

# Synthese und Charakterisierung neuer Thiophosphate mit Chrom und Vanadium

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Elisa Sofia Müller

aus

Bad Neuenahr-Ahrweiler

Bonn 2023



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.

Gutachter/Betreuer: Professor Dr. Johannes Beck

Gutachter: Professor Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: 07.02.2024

Erscheinungsjahr: 2024



“Am meisten liebte sie das Mikroskop.  
Es machte die winzige Welt groß. Eine Welt von  
verwirrenden Formen und Farben, eine Welt  
voll mit Wesen, die normalerweise unsichtbar waren.  
Sogar der Dreck war ein erstaunliches Wunder.“  
aus *Hallo, Mister Gott, hier spricht Anna* von Fynn



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Ausgewählte Thio- und Selenophosphate . . . . .	1
1.1.1	Quaternäre Dithiophosphate des Formeltyps $M^I M^{III} P_2 S_7$ . . . . .	2
1.1.2	$Cs_5 In(P_2 Se_6)_2$ -Strukturtyp . . . . .	5
1.1.3	Molekulare Chromthiophosphat-Cluster und strukturell verwandte Ketten . . . . .	6
1.1.4	Thio- und Selenophosphatketten vom Typ $[Nb_2 PCh_{10}^-] Ch=S, Se$ . . . . .	7
1.2	Eigenschaften von Thiophosphaten . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>10</b>
2.1	Synthese der Edukte . . . . .	10
2.1.1	$TiCl$ . . . . .	10
2.2	Verwendete Chemikalien . . . . .	10
2.3	Allgemeine Synthesestrategien der Produkte . . . . .	10
2.3.1	Synthesen aus den Elementen . . . . .	10
2.3.2	Synthesen aus Alkalichloridschmelzen . . . . .	11
2.3.3	Synthesen aus Thallium(I)-chloridschmelzen . . . . .	12
2.4	Präparative Methoden . . . . .	13
2.4.1	Handschuhkasten . . . . .	13
2.4.2	Vakuum-Argon-Schutzgasanlage . . . . .	13
2.5	Analytische Methoden . . . . .	13
2.5.1	Pulverdiffraktometrie . . . . .	13
2.5.2	Einkristallröntgenbeugung . . . . .	14
2.5.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	14
2.5.4	Magnetische Messungen . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>15</b>
3.1	$M^I M^{III} P_2 S_7$ mit $M^I M^{III} = RbCr, TiCr, TiV, RbV$ . . . . .	15
3.1.1	Synthesen . . . . .	15
3.1.2	$RbCrP_2 S_7$ . . . . .	18
3.1.3	$TiM^{III} P_2 S_7$ mit $M^{III} = Cr, V$ . . . . .	20
3.1.4	Reproduktion der Synthese von $RbVP_2 S_7$ . . . . .	39
3.1.5	Magnetische Messungen von $M^I M^{III} P_2 S_7$ -Verbindungen . . . . .	40
3.1.6	Vergleich der $M^I M^{III} P_2 S_7$ -Strukturen . . . . .	44
3.2	$Rb_5 V(P_2 S_6)_2$ . . . . .	50
3.2.1	Synthese . . . . .	50
3.2.2	Struktur . . . . .	50

3.2.3	Einordnung in den $\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ -Strukturtyp	53
3.3	$\text{M}_4[\text{Cr}_2\text{X}_4(\text{PS}_4)_2]$ M = Cs, Tl, X = Cl, Br	55
3.3.1	Synthese	55
3.3.2	Struktur	57
3.3.3	Vergleich der Strukturen im $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$ -Strukturtyp	61
3.3.4	Magnetische Messungen	65
3.3.5	UV/Vis-Messungen	72
3.4	$\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$	74
3.4.1	Synthese	74
3.4.2	Struktur	74
3.5	$\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$	79
3.5.1	Synthese	79
3.5.2	Struktur	79
3.5.3	Einordnung in den Strukturtyp	83
3.6	Verbindungen mit bisher ungeklärter Kristallstruktur	84
3.6.1	$\text{Cs}_6(\text{Cr}/\text{P}_2)_4(\text{S}/\text{Cl})_{18}$	84
3.6.2	$\text{Cs}_{10}(\text{V}/\text{P}_2)_8(\text{S}/\text{Cl})_{30}$	90
3.7	Weitere Syntheseveruche und Nebenprodukte	94
3.7.1	Austausch der $\text{M}^I$ - und $\text{M}^{III}$ -Ionen im $\text{RbVP}_2\text{S}_7$ -Strukturtyp	94
3.7.2	Erdalkalimetallchloridschmelzen	94
3.7.3	Thiosilicophosphate	94
3.7.4	$\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$	94
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>96</b>
<b>5</b>	<b>Literatur</b>	<b>98</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>101</b>
A.1	$\text{RbCrP}_2\text{S}_7$	101
A.2	$\text{TlCrP}_2\text{S}_7$	103
A.3	$\text{TlVP}_2\text{S}_7$	112
A.4	$\text{Rb}_5\text{V}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$	115
A.5	$\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$	118
A.6	$\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$	122
A.7	$\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$	124
A.8	$\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$	127
A.9	$\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$	131
A.10	$\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$	134
A.11	$\text{Cs}_{10}(\text{V}/\text{P}_2)_8(\text{S}/\text{Cl})_{30}$	140



---

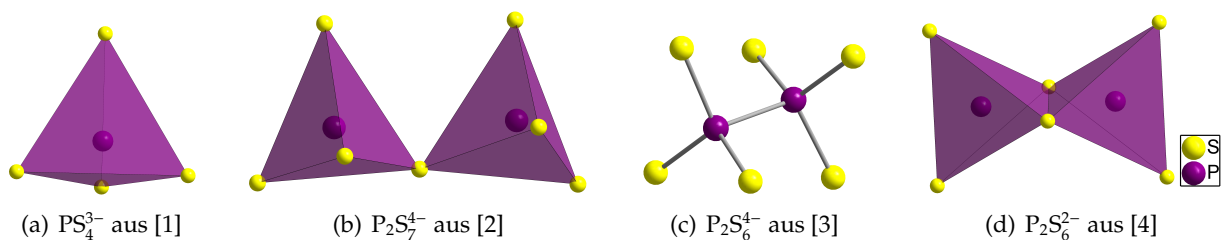
A.12 $\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$ . . . . .	141
<b>Danksagung</b>	<b>143</b>



# 1 Einleitung

Die Vorsilbe Thio- (aus dem gr. theion = Schwefel) drückt in chemischen Verbindungen einen Austausch von Sauerstoff durch Schwefel aus. Entsprechend sind Thiophosphate im Allgemeinen Verbindungen, welche Einheiten der Form  $[\text{PS}_{4-x}\text{O}_x]^{3-}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) oder entsprechende Derivate enthalten. Im folgenden sollen nur Verbindungen behandelt werden, die keinen Sauerstoff enthalten. Aufgrund der energetisch begünstigten Bindung zwischen Phosphor und Sauerstoff, sind deutlich weniger Thiophosphatverbindungen als Oxophosphatverbindungen bekannt. Viele Thiophosphatverbindungen sind daher auch hydrolyseempfindlich und für Anwendungsgebiete an Luft ungeeignet.

Das bekannteste Thiophosphat ist Phosphorpentasulfid, welches isotyp zu Phosphorpentoxid ist. Es gibt jedoch auch eine Reihe an ternären, quaternären und multinären Thiophosphaten. Neben isolierten  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraedern (s. Abb. 1 (a)) sind die gängigsten Motive in Thiophosphatverbindungen  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ,  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  und  $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ , wobei zu den letzten beiden keine Sauerstoff-Analoga bekannt sind. In  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  sind zwei  $\text{PS}_4$ -Tetraeder über eine Ecke verknüpft (s. Abb. 1 (b)). Auch in  $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$  handelt



**Abbildung 1:** Typische Thiophosphationen aus den entsprechenden Silber-Verbindungen.

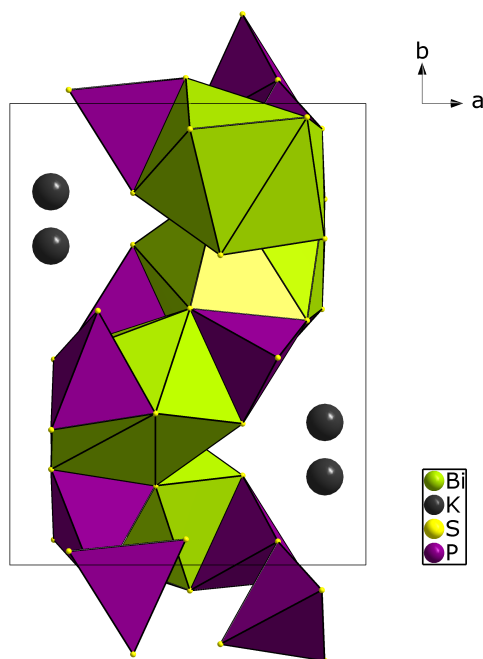
es sich um zwei verknüpfte  $\text{PS}_4$ -Tetraeder, hier erfolgt die Verknüpfung jedoch über eine Kante (s. Abb. 1 (d)). Dagegen ist  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  isostrukturell zu Ethan und enthält eine P-P-Bindung (s. Abb. 1 (c)). Somit hat Phosphor hier die Oxidationsstufe +IV, wogegen er in den übrigen Motiven die Oxidationsstufe +V aufweist. In der Literatur gibt es für die Derivate unterschiedliche Bezeichnungen. Im Folgenden werden die Thiophosphationen als Orthothiophosphat ( $\text{PS}_4^{3-}$ ), Dithiophosphat ( $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ), Thiohypodithiophosphat ( $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ) und Metadithiophosphat ( $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ ) bezeichnet. Mehrdimensionale Strukturen, wie sie z.B. für die ebenfalls tetraedrisch aufgebauten Silikationen bekannt sind, gibt es bei Thiophosphaten nicht. Ketten, Schichten und raumübergreifende Netzwerke sind bisher nur durch Verknüpfung nulldimensionaler Thiophosphatbausteine über weitere Atome oder Ionen bekannt.

## 1.1 Ausgewählte Thio- und Selenophosphate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Thiophosphate synthetisiert, die isotyp zu bekannten Verbindungen sind oder strukturelle Ähnlichkeiten zu solchen aufweisen. Die Kristallstrukturen und Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen werden im Folgenden jeweils kurz beschrieben.

### 1.1.1 Quaternäre Dithiophosphate des Formeltyps $M^I M^{III} P_2 S_7$

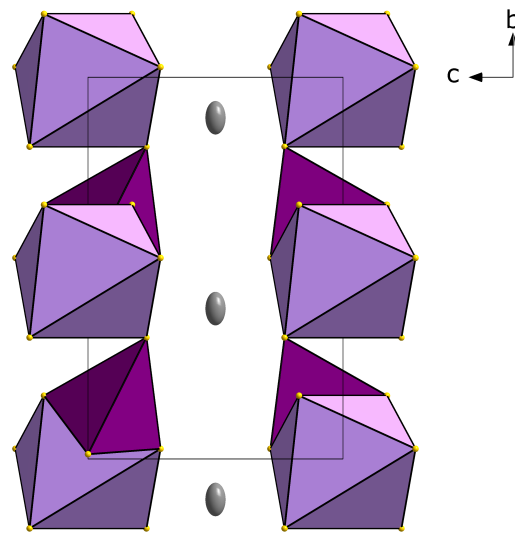
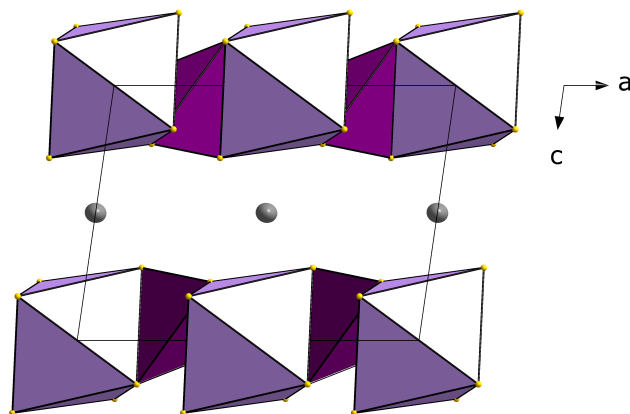
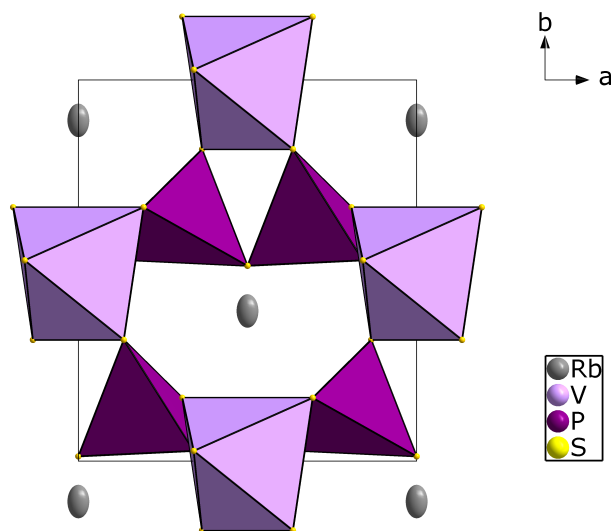
Es sind zwei Strukturtypen für die Zusammensetzung  $M^I M^{III} P_2 S_7$  bekannt, der  $RbVP_2 S_7$ -Strukturtyp und der  $KBiP_2 S_7$ -Strukturtyp. Zunächst soll der  $KBiP_2 S_7$ -Strukturtyp genauer betrachtet werden.  $KBiP_2 S_7$  wurde erstmalig 1993 von McCarthy *et al.* synthetisiert<sup>[5]</sup>. Es kristallisiert in der Raumgruppe  $P \frac{2_1}{c}$  (Nr. 14) mit den Gitterparametern  $a = 9,50 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,30 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,10 \text{ \AA}$  und  $\beta = 90,6^\circ$ . Diese Verbindung bildet eine komplexe 2D-Struktur mit gewellten Schichten senkrecht



**Abbildung 2:** Erweiterte Elementarzelle von  $KBiP_2 S_7$  in Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Koordination der Phosphoratome ist durch violette  $PS_4$ -Tetraeder abgebildet. Die Koordination der Bismutatome ist durch limettengrüne  $BiS_7$ -Polyeder dargestellt.

zur kristallographischen  $a$ -Achse (s. Abb. 2). Die Schicht besteht aus Bismutatomen, welche von sieben Schwefelatomen in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas umgeben sind, und Thiophosphattetraedern, von denen jeweils zwei über eine Ecke zu einer Dithiophosphat-Einheit verknüpft sind. Die Leerräume zwischen diesen Schichten sind mit Kalium besetzt. Es sind bisher 20 Vertreter bekannt, die in diesem Strukturtyp mit der Zusammensetzung  $M^I M^{III} P_2 S_7$  kristallisieren. Bei  $M^I$  handelt es sich um Alkalimetalle oder Thallium, auf der  $M^{III}$ -Position finden sich neben Bismut<sup>[5][6]</sup> meist Lanthanoide<sup>[7][8][9]</sup>, aber auch Plutonium<sup>[10]</sup> und Yttrium<sup>[9]</sup>. Die Verbindungen wurden über verschiedene Synthesewege erhalten. Teilweise wurden *shake and bake*-Synthesen aus den Elementen durchgeführt<sup>[6][8]</sup>, aber auch Synthesen in einem eutektischen  $CsI$ - $NaI$ -Flux wurden beschrieben, wobei die übrigen Edukte als Sulfide eingesetzt wurden<sup>[9]</sup>. Außerdem wurden einige der Verbindungen erfolgreich aus einem Alkalimetallflux gewonnen. Hierbei wurden die übrigen Reagenzien in elementarer Form eingesetzt<sup>[7][10]</sup>, Phosphor wurde jedoch in Form von  $P_4 S_{10}$  verwendet<sup>[5]</sup>.

Die Verbindung  $RbVP_2 S_7$ , welche Durand *et al.* im Jahr 1993 erstmals synthetisierten, ist Namensgeber des zweiten Strukturtyps von Verbindungen der Formel  $M^I M^{III} P_2 S_7$ <sup>[11]</sup>. Wie beim zuvor

(a) Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse.(b) Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse.(c) Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

**Abbildung 3:** Erweiterte Elementarzelle von  $M^I M^{III} P_2 S_7$  anhand des Beispiels  $RbVP_2 S_7$  in Blickrichtung entlang der kristallographischen Hauptachsen. Die Rubidiumatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Koordination der Phosphoratome ist durch violette  $PS_4$ -Tetraeder abgebildet. Die Koordination der Vanadiumatome ist durch lavendelfarbene  $VS_6$ -Oktaeder dargestellt.

beschriebenen Strukturtypen, handelt es sich bei  $M^I$  um Alkalimetalle oder Thallium, dagegen ist die  $M^{III}$ -Position hier mit Übergangsmetallen oder Elementen der dritten Hauptgruppe besetzt. Bisher sind sieben weitere Verbindungen dieses Strukturtyps mit verschiedenen Kombinationen für die einwertigen und dreiwertigen Kationen bekannt ( $M^I M^{III} = \text{CsCr}^{[12]}, \text{CsV}^{[13]}, \text{KCr}, \text{KIn}, \text{KV}^{[14]}, \text{TlSc}^{[8]}, \text{RbAl}^{[15]}$ ).  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$  kristallisiert mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der Raumgruppe  $C2$  (Nr. 5). Die Struktur kann als AB-Schichtstruktur aus  $\infty^2[\text{VP}_2\text{S}_7^-]$  und Rubidium(I)-Ionen beschrieben werden (s. Abb. 3 (a) und (b)). In der  $[\text{VP}_2\text{S}_7^-]$ -Schicht bilden jeweils zwei Thiophosphat-Tetraeder über Eckenverknüpfung eine Dithiophosphat-Einheit ( $\text{P}_2\text{S}_7$ ), während Vanadium oktaedrisch von Schwefel umgeben ist. Diese  $\text{VS}_6$ -Oktaeder sind entlang der  $a$ - $b$ -Ebene jeweils über zwei Ecken und Kanten mit den Dithiophosphat-Einheiten verknüpft (s. Abb. 3 (c)). Zwischen diesen Schichten liegen Rubidium(I)-Ionen, welche in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas von acht Schwefelatomen koordiniert sind. All diese Polyeder weichen von der Idealsymmetrie ab, was sich durch die Verknüpfungen innerhalb der Struktur erklären lässt. Da es sich bei  $C2$  um eine azentrische Raumgruppe handelt, sind zwei absolute Strukturen möglich. Die Strukturen der bisherigen Vertreter wurden jeweils in einem der Enantiomere veröffentlicht und bei einigen lässt der Flack-Parameter der Strukturverfeinerung auf die Reinheit des jeweiligen Enantiomers schließen. Bei genauer Betrachtung der zugrunde liegenden Daten fällt schließlich auf, dass  $\text{KCrP}_2\text{S}_7$  in einem anderen Enantiomer als die übrigen Vertreter in der Datenbank *ICSD* hinterlegt ist.

Die Synthesen der acht Vertreter des  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$ -Strukturtyps erfolgen meist im *shake and bake*-Verfahren, also bei hohen Temperaturen in Borosilikat- oder Quarzglasampullen. Hierbei werden als Edukte entweder die Elemente ( $M^I M^{III} = \text{RbV}^{[11]}, \text{TlSc}^{[8]}$ ) oder eine Mischung aus Elementen und Sulfiden ( $M^I M^{III} = \text{CsV}^{[13]}, \text{KCr}, \text{KV}, \text{KIn}^{[14]}$ ) verwendet. Ein weiterer Syntheseweg ist die Reaktion im Alkalihalogenid-Flussmittel, welche bisher nur für  $\text{CsCrP}_2\text{S}_7^{[12]}$  angewandt wurde. Die Schmelze bestand hierbei aus einer 1:1-Mischung von Caesium- und Lithiumchlorid, welche im dreifachen Überschuss zu den übrigen Elementen Chrom, Phosphor und Schwefel vorgelegt wurde. Kristalle von  $\text{RbAlP}_2\text{S}_7$  konnten bisher nicht über eine gezielte Synthese hergestellt werden. Sie wurden im Verlauf einer Reaktion, bei welcher Rubidium, Silicium, Phosphor und Schwefel in einem Korundtiegel vorgelegt wurden, gefunden. Entsprechend hatte in diesem Fall das Tiegelmaterial mitreagiert<sup>[15]</sup>.

Um die Oxidationsstufe des Vanadiums in der Verbindung  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$  zu verifizieren, wurden 1993 magnetische Messungen durchgeführt. Die Auftragung der reziproken Suszeptibilität im Temperaturbereich zwischen 80 K und 450 K ist in Abbildung 4 dargestellt. Diese Daten konnten nicht mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes interpretiert werden, wodurch es nicht möglich war die Anzahl der ungepaarten Elektronen zu berechnen. Durand *et al.* schlossen daraus, dass es sich in diesem System um einen intermediären Zustand zwischen einem spin-only  $\text{V}^{3+}$  und einem  ${}^3\text{T}_{1g}$ -Zustand mit idealer Oktaedersymmetrie ( $\text{O}_h$ ) handelt, was für  $d^2$ -Kationen häufig beobachtet wird.<sup>[11]</sup>

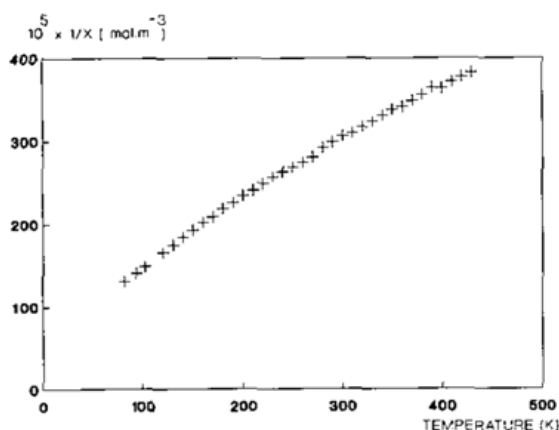


Abbildung 4: Reziproke Suszeptibilität von  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$  im Bereich von 80 K bis 450 K, entnommen aus [11].

### 1.1.2 $\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ -Strukturtyp

Beim Namensgeber des  $\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ -Strukturtypen handelt es sich zunächst um ein Selenophosphat<sup>[16]</sup>, es gibt jedoch mit  $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$  auch einen Vertreter mit Schwefel anstelle von Selen<sup>[17]</sup>. Neben diesen beiden Verbindungen kristallisiert  $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$  ebenfalls in diesem Strukturtypen<sup>[17]</sup>, weitere Vertreter sind bisher nicht veröffentlicht.  $\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$  kristallisiert in

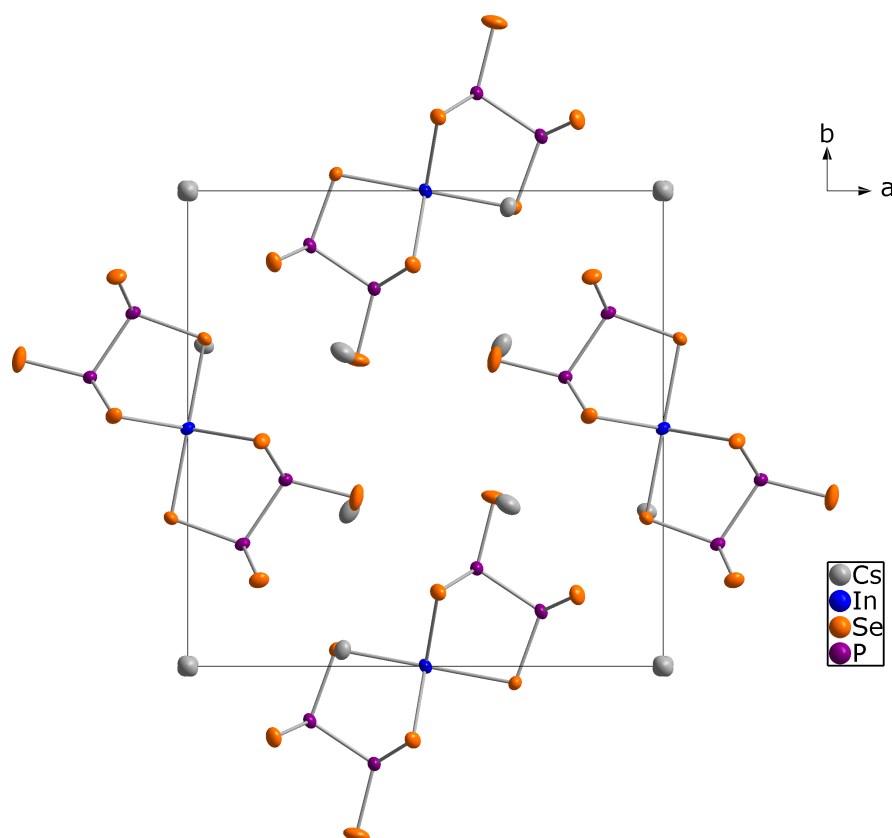


Abbildung 5: Erweiterte Elementarzelle von  $\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$  in Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.

der tetragonalen Raumgruppe  $P \frac{4_2}{m}$  (Nr. 84). Die Kristallstruktur ist in Abbildung 5 gezeigt. Indium ist in dieser Verbindung von zwei Thiohypodiphosphaten koordiniert. Diese  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -Einheiten koor-

dinieren jeweils über drei Schwefelatome an das Indium, wodurch sich für dieses eine oktaedrische Umgebung ergibt. Als Gegenionen fungieren hier fünf Caesiumionen.

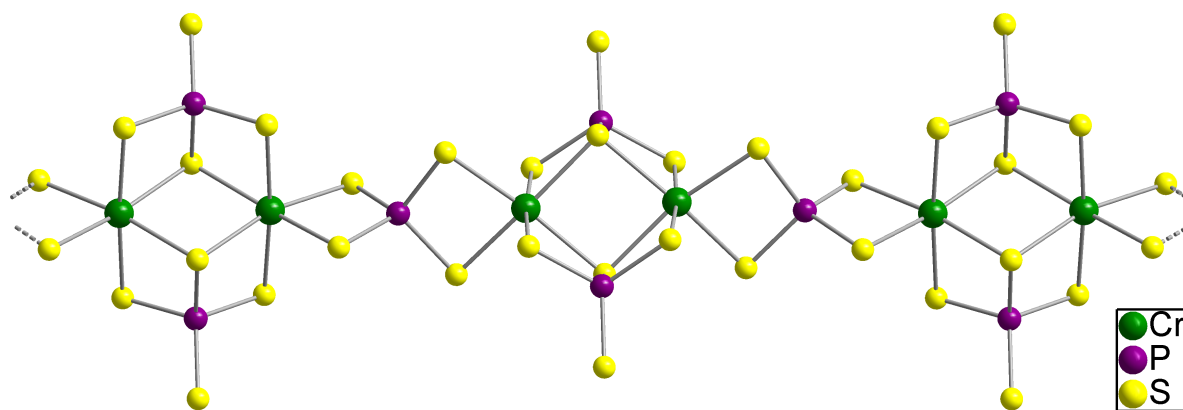
### 1.1.3 Molekulare Chromthiophosphat-Cluster und strukturell verwandte Ketten

Um die Jahrtausendwende befassten sich Derstroff *et al.* mit Chromthiophosphaten und fanden die strukturell verwandten Verbindungen  $K_6[Cr_2(PS_4)_4]$ <sup>[18]</sup>,  $K_3[Cr_2(PS_4)_3]$  und  $Tl_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[19]</sup>. Zur gleichen Zeit synthetisierten Coste *et al.* ebenfalls  $K_3[Cr_2(PS_4)_3]$  und zusätzlich  $Na_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[20]</sup>. Hierbei sind  $M_3[Cr_2(PS_4)_3]$  mit  $M=K, Tl$  und  $Na$  isotype Verbindungen, die in der Raumgruppe  $P_{\frac{21}{n}}^2$  (Nr. 14) kristallisieren. Coste *et al.* hatten die Elementarzelle in  $P_{\frac{21}{c}}^2$  gewählt, eine Transformation der Zellparameter in  $P_{\frac{21}{n}}^2$  zeigt jedoch die Ähnlichkeit der Zellparameter (s. Tab. 1).

**Tabelle 1:** Gitterparameter der Verbindungen im  $Na_3[Cr_2(PS_4)_3]$ -Strukturtyp. Die Gitterparameter von  $M_3[Cr_2(PS_4)_3]$  aus [20] wurden hierbei von  $P_{\frac{21}{c}}^2$  zu  $P_{\frac{21}{n}}^2$  transformiert.

Verbindung	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta$	$V / \text{\AA}^3$
$Na_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[20]</sup>	9,73	11,17	17,41	94,61°	1887,1
$K_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[20]</sup>	9,73	12,06	17,97	97,34°	2092,0
$K_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[19]</sup>	9,73	11,99	17,73	96,52°	2054,2
$Tl_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[19]</sup>	9,19	11,80	18,44	99,60°	1970,6

Die Verbindungen sind aus  ${}^1_{\infty}[(Cr_2(PS_4)_3)^{3-}]$ -Ketten aufgebaut, zwischen denen die einwertigen Ionen liegen. Diese Ketten sind in Abbildung 6 dargestellt. Die beiden Chromatome sind hierbei jeweils oktaedrisch von Schwefel umgeben und diese Oktaeder sind über eine Kante verknüpft. Zwei der Phosphoratome binden an diese Doppeloktaeder und sind jeweils tetraedrisch von



**Abbildung 6:**  $[Cr_2(PS_4)_3]^{3-}$ -Kette aus der Struktur von  $Na_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[20]</sup>.

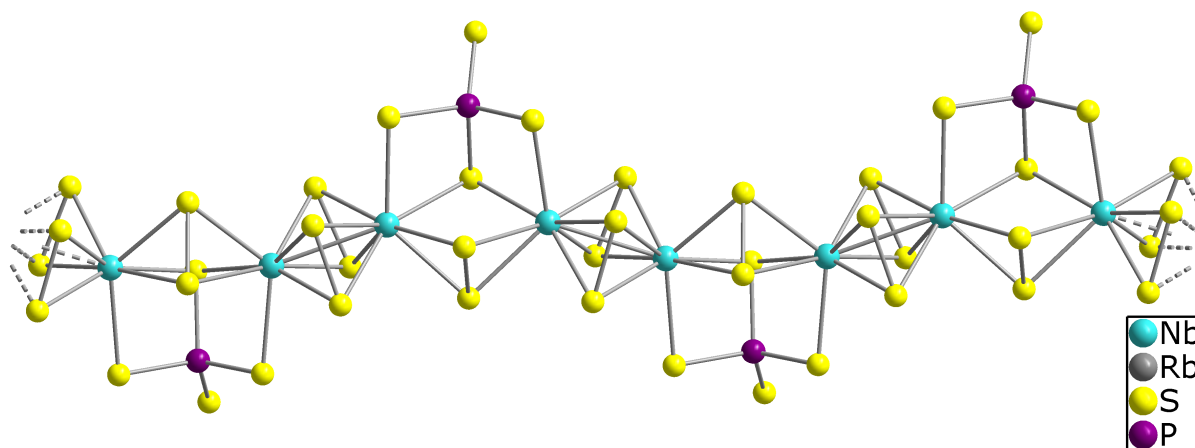
Schwefel umgeben. Das dritte Phosphoratom verknüpft diese  $[Cr_2S_4(PS_4)_2]$ -Einheiten zu Ketten und ist ebenfalls tetraedrisch von Schwefel umgeben. Wie bereits erwähnt, ist  $K_6[Cr_2(PS_4)_4]$ <sup>[18]</sup> strukturell ähnlich aufgebaut. Es ist jedoch aus diskreten Molekülen anstelle von Ketten aufgebaut und ist löslich in DMF oder Acetonitril bei Zugabe von 2,2,2,-Kryptand. Die zuvor beschriebenen  $[Cr_2S_4(PS_4)_2]$ -Einheiten werden demnach nicht durch Phosphor verknüpft, sondern durch zwei



PS<sub>2</sub>-Einheiten ergänzt. K<sub>6</sub>[Cr<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Gitterparametern  $a = 13,110(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,050(2) \text{ \AA}$  und  $c = 18,720(4) \text{ \AA}$ <sup>[18]</sup>. Mithilfe von Messungen der magnetischen Suszeptibilität konnte für K<sub>6</sub>[Cr<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] und K<sub>3</sub>[Cr<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] eine antiferromagnetische Kopplung der benachbarten Chromzentren festgestellt werden<sup>[18][20][19]</sup>. Außerdem zeigten UV-Vis Spektren, dass K<sub>3</sub>[Cr<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] ein Bandlücke von 1,35 eV aufweist und damit im Bereich eines Halbleiters ist<sup>[19]</sup>.

#### 1.1.4 Thio- und Selenophosphatketten vom Typ [Nb<sub>2</sub>PCh<sub>10</sub><sup>-</sup>] Ch=S,Se

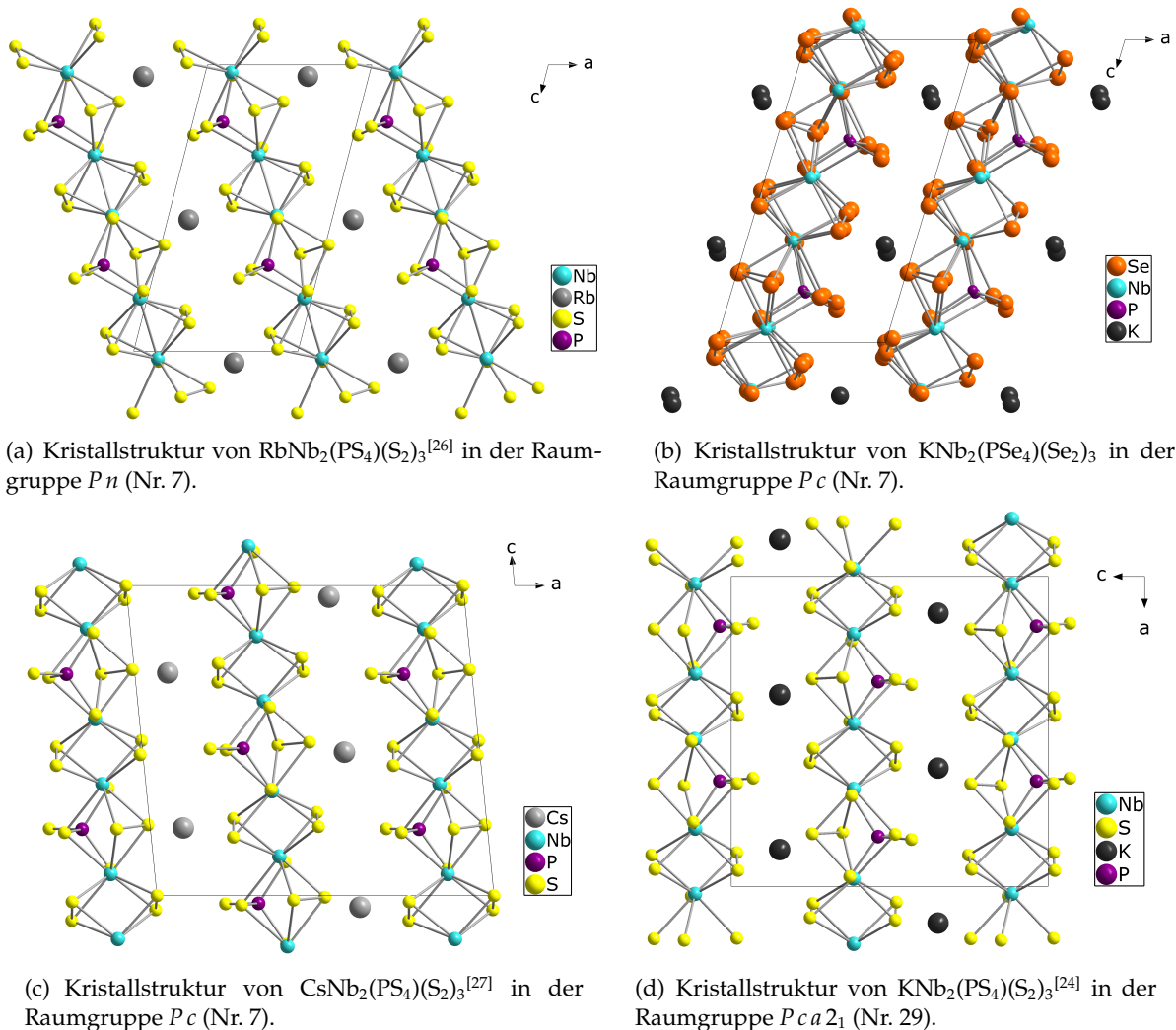
Die Verbindungen Nb<sub>2</sub>PS<sub>10</sub><sup>[21]</sup>, Nb<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>21</sub><sup>[22]</sup> und V<sub>2</sub>PS<sub>10</sub><sup>[23]</sup> wurden im Jahr 1983 von Brec *et al.* synthetisiert. Es handelt sich um drei unterschiedliche Kristallstrukturen, die jedoch alle das Motiv der M<sub>2</sub>PS<sub>10</sub>-Kette gemeinsam haben. In Abbildung 7 ist exemplarisch eine Nb<sub>2</sub>PS<sub>10</sub>-Kette gezeigt. In diesen Ketten sind zwei Niobatome über benachbarte Kanten mit einem PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Tetraeder verknüpft. Zusätzlich koordiniert, eine S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Hantel an diese beiden Niobatome. An jedes der Niobatome koordinieren zwei weitere S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Hanteln, welche wiederum an das nächste Niob koordinieren, woraus sich die eindimensionale Verknüpfung ergibt. In isolierter Form sind die Ketten pro Formeleinheit einfach negativ geladen, daher sind sie in den oben genannten Verbindungen weiter verknüpft. In Nb<sub>2</sub>PS<sub>10</sub> verknüpfen die Ketten über die terminalen Schwefelatome des Thiophosphats zu zweidimensionalen Schichten<sup>[21]</sup>, in V<sub>2</sub>PS<sub>10</sub> verknüpfen sie zu Doppelketten<sup>[23]</sup>. Nb<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>21</sub> enthält ein zusätzliches Schwefelatom, welches als Brücken zwischen den terminalen Schwefelatomen des Thiophosphats dient, wobei die Ketten ebenfalls zu Doppelketten verknüpfen<sup>[22]</sup>. Dreizehn Jahre nach der Synthese dieser Verbindungen gelang es Do



**Abbildung 7:** [Nb<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Kette aus der Struktur von RbNb<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

und Yun mit Hilfe einer Alkalimetallchloridschmelze KNb<sub>2</sub>PS<sub>10</sub> herzustellen<sup>[24]</sup>. Diese Verbindung enthält isolierte [Nb<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Ketten. In den folgenden Jahren konnten einige weitere Verbindungen mit der Summenformel ANb<sub>2</sub>(PS<sub>4</sub>)(S<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (A= Ag, Na<sup>[25]</sup>, Rb<sup>[26]</sup>, Cs<sup>[27]</sup>, Tl<sup>[28]</sup>) synthetisiert werden. Die Arbeitsgruppe von Hoseop Yun beschäftigte sich weiter mit der Verbindungsklasse und stellte einige Verbindungen mit Mischbesetzungen der A-Lage her (A= Rb<sub>0,38</sub>Ag<sub>0,5</sub><sup>[29]</sup>, K<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub><sup>[30]</sup>, K<sub>0,34</sub>Cu<sub>0,5</sub><sup>[31]</sup>, Cs<sub>0,5</sub>Ag<sub>0,5</sub><sup>[32]</sup>). Auch weitere Ionen auf der Nioblage

wurden von ihm untersucht, es konnten jedoch ebenfalls nur Mischbesetzungen gefunden werden ( $\text{KNb}_{1,75}\text{V}_{0,25}\text{PS}_{10}$ <sup>[33]</sup>,  $\text{KNb}_{1,77}\text{Ta}_{0,23}\text{PS}_{10}$ <sup>[34]</sup>,  $\text{Nb}_{1,18}\text{V}_{0,82}\text{PS}_{10}$ <sup>[35]</sup>). Syrgios *et al.* gelang es 2015,



**Abbildung 8:** Beispiele einiger Strukturtypen in der Verbindungsklasse  $\text{ANb}_2\text{PS}_{10}$ . Alle Grafiken zeigen eine erweiterte Elementarzelle in Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.

Schwefel durch Selen zu ersetzen, wodurch die Verbindungen  $\text{MNb}_2(\text{PSe}_4)(\text{Se}_2)_3$  mit  $M = \text{K}, \text{Rb}$  und  $\text{Cs}$  zugänglich wurden. Durch unterschiedliche Packungen mit den einwertigen Kationen gibt es viele Strukturtypen mit unterschiedlichen Raumgruppen in dieser Verbindungsklasse. In Abbildung 8 sind vier Beispiele dieser Strukturen jeweils im Blick senkrecht auf die Ketten gezeigt.

## 1.2 Eigenschaften von Thiophosphaten

Es konnten bereits einige Thiophosphate mit interessanten Materialeigenschaften synthetisiert werden. Daher beschäftigen sich einige Gruppen mit potentiellen Anwendungsgebieten und Optimierung dieser Eigenschaften. Vor allem im Bereich der Batterieforschung wird viel in dieser Verbindungsklasse geforscht. So sind diverse Lithiumthiophosphate mit hoher Ionenleitfähigkeit bereits seit längerem bekannt und werden als potentielles Material für Festkörperbatterien weiter erforscht. Im Jahr 2000 synthetisierten Kanno *et al.* mehrere Verbindungen vom thio-LISICON-Typ

(LISICON = Lithium SuperIonic CONductor)<sup>[36]</sup>. Als bekanntestes Beispiel ist der Supraionenleiter LGPS ( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ) zu nennen, welcher eine Lithiumionenleitfähigkeit von  $12 \text{ mS cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur hat<sup>[37]</sup>. Seit der Veröffentlichung dieser Verbindung in 2011 wurden weitere Phasen vom LGPS-Typ synthetisiert, wobei alle Elemente bis auf Phosphor ausgetauscht werden können<sup>[38]</sup>. Auch die Anwendung von heteroatomdotierten Thiophosphaten als Elektrokatalysatoren für Metall-Luft-Batterien ist Teil der aktuellen Forschung<sup>[39]</sup>. Vor Kurzem wurde gezeigt, dass Kupferthiophosphat als Material für synthetische Neurocomputer vielversprechend ist<sup>[40]</sup>.

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Synthese der Edukte

#### 2.1.1 TlCl

Thallium(I)-chlorid wird aus einer Fällungsreaktion gewonnen. Hierzu wird  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  in demineralisiertem Wasser gelöst und dann langsam verdünnte Salzsäure hinzugegeben.<sup>[41]</sup> Dabei fällt TlCl als farbloser Niederschlag aus. Im Anschluss wird die Lösung für eine halbe Stunde zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$  gehalten. Nach Abkühlen der Lösung wird der Niederschlag abfiltriert und zur weiteren Trocknung für 24 Stunden bei  $105^\circ\text{C}$  in einem Trockenschrank gelagert.

### 2.2 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	Anmerkungen
Arsen	Johnson Matthey	99,95%	Pulver
Caesiumchlorid	ABCR	99+%	
Caesiumbromid	Merck		
Chrom	Riedel de Haën	98-99%	Pulver
Cobalt	Fluka	99,8%	Pulver
Lithiumchlorid	Arbeitskreis-Bestände		
Phosphor	Hoechst		roter Phosphor
Rubidiumchlorid	ABCR	99+%	
Salzsäure	VWR	37%	AnalaR
Schwefel	Riedel de Haën		
Thallium	Arbeitskreis-Bestände		geseigert, in Ampulle
Thallium(I)-bromid	Riedel de Haën		
Thallium(I)-sulfat	Riedel de Haën	99,5%	
Vanadium	Arbeitskreis-Bestände		

### 2.3 Allgemeine Synthesestrategien der Produkte

Viele der in dieser Arbeit synthetisierten Produkte wurden beim Versuch der Reproduktion von Verbindungen des  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$ -Strukturtyps entdeckt. Hierzu wurden die für diesen Strukturtyp bekannten Synthesen als Grundlage der Experimente gewählt. Wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben, handelt es sich größtenteils um Synthesen nach dem *shake and bake*-Verfahren aus den Elementen oder aus Sulfiden. Es ist jedoch auch eine Synthese aus einer Alkalimetallchloridschmelze bekannt.

