	Ti - O1	(4x)	1.975(1)
Nd - S	(4x)	2.855(1)	Ti - O2		1.790(2)
Nd - S		3.022(2)	Ti - S		2.896(3)
(Nd - S)	gemittelt:	2.888	(Ti1 - O)	gemittelt:	1.938

Tabelle 76: Bindungswinkel für Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

O1 - Nd - O1	66.1(1)	S - Nd - S	72.4(1)
O1 - Nd - O1	100.9(2)	O2 - Ti - O1	103.0(2)
O1 - Nd - S	135.4(1)	O1 - Ti - O1	87.1(1)
O1 - Nd - S	70.9(1)	O1 - Ti - O1	153.9(3)
S - Nd - S	144.9(1)	O2 - Ti - S	180.0(1)
S - Nd - S	84.8(1)	O1 - Ti - S	77.0(2)
O1 - Nd - S	129.5(1)		

## 9.2.6 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Tabelle 77: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Sm	4e	0	0	0.3339(1)	0.004(1)
Ti	4e	0	0	0.0780(1)	0.004(1)
S	4e	0	0	0.2038(1)	0.005(1)
O1	8g	0	1/2	0.0976(2)	0.005(1)
O2	2a	0	0	0	0.012(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 78: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sm	0.003(1)	0.003(1)	0.004(1)	0	0	0
Ti	0.004(1)	0.004(1)	0.004(1)	0	0	0
S	0.004(1)	0.004(1)	0.006(1)	0	0	0
O1	0.006(1)	0.003(1)	0.005(2)	0	0	0
O2	0.017(3)	0.017(3)	0.003(4)	0	0	0

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

Tabelle 79: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

Sm - O1	(4x)	2.474(3)	Ti - O1	(4x)	1.961(1)
Sm - S	(4x)	2.834(1)	Ti - O2		1.790(2)
Sm - S		2.986(2)	Ti - S		2.887(2)
(Sm - S)	gemittelt:	2.864	(Ti - O)	gemittelt:	1.927

Tabelle 80: Bindungswinkel für  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 

O1 - Sm - O1	66.1(1)	S - Sm - S	72.3(1)
O1 - Sm - O1	101.0(2)	O2 - Ti - O1	103.2(1)
O1 - Sm - S	135.5(1)	O1 - Ti - O1	87.0(1)
O1 - Sm - S	71.0(1)	O1 - Ti - O1	153.5(3)
S - Sm - S	144.5(1)	O2 - Ti - S	180.0(0)
S - Sm - S	84.7(1)	O1 - Ti - S	76.7(1)
O1 - Sm - S	129.5(1)		

## 9.2.7 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Tabelle 81: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	$U(\text{eq})^{[a]}$
La1	4g	0.2275(1)	0.3474(1)	0	0.011(1)
La2	4g	0.7056(1)	0.1616(1)	0	0.011(1)
Nb1	8h	0.3640(1)	0.0834(1)	0.2501(1)	0.009(1)
Nb2	4e	0	0	0.2170(2)	0.011(1)
S1	4g	0.0182(3)	0.1542(2)	0	0.013(1)
S2	4g	0.5200(2)	0.3652(2)	0	0.013(1)
O1	8h	0.055(1)	0.396(1)	0.243(1)	0.010(1)
O2	8h	0.287(1)	0.223(1)	0.248(1)	0.012(1)
O3	8h	0.303(1)	0.474(1)	0.264(1)	0.010(1)
O4	4g	0.151(1)	0.550(1)	0	0.012(2)
O5	4g	0.366(1)	0.053(1)	0	0.016(2)

[a]  $U(\text{eq})$  ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 82: Anisotrope Temperaturfaktoren  $^{[a]}$  [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{La}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La1	0.008(1)	0.009(1)	0.016(1)	0	0	0.001(1)
La2	0.008(1)	0.009(1)	0.017(1)	0	0	0.000(1)
Nb1	0.005(1)	0.007(1)	0.014(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
Nb2	0.005(1)	0.009(1)	0.019(1)	0	0	0.000(1)
S1	0.008(1)	0.011(1)	0.021(2)	0	0	-0.001(1)
S2	0.007(1)	0.010(1)	0.020(2)	0	0	0.001(1)
O1	0.012(2)	0.013(3)	0.005(4)	-0.003(2)	0.002(2)	0.000(2)

Fortsetzung Tabelle 82:

O2	0.014(3)	0.008(3)	0.013(5)	0.001(2)	0.000(2)	0.003(2)
O3	0.007(2)	0.008(3)	0.014(5)	0.001(2)	-0.001(2)	0.000(2)
O4	0.010(3)	0.008(4)	0.018(6)	0	0	0.000(3)
O5	0.012(4)	0.011(4)	0.024(7)	0	0	-0.002(3)

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

Tabelle 83: Bindungslängen [Å] für La<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

La1 - O1	(2x)	2.582(5)	Nb1 - O1	1.904(6)
La1 - O2	(2x)	2.470(6)	Nb1 - O1	2.352(6)
La1 - O3	(2x)	2.619(6)	Nb1 - O2	1.817(6)
La1 - O4		2.508(8)	Nb1 - O3	2.093(6)
La1 - S1		3.075(3)	Nb1 - O4	1.956(2)
La1 - S2		2.892(2)	Nb1 - O5	1.946(2)
(La1 - O) gemittelt:		2.550	(Nb1 - O) gemittelt:	2.011
(La1 - S) gemittelt:		2.984		
			Nb2 - O3 (2x)	1.971(5)
La2 - O1	(2x)	2.551(6)	Nb2 - S1 (2x)	2.469(2)
La2 - O2	(2x)	2.487(6)	Nb2 - S2 (2x)	2.693(2)
La2 - O3	(2x)	2.601(6)	(Nb2 - S) gemittelt:	2.581
La2 - O5		2.630(8)		
La2 - S1		3.083(3)	Nb - Nb Abstände:	
La2 - S2		3.020(3)	Nb1 - Nb1	3.327(1)
(La2 - O) gemittelt:		2.558	Nb2 - Nb2	3.319(3)
(La2 - S) gemittelt:		3.052		

Tabelle 84: Bindungswinkel für La<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

O2 - La1 - O2	100.6(3)	O2 - La2 - S2	76.2(1)
O2 - La1 - O4	129.6(1)	O1 - La2 - S2	81.9(1)
O2 - La1 - O1	74.5(2)	O3 - La2 - S2	135.6(1)
O2 - La1 - O1	147.3(2)	O5 - La2 - S2	127.1(2)
O4 - La1 - O1	65.9(2)	O2 - La2 - S1	72.1(1)
O1 - La1 - O1	92.2(2)	O1 - La2 - S1	124.9(1)
O2 - La1 - O3	149.7(2)	O3 - La2 - S1	67.2(1)
O2 - La1 - O3	71.3(2)	O5 - La2 - S1	103.9(2)
O4 - La1 - O3	62.6(2)	S2 - La2 - S1	128.9(1)
O1 - La1 - O3	127.9(2)	O2 - Nb1 - O1	107.3(2)
O1 - La1 - O3	60.4(2)	O2 - Nb1 - O5	99.5(3)
O3 - La1 - O3	100.6(3)	O1 - Nb1 - O5	92.3(3)
O2 - La1 - S2	78.8(1)	O2 - Nb1 - O4	99.0(3)
O4 - La1 - S2	103.3(2)	O1 - Nb1 - O4	94.3(3)
O1 - La1 - S2	129.7(1)	O5 - Nb1 - O4	157.5(4)
O3 - La1 - S2	71.0(1)	O2 - Nb1 - O3	103.3(2)
O2 - La1 - S1	73.7(1)	O1 - Nb1 - O3	149.4(2)
O4 - La1 - S1	120.4(2)	O5 - Nb1 - O3	81.1(3)
O1 - La1 - S1	73.9(1)	O4 - Nb1 - O3	82.3(3)
O3 - La1 - S1	127.9(1)	O2 - Nb1 - O1	175.0(2)

Fortsetzung Tabelle 84:

S2 - La1 - S1	136.3(1)	O1 - Nb1 - O1	77.6(2)
O2 - La2 - O2	101.3(3)	O5 - Nb1 - O1	81.1(3)
O2 - La2 - O1	158.0(2)	O4 - Nb1 - O1	79.4(3)
O2 - La2 - O1	74.8(2)	O3 - Nb1 - O1	71.8(2)
O1 - La2 - O1	100.6(2)	O3 - Nb2 - O3	171.4(4)
O2 - La2 - O3	71.4(2)	O3 - Nb2 - S1	90.5(2)
O2 - La2 - O3	139.0(2)	O3 - Nb2 - S1	95.3(2)
O1 - La2 - O3	125.8(2)	S1 - Nb2 - S1	95.5(1)
O1 - La2 - O3	61.0(2)	O3 - Nb2 - S2	87.6(2)
O3 - La2 - O3	88.1(3)	O3 - Nb2 - S2	85.5(2)
O2 - La2 - O5	127.8(1)	S1 - Nb2 - S2	168.7(1)
O1 - La2 - O5	65.7(2)	S1 - Nb2 - S2	95.7(1)
O3 - La2 - O5	60.3(2)	S2 - Nb2 - S2	73.1(1)

### 9.2.8 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen, Bindungswinkel sowie Meßbedingungen für $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Tabelle 85: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
La1	4g	0.2273(1)	0.3443(1)	0	0.008(1)
La2	4g	0.7062(1)	0.1644(1)	0	0.008(1)
Ta1	8h	0.3637(1)	0.0806(1)	0.2502(1)	0.006(1)
Ta2	4e	0	0	0.2167(1)	0.008(1)
S1	4g	0.0178(3)	0.1538(2)	0	0.009(1)
S2	4g	0.5196(3)	0.3663(2)	0	0.010(1)
O1	8h	0.056(1)	0.398(1)	0.244(1)	0.008(1)
O2	8h	0.186(1)	0.221(1)	0.249(1)	0.009(1)
O3	8h	0.302(1)	0.474(1)	0.266(1)	0.009(1)
O4	4g	0.150(1)	0.551(1)	0	0.008(2)
O5	4g	0.367(1)	0.055(1)	0	0.010(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 86: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{Å}^2$ ] für  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
La1	0.010(1)	0.007(1)	0.007(1)	0	0	0.001(1)
La2	0.010(1)	0.007(1)	0.007(1)	0	0	0.000(1)
Ta1	0.007(1)	0.005(1)	0.006(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
Ta2	0.007(1)	0.008(1)	0.010(1)	0	0	0.000(1)
S1	0.008(1)	0.007(1)	0.013(2)	0	0	-0.002(1)
S2	0.008(1)	0.008(1)	0.013(2)	0	0	0.002(1)

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

Tabelle 87: Kristallographische Daten und Meßparameter für  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Summenformel	$\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$
Molmasse [g/mol]	1012.78
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnnm
a [Å]	9.884(2)
b [Å]	11.776(2)
c [Å]	7.675(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	893.3(3)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Datensammlung bei T [K]	295
Kristallabmessungen [mm]	0.3 x 0.3 x 0.5, Nadel
röntgenographische Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	7.530
Meßgerät	Syntex P2 <sub>1</sub> -Diffraktometer, MoK <sub>α</sub> -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, Szintillationszähler
gemessener Winkelbereich [°]	$5.38 \leq 2\theta \leq 54.02$
Meßart	$\theta - 2\theta$ Abtastung
Abtastbereich [°]	2.0 + K <sub>α</sub> -Aufspaltung
Meßgeschwindigkeit [°/min]	variabel, 2.02 - 29.3
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -1 \leq l \leq 9$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2556
symmetrieunabhängige Reflexe	1051
beobachtete Reflexe ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	946
R <sub>(int)</sub>	0.029
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	46.44
Absorptionskorrektur	semi-empirisch, $\Psi$ -Scan, pseudoellipsoid
min. / max. Transmission	0.1319 / 0.1808
F(000) [e]	1716
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix
Parameter	58
Wichtungsschema	$w = 1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0298 P)^2 + 12.20 P\}$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R1 [a] / wR2 [b] ( $I > 4\sigma(I_o)$ )	0.026 / 0.064
R1 [a] / wR2 [b] (alle Daten)	0.030 / 0.065
Goodness of Fit [c] (alle Daten)	1.121
Extinktionskorrektur	0.0008(1)
größtes Max. / Min. der	
Differenzfouriersynthese [e/Å <sup>3</sup> ]	3.15 / -1.92

$$[a] R1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|} \quad [b] wR2 = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

$$[c] GOOF = \left[ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{(n - p)} \right]^{1/2}$$

Tabelle 88: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

La1 - O1	(2x)	2.600(6)	Ta1 - O1	1.922(7)
La1 - O2	(2x)	2.472(7)	Ta1 - O1	2.287(7)
La1 - O3	(2x)	2.656(6)	Ta1 - O2	1.820(7)
La1 - O4		2.552(9)	Ta1 - O3	2.064(7)
La1 - S1		3.054(3)	Ta1 - O4	1.953(2)
La1 - S2		2.900(3)	Ta1 - O5	1.944(2)
(La1 - O) gemittelt:		2.573	(Ta1 - O) gemittelt:	1.998
(La1 - S) gemittelt:		2.977		
			Ta2 - O3	(2x) 1.985(7)
La2 - O1	(2x)	2.569(6)	Ta2 - S1	(2x) 2.465(2)
La2 - O2	(2x)	2.482(7)	Ta2 - S2	(2x) 2.691(2)
La2 - O3	(2x)	2.607(7)	(Ta2 - S) gemittelt:	2.578
La2 - O5		2.685(9)		
La2 - S1		3.082(3)	Ta - Ta Abstände:	
La2 - S2		3.010(3)	Ta1 - Ta1	3.296(1)
(La2 - O) gemittelt:		2.572	Ta2 - Ta2	3.326(1)
(La2 - S) gemittelt:		3.046		

Tabelle 89: Bindungswinkel für  $\text{La}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

O2 - La1 - O2	101.3(3)	O2 - La2 - S2	76.3(2)
O2 - La1 - O4	129.2(2)	O1 - La2 - S2	82.8(2)
O2 - La1 - O1	74.9(2)	O3 - La2 - S2	135.9(1)
O2 - La1 - O1	148.6(2)	O5 - La2 - S2	126.6(2)
O4 - La1 - O1	64.7(2)	O2 - La2 - S1	72.8(2)
O1 - La1 - O1	92.1(3)	O1 - La2 - S1	124.3(1)
O2 - La1 - O3	150.3(2)	O3 - La2 - S1	67.2(2)
O2 - La1 - O3	71.3(2)	O5 - La2 - S1	103.3(2)
O4 - La1 - O3	62.1(2)	S2 - La2 - S1	130.1(1)
O1 - La1 - O3	126.3(2)	O2 - Ta1 - O1	107.6(3)
O1 - La1 - O3	59.1(2)	O2 - Ta1 - O5	98.2(3)
O3 - La1 - O3	100.4(3)	O1 - Ta1 - O5	91.5(3)
O2 - La1 - S2	79.6(2)	O2 - Ta1 - O4	97.8(3)
O4 - La1 - S2	102.2(2)	O1 - Ta1 - O4	94.0(3)
O1 - La1 - S2	128.7(1)	O5 - Ta1 - O4	160.6(4)
O3 - La1 - S2	70.8(1)	O2 - Ta1 - O3	102.4(3)
O2 - La1 - S1	74.1(2)	O1 - Ta1 - O3	149.9(2)
O4 - La1 - S1	119.9(2)	O5 - Ta1 - O3	82.0(3)
O1 - La1 - S1	74.9(2)	O4 - Ta1 - O3	83.9(3)
O3 - La1 - S1	127.7(1)	O2 - Ta1 - O1	175.2(3)
S2 - La1 - S1	137.8(1)	O1 - Ta1 - O1	77.2(3)
O2 - La2 - O2	101.8(3)	O5 - Ta1 - O1	82.5(3)
O2 - La2 - O1	159.0(2)	O4 - Ta1 - O1	80.6(3)
O2 - La2 - O1	75.3(2)	O3 - Ta1 - O1	72.9(2)
O1 - La2 - O1	99.8(3)	O3 - Ta2 - O3	172.3(3)
O2 - La2 - O3	139.6(2)	O3 - Ta2 - S1	90.2(2)
O2 - La2 - O3	72.0(2)	O3 - Ta2 - S1	95.0(2)
O1 - La2 - O3	60.1(2)	S1 - Ta2 - S1	95.1(1)



Fortsetzung Tabelle 89:

O1 - La2 - O3	123.8(2)	O3 - Ta2 - S2	87.9(2)
O3 - La2 - O3	87.2(3)	O3 - Ta2 - S2	85.8(2)
O2 - La2 - O5	127.6(2)	S1 - Ta2 - S2	168.5(1)
O1 - La2 - O5	64.4(2)	S1 - Ta2 - S2	96.3(1)
O3 - La2 - O5	59.6(2)	S2 - Ta2 - S2	72.2(1)