#### 2.3.1 Synthesen aus den Elementen

Die Synthesen aus den Elementen wurden nach dem *shake and bake*-Verfahren durchgeführt. Entsprechend werden alle verwendeten Elemente vermörsert, um eine gute Vermischung der Edukte

**Tabelle 2:** Schmelz- und Sublimationspunkte einiger Elemente<sup>[42]</sup>.

Element	Smp.	Sdp./Sblp.
Chrom	1903 °C	2640 °C
Vanadium	1915 °C	3350 °C
Eisen	1535 °C	3070 °C
Phosphor (rot)	-	620 °C
Schwefel	119,6 °C	444,6 °C

zu erreichen. Eine häufige Strategie bei diesem Verfahren ist, alle Elemente zum Schmelzen zu bringen und dann durch langsames Abkühlen den Kristallisationsprozess zu starten. Durch die Schmelze wird die Beweglichkeit der Atome stark erhöht, was die Wahrscheinlichkeit der Reaktion aller Elemente miteinander erhöht. Bei den hier behandelten Synthesen konnte diese Strategie aus mehreren Gründen nicht verfolgt werden. Zunächst haben die eingesetzten Metalle sehr hohe Schmelztemperaturen (s. Tab. 2) die nicht in Quarzglas erreicht werden können, da reines Quarzglas seinen Erweichungspunkt bei 1500 °C hat

und bei längerer Temperatur oberhalb von 1000 °C kristallisiert<sup>[43]</sup>. Außerdem schmilzt roter Phosphor nicht, sondern sublimiert oberhalb von 620 °C und Schwefel liegt bereits ab 444,6 °C gasförmig vor. Daher wurden die Synthesen mehrerer Thiophosphate betrachtet, um einen geeigneten Temperaturverlauf zu finden. Bei diesen Versuchen wurde immer in geschlossenen Quarzglasampullen unter vermindertem Druck gearbeitet. Allgemein kann der Temperaturverlauf folgendermaßen beschrieben werden:

$$RT \xrightarrow{hr} T_{max}(t) \xrightarrow{ar} T_{fin} \quad (1)$$

Es wurde entsprechend immer mit einer bestimmten Heizrate  $hr$  bis zur Maximaltemperatur erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Ampulle für einen Zeitraum  $t$  belassen. Abgekühlt wurde dann mit der Rate  $ar$  bis zur Temperatur  $T_{fin}$ . Teilweise entspricht  $T_{fin}$  hierbei der Raumtemperatur, in manchen Fällen wurde die Ampulle jedoch bei höheren Temperaturen bereits aus dem Ofen entnommen und in Wasser abgeschreckt. Dies diente der Verringerung der Gesamtzeit und hatte keinen Einfluss auf die Produkte. Bei einer Abkühlrate von  $ar = 5 \text{ °C/h}$  und einem  $T_{fin} = 200 \text{ °C}$  verringert sich die Gesamtzeit gegenüber der Abkühlung auf Raumtemperatur beispielsweise bereits um 34 Stunden.

### 2.3.2 Synthesen aus Alkalichloridschmelzen

In Anlehnung an die Synthese von  $\text{CsCrP}_2\text{S}_7$ <sup>[12]</sup> konnten quaternäre und quintäre Thiophosphate aus Alkalimetallchloridschmelzen gewonnen werden. Eine Mischung aus verschiedenen Salzen, beispielsweise ein 1:1-Gemisch aus  $\text{CsCl}$  und  $\text{LiCl}$  kann hierbei die Schmelztemperatur senken, erhöht jedoch die Menge an Elementen im System. Da Phosphor und Schwefel in einer offenen Schmelze entweichen würden, musste in geschlossenen Ampullen gearbeitet werden. Um während der Reaktion zu hohen Drücken innerhalb der Ampulle vorzubeugen, wurden diese Ampullen unter vermindertem Druck abgeschmolzen. Die Schmelzpunkte der

Salze liegen jeweils weit über  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (s. Tab. 3), wodurch bei diesen Versuchen immer in Quarzglas gearbeitet werden musste. Der Temperaturverlauf, welcher bei diesen Versuchen verwendet wurde, orientiert sich ebenfalls an der Synthese von  $\text{CsCrP}_2\text{S}_7$ <sup>[12]</sup>. Hierbei wurde die Eduktmischung mit  $hr = 50\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{h}$  erhitzt und dann über mehrere Tage bei der Maximaltemperatur ( $T_{max}$ ) belassen. Die Maximaltemperatur wurde jeweils oberhalb der Schmelztemperatur des verwendeten Alkalimetallchlorids gewählt (s. Tab. 3). Bei dieser Temperatur wurde die Ampulle für einen Zeitraum ( $t$ ) von 72 bis 96 Stunden belassen und dann langsam mit  $ar = 3\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{h}$  abgekühlt. Es war möglich, die Ampulle ab  $T_{fin} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Wasser abzuschrecken, ohne dabei das Produkt zu verändern. Nach dem Öffnen der Ampulle wurde das jeweilige Produkt mit demineralisiertem Wasser gewaschen, um das überschüssige Chlorid und wasserlösliche Nebenprodukte zu entfernen. Der Temperaturverlauf kann entsprechend ebenso wie bei der Synthese aus den Elementen mittels Gl. (1) beschrieben werden.

Das Verhältnis der Edukte zueinander wurde im Verlauf der Arbeit unterschiedlich gewählt. Zunächst wurde das Verhältnis M(III):P:S entsprechend der Synthese von  $\text{CsCrP}_2\text{S}_7$ <sup>[12]</sup> 1:2:6 gewählt. Hierbei, ebenso wie bei einem Verhältnis von 1:2:7, wurden jedoch Nebenprodukte beobachtet. Sowohl bei Eduktansätzen mit Chrom als auch mit Vanadium konnten im Produkt transparente, violette Kristalle gefunden werden, welche beim Auflösen im Wasser zu einer Grünfärbung der Lösung führten. Im Fall von Chrom handelt es sich hierbei um Chrom(III)chlorid, welches wasserfrei violett und als Hexaquakomplex grün ist. Bei dem violetten Produkt der Versuche mit Vanadium handelt es sich um Vanadium(III)chlorid. Die grüne Färbung kommt durch in Lösung vorliegendes  $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  zu stande. Dieser Komplex trat bereits beim Vermörsern einer Probe in Form von  $\text{Cs}_2[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$  auf, was pulverdiffraktometrisch bestimmt werden konnte. Diese Nebenprodukte konnten durch Extraktion mit Wasser vollständig entfernt werden. Ihre Bildung zeigt jedoch, dass kein vollständiger Umsatz der Edukte ins gewünschte Produkt erfolgt und weitere Nebenprodukte vorhanden gewesen sein müssen. Diese konnten nicht identifiziert werden. Als häufiges nicht wasserlösliches Nebenprodukt trat  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  auf, weswegen zunächst mit Chrom Versuche mit weiteren Zusammensetzungen durchgeführt wurden, mit dem Ziel, phasenreine Produkte zu erhalten.

### 2.3.3 Synthesen aus Thallium(I)-chloridschmelzen

Ebenso wie aus Alkalimetallchloridschmelzen, konnten auch neue Verbindungen aus Thallium(I)-chloridschmelzen gewonnen werden. Das Prinzip ist hierbei das gleiche: Ein Metall, sowie Phosphor und Schwefel werden elementar vorgelegt und Thallium(I)-chlorid in einem großen Über-

**Tabelle 3:** Schmelzpunkte der Alkalimetallchloride<sup>[41]</sup> und verwendete Maximaltemperatur  $T_{max}$ .

Salz	Smp.	$T_{max}$
LiCl	610 °C	
NaCl	801 °C	850 °C
KCl	772 °C	800 °C
RbCl	718 °C	750 °C
CsCl	646 °C	700 °C

schuss zugegeben. Thallium(I)-chlorid hat eine Schmelztemperatur von  $431\text{ °C}^{[41]}$ , wodurch als Maximaltemperatur ( $T_{max}$ )  $500\text{--}600\text{ °C}$  verwendet wurde. Der übrige Temperaturverlauf entspricht jenem der Alkalimetallchloridschmelzen. Jedoch ist Thallium(I)-chlorid in Wasser nur schwer löslich ( $L = 3,3\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  bei  $20\text{ °C}^{[44]}$ ), was die Aufreinigung im Verhältnis zu den leicht löslichen Alkalimetallverbindungen erschwert.

## 2.4 Präparative Methoden

### 2.4.1 Handschuhkasten

Obwohl die meisten der verwendeten Edukte an Luft gelagert werden können, reagieren einige davon beim Vermörsern mit Luftsauerstoff oder Luftfeuchtigkeit. Thioverbindungen neigen generell zu Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Daher wurden die Edukte und Produkte im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre gehandhabt. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um eine Glove Box Labmaster 130 der Firma MBraun, deren Atmosphäre stetig von Sauerstoff und Wasser gereinigt wird. Über ein Molekularsieb ( $400\text{ nm}$ ) und einen BTS-Katalysator (feinverteiltes Kupfer auf Molekularsieb) wird Argon 4.6 ( $\text{Ar} \leq 99,996\%$ ,  $\text{O}_2 \leq 6\text{ ppm}$ ,  $\text{N}_2 \leq 20\text{ ppm}$ ,  $\text{H}_2\text{O} \leq 5\text{ ppm}$ ) in den Handschuhkasten eingeleitet, wodurch in der Innenatmosphäre Sauerstoff- und Wassergehalte von weniger als  $1\text{ ppm}$  erreicht werden können.

### 2.4.2 Vakuum-Argon-Schutzgasanlage

Um Quarz- und Borosilicatampullen unter vermindertem Druck abzuschmelzen, wurde eine Schutzgasanlage mit Doppelrohrsystem verwendet. Der verminderte Druck, welcher beim Abschmelzen zwischen  $10^{-3}\text{ mbar}$  und  $10^{-2}\text{ mbar}$  lag, wurde mit Hilfe einer Drehschieberpumpe (Modell RD4 der Firma *vacuubrand*) erzeugt. Um die Gefahr des Einfallens der Ampulle beim Abschmelzvorgang zu verringern, wurden die gefüllten Ampullen zunächst unter Argonstrom verjüngt. Das verwendete Argon 4.6 (s. 2.1.1) wurde über vier Trockentürme geleitet, um mögliche Verunreinigungen herauszufiltern. Im ersten durchlaufenen Trockenturm lag Silicagel vor, welches Wasser absorbiert, darauf folgten KOH-Plätzchen, Molekularsieb ( $3\text{ Å}$ ) und Phosphorpentoxid, welche jeweils die sauren, neutralen oder basischen Verunreinigungen aus dem Gasstrom filtern. Schließlich wurde das getrocknete Argongas bei  $580\text{ °C}$  durch ein mit Titanschwamm gefülltes Quarzrohr geleitet, um den Sauerstoff- und den Stickstoffgehalt auf die Gleichgewichtspartialdrücke von TiO bzw. TiN zu senken.

## 2.5 Analytische Methoden

### 2.5.1 Pulverdiffraktometrie

Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen wurden Proben, die empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind, unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Unempfindliche Proben

konnten mit Hilfe von etwas Schliff fett zwischen zwei Mylarfolien in einem Flächenträger befestigt werden. Zur Messung wurde ein STOE STADI-P-Diffraktometer verwendet, welches mit einer Röntgenröhre, die Co-K $\alpha$ -Strahlen mit der charakteristischen Wellenlänge  $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$  emittiert, betrieben wurde. Die Beugung der Röntgenstrahlung wurde entweder mittels eines 30°-PSD-Detektors (*psd = position sensitive device*) oder mittels eines DECTRIS MYTHEN 1K-Detektors aufgezeichnet.

### 2.5.2 Einkristallröntgenbeugung

Die Bestimmung der Struktur von Einkristallen erfolgte mittels Röntgenbeugung mit einem  $\kappa$ -CCD Diffraktometer der Firma Nonius, welches aus einem  $\kappa$ -axis-Goniometer, einer Röntgenstrahlungsquelle und einem zweidimensionalen CCD-Detektor besteht. Es wurde Mo-K $\alpha$ -Strahlung mit der charakteristischen Wellenlänge  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$  verwendet. Die Einkristalle wurden per Hand aus perfluoriertem Öl gepickt und auf einer Glaskapillare angebracht. Falls nötig, wurden die Einkristalle während der Messung mit Hilfe eines Gasstroms von Stickstoff, der aus flüssigem Stickstoff erzeugt wurde, gekühlt.

### 2.5.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von festen Proben wurde die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*) angewandt. Dabei wurde bis Dezember 2019 mit dem Rasterelektronenmikroskop DSM940 der Firma Zeiss gearbeitet (Gerät[1]). Um zu vermeiden, dass die Proben elektrostatisch aufgeladen werden, wurden diese vor den Messungen mit einer dünnen Goldschicht überzogen. Hierzu wurde das Sputtermodul 11430 der Firma SPI Supplies verwendet. Ab Januar 2020 wurden diese Analysen am Rasterelektronenmikroskop SU3800 der Firma Hitachi durchgeführt (Gerät[2]). Dieses Rasterelektronenmikroskop verfügt über einen variablen Kammerdruck, eine Probeneinfuhrschleuse, einen Sekundärelektronendetektor (SE), einen Rückstreuelektronendetektor (BSE = *back scattered electron*) und einen ultra-variablen Druck-Detektor (UVD = *Ultra Variable-pressure detector*), sowie ein Röntgendetektor-System *Octane Elect Super EDS* der Firma EDAX. Bei diesem Gerät war eine vorherige Beschichtung der Proben nicht notwendig.

### 2.5.4 Magnetische Messungen

Um die magnetischen Eigenschaften einiger Verbindungen zu untersuchen, wurden Suszeptibilitätsmessungen am Pulver durchgeführt. Hierzu wurde ein PPMS (*physical property measurement system*) mit VSM-Option (*Vibrating Sample Magnetometer*) der Firma Quantum Design verwendet. Die Messungen wurden diamagnetisch mit Hilfe der Pascal'schen Konstanten<sup>[45][46]</sup> korrigiert. Außerdem wurde der Diamagnetismus des Probenhalters durch eine Leermessung korrigiert.



### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 $M^I M^{III} P_2 S_7$ mit $M^I M^{III} = \text{RbCr, TlCr, TlV, RbV}$

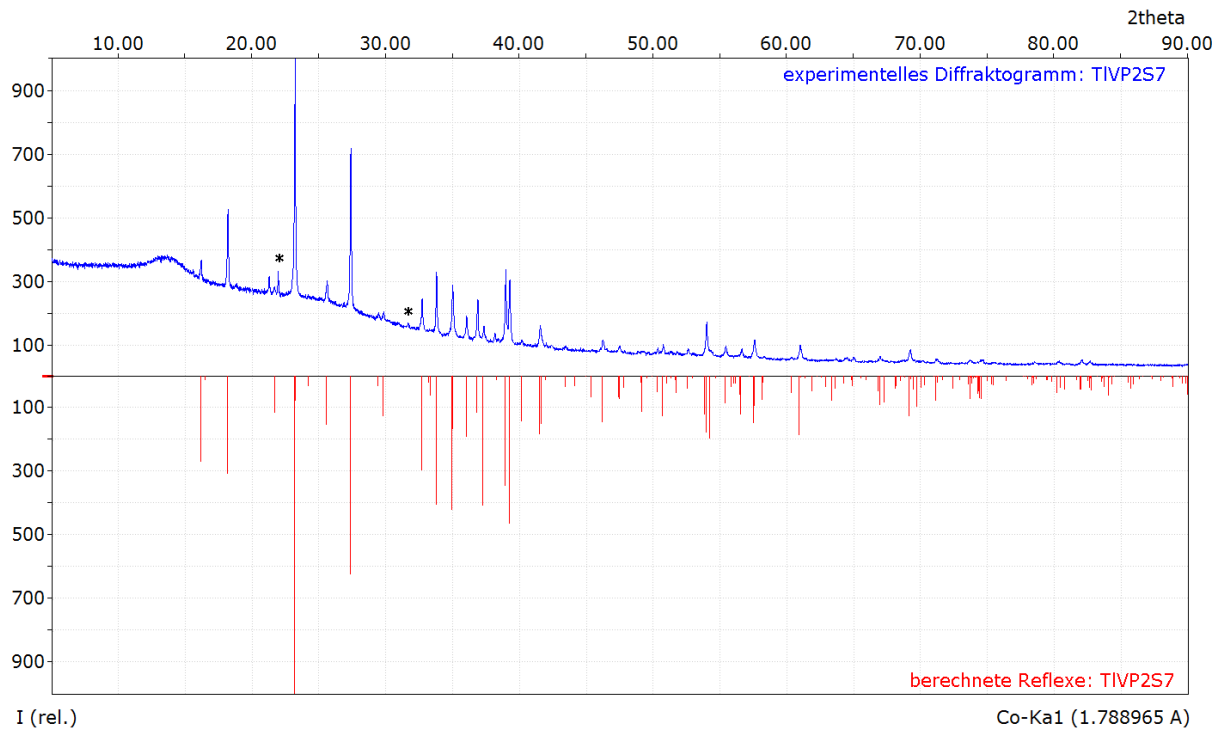
Alle bisher bekannten Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M^I M^{III} P_2 S_7$  kristallisieren entweder im  $\text{KBiP}_2\text{S}_7$ - oder im  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$ -Strukturtyp, welche bereits in Abschnitt 1.1.1 beschrieben wurden. Im folgenden werden drei neue Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M^I M^{III} P_2 S_7$  vorgestellt, die aber nicht alle den bekannten Strukturtypen zugeordnet werden können. Außerdem wurde  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$  erneut synthetisiert, um die magnetischen Eigenschaften bei Temperaturen unter 80 K zu bestimmen.

##### 3.1.1 Synthesen

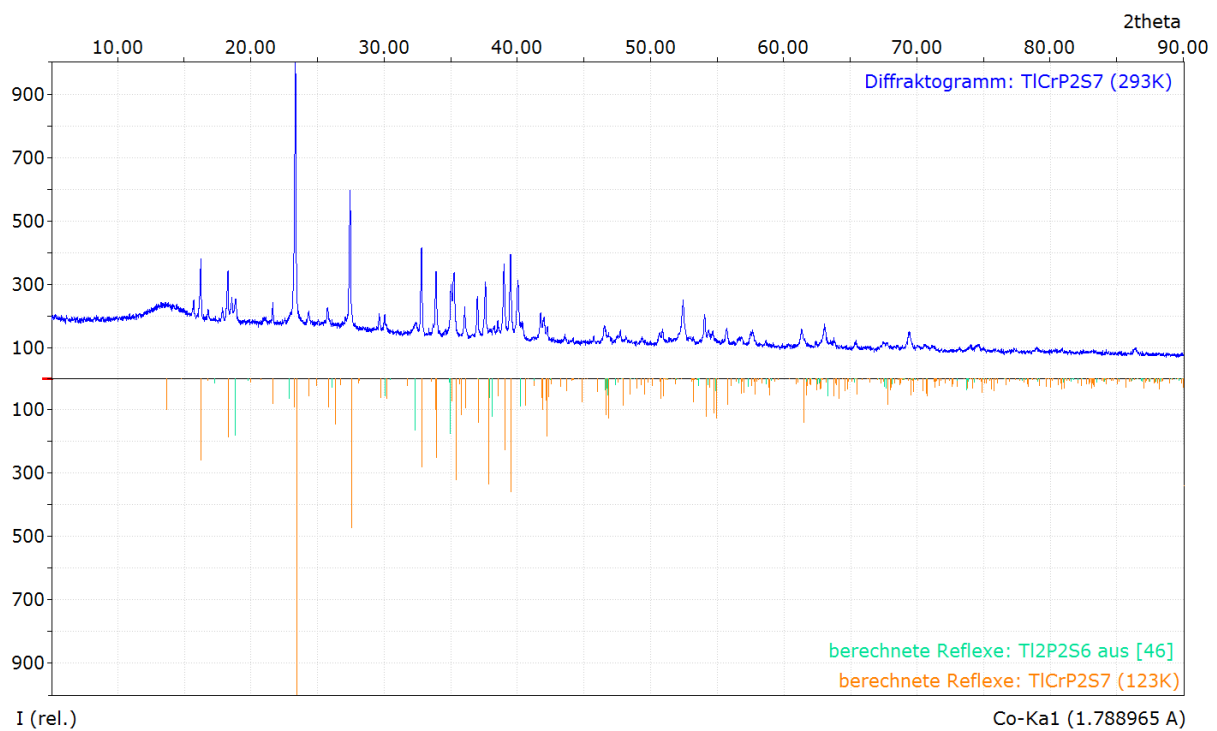
**Tabelle 4:** Einwaagen und Daten zum Temperaturverlauf der Synthesen von  $M^I M^{III} P_2 S_7$  mit  $M^I M^{III} = \text{RbCr, TlCr, TlV, RbV}$ .

Edukte	$\text{RbCrP}_2\text{S}_7$	$\text{TlCrP}_2\text{S}_7$	$\text{TlVP}_2\text{S}_7$	$\text{RbVP}_2\text{S}_7$
RbCl / mg (mmol)	333,0 (2,78)	-	-	851,6 (7,10)
LiCl / mg (mmol)	113,0 (2,73)	-	-	-
$\text{Tl}_2\text{S}$ / mg (mmol)	-	203,0 (0,46)	466,8 (1,06)	-
Cr / mg (mmol)	25,5 (0,49)	48,0 (0,92)	-	-
V / mg (mmol)	-	-	109,0 (2,14)	61,0 (1,20)
P / mg (mmol)	29,9 (0,97)	57,5 (1,86)	136,2 (4,40)	73,7 (2,38)
S / mg (mmol)	94,0 (2,93)	197,0 (6,14)	419,1 (13,07)	266,6 (8,31)
$hr / ^\circ\text{C h}^{-1}$	50	6	6	50
$T_{max} / ^\circ\text{C}$	650	600	600	750
t / h	72	168	168	86
$ar / ^\circ\text{C h}^{-1}$	3	5	6	3
$T_{fin} / ^\circ\text{C}$	200	RT	RT	350

Für alle Synthesen wurden das jeweilige Übergangsmetall, Phosphor und Schwefel elementar eingesetzt, Rubidium in Form von Rubidiumchlorid und Thallium in Form von Thallium(I)-sulfid. Bei der Synthese von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  wurde Lithiumchlorid zusätzlich zu Rubidiumchlorid verwendet, wodurch die Schmelztemperatur im Vergleich zu reinem Rubidiumchlorid gesenkt werden konnte. Wie Tabelle 4 zu entnehmen ist, wurden die Edukte zur Synthese der Thalliumverbindungen stöchiometrisch eingesetzt. Bei den Rubidiumverbindungen kam dagegen ein Überschuss an Alkalimetallchloriden zum Einsatz. Im Fall von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  wurden Chrom, Phosphor und Schwefel im Verhältnis 1:2:6 verwendet, was ebenfalls nicht der Produktzusammensetzung entspricht.



**Abbildung 9:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (blau) im Vergleich zu Reflexlagen und Intensitäten des aus der Kristallstruktur berechneten Pulverdiffraktogramms (rot). Reflexe von Nebenphasen im gemessenen Pulverdiffraktogramm sind mit einem \* markiert.



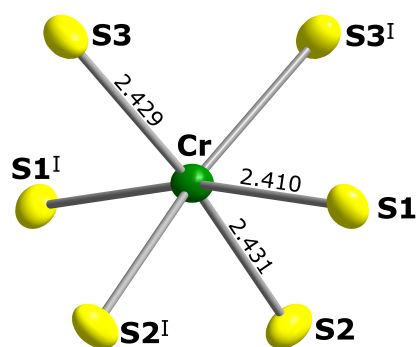
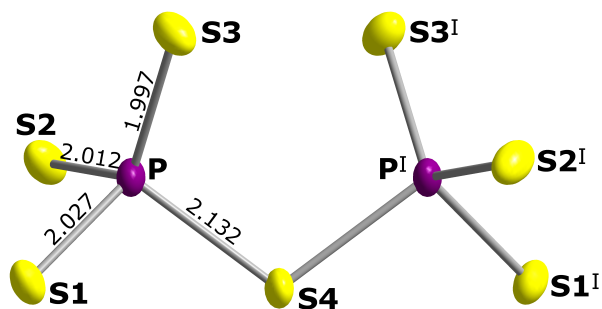
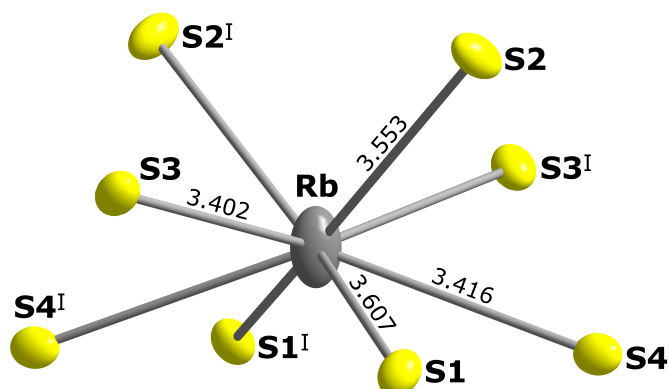
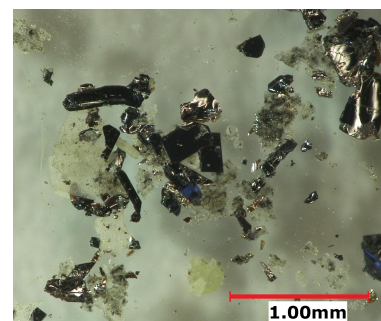
**Abbildung 10:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (blau) im Vergleich zu Reflexlagen und Intensitäten der aus den Kristallstrukturen berechneten Pulverdiffraktogramme von TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (orange) und Tl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> nach [47] (türkis).

Dennoch lagen die Rubidiumverbindungen nach dem Waschen mit demineralisiertem Wasser phasenrein vor, wogegen die Synthesen der Thalliumverbindungen jeweils zu einem Produktgemisch führten. In den Abbildungen 10 und 9 sind die Pulverdiffraktogramme dieser Produktgemische dargestellt. Im Fall von  $TlVP_2S_7$  kann keine Nebenphase bestimmt werden, da nur zwei sehr schwache Reflexe eindeutig einer Nebenphase zuzuordnen sind. Allerdings spricht der exponentiell abfallende Untergrund für amorphe Nebenphasen (s. Abb. 9). Bei  $TlCrP_2S_7$  ist dagegen zu erkennen, dass es sich bei der Nebenphase um  $Tl_2P_2S_6$  handelt. Hier ist kein auffälliger Verlauf des Untergrunds zu erkennen (s. Abb. 10). Versuche, die Thalliumverbindungen ebenfalls aus einer Chloridschmelze zu gewinnen, um phasenreine Produkte zu erhalten, waren nicht erfolgreich.  $TlCrP_2S_7$  konnte durch visuelles Sortieren des Produktgemisches von Hand von den restlichen Produkten getrennt und dadurch weiter analysiert werden.

**Tabelle 5:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $M^I M^{III} P_2 S_7$  mit  $M^I M^{III} = RbCr, TlCr, TlV$ , ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Es ist entsprechend der Summenformel  $M^I M^{III} P_2 S_7$  der Wert normiert auf  $P(K) = 2$  und in runden Klammern der erwartete Wert angegeben.

Elementlinie	RbCrP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> norm. (erw.)	TlCrP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> norm. (erw.)	TlVP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> norm. (erw.)
Rb-L	1,02 (1,00)	-	-
Tl-M	-	1,08 (1,00)	0,81 (1,00)
Cr-K	1,20 (1,00)	1,26 (1,00)	-
V-K	-	-	0,89 (1,00)
P-K	2,00 (2,00)	2,00 (2,00)	17,70 (2,00)
S-K	8,20 (7,00)	7,92 (7,00)	52,40 (5,92)

Die Elementzusammensetzung der neuen Verbindungen konnten durch Röntgenfluoreszenzanalysen bestätigt werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 5 aufgeführt, die ausführlichen Daten befinden sich im Anhang.

3.1.2  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ (a) Bindungslängen in Å von  $\text{CrS}_6$  aus der Struktur von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ .(b) Bindungslängen in Å von  $\text{P}_2\text{S}_7$  aus der Struktur von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ .(c) Bindungslängen in Å von  $\text{RbS}_8$  aus der Struktur von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ .(d) Kristalle von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  innerhalb der Ampulle.

**Abbildung 11:** Die Koordinationsumgebung der Chrom-, Phosphor- und Rubidium-Atome in der Struktur von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen der Symmetrieeoperation: (I):  $-x, y, -z$ .

$\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  kristallisiert in Form von schwarzen Plättchen (s. Abb. 11 (d)) im  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$ -Strukturtyp. Es handelt sich demnach um die in Abschnitt 1.1.1 beschriebene und in Abbildung 3 gezeigte Schichtstruktur mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $C2$  (Nr. 5). Die Gitterparameter sind  $a = 8,5330(7)$  Å,  $b = 9,5531(7)$  Å,  $c = 6,4422(5)$  Å und  $\beta = 97,669(4)^\circ$ .

In den Abbildungen 11 (a), (b) und (c) sind ein  $\text{CrS}_6$ -Oktaeder, ein Dithiophosphat und ein  $\text{RbS}_8$ -Polyeder mit den Atombezeichnungen und Bindungslängen dargestellt. Bei dieser Verbindung bietet es sich an, die Bindungslängen und Bindungswinkel bestimmter Atome mit den entsprechenden Strukturparametern anderer Vertreter des Strukturtyps zu vergleichen. Es gibt sowohl mit Rubidium als dem einwertigem als auch mit Chrom als dem dreiwertigem Kation zwei weitere Vertreter dieses Strukturtyps, die hierzu herangezogen werden können. Da  $C2$  eine nicht zentrosymmetrische Raumgruppe ist, wurden bei der Zuordnung der Atomlagen die absoluten Strukturen berücksichtigt. Die beiden bisher bekannten Vertreter, bei welchen Rubidium das einwertige Kation ist, sind  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$  und  $\text{RbAlP}_2\text{S}_7$ . Die Rb-S- und die P-S-Bindungslängen dieser Verbindungen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Rb-S-Bindungslängen

**Tabelle 6:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen in Å von  $RbVP_2S_7$ <sup>[11]</sup>,  $RbAlP_2S_7$ <sup>[15]</sup>,  $RbCrP_2S_7$ ,  $KCrP_2S_7$ <sup>[14]</sup> und  $CsCrP_2S_7$ <sup>[12]</sup>.

Bindung	$RbVP_2S_7$	$RbAlP_2S_7$	$RbCrP_2S_7$	$KCrP_2S_7$	$CsCrP_2S_7$
Rb-S(1)	3,647(3)	3,609(3)	3,607(4)		
Rb-S(2)	3,603(2)	3,537(3)	3,553(5)		
Rb-S(3)	3,447(3)	3,409(3)	3,402(4)		
Rb-S(4)	3,428(1)	3,414(1)	3,416(2)		
P-S(1)	2,020(1)	2,027(4)	2,027(5)	2,020(1)	2,025(2)
P-S(2)	2,022(2)	2,017(5)	2,012(6)	2,015(1)	2,024(3)
P-S(3)	2,008(2)	2,015(4)	1,997(6)	2,007(1)	2,012(3)
P-S(4)	2,135(2)	2,138(4)	2,132(5)	2,126(1)	2,134(2)
Cr-S(1)			2,407(1)	2,410(1)	2,413(2)
Cr-S(2)			2,436(1)	2,431(1)	2,440(2)
Cr-S(3)			2,433(1)	2,429(1)	2,430(2)

von  $RbAlP_2S_7$  und  $RbCrP_2S_7$  bis auf den Abstand Rb-S(2) im Rahmen der Fehlergrenzen identisch sind. Auch Rb-S(2) ist mit  $\Delta = 0,008$  Å bei diesen beiden Verbindungen sehr ähnlich. Die entsprechenden Bindungen in  $RbVP_2S_7$  sind jedoch deutlich länger ( $\Delta = 0,009$  Å bei Rb-S(4) bis  $\Delta = 0,061$  Å bei Rb-S(2)). Das lässt darauf schließen, dass die Größe des dreiwertigen Kations einen Einfluss auf die Rb-S-Bindungslängen hat. Die Tendenz  $Rb-S(3/4) < Rb-S(2) < Rb-S(1)$  ist für alle Verbindungen gleich, für  $RbVP_2S_7$  gilt  $Rb-S(4) < Rb-S(3)$ , für  $RbAlP_2S_7$  und  $RbCrP_2S_7$  dagegen  $Rb-S(3) < Rb-S(4)$ .

Es sind auch bereits zwei Vertreter dieses Strukturtyps bekannt, deren dreiwertiges Kation Chrom ist, nämlich  $KCrP_2S_7$  und  $CsCrP_2S_7$ . Entsprechend sind die P-S- und Cr-S-Bindungen dieser Vertreter ebenfalls in Tabelle 6 aufgeführt. Die Cr-S-Bindungen sind im Rahmen der Fehlergrenzen nahezu gleich lang ( $\Delta_{max} = 0,003$  Å bei Cr-S(1/2)). Ebenso ist die Tendenz  $Cr-S(1) < Cr-S(3) < Cr-S(2)$  in allen Verbindungen gleich. Somit hat das einwertige Kation hier keinen Einfluss auf die Cr-S-Bindungslängen.

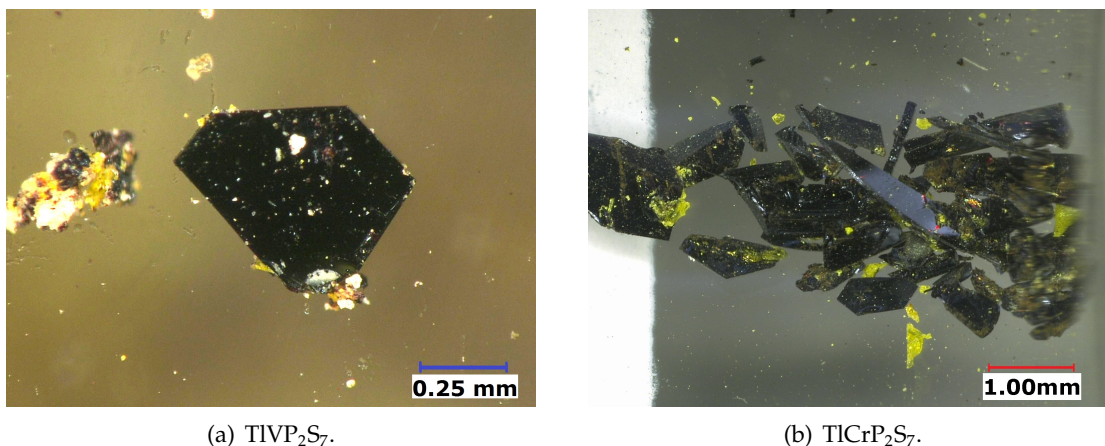
Bei der Betrachtung der P-S-Bindungslängen fällt auf, dass diese stark von der Verknüpfung innerhalb der Schicht abhängen, wogegen die einwertigen und dreiwertigen Kationen keinen Einfluss auf die Länge haben ( $\Delta_{max} = 0,008$  Å bei P-S(3)). S(1) und S(2) sind die kantenverknüpfenden Atome zwischen  $PS_4$  und  $CrS_6$  und haben für alle Verbindungen jeweils sehr ähnliche P-S-Bindungslängen von etwa 2,02 Å. Dagegen stellt S(3) das eckenverknüpfende Atom zwischen  $PS_4$  und  $CrS_6$  dar; es hat eine kürzere P-S-Bindungslänge von etwa 2,00 Å. Den größten Abstand zum Phosphoratom hat S(4) mit etwa 2,13 Å, welches das verknüpfende Atom der Dithiophosphat-Einheit ist.

**Tabelle 7:** Vergleich ausgewählter Bindungswinkel von  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$ <sup>[11]</sup>,  $\text{RbAlP}_2\text{S}_7$ <sup>[15]</sup>,  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ ,  $\text{KCrP}_2\text{S}_7$ <sup>[14]</sup> und  $\text{CsCrP}_2\text{S}_7$ <sup>[12]</sup>.  $\text{M}^{\text{III}}$  steht entsprechend für V, Al oder Cr.

Winkel	$\text{RbVP}_2\text{S}_7$	$\text{RbAlP}_2\text{S}_7$	$\text{RbCrP}_2\text{S}_7$	$\text{KCrP}_2\text{S}_7$	$\text{CsCrP}_2\text{S}_7$
S(1)-P-S(3)	109,91(6)°	110,1(2)°	110,2(2)°	110,35(6)°	110,3(1)°
S(2)-P-S(4)	107,26(6)°	109,3(2)°	109,0(2)°	109,02(5)°	109,44(9)°
P-S(4)-P	105,98(4)°	107,5(1)°	107,2(1)°	108,00(3)°	107,50(7)°
S(2)- $\text{M}^{\text{III}}$ -S(2')	99,01(4)°	95,2(1)°	95,6(2)°	95,05(3)°	95,64(6)°
S(2)- $\text{M}^{\text{III}}$ -S(3)	87,51(4)°	86,9(1)°	87,1(2)°	86,73(3)°	87,39(6)°
S(3)- $\text{M}^{\text{III}}$ -S(3')	90,03(4)°	93,6(1)°	93,0(2)°	93,89(3)°	92,60(6)°

Für die Bindungswinkel sind nur wenige Unterschiede zwischen den hier betrachteten Vertretern zu finden. Die Differenz zwischen den Winkeln liegt meist bei maximal 1,5°. Daher ist in Tabelle 7 als Beispiel hierzu nur der S(1)-P-S(3) Winkel aufgeführt. Die weiteren Winkel in dieser Tabelle weisen für  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$  deutlich kleinere oder größere Werte auf als die anderen Vertreter. Diese Winkel werden demnach von der Größe des dreiwertigen Kations beeinflusst.  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  haben einen ähnlichen Radius, wodurch bei  $\text{RbAlP}_2\text{S}_7$  keine signifikanten Unterschiede im Vergleich mit den Chrom-Vertretern auffallen.

### 3.1.3 $\text{TIM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_7$ mit $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, V}$

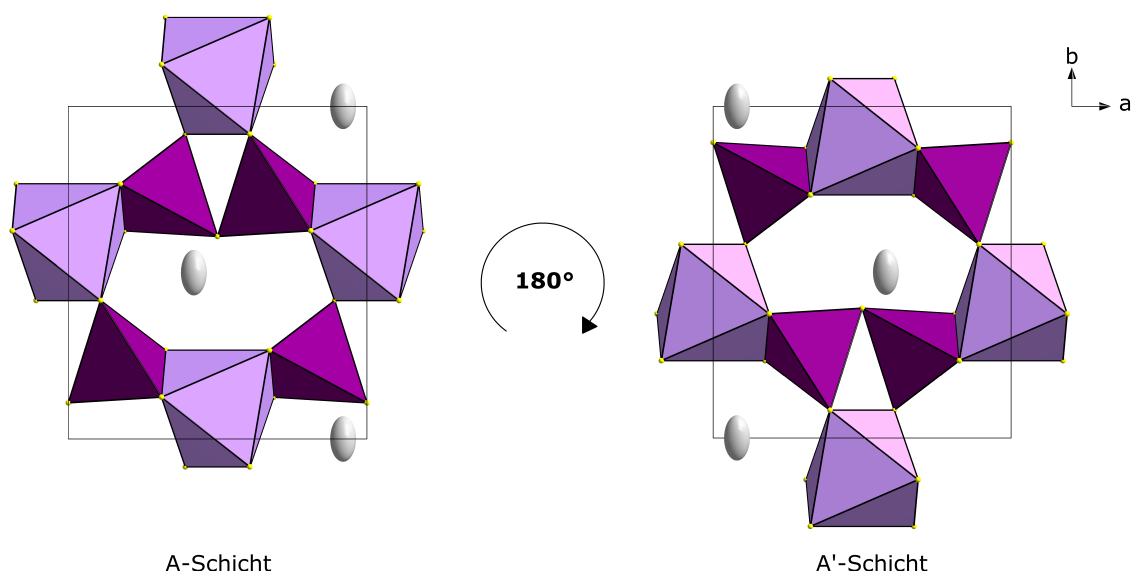


(a)  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$ .

(b)  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$ .

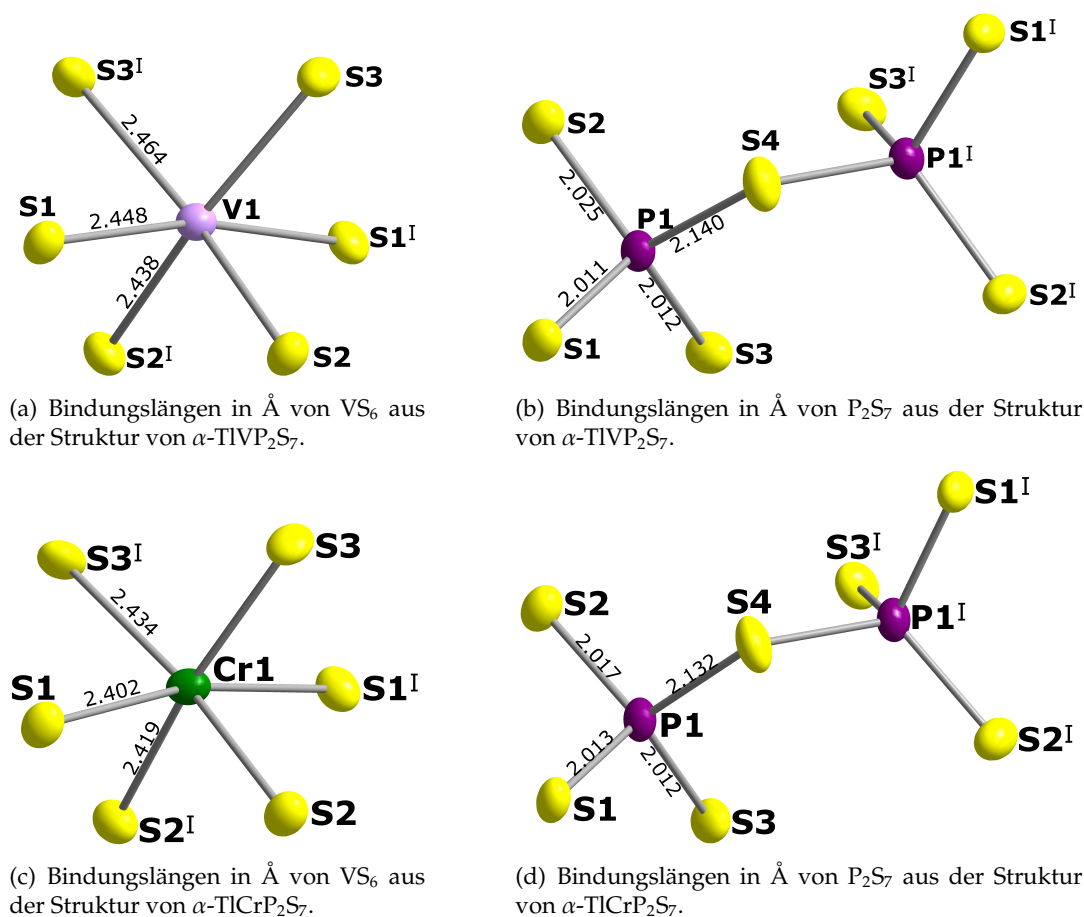
**Abbildung 12:** Schwarz glänzende Kristalle von  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$  und  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$ . Beide Bilder zeigt das Innere der Ampulle nach der Reaktion, es sind Nebenprodukte zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich die  $\text{TlMP}_2\text{S}_7$ -Kristalle jeweils klar von den transparent gelben Nebenprodukten absetzen.

$\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  und  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$  kristallisieren in Form von Plättchen (s. Abb. 12), welche zunächst schwarz erscheinen. Bei genauerer Betrachtung besonders dünner Kristalle ist im Durchlicht jedoch eine rötlich-braune Farbe zu erkennen. Die Verbindungen kristallisieren bei Raumtemperatur in der orthorhombischen Raumgruppe  $C222_1$  (Nr. 20) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.



**Abbildung 13:** Darstellung der  $180^\circ$ -Drehung der A- auf die A'-Schicht in  $\alpha$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei Raumtemperatur. In der A-Schicht liegen die Vanadiumatome auf  $z/c = 0,25$  und die Thalliumatome auf  $z/c = 0,5$ . Die Höhe in den A'-Schichten beträgt für die Vanadiumatome  $z/c = 0,75$  und für die Thalliumatome  $z/c = 1$ .