### 9.2.9 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Tabelle 90: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Ce1	4g	0.2276(1)	0.3480(1)	0	0.008(1)
Ce2	4g	0.7061(1)	0.1608(1)	0	0.008(1)
Nb1	8h	0.3643(1)	0.0843(1)	0.2502(1)	0.006(1)
Nb2	4e	0	0	0.2170(1)	0.008(1)
S1	4g	0.0181(1)	0.1556(1)	0	0.010(1)
S2	4g	0.5196(1)	0.3635(1)	0	0.010(1)
O1	8h	0.0559(3)	0.3947(3)	0.2440(3)	0.010(1)
O2	8h	0.2859(3)	0.2249(3)	0.2490(4)	0.011(1)
O3	8h	0.3025(3)	0.4739(3)	0.2645(4)	0.009(1)
O4	4g	0.1506(4)	0.5499(3)	0	0.009(1)
O5	4g	0.3665(4)	0.0528(3)	0	0.011(1)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 91: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Ce}_2\text{Nb}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ce1	0.009(1)	0.007(1)	0.009(1)	0	0	0.001(1)
Ce2	0.010(1)	0.007(1)	0.009(1)	0	0	0.000(1)
Nb1	0.006(1)	0.005(1)	0.008(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
Nb2	0.006(1)	0.007(1)	0.013(1)	0	0	0.000(1)
S1	0.010(1)	0.008(1)	0.012(1)	0	0	-0.002(1)
S2	0.009(1)	0.009(1)	0.011(1)	0	0	0.001(1)
O1	0.010(1)	0.009(2)	0.012(2)	-0.001(1)	0.001(1)	0.000(1)
O2	0.012(2)	0.009(2)	0.014(2)	0.000(1)	0.000(1)	0.001(1)
O3	0.007(1)	0.008(2)	0.011(2)	0.001(1)	0.000(1)	0.001(1)
O4	0.012(2)	0.009(2)	0.007(2)	0	0	0.002(2)
O5	0.013(2)	0.013(2)	0.008(2)	0	0	-0.002(2)

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

Tabelle 92: Bindungslängen [Å] für Ce<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Ce1 - O1	(2x)	2.573(3)	Nb1 - O1		1.903(3)
Ce1 - O2	(2x)	2.454(3)	Nb1 - O1		2.357(3)
Ce1 - O4		2.485(4)	Nb1 - O2		1.820(3)
Ce1 - S1		3.057(1)	Nb1 - O3		2.094(3)
Ce1 - S2		2.880(2)	Nb1 - O4		1.953(1)
(Ce1 - O)	gemittelt:	2.508	Nb1 - O5		1.944(1)
(Ce1 - S)	gemittelt:	2.969	(Nb1 - O)	gemittelt:	2.012
Ce2 - O1	(2x)	2.534(3)	Nb2 - O3	(2x)	1.974(3)
Ce2 - O2	(2x)	2.465(3)	Nb2 - S1	(2x)	2.469(1)
Ce2 - O3	(2x)	2.573(3)	Nb2 - S2	(2x)	2.693(1)
Ce2 - O5		2.603(4)	(Nb2 - S)	gemittelt:	2.581
Ce2 - S1		3.072(2)			
Ce2 - S2		3.003(1)	Nb - Nb Abstände:		
(Ce2 - O)	gemittelt:	2.535	Nb1 - Nb1		3.322(1)
(Ce2 - S)	gemittelt:	3.038	Nb2 - Nb2		3.311(1)

Tabelle 93: Bindungswinkel für Ce<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

O2 - Ce1 - O2	101.5(2)	O2 - Ce2 - S2	76.4(1)
O2 - Ce1 - O4	129.2(1)	O1 - Ce2 - S2	81.1(1)
O2 - Ce1 - O1	73.7(1)	O3 - Ce2 - S2	135.3(1)
O2 - Ce1 - O1	147.0(1)	O5 - Ce2 - S2	126.4(1)
O4 - Ce1 - O1	66.3(1)	O2 - Ce2 - S1	72.1(1)
O1 - Ce1 - O1	92.7(1)	O1 - Ce2 - S1	125.3(1)
O2 - Ce1 - O3	150.0(1)	O3 - Ce2 - S1	67.6(1)
O2 - Ce1 - O3	70.6(1)	O5 - Ce2 - S1	104.8(1)
O4 - Ce1 - O3	63.1(1)	S2 - Ce2 - S1	128.9(1)
O1 - Ce1 - O3	128.7(1)	O2 - Nb1 - O1	107.7(1)
O1 - Ce1 - O3	60.3(1)	O2 - Nb1 - O5	99.8(2)
O3 - Ce1 - O3	101.5(1)	O1 - Nb1 - O5	92.1(2)
O2 - Ce1 - S2	78.7(1)	O2 - Nb1 - O4	99.2(2)
O4 - Ce1 - S2	104.1(1)	O1 - Nb1 - O4	94.5(2)
O1 - Ce1 - S2	130.0(1)	O5 - Nb1 - O4	156.9(2)
O3 - Ce1 - S2	71.5(1)	O2 - Nb1 - O3	103.1(1)
O2 - Ce1 - S1	74.0(1)	O1 - Nb1 - O3	149.2(1)
O4 - Ce1 - S1	119.8(1)	O5 - Nb1 - O3	80.7(2)
O1 - Ce1 - S1	73.4(1)	O4 - Nb1 - O3	82.3(2)
O3 - Ce1 - S1	127.5(1)	O2 - Nb1 - O1	174.3(1)
S2 - Ce1 - S1	136.0(1)	O1 - Nb1 - O1	78.0(2)
O2 - Ce2 - O2	101.9(2)	O5 - Nb1 - O1	80.6(2)
O2 - Ce2 - O1	157.5(1)	O4 - Nb1 - O1	79.2(1)
O2 - Ce2 - O1	74.1(1)	O3 - Nb1 - O1	71.3(1)
O1 - Ce2 - O1	100.8(1)	O3 - Nb2 - O3	171.8(2)
O2 - Ce2 - O3	139.3(1)	O3 - Nb2 - S1	90.2(1)
O2 - Ce2 - O3	70.9(1)	O3 - Nb2 - S1	95.2(1)
O1 - Ce2 - O3	61.3(1)	S1 - Nb2 - S1	95.8(1)
O1 - Ce2 - O3	126.6(1)	O3 - Nb2 - S2	85.5(1)

Fortsetzung Tabelle 93:

O3 - Ce2 - O3	88.6(1)	O3 - Nb2 - S2	88.0(1)
O2 - Ce2 - O5	127.6(1)	S1 - Nb2 - S2	168.8(1)
O1 - Ce2 - O5	66.0(1)	S1 - Nb2 - S2	95.4(1)
O3 - Ce2 - O5	60.7(1)	S2 - Nb2 - S2	73.5(1)

### 9.2.10 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für Ce<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Tabelle 94: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Ce<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Ce	4h	0.2170(1)	0.3409(1)	1/2	0.009(1)
Ta1	4g	0.36414(1)	0.0814(1)	0	0.004(1)
Ta2	4e	0	0	0.053(1)	0.013(1)
S	4h	0.0173(3)	0.1453(3)	1/2	0.014(1)
O1	4h	0.358(1)	0.054(1)	1/2	0.009(2)
O2	4g	0.057(1)	0.397(1)	0	0.008(2)
O3	4g	0.285(1)	0.223(1)	0	0.009(2)
O4	4g	0.303(1)	0.473(1)	0	0.009(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 95: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für Ce<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ce	0.011(1)	0.007(1)	0.010(1)	0	0	0.003(1)
Ta1	0.002(1)	0.002(1)	0.007(1)	0	0	0.000(1)
Ta2	0.003(1)	0.011(1)	0.024(3)	0	0	0.001(1)
S	0.004(1)	0.015(2)	0.022(2)	0	0	-0.002(1)
O1	0.005(4)	0.005(4)	0.017(5)	0	0	0.001(3)
O2	0.002(4)	0.007(4)	0.014(5)	0	0	-0.002(3)
O3	0.008(4)	0.005(4)	0.014(5)	0	0	-0.001(3)
O4	0.004(4)	0.007(4)	0.016(5)	0	0	0.005(3)

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

Tabelle 96: Bindungslängen [Å] für Ce<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Ce - O1		2.593(9)	Ta1 - O3		1.831(9)
Ce - O2	(2x)	2.566(6)	Ta1 - O4		2.074(9)
Ce - O3	(2x)	2.449(6)	(Ta1 - O) gemittelt:		2.001
Ce - O4	(2x)	2.602(6)			
Ce - S		2.972(4)	Ta2 - O4	(2x)	1.985(9)
Ce - S		3.018(4)	Ta2 - S	(2x)	2.416(4)
(Ce - O) gemittelt:		2.546	Ta2 - S	(2x)	2.716(4)
(Ce - S) gemittelt:		2.995	(Ta2 - S) gemittelt:		2.566
Ta1 - O1	(2x)	1.942(2)	Ta - Ta Abstände:		
Ta1 - O2		1.926(9)	Ta1 - Ta1		3.290(1)
Ta1 - O2		2.289(9)	Ta2 - Ta2		0.403(7)

Tabelle 97: Bindungswinkel für  $\text{Ce}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

O3 - Ce - O3	102.8(3)	O3 - Ta1 - O2	107.8(4)
O3 - Ce - O2	74.3(2)	O3 - Ta1 - O1	97.9(3)
O3 - Ce - O2	153.5(3)	O2 - Ta1 - O1	93.0(3)
O2 - Ce - O2	96.5(3)	O1 - Ta1 - O1	160.6(5)
O3 - Ce - O1	128.0(2)	O3 - Ta1 - O4	102.1(4)
O2 - Ce - O1	65.1(2)	O2 - Ta1 - O4	150.1(3)
O3 - Ce - O4	144.9(3)	O1 - Ta1 - O4	82.8(3)
O3 - Ce - O4	70.7(2)	O3 - Ta1 - O2	174.6(3)
O2 - Ce - O4	126.7(3)	O2 - Ta1 - O2	77.7(4)
O2 - Ce - O4	60.0(3)	O1 - Ta1 - O2	81.6(3)
O1 - Ce - O4	61.6(2)	O4 - Ta1 - O2	72.5(3)
O4 - Ce - O4	94.7(3)	O4 - Ta2 - O4	168.4(2)
O3 - Ce - S	75.9(2)	O4 - Ta2 - S	96.4(2)
O2 - Ce - S	126.9(2)	O4 - Ta2 - S	91.8(2)
O1 - Ce - S	103.5(2)	S - Ta2 - S	89.7(2)
O4 - Ce - S	69.1(2)	O4 - Ta2 - S	83.4(2)
O3 - Ce - S	75.9(2)	O4 - Ta2 - S	87.5(2)
O2 - Ce - S	77.9(2)	S - Ta2 - S	174.0(1)
O1 - Ce - S	122.5(2)	S - Ta2 - S	96.3(1)
O4 - Ce - S	131.5(2)	S - Ta2 - S	77.7(2)
S - Ce - S	133.9(1)		

### 9.2.11 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$

Tabelle 98: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Pr	4h	0.2171(1)	0.3414(1)	1/2	0.011(1)
Ta1	4g	0.3643(1)	0.0819(1)	0	0.004(1)
Ta2	4e	0	0	0.0573(1)	0.011(1)
S	4h	0.0171(3)	0.1457(3)	1/2	0.013(1)
O1	4h	0.357(1)	0.051(1)	1/2	0.009(2)
O2	4g	0.057(1)	0.397(1)	0	0.008(2)
O3	4g	0.285(1)	0.225(1)	0	0.008(2)
O4	4g	0.303(1)	0.473(1)	0	0.013(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 99: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Pr}_2\text{Ta}_3\text{S}_2\text{O}_8$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pr	0.014(1)	0.010(1)	0.008(1)	0	0	0.003(1)
Ta1	0.004(1)	0.004(1)	0.004(1)	0	0	0.000(1)
Ta2	0.004(1)	0.011(1)	0.017(2)	0	0	0.001(1)
S	0.007(1)	0.019(1)	0.014(1)	0	0	-0.002(1)

Fortsetzung Tabelle 99:

O1	0.009(4)	0.007(4)	0.012(4)	0	0	0.004(3)
O2	0.004(3)	0.009(3)	0.011(4)	0	0	-0.003(3)
O3	0.007(3)	0.007(3)	0.011(4)	0	0	0.000(3)
O4	0.007(4)	0.010(3)	0.022(4)	0	0	0.002(3)

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

Tabelle 100: Bindungslängen [Å] für Pr<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Pr - O1		2.542(8)	Ta1 - O3		1.836(8)
Pr - O2	(2x)	2.559(5)	Ta1 - O4		2.079(8)
Pr - O3	(2x)	2.431(5)	(Ta1 - O) gemittelt:		1.999
Pr - O4	(2x)	2.588(5)			
Pr - S		2.961(3)	Ta2 - O4	(2x)	1.977(8)
Pr - S		3.011(3)	Ta2 - S	(2x)	2.396(3)
(Pr - O) gemittelt:		2.528	Ta2 - S	(2x)	2.721(3)
(Pr - S) gemittelt:		2.986	(Ta2 - S) gemittelt:		2.559
Ta1 - O1	(2x)	1.939(2)	Ta - Ta Abstände:		
Ta1 - O2		1.913(8)	Ta1 - Ta1		3.285(1)
Ta1 - O2		2.286(8)	Ta2 - Ta2		0.437(4)

Tabelle 101: Bindungswinkel für Pr<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

O3 - Pr - O3	103.1(3)	O3 - Ta1 - O2	107.7(3)
O3 - Pr - O1	127.9(1)	O3 - Ta1 - O1	98.8(2)
O3 - Pr - O2	74.3(2)	O2 - Ta1 - O1	93.5(2)
O3 - Pr - O2	153.5(2)	O1 - Ta1 - O1	158.1(5)
O1 - Pr - O2	65.1(2)	O3 - Ta1 - O4	102.3(3)
O2 - Pr - O2	96.2(2)	O2 - Ta1 - O4	149.9(3)
O3 - Pr - O4	144.6(2)	O1 - Ta1 - O4	81.8(2)
O3 - Pr - O4	70.3(2)	O3 - Ta1 - O2	174.8(3)
O1 - Pr - O4	61.8(2)	O2 - Ta1 - O2	77.4(3)
O2 - Pr - O4	126.9(2)	O1 - Ta1 - O2	80.6(2)
O2 - Pr - O4	60.3(2)	O4 - Ta1 - O2	72.5(3)
O4 - Pr - O4	94.7(3)	O4 - Ta2 - O4	167.3(1)
O3 - Pr - S	75.6(2)	O4 - Ta2 - S	92.0(2)
O1 - Pr - S	103.8(2)	O4 - Ta2 - S	96.9(2)
O2 - Pr - S	127.2(1)	O4 - Ta2 - S	87.2(2)
O4 - Pr - S	69.0(2)	O4 - Ta2 - S	82.9(2)
O3 - Pr - S	76.2(2)	S - Ta2 - S	90.6(1)
O1 - Pr - S	122.4(2)	S - Ta2 - S	173.4(1)
O2 - Pr - S	77.7(2)	S - Ta2 - S	96.0(1)
O4 - Pr - S	131.5(1)	S - Ta2 - S	77.5(1)
S - Pr - S	133.8(1)		

### 9.2.12 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für Nd<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Tabelle 102: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Nd<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Nd	4h	0.2165(1)	0.3436(1)	1/2	0.011(1)
Nb1	4g	0.1346(1)	0.0838(1)	0	0.003(1)
Nb2	4e	0	0	0.061(1)	0.007(1)
S	4h	0.0184(3)	0.1458(2)	1/2	0.011(1)
O1	4h	0.358(1)	0.051(1)	1/2	0.008(2)
O2	4g	0.055(1)	0.394(1)	0	0.007(1)
O3	4g	0.286(1)	0.224(1)	0	0.010(1)
O4	4g	0.303(1)	0.474(1)	0	0.007(1)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 103: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für Nd<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nd	0.018(1)	0.008(1)	0.007(1)	0	0	0.005(1)
Nb1	0.004(1)	0.001(1)	0.003(1)	0	0	0.000(1)
Nb2	0.004(1)	0.006(1)	0.011(3)	0	0	0.001(1)
S	0.008(1)	0.016(1)	0.008(1)	0	0	-0.002(1)
O1	0.013(3)	0.006(3)	0.006(3)	0	0	0.001(3)
O2	0.008(3)	0.003(3)	0.008(3)	0	0	0.000(2)
O3	0.010(3)	0.007(3)	0.012(4)	0	0	0.000(3)
O4	0.004(3)	0.005(3)	0.013(4)	0	0	0.000(2)

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

Tabelle 104: Bindungslängen [Å] für Nd<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Nd - O1		2.534(7)	Nb1 - O3		1.808(7)
Nd - O2	(2x)	2.548(5)	Nb1 - O4		2.088(7)
Nd - O3	(2x)	2.466(4)	(Nb1 - O) gemittelt:		2.008
Nd - O4	(2x)	2.588(4)			
Nd - S		2.975(3)	Nb2 - O1	(2x)	1.977(7)
Nd - S		3.027(3)	Nb2 - S	(2x)	2.398(3)
(Nd - O) gemittelt:		2.534	Nb2 - S	(2x)	2.741(3)
(Nd - S) gemittelt:		3.001	(Nb2 - S) gemittelt:		2.569
Nb1 - O1	(2x)	1.946(2)	Nb - Nb Abstände:		
Nb1 - O2		1.898(7)	Nb1 - Nb1		3.310(2)
Nb1 - O2		2.359(7)	Nb2 - Nb2		0.462(7)

Tabelle 105: Bindungswinkel für Nd<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