Demnach handelt es sich hier um einen neuen Strukturtyp, der weder KBiP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> noch RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> entspricht. Die Gitterparameter lauten  $a = 8,5445(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,5197(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4675(6) \text{ \AA}$  für TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $a = 8,5327(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,5083(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,4356(5) \text{ \AA}$  für TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Es handelt sich um eine Schichtstruktur mit Stapelrichtung senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse (s. Abb. 15 (a) und (b)), wobei zwei Schichten innerhalb einer Elementarzelle übereinander liegen. Die Schichten können mit der Niggli-Formel  $\infty^2 [M^{III} (P_2 S_{2/2} S_6)_{3/3}^-]$  beschrieben werden. Die Verknüpfung der Atome in diesen Schichten entspricht jener im RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Strukturtyp. Zum Ladungsausgleich liegen zwischen den Schichten Thallium(I)-Ionen, welche in  $ab$ -Richtung jeweils die Lücke der darüber liegenden Schicht belegen. In  $b$ -Richtung besetzen die Thallium(I)-Ionen die spezielle Lage  $y/b = 0,5$ . Bei einer  $180^\circ$ -Drehung der Schichten um die kristallographische  $c$ -Achse kommen diese jeweils mit der darüber und darunter liegenden Schicht zur Deckung (s. Abb. 13). Insgesamt ergibt sich aus diesem Verhältnis der Schichten zueinander die  $2_1$ -Schraubenachse entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Ebenso wie im RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Strukturtyp, sind auch hier die Koordinationspolyeder des dreiwertigen Kations und des Phosphoratoms aufgrund der Verknüpfungen leicht verzerrt. So gibt es innerhalb der  $M^{III} S_6$ -Oktaeder jeweils drei verschiedene  $M^{III} S$ -Bindungslängen (s. Abb. 14 (a) und (c)). Bei VS<sub>6</sub> liegen diese zwischen  $2,438(3) \text{ \AA}$  und  $2,464(3) \text{ \AA}$  und bei CrS<sub>6</sub> liegen sie zwischen  $2,402(5) \text{ \AA}$  und  $2,434(6) \text{ \AA}$ . In den Thiophosphat-Tetraedern sind jeweils vier verschieden lange Bindungen zu finden (s. Abb. 14 (b) und (d)). Im Rahmen der Standardabweichungen sind die äquivalenten Bindungen in TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und in TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> gleich lang, entsprechend hat das dreiwertige Kation keinen Einfluss auf die P-S-Bindungen. Hierbei ist jeweils die Bindung zum verbrückenden Schwefelatom der Dithiophosphat-Einheit die Längste ( $d(P-S(4), TlVP_2S_7) = 2,140(3) \text{ \AA}$  und  $d(P-S(4), TlCrP_2S_7) = 2,132(6) \text{ \AA}$ ). Die Umgebung der Thallium(I)-Ionen kann nicht über ein symmetrisches Polyeder beschrieben werden (s. Abb. 16 (b) und (d)). Anhand der

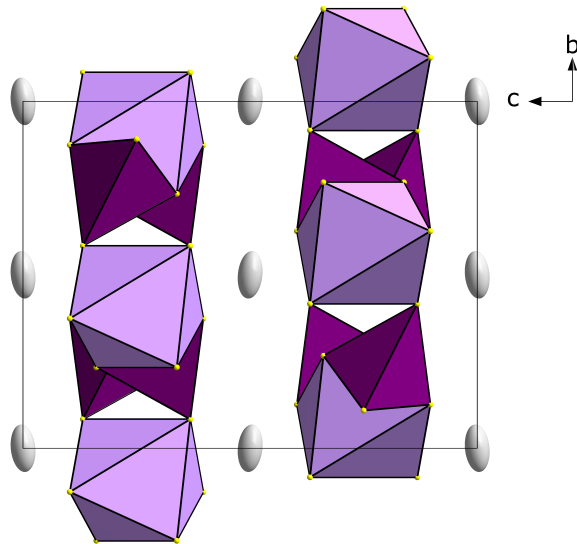
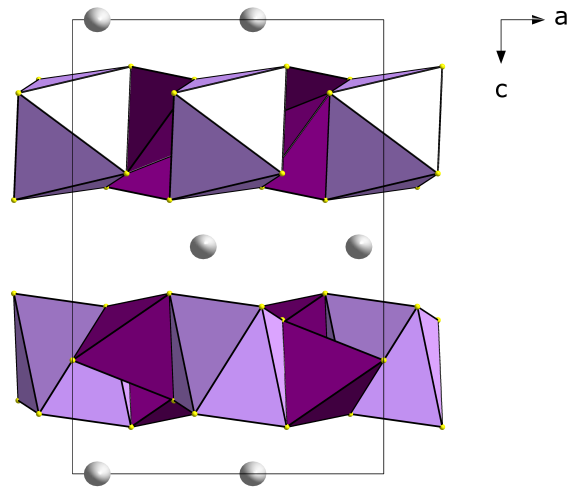
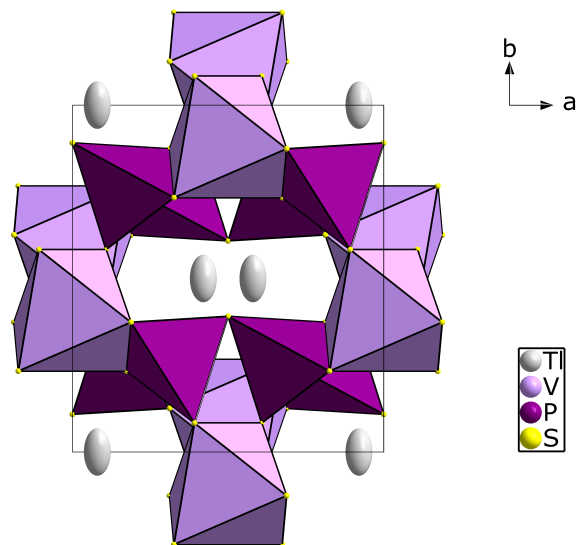


**Abbildung 14:** Die Koordinationsumgebung der Chrom-, Vanadium- und Phosphor-Atome in der Struktur von  $\alpha\text{-TlM}^{\text{III}}\text{P}_2S_7$  ( $M^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{V}$ ). Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen der Symmetrieoperation: (I) -x, y, -z.

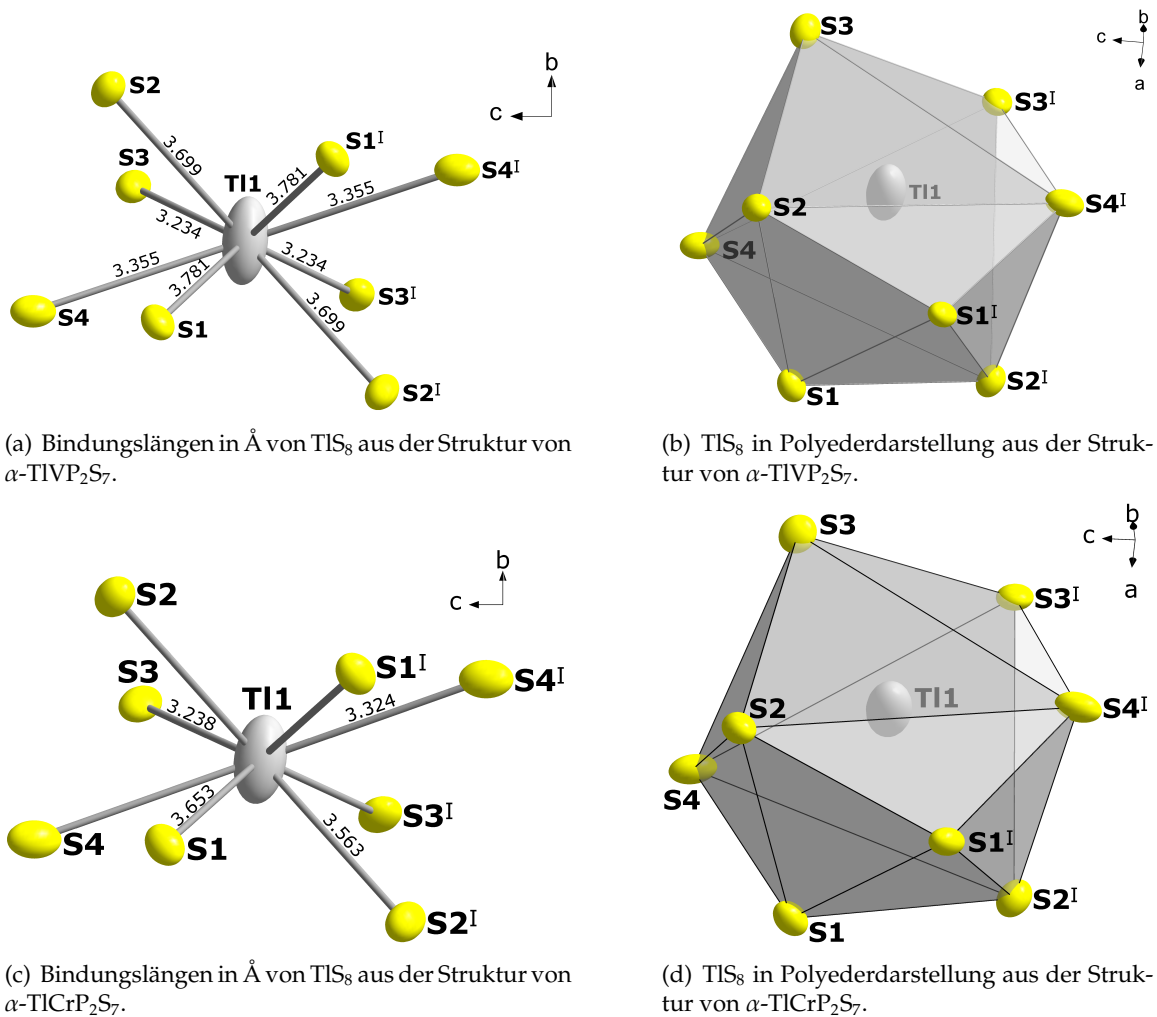
Summe der *van der Waals*-Radien von Schwefel und Thallium kann ein Maximalradius für mögliche Bindungen des Thalliums festgelegt werden. Diese Summe beträgt  $3,8 \text{ \AA}$  und es liegen acht Schwefelatome innerhalb einer Kugel mit diesem Radius um das Thalliumion. Die Anzahl der koordinierenden Schwefelatome um die Thallium(I)-Ionen sind für  $\text{TlVP}_2S_7$  und  $\text{TlCrP}_2S_7$  gleich, die Bindungslänge ist jedoch nur bei  $\text{Tl-S}(3)$  im Rahmen der Standardabweichung gleich. Die übrigen drei Bindungen sind in  $\text{TlVP}_2S_7$  länger. Der kürzeste  $\text{Tl-S}$ -Abstand in  $\text{TlVP}_2S_7$  beträgt  $3,234(3) \text{ \AA}$ , der längste Abstand liegt bei  $3,781(2) \text{ \AA}$  (s. Abb. 16 (a)). In  $\text{TlCrP}_2S_7$  beträgt der kürzeste Abstand  $3,238(5) \text{ \AA}$  und der längste Abstand  $3,653(5) \text{ \AA}$  (s. Abb. 16 (c)).

Die Thallium(I)-Ionen weisen ein auffällig stark anisotropes Schwingungsellipsoid auf, dessen Auslenkung in der kristallographischen *b*-Richtung am Längsten ist. In den Abbildungen 15 (a) und (b) ist zu erkennen, dass das nächste benachbarte Atom in dieser Richtung ein weiteres Thallium(I)-Ion ist und auch Abbildung 16 zeigt, dass die benachbarten Schwefelatome eher ringförmig um das Ion angeordnet sind. Um zu überprüfen, ob es sich hierbei um thermische Schwingungen handelt, wurden zunächst Einkristalldatensätze von  $\text{TlVP}_2S_7$  im Temperaturbereich von  $293 \text{ K}$  bis  $123 \text{ K}$  in Schritten von  $50 \text{ K}$  aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass zwischen  $173 \text{ K}$  und  $123 \text{ K}$  ein Phasenübergang stattfindet, bei welchem die C-Zentrierung mit



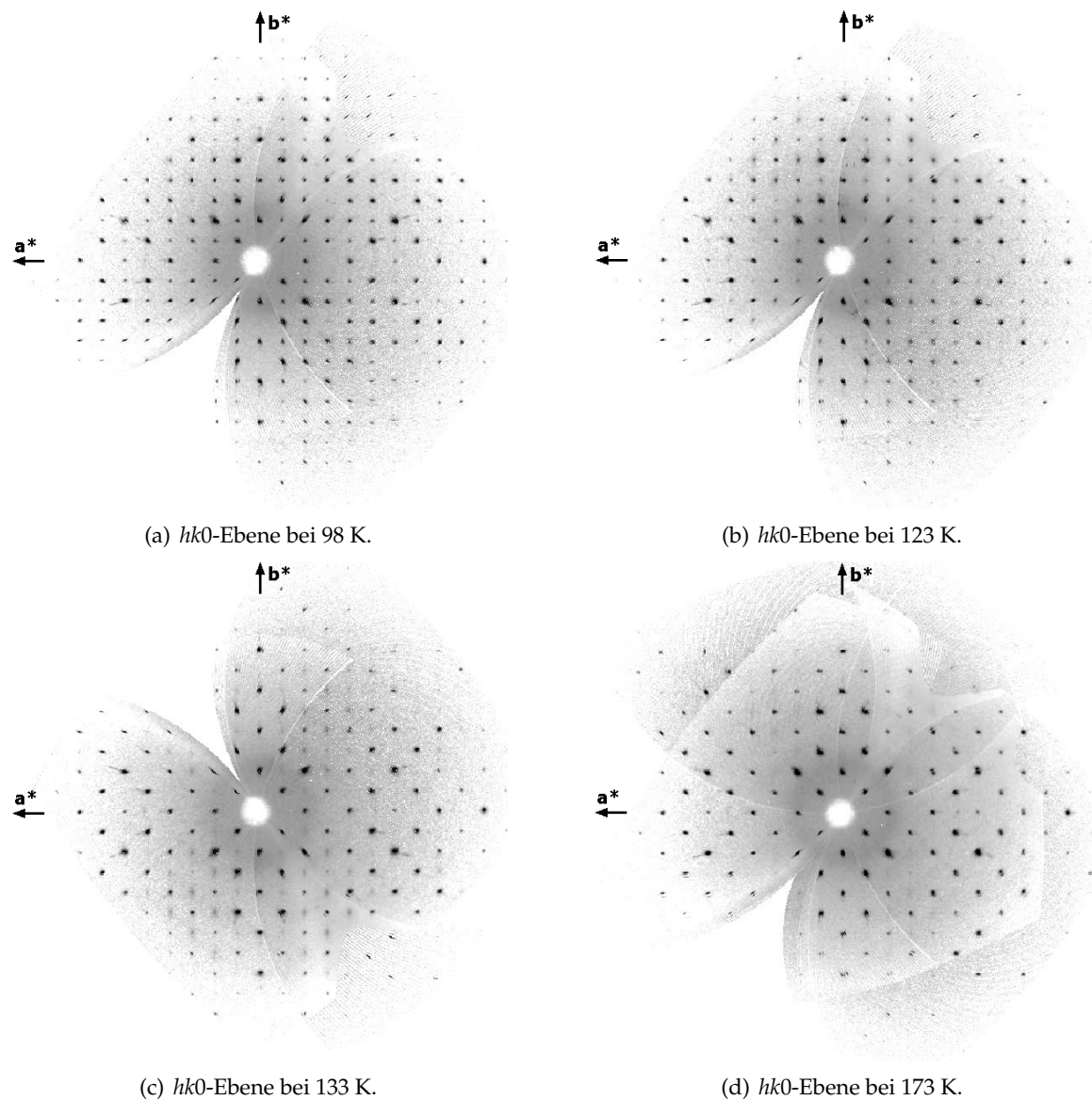
(a) Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse.(b) Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse.(c) Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

**Abbildung 15:** Erweiterte Elementarzelle von  $\alpha$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei Raumtemperatur in Blickrichtung entlang der kristallographischen Hauptachsen. Die Thalliumatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Koordination der Phosphoratome ist hier durch violette PS<sub>4</sub>-Tetraeder dargestellt. Die Koordination der Vanadiumatome ist durch lavendelfarbene VS<sub>6</sub>-Oktaeder abgebildet.



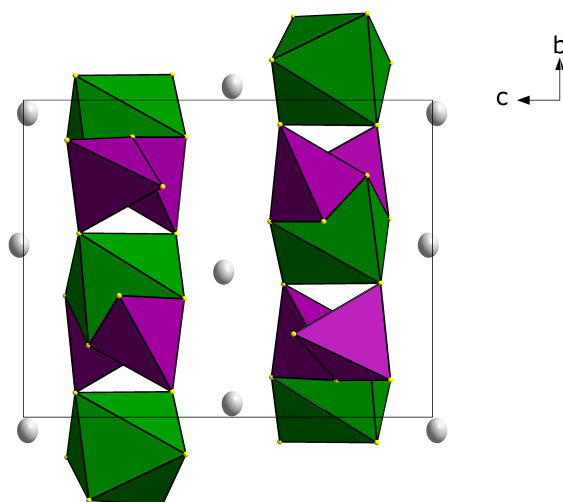
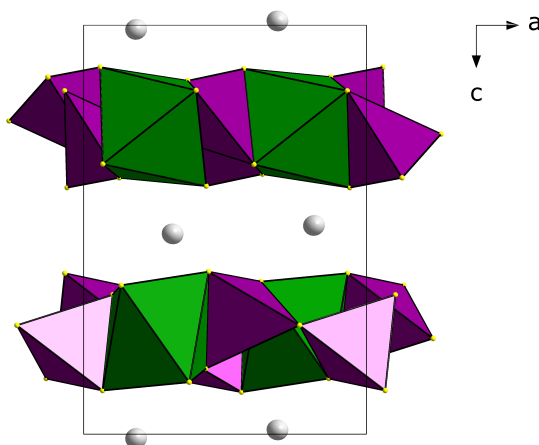
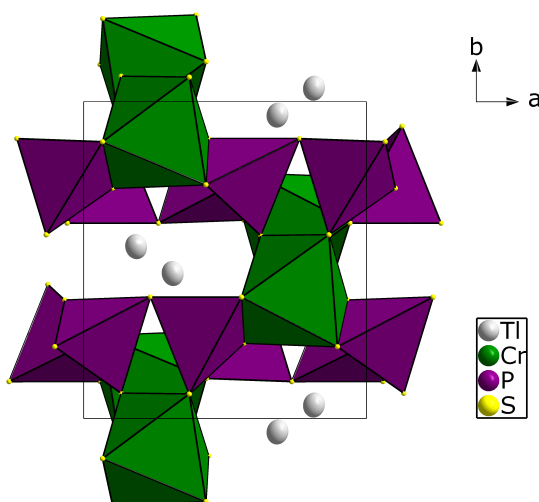
**Abbildung 16:** Umgebung des Thalliums aus der Struktur von  $\alpha$ - $TlM^{III}P_2S_7$  bei 293 K. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen der Symmetrieeoperation: (I)  $x, -y, -z$ .

sinkender Temperatur verschwindet. Infolgedessen wurden mit einem weiteren Kristall Messungen zwischen 98 K und 173 K in Schritten von 5 K durchgeführt, um die Übergangstemperatur genauer zu bestimmen. In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass es sich hierbei um einen Übergang zweiter Ordnung handelt, da die zusätzlichen Reflexe bei sinkender Temperatur in ihrer Intensität kontinuierlich zunehmen. Eine Strukturlösung dieser niedersymmetrischen Tieftemperaturphase bei 98 K führt zur Raumgruppe  $P2_1 2_1 2_1$  (Nr. 19) mit den Gitterparametern  $a = 8,5312(2)$  Å,  $b = 9,4988(2)$  Å,  $c = 12,3964(3)$  Å. Im Anschluss wurde auch ein  $TlCrP_2S_7$ -Kristall thermisch untersucht. Hierzu wurden Röntgenbeugungsmessungen zwischen 93 K und 353 K in Schritten von 10 K durchgeführt. Auch hier erfolgt ein Phasenübergang, bei welchem die C-Zentrierung mit sinkender Temperatur verschwindet, jedoch bei höheren Temperaturen zwischen 233 K und 243 K. Die Tieftemperaturphase von  $TlCrP_2S_7$  kristallisiert isotyp zur Tieftemperaturphase von  $TlVP_2S_7$  in der Raumgruppe  $P2_1 2_1 2_1$ , welche bei 123 K die Gitterparameter  $a = 8,4741(5)$  Å,  $b = 9,5142(8)$  Å,  $c = 12,267(1)$  Å aufweist. Im Folgenden werden die Raumtemperaturphasen als  $\alpha$ - $TlMP_2S_7$  und die Tieftemperaturphasen als  $\beta$ - $TlMP_2S_7$  bezeichnet.

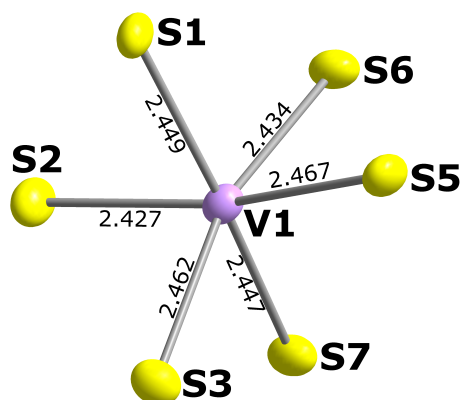


**Abbildung 17:** Aus den Einkristallmessungen simulierte Präzessionsaufnahmen eines  $TlVP_2S_7$ -Kristalls bei verschiedenen Temperaturen. Der Übergang von der primitiven Zelle zur C-Zentrierung ist durch das Schwächerwerden der  $h + k \neq 2n$  Reflexe mit steigender Temperatur zu erkennen.

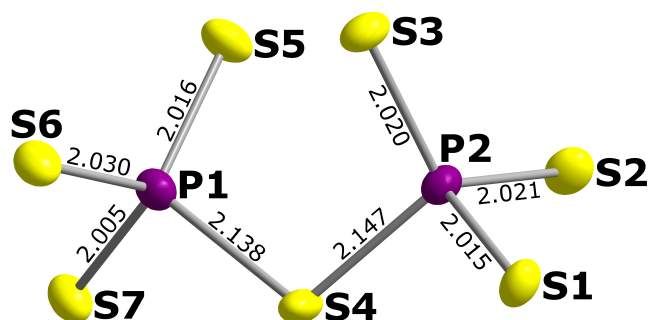
Bei der Kristallstruktur  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  handelt es sich, ebenso wie bei der  $\alpha$ -Phase, um eine Schichtstruktur senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse (s. Abb. 18), bei welcher die Schichten mit der Niggli-Formel  $\infty^2 [Cr(P_2S_2/2S_6)_{3/3}^-]$  beschrieben werden können. Die Verknüpfung der Atome in diesen Schichten entspricht weiterhin jener im  $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp. Zum Ladungsausgleich liegen zwischen den Schichten Thallium(I)-Ionen, welche in  $ab$ -Richtung jeweils die Lücke der darüber liegenden Schicht belegen. Diese Thallium(I)-Ionen besetzen sowohl in  $a$ - als auch in  $b$ -Richtung keine spezielle Lage (s. Abb. 18 (c)). Ebenso wie bei der  $\alpha$ -Phase kommen die Schichten bei einer  $180^\circ$ -Drehung um die kristallographische  $c$ -Achse jeweils mit der darüber und darunter liegenden Schicht zur Deckung. Insgesamt ergibt sich aus diesem Verhältnis der Schichten zueinander die  $2_1$ -Schraubenachse entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Entsprechend ist der Symmetriestieg von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase bedingt durch die Position der Thallium(I)-Ionen.

(a) Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.(b) Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.(c) Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse.

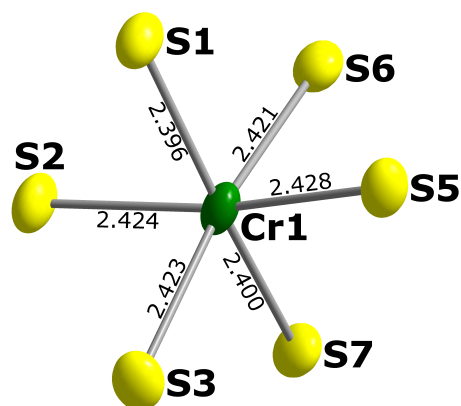
**Abbildung 18:** Erweiterte Elementarzelle von  $\beta$ -TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> in Blickrichtung entlang der kristallographischen Hauptachsen bei 123 K. Die Thalliumatome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Koordination der Phosphoratome ist durch violette PS<sub>4</sub>-Tetraeder abgebildet. Die Koordination der Chromatome ist durch grüne CrS<sub>6</sub>-Oktaeder dargestellt.



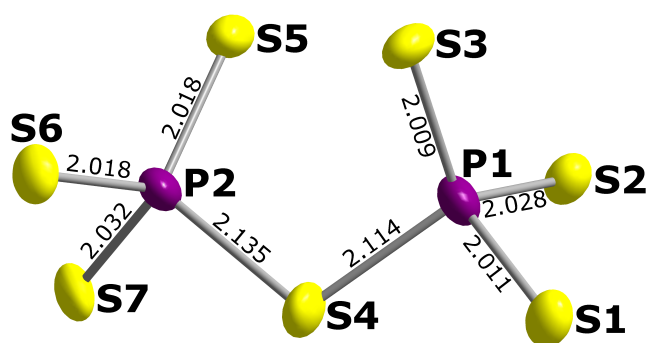
(a) Bindungslängen in Å von  $VS_6$  aus der Struktur von  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  bei 98 K.



(b) Bindungslängen in Å von  $P_2S_7$  aus der Struktur von  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  bei 98 K.



(c) Bindungslängen in Å von  $CrS_6$  aus der Struktur von  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  bei 93 K.

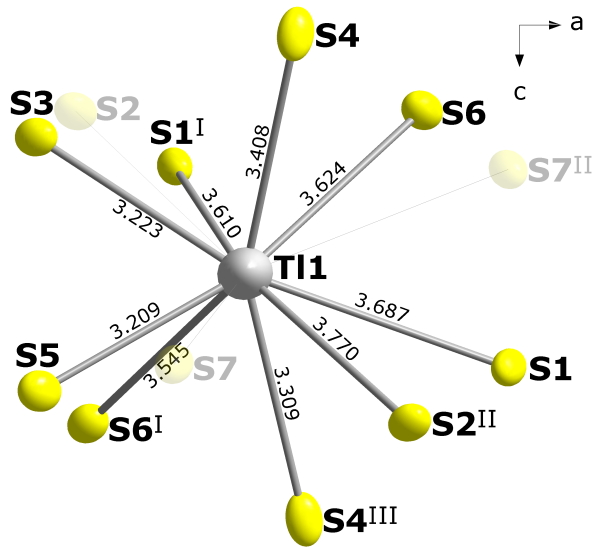


(d) Bindungslängen in Å von  $P_2S_7$  aus der Struktur von  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  bei 93 K.

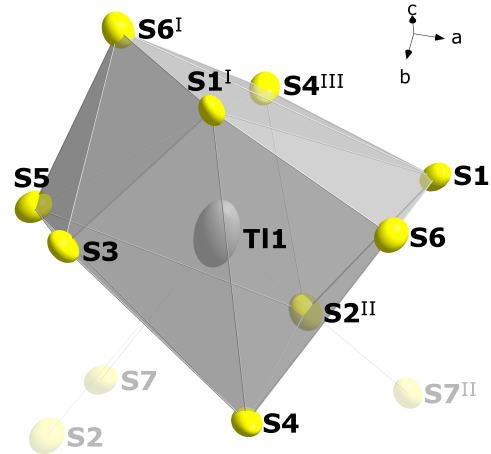
**Abbildung 19:** Die Koordinationsumgebung der Chrom-, Vanadium- und Phosphor-Atome in der Struktur von  $\beta$ - $TlM^{III}P_2S_7$  ( $M^{III} = Cr, V$ ). Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Um die Bindungssituation in den Strukturen zu vergleichen wurden jeweils die Kristallstrukturen bei der niedrigsten gemessenen Temperatur betrachtet, also bei 93 K für  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  und bei 98 K für  $\beta$ - $TlVP_2S_7$ . Durch die niedrigere Symmetrie im Vergleich zur  $\alpha$ -Phase, sind in  $TlM^{III}P_2S_7$  keine symmetrieäquivalenten Bindungen innerhalb eines Polyeders vorhanden. Die V-S-Bindungen in den  $VS_6$ -Koordinationsoktaedern liegen zwischen 2,427(4) Å und 2,467(4) Å. Demnach ist die kürzeste V-S-Bindung etwas kürzer als in  $\alpha$ - $TlVP_2S_7$  bei 293 K, die längste Bindung jedoch im Rahmen des Fehlers gleich lang. Im Fall von  $TlCrP_2S_7$  sind die sowohl die kürzeste als auch die längste Bindung im Rahmen des Fehlers in beiden Phasen gleich lang. Auch die Bindungen im Dithiophosphat sind im Rahmen des Fehlers genauso lang wie in der Raumtemperaturphase. Die einzigen Ausnahmen sind bei  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  zu finden, hier ist die P(1)-S(4)-Bindung mit 2,114(7) Å kürzer als die äquivalente Bindung in der  $\alpha$ -Phase und die P(2)-S(7)-Bindung ist länger. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass trotz des Temperaturunterschieds von nahezu 200 K die Bindungslängen innerhalb der Schicht  $\infty[M^{III}(P_2S_2/2S_6)_3]_3$  annähernd konstant bleiben.

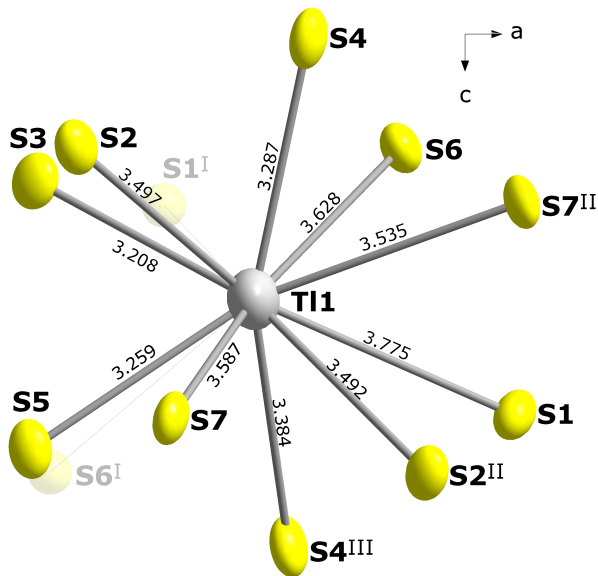
Die Umgebung des Thallium-Ions ist in  $\beta$ - $TlM^{III}P_2S_7$  durch die verschieden ausgerichteten



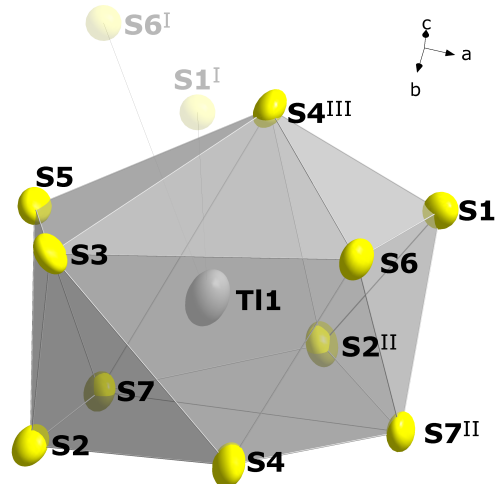
(a) Tl-S-Bindungslängen in Å in der Struktur von  $\beta$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei 98 K.



(b) TlS<sub>10</sub> in Polyederdarstellung in der Struktur von  $\beta$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei 98 K.



(c) Tl-S-Bindungslängen in Å in der Struktur von  $\beta$ -TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei 93 K.



(d) TlS<sub>10</sub> in Polyederdarstellung in der Struktur von  $\beta$ -TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei 93 K.

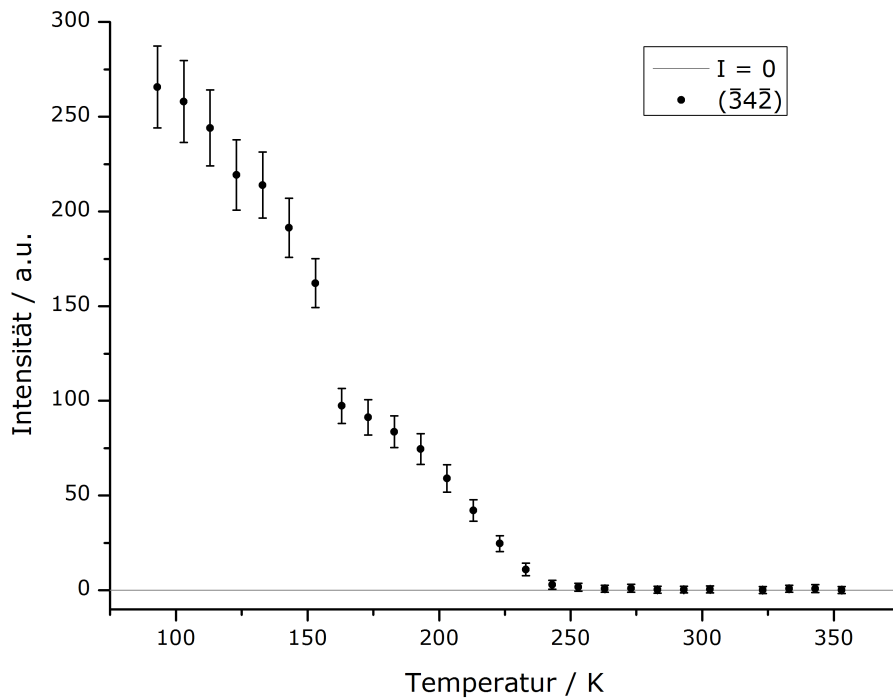
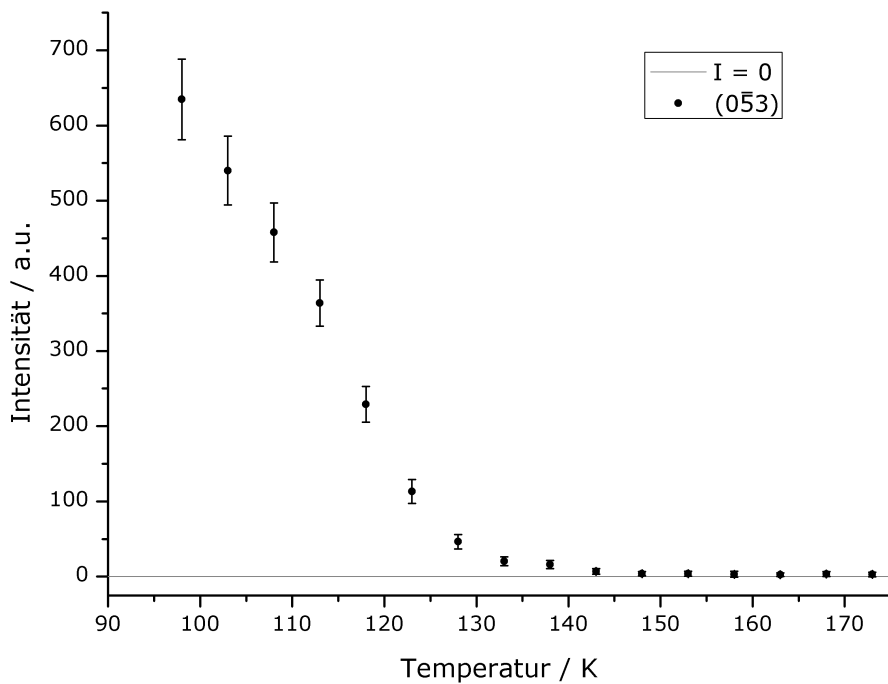
**Abbildung 20:** Die Koordinationsumgebung der Thallium-Atome in der Struktur von  $\beta$ -TlM<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> mit M<sup>III</sup> = Cr, V. Hierbei sind alle Atome als Schwingungsellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Jene Schwefelatome, deren Tl-S-Abstand in  $\beta$ -TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei 93 K unter 3,8 Å liegt, in  $\beta$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei 98 K jedoch über 3,8 Å ist, sind in (a) und (b) transparent dargestellt; umgekehrt verhält es sich für die in (c) und (d) transparent dargestellten Schwefelatome. Die Exponenten entsprechen den Symmetrieeoperationen: (I):  $x - 1/2, -y - 1/2, 2 - z$ ; (II):  $x - 1/2, -y + 1/2, 2 - z$ ; (III):  $-x + 3/2, -y, z + 1/2$ .

Schichten anders als jene der einwertigen Kationen im  $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp. Die Summe der *van der Waals*-Radien von Thallium und Schwefel beträgt 3,8 Å. Werden alle Thallium-Schwefel-Abstände unterhalb dieses Wertes als Bindungen betrachtet, ergeben sich bei  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  bei 98 K neun koordinierende Schwefelatome um ein Thalliumatom (s. Abb. 20 (a)). Hierbei ist die kürzeste Bindung 3,209(4) Å lang und die durchschnittliche Bindungslänge beträgt 3,487 Å. Das Koordinationspolyeder zeigt keine Symmetrie und kann nicht sinnvoll von einem hochsymmetrischen Polyeder abgeleitet beschrieben werden (s. Abb. 20 (b)). Im Fall von  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  bei 98 K legt die Koordinationszahl des Thalliums bei zehn (s. Abb. 20 (c)). Hierbei ist die kürzeste Bindung 3,208(5) Å lang und die durchschnittliche Bindungslänge beträgt 3,475 Å. Das Koordinationspolyeder kann als stark verzerrtes pentagonales Antiprisma beschrieben werden (s. Abb. 20 (d)). Dies ist vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen in  $Tl_2P_2S_6$ , in welchem die Thallium(I)-Ionen ebenfalls von zehn Schwefelatomen mit Bindungslängen zwischen 3,353 Å und 3,593 Å umgeben sind mit einer Durchschnittslänge der Bindungen von 3,47 Å<sup>[47]</sup>. Somit ist der durchschnittliche Thallium-Schwefel-Abstand gleich, auch wenn bei  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  die individuellen Abweichungen vom Durchschnitt größer sind. Da bei 98 K zwei verschiedene Umgebungen für die Thallium(I)-Ionen in den beiden Verbindungen  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  und  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  vorliegen, wurden jeweils transparente Schwefelatome in die Bilder eingefügt, die in der abgebildeten Verbindung einen Tl-S-Abstand über 3,8 Å aufweisen. Diese Atome entsprechen Schwefelatomen mit einem Abstand unter 3,8 Å in der anderen Verbindung. Zu erwarten wäre, dass in  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  ein Schwefelatom mehr in der Koordinationssphäre von Thallium vorliegt, als in  $\beta$ - $TlVP_2S_7$ . Tatsächlich sind nur sieben Atome in beiden Koordinationssphären gleich (s. Abb. 19). In  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  sind die Thallium-Schwefel-Abstände der zusätzlichen Schwefelatome etwa 4,4 Å lang, in  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  liegen die Abstände zwischen 3,9 Å und 4,2 Å. Im Gegensatz zum Thallium(I)-Ion in  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  bei 93 K, zeigt das Thallium(I)-ion in  $\beta$ -

**Tabelle 8:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  des Thallium(I)-ions in den Kristallstrukturen von  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$  bei 93 K und  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  bei 98 K.

Verbindung	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$
$\beta$ - $TlCrP_2S_7$	0,01650(42)	0,03393(57)	0,02265(44)
$\beta$ - $TlVP_2S_7$	0,02045(32)	0,05396(42)	0,01826(31)

$TlVP_2S_7$  auch bei 98 K noch deutlich ausgelenkte Schwingungsellipsoide (s. Abb 20 (b) und (d)). In Tabelle 8 sind die entsprechenden Auslenkungsparameter gezeigt, wobei zu erkennen ist, dass die stärkste Auslenkung in beiden Verbindungen  $U_{22}$  und somit in kristallographischer  $b$ -Richtung ist. Jedoch weicht  $U_{22}$  in  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  deutlich stärker von den anderen Auslenkungsparametern ab, als in  $\beta$ - $TlCrP_2S_7$ . Außerdem sind die Koordinationssphären der Thallium(I)-Ionen bei diesen Temperaturen unterschiedlich. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Phasenübergang in  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  bei dieser Temperatur noch nicht abgeschlossen ist. Daher wurden die Reflexintensitäten von jeweils einem Reflex mit  $h + k \neq 2n$  und möglichst hoher Intensität gegen die Temperatur aufgetragen (s. Abb. 21). Anhand dieser Auftragung kann die Vermutung bestätigt werden, dass die Verbin-

(a) Reflexintensitäten von  $(\bar{3}4\bar{2})$  aus  $\text{TiCrP}_2\text{S}_7$ .(b) Reflexintensitäten von  $(0\bar{5}3)$  aus  $\text{TiV}_2\text{P}_2\text{S}_7$ .