O3 - Nd - O3	101.3(2)	O3 - Nb1 - O2	107.3(3)
O3 - Nd - O1	128.7(1)	O3 - Nb1 - O1	99.4(2)
O3 - Nd - O2	74.1(2)	O2 - Nb1 - O1	93.6(2)
O3 - Nd - O2	152.1(2)	O1 - Nb1 - O1	156.9(4)
O1 - Nd - O2	66.5(2)	O3 - Nb1 - O4	102.7(3)
O2 - Nd - O2	96.9(2)	O2 - Nb1 - O4	150.1(3)
O3 - Nd - O4	144.6(2)	O1 - Nb1 - O4	81.4(2)
O3 - Nd - O4	71.0(2)	O3 - Nb1 - O2	174.3(3)
O1 - Nd - O4	61.9(2)	O2 - Nb1 - O2	78.5(3)
O2 - Nd - O4	128.3(2)	O1 - Nb1 - O2	80.0(2)
O2 - Nd - O4	61.1(2)	O4 - Nb1 - O2	71.6(2)
O4 - Nd - O4	94.9(2)	O4 - Nb2 - O4	166.6(2)
O3 - Nd - S	75.2(2)	O4 - Nb2 - S	92.7(2)
O1 - Nd - S	104.3(2)	O4 - Nb2 - S	96.6(2)
O2 - Nd - S	127.7(1)	O4 - Nb2 - S	86.5(1)
O4 - Nd - S	69.3(1)	O4 - Nb2 - S	83.1(1)
O1 - Nd - S	123.2(2)	S - Nb2 - S	91.3(1)
O2 - Nd - S	77.0(1)	S - Nb2 - S	173.1(1)
O4 - Nd - S	131.6(1)	S - Nb2 - S	95.6(1)
S - Nd - S	132.5(1)	S - Nb2 - S	77.5(1)

### 9.2.13 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für Nd<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Tabelle 106: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Nd<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Nd1	4g	0.2260(1)	0.3454(1)	0	0.007(1)
Nd2	4g	0.7077(1)	0.1620(1)	0	0.007(1)
Ta1	8h	0.3643(1)	0.0825(1)	0.2502(1)	0.005(1)
Ta2	4e	0	0	0.2191(1)	0.010(1)
S1	4g	0.0166(4)	0.1567(4)	0	0.010(1)
S2	4g	0.5170(4)	0.3615(4)	0	0.010(1)
O1	8h	0.056(1)	0.395(1)	0.243(1)	0.010(2)
O2	8h	0.282(1)	0.225(1)	0.250(1)	0.011(2)
O3	8h	0.302(1)	0.474(1)	0.262(1)	0.009(2)
O4	4g	0.150(1)	0.550(1)	0	0.008(3)
O5	4g	0.366(1)	0.052(1)	0	0.010(3)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 107: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für Nd<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nd1	0.004(1)	0.008(1)	0.009(1)	0	0	0.001(1)
Nd2	0.005(1)	0.008(1)	0.009(1)	0	0	-0.001(1)

Fortsetzung Tabelle 107:

Ta1	0.001(1)	0.006(1)	0.007(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
Ta2	0.001(1)	0.011(1)	0.020(1)	0	0	0.000(1)
S1	0.002(2)	0.009(2)	0.020(2)	0	0	-0.001(1)
S2	0.002(2)	0.012(2)	0.018(2)	0	0	0.002(2)

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

Tabelle 108: Bindungslängen [Å] für Nd<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Nd1 - O1	(2x)	2.558(9)	Ta1 - O1	1.912(11)
Nd1 - O2	(2x)	2.424(9)	Ta1 - O1	2.315(10)
Nd1 - O3	(2x)	2.603(8)	Ta1 - O2	1.840(10)
Nd1 - O4		2.493(12)	Ta1 - O3	2.067(10)
Nd1 - S1		3.010(4)	Ta1 - O4	1.940(3)
Nd1 - S2		2.876(4)	Ta1 - O5	1.934(2)
(Nd1 - O) gemittelt:		2.523	(Ta1 - O) gemittelt:	2.001
(Nd1 - S) gemittelt:		2.943		
			Ta2 - O3 (2x)	1.981(10)
Nd2 - O1 (2x)		2.545(9)	Ta2 - S1 (2x)	2.472(3)
Nd2 - O2 (2x)		2.423(9)	Ta2 - S2 (2x)	2.678(3)
Nd2 - O3 (2x)		2.573(9)	(Ta2 - S) gemittelt:	2.575
Nd2 - O5		2.587(12)		
Nd2 - S1		3.047(5)	Ta - Ta Abstände:	
Nd2 - S2		2.983(4)	Ta1 - Ta1	3.292(1)
(Nd2 - O) gemittelt:		2.524	Ta2 - Ta2	3.330(2)
(Nd2 - S) gemittelt:		3.015		

Tabelle 109: Bindungswinkel für Nd<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

O2 - Nd1 - O2	103.3(4)	O2 - Nd2 - S2	76.8(2)
O2 - Nd1 - O4	128.2(2)	O1 - Nd2 - S2	80.3(2)
O2 - Nd1 - O1	73.3(3)	O3 - Nd2 - S2	134.8(2)
O2 - Nd1 - O1	147.8(3)	O5 - Nd2 - S2	124.7(3)
O4 - Nd1 - O1	65.7(3)	O2 - Nd2 - S1	73.0(2)
O1 - Nd1 - O1	92.5(4)	O1 - Nd2 - S1	125.6(2)
O2 - Nd1 - O3	150.0(3)	O3 - Nd2 - S1	68.1(2)
O2 - Nd1 - O3	70.4(3)	O5 - Nd2 - S1	105.0(3)
O4 - Nd1 - O3	62.5(3)	S2 - Nd2 - S1	130.2(1)
O1 - Nd1 - O3	127.8(3)	O2 - Ta1 - O1	108.2(4)
O1 - Nd1 - O3	60.4(3)	O2 - Ta1 - O5	99.6(4)
O3 - Nd1 - O3	100.0(4)	O1 - Ta1 - O5	92.5(4)
O2 - Nd1 - S2	79.0(2)	O2 - Ta1 - O4	98.2(4)
O4 - Nd1 - S2	103.8(3)	O1 - Ta1 - O4	94.1(4)
O1 - Nd1 - S2	129.6(2)	O5 - Ta1 - O4	158.0(6)
O3 - Nd1 - S2	71.1(2)	O2 - Ta1 - O3	101.4(4)
O2 - Nd1 - S1	74.8(2)	O1 - Ta1 - O3	150.3(4)
O4 - Nd1 - S1	119.2(3)	O5 - Ta1 - O3	81.3(4)
O1 - Nd1 - S1	73.5(2)	O4 - Ta1 - O3	82.6(4)
O3 - Nd1 - S1	128.0(2)	O2 - Ta1 - O1	173.7(4)



Fortsetzung Tabelle 109:

S2 - Nd1 - S1	137.0(1)	O1 - Ta1 - O1	78.0(4)
O2 - Nd2 - O2	103.2(4)	O5 - Ta1 - O1	81.2(4)
O2 - Nd2 - O1	156.9(3)	O4 - Ta1 - O1	79.7(4)
O2 - Nd2 - O1	73.6(3)	O3 - Ta1 - O1	72.4(4)
O1 - Nd2 - O1	100.1(4)	O3 - Ta2 - O3	171.9(5)
O2 - Nd2 - O3	70.9(3)	O3 - Ta2 - S1	90.1(3)
O2 - Nd2 - O3	140.6(3)	O3 - Ta2 - S1	95.3(3)
O1 - Nd2 - O3	126.2(3)	S1 - Ta2 - S1	95.3(1)
O1 - Nd2 - O3	60.9(3)	O3 - Ta2 - S2	88.4(3)
O3 - Nd2 - O3	89.1(4)	O3 - Ta2 - S2	85.1(3)
O2 - Nd2 - O5	127.2(2)	S1 - Ta2 - S2	169.5(1)
O1 - Nd2 - O5	65.6(3)	S1 - Ta2 - S2	95.2(1)
O3 - Nd2 - O5	60.7(3)	S2 - Ta2 - S2	74.3(2)

### 9.2.14 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für Sm<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Tabelle 110: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Sm<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Sm	4h	0.2167(1)	0.1494(1)	1/2	0.010(1)
Ta1	4g	0.3643(1)	0.0836(1)	0	0.003(1)
Ta2	4e	0	0	0.0648(4)	0.007(1)
S	4h	0.0166(3)	0.1494(3)	1/2	0.013(1)
O1	4h	0.358(1)	0.051(1)	1/2	0.010(2)
O2	4g	0.057(1)	0.394(1)	0	0.008(2)
O3	4g	0.282(1)	0.227(1)	0	0.005(2)
O4	4g	0.302(1)	0.472(1)	0	0.011(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 111: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [Å<sup>2</sup>] für Sm<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sm	0.016(1)	0.009(1)	0.003(1)	0	0	0.005(1)
Ta1	0.004(1)	0.005(1)	0.001(1)	0	0	0.000(1)
Ta2	0.003(1)	0.008(1)	0.010(2)	0	0	0.000(1)
S	0.006(2)	0.021(2)	0.011(2)	0	0	-0.002(1)

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

Tabelle 112: Bindungslängen [Å] für Sm<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Sm - O1		2.500(9)	Ta1 - O3	1.832(8)
Sm - O2	(2x)	2.525(6)	Ta1 - O4	2.074(9)
Sm - O3	(2x)	2.398(5)	(Ta1 - O) gemittelt:	1.997
Sm - O4	(2x)	2.546(6)		

Fortsetzung Tabelle 112:

Sm - S	2.947(4)	Ta2 - O4 (2x)	1.986(9)
Sm - S	2.965(3)	Ta2 - S (2x)	2.381(3)
(Sm - O) gemittelt:	2.491	Ta2 - S (2x)	2.742(2)
(Sm - S) gemittelt:	2.956	(Ta2 - S) gemittelt:	2.562
Ta1 - O1 (2x)	1.926(2)	Ta - Ta Abstände:	
Ta1 - O2	1.908(9)	Ta1 - Ta1	3.285(1)
Ta1 - O2	2.313(8)	Ta2 - Ta2	0.489(3)

Tabelle 113: Bindungswinkel für Sm<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

O3 - Sm - O3	103.9(3)	O3 - Ta1 - O2	108.4(3)
O3 - Sm - O1	127.6(1)	O3 - Ta1 - O1	99.4(2)
O3 - Sm - O2	73.0(2)	O2 - Ta1 - O1	93.2(3)
O3 - Sm - O2	152.2(3)	O1 - Ta1 - O1	157.0(5)
O1 - Sm - O2	66.0(2)	O3 - Ta1 - O4	101.9(3)
O2 - Sm - O2	96.8(3)	O2 - Ta1 - O4	149.7(3)
O3 - Sm - O4	145.2(3)	O1 - Ta1 - O4	81.6(3)
O3 - Sm - O4	69.7(2)	O3 - Ta1 - O2	173.4(3)
O1 - Sm - O4	62.5(2)	O2 - Ta1 - O2	78.2(3)
O2 - Sm - O4	128.5(2)	O1 - Ta1 - O2	79.9(2)
O2 - Sm - O4	60.9(2)	O4 - Ta1 - O2	71.5(3)
O4 - Sm - O4	95.7(3)	O4 - Ta2 - O4	165.8(1)
O3 - Sm - S	75.5(2)	O4 - Ta2 - S	92.1(2)
O1 - Sm - S	105.4(2)	O4 - Ta2 - S	97.7(2)
O2 - Sm - S	127.9(2)	O4 - Ta2 - S	86.9(2)
O4 - Sm - S	69.7(2)	O4 - Ta2 - S	82.1(2)
O3 - Sm - S	76.2(2)	S - Ta2 - S	92.7(1)
O1 - Sm - S	121.4(2)	S - Ta2 - S	94.7(1)
O2 - Sm - S	76.3(2)	S - Ta2 - S	172.6(1)
O4 - Sm - S	131.0(1)	S - Ta2 - S	77.9(1)
S - Sm - S	133.3(1)		

### 9.2.15 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für Rb<sub>0.33</sub>MoO<sub>3</sub>

Tabelle 114: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für Rb<sub>0.33</sub>MoO<sub>3</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq)[a]
Rb	4i	0.3152(1)	0	0.6635(1)	0.017(1)
Mo1	8j	0.4426(1)	0.2396(1)	0.2301(1)	0.008(1)
Mo2	4i	0.1185(1)	0	0.1419(1)	0.008(1)
O1	8j	0.0804(3)	0.2377(3)	0.091(1)	0.009(1)
O2	8j	0.3331(3)	0.2404(4)	0.289(1)	0.013(1)
O3	4i	0.0373(4)	0	0.809(1)	0.009(1)
O4	4i	0.146(1)	0	0.401(1)	0.014(1)

Fortsetzung Tabelle 114:

O5	4i	0.219(1)	0	0.027(1)	0.015(1)
O6	4i	0.462(1)	0	0.204(1)	0.011(1)
O7	4h	0	0.259(1)	1/2	0.012(1)

[a]  $U(eq)$  ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 115: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rb	0.016(1)	0.019(1)	0.017(1)	0	0.001(1)	0
Mo1	0.011(1)	0.005(1)	0.007(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
Mo2	0.009(1)	0.007(1)	0.008(1)	0	-0.001(1)	0
O1	0.008(3)	0.008(1)	0.010(2)	-0.001(1)	0.000(2)	0.000(1)
O2	0.010(2)	0.017(1)	0.012(2)	0.000(1)	0.004(2)	-0.001(1)
O3	0.011(5)	0.006(2)	0.009(2)	0	-0.002(2)	0
O4	0.014(5)	0.016(2)	0.011(2)	0	-0.002(3)	0
O5	0.013(4)	0.016(2)	0.015(2)	0	0.001(3)	0
O6	0.015(5)	0.008(2)	0.011(2)	0	0.000(3)	0
O7	0.017(4)	0.007(2)	0.012(2)	0	-0.003(3)	0

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

Tabelle 116: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$ 

Rb - O5	2.80(1)	Mo2 - O4	1.695(5)
Rb - O4	2.94(1)	Mo2 - O5	1.70(1)
Rb - O1 (2x)	2.953(3)	Mo2 - O1 (2x)	1.945(3)
Rb - O2 (2x)	3.004(4)	Mo2 - O3	2.35(1)
Rb - O2 (2x)	3.059(3)	Mo2 - O3	2.39(1)
Rb - O6	3.37(1)	(Mo2 - O) gemittelt:	2.004
Rb - O7 (2x)	3.522(2)		
(Rb - O) gemittelt:	3.108	Mo - Mo Abstände:	
		Kantenverknüpfung	
Mo1 - O2	1.689(4)	Mo1 - Mo1	3.489(1)
Mo1 - O6	1.884(1)	Mo1 - Mo2	3.216(1)
Mo1 - O7	1.888(1)	Mo1 - Mo2	3.368(1)
Mo1 - O3	2.053(1)	Mo2 - Mo2	3.870(2)
Mo1 - O1	2.080(3)	Eckenverknüpfung	
Mo1 - O1	2.280(4)	Mo1 - Mo1	3.706(1)
(Mo1 - O) gemittelt:	1.979	Mo1 - Mo1	3.776(1)

Tabelle 117: Bindungswinkel für  $\text{Rb}_{0.33}\text{MoO}_3$ 

O5 - Rb - O4	91.2(2)	O6 - Rb - O7	46.0(1)
O5 - Rb - O1	80.3(1)	O7 - Rb - O7	63.9(1)
O4 - Rb - O1	135.3(1)	O2 - Mo1 - O6	100.2(2)
O1 - Rb - O1	86.7(1)	O2 - Mo1 - O7	100.6(1)
O5 - Rb - O2	60.5(1)	O6 - Mo1 - O7	91.3(2)
O4 - Rb - O2	56.8(1)	O2 - Mo1 - O3	99.9(2)
O1 - Rb - O2	140.4(1)	O6 - Mo1 - O3	158.4(2)

Fortsetzung Tabelle 117:

O1 - Rb - O2	81.5(1)	O7 - Mo1 - O3	92.7(2)
O2 - Rb - O2	83.9(1)	O2 - Mo1 - O1	96.6(2)
O5 - Rb - O2	136.4(1)	O6 - Mo1 - O1	90.7(1)
O4 - Rb - O2	70.0(1)	O7 - Mo1 - O1	162.0(1)
O1 - Rb - O2	140.4(1)	O3 - Mo1 - O1	79.1(1)
O1 - Rb - O2	86.3(1)	O2 - Mo1 - O1	169.0(1)
O2 - Rb - O2	76.6(1)	O6 - Mo1 - O1	84.0(2)
O2 - Rb - O2	125.4(1)	O7 - Mo1 - O1	89.7(1)
O2 - Rb - O2	74.8(1)	O3 - Mo1 - O1	74.8(2)
O5 - Rb - O6	109.1(1)	O1 - Mo1 - O1	73.0(2)
O4 - Rb - O6	159.7(1)	O4 - Mo2 - O5	104.7(3)
O1 - Rb - O6	52.2(1)	O4 - Mo2 - O1	102.5(1)
O2 - Rb - O6	133.5(1)	O5 - Mo2 - O1	100.5(1)
O2 - Rb - O6	94.1(1)	O1 - Mo2 - O1	141.8(2)
O5 - Rb - O7	133.5(1)	O4 - Mo2 - O3	93.3(3)
O4 - Rb - O7	118.8(1)	O5 - Mo2 - O3	162.0(2)
O1 - Rb - O7	53.2(1)	O1 - Mo2 - O3	75.1(1)
O1 - Rb - O7	97.4(1)	O4 - Mo2 - O3	163.9(3)
O2 - Rb - O7	165.7(1)	O5 - Mo2 - O3	91.4(2)
O2 - Rb - O7	105.2(1)	O1 - Mo2 - O3	74.0(1)
O2 - Rb - O7	89.2(1)	O3 - Mo2 - O3	70.6(2)
O2 - Rb - O7	48.9(1)		

### 9.2.16 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{EuTa}_2\text{O}_6$

Tabelle 118: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Eu	4c	0.0399(1)	1/4	0.0380(1)	0.006(1)
Ta	8d	0.3576(1)	0.0040(1)	0.0371(1)	0.003(1)
O1	8d	0.024(1)	0.533(1)	0.282(1)	0.004(1)
O2	8d	0.287(1)	0.548(1)	0.359(1)	0.005(1)
O3	4c	0.147(1)	1/4	0.468(1)	0.006(2)
O4	4c	0.371(1)	1/4	0.139(1)	0.006(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten Uij-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 119: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Eu	0.010(1)	0.001(1)	0.006(1)	0	0.000(1)	0
Ta	0.003(1)	0.001(1)	0.004(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
O1	0.005(2)	0.003(2)	0.005(2)	0.003(2)	0.001(2)	0.001(2)
O2	0.006(3)	0.004(2)	0.005(2)	-0.001(2)	0.002(2)	0.003(2)
O3	0.006(4)	0.005(4)	0.007(3)	0	0.003(2)	0
O4	0.012(4)	0.000(3)	0.008(3)	0	0.000(3)	0

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

Tabelle 120: Bindungslängen [Å] für  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ 

Eu - O1	(2x)	2.543(5)	Ta - O2	1.91(1)
Eu - O1	(2x)	2.567(5)	Ta - O2	2.008(5)
Eu - O2	(2x)	2.65(1)	Ta - O3	1.977(2)
Eu - O3		2.69(1)	Ta - O4	1.968(2)
Eu - O4		2.60(1)	(Ta - O) gemittelt:	1.987
(Eu - O)	gemittelt:	2.601		
Ta - O1		1.95(1)	Ta - Ta Abstände:	
Ta - O1		2.11(1)	Ta - Ta	3.165(1)

Tabelle 121: Bindungswinkel für  $\text{EuTa}_2\text{O}_6$ 

O1 - Eu - O1	81.1(2)	O2 - Ta - O1	98.8(2)
O1 - Eu - O1	155.1(1)	O2 - Ta - O4	92.6(3)
O1 - Eu - O1	79.2(2)	O1 - Ta - O4	93.1(3)
O1 - Eu - O1	114.7(2)	O2 - Ta - O3	92.9(3)
O1 - Eu - O4	107.3(2)	O1 - Ta - O3	89.1(3)
O1 - Eu - O4	65.0(1)	O4 - Ta - O3	173.7(3)
O1 - Eu - O2	107.9(2)	O2 - Ta - O2	100.6(1)
O1 - Eu - O2	63.4(2)	O1 - Ta - O2	160.5(2)
O1 - Eu - O2	76.3(2)	O4 - Ta - O2	87.6(2)
O1 - Eu - O2	137.8(2)	O3 - Ta - O2	88.4(3)
O4 - Eu - O2	141.3(1)	O2 - Ta - O1	176.0(2)
O2 - Eu - O2	71.0(2)	O1 - Ta - O1	77.7(2)
O1 - Eu - O3	139.2(1)	O4 - Ta - O1	85.6(3)
O1 - Eu - O3	63.2(1)	O3 - Ta - O1	89.0(3)
O4 - Eu - O3	71.7(2)	O2 - Ta - O1	83.0(2)
O2 - Eu - O3	91.5(2)		

### 9.2.17 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Tabelle 122: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq)[a]
Cs1	4a	0.0424(1)	0.0424(1)	0.0424(1)	0.029(1)
Cs2	4a	0.8206(1)	0.8206(1)	0.8206(1)	0.020(1)
Mo	12b	0.0260(1)	0.1993(1)	0.3764(1)	0.010(1)
Fe1	4a	0.3375(1)	0.3375(1)	0.3375(1)	0.010(1)
Fe2	4a	0.6126(1)	0.6126(1)	0.6126(1)	0.011(1)
O1	12b	0.049(1)	0.788(1)	0.235(1)	0.025(2)
O2	12b	0.178(1)	0.278(1)	0.396(1)	0.023(2)
O3	12b	0.017(1)	0.046(1)	0.328(1)	0.024(2)
O4	12b	0.276(1)	0.485(1)	0.448(1)	0.026(2)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 123: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs1	0.029(1)	0.029(1)	0.029(1)	-0.003(1)	-0.003(1)	-0.003(1)
Cs2	0.020(1)	0.020(1)	0.020(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
Mo	0.010(1)	0.010(1)	0.010(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
Fe1	0.010(1)	0.010(1)	0.010(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
Fe2	0.011(1)	0.011(1)	0.011(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
O1	0.026(3)	0.022(3)	0.027(3)	-0.013(3)	-0.005(3)	-0.006(3)
O2	0.014(3)	0.028(3)	0.026(3)	0.000(3)	0.002(3)	-0.005(3)
O3	0.024(3)	0.015(3)	0.032(3)	-0.002(3)	-0.011(3)	0.003(3)
O4	0.029(3)	0.020(3)	0.028(3)	-0.010(3)	0.002(3)	0.001(3)

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

Tabelle 124: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

Mo - O2		1.760(7)	Cs1 - O3	(3x)	3.145(8)
Mo - O4		1.763(7)	Cs1 - O1	(3x)	3.494(8)
Mo - O3		1.763(7)	Cs1 - O4	(3x)	3.545(8)
Mo - O1		1.764(7)	Cs1 - O1	(3x)	3.762(8)
(Mo - O) gemittelt:		1.763	(Cs1 - O) gemittelt:		3.487
Fe1 - O2	(3x)	2.103(7)	Cs2 - O2	(3x)	3.200(8)
Fe1 - O3	(3x)	2.126(7)	Cs2 - O1	(3x)	3.264(8)
(Fe1 - O) gemittelt:		2.115	Cs2 - O4	(3x)	3.279(8)
			Cs2 - O4	(3x)	3.666(8)
Fe2 - O1	(3x)	2.107(7)	(Cs2 - O) gemittelt:		3.352
Fe2 - O3	(3x)	2.126(7)			
(Fe2 - O) gemittelt:		2.117			

Tabelle 125: Bindungswinkel für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

O2 - Mo - O4	107.7(4)	O3 - Cs1 - O1	47.4(2)
O2 - Mo - O3	112.2(3)	O1 - Cs1 - O1	49.0(2)
O4 - Mo - O3	111.9(4)	O1 - Cs1 - O1	100.58(3)
O2 - Mo - O1	111.0(4)	O1 - Cs1 - O1	131.4(1)
O4 - Mo - O1	106.9(4)	O4 - Cs1 - O1	81.3(2)
O3 - Mo - O1	107.0(3)	O4 - Cs1 - O1	124.6(2)
O2 - Fe1 - O2	90.5(3)	O4 - Cs1 - O1	145.7(2)
O2 - Fe1 - O4	95.4(3)	O1 - Cs1 - O1	84.1(2)
O2 - Fe1 - O4	172.8(3)	O2 - Cs2 - O2	103.8(2)
O2 - Fe1 - O4	85.3(3)	O2 - Cs2 - O1	97.3(2)
O4 - Fe1 - O4	89.2(3)	O2 - Cs2 - O1	95.4(2)
O1 - Fe2 - O1	91.5(3)	O2 - Cs2 - O1	146.9(2)
O1 - Fe2 - O3	91.0(3)	O1 - Cs2 - O1	55.1(2)
O1 - Fe2 - O3	87.9(3)	O2 - Cs2 - O4	52.5(2)
O1 - Fe2 - O3	177.5(3)	O2 - Cs2 - O4	120.2(2)
O3 - Fe2 - O3	89.7(3)	O2 - Cs2 - O4	52.1(2)
O3 - Cs1 - O3	94.4(2)	O1 - Cs2 - O4	136.1(2)
O3 - Cs1 - O1	53.8(2)	O1 - Cs2 - O4	133.5(2)

Fortsetzung Tabelle 125:

O3 - Cs1 - O1	147.8(2)	O1 - Cs2 - O4	92.9(2)
O3 - Cs1 - O1	84.4(2)	O4 - Cs2 - O4	90.2(2)
O1 - Cs1 - O1	119.03(4)	O2 - Cs2 - O4	53.7(2)
O3 - Cs1 - O4	101.0(2)	O2 - Cs2 - O4	157.4(2)
O3 - Cs1 - O4	164.5(2)	O2 - Cs2 - O4	85.7(2)
O3 - Cs1 - O4	83.4(2)	O1 - Cs2 - O4	86.6(2)
O1 - Cs1 - O4	47.4(2)	O1 - Cs2 - O4	102.3(2)
O1 - Cs1 - O4	82.0(2)	O1 - Cs2 - O4	47.8(2)
O1 - Cs1 - O4	128.4(2)	O4 - Cs2 - O4	50.6(2)
O4 - Cs1 - O4	81.9(2)	O4 - Cs2 - O4	104.95(2)
O3 - Cs1 - O1	49.3(2)	O4 - Cs2 - O4	136.9(1)
O3 - Cs1 - O1	108.6(2)	O4 - Cs2 - O4	115.9(1)

### 9.2.18 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Tabelle 126: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Na1 <sup>[b]</sup>	2i	0.339(2)	0.575(2)	0.352(2)	0.033(2)
Na2 <sup>[b]</sup>	2i	0.369(2)	0.600(2)	0.292(1)	0.033(2)
Mo1	2i	0.2053(1)	0.2822(1)	0.6893(1)	0.011(1)
Mo2	2i	0.2592(1)	0.1003(1)	0.3512(1)	0.009(1)
Mo3	2i	0.7748(1)	0.2967(1)	0.0449(1)	0.009(1)
Fe1	2i	0.3151(2)	0.1703(2)	0.0088(1)	0.015(1)
Fe2	2i	0.7264(2)	0.2257(2)	0.3889(1)	0.014(1)
O1	2i	0.018(1)	0.207(1)	0.392(1)	0.016(1)
O2	2i	0.019(1)	0.208(1)	0.006(1)	0.020(1)
O3	2i	0.042(1)	0.657(1)	0.269(1)	0.023(1)
O4	2i	0.243(1)	0.066(1)	0.617(1)	0.021(1)
O5	2i	0.281(1)	0.088(1)	0.195(1)	0.021(1)
O6	2i	0.292(1)	0.462(1)	0.033(1)	0.021(1)
O7	2i	0.300(1)	0.487(1)	0.593(1)	0.016(1)
O8	2i	0.338(1)	0.232(1)	0.822(1)	0.018(1)
O9	2i	0.432(1)	0.253(1)	0.373(1)	0.015(1)
O10	2i	0.623(1)	0.132(1)	0.005(1)	0.015(1)
O11	2i	0.686(1)	0.149(1)	0.572(1)	0.013(1)
O12	2i	0.748(1)	0.299(1)	0.205(1)	0.020(1)

[a] U(eq) ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

[b] Besetzung für Na1: 0.45(1); für Na2: 0.55(1)

Tabelle 127: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Na1	0.019(4)	0.017(3)	0.066(7)	-0.013(5)	-0.011(5)	0.001(2)
Na2	0.019(4)	0.017(3)	0.066(7)	-0.013(5)	-0.011(5)	0.001(2)
Mo1	0.010(1)	0.009(1)	0.013(1)	-0.001(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
Mo2	0.008(1)	0.009(1)	0.011(1)	-0.001(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
Mo3	0.010(1)	0.009(1)	0.009(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.004(1)
Fe1	0.014(1)	0.014(1)	0.016(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	-0.001(1)
Fe2	0.015(1)	0.013(1)	0.016(1)	-0.002(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
O1	0.012(2)	0.015(2)	0.016(2)	0.002(2)	-0.001(2)	0.003(2)
O2	0.012(3)	0.025(3)	0.023(3)	-0.006(2)	0.000(2)	-0.002(2)
O3	0.013(3)	0.026(3)	0.028(3)	-0.003(2)	-0.001(2)	-0.003(2)
O4	0.023(3)	0.015(2)	0.026(3)	-0.004(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
O5	0.028(3)	0.019(3)	0.014(2)	-0.003(2)	-0.001(2)	-0.002(2)
O6	0.026(3)	0.013(2)	0.022(3)	0.003(2)	-0.002(2)	-0.005(2)
O7	0.018(3)	0.013(2)	0.014(2)	0.000(2)	0.006(2)	0.001(2)
O8	0.016(3)	0.018(2)	0.018(2)	-0.001(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
O9	0.013(2)	0.013(2)	0.017(2)	0.000(2)	0.000(2)	-0.002(2)
O10	0.015(3)	0.015(2)	0.016(2)	-0.003(2)	-0.004(2)	-0.003(2)
O11	0.014(2)	0.011(2)	0.015(2)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.002(2)
O12	0.026(3)	0.025(3)	0.011(2)	-0.007(2)	0.000(2)	-0.009(2)

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

Tabelle 128: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 

Mo1 - O3	1.724(5)	Fe2 - O1	1.999(5)
Mo1 - O8	1.767(5)	Fe2 - O11	2.008(5)
Mo1 - O4	1.786(5)	Fe2 - O12	2.009(5)
Mo1 - O7	1.794(5)	Fe2 - O7	2.013(5)
(Mo1 - O) gemittelt:	1.768	Fe2 - O4	2.016(5)
		Fe2 - O9	2.037(5)
Mo2 - O5	1.737(5)	(Fe2 - O) gemittelt:	2.014
Mo2 - O1	1.756(5)		
Mo2 - O9	1.777(5)	Na1 - O11	2.19(2)
Mo2 - O11	1.795(5)	Na1 - O9	2.21(2)
(Mo2 - O) gemittelt:	1.766	Na1 - O3	2.29(2)
		Na1 - O7	2.58(2)
Mo3 - O2	1.736(5)	Na1 - O7	2.62(2)
Mo3 - O12	1.759(5)	(Na1 - O) gemittelt:	2.38
Mo3 - O6	1.761(5)		
Mo3 - O10	1.808(5)	Na2 - O3	2.26(1)
(Mo3 - O) gemittelt:	1.766	Na2 - O9	2.41(1)
		Na2 - O11	2.44(1)
Fe1 - O2	2.021(5)	Na2 - O8	2.60(1)
Fe1 - O8	2.036(5)	Na2 - O7	2.67(1)
Fe1 - O5	2.036(5)	(Na2 - O) gemittelt:	2.48
Fe1 - O6	2.066(5)		
Fe1 - O10	2.096(5)	Na - Na - Abstände:	
Fe1 - O10	2.101(5)	Na1 - Na2	0.67(1)
(Fe1 - O) gemittelt:	2.059	Na1 - Na2	4.51(2)



Tabelle 129: Bindungswinkel für NaFe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

O3 - Mo1 - O8	110.0(2)	O1 - Fe2 - O12	91.1(2)
O3 - Mo1 - O4	109.4(2)	O11 - Fe2 - O12	176.1(2)
O8 - Mo1 - O4	108.5(2)	O1 - Fe2 - O7	88.8(2)
O3 - Mo1 - O7	110.6(2)	O11 - Fe2 - O7	90.9(2)
O8 - Mo1 - O7	105.8(2)	O12 - Fe2 - O7	90.1(2)
O4 - Mo1 - O7	112.4(2)	O1 - Fe2 - O4	90.1(2)
O5 - Mo2 - O1	108.1(2)	O11 - Fe2 - O4	85.5(2)
O5 - Mo2 - O9	106.3(2)	O12 - Fe2 - O4	93.6(2)
O1 - Mo2 - O9	110.8(2)	O7 - Fe2 - O4	176.1(2)
O5 - Mo2 - O11	106.1(2)	O1 - Fe2 - O9	176.1(2)
O1 - Mo2 - O11	112.1(2)	O11 - Fe2 - O9	91.2(2)
O9 - Mo2 - O11	113.0(2)	O12 - Fe2 - O9	85.0(2)
O2 - Mo3 - O12	107.5(2)	O7 - Fe2 - O9	90.6(2)
O2 - Mo3 - O6	111.1(2)	O4 - Fe2 - O9	90.8(2)
O12 - Mo3 - O6	109.4(2)	O11 - Na1 - O9	148.8(8)
O2 - Mo3 - O10	108.3(2)	O11 - Na1 - O3	94.1(5)
O12 - Mo3 - O10	110.4(2)	O9 - Na1 - O3	110.3(6)
O6 - Mo3 - O10	110.0(2)	O11 - Na1 - O7	86.2(5)
O2 - Fe1 - O8	88.8(2)	O9 - Na1 - O7	73.4(4)
O2 - Fe1 - O5	88.9(2)	O3 - Na1 - O7	169.2(7)
O8 - Fe1 - O5	175.0(2)	O11 - Na1 - O7	72.5(5)
O2 - Fe1 - O6	88.4(2)	O9 - Na1 - O7	80.2(5)
O8 - Fe1 - O6	94.4(2)	O3 - Na1 - O7	112.6(6)
O5 - Fe1 - O6	90.1(2)	O7 - Na1 - O7	77.9(4)
O2 - Fe1 - O10	177.9(2)	O3 - Na2 - O9	104.2(5)
O8 - Fe1 - O10	89.1(2)	O3 - Na2 - O11	88.2(4)
O5 - Fe1 - O10	93.1(2)	O9 - Na2 - O11	121.5(6)
O6 - Fe1 - O10	92.1(2)	O3 - Na2 - O8	132.1(5)
O2 - Fe1 - O10	99.1(2)	O9 - Na2 - O8	118.0(4)
O8 - Fe1 - O10	88.8(2)	O11 - Na2 - O8	88.3(4)
O5 - Fe1 - O10	87.1(2)	O3 - Na2 - O7	158.8(6)
O6 - Fe1 - O10	171.9(2)	O9 - Na2 - O7	68.8(3)
O10 - Fe1 - O10	80.6(2)	O11 - Na2 - O7	79.5(4)
O1 - Fe2 - O11	92.7(2)	O8 - Na2 - O7	65.3(3)

### 9.2.19 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

Tabelle 130: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Na1 <sup>[b]</sup>	2i	0.111(1)	0.329(1)	0.817(1)	0.045(1)
Na2 <sup>[b]</sup>	2i	0.138(1)	0.344(1)	0.771(1)	0.045(1)
Mo1	2i	0.2487(1)	0.5445(1)	0.5864(1)	0.009(1)
Mo2	2i	0.2679(1)	0.3109(1)	0.0262(1)	0.009(1)
Mo3	2i	0.2700(1)	0.0613(1)	0.4061(1)	0.008(1)