**Abbildung 21:** Verlauf der Intensitäten von ausgewählten Reflexen des Typs  $h + k \neq 2n$  in Abhängigkeit von der Temperatur von  $\text{TiM}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_7$ . Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.



dungen sich bei diesen Temperaturen in unterschiedlichen Phasen des Übergangs befinden. Der Verlauf der Reflexintensität von  $(0\bar{5}3)$  aus  $TlVP_2S_7$  oberhalb von 98 K ist visuell vergleichbar mit dem Verlauf von  $(\bar{3}4\bar{2})$  aus  $TlCrP_2S_7$  oberhalb von etwa 170 K. Um die Phasenübergänge der beiden Verbindungen genauer klassifizieren zu können, wurden jeweils für vier Reflexe mit  $h + k \neq 2n$  die Reflexintensitäten gegen die Temperatur aufgetragen. In Abbildung 21 ist für jede Verbindung eine Auftragung gezeigt, die übrigen Auftragnungen sind im Anhang abgebildet. Bei kontinuierlichen Phasenübergängen (2. Ordnung) ist hierfür nach Landau und Lifshitz<sup>[48]</sup> ein Verlauf nach der Formel

$$I = I_0 \cdot [(T_c - T)/T_c]^\beta \quad (2)$$

zu erwarten. Hierbei ist  $I$  die gemessene Intensität,  $I_0$  das Intensitätsmaximum,  $T_c$  die Temperatur, bei welcher der Phasenübergang abgeschlossen ist,  $T$  die gemessene Temperatur und  $\beta$  ein Faktor, welcher dem reziproken Grad der Wurzel entspricht. Diese Funktion beschreibt eine anfangs kontinuierliche Abnahme der Intensität, welche nahe des Werts für  $T_c$  steil auf  $I = 0$  abfällt. Bei einer displaziven Änderung der Struktur (Phasenübergang 1. Ordnung) ist eine plötzliche Änderung der Intensität zu erwarten. Die Auftragung des  $(0\bar{5}3)$ -Reflexes aus  $TlVP_2S_7$  kann nur zwischen 98 K und 118 K einer Funktion mit Gleichung 2 angepasst werden, obwohl die Reflexintensitäten erst ab 143 K nahezu  $I = 0$  sind (s. Abb. 21 (b)). Zwischen 118 K und 143 K nimmt die Intensität weiter ab, jedoch langsamer als nach Gleichung 2 erwartet. Der Verlauf zwischen 118 K und 143 K wurde in den weiteren Auftragnungen der Reflexe aus  $TlVP_2S_7$  ebenso gefunden. Die Werte der Anpassungen für  $I_0$ ,  $T_c$  und  $\beta$  sind in Tabelle 9 angegeben, der entsprechende Funktionsgraph zum Reflex  $(0\bar{5}3)$  ist in Abbildung 22 (b) dargestellt. Die Anpassung wurde in zwei Schritten durchgeführt. Da  $T_c$  aus der Auftragung abgeschätzt werden kann, wurde dieser Wert im ersten Schritt konstant gehalten, wodurch sich die folgende Gleichung ergibt

$$I = I_0 \cdot x^\beta \text{ mit } x = [(T_c - T)/T_c] \quad (3)$$

Hieraus konnten mit Hilfe von *OriginPro*<sup>[49]</sup> optimierte Werte für  $I_0$  und  $\beta$  ermittelt werden. Durch Einsetzen dieser Werte kann Gleichung 2 folgendermaßen vereinfacht werden:

$$y = \frac{T}{T_c} \text{ mit } y = 1 - \left(\frac{I}{I_0}\right)^{1/\beta} \quad (4)$$

Über die vereinfachte Gleichung 4 kann dann ein neuer optimierter Wert für  $T_c$  ermittelt werden, welcher wiederum in Gleichung 3 eingesetzt wird. Diese beiden Schritte wurden so oft wiederholt bis die Ergebnisse konstant blieben. Die Auftragung des  $(\bar{3}4\bar{2})$  Reflexes aus  $TlCrP_2S_7$  zeigt, dass hier neben dem Phasenübergang 2. Ordnung auch ein Phasenübergang 1. Ordnung zwischen 153 K und 163 K auftritt (s. Abb. 21 (a)). Zwischen 163 K und 223 K wurde erneut eine Anpassung nach Gleichung 2 vorgenommen, deren Ergebnisse in Tabelle 9 gezeigt sind. Die Reflexintensitäten sind hier ab 253 K bei  $I = 0$ , wobei sie zwischen 223 K und 253 K kontinuierlich abnehmen,

**Tabelle 9:** Anpassungswerte von Gleichung (2) für jeweils vier Reflexe aus TIVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

Reflex	TlCrP <sub>2</sub> S <sub>7</sub>			Reflex	TIVP <sub>2</sub> S <sub>7</sub>		
	$I_0$	$T_c / K$	$\beta$		$I_0$	$T_c / K$	$\beta$
( $\bar{4}3\bar{2}$ )	243(12)	226(1)	0,54(3)	(0 $\bar{5}3$ )	1461(64)	121,1(3)	0,51(2)
(3 $\bar{4}2$ )	170(8)	225(1)	0,50(3)	(342)	1271(104)	121,2(3)	0,55(4)
(3 $\bar{6}0$ )	160(8)	224,5(1)	0,49(3)	( $\bar{1}65$ )	861(83)	120,5(5)	0,52(5)
( $\bar{3}4\bar{2}$ )	192(10)	226(1)	0,51(3)	( $\bar{1}6\bar{5}$ )	632(19)	120,63(15)	0,516(14)

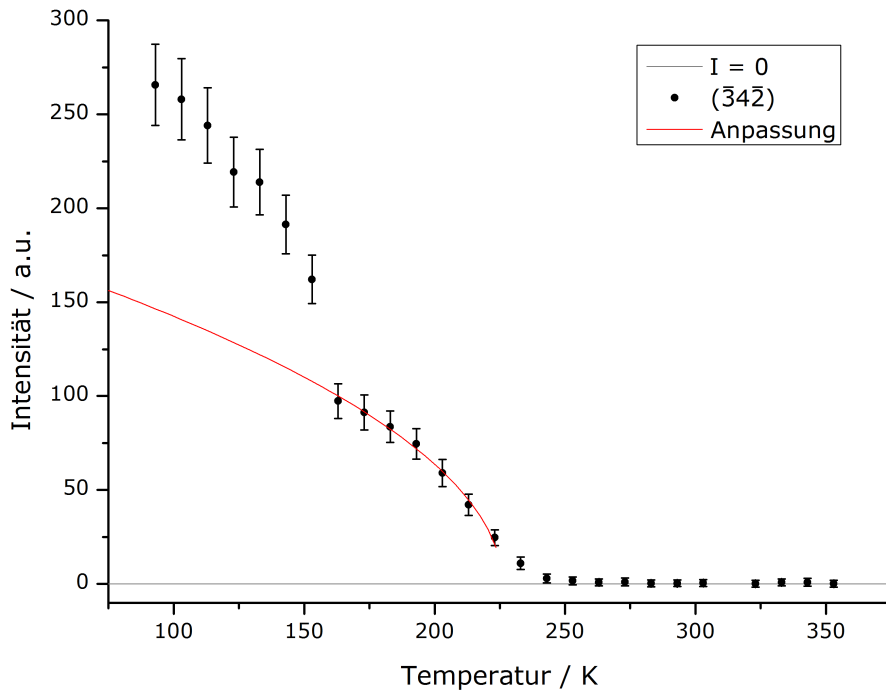
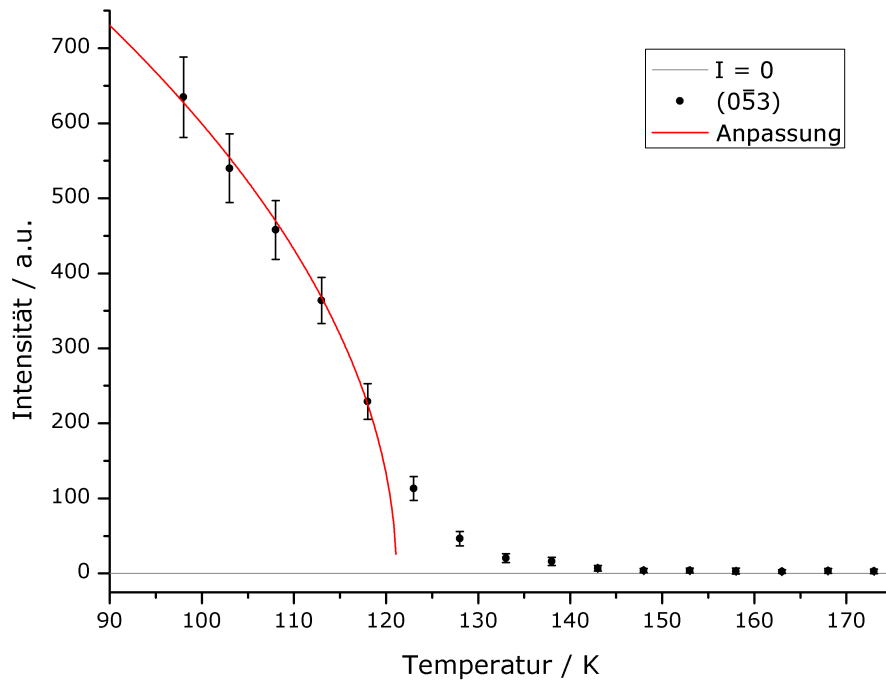
jedoch langsamer als nach Gleichung 2 erwartet. Diese Beobachtungen zeigen, dass auch TIVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, zusätzlich zum Phasenübergang 2. Ordnung, einen Phasenübergang 1. Ordnung durchläuft. Dieser kann hier nicht direkt bestimmt werden, da Messungen unter 90 K an den verwendeten Geräten nicht möglich sind. Jedoch ist der schleichende Abfall an Intensität nach dem theoretischen  $T_c$  ein Zeichen für die Verknüpfung eines Phasenübergangs 2. Ordnung mit einem vorangegangenen Phasenübergang 1. Ordnung. Dieser Abfall tritt in beiden Verbindungen auf. Demnach ist der Phasenübergang nicht bei den aus Gleichung 2 ermittelten Werte für  $T_c$  abgeschlossen, sondern erst, wenn  $I = 0$  gilt. Dennoch kann aus der Anpassung eine Information gewonnen werden, die sonst nur durch weitere Experimente erhalten werden könnte. Der Faktor  $\beta$  ist eine Kenngröße für die Wechselwirkung im Kristall, welche zum Mechanismus des Phasenübergangs führt. Bei einem Wert von  $\beta = 0,33$  ist der Phasenübergang auf eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Atomen im Kristall zurückzuführen (Heisenberg-Verhalten), beispielsweise eine magnetische Wechselwirkung. Ein Wert von  $\beta = 0,5$  lässt dagegen auf eine langreichweitige Wechselwirkung schließen (Landau-Verhalten)<sup>[50]</sup>. In Tabelle 9 ist zu erkennen, dass viele der ermittelten Werte für  $\beta$  sowohl in TIVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> als auch in TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> innerhalb der Fehlergrenzen bei  $\beta = 0,50$  liegen. Im gewichteten Mittel ergibt sich nach der Formel

$$\bar{\beta} = \frac{\sum_i^n w_i \beta_i}{\sum_i^n w_i} \text{ mit } w_i = \frac{1}{\sigma \beta_i} \quad (5)$$

$$\sigma \bar{\beta} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i^n w_i}} \quad (6)$$

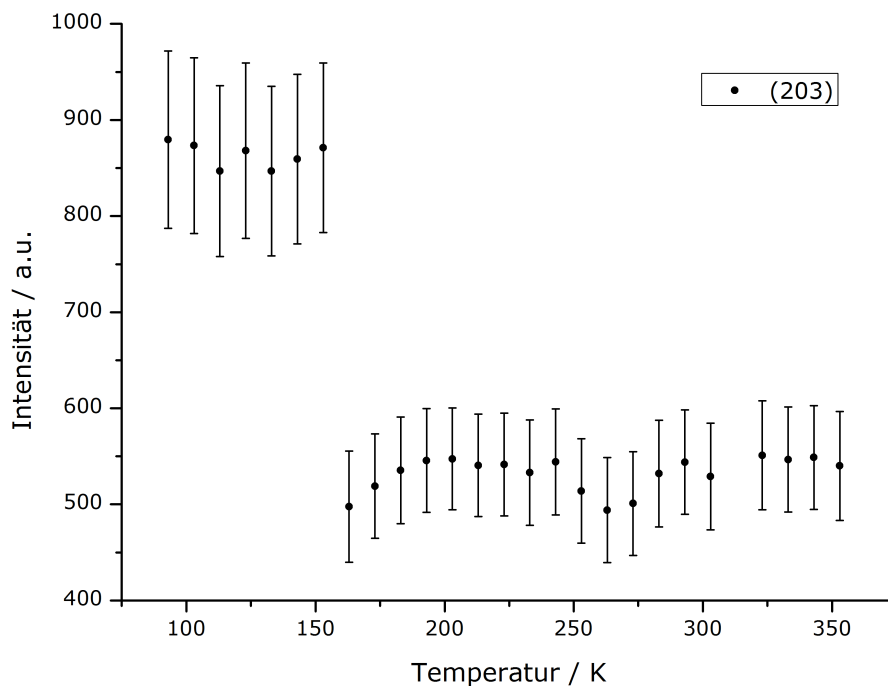
für TIVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>  $\bar{\beta} = 0,517(11)$  und für TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>  $\bar{\beta} = 0,510(15)$ . Demnach wird dieser Phasenübergang durch eine langreichweitige Wechselwirkungen im Kristall getrieben.

Die Auswirkung auf die Kristallstruktur beim Phasenübergang zweiter Ordnung in diesem Strukturtypen ist offensichtlich durch den Symmetrieabstieg bei höheren Temperaturen gegeben. Der Phasenübergang erster Ordnung ist nicht so klar zu beschreiben. Um dennoch die Auswirkung dieses Phasenübergangs zu ermitteln, wurden weitere Details der Parameterveränderungen der

(a) Reflexintensitäten von  $(\bar{3}4\bar{2})$  aus  $TiCrP_2S_7$  mit Anpassung zwischen 163 K und 223 K.(b) Reflexintensitäten von  $(0\bar{5}3)$  aus  $TlVP_2S_7$  mit Anpassung zwischen 98 K und 118 K.

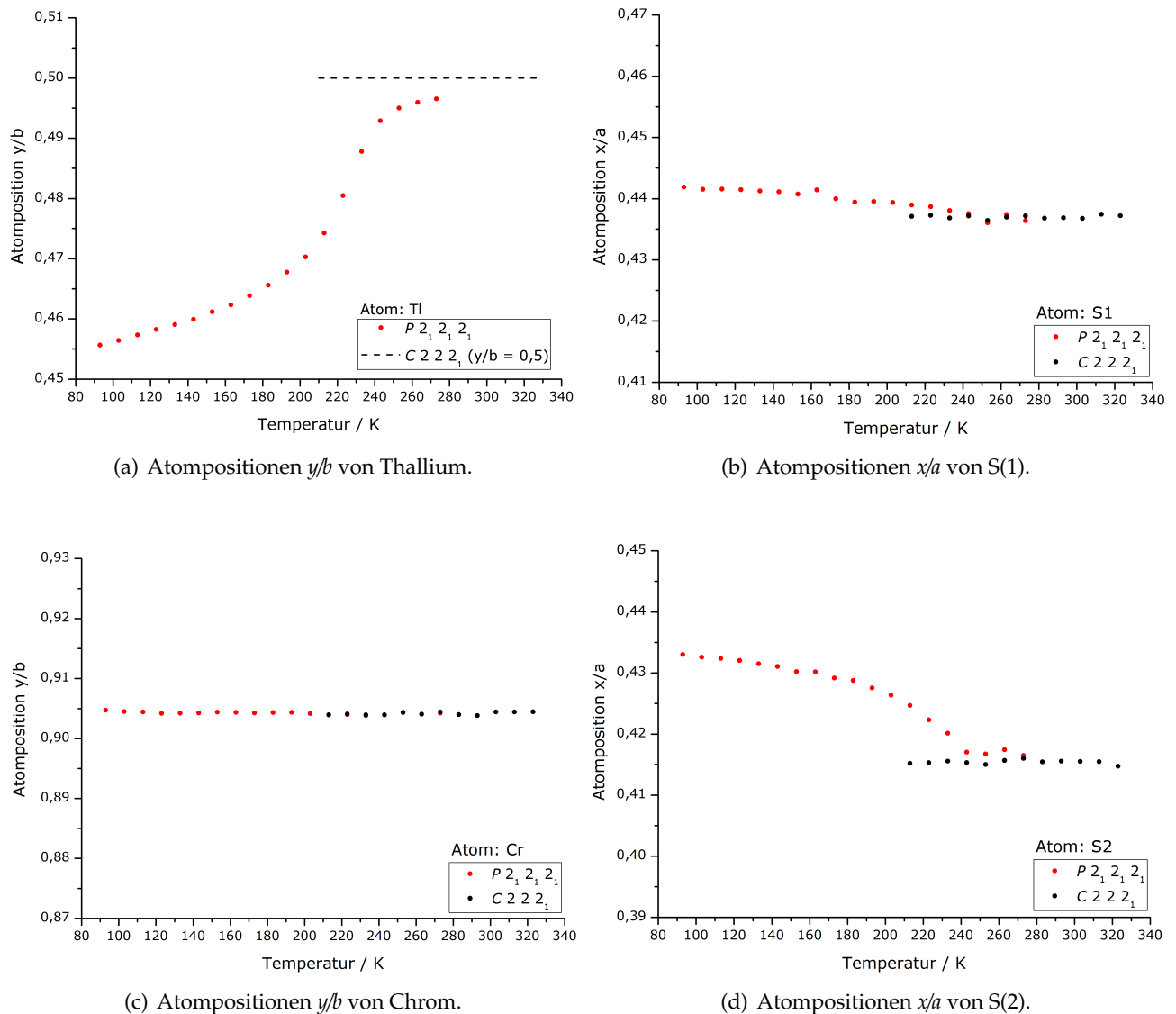
**Abbildung 22:** Anpassung nach der *Landau-Lifshitz*-Theorie an Intensitäten von Reflexen des Typs  $h + k \neq 2n$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

Verbindung  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  im Verlauf der Temperatur betrachtet. Zunächst kann die Diskontinuität



**Abbildung 23:** Die Intensitäten des Reflexes (203) in Abhängigkeit von der Temperatur von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$ . Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

der Reflexintensitäten von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  um 153 K auch bei Reflexen festgestellt werden, die beim Phasenübergang zweiter Ordnung nicht auf  $I = 0$  zulaufen (s. Abb. 23). Als nächstes wurden die folgenden Aspekte der Kristallstruktur jeweils im Verlauf der Temperatur betrachtet: die Gitterparameter, die Atompositionen und die Größe der Ellipsoide. Im Temperaturbereich zwischen 213 K und 273 K wurden die Kristallstrukturberechnungen sowohl in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  als auch in  $C222_1$  durchgeführt, um die Umgebung des Phasenübergangs zweiter Ordnung besser abzubilden. Unter 213 K wurde entsprechend nur die Raumgruppe  $P2_12_12_1$  betrachtet und über 273 K nur die Raumgruppe  $C222_1$ . Lediglich die Gitterparameter bleiben bei diesen Berechnungen identisch. Zunächst sollen jedoch die Atompositionen analysiert werden. Hierbei wurde jedes Atom einer Formeleinheit (Tl, Cr, P(1/2) und S(1)-(7)) in jeder Raumrichtung relativ zur entsprechenden kristallographischen Hauptachse ( $x/a$ ,  $y/b$  und  $c/z$ ) gegen die Temperatur im Bereich von 93 K bis 323 K aufgetragen. Von den Werten für  $x/a$  aus den Berechnungen in der Raumgruppe  $C222_1$  wurde jeweils 0,25 abgezogen, da die Koordinatentransformation zwischen  $C222_1$  und  $P2_12_12_1$  eine Verschiebung des Ursprungs gemäß „ $x + \frac{1}{4}, y, z$ “ verlangt. Außerdem sind Werte, die aufgrund von Lagesymmetrien in  $C222_1$  konstant sind, als Linie dargestellt. Die größte Differenz der Atompositionen zwischen 93 K und 323 K weist Thallium in  $y/b$  mit  $\Delta = 0,044$  auf. In Abbildung 24 sind exemplarisch vier Verläufe von Atompositionen dargestellt, die übrigen Verläufe sind im Anhang zu finden. Die y-Achse aller Graphen wurde hierbei auf einen Bereich von 0,06 festgelegt, um Unterschiede in den Verläufen besser zu quantifizieren. Allgemein sind zwei unterschiedliche Verläufe der Atompositionen zu finden: eine konstante Position über alle

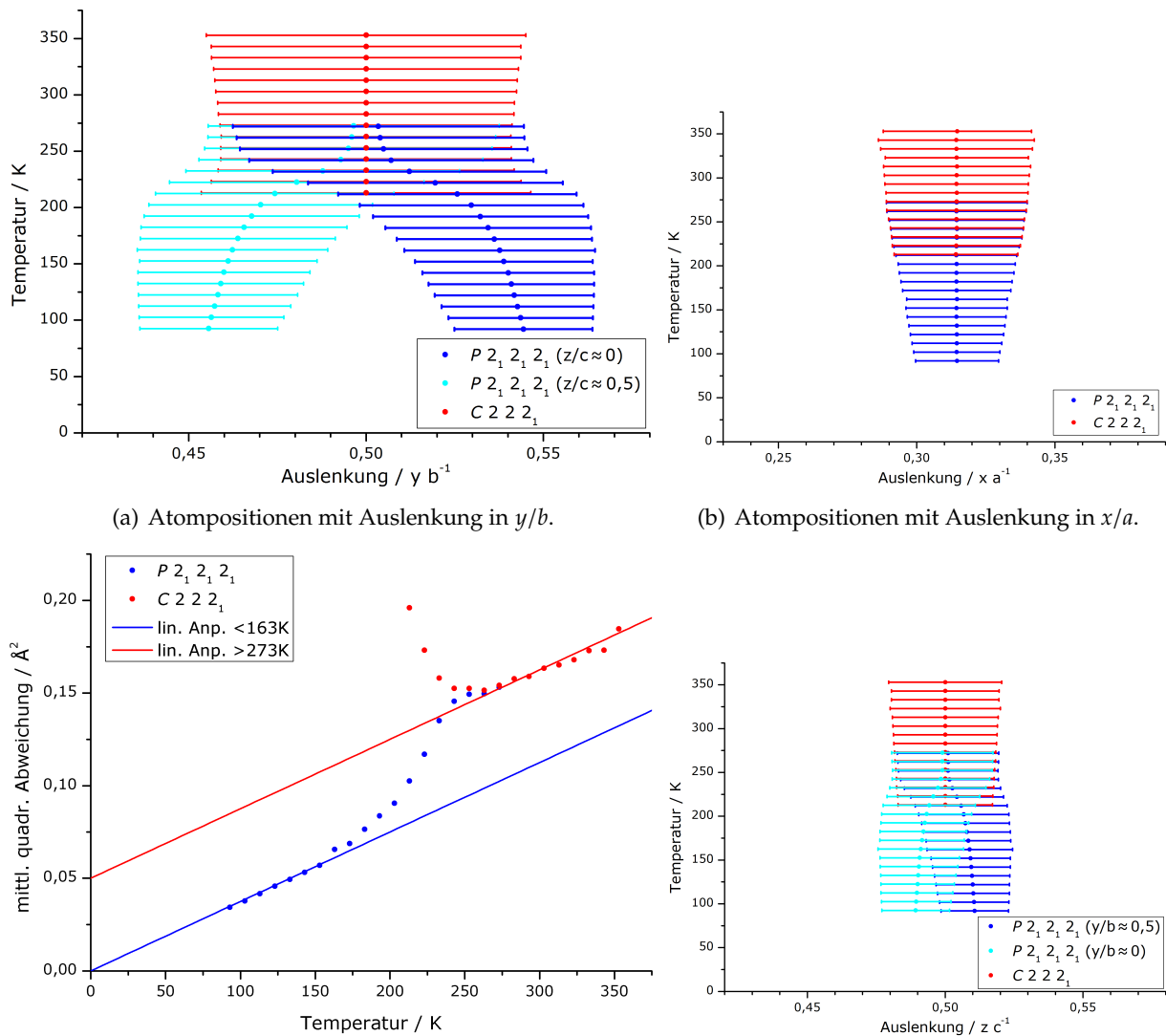


**Abbildung 24:** Änderung ausgewählter Atompositionen in der Kristallstruktur von  $TiCrP_2S_7$  im Verlauf der Temperatur.

Temperaturen wie bei  $Cr-y/b$  (s. Abb. 24 (c)) und ein exponentieller Verlauf, der auf eine konstante Atomposition ab 243 K zuläuft wie bei  $Tl-y/b$ ,  $S(1)-x/a$  und  $S(2)-x/a$  (s. Abb. 24 (a), (b), und (d)). Bei den exponentiellen Verläufen gibt es jedoch Unterschiede. Zunächst ist die Differenz zwischen 93 K und dem konstanten Wert ab 243 K unterschiedlich, sodass in dieser Darstellung bei  $S(1)-x/a$  der exponentielle Verlauf kaum zu erkennen ist. Bei  $Tl-y/b$  und  $S(2)-x/a$  decken sich die Atompositionen der beiden Raumgruppen im Bereich ab 243 K jedoch nicht. Im Fall von  $Tl-y/b$  ist dies auf die allgemeine Lage und das weiterhin ausgeprägte Schwingungsellipsoid in dieser Richtung in  $C222_1$  zurückzuführen. Bei  $S(2)-x/a$  ist der Abstand zwischen den Atompositionen in  $C222_1$  und  $P2_12_12_1$  kleiner, aber dennoch auffällig. Ab 273 K decken sich die Positionen. Wie zu erwarten kann anhand der Atompositionen demnach gut die Änderungen des Phasenübergangs zweiter Ordnung abgebildet werden. Der Übergang erster Ordnung zeigt hier keine starken Auswirkungen. Dennoch kann bei einigen Atompositionen eine Abweichung vom Verlauf bei 153 K gefunden

werden. In den hier gezeigten Beispielen ist dies bei  $S(1)-x/a$  besonders ausgeprägt, aber auch bei  $S(2)-x/a$  zu erkennen. Es scheint sich also bei diesem Phasenübergang um sehr kleine Sprünge weniger Atome in der Kristallstruktur zu handeln.

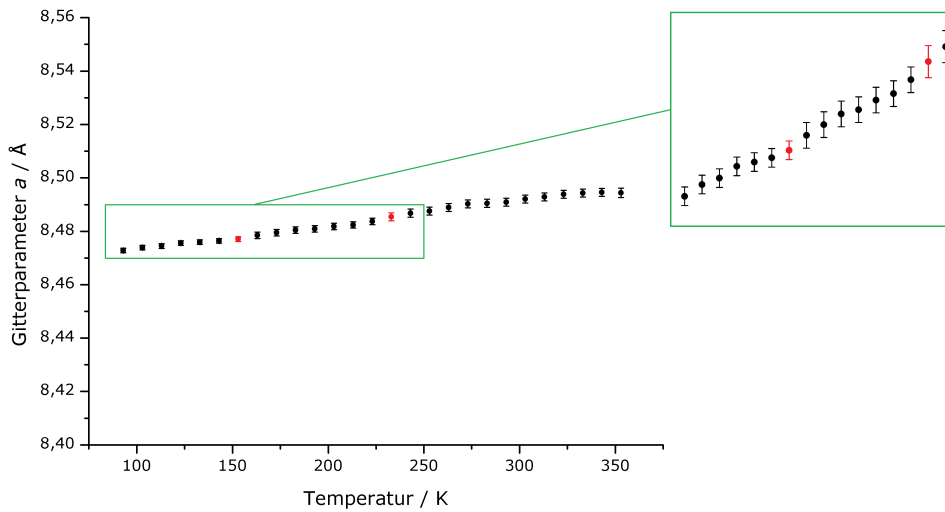
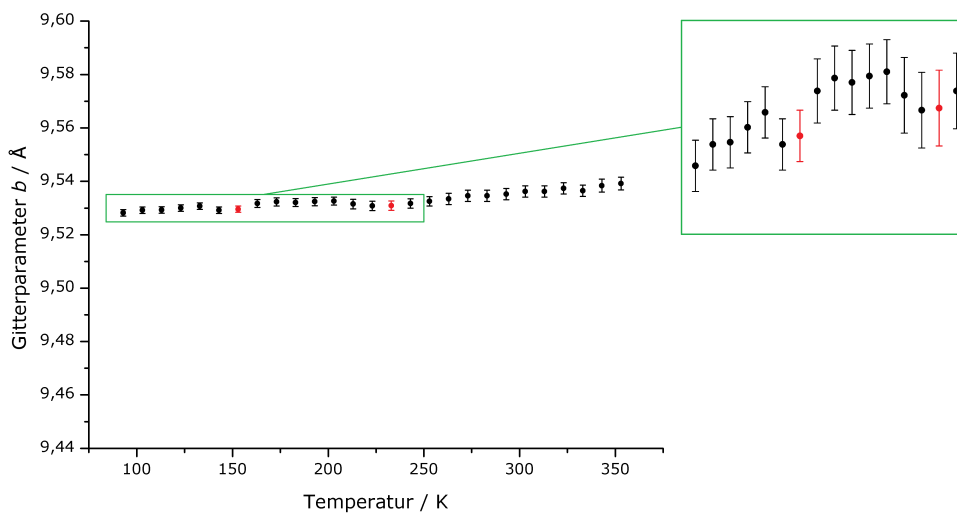
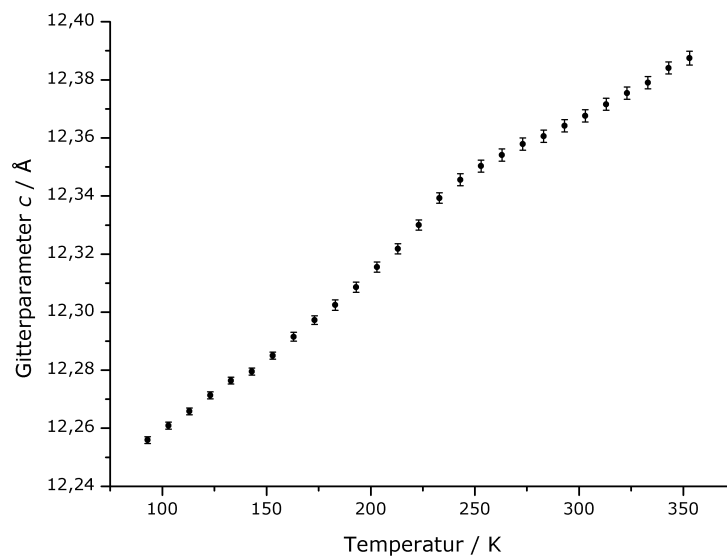
Als weitere Größe wird die Auslenkung des Schwingungsellipsoids von Thallium in kristallographischer  $b$ -Richtung betrachtet. Zuvor wurde bereits erwähnt, dass Thallium in  $\alpha$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ( $C222_1$ ) in kristallographischer  $b$ -Richtung eine spezielle Lage besetzt, deren Schwingungsellipsoid in dieser Richtung jedoch sehr ausgeprägt ist. Dagegen besetzt Thallium in  $\beta$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ( $P2_12_12_1$ ) in kristallographischer  $b$ -Richtung eine allgemeine Lage, deren Schwingungsellipsoid deutlich weniger ausgeprägt ist. Diese allgemeine Lage führt aber dazu, dass die Position in  $y/b$  von zwei in Blickrichtung der kristallographischen  $c$ -Achse hintereinander liegenden Thalliumatomen unterschiedlich ist. Beim Vergleich der Kristallstrukturen, die in den Abbildungen 15 (b) und 18 (b) gezeigt sind, ist zu erkennen, dass die allgemeinen Positionen von  $\beta$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> im Bereich des Schwingungsellipsoids der speziellen Lage von  $\alpha$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> liegen. Um die Überlappungen genauer zu verstehen und ausreichend abzubilden, ist in Abbildung 25 (a) die Temperatur gegen diese Atompositionen mit ihrer jeweiligen Auslenkung in Abhängigkeit der Raumgruppe aufgetragen. Hierzu wurde jeweils die mittlere quadratische Auslenkung (QM) herangezogen. Da diese jedoch in  $\text{Å}^2$  angegeben ist, muss zunächst die Wurzel gezogen und durch den Gitterparameter  $b$  bei der jeweiligen Temperatur geteilt werden, um die Auslenkung ebenfalls in Abhängigkeit von  $y/b$  zu erhalten. In Abbildung 25 (a) ist zu erkennen, dass die Auslenkungen der beiden Positionen in  $P2_12_12_1$  ab 203 K überlappen und diese Überlappung mit steigender Temperatur immer größer wird. Bis 153 K wird die Auslenkung kontinuierlich größer, zwischen 153 K und 163 K ist eine Diskontinuität in der Vergrößerung zu erkennen. Ab 213 K ist auch die Atomposition und die Auslenkung in  $C222_1$  gezeigt. Die Auslenkung des Ellipsoids  $C222_1$  nimmt zunächst mit steigender Temperatur deutlich ab, was daran liegt, dass die Verbindung erst ab 243 K in  $C222_1$  vorliegt. Die Auslenkung der Positionen in  $P2_12_12_1$  übersteigen im gesamten Temperaturbereich, in dem sowohl  $C222_1$  als auch  $P2_12_12_1$  betrachtet werden (213 K bis 273 K), die Auslenkung bei Annahme der Raumgruppe  $C222_1$ . In den Abbildungen 25 (b) und (d) sind die gleichen Auftragungen für die Auslenkung des Thalliumatoms in  $x/a$  und in  $z/c$  gezeigt. Da die Atomposition von Thallium in kristallographischer  $a$ -Richtung konstant bleibt, ist in 25 (b) die lineare Vergrößerung der Auslenkung des Schwingungsellipsoids gut zu erkennen. In Abbildung 25 (d) laufen, ebenso wie in Abbildung 25 (a), zwei Atompositionen auf den Wert 0,5 in  $C222_1$  zu. Hier liegen diese Positionen jedoch auch bei niedrigen Temperaturen deutlich näher zusammen, sodass die Auslenkung der beiden Schwingungsellipsoide immer überlappt. In Abbildung 25 (c) sind nun nur die Auslenkungen gegen die Temperatur aufgetragen, um den Einfluss der Atomposition aus der vorherigen Auftragung auszuklammern. Daher wurde hier auch direkt das quadratische Mittel der Auslenkung betrachtet. Hierbei ist zu erkennen, dass der kontinuierliche Anstieg der Auslenkung bis 153 K linear ist und mit einer Gerade der Form  $y/b = 3,75 \cdot 10^{-4}T$  angepasst werden kann. Entsprechend verläuft diese Gerade durch den Ursprung und die Auslenkung ist als  $QM = 0 \text{ Å}^2$



(c) mittlere quadratische Abweichung in  $\text{\AA}^2$  von Thallium in kristallographischer  $b$ -Richtung mit Anpassungen in den linearen Bereichen.

**Abbildung 25:** Änderung der Atomposition und Auslenkung des entsprechenden Schwingungsellipsoids von Thallium in  $\text{TiCrP}_2\text{S}_7$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

bei  $T = 0\text{ K}$  anzunehmen. Bis  $153\text{ K}$  ist die Auslenkung demnach ein rein thermischer Effekt. Ab  $163\text{ K}$  steigt die Auslenkung exponentiell an, jedoch mit einer kleinen Diskontinuität zu dem vorherigen linearen Verlauf. Dies bestätigt die Diskontinuität aus der Auftragung in Abbildung 25 (a). Die Auslenkung in  $C 2 2 2_1$  fällt zwischen  $213\text{ K}$  und  $233\text{ K}$  exponentiell ab, womit erneut gezeigt werden kann, dass eine Betrachtung der Struktur in dieser Raumgruppe bei diesen Temperaturen nicht sinnvoll ist. Ab  $243\text{ K}$  sind die Auslenkungen für beide Raumgruppen für einen kleinen Bereich nahezu konstant auf dem gleichen Wert, ab  $273\text{ K}$  steigt die Auslenkung dann wieder linear an. Dieser lineare Anstieg kann mit der Geradengleichung  $QM = 3,75 \cdot 10^{-4}T + 0,05003\text{ \AA}^2$  angepasst werden. Die Steigung ist demnach identisch zur Steigung der Auslenkung bis  $153\text{ K}$ , wodurch diese Gerade nicht durch den Ursprung geht und die Auslenkung der Schwingung nicht rein thermischen Ursprungs ist. Der Abstand von etwa  $0,05\text{ \AA}^2$  zwischen diesen beiden Geraden entspricht in  $y/b$  (mit  $b = 9,535\text{ \AA}$ ) einem Abstand von etwa  $0,024\text{ \AA}$ . Diese Beobachtungen lassen

(a) Länge des Gitterparameters  $a$  in Abhängigkeit von der Temperatur.(b) Länge des Gitterparameters  $b$  in Abhängigkeit von der Temperatur.(c) Länge des Gitterparameters  $c$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

**Abbildung 26:** Änderung der Gitterparameter in  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  in Abhängigkeit von der Temperatur, mit Vergrößerungen zwischen 93 K und 253 K für  $a$  und  $b$ . Rot gefärbte Punkte entsprechen den Phasenumwandlungstemperaturen 153 K und 243 K. Die Fehlerbalken entsprechen der dreifachen Standardabweichung.

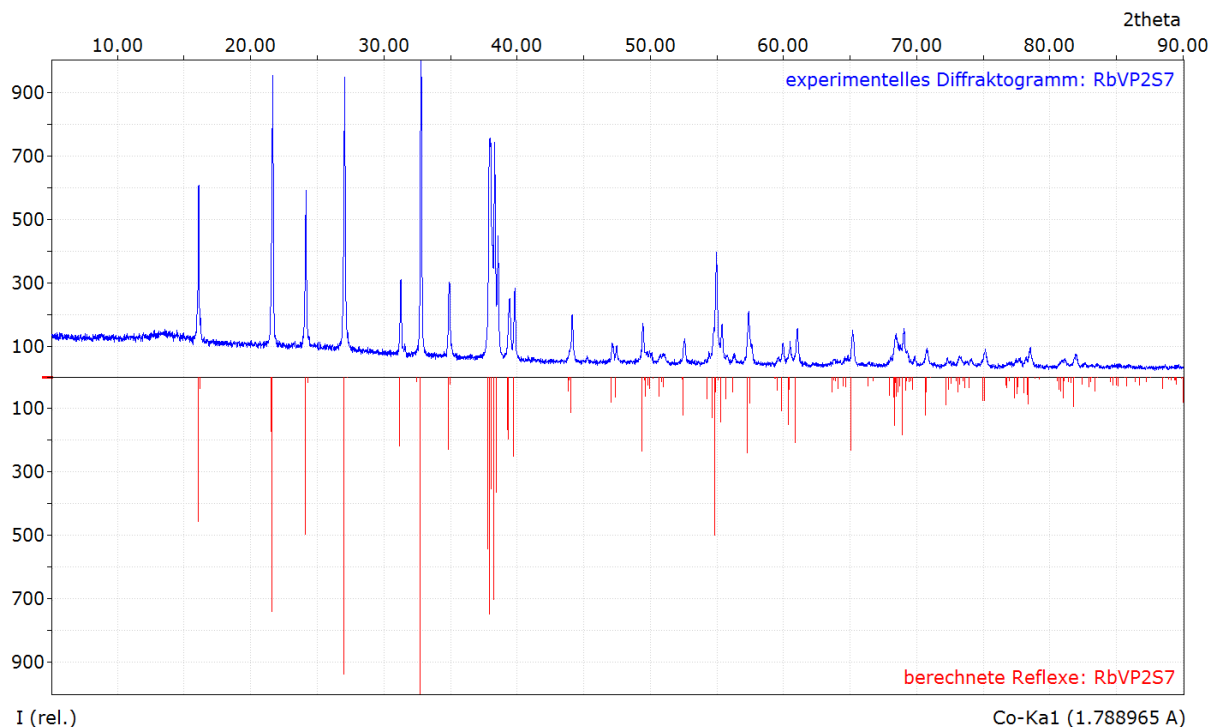


den Schluss zu, dass der Phasenübergang auf eine statistische Verteilung der Thalliumionen in  $b$ -Richtung zurückzuführen ist, die gemittelt die höhere Symmetrie ergibt. Demnach lässt sich das große Schwingungsellipsoid in  $C 2 2 2_1$  dadurch erklären, dass die Thalliumionen im Kristall nicht alle auf  $y/b = 0,5$  liegen, sondern in einem Bereich von etwa  $0,466 < y/b < 0,524$ , sodass sich gemittelt  $y/b = 0,5$  ergibt. In  $P 2_1 2_1 2_1$  ist in einer Schicht  $y/b < 0,5$  und in der anderen  $y/b > 0,5$ . Bei niedrigen Temperaturen weichen demnach die Thalliumionen einander von einer Schicht zur nächsten aus. Mit steigender Temperatur steigt der Abstand zwischen den Schichten und die Ionen rücken näher in die Mitte. Dies geschieht bis 153 K kontinuierlich. Beim Phasenübergang erster Ordnung ist anzunehmen, dass die Ionen nicht mehr abwechselnd auf  $y/b < 0,5$  und  $y/b > 0,5$ , sondern es einen geringen Prozentsatz an Schichten gibt, in dem drei Thalliumionen auf  $y/b < 0,5$  oder  $y/b > 0,5$  hintereinander liegen. Die Abstoßung der Thalliumionen zwischen zwei Schichten sinkt also. Dies ist dadurch zu erkennen, dass in den vorliegenden Kristallstrukturberechnungen die mittlere quadratische Schwingungsauslenkung ab 163 K vom linearen Verlauf abweicht. Dieser Prozentsatz an abweichenden Schichten steigt bis 243 K kontinuierlich, bis der Zustand in  $C 2 2 2_1$  erreicht ist, in welchem die Thalliumionen keinerlei Abstoßung mehr zwischen den Schichten aufweisen und statistisch im Bereich  $0,466 < y/b < 0,524$  verteilt sind.

Die letzte Größe der Kristallstruktur, die hier in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet werden soll, sind die Gitterparameter. In Abbildung 26 sind entsprechend die Längen von  $a$ ,  $b$  und  $c$  gegen die Temperatur aufgetragen, wobei die Länge der  $y$ -Achse auf  $0,16 \text{ \AA}$  festgelegt wurde und die Temperaturen der Phasenübergänge markiert wurden. Alle drei Gitterparameter werden mit steigender Temperatur größer, was auf ausgeprägtere Schwingungen der Atome mit steigender Temperatur zurückzuführen ist. Es ist zu erkennen, dass  $c$  der Gitterparameter mit der größten Änderung ist ( $\Delta = 0,131(2) \text{ \AA}$  zwischen 93 K und 363 K) und der Anstieg bei  $b$  sehr flach ( $\Delta = 0,011(1) \text{ \AA}$  zwischen 93 K und 363 K) und nicht kontinuierlich ist. Auch bei  $a$  ist die Änderung mit  $\Delta = 0,0216(9) \text{ \AA}$  zwischen 93 K und 363 K im Vergleich zu  $c$  klein, aber der Anstieg ist kontinuierlich. Um Änderungen der Gitterparameter um die Phasenübergänge besser erkennen zu können, ist der Temperaturbereich 93 K bis 253 K für die Gitterparameter  $a$  und  $b$  zusätzlich vergrößert dargestellt. Der Phasenübergang zweiter Ordnung führt bei  $a$  und  $c$  zu einer einer verringerten Steigung im Verlauf. Bei  $b$  ist in der Vergrößerung zu sehen, dass der Gitterparameter zwischen 203 K und 213 K kleiner wird und somit eine negative thermische Ausdehnung zeigt. In den Vergrößerungen der Gitterparameter  $a$  und  $b$  ist auch beim ersten Phasenübergang um 153 K eine Abweichung vom zunächst linear wirkenden Verlauf zu finden. Im Fall von  $a$  führt dies eher zu einem wellenförmig ansteigenden Verlauf des Gitterparameters mit der Temperatur. Bei  $b$  ist die Änderung um 153 K erneut diskontinuierlich.

### 3.1.4 Reproduktion der Synthese von RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

Die namensgebende Verbindung des Strukturtyps wurde in dieser Arbeit ebenfalls synthetisiert, um magnetische Messungen in einem größeren Temperaturbereich vorzunehmen, als dies in der Veröffentlichung von 1993<sup>[11]</sup> geschehen ist. Dazu war es notwendig die Verbindung phasenrein herzustellen. Das Pulverdiffraktogramm in Abbildung 27 zeigt, dass dies gelungen ist.



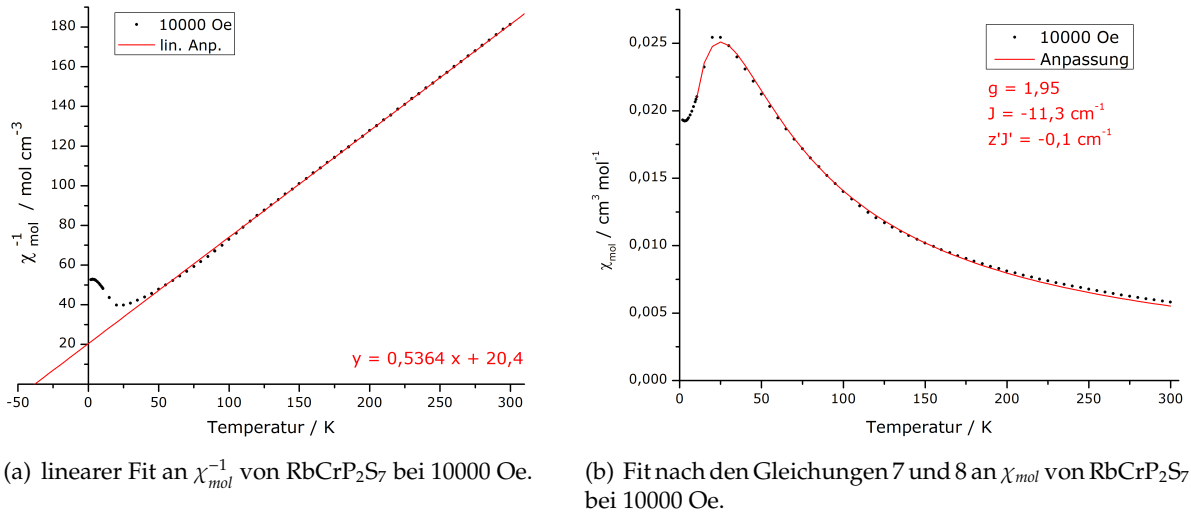
**Abbildung 27:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (blau) im Vergleich zu Reflexlagen und Intensitäten des aus der Kristallstruktur berechneten Pulverdiffraktogramms von RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> nach [11] (rot).

### 3.1.5 Magnetische Messungen von M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Verbindungen

Wie in Abschnitt 1.1.1 ausgeführt, ist von RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bisher nur eine magnetische Messung zwischen 80 K und 300 K bekannt. Daher wurde von RbCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> eine Messung unter Heliumkühlung durchgeführt, woraufhin auch RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> synthetisiert und ebenfalls eine magnetische Messung unter Heliumkühlung durchgeführt wurde. Weiterhin wurde TiCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> auf seine magnetischen Eigenschaften untersucht. Magnetisch aktiv ist in allen Verbindungen jeweils das dreiwertige Übergangsmetallion, wobei es sich bei Cr<sup>3+</sup> um ein Ion mit d<sup>3</sup>-Konfiguration und bei V<sup>3+</sup> um ein Ion mit d<sup>2</sup>-Konfiguration handelt.

#### 3.1.5.1 RbCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

Es wurde eine magnetische Messung im Bereich zwischen 1 K und 300 K bei einem angelegten Magnetfeld von B = 10000 Oe durchgeführt. Bei der Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität  $\chi_{mol}^{-1}$  gegen die Temperatur, ist zu erkennen, dass die Kurve zwischen 50 K und 300 K linear verläuft (s. Abb. 28 (a)). Zwischen 30 K und 10 K ist im Verhältnis zum linearen Bereich



**Abbildung 28:** Molare und reziproke molare Suszeptibilität von  $RbCrP_2S_7$ .

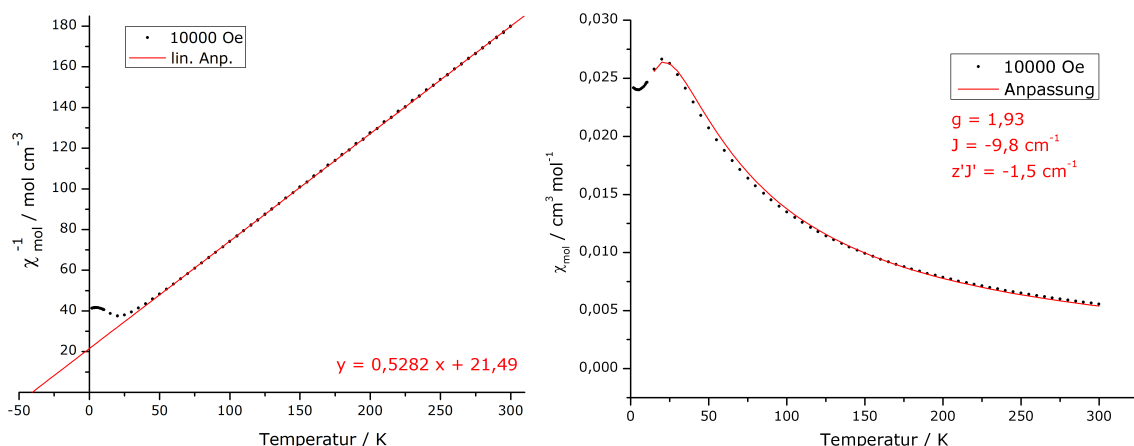
ein steiler Anstieg zu erkennen, der auf eine antiferromagnetische Kopplung hindeutet. Die Néel-Temperatur liegt hier bei  $T_N = 25$  K. Unter 10 K fällt die Kurve dagegen wieder etwas ab, was auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen ist. Es wurde eine Anpassung an den linearen Bereich vorgenommen, um aus dem Curie-Weiss-Gesetz das magnetische Moment der Probe zu bestimmen. Daraus ergab sich die in Abbildung 28 (a) gezeigte Geradengleichung, aus welcher  $\mu_{exp} = 3,86 \mu_B$  und  $\Theta = -38$  K bestimmt wurden. Das magnetische Moment stimmt demnach sehr gut mit der *spin-only* Formel überein, nach welcher sich für  $Cr^{3+}$   $\mu_{eff} = 3,87 \mu_B$  ergibt. Die negative Curie-Temperatur bestätigt, dass bei niedrigen Temperaturen eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Um diese genauer zu bestimmen, wurde in Abbildung 28 (b) die molare Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  gegen die Temperatur aufgetragen und im Bereich von 10 K bis 300 K mit Hilfe der *van Vleck*-Formel für Dimere angepasst. Die verwendete Formel für die Kopplung zwischen zwei benachbarten  $Cr^{3+}$ -Zentren mit der Spinquantenzahl  $S = 3/2$  lautet nach [46]

$$\chi_{Dim}(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{2kT} \cdot \frac{2exp(2x) + 10exp(6x) + 28exp(12x)}{1 + 3exp(2x) + 5exp(6x) + 7exp(12x)} \quad \text{mit } x = \frac{J}{kT} \quad (7)$$

Hierbei ist  $N_A$  die Avogadro-Zahl,  $g$  der Landé-Faktor,  $\mu_B$  das Bohr'sche Magneton,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $J$  die Kopplungskonstante. Zusätzlich zur intradimeren Kopplung wurde auch die interdimeren Kopplung angepasst. Diese ergibt sich aus einer Erweiterung von Formel 7 nach [46] zu

$$\chi(T) = \frac{\chi_{Dim}(T)}{1 - (2z'J'/N_A g^2 \mu_B^2) \chi_{Dim}(T)} \quad (8)$$

Hierbei ist  $z'$  die Anzahl an Dimeren, die miteinander koppeln und  $J'$  die Kopplungskonstante. Die beste Anpassung an diese Gleichungen wurde mit  $g = 1,95$ ,  $J = -11,3 \text{ cm}^{-1}$  und  $z'J' = -0,1 \text{ cm}^{-1}$  erreicht. Somit ist die Kopplung hier größer als in  $K_6[Cr_2(PS_4)_4]$ <sup>[18]</sup> mit  $J = -4 \text{ cm}^{-1}$  und  $K_3[Cr_2(PS_4)_3]$ <sup>[19][20]</sup> mit  $J = -4,2 \text{ cm}^{-1}$  und  $z'J' = -0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

3.1.5.2  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$ 

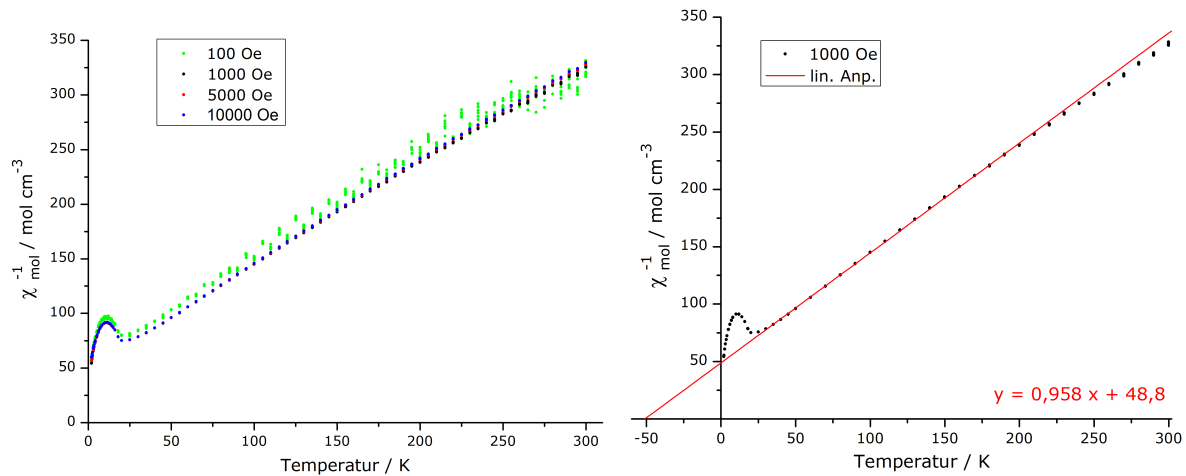
(a) linearer Fit an  $\chi_{mol}^{-1}$  von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  bei 10000 Oe. (b) Fit nach den Gleichungen 7 und 8 an  $\chi_{mol}$  von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  bei 10000 Oe.

**Abbildung 29:** Molare und reziproke molare Suszeptibilität von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$ .

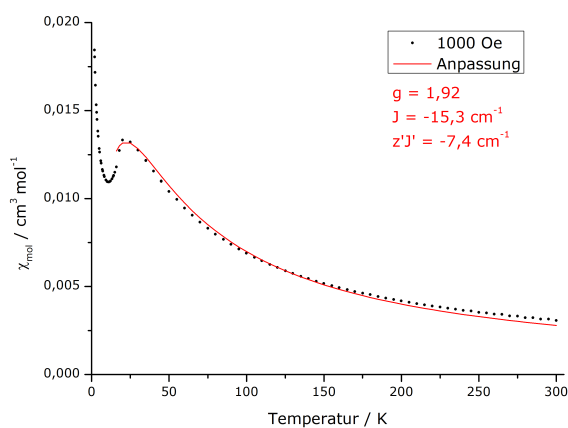
Es wurde eine magnetische Messung im Bereich zwischen 1 K und 300 K bei einem angelegten Magnetfeld von  $B = 10000 \text{ Oe}$  durchgeführt. Bei der Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilität  $\chi_{mol}^{-1}$  gegen die Temperatur, ist zu erkennen, dass die Kurve zwischen 50 K und 300 K linear verläuft (s. Abb. 29 (a)). Zwischen 30 K und 10 K ist im Verhältnis zum linearen Bereich ein steiler Anstieg zu erkennen, der auf eine antiferromagnetische Kopplung hindeutet. Die Néel-Temperatur liegt hier bei  $T_N = 20 \text{ K}$ . Unter 10 K fällt die Kurve dagegen wieder etwas ab, was auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen ist. Es wurde eine Anpassung an den linearen Bereich vorgenommen, um aus dem Curie-Weiss-Gesetz das magnetische Moment der Probe zu bestimmen. Daraus ergab sich die in Abbildung 29 (a) gezeigte Geradengleichung, aus welcher  $\mu_{exp} = 3,89 \mu_B$  und  $\Theta = -41 \text{ K}$  bestimmt wurden. Das magnetische Moment stimmt demnach sehr gut mit der *spin-only* Formel überein, nach welcher sich für  $\text{Cr}^{3+}$   $\mu_{eff} = 3,87 \mu_B$  ergibt. Die negative Curie-Temperatur bestätigt, dass bei niedrigen Temperaturen eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Um diese genauer zu bestimmen, wurde in Abbildung 28 (b) die molare Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  gegen die Temperatur aufgetragen und im Bereich von 10 K bis 300 K mit Hilfe der *van Vleck*-Formel für Dimere (s. Gln. 7) und der Erweiterung für die interdimere Kopplung (s. Gln. 8) angepasst. Die beste Anpassung an diese Gleichungen wurde mit  $g = 1,93$ ,  $J = -9,8 \text{ cm}^{-1}$  und  $z'J' = -1,5 \text{ cm}^{-1}$  erreicht. Die intradimere Kopplung ist demnach etwas geringer als in  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$ , wogegen die interdimere Kopplung größer ist.

3.1.5.3  $\text{RbVP}_2\text{S}_7$ 

Es wurden magnetische Messungen im Bereich zwischen 1 K und 300 K jeweils bei den angelegten Magnetfeldern mit  $B = 100 \text{ Oe}$ ,  $1000 \text{ Oe}$ ,  $5000 \text{ Oe}$  und  $10000 \text{ Oe}$  durchgeführt. In Abb. 30 (a) ist zu erkennen, dass bei den Magnetfeldern mit  $B = 1000 \text{ Oe}$ ,  $5000 \text{ Oe}$  und  $10000 \text{ Oe}$  die Verläufe in etwa

(a)  $\chi_{mol}^{-1}$  von  $RbVP_2S_7$  bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern(b) linearer Fit an  $\chi_{mol}^{-1}$  von  $RbVP_2S_7$  bei 1000 Oe**Abbildung 30:** Reziproke molare Suszeptibilität von  $RbVP_2S_7$ .

gleich sind, bei  $B = 100$  Oe jedoch starke Schwankungen auftreten. Daher wurde für die weiteren Betrachtungen die Messung mit  $B = 1000$  Oe herangezogen. Diese Messung ist in Abbildung 30 (b) dargestellt. Zwischen 30 K und 200 K ist der Verlauf linear, bei höheren Temperaturen fällt die Kurve leicht ab. Zwischen 30 K und 10 K ist im Verhältnis zum linearen Bereich ein steiler Anstieg zu erkennen, der auf eine antiferromagnetische Kopplung hindeutet. Die Néel-Temperatur liegt hier bei  $T_N = 20$  K. Unter 10 K fällt die Kurve dagegen wieder steil ab, was auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen ist. Zur Quantifizierung des Antiferromagnetismus wurde eine Anpassung an den linearen Bereich vorgenommen. Daraus ergab sich die in Abbildung 30 (b) gezeigte Geradengleichung. Mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes konnten daraus  $\mu_{exp} = 2,89 \mu_B$  und  $\Theta = -51$  K bestimmt werden. Die magnetische Suszeptibilität stimmt demnach sehr gut mit der *spin-only* Formel überein, nach welcher das Spinbahnmoment von  $V^{3+}$   $\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$  ist. Wird mit diesen Erkenntnissen die Messung von Durand *et al.* in Abbildung 4 erneut betrachtet,

**Abbildung 31:** Fit nach den Gleichungen 7 und 8 an  $\chi_{mol}$  von  $RbVP_2S_7$  bei 1000 Oe.

so ist auch dort zu erahnen, dass eine Gerade, die an den Bereich 80 K bis 200 K angepasst wird, auf eine negative Temperatur zuläuft. Die negative Curie-Temperatur bestätigt, dass bei niedrigen Temperaturen eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt. Um diese genauer zu bestimmen, wurde in Abbildung 31 die molare Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  gegen die Temperatur aufgetragen und im Bereich von 10 K bis 300 K mit Hilfe der *van Vleck*-Formel für Dimere angepasst. Da  $V^{3+}$  ein anderes Gesamtspinmoment hat als  $Cr^{3+}$  ( $S(V^{3+})=1, S(Cr^{3+})=3/2$ ), muss hier jedoch ein anderer Term verwendet werden, als für  $RbCrP_2S_7$  und  $TlCrP_2S_7$ . Dieser Term ist nach [46] gegeben

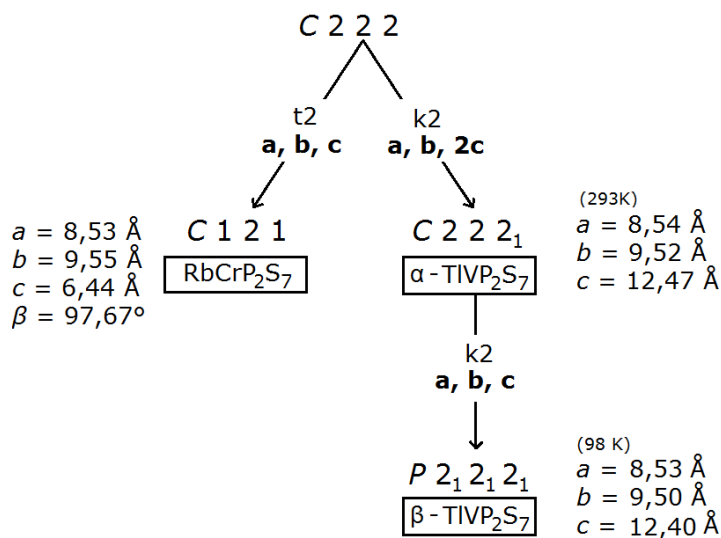
als

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{2kT} \cdot \frac{2\exp(2x) + 10\exp(6x)}{1 + 3\exp(2x) + 5\exp(6x)}. \quad (9)$$

Auch diese Gleichung kann für die intradimere Kopplung mit Hilfe von Gleichung 8 erweitert werden. Die beste Anpassung an diese Gleichungen wurde mit  $g = 1,92$ ,  $J = -15,3 \text{ cm}^{-1}$  und  $z'J' = -7,4 \text{ cm}^{-1}$  erreicht. Sowohl die interdimere Kopplung als auch die intradimere Kopplung sind demnach stärker als in  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  und in  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$ .

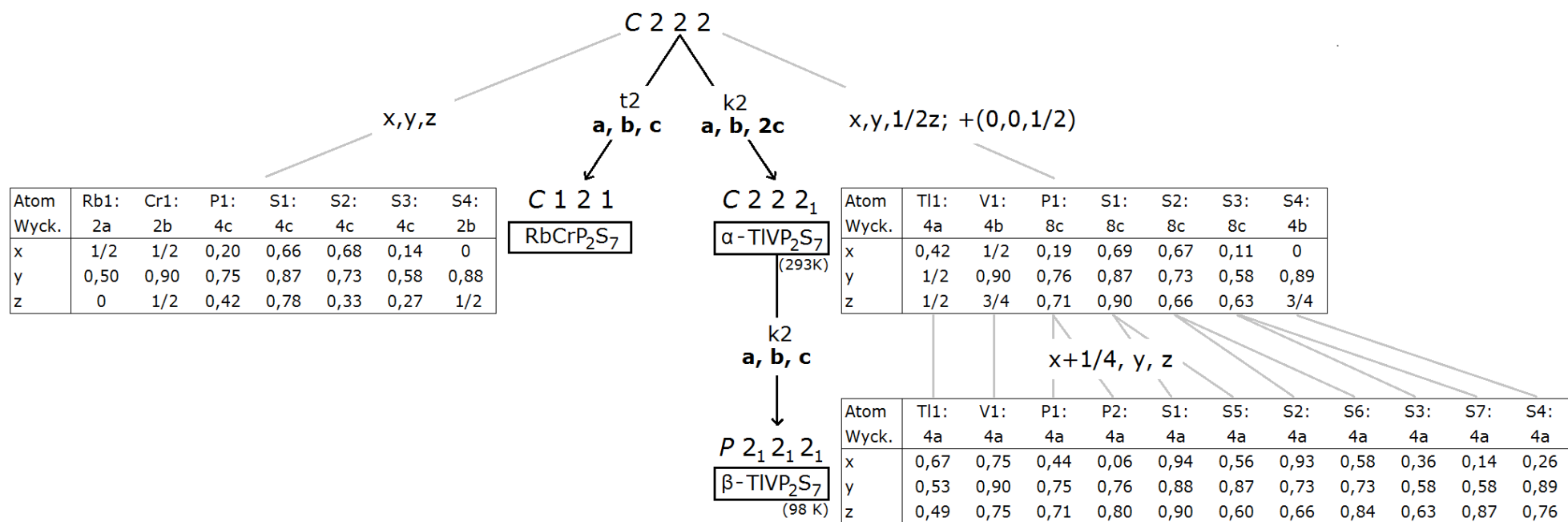
### 3.1.6 Vergleich der $M^I M^{III} \text{P}_2\text{S}_7$ -Strukturen

Alle hier gezeigten Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M^I M^{III} \text{P}_2\text{S}_7$  weisen trotz unterschiedlicher Strukturtypen deutliche Ähnlichkeiten auf. Es handelt sich jeweils um Schichtstrukturen, wobei die  ${}^2_\infty[M^{III}(\text{P}_2\text{S}_{2/2}\text{S}_6)_{3/3}]^-$ -Schichten immer gleich aufgebaut sind. Auch die  $M^I$ -Ionen befinden sich jeweils in den Lücken zwischen diesen Schichten. Die beiden neuen Strukturtypen  $\alpha\text{-TlVP}_2\text{S}_7$  und  $\beta\text{-TlVP}_2\text{S}_7$  haben jeweils die doppelte Formeleinheit im Vergleich zu  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ , da die  ${}^2_\infty[M^{III}(\text{P}_2\text{S}_{2/2}\text{S}_6)_{3/3}]^-$ -Schichten in beiden Fällen um  $180^\circ$  gedreht zueinander auftreten. Der Unterschied zwischen den drei Strukturen liegt hauptsächlich in der Position der  $M^I$ -Ionen relativ zur  ${}^2_\infty[M^{III}(\text{P}_2\text{S}_{2/2}\text{S}_6)_{3/3}]^-$ -Schicht. Diese Ähnlichkeiten legen nahe, die Verwandtschaft der zugehörigen Raumgruppen mit Hilfe der *International Tables for Crystallography*<sup>[51][52]</sup> genauer zu betrachten.

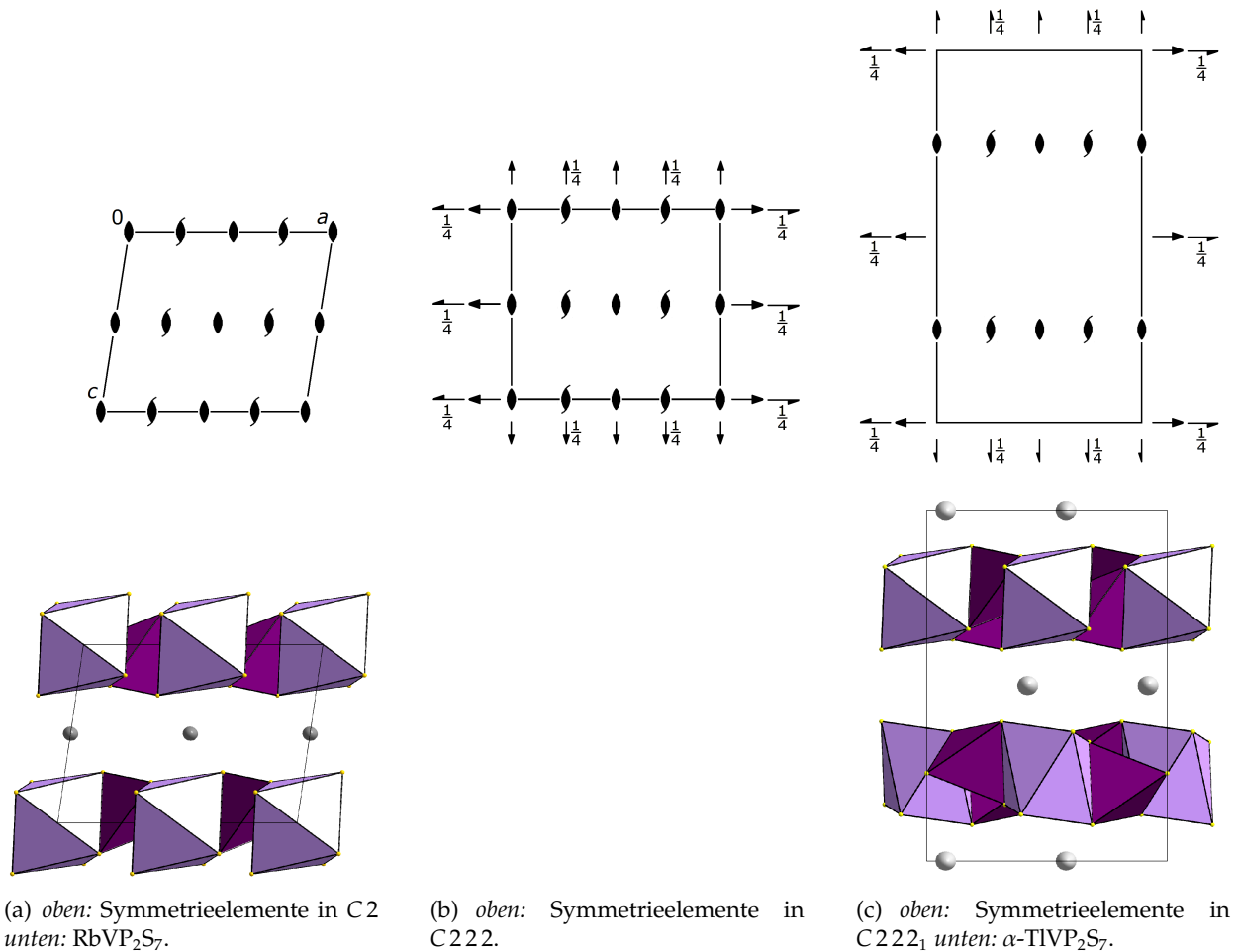


**Abbildung 32:** Stammbaum der  $M^I M^{III} \text{P}_2\text{S}_7$ -Verbindungen inklusive der Gitterparameter der hier vorgestellten Verbindungen.

Von den drei zu vergleichenden Raumgruppen  $C 1 2 1$ ,  $P 2_1 2_1 2_1$  und  $C 2 2 2_1$  besitzt die zuletzt Genannte die höchste Symmetrie.  $C 1 2 1$  und  $P 2_1 2_1 2_1$  stellen jeweils direkte Untergruppen von  $C 2 2 2_1$  dar und sind nicht miteinander verknüpft. Beim Übergang von  $C 2 2 2_1$  nach  $C 1 2 1$  bleiben jedoch die Gitterparameter gleich, was bei den hier vorgestellten Verbindungen nicht der Fall ist. Entsprechend muss ein anderer Pfad für die Verwandtschaft von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  und  $\alpha\text{-TlVP}_2\text{S}_7$  gefunden werden. Dieser Pfad läuft über die gemeinsame Obergruppe  $C 2 2 2$ , welche die gleichen Gitterparameter wie  $C 1 2 1$  aufweist, wogegen die kristallographische  $c$ -Achse beim Abstieg



**Abbildung 33:** Ausführlicher Stammbaum der  $M^I M^{III} P_2 S_7$ -Verbindungen inklusive der Lagebeziehungen und Lagen der bekannten Vertreter. Die allgemeinen Lagen sind jeweils auf zwei Nachkommastellen gerundet, spezielle Lagen sind als Bruch oder ohne Nachkommastellen angegeben.



**Abbildung 34:** Vergleich der Symmetrieelemente in den Raumgruppen  $C_2$ ,  $C_{222}$  und  $C_{222_1}$ , jeweils in Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.

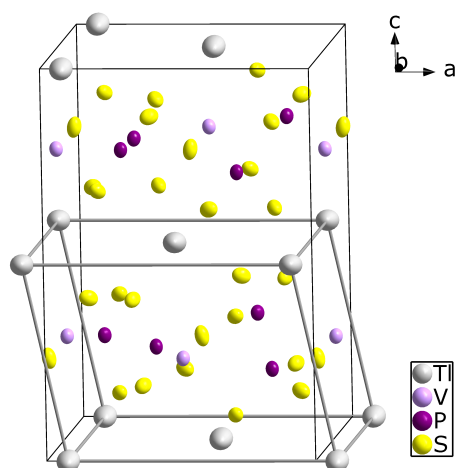
nach  $C_{222_1}$  verdoppelt wird. Wie oben beschrieben, stimmt dies mit den Gitterparametern von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  und  $\alpha\text{-TIVP}_2\text{S}_7$  überein (s. Abb. 32). Zusätzlich zu den Gitterparametern können auch die Lagebeziehungen verglichen werden. Hierzu wurde ein ausführlicher Stammbaum aufgestellt, der in Abbildung 33 dargestellt ist. Anhand dieses Stammbaums kann gezeigt werden, dass nicht nur die Gitterparameter, sondern auch die Atompositionen direkt ineinander überführbar sind. Hierbei ist zu beachten, dass beim Abstieg von speziellen Lagenpositionen zu allgemeinen Positionen großzügig gerundet werden kann. Als Beispiel hierzu sollen die Atompositionen des einwertigen Kations diskutiert werden. Rubidium besetzt in  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  die Position  $(1/2 \mid 0,50 \mid 0)$ , was der Wyckoff-Lage 2a entspricht. Hierbei ist  $y = 0,499$  eine allgemeine Position. Da es keine Verbindung in  $C_{222}$  für diesen Stammbaum gibt, kann nicht direkt mit einer Atomposition verglichen werden. Es kann jedoch über die Lagentransformationen zwischen  $C_{121}$  und  $C_{222}$ , sowie  $C_{222}$  und  $C_{222_1}$ , eine Verbindung zwischen den Lagen in  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$  und  $\alpha\text{-TIVP}_2\text{S}_7$  hergestellt werden. Beim Aufstieg von  $C_{121}$  zu  $C_{222}$  beträgt die Lagentransformation  $x, y, z$ , daher bleiben die Atomkoordinaten zunächst bestehen. Der Abstieg von  $C_{222}$  zu  $C_{222_1}$  erfolgt mit der Lagentransformation  $x, y, 1/2 z + (0, 0, 1/2)$ , welche näherungsweise zur Position  $(0,42 \mid 1/2 \mid 1/2)$  der Thalliumionen in  $\alpha\text{-TIVP}_2\text{S}_7$  führt. Zu guter Letzt führt die Lagentransformation  $x + \frac{1}{4}, y, z$  beim



Übergang von  $C222_1$  zu  $P2_1 2_1 2_1$  zur Atomposition von Thallium in  $\beta$ - $TlVP_2S_7$ , welche  $(0,67 | 0,53 | 0,49)$  ist und der Wyckoff-Lage 4a entspricht. Auch diese Position stimmt im Rahmen der entsprechenden Transformationen mit den zuvor genannten Positionen überein.

In Abbildung 34 sind die Symmetrieelemente der Raumgruppen  $C2$ ,  $C222$  und  $C222_1$  in Blickrichtung der kristallographischen  $b$ -Achse und jeweils Kristallstrukturbilder in gleicher Blickrichtung von  $RbVP_2S_7$  und  $\alpha$ - $TlVP_2S_7$  dargestellt. Hieraus kann geschlossen werden, dass keine Verbindung des Formeltyps  $ABC_2D_7$  mit den vorliegenden Strukturmerkmalen in der Raumgruppe  $C222$  existieren kann. Aus dem Stammbaum geht hervor, dass die Gitterparameter einer solchen Verbindung denen von  $RbVP_2S_7$  entsprechen müssten. Demnach kann es im hypothetischen  $ABC_2D_7$  in  $C222$  keine Schichten mit unterschiedlicher Orientierung geben, da dies eine Verlängerung der kristallographischen  $c$ -Achse bedeuten würde. Entsprechend müssten diese Schichten 2-zählige Drehachsen in allen drei Raumrichtungen aufweisen, was bei der hier vorliegenden Verknüpfung nicht möglich ist.

Zuvor wurde anhand der kristallographischen Verwandtschaft gezeigt, dass die Gitterparameter von der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von  $TlVP_2S_7$  und  $TlCrP_2S_7$  mit denen im  $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp



**Abbildung 35:** Erweiterte Elementarzellen von  $\alpha$ - $TlVP_2S_7$ , in welcher sechs Thalliumatome zu einer monoklinen Zelle verknüpft worden sind.

vergleichbar sind. Da es sich bei  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  jedoch um eine Tieftemperaturphase handelt, wogegen die Verbindungen im  $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp alle bei Raumtemperatur (290 K bis 298 K) beschrieben wurden, werden die Gitterparameter von  $TlVP_2S_7$  und  $TlCrP_2S_7$  jeweils bei 293 K betrachtet, was bei beiden der  $\alpha$ -Phase entspricht. Hierbei sind die kristallographischen  $a$ - und  $b$ -Achsen jeweils direkt vergleichbar, für die kristallographische  $c$ -Achse können jedoch zwei Vergleichswerte herangezogen werden. Naheliegender ist, die  $c$ -Achse von  $TlVP_2S_7$  und  $TlCrP_2S_7$  zu halbieren. Die zweite Option ist, den kürzesten Abstand zwischen zwei Thalliumatomen in kristallographischer  $c$ -Richtung zu wählen. Die halbierte  $c$ -Achse stellt den Abstand zwischen den  ${}^2_\infty[M^{III}(P_2S_{2/2}S_6)_{3/3}^-]$ -Schichten dar. Da die Verbindungen im  $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp in einer monoklinen Zelle kristallisieren, stimmt die kristallographische  $c$ -Achse nicht mit diesem Abstand überein, sondern es muss entsprechend die Höhe der Zelle senkrecht zur kristallographischen  $a$ -Achse betrachtet werden. Diese wurde für alle Vertreter des Strukturtyps mit Hilfe der Gleichung

$$h_a = c \cdot \arcsin(\beta) \quad (10)$$

ermittelt. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Thallium-Atomen in kristallographischer  $c$ -Richtung, ist dagegen direkt vergleichbar mit der Länge der kristallographischen  $c$ -Achse im

RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Strukturtyp, da durch Verbindung der Thalliumatome in  $\alpha$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\beta$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> jeweils eine C-zentrierte monokline Zelle dargestellt werden kann (s. Abb. 35). Bei diesen Zellen kann auch ein  $\beta$ -Winkel bestimmt werden. In Tabelle 10 sind die Gitterparameter und der Wert

**Tabelle 10:** Gitterparameter der Verbindungen mit der Zusammensetzung M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Hierbei entspricht  $h_a$  der Höhe der Elementarzelle senkrecht zu  $a$ .

Verbindung	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta$	$h_a / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
TlCrP <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	8,4909(5)	9,5352(7)	6,2782(5)*	100,038(1)°*	6,1821**	500,5**
TlVP <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	8,5445(3)	9,5197(4)	6,3809(4)*	102,329(1)°*	6,2338**	507,1**
TlScP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[8]</sup>	8,673(1)	9,784(1)	6,308(2)	99,17(2)°	6,227	528,4(2)
KCrP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[14]</sup>	8,5146(6)	9,5848(6)	6,3052(5)	97,981(8)°	6,244	509,59(6)
KVP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[14]</sup>	8,5553(6)	9,5765(5)	6,3323(4)	98,630(8)°	6,261	512,93(6)
KInP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[14]</sup>	8,7506(9)	9,9685(9)	6,3151(8)	98,91(1)°	6,239	544,2(1)
RbAlP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[15]</sup>	8,5505(6)	9,5734(8)	6,4390(6)	97,500(5)°	6,384	522,57(8)
RbCrP <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	8,5330(7)	9,5531(7)	6,4422(5)	97,669(4)°	6,385	520,45(7)
RbVP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[11]</sup>	8,583(9)	9,568(1)	6,4694(3)	98,22(1)°	6,403	525,8(6)
CsCrP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[12]</sup>	8,5867(7)	9,5461(7)	6,7504(6)	97,572(3)°	6,692	548,50(8)
CsVP <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>[13]</sup>	8,601(2)	9,518(2)	6,729(1)	98,17(3)°	6,661	545,2(2)

\* Diese Parameter stellen die Gitterparameter der in Abbildung 35 gezeigten Zelle dar.

\*\* Diese Parameter wurden zur besseren Vergleichbarkeit halbiert, da die Zelle dieser Verbindungen im Vergleich zu den übrigen hier Gelisteten in  $c$ -Richtung verdoppelt ist.

von  $h_a$  aller M<sup>I</sup>M<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Verbindungen aufgeführt. Außerdem sind für TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> die zuvor erläuterten Vergleichswerte für die kristallographische  $c$ -Achse und den  $\beta$ -Winkel enthalten. Die Längen der kristallographischen  $a$ -Achsen sind sowohl bei TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> als auch bei TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> kürzer als die kristallographischen  $a$ -Achsen der entsprechenden KM<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Verbindungen. Dagegen ist die kristallographische  $b$ -Achse jeweils mit den CsM<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Verbindungen vergleichbar. Die halbierte  $c$ -Achse ist sowohl für TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> als auch TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> etwas kürzer als die  $h_a$ -Längen im RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Strukturtyp. Dies ist durch die geringere Größe des Thallium-Ions zu begründen. Da der monokline Winkel  $\beta$  in den Thallium-Verbindungen nicht zu den Gitterparametern zählt, wird er zuerst nur für Verbindungen des RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Strukturtyps verglichen. Hierbei fällt auf, dass diese primär von der Größe des dreiwertigen Ions abhängen. Dies wird vor allem beim Vergleich der Chrom- und Vanadium-Verbindungen deutlich. Alle Winkel der Vanadium-Verbindungen sind größer als jene der Chrom-Verbindungen. Entsprechend ist der Winkel bei RbAlP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> der kleinste. Dennoch ist auch eine Abhängigkeit vom einwertigen Ion zu erkennen, denn sowohl die Chrom- als auch die Vanadiumverbindungen zeigen größere Winkel bei kleinerem einwertigen Ion. Dies erklärt auch weshalb die Indium-Verbindung KInP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> einen kleineren monoklinen Winkel hat als TlScP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, obwohl Indium das kleinere dreiwertige Ion ist. Werden auch die internen Winkel in  $\alpha$ -TlVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> und  $\alpha$ -TlCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> betrachtet, so zeigt Thallium insgesamt einen größeren Einfluss auf den

Winkel im Vergleich zu den Alkalimetallionen. Denn der  $\beta$ -Winkel liegt in diesen Verbindungen über  $100^\circ$ .

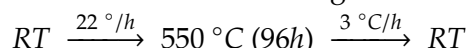
Abschließend kann zusammengefasst werden, dass  $RbCrP_2S_7$  sich sehr gut in die bisherigen Verbindungen des  $RbVP_2S_7$ -Typs einordnen lässt. Alle drei magnetisch untersuchten Verbindungen zeigen einen schwachen Antiferromagnetismus mit Néel-Temperaturen zwischen  $T_N = 20$  K und  $T_N = 25$  K. Die antiferromagnetische Kopplung ist in  $RbVP_2S_7$  stärker ausgeprägt als in  $RbCrP_2S_7$ .  $TlCrP_2S_7$  hat die schwächste intradimere Kopplung, die interdimere Kopplung liegt jedoch zwischen  $RbVP_2S_7$  und  $RbCrP_2S_7$ . Trotz unterschiedlicher Kristallstrukturen, ist das magnetische Verhalten in der Thalliumverbindung demnach ähnlich zu den Rubidiumverbindungen. Die beiden neuen Strukturtypen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $TlVP_2S_7$  gehen in zwei kombinierten Phasenübergängen zweiter Ordnung ineinander über und besitzen eine gemeinsame Obergruppe mit  $RbVP_2S_7$ . Die gemeinsame Obergruppe lässt sich jedoch nicht mit der Summenformel  $ABC_2D_7$  realisieren.

### 3.2 Rb<sub>5</sub>V(P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

Beim Versuch, RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> aus den Elementen darzustellen, wurde ein Stoffgemisch erhalten, das graue Kristalle in Form von Plättchen enthielt. Durch Einkristallstrukturanalyse und Röntgenfluoreszenzanalytik konnten diese Kristalle als Rb<sub>5</sub>V(P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub> identifiziert werden. Diese Verbindung kristallisiert im Cs<sub>5</sub>In(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-Strukturtyp.

#### 3.2.1 Synthese

Für die Synthese wurden Phosphor, Schwefel und Vanadium vermörsert und dann zusammen mit Rubidium in eine Quarzglasampulle überführt. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen und dem folgenden Temperaturverlauf ausgesetzt



Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse wurde das Produktgemisch untersucht, wobei Kristalle mit

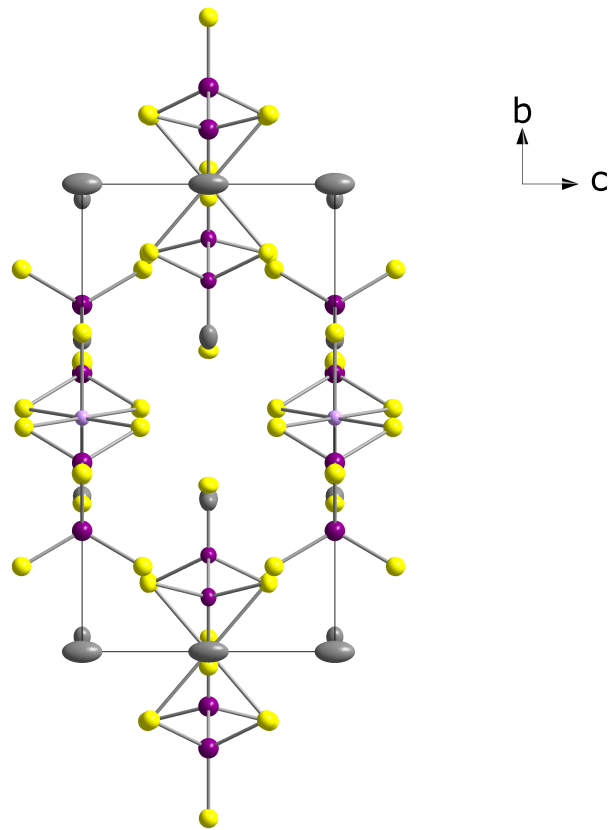
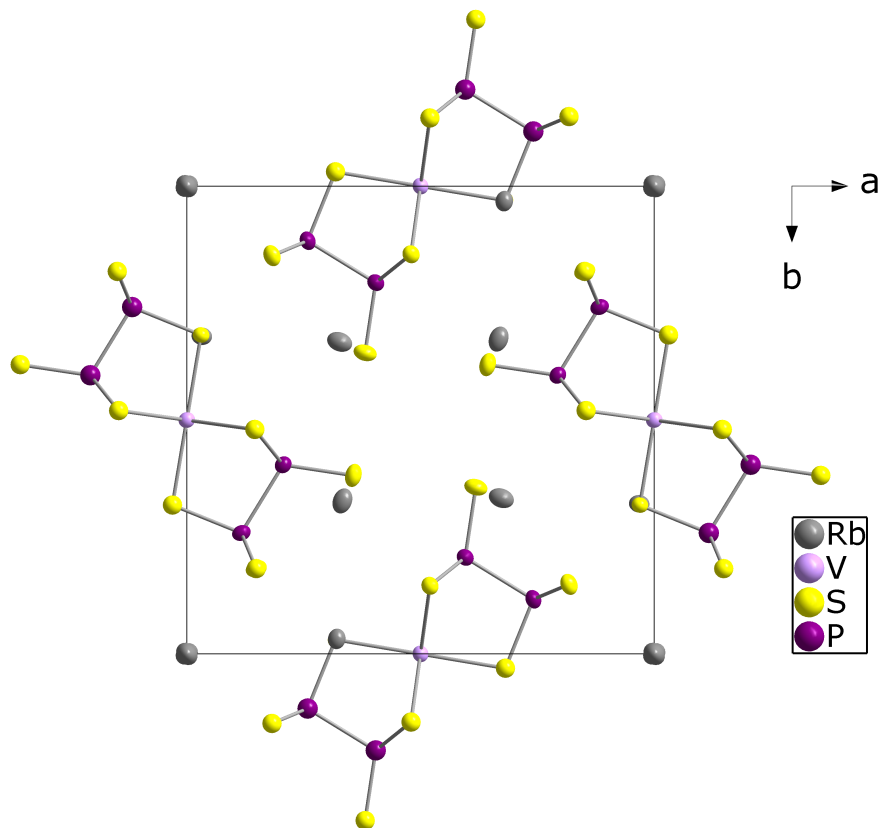
**Tabelle 11:** Einwaage der Synthesen von Rb<sub>5</sub>V(P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und Zusammensetzung des Produkts in Atomprozent ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Es ist entsprechend der Summenformel Rb<sub>5</sub>V(P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub> der Atomprozent-Wert normiert auf Rb(L) = 5 und in runden Klammern der erwartete Wert angegeben.

Element	Einwaage /mg (mmol)	Elementlinie	Atomprozent normiert (erwartet)
Rb	99,4 (1,16)	Rb-L	5,00 (5,00)
V	58,5 (1,15)	V-K	1,82 (2,00)
P	73,2 (2,36)	P-K	3,97 (4,00)
S	265,3 (8,27)	S-K	14,60 (12,00)

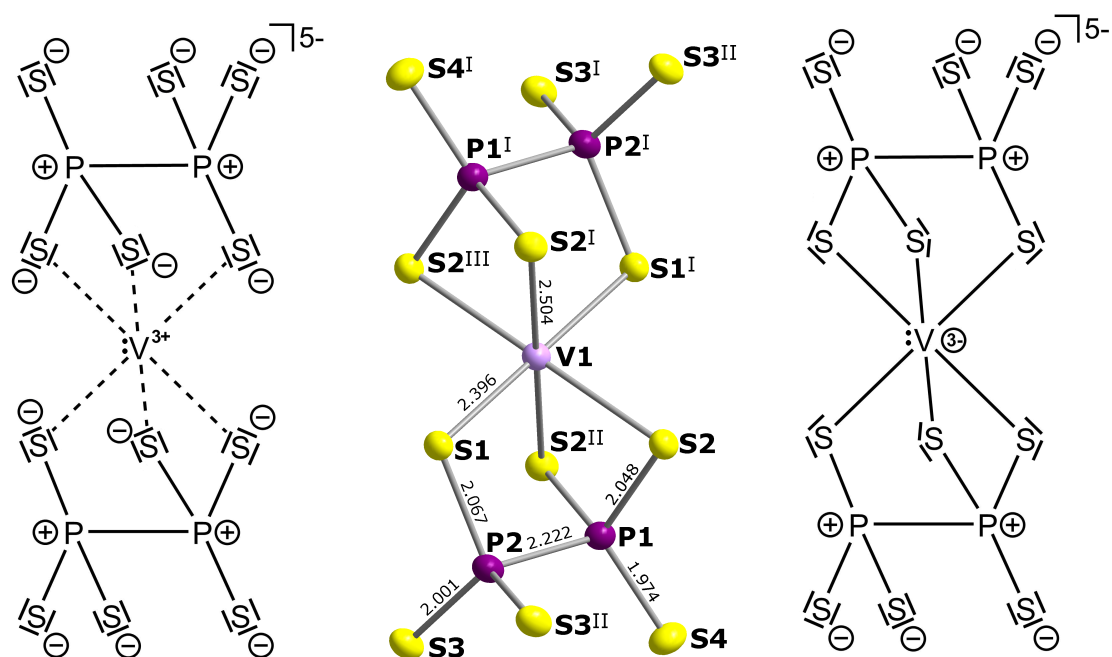
der Zusammensetzung RbVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> gefunden wurden. Jene Kristalle, die als Rb<sub>5</sub>V(P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub> identifiziert wurden, waren von Pulverresten einer Nebenphase bedeckt, bei der es sich um ein Vanadiumsulfid handelt.

#### 3.2.2 Struktur

Bei Rb<sub>5</sub>V(P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>)<sub>2</sub> handelt es sich um einen neuen Vertreter des Cs<sub>5</sub>In(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-Strukturtyps. Demnach kristallisiert es in der Raumgruppe  $P\frac{4}{m}$  (Nr. 84). Die Gitterparameter sind  $a = 13,001 \text{ \AA}$  und  $c = 7,029 \text{ \AA}$ . Eine Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Es handelt sich um isolierte  $[V(P_2S_6)_2]^{5-}$ -Moleküle, in deren Zentrum ein VS<sub>6</sub>-Oktaeder liegt, welcher über zwei gegenüberliegende Dreiecksflächen jeweils mit einer P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Einheit verknüpft ist (s. Abb. 37 (b)). Das Vanadiumatom liegt dabei auf der Kantenmitte in kristallographischer  $b$ -Richtung und auf der Flächenmitte senkrecht zu dieser Richtung, es besitzt die Lagesymmetrie  $\frac{2}{m}$ . Die Atome S(1), S(1<sup>I</sup>), S(4), S(4<sup>I</sup>), alle Phosphoratome und das Vanadiumatom liegen hierbei auf der Spiegelebene, die

(a) Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse(b) Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse

**Abbildung 36:** Erweiterte Elementarzelle von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$  in Blickrichtung entlang der kristallographischen Hauptachsen. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.



(a) Valenzstrichformel mit koordinativen Bindungen.

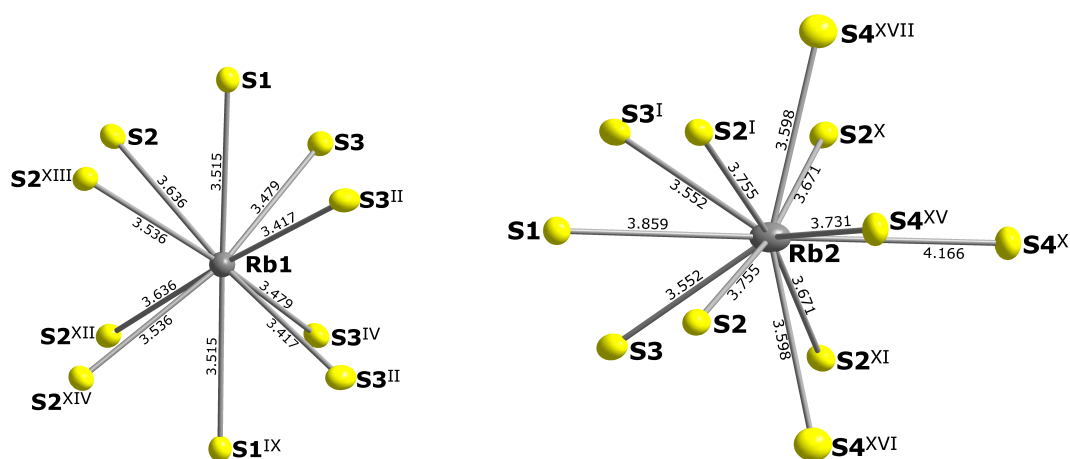
(b) Bindungslängen in der Struktur von  $\text{Rb}_5\text{V}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ . 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

(c) Valenzstrichformel mit kovalenten Bindungen.