Fortsetzung Tabelle 130:

Mo4	2i	0.3187(1)	0.7803(1)	0.1905(1)	0.011(1)
Mo5	2i	0.7810(1)	0.1747(1)	0.2149(1)	0.009(1)
Fe1	2i	0.1725(1)	0.0811(1)	0.6142(1)	0.010(1)
Fe2	2i	0.2226(1)	0.5754(1)	0.3742(1)	0.009(1)
Fe3	2i	0.2437(1)	0.3043(1)	0.2340(1)	0.009(1)
Fe4	2i	0.8134(1)	0.1711(1)	0.0081(1)	0.009(1)
O1	2i	0.0574(4)	0.6629(4)	0.7676(2)	0.018(1)
O2	2i	0.0874(4)	0.3869(4)	0.6256(2)	0.014(1)
O3	2i	0.1233(4)	0.1358(4)	0.0013(2)	0.014(1)
O4	2i	0.1445(4)	0.8741(4)	0.3812(2)	0.012(1)
O5	2i	0.1641(4)	0.0468(4)	0.7313(2)	0.018(1)
O6	2i	0.1866(5)	0.7982(4)	0.1077(2)	0.022(1)
O7	2i	0.1992(5)	0.1164(4)	0.4982(2)	0.021(1)
O8	2i	0.2208(4)	0.6033(4)	0.2530(2)	0.014(1)
O9	2i	0.2299(4)	0.2860(4)	0.3491(2)	0.013(1)
O10	2i	0.2357(5)	0.3544(5)	0.1226(2)	0.025(1)
O11	2i	0.2524(5)	0.5328(5)	0.4889(2)	0.023(1)
O12	2i	0.2828(5)	0.0100(4)	0.2302(2)	0.026(1)
O13	2i	0.4814(4)	0.0328(4)	0.6014(2)	0.021(1)
O14	2i	0.5145(4)	0.2133(5)	0.0075(2)	0.024(1)
O15	2i	0.5210(4)	0.5406(5)	0.3757(2)	0.022(1)
O16	2i	0.5373(4)	0.2859(4)	0.2338(2)	0.021(1)
O17	2i	0.5651(5)	0.7060(5)	0.1703(2)	0.029(1)
O18	2i	0.7985(4)	0.4673(4)	0.0245(2)	0.019(1)
O19	2i	0.8086(5)	0.1158(5)	0.1211(2)	0.022(1)
O20	2i	0.8325(5)	0.2133(4)	0.3908(2)	0.026(1)

[a]  $U_{eq}$  ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

[b] Besetzung für Na1: 0.540(1); für Na2: 0.460(1)

Tabelle 131: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Na1	0.016(2)	0.017(1)	0.104(4)	0.005(3)	-0.014(3)	-0.004(1)
Na2	0.016(2)	0.017(1)	0.104(4)	0.005(3)	-0.014(3)	-0.004(1)
Mo1	0.009(1)	0.009(1)	0.011(1)	0.000(1)	0.001(1)	-0.002(1)
Mo2	0.009(1)	0.009(1)	0.010(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.002(1)
Mo3	0.008(1)	0.007(1)	0.010(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
Mo4	0.012(1)	0.009(1)	0.012(1)	0.001(1)	0.000(1)	-0.002(1)
Mo5	0.007(1)	0.010(1)	0.009(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
Fe1	0.008(1)	0.009(1)	0.011(1)	0.001(1)	0.000(1)	0.000(1)
Fe2	0.007(1)	0.008(1)	0.011(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	0.000(1)
Fe3	0.009(1)	0.009(1)	0.009(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.001(1)
Fe4	0.008(1)	0.009(1)	0.010(1)	0.000(1)	0.000(1)	0.000(1)
O1	0.014(1)	0.017(1)	0.022(1)	0.001(1)	-0.003(12)	-0.005(1)
O2	0.011(1)	0.010(1)	0.020(1)	-0.001(1)	0.003(1)	-0.002(1)
O3	0.010(1)	0.014(1)	0.019(1)	-0.002(1)	0.000(1)	-0.002(1)
O4	0.011(1)	0.009(1)	0.017(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.001(1)

Fortsetzung Tabelle 131:

O5	0.023(2)	0.016(1)	0.014(1)	0.004(1)	-0.005(1)	-0.002(1)
O6	0.023(2)	0.022(2)	0.020(2)	0.004(1)	-0.004(1)	-0.002(1)
O7	0.029(2)	0.021(2)	0.014(2)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.007(1)
O8	0.017(1)	0.012(1)	0.013(1)	0.001(1)	0.004(1)	-0.001(1)
O9	0.015(1)	0.010(1)	0.012(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.001(1)
O10	0.040(2)	0.026(2)	0.012(1)	0.000(1)	-0.001(1)	-0.012(1)
O11	0.029(2)	0.026(2)	0.014(1)	0.002(1)	0.000(1)	-0.009(1)
O12	0.036(2)	0.016(2)	0.027(2)	-0.002(1)	0.005(1)	-0.010(1)
O13	0.008(1)	0.022(2)	0.033(2)	0.002(1)	-0.004(1)	-0.002(1)
O14	0.014(1)	0.024(2)	0.033(2)	-0.004(1)	0.000(1)	-0.003(1)
O15	0.013(1)	0.030(2)	0.025(2)	0.000(1)	0.000(1)	-0.007(1)
O16	0.011(1)	0.020(1)	0.031(2)	-0.003(1)	0.005(1)	0.001(1)
O17	0.016(2)	0.032(2)	0.038(2)	0.002(1)	0.003(1)	-0.001(1)
O18	0.020(1)	0.016(1)	0.020(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.003(1)
O19	0.032(2)	0.024(2)	0.010(1)	-0.001(1)	0.001(1)	-0.003(1)
O20	0.031(2)	0.010(1)	0.036(2)	-0.003(1)	0.008(1)	-0.004(1)

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

Tabelle 132: Bindungslängen [Å] für NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

Mo1 - O11	1.748(3)	Fe2 - O4	2.075(3)
Mo1 - O20	1.750(3)	Fe2 - O9	2.097(3)
Mo1 - O15	1.751(3)	Fe2 - O2	2.120(3)
Mo1 - O2	1.820(3)	Fe2 - O8	2.166(3)
(Mo1 - O) gemittelt:	1.767	(Fe2 - O) gemittelt:	2.096
Mo2 - O14	1.745(3)	Fe3 - O10	2.007(3)
Mo2 - O18	1.759(3)	Fe3 - O16	2.020(3)
Mo2 - O10	1.762(3)	Fe3 - O12	2.040(3)
Mo2 - O3	1.814(3)	Fe3 - O9	2.054(3)
(Mo2 - O) gemittelt:	1.770	Fe3 - O1	2.063(3)
		Fe3 - O8	2.121(3)
Mo3 - O13	1.730(3)	(Fe3 - O) gemittelt:	2.051
Mo3 - O7	1.740(3)		
Mo3 - O4	1.795(3)	Fe4 - O19	2.040(3)
Mo3 - O9	1.820(3)	Fe4 - O14	2.043(3)
(Mo3 - O) gemittelt:	1.771	Fe4 - O6	2.070(3)
		Fe4 - O18	2.100(3)
Mo4 - O17	1.721(3)	Fe4 - O3	2.120(3)
Mo4 - O6	1.761(3)	Fe4 - O3	2.132(3)
Mo4 - O12	1.767(3)	(Fe4 - O) gemittelt:	2.084
Mo4 - O8	1.840(3)		
(Mo4 - O) gemittelt:	1.772	Na1 - O17	2.24(1)
		Na1 - O1	2.43(1)
Mo5 - O19	1.741(3)	Na1 - O5	2.53(1)
Mo5 - O16	1.751(3)	Na1 - O8	2.62(1)
Mo5 - O5	1.775(3)	Na1 - O6	2.70(1)
Mo5 - O1	1.795(3)	(Na1 - O) gemittelt:	2.50
(Mo5 - O) gemittelt:	1.766		

Fortsetzung Tabelle 132:

Fe1 - O7	2.080(3)	Na2 - O1	2.20(1)
Fe1 - O20	2.084(3)	Na2 - O5	2.21(1)
Fe1 - O5	2.097(3)	Na2 - O17	2.32(1)
Fe1 - O13	2.113(3)	Na2 - O8	2.50(1)
Fe1 - O2	2.136(3)	Na2 - O2	2.62(1)
Fe1 - O4	2.165(3)	(Na2 - O) gemittelt:	2.37
(Fe1 - O) gemittelt	2.113		
		Na - Na - Abstände:	
Fe2 - O15	2.043(3)	Na1 - Na2	0.84(1)
Fe2 - O11	2.073(3)	Na1 - Na2	6.82(1)

Tabelle 133: Bindungswinkel für NaFe<sub>4</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>

O11 - Mo1 - O20	108.1(2)	O15 - Fe2 - O8	92.8(1)
O11 - Mo1 - O15	112.8(1)	O11 - Fe2 - O8	174.3(1)
O20 - Mo1 - O15	109.1(2)	O4 - Fe2 - O8	90.6(1)
O11 - Mo1 - O2	107.8(1)	O9 - Fe2 - O8	80.0(1)
O20 - Mo1 - O2	112.4(1)	O2 - Fe2 - O8	88.1(1)
O15 - Mo1 - O2	106.6(1)	O10 - Fe3 - O16	92.4(1)
O14 - Mo2 - O18	109.8(1)	O10 - Fe3 - O12	95.5(1)
O14 - Mo2 - O10	108.5(2)	O16 - Fe3 - O12	90.0(1)
O18 - Mo2 - O10	108.5(1)	O10 - Fe3 - O9	172.9(1)
O14 - Mo2 - O3	108.1(1)	O16 - Fe3 - O9	91.0(1)
O18 - Mo2 - O3	111.6(1)	O12 - Fe3 - O9	90.7(1)
O10 - Mo2 - O3	110.2(1)	O10 - Fe3 - O1	86.3(1)
O13 - Mo3 - O7	110.8(1)	O16 - Fe3 - O1	177.2(1)
O13 - Mo3 - O4	107.0(1)	O12 - Fe3 - O1	92.6(1)
O7 - Mo3 - O4	107.1(1)	O9 - Fe3 - O1	90.0(1)
O13 - Mo3 - O9	106.3(1)	O10 - Fe3 - O8	91.9(1)
O7 - Mo3 - O9	108.2(1)	O16 - Fe3 - O8	86.6(1)
O4 - Mo3 - O9	117.4(1)	O12 - Fe3 - O8	171.9(1)
O17 - Mo4 - O6	109.9(2)	O9 - Fe3 - O8	82.1(1)
O17 - Mo4 - O12	108.5(2)	O1 - Fe3 - O8	90.9(1)
O6 - Mo4 - O12	109.4(1)	O19 - Fe4 - O14	90.8(1)
O17 - Mo4 - O8	111.8(1)	O19 - Fe4 - O6	174.7(1)
O6 - Mo4 - O8	105.9(1)	O14 - Fe4 - O6	88.0(1)
O12 - Mo4 - O8	111.4(1)	O19 - Fe4 - O18	90.3(1)
O19 - Mo5 - O16	109.2(2)	O14 - Fe4 - O18	90.4(1)
O19 - Mo5 - O5	106.8(1)	O6 - Fe4 - O18	94.8(1)
O16 - Mo5 - O5	109.4(1)	O19 - Fe4 - O3	92.9(1)
O19 - Mo5 - O1	108.7(1)	O14 - Fe4 - O3	176.2(1)
O16 - Mo5 - O1	110.1(1)	O6 - Fe4 - O3	88.4(1)
O5 - Mo5 - O1	112.6(1)	O18 - Fe4 - O3	88.7(1)
O7 - Fe1 - O20	92.7(1)	O19 - Fe4 - O3	86.1(1)
O7 - Fe1 - O5	176.5(1)	O14 - Fe4 - O3	98.6(1)
O20 - Fe1 - O5	88.3(1)	O6 - Fe4 - O3	89.0(1)
O7 - Fe1 - O13	80.6(1)	O18 - Fe4 - O3	170.3(1)
O20 - Fe1 - O13	92.4(1)	O3 - Fe4 - O3	82.5(1)

Fortsetzung Tabelle 133:

O5 - Fe1 - O13	96.0(1)	O17 - Na1 - O1	96.8(2)
O7 - Fe1 - O2	91.5(1)	O17 - Na1 - O5	90.5(2)
O20 - Fe1 - O2	163.1(1)	O1 - Na1 - O5	121.9(3)
O5 - Fe1 - O2	88.6(1)	O17 - Na1 - O8	157.3(4)
O13 - Fe1 - O2	104.5(1)	O1 - Na1 - O8	72.4(2)
O7 - Fe1 - O4	95.5(1)	O5 - Na1 - O8	79.3(2)
O20 - Fe1 - O4	86.3(1)	O17 - Na1 - O6	135.7(3)
O5 - Fe1 - O4	87.9(1)	O1 - Na1 - O6	118.7(2)
O13 - Fe1 - O4	175.8(1)	O5 - Na1 - O6	92.0(2)
O2 - Fe1 - O4	76.9(1)	O8 - Na1 - O6	65.5(1)
O15 - Fe2 - O11	82.0(1)	O1 - Na2 - O5	157.8(4)
O15 - Fe2 - O4	100.4(1)	O1 - Na2 - O17	101.2(3)
O11 - Fe2 - O4	92.7(1)	O5 - Na2 - O17	97.0(2)
O15 - Fe2 - O9	93.4(1)	O1 - Na2 - O8	78.4(2)
O11 - Fe2 - O9	97.7(1)	O5 - Na2 - O8	88.1(2)
O4 - Fe2 - O9	163.7(1)	O17 - Na2 - O8	162.5(4)
O15 - Fe2 - O2	179.0(1)	O1 - Na2 - O2	84.0(3)
O11 - Fe2 - O2	97.1(1)	O5 - Na2 - O2	74.9(3)
O4 - Fe2 - O2	79.2(1)	O17 - Na2 - O2	126.5(3)
O9 - Fe2 - O2	87.1(1)	O8 - Na2 - O2	71.0(2)

### 9.2.20 Koordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Bindungswinkel für CsFe<sub>5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>

Tabelle 134: Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren für CsFe<sub>5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U(eq) <sup>[a]</sup>
Cs	2e	0.4967(1)	1/4	0.9695(1)	0.023(1)
Mo1	4f	0.0123(1)	0.6421(1)	0.0324(1)	0.011(2)
Mo2	4f	0.1191(1)	0.1076(1)	0.5508(1)	0.009(1)
Mo3	4f	0.5295(1)	0.0426(1)	0.2470(1)	0.009(1)
Mo4	2e	0.5855(1)	1/4	0.4366(1)	0.010(1)
Fe1	4f	0.0264(2)	0.0026(1)	0.1883(1)	0.009(1)
Fe2	4f	0.3524(1)	0.5998(1)	0.3408(1)	0.009(1)
Fe3	2e	0.0461(2)	1/4	0.3114(2)	0.008(1)
O1	4f	0.001(1)	0.1843(2)	0.142(1)	0.024(1)
O2	4f	0.042(1)	0.0610(2)	0.006(1)	0.009(1)
O3	4f	0.054(1)	0.5789(2)	0.333(1)	0.011(1)
O4	4f	0.074(1)	0.1839(2)	0.487(1)	0.015(1)
O5	4f	0.091(1)	0.0618(2)	0.383(1)	0.021(1)
O6	4f	0.138(1)	0.1752(2)	0.859(1)	0.029(1)
O7	4f	0.261(1)	0.6454(2)	0.140(1)	0.015(1)
O8	4f	0.329(1)	0.5165(2)	0.222(1)	0.011(1)
O9	4f	0.363(1)	0.0993(2)	0.655(1)	0.019(1)
O10	4f	0.446(1)	0.1090(2)	0.154(1)	0.025(1)
O11	4f	0.605(1)	0.0599(2)	0.450(1)	0.022(1)
O12	4f	0.628(1)	0.1828(2)	0.555(1)	0.024(1)

Fortsetzung Tabelle 134:

O13	4f	0.738(1)	0.0160(2)	0.177(1)	0.020(1)
O14	2e	0.341(1)	1/4	0.326(1)	0.020(1)
O15	2e	0.747(1)	1/4	0.304(1)	0.019(1)

[a]  $U(\text{eq})$  ist berechnet als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix für alle anisotrop verfeinerten Atome

Tabelle 135: Anisotrope Temperaturfaktoren <sup>[a]</sup> [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ 

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cs	0.015(1)	0.023(1)	0.030(1)	0	0.001(1)	0
Mo1	0.013(1)	0.007(1)	0.011(1)	0.001(1)	-0.001(1)	0.000(1)
Mo2	0.006(1)	0.010(1)	0.010(1)	0.003(1)	0.001(1)	0.000(1)
Mo3	0.007(1)	0.012(1)	0.008(1)	0.000(1)	0.001(1)	-0.002(1)
Mo4	0.009(1)	0.009(1)	0.010(1)	0	0.001(1)	0
Fe1	0.007(1)	0.011(1)	0.008(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.001(1)
Fe2	0.007(1)	0.010(1)	0.008(1)	0.000(1)	0.000(1)	-0.001(1)
Fe3	0.008(1)	0.009(1)	0.007(1)	0	-0.001(1)	0
O1	0.028(3)	0.015(3)	0.025(3)	-0.010(2)	-0.007(3)	0.003(3)
O2	0.007(3)	0.008(2)	0.011(2)	0.001(2)	-0.002(2)	0.001(2)
O3	0.008(3)	0.010(2)	0.015(3)	-0.001(2)	0.003(2)	0.004(2)
O4	0.023(3)	0.011(2)	0.012(2)	0.003(2)	0.006(2)	0.004(2)
O5	0.021(3)	0.019(3)	0.024(3)	0.000(2)	0.008(3)	0.000(3)
O6	0.041(4)	0.022(3)	0.021(3)	0.003(2)	0.002(3)	-0.016(3)
O7	0.018(3)	0.011(2)	0.015(2)	0.005(2)	0.001(2)	-0.004(2)
O8	0.008(3)	0.015(2)	0.011(2)	-0.002(2)	0.002(2)	-0.002(2)
O9	0.010(3)	0.027(3)	0.020(3)	0.006(2)	0.005(2)	0.002(2)
O10	0.024(3)	0.017(3)	0.032(3)	0.002(3)	0.000(3)	0.005(3)
O11	0.022(3)	0.034(3)	0.011(3)	-0.006(2)	0.006(2)	0.004(3)
O12	0.028(3)	0.015(3)	0.029(3)	0.004(2)	0.006(3)	0.002(3)
O13	0.013(3)	0.025(3)	0.025(3)	-0.008(2)	0.012(2)	-0.004(2)
O14	0.008(4)	0.024(4)	0.027(4)	0	0.002(3)	0
O15	0.011(4)	0.027(4)	0.020(4)	0	0.009(3)	0

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

Tabelle 136: Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{CsFe}_5(\text{MoO}_4)_7$ 

Mo1 - O6	1.691(6)	Fe1 - O2	2.142(6)
Mo1 - O1	1.748(6)	(Fe1 - O) gemittelt:	2.084
Mo1 - O7	1.784(6)		
Mo1 - O2	1.801(6)	Fe2 - O9	1.963(6)
(Mo1 - O) gemittelt:	1.756	Fe2 - O11	1.967(6)
Mo2 - O5	1.734(6)	Fe2 - O7	1.986(5)
Mo2 - O4	1.738(6)	Fe2 - O12	1.989(6)
Mo2 - O9	1.761(6)	Fe2 - O8	2.053(6)
Mo2 - O3	1.822(6)	Fe2 - O3	2.102(6)
(Mo2 - O) gemittelt:	1.764	(Fe2 - O) gemittelt:	2.010

Fortsetzung Tabelle 136:

Mo3 - O10	1.683(6)	Fe3 - O1 (2x)	2.011(6)
Mo3 - O13	1.767(6)	Fe3 - O14	2.023(8)
Mo3 - O11	1.769(6)	Fe3 - O15	2.056(8)
Mo3 - O8	1.861(6)	Fe3 - O4 (2x)	2.060(6)
(Mo3 - O) gemittelt:	1.770	(Fe3 - O) gemittelt:	2.037
Mo4 - O15	1.759(8)	Cs - O6 (2x)	2.953(7)
Mo4 - O12 (2x)	1.761(6)	Cs - O15	3.061(8)
Mo4 - O14	1.772(8)	Cs - O7 (2x)	3.067(6)
(Mo4 - O) gemittelt:	1.763	Cs - O14	3.456(8)
Fe1 - O13	2.005(6)	Cs - O10 (2x)	3.472(6)
Fe1 - O2	2.032(6)	Cs - O1 (2x)	3.787(6)
Fe1 - O5	2.083(6)	(Cs - O) gemittelt:	3.308
Fe1 - O8	2.102(6)	Fe - Fe - Abstände:	
Fe1 - O3	2.137(5)	Fe2 - Fe3	0.67(1)
		Fe3 - Fe3	4.51(2)

Tabelle 137: Bindungswinkel für CsFe<sub>5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>

O(6) - Mo(1) - O(1)	109.3(2)	O(8) - Fe(1) - O(3)	77.8(2)
O(6) - Mo(1) - O(7)	109.4(2)	O(13) - Fe(1) - O(2)	89.5(2)
O(1) - Mo(1) - O(7)	107.8(2)	O(2) - Fe(1) - O(2)	79.8(2)
O(6) - Mo(1) - O(2)	112.4(2)	O(5) - Fe(1) - O(2)	177.9(2)
O(1) - Mo(1) - O(2)	111.7(2)	O(8) - Fe(1) - O(2)	92.4(2)
O(7) - Mo(1) - O(2)	106.1(2)	O(3) - Fe(1) - O(2)	85.1(2)
O(5) - Mo(2) - O(4)	106.7(2)	O(9) - Fe(2) - O(11)	91.0(2)
O(5) - Mo(2) - O(9)	107.8(2)	O(9) - Fe(2) - O(7)	99.3(2)
O(4) - Mo(2) - O(9)	110.6(2)	O(11) - Fe(2) - O(7)	168.9(2)
O(5) - Mo(2) - O(3)	107.2(2)	O(9) - Fe(2) - O(12)	91.1(2)
O(4) - Mo(2) - O(3)	113.4(2)	O(11) - Fe(2) - O(12)	89.5(2)
O(9) - Mo(2) - O(3)	110.9(2)	O(7) - Fe(2) - O(12)	86.2(2)
O(10) - Mo(3) - O(13)	109.7(2)	O(9) - Fe(2) - O(8)	88.9(2)
O(10) - Mo(3) - O(11)	107.7(3)	O(11) - Fe(2) - O(8)	93.6(2)
O(13) - Mo(3) - O(11)	107.9(2)	O(7) - Fe(2) - O(8)	90.7(2)
O(10) - Mo(3) - O(8)	110.2(2)	O(12) - Fe(2) - O(8)	177.0(2)
O(13) - Mo(3) - O(8)	112.3(2)	O(9) - Fe(2) - O(3)	167.3(2)
O(11) - Mo(3) - O(8)	109.0(2)	O(11) - Fe(2) - O(3)	84.4(2)
O(15) - Mo(4) - O(12)	109.0(2)	O(7) - Fe(2) - O(3)	86.4(2)
O(12) - Mo(4) - O(12)	110.2(3)	O(12) - Fe(2) - O(3)	100.6(2)
O(15) - Mo(4) - O(14)	108.3(3)	O(8) - Fe(2) - O(3)	79.7(2)
O(12) - Mo(4) - O(14)	110.2(2)	O(1) - Fe(3) - O(1)	89.2(3)
O(13) - Fe(1) - O(2)	94.7(2)	O(1) - Fe(3) - O(14)	93.0(2)
O(13) - Fe(1) - O(5)	90.2(2)	O(1) - Fe(3) - O(15)	88.2(2)
O(2) - Fe(1) - O(5)	102.3(2)	O(14) - Fe(3) - O(15)	178.4(3)
O(13) - Fe(1) - O(8)	174.0(2)	O(1) - Fe(3) - O(4)	176.1(2)
O(2) - Fe(1) - O(8)	91.2(2)	O(1) - Fe(3) - O(4)	91.7(2)
O(5) - Fe(1) - O(8)	87.7(2)	O(14) - Fe(3) - O(4)	90.7(2)

Fortsetzung Tabelle 137:

O(13) - Fe(1) - O(3)	96.8(2)	O(15) - Fe(3) - O(4)	88.1(2)
O(2) - Fe(1) - O(3)	161.0(2)	O(4) - Fe(3) - O(4)	87.1(3)
O(5) - Fe(1) - O(3)	92.8(2)		

### 9.3 Liste der verwendeten Rechenprogramme

Tabelle 138: In dieser Arbeit verwendete Computerprogramme

Programm	Beschreibung
CACAO 4.0	Extended-Hückel-Rechnungen
COREL DRAW 4.0	Graphikbearbeitung
DIAMOND 1.0.4	Kristallstrukturgraphiken
LAZY PULVERIX	Berechnungen der theoretischen Pulverdiagramme
ORIGIN 4.0	Kalkulationen und graphische Darstellungen
SHELXTL-PLUS	Lösungen der Kristallstruktur der Einkristallmessung
SHELXL-97	Lösungen der Kristallstruktur der Einkristallmessung
STIDY	Standardisierung von Atomkoordinaten
WORD 2000	Textverarbeitung

### 9.4 Liste der verwendeten Chemikalien

Tabelle 139: In dieser Arbeit verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Substanz	Hersteller
BaCl <sub>2</sub>	99.9 % Merck	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	99.8 % Merck
BaO	99.9 % Merck	Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	[32]
CeO <sub>2</sub>	99.9 % Merck	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	99.8 % Merck
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.8 % Merck	Nb	99.9 % Starck
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	[32]	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.5 % Alfa
Eu	99.9 % Alfa	Nd	99.9 % Alfa
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9 % Heraeus	Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[56]
EuS	[224]	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9 % Merck
Fe	99.9 % Alfa	Nd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	[221]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9 % Heraeus	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	99.7 % Alfa
GeO <sub>2</sub>	99.9 % Merck	Rb <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	p.a. Merck
I <sub>2</sub>	99.8 % Riedel de Haen	S	99.5 % Alfa
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	99.6 % Merck	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.7 % Merck
La	99.9 % Alfa	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9 % Merck
La <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	99.9 % Alfa	Ta	99.9 % Starck
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[56]	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.5 % Alfa
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9 % Merck	TaS <sub>2</sub>	[223]



---

Fortsetzung Tabelle 139:

---

La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	[221]	Ti	99.9 % Alfa
MgO	99.7 % Merck	TiO <sub>2</sub>	99.9 % Heraeus
MoO <sub>2</sub>	99.9 % Alfa	TiS <sub>2</sub>	[222]
MoO <sub>3</sub>	99.9 % Alfa	WO <sub>3</sub>	99.7 % Heraeus
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O	99.8 % Merck	ZnO	p.a. Merck

---

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] a) P. A. Miles, W. B. Westphal, A. van Hippel, *Rev. Mod. Phys.*, **1957**, 29, 279.  
b) C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1986**.  
c) B. Brown, *Mixed-Valence Compounds*, Riedel, New York, **1981**.
- [2] a) J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.*, **1975**, 24, 117.  
b) J. Rouxel (Ed.), *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-One-Dimensional Structures*, Reidel Publishing Corporation, Dordrecht, **1986**.  
c) M.-H. Whangbo, D.-K. Seo, E. Canadell, in *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*, M. Greenblatt, C. Schlenker, J. Dumas, S. van Smaalen (Eds.), NATO-ASI Series B, Physics; Plenum Press, New York, **1996**, 285.  
d) E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 965.
- [3] a) H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1503.  
b) A. W. Sleight, *Science*, **1988**, 242, 1519.  
c) R. Cava, *Science*, **1990**, 247, 656.  
d) D. Jerome, H. J. Schulz, *Advances in Physics*, **1982**, 31, 299.
- [4] a) R. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 2331.  
b) H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, 75, 914.  
c) A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert, B. Raveau, *Solid State Commun.*, **1995**, 96, 623.
- [5] a) P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1987**.  
b) R. E. Newnham, *Structure-Property Relations*, Springer-Verlag, Berlin, **1975**.  
c) A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Wiley, New York, **1984**.
- [6] a) P. Hagenmuller, J. Galy, M. Pouchard, A. Casalot, *Mat. Res. Bull.*, **1966**, 1, 45.  
b) J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 100, 229.  
c) A. F. Reid, M. J. Sienko, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 321.  
d) E. Banks, A. Wold, in *Preparative Inorganic Reactions*, W. L. Jolly (Ed.), Wiley-Interscience, New York, **1968**, 4, 237.  
e) P. Hagenmuller, in *Progress in Solid State Chemistry*, H. Reiss (Ed.), Pergamon Press, New York, **1971**, 5, 541.  
f) J.-D. Guo, M. Whittingham, *Int. J. Mod. Phys.*, **1993**, B 7, 4145.  
g) P. Dickens, M. Whittingham, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **1968**, 22, 30.
- [7] a) M. Greenblatt, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 31.  
b) J. Rouxel, C. Schlenker, in *Charge Density Waves in Solids*, L. P. Gorkov, G. Grüner (Eds.), Modern Problems in Condensed Matter Sciences, North-Holland, **1989**, 25, 15.  
c) J. Dumas, C. Schlenker, *Int. J. Mod. Phys.*, **1993**, B 7, 4045.  
d) V. K. Kapustkin, V. L. Volkov, A. Fotiev, *J. Solid State Chem.*, **1976**, 19, 359.  
e) A. Capry, A. Casalot, M. Pouchard, J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **1972**, 5, 229.  
f) L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 72, 145.  
g) M. Ganne, A. Jouanneaux, M. Tournoux, A. Le Bail, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 97, 186.
- [8] a) M. Borel, M. Goreaud, A. Grandin, P. Labbé, A. Leclaire, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**, 28, 93.  
b) B. Raveau, M. Borel, A. Leclaire, A. Grandin, *Int. J. Mod. Phys.*, **1993**, B 7, 4109.  
c) K. Lii, H. Tsai, S. Wang, *J. Solid State Chem.*, **1990**, 87, 396.  
d) S. Wang, C. Wang, K. Lii, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 82, 298.

- e) N. Kinomura, M. Hirose, N. Kumada, F. Muto, T. Ashida, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 77, 156.  
f) M. Greenblatt, *Int. J. Mod. Phys.*, **1993**, B 7, 3937.
- [9] a) E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Phys. Rev.*, **1991**, B 43, 1894.  
b) E. Canadell, I. El-Idrissi Rachidi, E. Wang, M. Greenblatt, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2455.  
c) Z. Teweldemedhin, K. Ramanujachary, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 95, 21.  
d) E. Wang, M. Greenblatt, I. El-Idrissi Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 80, 266.  
e) J. Xu, K. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Mat. Res. Bull.*, **1993**, 28, 1153.  
f) M. Greenblatt, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 219.
- [10] a) D. Chakrabarty, D. Guha, A. Biswas, *J. Solid State Chem.*, **1977**, 22, 263.  
b) M. Doyle, D. Van Leusen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5917.  
c) M. Doyle, D. Van Leusen, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 5326.  
d) S. Dasgupta, A. Sarma, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 25, 2983.
- [11] C. Kenney, *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, **1975**, 11, 197.
- [12] a) R. Neurgaonkar, L. Cross, *Mat. Res. Bull.*, **1986**, 21, 893.  
b) R. Neurgaonkar, J. Oliver, J. Nelson, L. Cross, *Mat. Res. Bull.*, **1991**, 26, 771.  
c) M. Yokosuka, *Jpn. Appl. Phys.*, **1977**, 16, 379.  
d) I. Tsuyumoto, T. Kudo, *Mat. Res. Bull.*, **1996**, 31, 17.  
e) P. Shuk, K. Ramanujachary, M. Greenblatt, *Electrochimica Acta*, **1996**, 41, 2055.
- [13] M. Whittingham, in *Solid State Devices*, B. Chowdari, S. Radhakrishnan (Eds.), World Scientific, Singapore, **1988**.
- [14] R. Neurgaonkar, I. Santha, J. Oliver, *Mat. Res. Bull.*, **1991**, 26, 983.
- [15] a) M. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 315.  
b) D. Murphy, F. DiSalvo, J. Carides, J. Waszczak, *Mat. Res. Bull.*, **1978**, 13, 1395.  
c) J. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 968.
- [16] a) E. Garfunkel, G. Rudd, D. Novak, S. Wang, G. Ebert, M. Greenblatt, T. Gustafsson, S. Garofalini, *Science*, **1989**, 24, 99.  
b) G. Rudd, D. Novak, D. Saulys, R. Bartynski, S. Garofalini, R. Ramanujachary, M. Greenblatt, E. Garfunkel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1991**, B 9, 909.  
c) A. Sato, Y. Tsukamoto, *Nature*, **1993**, 363, 431.
- [17] a) S. Sun, C. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science*, **2000**, 287, 1989.  
b) R. Service, *Science*, **2000**, 287, 1902.
- [18] W. McCarroll, C. Darling, G. Jakubicki, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 48, 189.
- [19] a) H. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 1503.  
b) J. Bednorz, K. Müller, *Z. Phys. B*, **1986**, 64, 189.  
c) A. Sleight, *Science*, **1988**, 242, 1519.  
d) R. Cava, *Science*, **1990**, 247, 656.  
e) R. Cava, R. van Dover, B. Batlogg, E. Reitman, *Phys. Rev. Lett.*, **1987**, 58, 408.
- [20] R. Schöllhorn, in *Intercalation Chemistry*, M. Whittingham, A. Jacobson [Eds.], Academic Press, New York, **1982**, 10, 352.
- [21] a) P. Monceau [Ed.], *Electronic Properties of Inorganic Quasi One-Dimensional Compounds*, Reidel Publishing Corporation, Dordrecht, **1985**.  
b) J. Smeggil, S. Bartram, *J. Solid State Chem.*, **1972**, 5, 391.  
c) B. Brown, *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 268.  
d) M. Van Maaren, G. Schaeffer, *Phys. Lett.*, **1966**, 20, 131.  
e) M. Van Maaren, G. Schaeffer, *Phys. Lett.*, **1967**, 24 A, 645.