**Abbildung 37:**  $[\text{V}(\text{P}_2\text{S}_6)_2]^{5-}$ -Molekül. Die Exponenten entsprechen den Symmetrieoperationen: (I):  $-x, -y, -z$ ; (II):  $x, y, -z$ ; (III):  $-x, -y, -z$ .

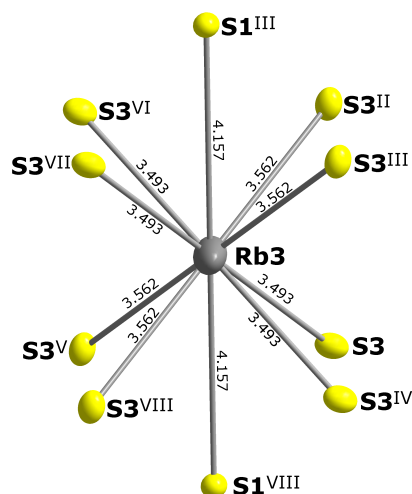
zweizählige Achse verläuft senkrecht auf dieser Ebene durch das Vanadiumatom, auf dessen Position entsprechend auch ein Inversionszentrum liegt (s. Abb. 37). Das Molekülanion besitzt somit die Punktgruppe  $C_{2h}$ . Die V-S(1)-Bindungen sind mit etwa 2,4 Å typisch für  $\text{VS}_6$ -Oktaeder (z.B.  $\text{V-S}(\text{CuV}_2\text{S}_4) = 2,393 \text{ Å}^{[53]}$ ), die V-S(2)-Bindungen aber auch nur 0,1 Å länger. Die Abweichungen vom idealen Oktaeder sind dadurch zu begründen, dass das Molekül einen Chelatkomplex aus zwei weitgehend starren  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Liganden, welche als trigonales Antiprisma beschrieben werden können, am  $\text{V}^{3+}$  darstellt. Mit zwei dieser Liganden können keine idealen  $\text{VS}_6$ -Oktaeder gebildet werden. Die Bindungslängen in den  $\text{P}_2\text{S}_6$ -Einheiten weisen die erwartbaren Werte auf. In den Valenzstrichformeln (s. Abb. 37 (a) und (c)) ist zu sehen, dass die V-S-Bindungen bevorzugt als koordinative ionische Bindungen aufzufassen sind. Kovalente V-S-Bindungen (s. Abb. 37 (c)) führen zu einer Formalladung von 3- am Vanadiumatom, welches mit einem freien Elektronenpaar versehen werden muss, um die Valenzelektronenzahl korrekt abzubilden.

Es gibt drei verschiedene Rubidium-Lagen in dieser Struktur, welche alle auf speziellen Lagen liegen. Davon besetzt Rb(3) mit der Wyckoff-Lage  $2a$  und der Lagesymmetrie  $\frac{2}{m}$  die höher symmetrische Lage im Vergleich zu Rb(1) und Rb(2), die jeweils auf der Wyckoff-Lage  $4j$  mit der Lagesymmetrie  $m$  lokalisiert sind. Die Umgebung von Rb(1) und Rb(3) kann jeweils als verzerrter, zweifach überkappter Würfel aus Schwefelatomen beschrieben werden (s. Abb. 38 (a) und (c)), wobei die Verzerrung bei Rb(1) stärker ist, was aufgrund der unterschiedlichen Wyckoff-Symmetrien zu erwarten ist. Das Rb(2) Atom ist dagegen unsymmetrisch von elf Schwefelatomen umgeben (s. Abb. 38 (b)).



(a) Bindungslängen in Å von Rb(1)S<sub>10</sub> aus der Struktur von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$ .

(b) Bindungslängen in Å von Rb(2)S<sub>11</sub> aus der Struktur von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$ .



(c) Bindungslängen in Å von Rb(3)S<sub>10</sub> aus der Struktur von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$ .

**Abbildung 38:** Bindungslängen aus der Struktur von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$ . Alle Atome sind als Schwingungselipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen den Symmetrioperationen: (I)  $x, y, 1-z$ ; (II)  $1-y, 1+x, 3/2-z$ ; (III)  $1-y, 1+x, 1/2+z$ ; (IV)  $x, y, 5/2-z$ ; (V)  $-1+y, 1-x, 3/2-z$ ; (VI)  $-x, 2-y, z$ ; (VII)  $-x, 2-y, 5/2-z$ ; (VIII)  $-1+y, 1-x, 1/2+z$ ; (IX)  $x, y, 1+z$ ; (X)  $1-y, x, z$ ; (XI)  $1-y, x, 1-z$ ; (XII)  $x, y, 2-z$ ; (XIII)  $1-x, 2-y, z$ ; (XIV)  $1-x, 2-y, 2-z$ ; (XV)  $y, 1-x, z$ ; (XVI)  $x, y, -1/2+z$ ; (XVII)  $x, y, 1/2+z$ .

### 3.2.3 Einordnung in den $Cs_5In(P_2Se_6)_2$ -Strukturtyp

Neben der neuen Verbindung  $Rb_5V(P_2S_6)_2$  und dem namensgebenden Vertreter, kristallisieren auch  $Cs_5As(P_2Se_6)_2$  und  $Cs_5As(P_2S_6)_2$  im  $Cs_5In(P_2Se_6)_2$ -Strukturtyp<sup>[16][17]</sup>. Demnach ist  $Rb_5V(P_2S_6)_2$  der erste Vertreter dieses Strukturtyps mit Rubidium als einwertigem Kation und auch Vanadium als Zentralatom des Molekülanions war bisher nicht bekannt. Die Gitterparameter aller Verbindungen im  $Cs_5In(P_2Se_6)_2$ -Strukturtyp sind in Tabelle 12 aufgeführt. Hierbei ist zu erkennen, dass die Gitterparameter der neuen Verbindung deutlich kleiner sind, sodass sich ein um  $160 \text{ \AA}^3$  bis  $280 \text{ \AA}^3$  geringeres Zellvolumen ergibt. Dies ist durch das kleinere einwertige Kation Rubidium zu erklären. Im Vergleich zu den beiden Selenophosphaten führt die Substitution durch Schwefel zur Verkleinerung des Zellvolumens. Diese Substitution macht zwischen  $Cs_5As(P_2Se_6)_2$  und  $Cs_5As(P_2S_6)_2$  bereits einen Unterschied von  $90 \text{ \AA}^3$  aus. Der tabellierte Ionenradius von sechs-

**Tabelle 12:** Gitterparameter und ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen im  $\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ -Strukturtyp.

Verbindung	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$d(\text{M}^{\text{III}}-\text{S1}) / \text{Å}$	$d(\text{M}^{\text{III}}-\text{S2}) / \text{Å}$
$\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ <sup>[16]</sup>	13,886	7,597	1464,9	2,665(3)	2,817(2)
$\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ <sup>[17]</sup>	13,826	7,517	1437,0	2,692(2)	2,732(2)
$\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ <sup>[17]</sup>	13,588	7,300	1347,7	2,596(4)	2,614(4)
$\text{Rb}_5\text{V}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$	13,001	7,029	1188,2	2,396(3)	2,504(2)

fach koordiniertem  $\text{As}^{3+}$  ist mit  $r(\text{As}^{3+}, \text{KZ } 6) = 0,72 \text{ Å}$  etwas kürzer als der entsprechende  $\text{V}^{3+}$ -Radius mit  $r(\text{V}^{3+}, \text{KZ } 6) = 0,78 \text{ Å}$ <sup>[41]</sup>. In  $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$  sind die As-S-Bindungen dagegen deutlich länger als die V-S-Bindungen in  $\text{Rb}_5\text{V}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ . Demnach sorgt hier entgegen der Erwartung auch das dreiwertige Kation für das kleinere Zellvolumen. Dies ist dadurch zu begründen, dass die oktaedrische Umgebung für  $\text{As}^{3+}$  in Chalkogenidkomplexen ungewöhnlich ist.  $\text{As}^{3+}$  weist ein freies Elektronenpaar auf und liegt in Chalkogenidkomplexen daher meist trigonal pyramidal umgeben vor, wie in  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$ <sup>[54]</sup>. In  $\text{Hg}_3\text{AsCh}_4\text{X}$  (Ch = S, Se; X = Cl, Br, I) sind solche  $\text{AsCh}_3^-$ -Pyramiden übereinander gestapelt, sodass jedes  $\text{As}^{3+}$  drei Bindungen zu Chalkogenen aufweist ( $d(\text{As-S}) = 2,275(4) \text{ Å}$ ) und in der weiteren Koordinationssphäre drei zusätzliche Chalkogenatome in deutlich längerem Abstand ( $d(\text{As-S}) = 3,788(5) \text{ Å}$ ) zu finden sind<sup>[55]</sup>. Auch ringförmige Ketten aus Arsenit und Chalkogen sind bekannt<sup>[56]</sup>. Somit hat  $\text{As}^{3+}$  meist eine kleinere Koordinationszahl als in  $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$  und  $\text{Cs}_5\text{As}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ . Hier überwiegt jedoch die Chelatisierung der  $\text{P}_2\text{S}_6^-$  bzw.  $\text{P}_2\text{Se}_6^-$ -Einheiten den Effekt des freien Elektronenpaares am  $\text{As}^{3+}$ , sodass insgesamt längere As-S-Abstände resultieren.



3.3  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$   $M = Cs, Tl, X = Cl, Br$ 

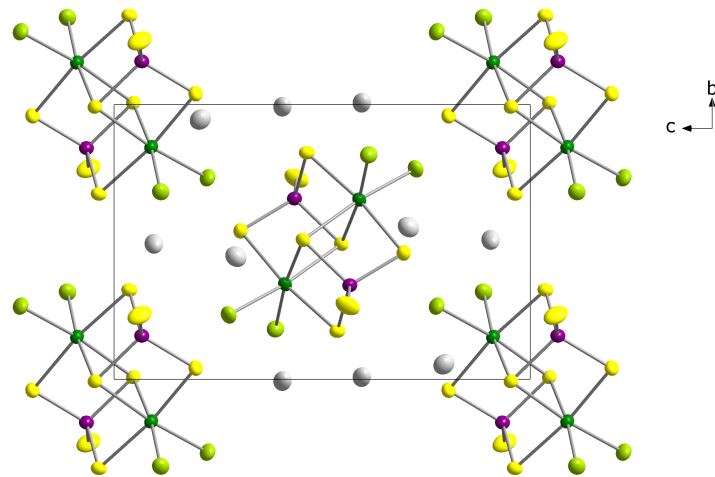
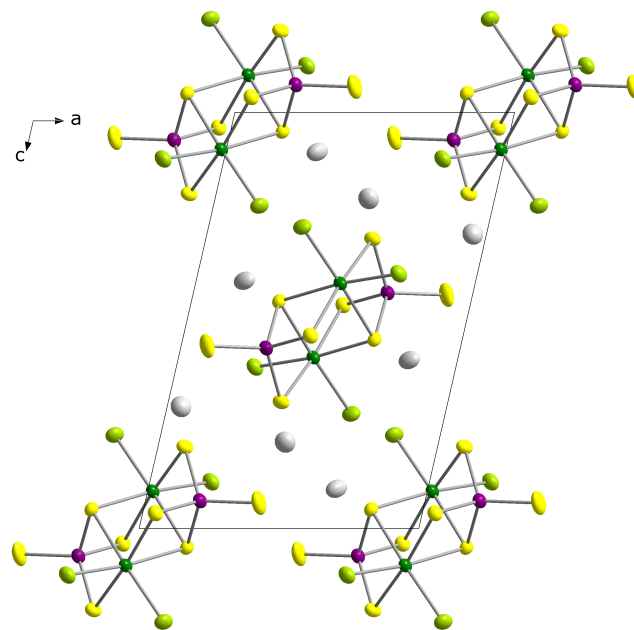
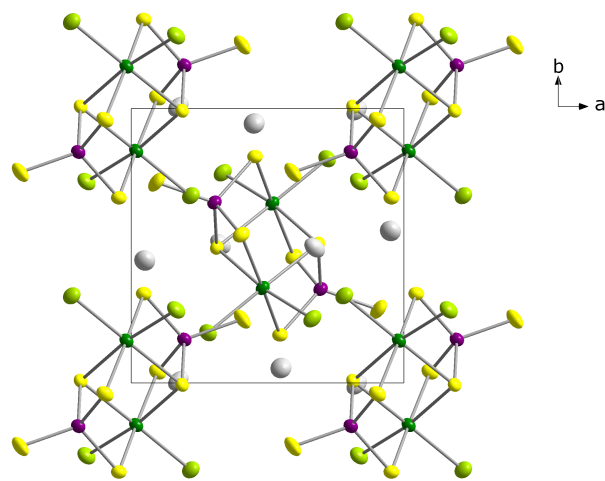
## 3.3.1 Synthese

**Tabelle 13:** Einwaagen und Daten zum Temperaturverlauf der Synthesen von  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$  ( $M=Cs, Tl$ ,  $X=Cl, Br$ ).

Edukte	M=Cs, X=Cl	M=Cs, X=Br	M=Tl, X=Cl	M=Tl, X=Br
MX / mg (mmol)	1073,5 (6,38)	588,9 (2,77)	518,0 (2,17)	548,7 (1,93)
Cr / mg (mmol)	110,6 (2,13)	29,2 (0,56)	24,0 (0,46)	19,4 (0,37)
P / mg (mmol)	66,7 (2,15)	17,1 (0,55)	13,5 (0,44)	12,4 (0,40)
S / mg (mmol)	275,1 (8,58)	74,1 (2,31)	56,7 (1,77)	51,2 (1,60)
$hr / ^\circ C h^{-1}$	50	50	50	50
$T_{max} / ^\circ C$	700	700	500	500
t / h	72	72	72	72
$ar / ^\circ C h^{-1}$	3	3	3	3
$T_{fin} / ^\circ C$	200	RT	RT	RT

Die neuen Verbindungen mit der Summenformel  $M_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  mit  $M = Tl, Cs$  wurden beim Versuch gewonnen, die Verbindungen  $CsCrP_2S_7$  und  $TlCrP_2S_7$  aus der jeweiligen  $MCl$ -Schmelze zu erhalten. Hierbei wurde, wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert, eine Mischung aus Chrom, Phosphor und Schwefel vorgelegt und  $CsCl$  bzw.  $TlCl$  im Überschuss hinzu gegeben. Wie anhand der in Tabelle 13 gegebenen Einwaagen zu erkennen ist, wurde als Molverhältnis von Chrom, Phosphor und Schwefel hier 2:2:8 gewählt. Die Reaktionen führten zu quaderförmigen Kristallen, die auf den ersten Blick schwarz glänzend wirken, deren Strichfarbe jedoch grün bis braun ist. Die Verbindungen sind nicht empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Analog hierzu konnten durch den Ersatz von  $MCl$  durch  $MBr$  zusätzlich die Verbindungen  $M_4[Cr_2Br_4(PS_4)_2]$  mit  $M = Tl, Cs$  synthetisiert werden. Auch diese Kristalle waren quaderförmig, schwarz glänzend mit grüner bis brauner Strichfarbe und nicht empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Um die Zusammensetzung der gefundenen Kristalle zu bestimmen, wurden EDX-Messungen der Einkristalle an Gerät 1 ( $M = Cs, X = Cl$ ) und an Gerät 2 ( $M = Tl, X = Cl, Br$  und  $M = Cs, X = Br$ ) vorgenommen. Die Werte wurden jeweils entsprechend der Summenformel  $M_4Cr_2X_4P_2S_8$  auf den Wert 4 für Thallium und Caesium normiert. Es handelt sich um die schwersten Atome in der Formel und die Anzahl in der Thallium- und Caesiumatome in der Elementarzelle konnte aus der Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 14 aufgeführt, die ausführlichen Daten befinden sich im Anhang. Die normierten Ergebnisse unterstützen die Erkenntnis aus den Strukturverfeinerungen, sodass die Zusammensetzungen

(a) Blickrichtung entlang der  $a$ -Achse.(b) Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse.(c) Blickrichtung entlang der  $c$ -Achse.

**Abbildung 39:** Erweiterte Elementarzelle von  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$  anhand des Beispiels  $Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  in Blickrichtung entlang der kristallographischen Hauptachsen. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

$M_4Cr_2X_4P_2S_8$  ( $M=Cs,Tl, X=Cl,Br$ ) bestätigt werden können.

**Tabelle 14:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$  ( $M = Cs, Tl, X = Cl, Br$ ) ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Es ist entsprechend der Summenformel  $M_4Cr_2X_4P_2S_8$  der Wert normiert auf  $Cs(L)$  oder  $Tl(M) = 4$  und in runden Klammern der erwartete Wert angegeben.

Elementlinie	$Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ norm.(erw.)	$Cs_4[Cr_2Br_4(PS_4)_2]$ norm.(erw.)	$Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ norm.(erw.)	$Tl_4[Cr_2Br_4(PS_4)_2]$ norm.(erw.)
Cs-L	4,00 (4,00)	4,00 (4,00)	-	-
Tl-M	-	-	4,00 (4,00)	4,00 (4,00)
Cr-K	2,64 (2,00)	1,78 (2,00)	1,94 (2,00)	2,96 (2,00)
P-K	1,56 (2,00)	2,44 (2,00)	2,59 (2,00)	2,71 (2,00)
S-K	7,07 (8,00)	8,51 (8,00)	9,46 (8,00)	9,13 (8,00)
Br-L	-	3,77 (4,00)	-	3,80 (4,00)
Cl-K	3,11 (4,00)	-	4,11 (4,00)	-

### 3.3.2 Struktur

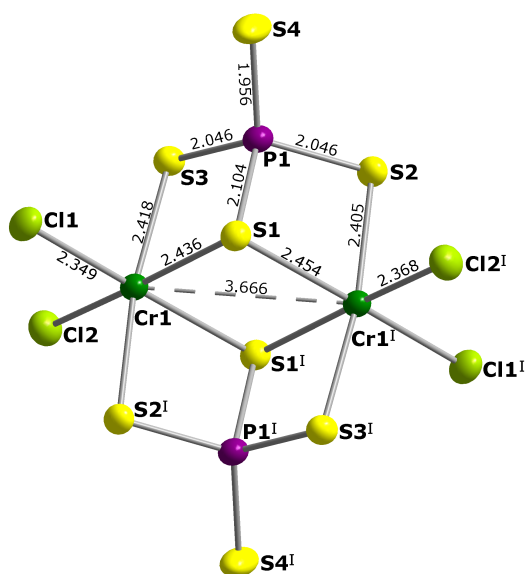
Die neuen Verbindungen  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$  ( $M = Cs, Tl, X = Cl, Br$ ) kristallisieren in der Raumgruppe  $P \frac{2_1}{n}$  (Nr. 14). Da bei der Standardaufstellung  $P \frac{2_1}{c}$  der monokline Winkel stärker von  $90^\circ$  abweicht ( $143,2^\circ$ - $145,7^\circ$ ), wurde hier bewusst die erstgenannte Aufstellung gewählt. Die Gitterparameter der isotypen Verbindungen sind in Tabelle 15 aufgelistet. Es handelt sich um einen neuen Strukturtypen, der im Folgenden nach der ersten synthetisierten Verbindung als  $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ -Strukturtyp bezeichnet wird. Anfang des Jahres 2022 veröffentlichten Tang *et al.* ihre Arbeit zur Synthese von  $Cs_2InPS_4X_2$  mit  $X = Cl, Br$ , welches ebenfalls in der Raumgruppe  $P \frac{2_1}{n}$  kristallisiert und eine ähnliche Struktur hat, die Gitterparameter weichen jedoch sehr stark von den Verbindungen im hier vorgestellten  $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ -Strukturtyp ab.

**Tabelle 15:** Gitterparameter der Verbindungen mit der Zusammensetzung  $M_4Cr_2X_4(PS_4)_2$  ( $M = Cs, Tl, X = Cl, Br$ ).

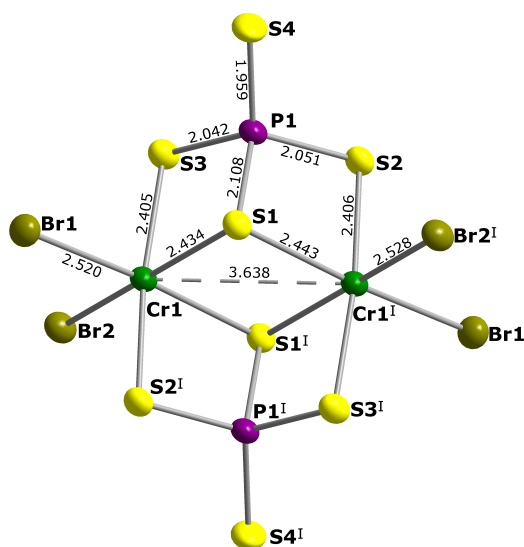
Verbindung	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta$	$V / \text{Å}^3$
$Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$	9,0698(4)	9,0116(2)	14,5350(5)	102,675(2) °	1143,03(6)
$Cs_4[Cr_2Br_4(PS_4)_2]$	9,0515(2)	9,2234(3)	14,9295(5)	102,590(2) °	1216,43(6)
$Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$	8,8210(3)	8,6516(4)	13,4685(5)	102,959(2) °	1001,68(7)
$Tl_4[Cr_2Br_4(PS_4)_2]$	8,8132(2)	8,8051(2)	13,8188(2)	102,660(1) °	1046,28(4)

In der Kristallstruktur von  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$  sind  $[Cr_2X_4(PS_4)_2]^{4-}$ -Molekülanionen über  $M^+$ -Ionen zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt hier  $Z = 2$ , entsprechend sind in einer Elementarzelle acht  $M^+$ -Ionen und zwei  $[Cr_2X_4(PS_4)_2]^{4-}$ -Molekülanionen zu finden. Die Molekülanionen bestehen aus zwei kantenverknüpften  $CrS_4X_2$ -Oktaedern, welche über jeweils zwei weitere Kanten mit zwei  $PS_4$ -Tetraedern verknüpft sind (s. Abb. 40). Sie ähneln also dem Chromthiophosphatcluster  $[Cr_2(PS_4)_4]^{6-}$  von

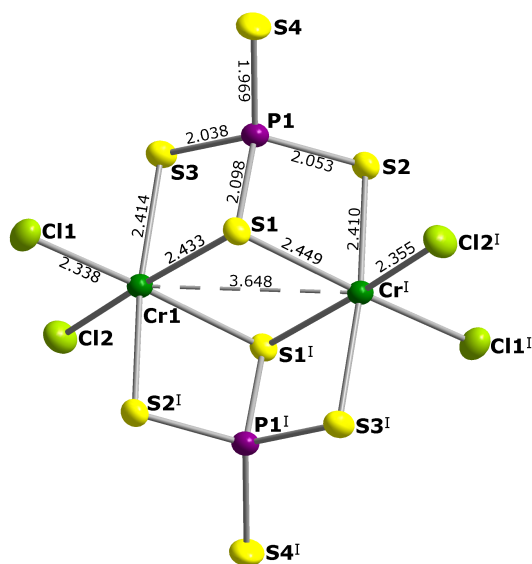
Derstroff *et al.*<sup>[18]</sup>, bei denen anstatt der Chlor- bzw. Bromatome weitere  $\text{PS}_4$ -Tetraeder die Außenkanten der Oktaeder bilden. In einem idealen  $[\text{Cr}_2\text{X}_4(\text{PS}_4)_2]^{4-}$ -Molekülanion wären alle Chrom-Schwefel-Bindungen gleich lang ebenso wie alle Phosphor-Schwefel-Bindungen. Ein solches Molekül besäße nach der Schönflies-Symbolik  $C_{2h}$ -Symmetrie. Diese Symmetrie kann das Molekül in der vorliegenden Raumgruppe jedoch nicht erreichen, da keine zweizähligen Drehachsen vorhanden sind. Der Schwerpunkt des einen Molekülanions liegt im Ursprung der kristallographischen Elementarzelle (0,0,0), der Schwerpunkt des anderen liegt im Zentrum der kristallographischen Elementarzelle (1/2,1/2,1/2). Beide Punkte entsprechen der Wyckoff-Lage 2a und liegen damit auf einem Inversionszentrum, was der  $C_i$ -Symmetrie entspricht.



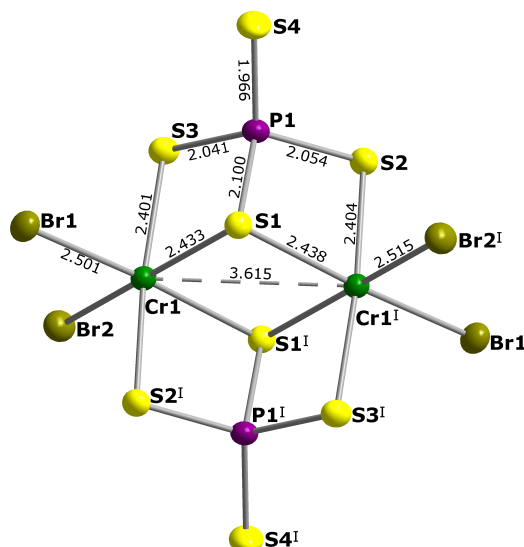
(a) Bindungslängen in der Struktur von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(b) Bindungslängen in der Struktur von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



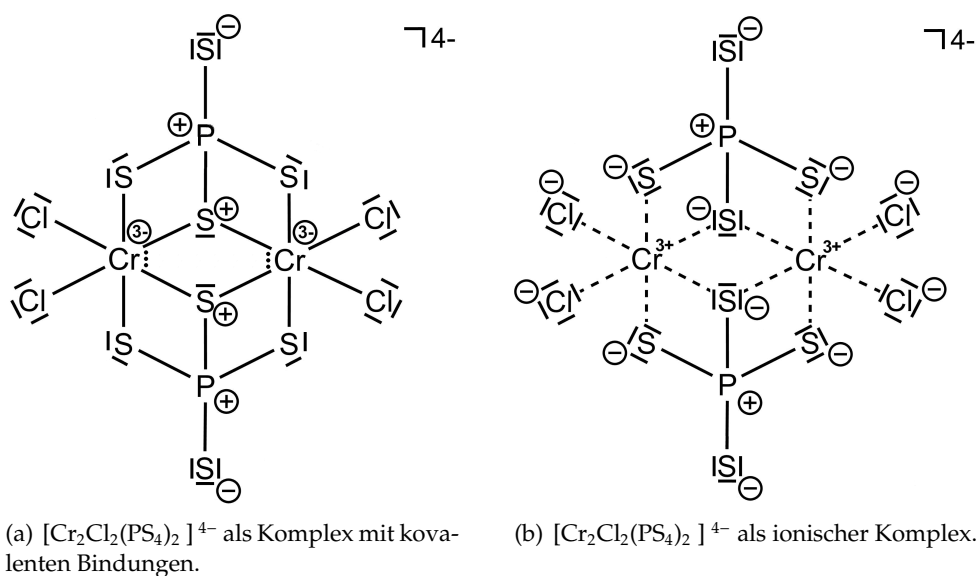
(c) Bindungslängen in der Struktur von  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(d) Bindungslängen in der Struktur von  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.

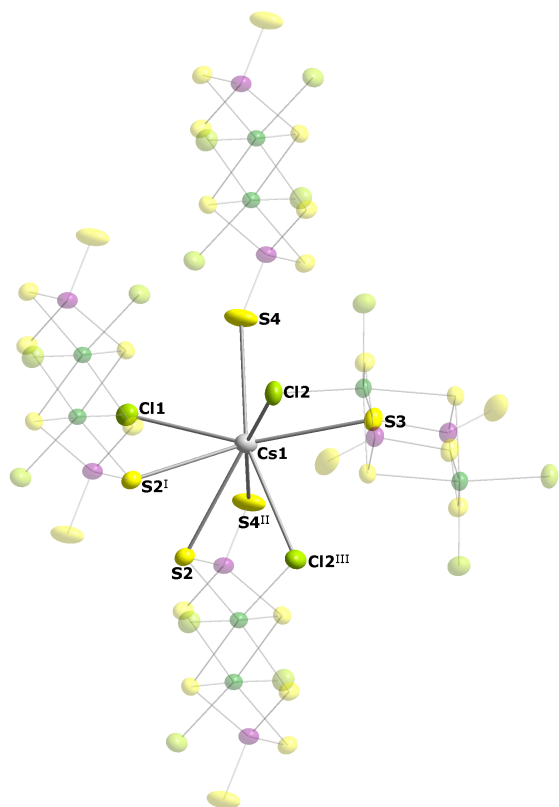
**Abbildung 40:**  $[\text{Cr}_2\text{X}_2(\text{PS}_2)_2]^{4-}$ -Molekül mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen der Symmetrieoperation: (I):  $-x, -y, -z$ .

Zunächst wurden die Verbindungen mit  $X = Cl$  synthetisiert, in welchen die Unterscheidung in der Lagebesetzung mit Schwefel- bzw. Chloratomen nicht eindeutig war. Da Phosphor, Schwefel und Chlor im Periodensystem der Elemente direkt benachbart sind, können sie nicht anhand der Elektronendichte unterschieden werden, die bei der röntgendiffraktometrischen Analyse erhalten wird. Lediglich die Chromatome können direkt zugeordnet werden. Die Unterscheidung zwischen Phosphor und Schwefel oder Chlor ist allerdings aufgrund der tetraedrischen Umgebung des Phosphors eindeutig. Chlor und Schwefel lassen sich dagegen kaum unterscheiden, da beide als Ligandenatome des Chroms und Phosphors dienen können und ähnliche Bindungslängen Cr-S und Cr-Cl aufweisen. Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalytik ergab, dass sich doppelt so viel Schwefel wie Chlor in der Formel befindet. Somit befinden sich in diesem Molekül vier Chloratome, welche dem Chrom als terminale Liganden zugeordnet werden können. Bestätigt wurde dies durch die Synthese der isotypen Verbindungen mit Brom anstelle von Chlor. Brom ist röntgendiffraktometrisch klar von Schwefel zu unterscheiden und bindet in  $M_4[Cr_2Br_4(PS_4)_2]$  ( $M=Cs, Tl$ ) terminal an Chrom.

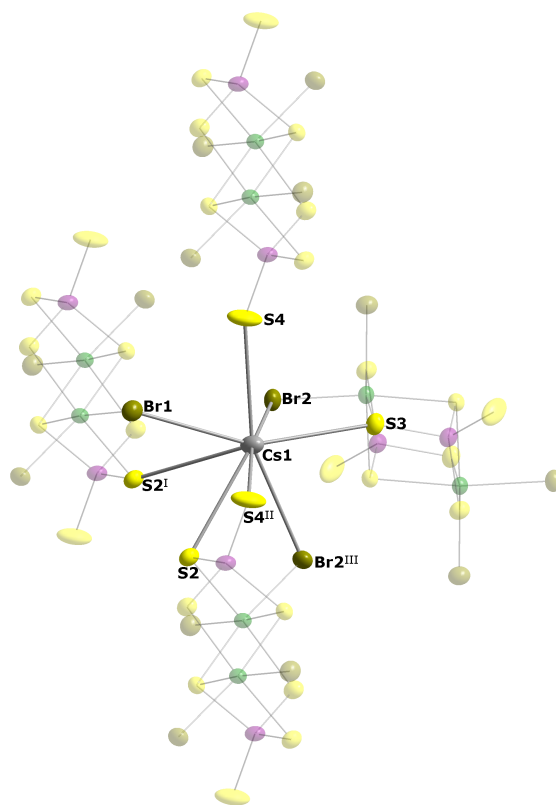


**Abbildung 41:** Mögliche Valenzstrichformeln von  $[Cr_2Cl_2(PS_4)_2]^{4-}$  mit Formalladungen.

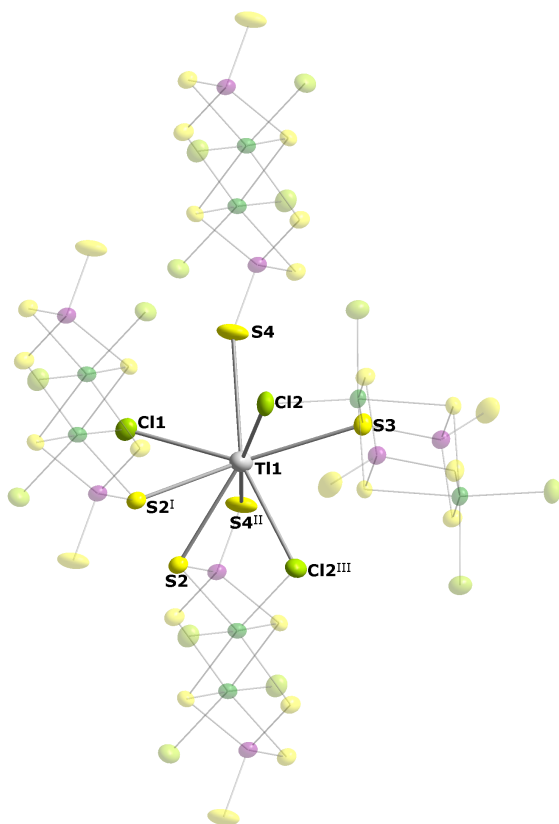
In Abbildung 41 sind zwei mögliche Valenzstrichformeln des Molekülanions gezeigt, um die Ladungsverteilung im Ion zu beschreiben. Zunächst sind in Abbildung 41 (a) alle Bindungen kovalent dargestellt. Hierbei ergeben sich drei freie Valenzelektronen an jedem Chromatom, wodurch die Chromionen formal dreifach negativ geladen sind. Da jedes Chromatom drei freie Valenzelektronen hat, ist eine Dreifachbindung zwischen den Chromatomen denkbar. Die Dreifachbindungen in bekannten organometallischen Verbindungen weisen einen Chrom-Chrom-Abstand von etwa  $d = 2,24 \text{ \AA}$  auf<sup>[57][58][59]</sup>. Da die Abstände zwischen den Chromatomen in den hier gezeigten Molekülanionen mit über  $3,6 \text{ \AA}$  deutlich länger und oberhalb der Grenze für Metall-Metall-Bindungen sind, liegt hier jedoch keine Bindung zwischen den Chromatomen vor.



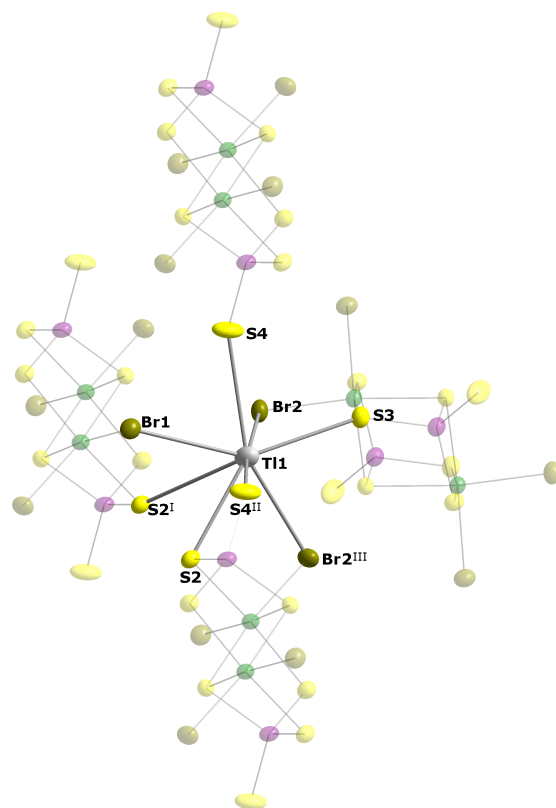
(a) Umgebung von Cs(1) aus der Struktur von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(b) Umgebung von Cs(1) aus der Struktur von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(c) Umgebung von Tl(1) aus der Struktur von  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(d) Umgebung von Tl(1) aus der Struktur von  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.

**Abbildung 42:** Umgebung des einwertigen Kations  $M(1)$  in  $M_4[\text{Cr}_2\text{X}_4(\text{PS}_4)_2]$  mit  $M=\text{Tl}, \text{Cs}$  und  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Jene Atome, die keine Bindung zum  $M(1)$ -Atom aufweisen, aber Teil eines koordinierenden Molekülanions sind, sind transparent abgebildet. Die Exponenten entsprechen den Symmetrieoperationen: (I):  $-x, 1-y, -z$ ; (II):  $1-x, 1-y, -z$ ; (III):  $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$ .

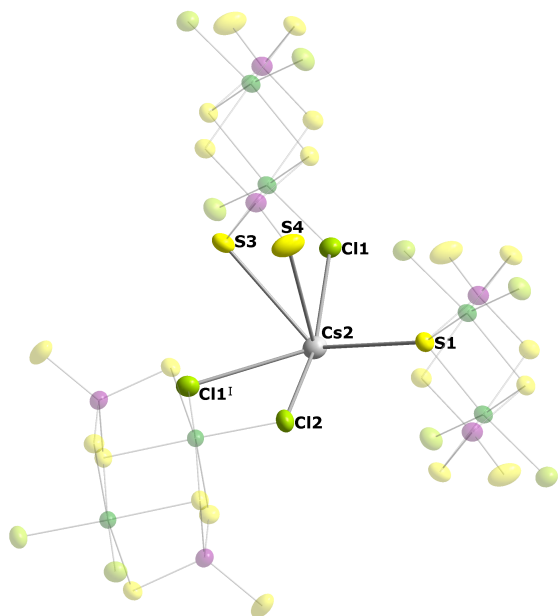
Gegen eine solche Bindung spricht auch, dass die Chromatome innerhalb der  $CrS_4X_2$ -Oktaeder nicht im Zentrum liegen, sondern in Richtung der Chloratome herausgerückt sind (s. Abb. 40). Somit weichen sich die Chromatome gegenseitig aus. In Abbildung 41 (b) ist der Komplex daher ionisch dargestellt. Entsprechend sind die Thiophosphationen und Chloridionen nur koordinativ an die Chromionen gebunden, welche in dieser Darstellung formal dreifach positiv geladen sind. Die ionische Zerlegung führt also zu einer Formalladung am Chromatom, die der Oxidationsstufe der Ionen entspricht. Insgesamt ist also die ionische Darstellung zu bevorzugen.

Um festzustellen, welche Atome an die  $M^+$ -Ionen koordinieren, wurden alle Atome ermittelt, deren Abstand unterhalb der Summe der Ionenradien liegt. Nach dieser Vorgehensweise ist M(1) von vier und M(2) von drei Molekülanionen umgeben. Keine der Umgebungen der  $M^+$ -Ionen kann sinnvoll von einem hochsymmetrischen Polyeder abgeleitet werden. Sie sind in den Abbildungen 42 und 43 gezeigt. Im Fall von M(1) koordiniert ein Molekülanion über ein Schwefelatom (S(4)), zwei Molekülanionen über ein Schwefel- und ein Halogenatom (S(3), X(2) bzw. S(2<sup>I</sup>), X(1)) und das vierte Molekülanion über zwei Schwefelatome und ein Halogenatom (S(2), S(4<sup>II</sup>), X(2<sup>III</sup>)). Bei M(2) koordiniert ein Molekülanion über zwei Halogenatome (X(1<sup>I</sup>), X(2)), eines über ein Schwefelatom (S(1)) und das dritte Molekülanion über zwei Schwefelatome (S(3), S(4), Cl(1)). Die Umgebungen der beiden Kationenlagen unterscheiden sich also deutlich.

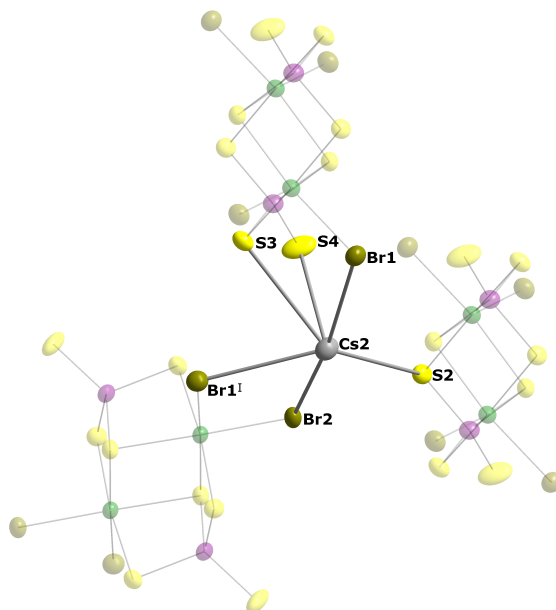
### 3.3.3 Vergleich der Strukturen im $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ -Strukturtyp

Bisher konnten vier Verbindungen im neuen  $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ -Strukturtyp synthetisiert werden. In diesem Kapitel soll näher auf deren Gitterparameter und die Bindungslängen innerhalb der Strukturen eingegangen werden.

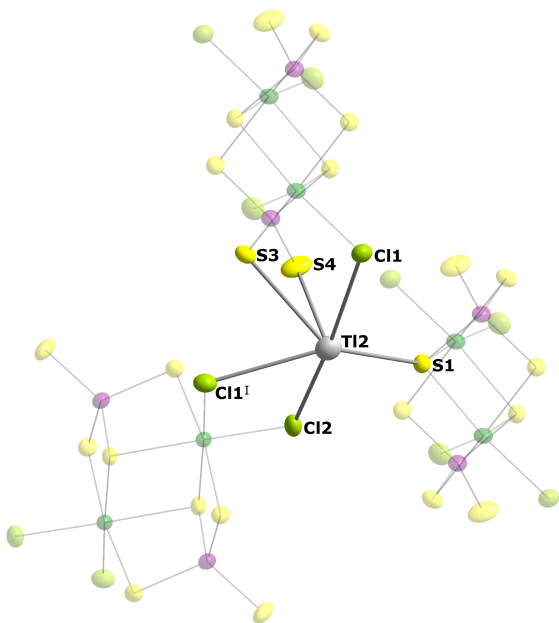
Der Vergleich der Bindungslängen im Molekülanion zwischen den vier Verbindungen (s. Tab. 16) zeigt, dass sich die Phosphor-Schwefel- und Chrom-Schwefel-Bindungslängen beim Austausch von  $M = Cs, Tl$  oder  $X = Cl, Br$  kaum ändern ( $\Delta_{max}d_{P-S} = 0,0129(49) \text{ \AA}$ ,  $\Delta_{max}d_{Cr-S} = 0,0175(30) \text{ \AA}$ ). Die terminalen Phosphor-Schwefel-Bindungen sind mit jeweils  $1,96 \text{ \AA}$  die kürzesten Bindungen im Molekül, wogegen die Bindungen zum dreifach gebundenen Schwefel (S1) mit jeweils  $2,10 \text{ \AA}$  die Längsten im Vergleich zu den äquivalenten Bindungen sind. Bei den Chrom-Schwefel-Bindungen sind die verbrückenden Bindungen zwischen den beiden Chromatomen mit  $2,43-2,45 \text{ \AA}$  etwas länger als die Chrom-Schwefel-Bindungen, die zum Thiophosphat verbrücken ( $2,40-2,42 \text{ \AA}$ ). Diese Trends decken sich mit den Bindungslängen, die Derstroff *et al.* in  $K_6Cr_2(PS_4)_4$  gefunden haben<sup>[18]</sup>. Die Chrom-Brom-Bindungen sind mit  $2,50-2,52 \text{ \AA}$  erwartungsgemäß länger als die Chrom-Chlor-Bindungen mit  $2,27-2,34 \text{ \AA}$ , da Bromatome einen größeren Durchmesser als Chloratome haben. In Kapitel 3.3.2 wurde bereits erläutert, dass im Molekülanion keine Chrom-Chrom-Bindung vorliegt. Der Abstand zwischen den beiden Chromatomen im Molekül ändert sich beim Austausch von M oder X jedoch deutlich mehr als die Bindungslängen im Molekülanion ( $\Delta_{max}d_{Cr-Cr} = 0,0514(24) \text{ \AA}$ ). Der längste Chrom-Chrom-Abstand ist in  $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  mit  $d_{Cr-Cr} = 3,6663(12)$  und der kür-



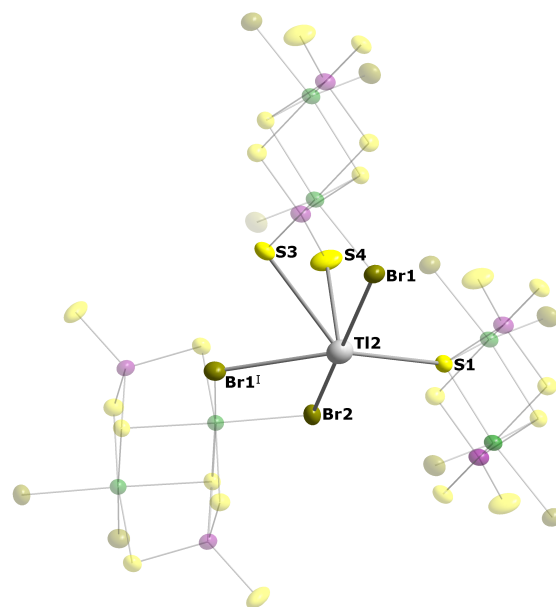
(a) Umgebung von Cs(2) in der Struktur von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(b) Umgebung von Cs(2) in der Struktur von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(c) Umgebung von Tl(2) in der Struktur von  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.