- f) E. Revolinsky, G. Spiering, D. Beerntsen, *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, 26, 1029.
- [22] a) E. Amberger, K. Polborn, P. Grimm, M. Dietrich, B. Obst, *Solid State Commun.*, **1978**, 26, 943.  
b) F. Boswell, J. Bennett, A. Prodan, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 144, 454.
- [23] M. Mansuetto, P. Keane, J. Ibers, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 101, 257.
- [24] a) N. Finlayson, W. Banyai, C. Seaton, G. Stegeman, M. O'Neil, G. Ironside, T. Cullen, *J. Opt. Soc. Am.*, **1989**, 6 B, 675.  
b) Y. Wang, N. Herron, W. Mahler, A. Suna, *J. Opt. Soc. Am.*, **1989**, 6 B, 808.
- [25] a) R. Zallen, in *Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, **1983**.  
b) H. Eckert, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl., Adv. Mater.*, **1989**, 28, 1723.
- [26] a) M. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, **1978**, 12, 41.  
b) W. Bowden, L. Barnette, D. DeMuth, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 134, 1614.  
c) M. Whittingham, *Science*, **1976**, 192, 1125.  
d) M. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **1979**, 29, 303.
- [27] a) A. Müller, *Polyhedron*, **1986**, 5, 323.  
b) T. Pecoraro, R. Chianelli, *J. Catal.*, **1981**, 67, 430.  
c) S. Harris, R. Chianelli, *J. Catal.*, **1984**, 86, 400.
- [28] H. Fuchs, T. Schimmel, *Adv. Mater.*, **1991**, 38, 112.
- [29] Y. Utsugi, *Nature*, **1990**, 347, 747.
- [30] J. Mayer, L. Schneemeyer, T. Siegrist, J. Waszczak, B. van Dover, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 1677.
- [31] M. Guittard, S. Bénazeth, J. Dugué, S. Jaulmes, M. Palazzi, P. Laruelle, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.*, **1984**, 51, 227.
- [32] A. Reid, J. Watts, *J. Solid State Chem.*, **1970**, 1, 310.
- [33] Y. Laurent, *Rév. Chim. Minér.*, **1969**, 6, 1145.
- [34] a) M. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 353.  
b) A. Sutorik, J. Albritton-Thomas, T. Hogan, C. Kannewurf, M. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 751.
- [35] a) H. Schäfer, in *Preparative Methods in Solid-State Chemistry*, P. Hagenmuller [Ed.], Academic Press, New York, **1972**, 252.  
b) H. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1971**, 10, 43.  
c) H. Schäfer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 713.
- [36] H. Schäfer, *Chemical Transport Reactions*, Academic Press, New York, **1964**.
- [37] a) C. Scheibler, *J. Prakt. Chem.*, **1860**, 80, 204.  
b) C. Scheibler, *J. Prakt. Chem.*, **1861**, 83, 321.
- [38] J. Corbett in *Solid-State Chemistry Techniques*, A. Cheetham, P. Day [Eds.], Clarendon Press, Oxford, **1987**, 20.
- [39] E. Banks, C. Fleischmann, L. Meites, *J. Solid State Chem.*, **1970**, 1, 372.
- [40] A. Wold, D. Bellavance, in *Preparative Methods in Solid-State Chemistry*, P. Hagenmuller [Ed.], Academic Press, New York, **1972**, 279.
- [41] J. Watts, *J. Solid State Chem.*, **1970**, 1, 319.
- [42] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Pathé, *J. Appl. Cryst.*, **1977**, 10, 73.
- [43] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, **1973**.

- [44] O. Brümmer [Ed.], *Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden*, VEB, Leipzig, **1977**.
- [45] a) L. Mulay, E. Boudreaux [Eds.], *Theory and Application of Molecular Diamagnetism*, Wiley-Interscience, New York, **1976**.  
b) A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.  
c) R. Carlin, A. van Dyneveltd, *Magnetic Properties of Transition-Metal Compounds*, Springer Verlag, New York, **1977**.  
d) J. Crangle, *Solid State Magnetism*, Edward Arnold, London/Melbourne/Auckland, **1991**.
- [46] G. Bancroft, *Mössbauer Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, **1973**.
- [47] a) P. Kubelka, F. Munk, *Z. techn. Physik*, **1931**, 12, 593.  
b) D. Haarer [Ed.], *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1995**.  
c) W. Schmidt, *Optische Spektroskopie: eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker*, VCH, Weinheim/New York/Basel/Cambridge/Tokio, **1994**.
- [48] a) W. Ford, E. Dana, *A Textbook of Mineralogy*, Wiley, New York, **1932**, 851.  
b) W. Roberts, T. Campbell, G. Rapp, *Encyclopedia of Minerals 2nd Edition*, Van Nostrand Reinhold, Chapman & Hall, New York, **1990**.
- [49] J. Anthony, R. Bideaux, K. Bladh, M. Nichols, *Handbook of Mineralogy, Vol. 1, Elements, Sulfides, Sulfosalts*, Mineral Data Publishing, Tuscon, **1990**.
- [50] J. Anthony, R. Bideaux, K. Bladh, M. Nichols, *Handbook of Mineralogy, Vol. 3, Halides, Hydroxides, Oxides*, Mineral Data Publishing, Tuscon, **1997**.
- [51] H. Kucha, W. Osuch, J. Elsen, *Eur. J. Min.*, **1996**, 8, 93.
- [52] C. Mosander, *Pogg. Ann.*, **1827**, 11, 412.
- [53] W. Zachariasen, *Acta Cryst.*, **1949**, 2, 60.
- [54] W. Biltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1911**, 71, 427.
- [55] W. Klemm, K. Meisel, H. von Vogel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1930**, 190, 123.
- [56] J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1958**, 990.
- [57] a) R. Aves, R. Buchanan, K. Wickersheim, E. Yates, *J. Appl. Phys.*, **1971**, 42, 3043.  
b) W. Dobrov, R. Buchanan, *Appl. Phys. Lett.*, **1972**, 21, 201.  
c) C. Struck, W. Fonger, *Phys. Rev.*, **1971**, B 4, 22.  
d) A. Hardy, *IEEE Trans. Electron Devices*, **1968**, ED-15, 868.
- [58] a) R. Céolin, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Université Paris VI, **1974**.  
b) M.-P. Pardo, R. Céolin, M. Guittard, *C. R. Acad. Sc. Paris Sér. C*, **1976**, 283, 735.
- [59] M. Guittard, S. Bénazeth, J. Dugué, S. Jaulmes, M. Palazzi, P. Laruelle, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.*, **1984**, 51, 227.
- [60] a) M. Palazzi, C. Carcaly, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.*, **1980**, 35, 150.  
b) M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Cryst.*, **1981**, B 37, 1337.
- [61] J. Dugué, M. Guittard, *Acta Cryst.*, **1982**, B 38, 2368.
- [62] a) A. Kusainova, P. Berdonosov, L. Akselrud, L. Kholodkovskaya, V. Dolgikh, B. Popovkin, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 112, 189.  
b) P. Berdonosov, A. Kusainova, L. Kholodkovskaya, V. Dolgikh, L. Akselrud, B. Popovkin, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 118, 74.  
c) W. Zhu, Y. Huang, C. Dong, Z. Zhao, *Mat. Res. Bull.*, **1994**, 29, 143.
- [63] S. Jaulmes, E. Godlewski, M. Palazzi, J. Etienne, *Acta Cryst.*, **1982**, B 38, 1707.
- [64] S. Bénazeth, P. Laruelle, M. Guittard, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 78, 148.

- [65] S. Bénazeth, M. Guittard, P. Laruelle, *Acta Cryst.*, **1985**, C 41, 649.
- [66] S. Bénazeth, M. Guittard, P. Laruelle, *Acta Cryst.*, **1984**, C 40, 345.
- [67] F. Huang, P. Brazis, C. Kannewurf, J. Ibers, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 155, 366.
- [68] W. Zhu, P. Hor, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 134, 128.
- [69] D. Carré, M. Guittard, S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Palazzi, M. Pardo, P. Laruelle, J. Flahaut, *J. Solid State Chem.*, **1984**, 55, 287.
- [70] M. Palazzi, S. Jaulmes, *Acta Cryst.*, **1981**, B 37, 1340.
- [71] S. Jaulmes, A. Mazurier, M. Guittard, *Acta Cryst.*, **1983**, C 39, 1594.
- [72] L. Gastaldi, D. Carré, P. Pardo, *Acta Cryst.*, **1982**, B 38, 2365.
- [73] a) J. Dugué, T. Vovan, J. Villers, *Acta Cryst.*, **1980**, B 36, 1291.  
b) J. Dugué, T. Vovan, J. Villers, *Acta Cryst.*, **1980**, B 36, 1294.  
c) M. Wintenberger, J. Dugué, M. Guittard, N. Dung, T. Vovan, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 70, 295.  
d) M. Wintenberger, T. Vovan, M. Guittard, J. Dugué, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 79, 285.  
e) S. Barnier, C. Julien, M. Wintenberger, *Mat. Res. Bull.*, **1995**, 30, 225.
- [74] G. Eisman, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.*, **1982**, 43, 225.
- [75] A. Gleizes, Y. Jeannin, N. Maire, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1974**, 1317.
- [76] J. Cody, J. Ibers, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 114, 406.
- [77] L. Tranchitella, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2265.
- [78] C. Deudon, A. Meerschaut, L. Cario, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 120, 164.
- [79] J. Cody, C. Deudon, L. Cario, A. Meerschaut, *Mat. Res. Bull.*, **1997**, 32, 1181.
- [80] L. Cario, C. Deudon, A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 136, 46.
- [81] L. Tranchitella, J. Fettinger, S. Heller-Zeisler, B. Eichhorn, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2078.
- [82] C. Boyer-Candalen, C. Deudon, A. Meerschaut, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 554.
- [83] O. Tougait, J. Ibers, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2653.
- [84] O. Tougait, J. Ibers, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 157, 289.
- [85] M. Goga, V. Ksenofontov, P. Gülich, W. Tremel, *12th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*, **1997**, P-B44, Saint-Malo.
- [86] R. Evans, *Einführung in die Kristallchemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1976**, 35.
- [87] Extended-Hückel-Parameter:  
Ti:  $H_{ij}(3d)$ , -11.00 eV;  $C_1$ , 4.75;  $C_2$ , 1.50;  $\zeta_1$ , 0.4558;  $\zeta_2$ , 0.7516;  $H_{ij}(4s)$ , -8,81 eV;  $\zeta$ , 1.60;  $H_{ij}(4p)$ , -5,52 eV;  $\zeta$ , 1.60.  
S:  $H_{ij}(3s)$ , -20,0 eV;  $\zeta$ , 2.12;  $H_{ij}(3p)$ , -13,20 eV;  $\zeta$ , 1.82.  
O:  $H_{ij}(2s)$ , -32,03 eV;  $\zeta$ , 2.275;  $H_{ij}(2p)$ , -13,20 eV;  $\zeta$ , 2.275.
- [88] P. Besançon, D. Carré, M. Guittard, J. Flahaut, *C. R. Acad. Sc. Paris Sér. C*, **1970**, 271, 679.
- [89] P. Besançon, C. Adolphe, J. Flahaut, P. Laruelle, *Mat. Res. Bull.*, **1969**, 4, 227.
- [90] H. Müller-Buschbaum, H. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, 340, 232.
- [91] D. Greenaway, R. Nitsche, *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, 26, 1445.
- [92] W. Baur, *Acta Cryst.*, **1956**, 9, 515.

- [93] M. Goga, R. Seshadri, V. Ksenofontov, P. Gütllich, W. Tremel, *Chem. Commun.*, **1999**, 979.
- [94] D. Carré, P. Laruelle, P. Besançon, *C. R. Acad. Sc. Paris Sér. C*, **1970**, 270, 537.
- [95] F. Hulliger, *J. Less-Common Metals*, **1968**, 16, 113.
- [96] H. Onken, K. Vierheilig, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, 333, 267.
- [97] R. Wyckoff, *Crystall Structures*, Wiley-Interscience, New York, **1968**, Vol. 1.
- [98] J. Flahaut, *J. Solid State Chem.*, **1974**, 9, 124.
- [99] W. Baur, *Acta Cryst.*, **1956**, 9, 515.
- [100] a) S. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.*, **1957**, 10, 538.  
b) S. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Cryst.*, **1958**, 11, 54.
- [101] a) Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature*, **1996**, 380, 141.  
b) R. Seshadri, C. Martin, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, C. Rao, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1585.  
c) R. Seshadri, C. Martin, M. Hervieu, B. Raveau, C. Rao, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 270.  
d) P. Battle, M. Green, N. Laskey, J. Millburn, M. Rosseinsky, S. Sullivan, J. Vente, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 552.  
e) C. Felser, R. Seshadri, A. Leist, W. Tremel, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 787.
- [102] T. Takata, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1063.
- [103] J. Yan, M. Greenblatt, A. Sahiner, D. Sills, M. Croft, *J. Alloys and Compds.*, **1995**, 229, 216.
- [104] V. Thangadurai, G. Subbanna, J. Gopalakrishnan, *Chem. Commun.*, **1998**, 1299.
- [105] J. Dugué, T. Vovan, P. Laruelle, *Acta Cryst.*, **1985**, C 41, 1146.
- [106] T. Brennan, L. Aleandri, J. Ibers, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 91, 312.
- [107] T. Brennan, J. Ibers, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 98, 82.
- [108] a) C. Boyer-Candalen, A. Meerschaut, P. Palvadeau, *Mat. Res. Bull.*, **2000**, 35, 1593.  
b) A. Meerschaut, C. Boyer, A. Lafond, L. Cario, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 137, 122.
- [109] C. Boyer-Candalen, A. Meerschaut, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 348.
- [110] J. Donnay (Ed.) in *Crystal Data Determinative Tables*, ACA monograph number 5, American Crystallographic Association, USA, **1963**.
- [111] H. Brusset, M. Gillier-Pandraud, S. Voliotis, *Mat. Res. Bull.*, **1971**, 6, 5.
- [112] R. Céolin, N. Rodier, *Acta Cryst.*, **1976**, B 32, 1476.
- [113] M. Atoji, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54, 3226.
- [114] J. Degué, D. Carré, M. Guittard, *Acta Cryst.*, **1979**, B 35, 1550.
- [115] C. Prewitt, A. Sleight, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1090.
- [116] P. Besançon, *J. Solid State Chem.*, **1973**, 7, 232.
- [117] W. Hatfield in *Solid-State Chemistry Techniques*, A. Cheetham, P. Day [Eds.], Clarendon Press, Oxford, **1987**, 136.
- [118] F. Wöhler, *Ann. Chim. Phys.*, **1823**, 43, 29.
- [119] a) Y. Hong, R. Williamson, K. Baker, T. Du, S. Seyedahmadian, W. Boo, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1040.  
b) R. de Pape, *C. R. Acad. Sc. Paris Sér. C*, **1965**, 260, 4527.

- [120] a) S. Stevenson, P. Sermon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1987**, 83, 2175.  
b) E. Endoh, J. Leland, A. Bard, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 6223.  
c) R. Norton, *U.S. US 4055587 771025*.  
d) H. Angstadt, *U.S. US 4044042 770823*.
- [121] A. Ribnick, B. Post, E. Banks, *Non-stoichiometric Compounds, Advances in Chemistry Series*, **1963**, 39, 247.
- [122] a) D. Vandeven, J. Galy, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **1967**, 2, 908.  
b) M. Pouchard, F. Berdoulay, D. Vandeven, *C. R. Acad. Sc. Paris Sér. C*, **1968**, 266, 1066.
- [123] a) G. Hägg, *Z. Phys. Chem.*, **1935**, 29, 192.  
b) B. Brown, E. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 963.  
c) M. Wechter, H. Shanks, A. Voigt, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 845.
- [124] a) A. Magnéli, B. Blomberg, *Acta Chem. Scand.*, **1951**, 5, 372.  
b) A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.*, **1953**, 7, 315.
- [125] T. Gier, D. Pease, A. Sleight, T. Bither, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1646.
- [126] J. Bouchard, J. Gillson, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 969.
- [127] P. Sciau, Z. Lu, G. Calvarin, T. Roisnel, J. Ravez, *Mat. Res. Bull.*, **1993**, 28, 1233.
- [128] F. Galasso, L. Katz, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 5898.
- [129] a) A. Wadsley, *Acta Cryst.*, **1955**, 8, 695.  
b) A. Wadsley, *Acta Cryst.*, **1957**, 10, 261.  
c) J. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **1970**, 1, 349.  
d) J. Savariault, J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 101, 119.  
e) J. Savariault, J.-L. Parize, D. Ballivet-Tkatchenko, J. Galy, *J. Solid State Chem.*, **1996**, 122, 1.  
f) M. Munshi, W. Smyrl, C. Schmidtke, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 530.  
g) R. Schöllhorn, F. Klein-Reesink, R. Reimold, *J.C.S. Chem. Comm.*, **1979**, 398.  
h) M. Isobe, Y. Ueda, Y. Oka, T. Yao, *J. Solid State Chem.*, **1999**, 145, 361.
- [130] a) S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **1965**, 19, 1371.  
b) B. Scholtens, *Mat. Res. Bull.*, **1976**, 11, 1533.
- [131] a) M. Lundberg, S. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **1964**, 18, 817.  
b) A. Wadsley, S. Andersson, *Nature*, **1961**, 192, 551.  
c) E. Fanchon, J. Hodeau, J. Vicat, J. Watts, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 92, 88.
- [132] S. Andersson, A. Wadsley, *Acta Cryst.*, **1962**, 15, 201.
- [133] M. Evain, M.-H. Whangbo, L. Brohan, R. Marchand, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1413.
- [134] J. Marcus, C. Excribe-Filippini, R. Chevalier, R. Buder, *Solid State Commun.*, **1987**, 62, 221.
- [135] a) O. Glemser, G. Lutz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1951**, 264, 17.  
b) P. Dickens, J. Birtill, *J. Electron Mater.*, **1978**, 7, 679.  
c) F. Schröder, H. Weitzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, 435, 247.  
d) S. Adams, *J. Solid State Chem.*, **2000**, 149, 75.
- [136] a) J. Graham, A. Wadsley, *Acta Cryst.*, **1966**, 20, 93.  
b) M. Ghedira, J. Chenavas, M. Marezio, J. Marcus, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 57, 300.  
c) M. Ganne, A. Boumaza, M. Dion, J. Dumas, *Mat. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1297.  
d) P. Tsai, J. Potenza, M. Greenblatt, H. Schugar, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 64, 47.  
e) N. Stephenson, A. Wadsley, *Acta Cryst.*, **1965**, 18, 241.  
f) B. Collins, K. Ramanujachary, M. Greenblatt, J. Waszczak, *Solid State Commun.*, **1985**, 56, 1023.  
g) J.-M. Reau, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1971**, 2883.



- h) W. Mumme, J. Watts, *J. Solid State Chem.*, **1970**, 2, 16.  
i) P. Tsai, J. Potenza, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 69, 329.  
j) M. Onoda, K. Toriumi, Y. Matsuda, M. Sato, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 66, 163.  
k) B. Gatehouse, D. Loyd, *Chem. Commun.*, **1971**, 13.  
l) H. Vincent, M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier, C. Schlenker, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 47, 113.  
m) K. Ramanujachary, B. Collins, , M. Greenblatt, J. Waszczak, *Solid State Commun.*, **1986**, 59, 647.
- [137] a) J. Goodenough, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1975**, 1200.  
b) J. Goodenough, in *Progress in Solid State Chemistry*, H. Reiss (Ed.), Pergamon Press, New York, **1971**, 5, 145.  
c) M.-H. Whangbo, L. Schneemeyer, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2424.  
d) M.-H. Whangbo, E. Canadell, C. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 6308.
- [138] a) W. Zachariasen, *J. Less-Common Metals*, **1978**, 62, 1.  
b) G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus, C. Schlenker, *Solid State Commun.*, **1981**, 37, 599.  
c) R. Brusetti, B. Chakraverty, J. Devenyi, J. Dumas, J. Marcus, C. Schlenker, in *Recent Developments in Condensed Matter Physics*, J. Devreese, L. Lemmens, V. van Doren, J. van Royen (Eds.), Plenum Press, New York, **1981**, Vol. 2, 181.
- [139] a) R. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon Press, Oxford, **1955**, 108.  
b) H. Fröhlich, *Proc. Royal Soc.*, **1954**, A 223, 296.
- [140] a) K. Ramanujachary, B. Collins, M. Greenblatt, R. Garhardt, E. Rietman, *Phys. Rev.*, **1988**, B 38, 7243.  
b) A. Moudén, M. Elminger, S. Shapiro, B. Collins, M. Greenblatt, *Phys. Rev.*, **1991**, B 44, 3324.
- [141] a) L. Schneemeyer, F. DiSalvo, S. Spengler, J. Waszczak, *Phys. Rev.*, **1984**, B 30, 4297.  
b) T. Tamegai, R. Tsutsumi, S. Kagoshima, *Synth. Metals*, **1987**, 19, 923.  
c) M. Tian, D. Tian, M. Zhang, A. Chen, Z. Liu, *Modern Phys. Lett.*, **1992**, B 6, 803.  
d) B. Collins, K. Ramanujachary, M. Greenblatt, J. Waszczak, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 77, 348.
- [142] C. Noguera, J. Pouget, *J. Phys. I France*, **1991**, 1, 1035.
- [143] W. Schutte, J. de Boer, *Acta Cryst.*, **1993**, B 49, 579.
- [144] a) J. Dumas, C. Schlenker, J. Marcus, R. Buder, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 59, 757.  
b) T. Tamegai, R. Tsutsumi, S. Kagoshima, Y. Kanai, M. Tani, H. Tomozowa, M. Sato, K. Tsuji, J. Harada, M. Sakata, T. Nakajima, *Solid State Commun.*, **1984**, 51, 585.  
c) T. Tamegai, R. Tsutsumi, S. Kagoshima, Y. Kanai, H. Tomozowa, M. Tani, Y. Nagami, M. Sato, *Solid State Commun.*, **1985**, 56, 13.  
d) M. Almeida, E. Lopes, J. Dumas, *Synth. Metals*, **1991**, 41-43, 3833.  
e) G. Mihaly, P. Beauchêne, J. Marcus, *Solid State Commun.*, **1988**, 66, 149.  
f) S. Martin, R. Fleming, L. Schneemeyer, *Phys. Rev.*, **1988**, B 38, 5733.  
g) W. Xue-Mei, Z. Dian-Lin, Z. Yuheng, *Phys. Rev.*, **1992**, B 45, 13250.
- [145] M. Whangbo, E. Canadell, P. Foury, J. Pouget, *Science*, **1991**, 252, 96.
- [146] a) R. Buder, J. Devenyi, J. Dumas, J. Marcus, J. Mercier, C. Schlenker, H. Vincent, *J. Phys. Lett.*, **1982**, 43, L59.  
b) M. Greenblatt, W. McCarroll, R. Niefeld, M. Croft, J. Waszczak, *Solid State Commun.*, **1984**, 51, 671.  
c) M. Greenblatt, K. Ramanujachary, W. McCarroll, R. Niefeld, J. Waszczak, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 59, 149.
- [147] G. Link, G. Mozzurkevitch, *Phys. Rev.*, **1990**, B 41, 11858.
- [148] M. Whangbo, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 358.

- [149] a) C. Schlenker, H. Schwenk, C. Escribe-Filippini, J. Marcus, *Physica*, **1985**, B 135, 511.  
b) Y. Matsuda, M. Sato, M. Onoda, K. Nakao, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1986**, 19, 6039.  
c) T. Ekino, J. Akimitsu, Y. Matsuda, M. Sato, *Solid State Commun.*, **1987**, 63, 41.
- [150] M. Boujida, Doktorarbeit, *Université Joseph Fourier*, **1988**.
- [151] G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus, C. Schlenker, *Solid State Commun.*, **1982**, 42, 407.
- [152] G. Travaglini, P. Wachter, *Solid State Commun.*, **1983**, 47, 217.
- [153] a) M. Whangbo, E. Canadell, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 842.  
b) B. Collins, M. Greenblatt, W. McCarroll, G. Hull, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 73, 507.
- [154] A. Moini, M. Subramanian, A. Clearfield, F. DiSalvo, W. McCarroll, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 66, 136.
- [155] M. Goreaud, Ph. Labbé, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 56, 41.
- [156] B. Domengès, M. Goreaud, Ph. Labbé, B. Raveau, *Acta Cryst.*, **1982**, B 38, 1724.
- [157] a) E. Wang, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **1988**, 76, 340.  
b) E. Wang, M. Greenblatt, I. El-Idrissi Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2451.
- [158] J. Giroult, M. Goreaud, Ph. Labbé, B. Raveau, *Acta Cryst.*, **1981**, B 37, 1163.
- [159] a) Ph. Labbé, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1986**, 61, 324.  
b) E. Wang, M. Greenblatt, I. El-Idrissi Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, S. Vadlamannati, *Phys. Rev.*, **1989**, B 39, 969.  
c) E. Wang, M. Greenblatt, I. El-Idrissi Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, S. Vadlamannati, *Phys. Rev.*, **1989**, B 40, 964.
- [160] M. Lamire, Ph. Labbé, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 66, 64.
- [161] M. Lamire, Ph. Labbé, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 71, 342.
- [162] E. Wang, M. Greenblatt, I. El-Idrissi Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 81, 173.
- [163] a) A. Benabbas, M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 95, 245.  
b) G. Costentin, M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **1991**, 26, 1051.  
c) A. Benabbas, H. Leligny, M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1992**, 101, 137.
- [164] a) M. Borel, A. Grandin, G. Costentin, A. Leclaire, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **1990**, 25, 1155.  
b) A. Leclaire, A. Benabbas, M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 83, 245.  
c) M. Borel, A. Grandin, A. Benabbas, A. Leclaire, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **1989**, 24, 1485.  
d) A. Leclaire, M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 80, 12.
- [165] A. Benabbas, M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1990**, 84, 365.
- [166] a) G. Costentin, M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1991**, 95, 168.  
b) M. Borel, A. Leclaire, A. Guesdon, A. Grandin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 112, 15.
- [167] R. Haushalter, L. Mundi, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 31.

- [168] a) A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.*, **1948**, 2, 861.  
b) A. Gherida, H. Vincent, M. Mazerio, J. Marcus, G. Furcaudot, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 56, 66.
- [169] a) K. Lii, D. Goshorn, D. Johnston, R. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 71, 131.  
b) R. Haushalter, F. Lai, *J. Solid State Chem.*, **1989**, 83, 202.  
c) R. Haushalter, *Chem. Commun.*, **1987**, 1566.
- [170] a) K. Lii, R. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, **1987**, 69, 320.  
b) M. Borel, J. Chardon, A. Leclaire, A. Grandin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1994**, 112, 317.
- [171] W. McCarroll, K. Ramanujachary, M. Greenblatt, R. Marsh, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 117, 217.
- [172] S. Abrahams, P. Marsh, L. Schneemeyer, C. Rice, S. Spengler, *J. Mater. Res.*, **1987**, 2, 82.
- [173] a) H. Leligny, P. Labbé, M. Ledesert, M. Hervieu, B. Raveau, W. McCarroll, *Acta Cryst.*, **1993**, B 49, 444.  
b) K. Ramanujachary, E. Jones, M. Greenblatt, W. McCarroll, *J. Solid State Chem.*, **1995**, 117, 261.
- [174] P. Gougeon, P. Gall, R. McCarley, *Acta Cryst.*, **1991**, C 47, 1585.
- [175] a) P. Gougeon, P. Gall, R. McCarley, *Acta Cryst.*, **1991**, C 47, 2026.  
b) P. Gougeon, P. Gall, K. Ramanujachary, W. McCarroll, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 134, 45.
- [176] a) W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.*, **1967**, 19, 439.  
b) B. Halperin, T. Rice, *Rev. Mod. Phys.*, **1968**, 40, 279.
- [177] I. Brown, in *Structure and Bonding in Crystals*, M. O'Keefe, A. Navrotsky (Eds.), Academic Press, New York, **1981**, 2, 1.
- [178] H. Czeskleba-Kerner, B. Cros, G. Tourne, *J. Solid State Chem.*, **1981**, 37, 294.
- [179] C. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, **1993**.
- [180] a) H. Mamin, P. Guethner, D. Rugar, *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, 2418.  
b) T. Tsong, *Phys. Rev.*, **1991**, B 44, 13703.  
c) N. Miskovsky, T. Tsong, *Phys. Rev.*, **1992**, B 46, 2640.
- [181] J. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. Baró, N. García, *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, 1852.
- [182] C. Guo, D. Thomson, *Ultramicroscopy*, **1992**, 42-44, 1452.
- [183] W. Nottingham, *Phys. Rev.*, **1941**, 59, 907.
- [184] F. Starrberg, *Diplomarbeit*, Physikalisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster, **1998**.
- [185] W. Ostertag, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 758.
- [186] J. Tortelier, W. McCarroll, P. Gougeon, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 136, 87.
- [187] J. Attfield, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3239.
- [188] P. Betteridge, A. Cheetham, J. Howard, G. Jakubicki, W. McCarroll, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 737.
- [189] R. McCarley, K. Lii, P. Edwards, L. Brough, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 57, 17.
- [190] P. Gall, P. Gougeon, K. Ramanujachary, W. McCarroll, M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 134, 45.

- [191] W. McCarroll, L. Katz, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 5410.
- [192] a) W. Mc Carroll, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3351.  
b) C. Torardi, R. McCarley, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 476.
- [193] C. Torardi, R. McCarley, *J. Solid State Chem.*, **1981**, 37, 393.
- [194] a) McCarley, *Polyhedron*, **1986**, 5, 51.  
b) C. Torardi, R. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3963.
- [195] V. Spitzin, A. Tscherepneff, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1931**, 198, 276.
- [196] a) D. Ridgley, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 6132.  
b) L. Jahnberg, S. Andersson, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.*, **1959**, 13, 1248.  
c) L. Jahnberg, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 2548.  
d) A. Ballman, H. Brown, *J. Cryst. Growth*, **1967**, 1, 311.  
e) P. Jamieson, S. Abrahams, J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 5048.
- [197] a) G. Desgardin, J.-P. Fayolle, B. Raveau, *C. R. Acad. Sc. Paris Sér. C*, **1973**, 276, 1101.  
b) F. Studer, B. Raveau, *Acta Cryst.*, **1975**, B 31, 2774.  
c) J.-P. Fayolle, F. Studer, G. Desgardin, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **1975**, 13, 57.
- [198] J.-P. Fayolle, B. Raveau, *C. R. Acad. Sc. Paris Sér. C*, **1974**, 279, 521.
- [199] K. Fujita, K. Tahaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Am. Cer. Soc.*, **1998**, 81, 213.
- [200] L. Finkel'shtein, N. Samsonova, G. Bazuev, N. Lobachevskaya, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1987**, 32, 1547.
- [201] J. Greedan, H. Gibbs, C. Turner, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 332.
- [202] a) N. Pernicone, *J. Less-Common Metals*, **1974**, 36, 289.  
b) B. Gates, J. Katzer, G. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, **1973**, 328.
- [203] a) G. Boreskov, G. Kolovertnov, L. Kefeli, L. Playsova, L. Karakchiev, V. Mastikin, B. Popov, V. Dzinko, D. Tarasova, *Kinet. Katal.*, **1966**, 7, 144.  
b) Y. Okamoto, F. Morikawa, K. Oh-Hiraki, T. Imanaka, S. Teranishi, *Chem. Commun.*, **1981**, 1018.
- [204] a) H. Zhang, Z. Li, X. Fu, *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1988**, 9, 331.  
b) H. Zhang, Z. Li, X. Fu, J.-P. Huang, Y. Zhang, *J. Mol. Catal. (China)*, **1989**, 3, 139.
- [205] H. Zhang, J. Shen, X. Ge, *Hyperfine Interact.*, **1991**, 69, 859.
- [206] H. Zhang, Z. Li, X. Zhao, X. Fu, *Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, **1993**, 14, 93.
- [207] a) M. Abe, M. Kawachi, S. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1971**, 31, 940.  
b) M. Abe, M. Kawachi, S. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1972**, 33, 1296.  
c) M. Abe, M. Kawachi, S. Nomura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1973**, 34, 565.  
d) J. Ghose, N. Greenwood, G. Hallam, D. Read, *J. Solid State Chem.*, **1974**, 11, 239.  
e) M. Gupta, S. Kanetkar, S. Date, A. Nigavekar, A. Sinha, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **1979**, 12, 2401.  
f) A. Ramdani, G. Gavaille, J. Hubsch, C. Gleitzer, *Rév. Chim. Minér.*, **1985**, 22, 588.
- [208] L. Bouet, P. Tailhades, A. Rousset, K. Kannan, M. Verelst, G. Kulkarni, C. Rao, *J. Solid State Chem.*, **1993**, 102, 414.
- [209] A. Ramdani, C. Gleitzer, G. Gavaille, A. Cheetham, J. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **1985**, 60, 269.
- [210] B. Domenichini, B. Gillot, L. Bouet, P. Tailhades, A. Rousset, *J. Solid State Chem.*, **1993**, 103, 16.

- [211] a) L. Plyasova, S. Borisov, N. Belov, *Sov. Phys. Cryst.*, **1967**, *12*, 25.  
b) A. Naridi, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagenmuller, *Rév. Chim. Minér.*, **1984**, *21*, 537.  
c) W. Reiff, J. Zhang, C. Torardi, *J. Solid State Chem.*, **1986**, *62*, 231.  
d) C. Torardi, E. Prince, *Mat. Res. Bull.*, **1986**, *21*, 719.
- [212] A. Manthiram, J. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **1987**, *71*, 349.
- [213] P. Bruce, G. Miln, *J. Solid State Chem.*, **1990**, *89*, 162.
- [214] A. Zemann, J. Zemann, *Acta Cryst.*, **1957**, *10*, 409.
- [215] a) L. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.*, **1968**, *22*, 1822.  
b) C. Delmas, R. Olazcuaga, F. Cherkaoui, R. Brochu, F. Le Flem, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **1981**, *16*, 285.  
c) A. Benmoussa, M. Borel, A. Grandin, A. Leclaire, B. Raveau, *Ann. Chim. Fr.*, **1989**, *14*, 181.  
d) G. Subbarao, U. Varadarju, K. Thomas, B. Sivasankar, *J. Solid State Chem.*, **1987**, *70*, 101.  
e) A. Leclaire, M. Borel, A. Grandin, B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1989**, *26*, 45.
- [216] a) J. Boilot, P. Colomban, G. Collin, *Solid State Ionics*, **1988**, *28*, 403.  
b) C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Naridi, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **1987**, *22*, 631.
- [217] N. Brese, M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **1991**, *B 47*, 192.
- [218] a) M. J. Buerger, *Kristallographie*, Verlag de Gruyter, Berlin, **1977**.  
b) P. Luger, *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*, Verlag de Gruyter, Berlin, **1980**.  
c) E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, Verlag Vieweg, Braunschweig, **1987**.  
d) H. Kirschner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Verlag Vieweg, Braunschweig, **1990**.  
e) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Verlag Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [219] *SHELXTL PLUS*, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI.
- [220] G. M. Sheldrick, *SHELXL 97*, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993**.
- [221] A. Sleight, D. Kelly, in *Inorganic Syntheses*, McGraw-Hill, New York, **1973**, *14*, 152.
- [222] L. Conroy, in *Inorganic Syntheses*, McGraw-Hill, New York, **1973**, *14*, 159.
- [223] J. Revelli, in *Inorganic Syntheses*, McGraw-Hill, New York, **1977**, *18*, 35.
- [224] A. Eliseev, O. Sadovskaya, N. van Tyam, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, neorg. Mater.*, **1974**, *10*, 2134.
- [225] L. Cario, H. Kabbour, C. Guillot-Deudon, A. Meerschaut, *Acta Cryst.*, **2003**, *C 59*, i55.
- [226] K. Bramnik, E. Muessig, H. Ehrenberg, *J. Solid State Chem.*, **2003**, *176*, 192.