(d) Umgebung von Tl(2) in der Struktur von  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$  in Å.

**Abbildung 43:** Umgebung des einwertigen Kations  $M(2)$  in  $M_4[\text{Cr}_2X_4(\text{PS}_4)_2]$  mit  $M=\text{Tl}, \text{Cs}$  und  $X=\text{Cl}, \text{Br}$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Jene Atome, die keine Bindung zum  $M(2)$ -Atom aufweisen, aber Teil eines koordinierenden Molekülanions sind, sind transparent abgebildet. Die Exponenten entsprechen den Symmetrieoperationen: (I):  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (II):  $-x-1/2, y+1/2, -z+3/2$ .



**Tabelle 16:** Atomabstände in Å und ausgewählte Winkel von  $[Cr_2X_4(PS_4)_2]^{4-}$  ( $X=Cl, Br$ ) in den Verbindungen  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$  ( $M=Cs, Tl, X=Cl, Br$ ).

Bindung/ Winkel	M=Cs	M=Cs	M=Tl	M=Tl
	X=Cl	X=Br	X=Cl	X=Br
Cr(1)-Cr(1 <sup>I</sup> )	3,6663(12)	3,6375(11)	3,6479(23)	3,6149(12)
Cr(1)-X(1)	2,3487(15)	2,5201(8)	2,338(3)	2,5007(11)
Cr(1)-X(2)	2,3675(16)	2,5281(8)	2,355(3)	2,5153(10)
Cr(1)-S(1)	2,4364(15)	2,4341(13)	2,433(3)	2,4330(16)
Cr(1)-S(1 <sup>I</sup> )	2,4542(15)	2,4432(13)	2,449(3)	2,4379(17)
Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	2,4050(14)	2,4062(14)	2,410(3)	2,4038(16)
Cr(1)-S(3)	2,4184(14)	2,4054(14)	2,414(3)	2,4009(16)
P(1)-S(1)	2,1041(18)	2,1076(17)	2,098(4)	2,100(2)
P(1)-S(2)	2,0462(18)	2,0507(17)	2,053(4)	2,054(2)
P(1)-S(3)	2,046(2)	2,0419(16)	2,039(3)	2,041(2)
P(1)-S(4)	1,9561(19)	1,9589(16)	1,969(3)	1,966(2)
X(1)-Cr(1)-S(3)	91,93(5)	92,84(4)	90,83(10)	91,21(5)
X(2)-Cr(1)-S(3)	93,50(5)	91,38(4)	93,56(10)	91,54(5)
S(1)-Cr(1)-S(1 <sup>I</sup> )	82,88(5)	83,54(4)	83,31(10)	84,17(6)
S(1)-Cr(1)-S(3)	82,49(5)	82,43(4)	82,79(10)	82,68(5)
S(1 <sup>I</sup> )-Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	83,05(5)	83,01(4)	83,35(9)	83,35(5)
S(1)-Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	90,08(5)	91,43(5)	89,62(9)	91,09(5)
P(1)-S(1)-Cr(1)	86,62(6)	86,69(5)	85,96(11)	86,19(7)
S(1)-P(1)-S(3)	100,92(7)	100,42(7)	101,57(15)	100,86(8)
S(1)-P(1)-S(4)	113,06(10)	113,42(8)	112,65(17)	113,06(11)
S(2)-P(1)-S(3)	110,06(9)	110,75(7)	110,57(15)	111,16(10)

zeste in  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$  mit  $d_{\text{Cr}-\text{Cr}} = 3,6149(12)$ , wobei die bromhaltigen Verbindungen jeweils kürzere Chrom-Chrom-Abstände aufweisen als die chlorhaltigen Verbindungen und die thalliumhaltigen Verbindungen kürzere Abstände als die aufweisen als die caesiumhaltigen Verbindungen. Der Halogenaustausch ( $\Delta d_{\text{Cr}-\text{Cr}} \approx 0,03 \text{ \AA}$ ) hat hierbei einen etwas größeren Einfluss als der Kationenaustausch ( $\Delta d_{\text{Cr}-\text{Cr}} \approx 0,02 \text{ \AA}$ ).

**Tabelle 17:** Bindungslängen der einwertigen Kationen  $\text{M}^+$  in  $\text{Å}$  von  $\text{M}_4[\text{Cr}_2\text{X}_4(\text{PS}_4)_2]$  ( $\text{M}=\text{Cs}, \text{Tl}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ).

Bindung	M=Cs	M=Cs	M=Tl	M=Tl
	X=Cl	X=Br	X=Cl	X=Br
M(1)-S(2)	3,4882(14)	3,5548(11)	3,1346(25)	3,1651(14)
M(1)-S(2 <sup>I</sup> )	3,6635(14)	3,8257(11)	3,5194(27)	3,7256(16)
M(1)-S(3)	3,5147(15)	3,5529(11)	3,2739(24)	3,3021(13)
M(1)-S(4)	3,4533(14)	3,4865(15)	3,3548(32)	3,3918(19)
M(1)-S(4 <sup>II</sup> )	3,6588(15)	3,6413(17)	3,3575(33)	3,3325(20)
M(1)-X(1)	3,4095(14)	3,5234(5)	3,1336(26)	3,2473(6)
M(1)-X(2)	3,3908(13)	3,5389(6)	3,2900(27)	3,4258(7)
M(1)-X(2 <sup>III</sup> )	3,5025(13)	3,5682(6)	3,2506(29)	3,3170(7)
$\emptyset\text{M}(1)\text{-S}$	3,555(17)	3,617(16)	3,322(24)	3,375(18)
$\emptyset\text{M}(1)\text{-X}$	3,435(21)	3,542(14)	3,223(30)	3,326(15)
M(2)-S(1)	3,7389(14)	3,7959(10)	3,4822(25)	3,5180(14)
M(2)-S(3)	3,6303(15)	3,6940(13)	3,2661(29)	3,3321(17)
M(2)-S(4)	3,6279(15)	3,6552(17)	3,2376(33)	3,2328(20)
M(2)-X(1)	3,6515(13)	3,6467(6)	3,4943(29)	3,5161(8)
M(2)-X(1 <sup>I</sup> )	3,5573(14)	3,6266(5)	3,2745(26)	3,3195(6)
M(2)-X(2)	3,6835(14)	3,7530(6)	3,3719(29)	3,4704(7)
$\emptyset\text{M}(2)\text{-S}$	3,713(19)	3,775(18)	3,443(27)	3,502(20)
$\emptyset\text{M}(2)\text{-X}$	3,631(21)	3,672(14)	3,38(3)	3,437(15)

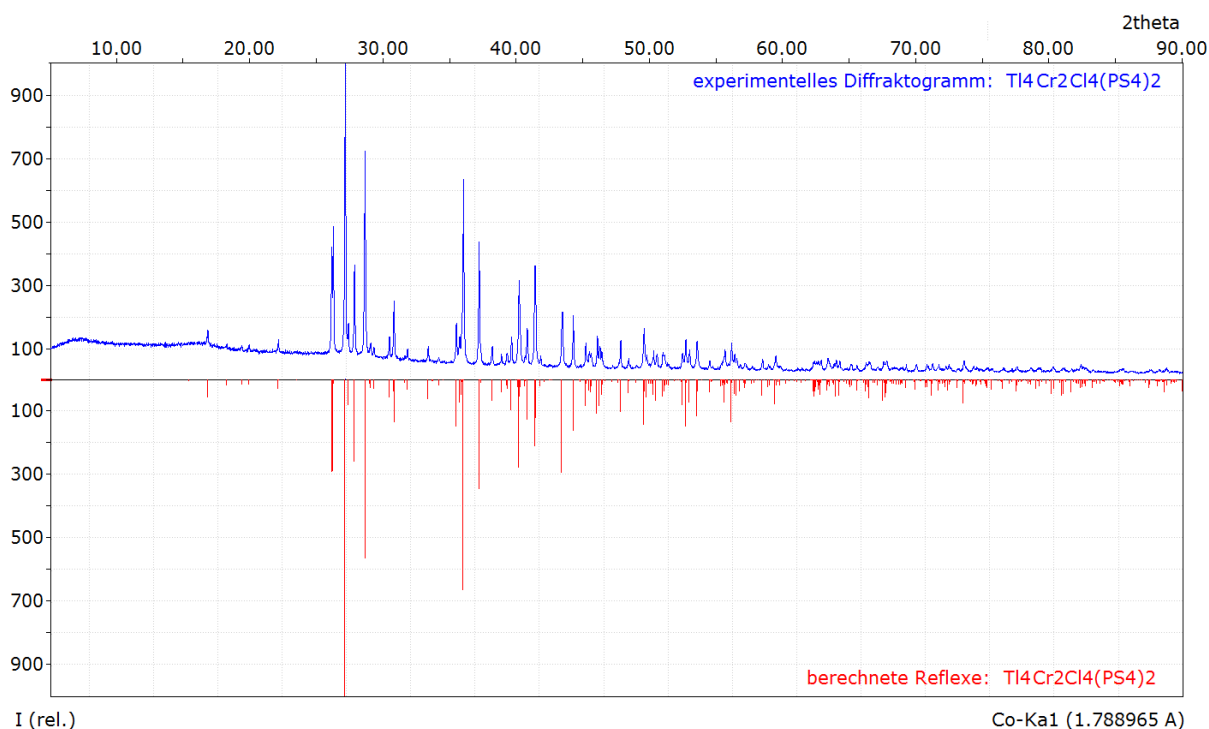
Anders als bei den Bindungslängen, gibt es bei den Winkeln im Molekülanion größere Differenzen zwischen den vier Verbindungen ( $\Delta_{\text{max}} \angle_{\text{Okt}} = 2,18(14)^\circ$ ). Die größten Differenzen sind hierbei in den  $\text{CrS}_4\text{Cl}_2$ -Oktaedern. Da das Molekülanion aus zwei kantenverknüpften Oktaedern und zwei Tetraedern besteht, ist zu erwarten, dass die Winkel innerhalb der Oktaeder bei  $90^\circ$  und die Winkel innerhalb der Tetraeder bei  $109,5^\circ$  liegen. Allerdings handelt es sich hier nicht um ideal symmetrische Polyeder. Daher weichen die Winkel von diesen Werten ab. Drei Winkel im Oktaeder sind deutlich kleiner als  $90^\circ$ :  $\text{S}(1)\text{-Cr}(1)\text{-S}(1^I)$ ,  $\text{S}(1)\text{-Cr}(1)\text{-S}(3)$  und  $\text{S}(1^I)\text{-Cr}(1)\text{-S}(2^I)$ . Diese Winkel sind jeweils zwischen einem kantenverknüpfenden Schwefelatom, einem Chromatom und einem weiteren kantenverknüpfenden Schwefelatom. Dies ist damit zu begründen, dass die Chromatome einander ausweichen, was zu spitzeren Winkeln in Richtung der verknüpfenden Kanten führt. Die übrigen Winkel innerhalb der Oktaeder sind etwa gleich oder größer als  $90^\circ$ . In den  $\text{PS}_4$ -Tetraedern sind, ähnlich zu den  $\text{CrS}_4\text{Cl}_2$ -Oktaedern, die kleinsten Winkel jene zwischen einem kantenverknüpfenden Schwefelatom, einem Phosphoratom und einem weiteren kantenverknüpfenden Schwefelatom. Diese liegen mit  $\angle \approx 101^\circ$  deutlich unter den idealen  $109,5^\circ$ . Die

übrigen Winkel im Tetraeder sind entsprechend größer als  $109,5^\circ$ .

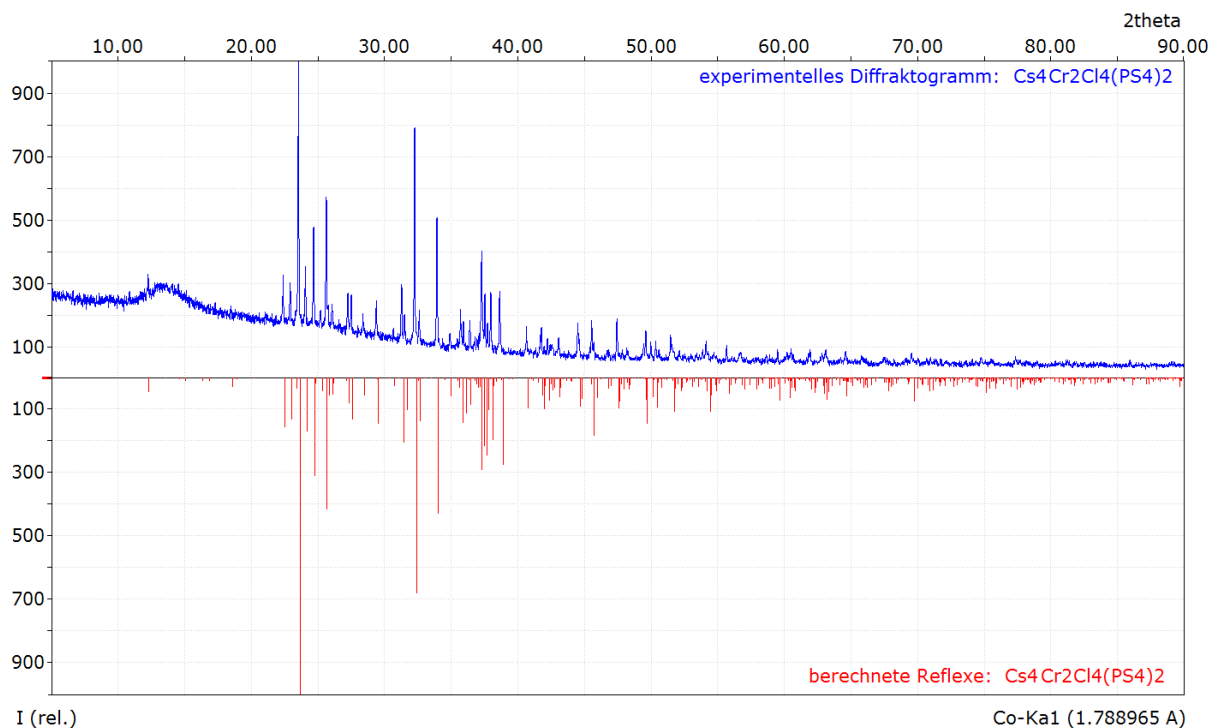
Bei den Thallium- und Caesium-Atomen gibt es, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, zwei Atomlagen mit verschiedenen Umgebungen. Auch die durchschnittlichen Bindungslängen unterscheiden sich bei diesen beiden Atomlagen. Die M-S-Bindungen sind in allen Verbindungen für die Lage M(1) im Schnitt  $0,15 \text{ \AA}$  kürzer als bei M(2). Ebenso sind die M-X-Bindungen für M(2) im Schnitt  $0,15 \text{ \AA}$  bis  $0,2 \text{ \AA}$  länger als bei M(1). Dies ist durch die kleinere Koordinationszahl von M(2) im Vergleich zu M(1) zu begründen. Für M(2) ist die Koordinationszahl 6 und für M(1) ist die Koordinationszahl 8 (s. Tab. 17).

Die Gitterparameter wurden zuvor bereits in Tabelle 15 aufgelistet. In dieser Tabelle ist zu erkennen, dass die Gitterparameter der Thallium-Verbindungen kürzer sind als jene mit Caesium, der monokline Winkel  $\beta$  bleibt jedoch nahezu gleich. Werden die Gitterparameter der beiden Thallium- oder auch der beiden Caesium-Verbindungen miteinander verglichen, so ist zu erkennen, dass  $b$  und  $c$  für die Verbindungen mit Brom länger sind. Die kristallographische  $a$ -Achse ändert sich dagegen kaum und ist im Falle von  $Tl_4[Cr_2Br_4(PS_4)_2]$  sogar etwas kürzer als in  $Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ .

### 3.3.4 Magnetische Messungen

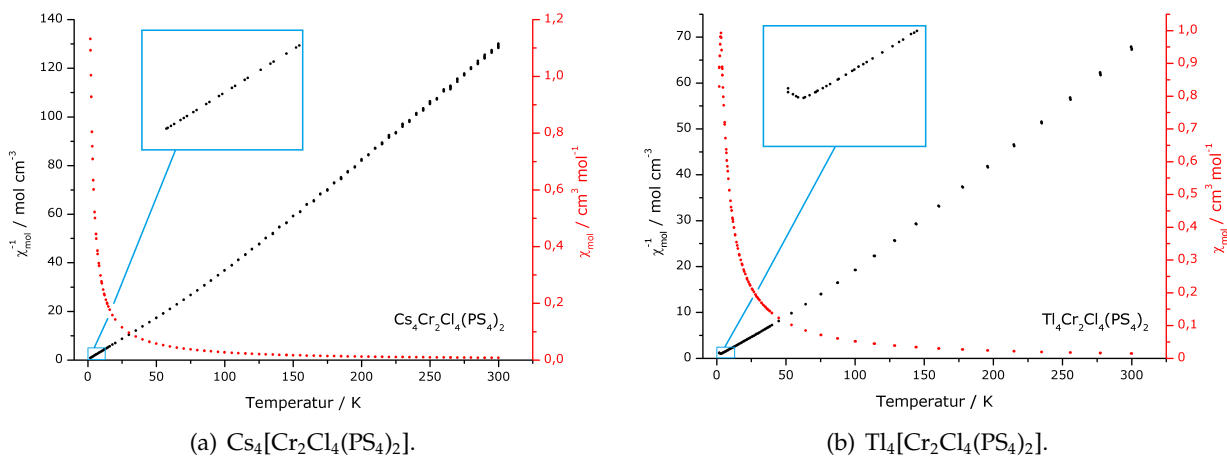


**Abbildung 44:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  (blau) im Vergleich zu Reflexlagen und Intensitäten eines aus der Kristallstruktur berechneten Pulverdiffraktogramms von  $Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  (rot).



**Abbildung 45:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  (blau) im Vergleich zu Reflexlagen und Intensitäten eines aus der Kristallstruktur berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  (rot).

Um das magnetische Verhalten der Vertreter in dieser Verbindungsklasse zu untersuchen, wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität der beiden chlorhaltigen Verbindungen im Temperaturbereich 1,9 K bis 300 K durchgeführt. Hierzu wurde zunächst mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Messungen, die in den Abbildungen 44 und 45 dargestellt sind, sicher gestellt, dass die Proben phasenrein sind. Magnetisch aktiv ist in beiden Verbindungen  $\text{Cr}^{3+}$ , welches ein Ion



(a)  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$ .

(b)  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$ .

**Abbildung 46:** Molare Suszeptibilität (rot) und reziproke molare Suszeptibilität (schwarz) von  $\text{M}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  ( $\text{M}=\text{Cs}, \text{Tl}$ ) bei 1000 Oe.

mit  $d^3$ -Konfiguration ist.  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  zeigt hierbei antiferromagnetisches Verhalten unterhalb von 5 K (s. Abb. 46 (b)), wogegen  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  paramagnetisches Verhalten zeigt (s. Abb. 46 (a)). Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass die Chromatome in  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$

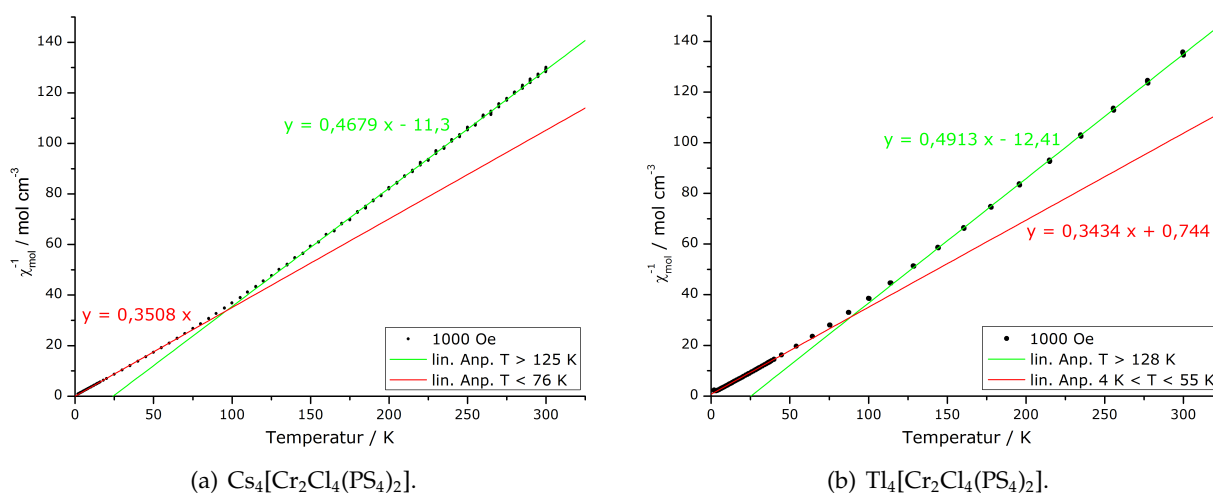
nicht magnetisch gekoppelt sind. Dagegen sind die Chromatome in den bisher bekannten Verbindungen mit ähnlichem Strukturmotiv von Derstroff *et al.*<sup>[18][19]</sup> und Coste *et al.*<sup>[20]</sup> jeweils unterhalb von 20 K schwach antiferromagnetisch gekoppelt. Die Chrom-Chrom-Abstände in diesen Verbindungen liegen zwischen 3,43(7) Å und 3,567(2) Å, womit sie kürzer sind als die Abstände in den hier vorgestellten Verbindungen, was die kleinere antiferromagnetische Kopplung in  $Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  erklärt. Der Chrom-Chrom-Abstand in  $Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  ist etwas kleiner als in  $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  ( $\Delta_d = 0,0184(35)$  Å), was das unterschiedliche magnetische Verhalten der beiden Verbindungen erklären könnte.

Auffällig ist bei beiden Messungen, dass die reziproke molare Suszeptibilität nicht linear mit der Temperatur verläuft, sondern bei hohen Temperaturen stärker ansteigt (s. Abb. 46). Hier-

**Tabelle 18:** Curie-Konstanten (C) und magnetische Momente der Verbindungen  $M_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  mit  $M = Cs, Tl$  in verschiedenen Temperaturbereichen. Als Vergleichswerte sind die nach der *spin-only*-Formel berechneten magnetischen Momente von  $Cr^{3+}$  und  $Cr^{2+}$  angegeben.

M	T-Bereich	C	$\mu_{exp}$	T-Bereich	C	$\mu_{exp}$	$\mu_{eff} (Cr^{3+})$	$\mu_{eff} (Cr^{2+})$
Cs	< 55 K	2,851	4,77 $\mu_B$	> 125 K	2,137	4,13 $\mu_B$	3,78 $\mu_B$	4,90 $\mu_B$
Tl	< 76 K	2,912	4,83 $\mu_B$	> 128 K	2,035	4,03 $\mu_B$		

bei gibt es einen linearen Bereich unter 55 K ( $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ ) bzw. 75 K ( $Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ ) und einen weiteren linearen Bereich oberhalb von 125 K. Anpassungen an diese linearen Bereiche sind in Abbildung 47 dargestellt und die entsprechenden Gleichungen aufgeführt. Zwischen diesen beiden linearen Bereichen ist ein kontinuierlicher Übergang zu erkennen.



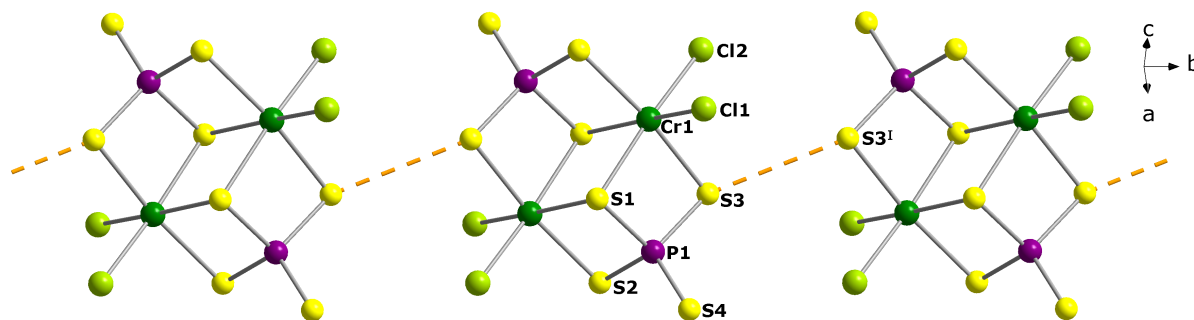
**Abbildung 47:** Reziproke molare Suszeptibilität (schwarz) von  $M_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$  ( $M=Cs, Tl$ ) bei 1000 Oe mit jeweils zwei linearen Anpassungen an  $\chi_{mol}^{-1}$  in den angegebenen Temperaturbereichen (rot und grün).

Über das Curie-Weiss-Gesetz können aus diesen Gleichungen die jeweiligen Curie-Konstanten bestimmt werden, welche wiederum zum magnetische Momente der Verbindungen in diesen Temperaturbereichen führen. Diese sind in Tabelle 18 aufgeführt. Bei hohen Temperaturen stimmen die experimentell ermittelten magnetischen Momente gut mit dem theoretischen magnetischen Moment für  $Cr^{3+}$  überein. Diese Oxidationsstufe am Chrom ist anhand

der zuvor beschriebenen Struktur zu erwarten. Bei niedrigen Temperaturen liegt jedoch  $\text{Cr}^{2+}$  vor, was darauf schließen lässt, dass unterhalb von 125 K ein Elektronenübergang innerhalb der Struktur stattfinden muss. Dies führt dazu, dass auch strukturell ein Phasenübergang stattfinden sollte, da im zuvor beschriebenen molekularen Zustand der Verbindung die Oxidationsstufen klar zugeordnet werden können. Um dies zu überprüfen wären Kristallstrukturmessungen unterhalb von 75 K notwendig, was im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war. Es gibt jedoch bei Raumtemperatur bereits Hinweise darauf, wie die Struktur in der Tieftemperaturphase aussehen könnte. Die kürzesten intermolekularen Abstände sind zwischen zwei S(3)-Atomen. Die Abstände liegen unterhalb des doppelten *van der Waals*-Radius von Schwefel ( $r_{vdW}(\text{S}) = 1,8 \text{ \AA}$ ). Daher wird angenommen, dass dieser Abstand beim Phasenübergang so klein wird, dass eine Schwefel-Schwefel-Bindung und somit eine Kette entlang der kristallographischen *b*-Richtung vorliegt (s. Abb. 48). Somit würden zwei Schwefelatome pro Molekül von -II auf -I oxidiert und die Chromatome von +III auf +II reduziert. Um die Annahme der Kettenbildung zu bekräftigen, wurde ein  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$ -Kristall in 40 K-Schritten von Raumtemperatur (293 K) auf 97 K abgekühlt, welches die niedrigste zugängliche Temperatur war. Die

**Tabelle 19:** Kürzeste intermolekulare Abstände S(3)-S(3) im Verlauf der Temperatur.

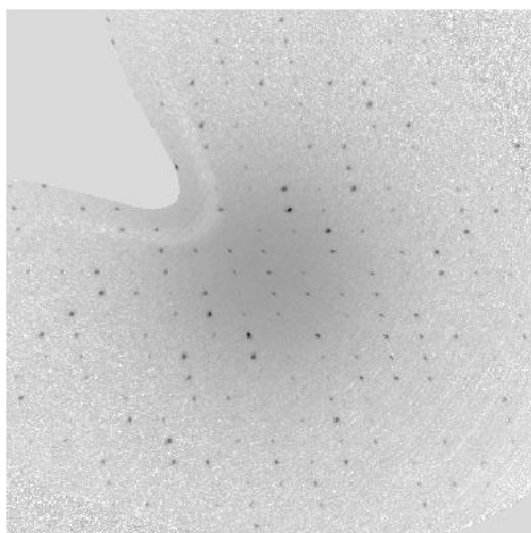
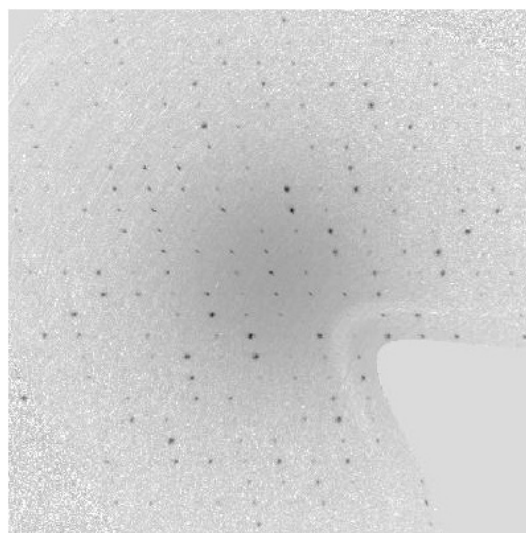
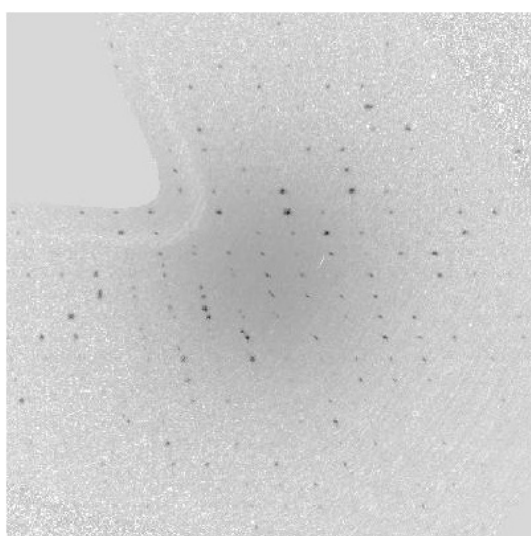
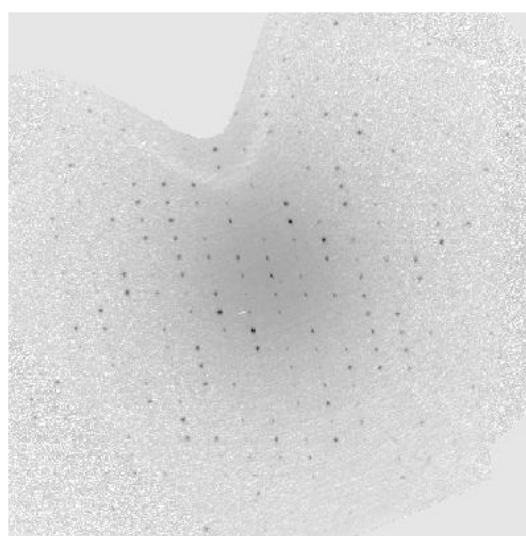
T / K	d(S(3)-S(3)) / $\text{\AA}$
293	3,579(15)
213	3,572(9)
173	3,578(9)
133	3,567(8)
97	3,567(7)



**Abbildung 48:** Kettenbildung bei niedrigen Temperaturen in kristallographischer *b*-Richtung, die zur niedrigeren Oxidationsstufe am Chrom führt.

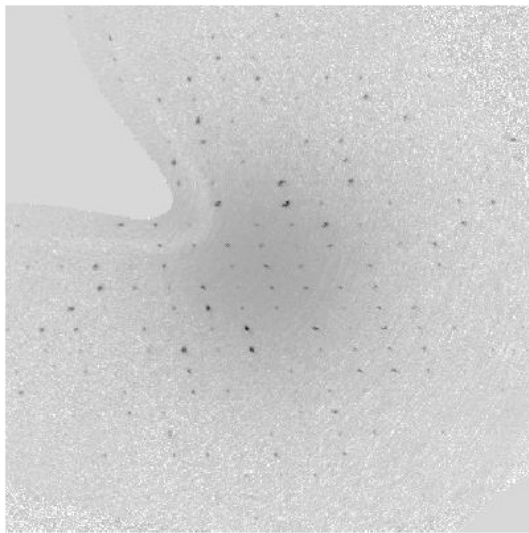
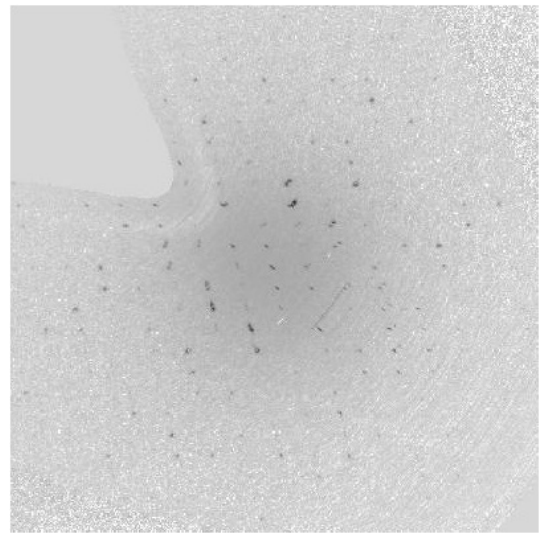
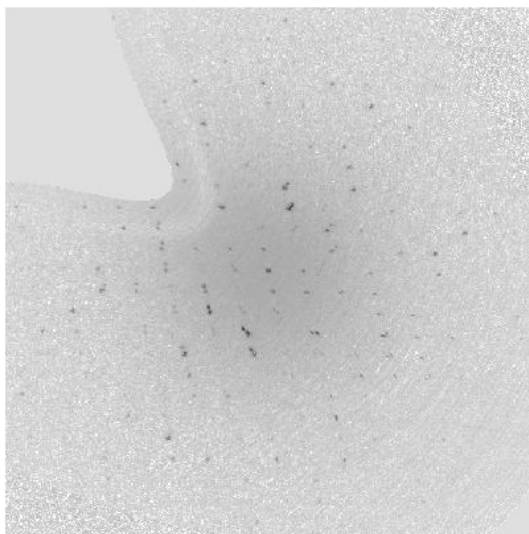
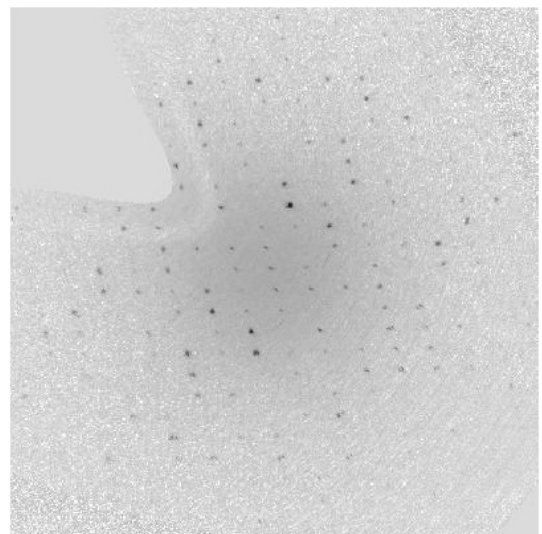
intermolekularen S(3)-S(3)-Abstände sind in Tabelle 19 aufgeführt. Hierbei ist zu erkennen, dass dieser Abstand mit sinkender Temperatur kleiner wird, aber keine signifikanten Sprünge aufweist, obwohl der Kristall bei 97 K nach der magnetische Messung bereits im Bereich des kontinuierlichen Phasenübergangs ist. Es konnte jedoch auch kein anderer intermolekularer Schwefel-Schwefel- oder Schwefel-Chlor-Abstand gefunden werden, auf den dies zutrifft. Auch bei 97 K ist der S(3)-S(3)-Abstand der einzige intermolekulare Abstand unterhalb der Summe der *van der Waals*-Radien. Da die Liganden um  $\text{Cr}^{2+}$  in oktaedrischer Umgebung häufig *Jahn-Teller*-Verzerrung zeigen, wurde auch die Möglichkeit der Verlängerung von Bindungen bei Erniedrigung der Temperatur in Betracht gezogen, doch auch hier konnten keine signifikanten Effekte in der Umgebung der Chromatome festgestellt werden.

Die Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigten jedoch einen unerwarteten Effekt, der nicht mit den magnetischen Messungen in Verbindung gebracht werden kann. Beim Abkühlvorgang scheinen sich die Reflexe bei 253 K im Vergleich zur Raumtemperaturmessung aufzuspalten. Beim nächsten Temperaturschritt (213 K) verschwinden diese zusätzlichen Reflexe jedoch wieder (s. Abb. 49). Die Kristallstrukturen bei 213 K und 293 K sind auch gleich. Es wurden beim Aufheizen desselben Kristalls zwischen 248 K und 293 K erneut Einkristallröntgenbeugungsaufnahmen in Temperaturschritten von 5 K gemacht, um den Temperaturbereich der möglichen Aufspaltung genauer zu bestimmen. Bei diesen Messungen traten die zusätzlichen Reflexe erst bei 268 K auf, und verschwanden bei 278 K wieder (s. Abb. 50). Diesen zusätzlichen Reflexen könnte eine Zwillingsbildung des Kristalls zugrunde liegen, jedoch wäre hier sehr unwahrscheinlich, dass der Zwilling nur in einem bestimmten Temperaturbereich auftritt. Auch eine inkommensurable Struktur könnte zu zusätzlichen Reflexen führen. Dies wäre eine Kristallstruktur, der zwei voneinander unabhängige Zellen, mit unterschiedlichen Zellparametern, zugrunde liegen. Diese voneinander unabhängigen Zellen würden hier nur in einem kleinen Temperaturintervall zu differenzierbaren Gitterpunkten führen, wogegen die Gitterpunkte sowohl bei niedrigen als auch hohen Temperaturen vollständig überlappen. Hierbei würde man bei höheren Temperaturen eine vergrößerte Zelle mit einer Überstruktur erwarten, welche hier jedoch nicht gefunden werden konnte. Dieser Effekt konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr genauer untersucht werden.

(a)  $h2l$ -Ebene bei 97 K.(b)  $h2l$ -Ebene bei 213 K.(c)  $h2l$ -Ebene bei 253 K.(d)  $h2l$ -Ebene bei 293 K.

**Abbildung 49:** Aus den Einkristallmessungen simulierte Präzessionsaufnahmen eines  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$ -Kristalls bei verschiedenen Temperaturen im Verlauf eines Abkühlvorgangs. Bei 253 K sind zusätzliche Reflexe zu erkennen, die sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen nicht auftreten.



(a)  $h2l$ -Ebene bei 253 K.(b)  $h2l$ -Ebene bei 268 K.(c)  $h2l$ -Ebene bei 273 K.(d)  $h2l$ -Ebene bei 278 K.

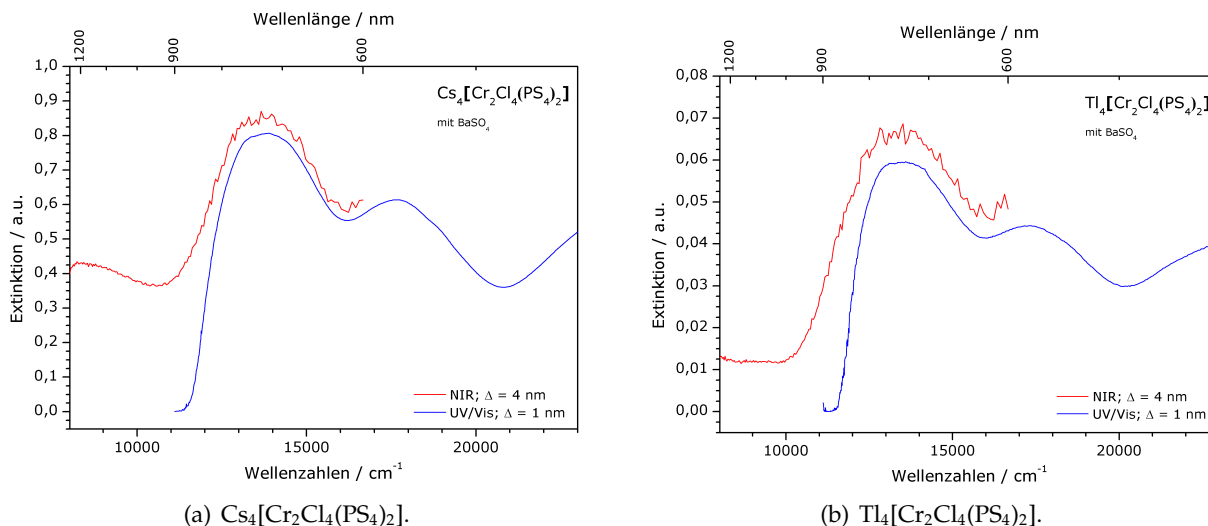
**Abbildung 50:** Aus den Einkristallmessungen simulierte Präzessionsaufnahmen eines  $Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$ -Kristalls bei verschiedenen Temperaturen im Verlauf eines Heizvorgangs. Bei 268 K und 273 K sind zusätzliche Reflexe zu erkennen, die sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Temperaturen nicht auftreten.

### 3.3.5 UV/Vis-Messungen

Um die Farbigkeit der Verbindungen genauer zu charakterisieren und die Oxidationsstufe am Chrom bei Raumtemperatur genauer zu untersuchen, wurden UV/Vis- und NIR-spektroskopische Messungen am Pulver von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  und  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  durchgeführt. Als Referenzsubstanz wurde Bariumsulfat verwendet, daher wurden die Proben zunächst mit Bariumsulfat vermischt und gemörsert und auf einen flachen Probenträger aufgebracht. Zusätzlich wurde eine Messung mit reinem Bariumsulfat durchgeführt. Zur Auswertung der Messdaten wurde die in Gleichung 11 gezeigte Kubelka-Munk-Funktion<sup>[60]</sup> herangezogen.

$$\text{Ext}(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \text{ mit } R = \frac{I}{I_0} \quad (11)$$

$I$  entspricht hierbei der gemessenen Intensität der Mischung aus Probe und Bariumsulfat und  $I_0$  entspricht der gemessenen Intensität von reinem Bariumsulfat. In den Abbildungen 51 (a) und (b) wurden jeweils die UV/Vis- und die NIR-Spektren gemeinsam aufgetragen.



**Abbildung 51:** Spektren der UV/Vis- und NIR-Messungen. Die Erfassung der Messdaten erfolgte mit einer Schrittweite von  $\Delta = 4$  nm im NIR-Bereich und mit einer Schrittweite von  $\Delta = 1$  nm im UV/Vis-Bereich.

Sowohl im Spektrum von  $\text{Cs}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  als auch im Spektrum von  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$  sind zwei Absorptionsbanden zu erkennen. Für  $\text{Cr}^{3+}$  sind drei Banden zu erwarten, die Wellenzahl der dritten Bande ist jedoch so hoch, dass sie außerhalb des Messbereichs des Spektrometers zu erwarten ist. Die Wellenzahlen dieser Absorptionsbanden sind in Tabelle 20 aufgeführt. Die hier vorliegenden Chromzentren sind mit vier  $\text{S}^{2-}$ - und zwei  $\text{Cl}^-$ -Liganden umgeben. Da diese Liganden nach der spektrochemischen Reihe ähnlich schwach sind, können die gefundenen Wellenzahlen mit Literaturwerten für oktaedrisch von sechs  $\text{Cl}^-$  umgebenem  $\text{Cr}^{3+}$  verglichen werden. Für oktaedrisch von sechs  $\text{Cl}^-$  umgebenes  $\text{Cr}^{3+}$  ist in der Literatur eine Wellenzahl von  $\nu_1 = 13200 \text{ cm}^{-1}$  angegeben<sup>[61]</sup>, was gut mit den hier gefundenen Werten übereinstimmt. Die erste Absorptionsbande  $\nu_1$  entspricht dem Übergang  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ , die zweite Absorptionsbande

**Tabelle 20:** Absorptionsbanden.

	$Cs_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$	$Tl_4[Cr_2Cl_4(PS_4)_2]$	$CrCl_6^{3-}$ (Lit.)
$\nu_1 / \text{cm}^{-1}$	13880	13580	13200 <sup>[61]</sup>
$\nu_2 / \text{cm}^{-1}$	17700	17350	
$\nu_3 / \text{cm}^{-1}$	>23000	>23000	
B	356	355	560 <sup>[61]</sup>

$\nu_2$  entspricht dem Übergang  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$  und die hier nicht gemessene dritte Absorptionsbande  $\nu_3$  ist der Übergang  ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ . Aus dem Verhältnis von  $\nu_1$  zu  $\nu_2$  kann mit Hilfe des Tanabe-Sugano-Diagramms<sup>[62]</sup> für eine  $d^3$ -Elektronenkonfiguration jeweils der Racah-Parameter B bestimmt werden. Dieser kann nicht direkt mit dem Wert für oktaedrisch von sechs  $Cl^-$  umgebenes  $Cr^{3+}$  verglichen werden, da Schwefel einen stärkeren nephelauxetischen Effekt als Chlor aufweist und somit einen niedrigeren Racah-Parameter aufweisen sollte. Die gefundenen Racah-Parameter sind niedriger als der Literaturwert für einen reinen Chloridokomplex, jedoch ist die Differenz von über  $200 \text{ cm}^{-1}$  unerwartet groß. Dies kann damit zusammenhängen, dass die Banden in den gemessenen Spektren sehr breit sind, wodurch die Bestimmung der Wellenzahl vor allem bei den flacheren Banden  $\nu_2$  höherer Wellenzahl eine große Ungenauigkeit (etwa  $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ ) hat. Insgesamt entsprechen die Spektren den Erwartungen für  $Cr^{3+}$  in diesem Ligandenfeld. Die gemessenen Absorptionsbanden liegen im Bereich des sichtbaren roten und orangen Lichts, was für eine grüne Farbe der Verbindung spricht. Da noch eine weitere Bande bei höheren Wellenzahlen im violetten Bereich erwartet wird und die Absorptionsbanden sehr breit sind, wird viel sichtbares Licht von den Kristallen absorbiert. Somit bestätigt die Messung die Beobachtung der Strichfarbe im grünen Bereich und die starke Absorption des sichtbaren Lichts, die zu schwarz wirkenden Kristallen führt.

### 3.4 $\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$

#### 3.4.1 Synthese

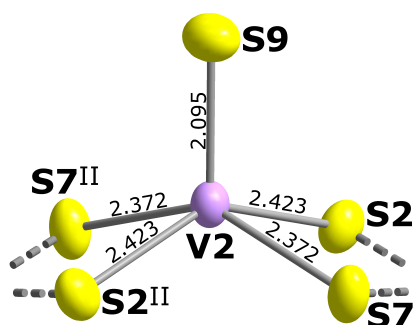
Beim Versuch,  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$  aus einer Thalliumchlorid-Schmelze zu synthetisieren, wurden als eines der Produkte schwarze, quaderförmige Kristalle erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse ließ auf die Summenformeln  $\text{Tl}_4\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}$  oder  $\text{Tl}_4\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{16}\text{Cl}$  schließen. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse des Kristalls konnte ermittelt werden, dass sich kein Chlor in den Kristallen befindet (s. Tab. 21).

**Tabelle 21:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Es ist entsprechend der Summenformel  $\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$  der Wert normiert auf  $\text{Tl}(\text{M}) = 4$  und in runden Klammern der erwartete Wert angegeben.

Elementlinie	normiert	erwartet
Tl-M	4,00	4,00
V-K	3,34	3,00
P-K	5,17	4,00
S-K	17,41	17,00
Cl-K	0,09	0,00

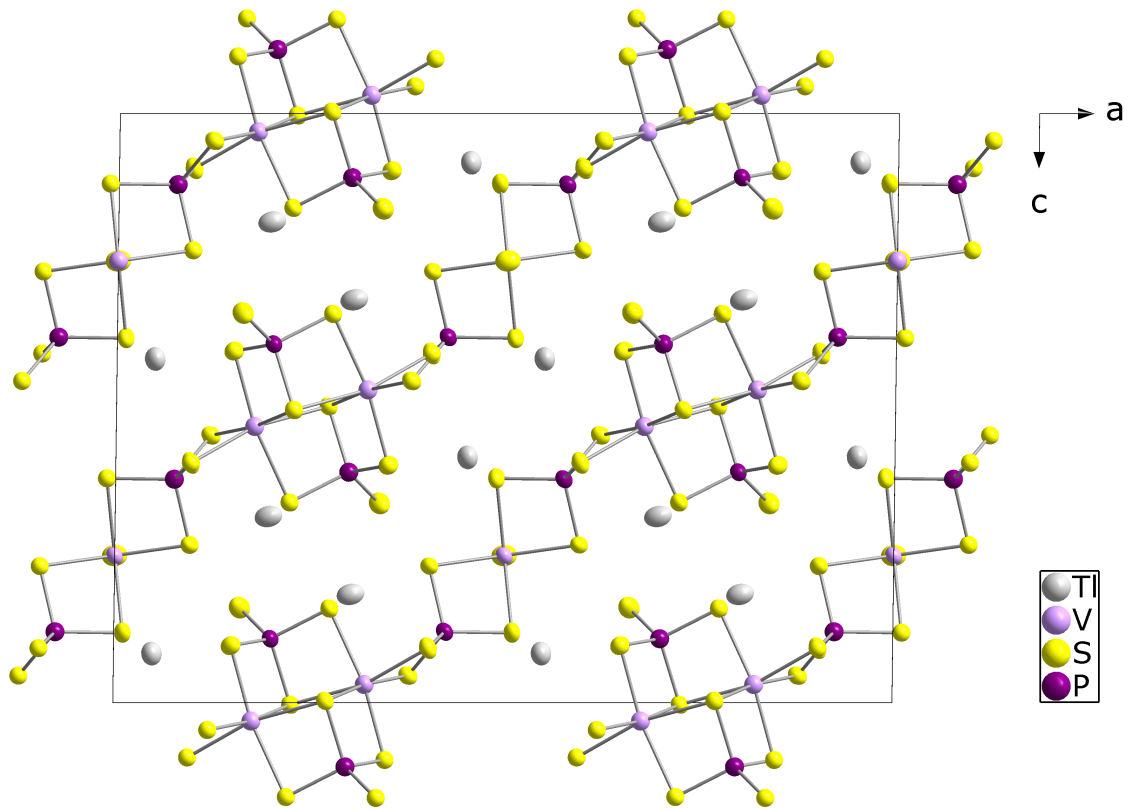
#### 3.4.2 Struktur

$\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$  kristallisiert in der Raumgruppe  $C_2^2$  (Nr. 15) mit den Gitterparametern  $a = 23,2844(7)$  Å,  $b = 6,4816(2)$  Å,  $c = 17,6117(6)$  Å und  $\beta = 90,737(2)$  °. Die Struktur ist aus gewellten  $[\text{V}_2(\text{PS}_4)_4\text{VS}]^{4-}$ -Ketten aufgebaut, welche entlang der  $[10\bar{1}]$ -Achse verlaufen und in Abbildung 52 (b) dargestellt sind. Zwischen den Ketten befinden sich Thallium(I)-Ionen (s. Abb. 52 (a)). Innerhalb einer Ketteneinheit gibt es drei Vanadiumatome, von denen zwei

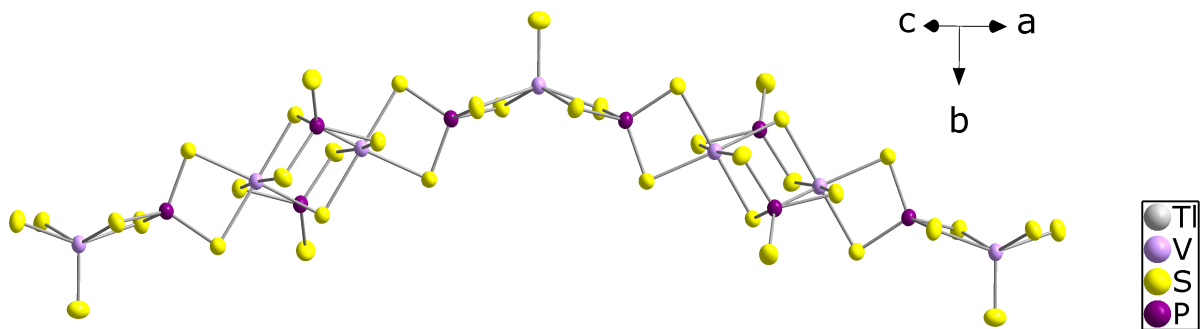


**Abbildung 53:** Umgebung von V(2) aus der Struktur von  $\text{Tl}_4\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}$  mit Bindungslängen in Å. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Der Exponent entspricht der Symmetrieeoperation: (II):  $1-x, y, 3/2-z$ .

oktaedrisch und eines quadratisch-pyramidal von Schwefel umgeben sind. Die  $\text{VS}_6$ -Oktaeder sind über eine Kante miteinander und über jeweils zwei weitere Kanten mit zwei  $\text{PS}_4$ -Tetraedern verknüpft. An die verbleibenden Kanten der  $\text{VS}_6$ -Oktaeder ist jeweils ein weiterer  $\text{PS}_4$ -Tetraeder gebunden, sodass insgesamt vier  $\text{PS}_4$ -Tetraeder zu dieser Einheit gehören, von denen zwei eine freie Ecke und zwei eine freie Kante aufweisen (s. Abb. 54). An die freien Kanten bindet jeweils das dritte Vanadiumatom wodurch sich die Kettenstruktur ergibt. Die quadratisch-pyramidale Umgebung dieses Vanadiumatoms besteht aus zwei Kanten von  $\text{PS}_4$ -Tetraedern und einem Schwefelatom ( $\text{S}(9)$ ), das die Spitze der Pyramide darstellt und ausschließlich an dieses Vanadiumatom gebunden ist. Die Kette weist mehrere Symmetrieelemente auf: zwischen den beiden oktaedrisch umgebenen Vanadiumatomen befindet sich ein Inversionszentrum.

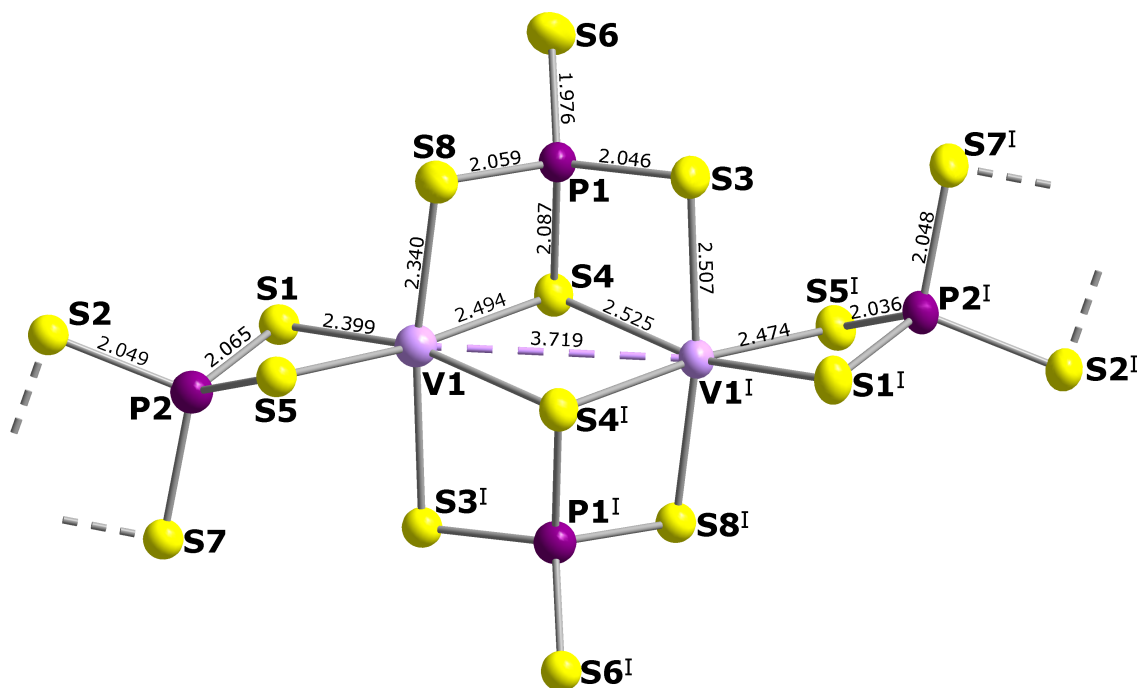


(a) Kristallstruktur von  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  in Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.



(b)  $[V_2(PS_4)_4VS]^{4-}$ -Kette in Blickrichtung senkrecht zur (101)-Ebene.

**Abbildung 52:** Kristallstruktur von  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  und  $[V_2(PS_4)_4VS]^{4-}$ -Kette aus dieser Struktur. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.



**Abbildung 54:** Umgebung von V(1) in  $\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$  mit Bindungslängen in Å. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Der Exponent entspricht der Symmetrieoperation: (I):  $3/2-x, 3/2-y, 1-z$ .

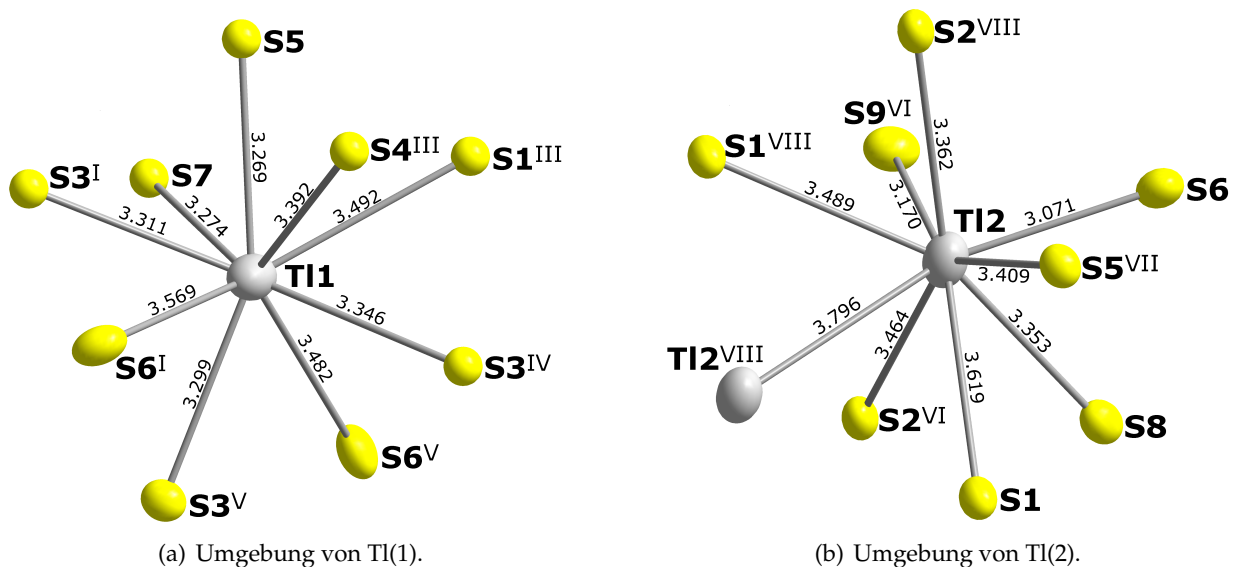
Das quadratisch-planar umgebene Vanadiumatom ebenso wie S(9) liegen auf einer zweizähligen Drehachse und senkrecht zu dieser Drehachse befindet sich eine Gleitspiegelebene. Die Symmetrie der gesamten Kette kann über die Stabgruppe  $p \frac{2}{c} 1 1$  beschrieben werden.

Aus der Kristallstruktur kann für Schwefel die Oxidationsstufe -II und für Phosphor die Oxidationsstufe +V bestimmt werden. Für Thallium wird als Oxidationsstufe +I angenommen, was zu einer Gemischtvalenz des Vanadiums führt. Es gibt zwei verschiedene Vanadiumlagen in der Struktur, wobei die Lage V(1) symmetriebedingt doppelt so viele Atompositionen hat wie die Lage V(2). Daher ist für die Oxidationszahlen anzunehmen, dass die V(1)-Atome dieselbe Oxidationsstufe aufweisen, was zu den möglichen Kombinationen +III/+III/+IV und +IV/+IV/+II führt. Die Umgebungen beider Vanadiumlagen sind literaturbekannt. In  $\text{V}_2\text{P}_4\text{S}_{13}$ <sup>[63]</sup> taucht das Motiv der oktaedrisch umgebenen Vanadiumatome auf, die über eine Kante verknüpft und von vier  $\text{PS}_4$ -Tetraedern umgeben sind. In dieser Struktur ist die Einheit jedoch dreidimensional verknüpft, wobei alle zuvor als frei beschriebenen Stellen Teil der Verknüpfung sind. In  $\text{K}_4\text{VP}_2\text{S}_9$ <sup>[64]</sup> liegt ein quadratisch-pyramidal umgebenes Vanadiumatom vor, welches über zwei Kanten mit  $\text{PS}_4$ -Tetraedern verknüpft ist. Diese Tetraeder weisen jedoch keine weitere Verknüpfung auf, sodass es sich um diskrete  $[\text{VP}_2\text{S}_9]^{4-}$ -Moleküle handelt. Die hier vorliegende Kette ist bisher nicht beschrieben worden.

Auch die V-S-Bindungslängen der beiden Verbindungen lassen sich gut mit den hier gefundenen vergleichen. In  $\text{K}_4\text{VP}_2\text{S}_9$  gibt es vier V-S-Bindungen im Bereich von 2,370(3) Å bis 2,382(2) Å und eine deutlich kürzere V-S-Bindung mit 2,1132(9) Å, wobei die kürzere Bindung zum terminalen Schwefelatom besteht<sup>[64]</sup>. Dies deckt sich sehr gut mit den V(2)-S-Bindungslängen in  $\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$

(s. Abb. 53). Die V-S-Bindungen in den Oktaedern in  $V_2P_4S_{13}$  liegen zwischen 2,364(1) Å und 2,550(1) Å, wobei die längsten Bindungen jene zur verknüpfenden Kante zwischen zwei  $VS_6$ -Oktaedern darstellen<sup>[63]</sup>. Auch dies deckt sich gut mit den V(1)-S-Bindungslängen in  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  (s. Abb. 54).

Auch die P-S-Bindungslängen können mit den bekannten Verbindungen verglichen werden. Diese sind in  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  im Durchschnitt 2,046 Å lang, was sich gut mit den durchschnittlichen P-S-Bindungslängen in  $V_2P_4S_{13}$  ( $\varnothing_{d_{P-S}} = 2,049$  Å)<sup>[63]</sup> und  $K_4VP_2S_9$  ( $\varnothing_{d_{P-S}} = 2,049$  Å)<sup>[64]</sup> deckt. Aufgrund der unterschiedlichen Verknüpfung in den Verbindungen, gibt es jedoch beim Vergleich äquivalenter Bindungen einige Unterschiede. Die Bindung P(1)-S(6) ist in  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  die einzige terminale P-S-Bindung und mit  $d_{P-S} = 1,976$  Å deutlich kürzer als die übrigen P-S-Bindungen. Dies deutet auf einen Doppelbindungsanteil hin. Die übrigen P-S-Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 2,036 Å und 2,087 Å. In  $V_2P_4S_{13}$  gibt es keine terminalen Schwefelatome dennoch liegen hier durch starke Verzerrung der Polyeder die P-S-Bindungen in einem breiten Bereich zwischen 1,982(1) Å und 2,120(1) Å<sup>[63]</sup>.  $K_4VP_2S_9$  hat dagegen vier terminale Schwefelatome, deren P-S-Bindungen jeweils etwa 2 Å lang sind (1,992(2) Å und 2,007(2) Å)<sup>[64]</sup>. Die P-S-Bindungen der verbrückenden Schwefelatome sind mit 2,083(3) Å bis 2,100(3) Å dagegen wie zu erwarten etwas länger. Die P-S-Bindungslängen entsprechen in  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  somit jenen in  $K_4VP_2S_9$ .



**Abbildung 55:** Umgebung der Thalliumionen in  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  mit Bindungslängen in Å. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen den Symmetrieeoperationen: (I):  $3/2-x, 3/2-y, 1-z$ ; (III):  $x, -1+y, z$ ; (IV):  $3/2-x, 1/2-y, 1-z$ ; (V):  $x, 2-y, 1/2+z$ ; (VI):  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (VII):  $x, 1+y, z$ ; (VIII):  $1-x, 2-y, 1-z$ .

Diese Ähnlichkeiten der Umgebungen lassen den Schluss zu, dass die Oxidationszahlen von Vanadium in  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  jenen in  $V_2P_4S_{13}$  und  $K_4VP_2S_9$  entsprechen. Die Oxidationszahl von Vanadium in  $V_2P_4S_{13}$ <sup>[63]</sup> ist +III, wogegen das Vanadiumatom in  $K_4VP_2S_9$ <sup>[64]</sup> die Oxidationsstufe +IV hat. Dies ergibt für  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$  die zuvor beschriebene Gemischtvalenz des Vanadiums von +III/+III/+IV.

Es gibt zwei unterschiedliche Lagen für Thallium in der Struktur, wobei beides allgemeine Lagen sind. Um die Koordination dieser Lagen zu beschreiben, wurden alle Atome im Radius von 3,8 Å um die Thalliumionen betrachtet. Tl(1) ist demnach von neun Schwefelatomen umgeben und Tl(2) von acht Schwefelatomen und einem weiteren Tl(2) (s. Abb. 55). Die Koordinationspolyeder zeigen keine Symmetrie und können nicht über gängige Polyederformen beschrieben werden.



### 3.5 $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$

#### 3.5.1 Synthese

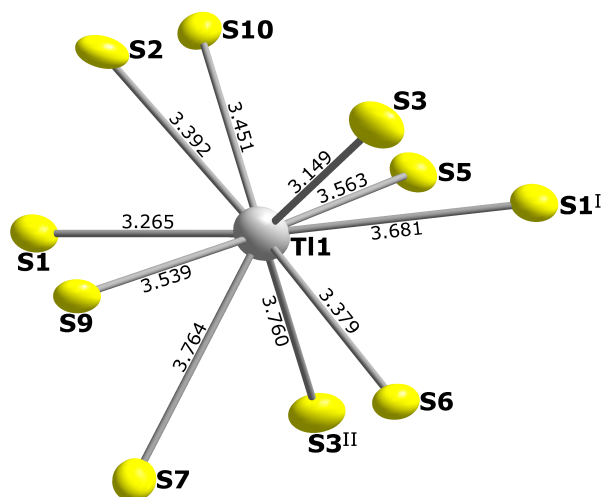
Beim Versuch  $TlVP_2S_7$  aus einer Thalliumchlorid-Schmelze zu synthetisieren wurden als eines der Produkte schwarze, nadelförmige Kristalle erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse ließ auf die Summenformel  $TlV_2PS_{10}$  schließen. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse des Kristalls konnte die Summenformel in guter Näherung bestätigt werden (s. Tab. 22). Der Unterbefund an Schwefel ist auf eine Zersetzung des Kristalls durch die Strahlung und dadurch austretendes  $H_2S$  zu erklären. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich kein Chlor in dem Kristallen befindet.

**Tabelle 22:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Es ist entsprechend der Summenformel  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$  der Wert normiert auf  $Tl(M) = 1$  und in runden Klammern der erwartete Wert angegeben

Elementlinie	normiert	
Tl-M	1,00	1,00
V-K	1,86	2,00
P-K	1,06	1,00
S-K	8,40	10,00
Cl-K	0,01	0,00

#### 3.5.2 Struktur

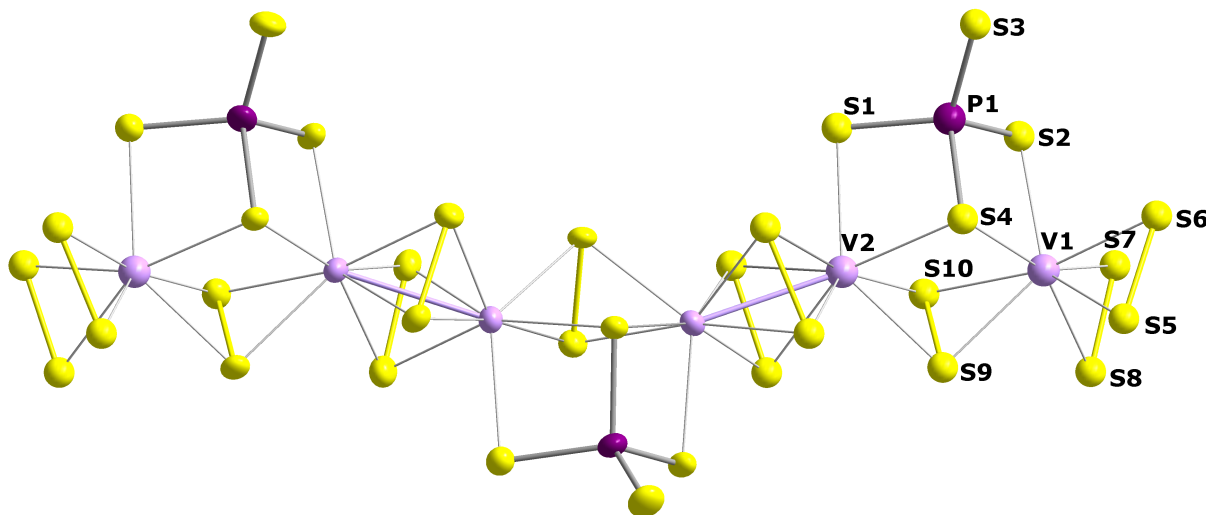
$TlV_2(S_2)_3(PS_4)$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Pn$  (Nr. 7). Die Gitterparameter sind  $a = 6,8060(13)$  Å,  $b = 7,3421(14)$  Å,  $c = 12,534(2)$  Å und  $\beta = 104,439(12)^\circ$ . Die Verbindung ist isotyp zu



**Abbildung 56:** Umgebung von Thallium in  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$  mit Bindungslängen in Å. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen den Symmetrieeoperationen: (I):  $1+x, y, z$ ; (II):  $-1/2+x, 2-y, -1/2+z$ .

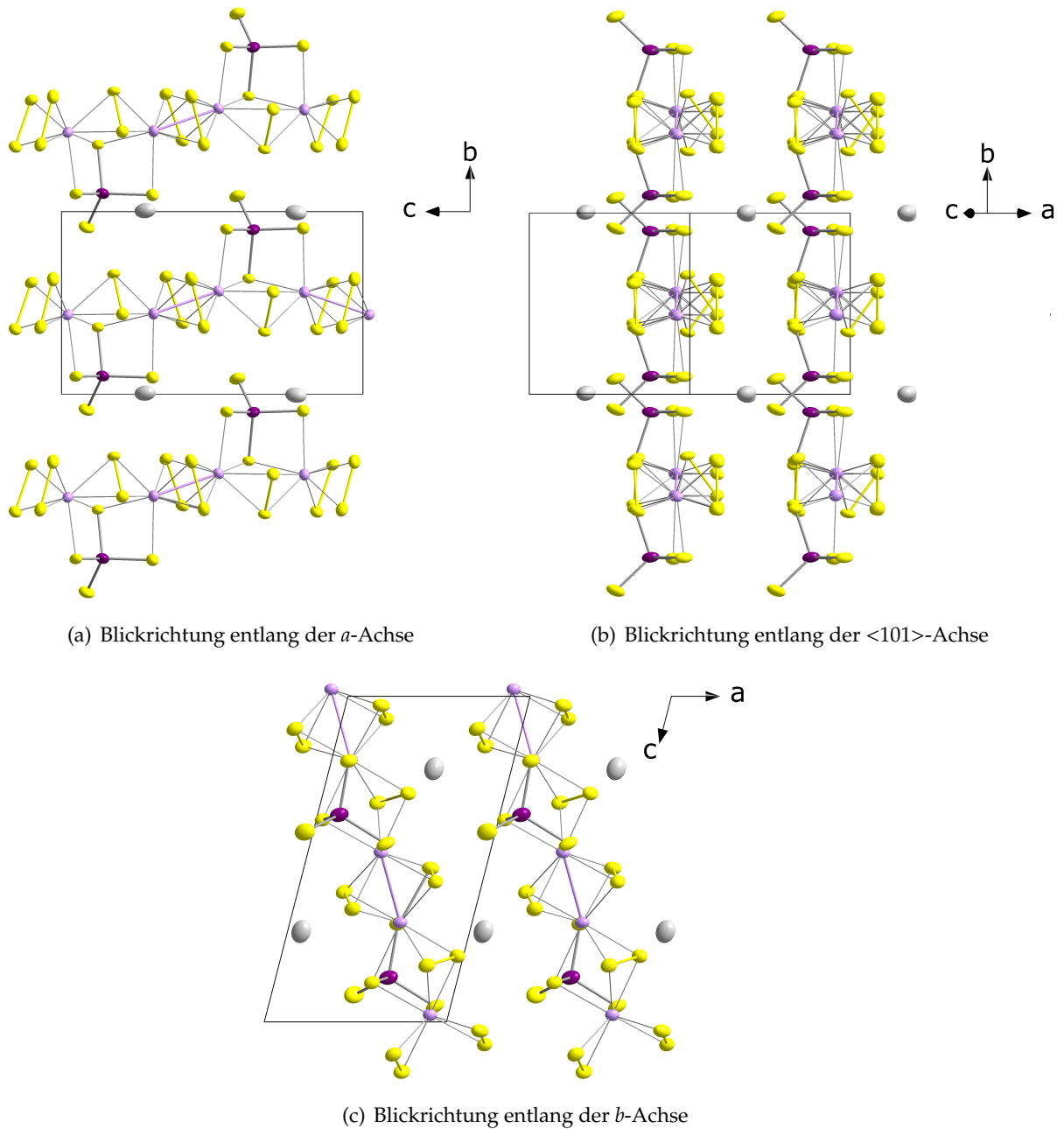
$RbNb_2(S_2)_3(PS_4)^{[26]}$ ,  $TlNb_2(S_2)_3(PS_4)^{[28]}$  und  $RbNb_2(Se_2)_3(PSe_4)^{[65]}$  und stellt die erste Verbindung in dieser Strukturfamilie mit Vanadium als einzigem Übergangsmetallion dar. Entsprechend befinden sich in der Struktur isolierte  $[V_2(S_2)_3(PS_4)^-]$ -Ketten, welche in Abb. 57 gezeigt sind. Die Ketten sind aufgebaut aus verknüpften  $V_2S_{12}$ -Einheiten mit einer V-V-Bindung, in denen jedes Vanadiumatom von acht Schwefelatomen umgeben ist. Die Umgebung jedes der beiden Vanadiumionen kann als stark verzerrtes, zweifach überkappedes trigonales Prisma beschrieben werden, wobei die überkappenden Schwefelatome jeweils über einer benachbarte Dreiecks- und Rechtecksfläche des trigonalen Prismas

liegen (s. Abb. 59 (a) und (b)). Die Bindung zwischen den Vanadiumionen erfolgt über eine weitere Rechtecksfläche, sodass die beiden Ionen vier gemeinsame Schwefelatome aufweisen. An diese  $V_2S_{12}$ -Einheiten bindet jeweils ein Phosphoratom, an das ein weiteres Schwefelatom gebunden ist, sodass sich ein Tetraeder ergibt. Die  $[V_2(S_2)_3(PS_4)]^-$ -Ketten verlaufen, wie in Abbildung 58 (b) zu

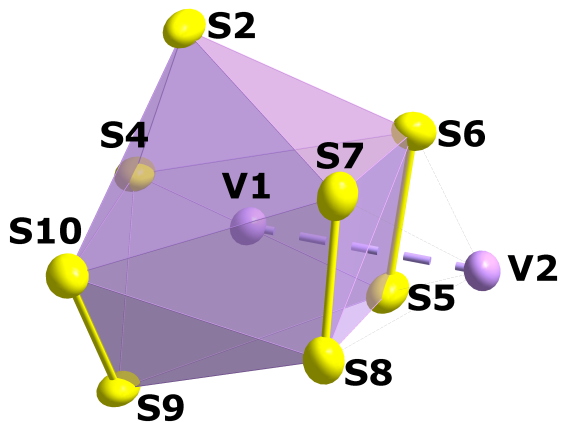


**Abbildung 57:**  $[V_2(S_2)_3(PS_4)]^-$ -Kette aus der Kristallstruktur von  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$ .

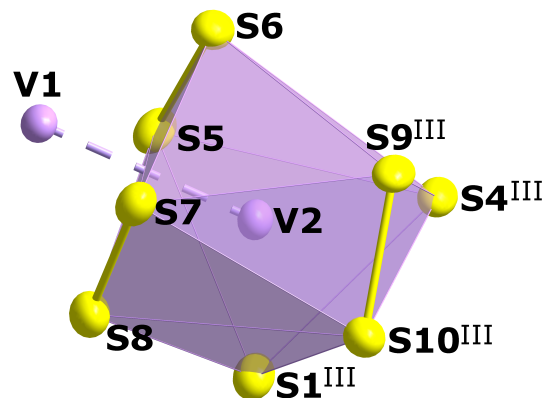
sehen ist, entlang der  $[101]$ -Achse. Die Thiophosphatgruppen an den Ketten können hierbei als Zähne betrachtet werden. Entlang der kristallographischen  $a$ -Achse ist zu erkennen, dass diese Zähne wie bei einem Reißverschluss ineinander greifen (s. Abb. 58 (a)), wodurch die Überlappung der terminalen P-S-Bindung in Blickrichtung  $[101]$  zustande kommt (s. Abb. 58 (c)). Entsprechend sind die Ketten in kristallographischer  $b$ -Richtung direkt benachbart. Die Thallium(I)-Ionen liegen in kristallographischer  $a$ -Richtung zwischen diesen Ketten. Die Umgebung der Thallium(I)-Ionen kann nicht über ein symmetrisches Polyeder beschrieben werden. Mit der Summe der *van der Waals*-Radien von  $3,8 \text{ \AA}$  für Thallium und Schwefel ergeben sich zehn koordinierende Schwefelatome um die Thallium(I)-Ionen. Der kürzeste Abstand zwischen Thallium und Schwefel beträgt  $3,149(8) \text{ \AA}$ , der längste Abstand liegt bei  $3,764(7) \text{ \AA}$ , im Durchschnitt  $3,49 \text{ \AA}$  (s. Abb. 56). Dies ist vergleichbar mit den Bindungsverhältnissen in  $Tl_2P_2S_6$ , in welchem die Thallium(I)-Ionen ebenfalls von zehn Schwefelatomen umgeben sind mit Bindungslängen zwischen  $3,353 \text{ \AA}$  und  $3,593 \text{ \AA}$ , und einer Durchschnittslänge der Bindungen von  $3,47 \text{ \AA}$ <sup>[47]</sup>. Somit ist der durchschnittliche Thallium-Schwefel-Abstand ähnlich, auch wenn bei  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$  die Abweichungen vom Durchschnitt größer sind. Die Bindungen in Thiophosphat-Einheit haben typische Längen um  $2 \text{ \AA}$ , wobei die terminale Bindung kleiner als  $2 \text{ \AA}$  ist und die drei verbrückenden Bindungen länger als  $2 \text{ \AA}$  sind (s. Abb. 59 (f)). Die kürzere terminale Bindung ist über Doppelbindungsanteile zwischen Phosphor und Schwefel zu erklären. Bei den Vanadium-Schwefel-Bindungen können die Schwefelatome unterschieden werden in jene, die zum Thiophosphat gehören  $S^P$ , und jene, die zu einer S-S-Hantel gehören  $S^S$ . Die Vanadium-Schwefel-Bindungen dieser Atome unterscheiden sich deutlich. Die  $V-S^P$ -Bindungen liegen im Bereich zwischen  $2,510 \text{ \AA}$  und  $2,571 \text{ \AA}$ , wogegen die  $V-S^S$ -Bindungen



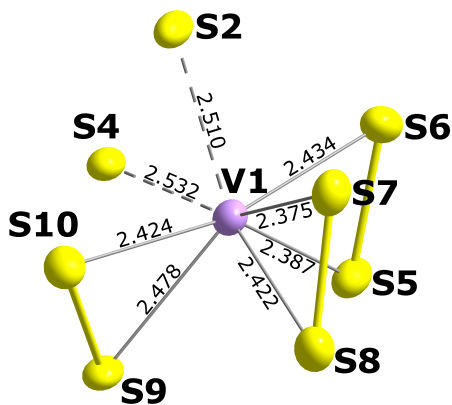
**Abbildung 58:** Erweiterte Elementarzelle von  $TiV_2(S_2)_3(PS_4)$  in Blickrichtung entlang der kristallographischen Hauptachsen. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.



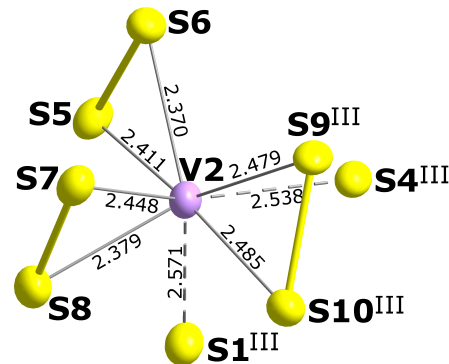
(a) Umgebung von V(1) mit Koordinationspolyeder.



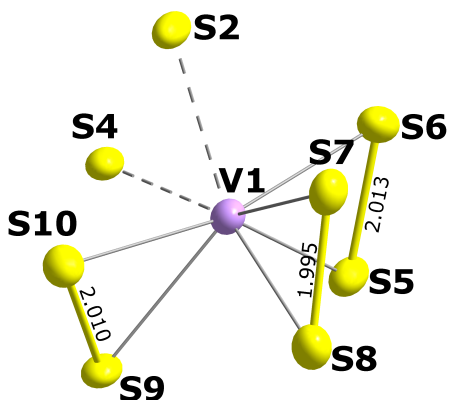
(b) Umgebung von V(2) mit Koordinationspolyeder.



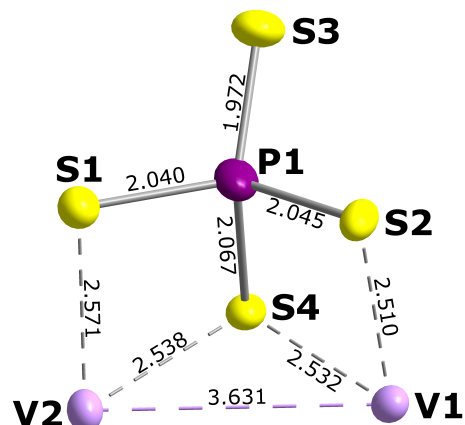
(c) Bindungslängen von V(1)-S in Å.



(d) Bindungslängen von V(2)-S in Å.



(e) Bindungslängen von S-S in Å.



(f) Umgebung von Phosphor mit Bindungslängen in Å.

**Abbildung 59:** Umgebung von Vanadium und Phosphor in  $\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen der Symmetrieoperation: (III):  $1/2+x, 1-y, 1/2+z$ .

mit 2,370 Å bis 2,485 Å etwa 0,1 Å kürzer sind. Dies ist auch in den isotypen Niob-Verbindungen der Fall, ebenso wie in  $V_2PS_{10}$ <sup>[23]</sup>. Die V-V-Bindung ist 2,860(6) Å lang, was im Rahmen der Fehlergrenzen den V-V-Bindungen in  $V_2PS_{10}$ <sup>[23]</sup> entspricht.

### 3.5.3 Einordnung in den Strukturtyp

Die neue Verbindung  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$  hat im Verhältnis zu den bereits bekannten Verbindungen in diesem Strukturtyp das kleinste Zellvolumen (s. Tab. 23). Dies lässt sich durch die allgemein kleineren Ionenradien innerhalb der Struktur begründen.  $RbNb_2(Se_2)_3(PSe_4)$  hatte bisher das größte bekannte Zellvolumen in diesem Strukturtypen, da Selenatome größer sind als Schwefelatome. Außerdem ist ein Thallium(I)-Ion kleiner als ein Rubidium(I)-Ion, wodurch  $TlNb_2(S_2)_3(PS_4)$  bisher das kleinste bekannte Zellvolumen aufweist. Bei der neuen Verbindung kommt nun noch hinzu, dass  $V^{4+}$  kleiner ist als  $Nb^{4+}$ . Hierbei kann die Änderung der Gitterparameter nicht direkt mit den einzelnen Ionen korreliert werden.

**Tabelle 23:** Gitterparameter der Verbindungen im  $RbNb_2(S_2)_3(PS_4)$ -Strukturtyp in Raumgruppe  $Pn$ .

Verbindung	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$\beta$	$V / \text{Å}^3$
$TlV_2(S_2)_3(PS_4)$	6,806(1)	7,342(1)	12,534(2)	104,44(1) °	606,5(2)
$TlNb_2(S_2)_3(PS_4)$ <sup>[28]</sup>	6,945(1)	7,376(1)	12,873(2)	104,472(3) °	638,5(2)
$RbNb_2(S_2)_3(PS_4)$ <sup>[26]</sup>	7,108(2)	7,529(2)	12,773(3)	104,37(2) °	662,2(3)
$RbNb_2(Se_2)_3(PSe_4)$ <sup>[65]</sup>	7,381*	7,836*	13,444*	104,97 °*	751,2(3)

\* Diese Parameter wurden durch Transformation aus den Gitterparametern in der Aufstellung  $Pc$  erhalten.

### 3.6 Verbindungen mit bisher ungeklärter Kristallstruktur

Für die folgenden Verbindungen konnte keine zufriedenstellende Lösung der Kristallstruktur gefunden werden. Es wurden jeweils mehrere Kristalle untersucht und auch versucht die Syntherouten anzupassen. Die zweite Verbindung konnte so mehrfach reproduziert werden, es ergaben sich jedoch immer die gleichen Herausforderungen bei der Auswertung der Einkristalldaten.

#### 3.6.1 $\text{Cs}_6(\text{Cr/P}_2)_4(\text{S/Cl})_{18}$

Beim Versuch  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2$  phasenrein zu reproduzieren, wurde eine neue Verbindung entdeckt, deren Kristallstruktur bisher nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Die Verbindung kristallisiert in transparent violetten Kristallen, für welche zunächst die Gitterparameter  $a = 7,4965 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,4922 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,8871 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,035^\circ$ ,  $\beta = 90,024^\circ$  und  $\gamma = 60,148^\circ$  bestimmt werden konnten. Im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung der Gitterparameter wurde zunächst ein hexagonales oder trigonales Kristallsystem angenommen, da hier näherungsweise gilt  $a = b$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ . Eine erste Strukturlösung führte zunächst zur bekannten Verbin-

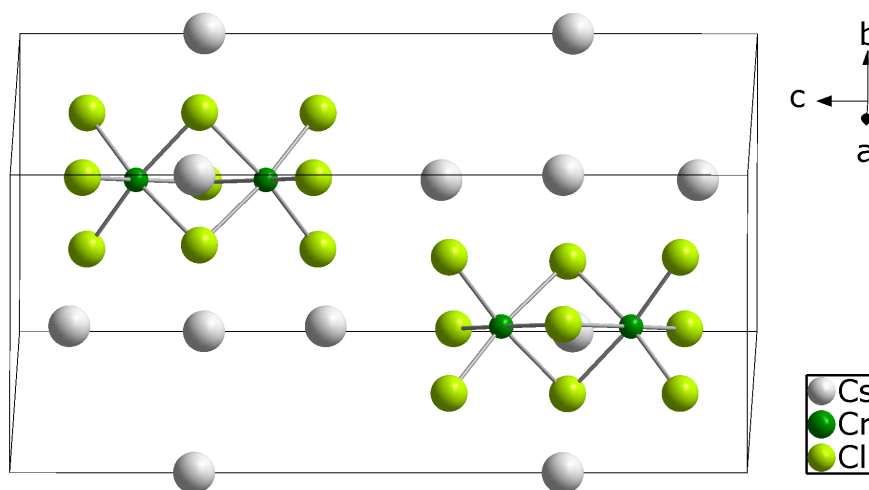
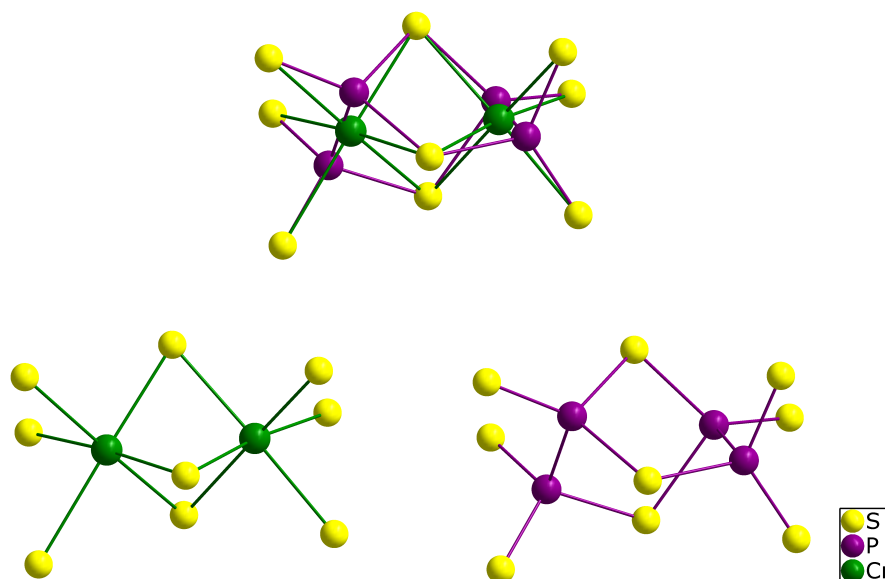


Abbildung 60: Elementarzelle von  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  nach [66].

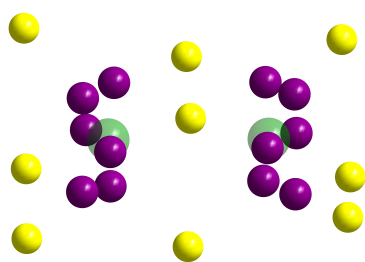
dung  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ <sup>[67][66]</sup> (s. Abb. 60). Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P \frac{6_3}{m} m m$  mit den Gitterparametern  $a = 7,22 \text{ \AA}$  und  $c = 17,93 \text{ \AA}$ . Allerdings sind die kristallographischen  $a$ - und  $b$ -Achsen in der neuen Verbindung um fast  $0,3 \text{ \AA}$  länger und die kristallographische  $c$ -Achse ist etwas kürzer als in der bekannten Verbindung. Daher wurden die röntgendiffraktometrischen Daten genauer untersucht und an einem Einkristall EDX-Messungen durchgeführt, um die Elementzusammensetzung der neuen Verbindung zu bestimmen (s. Tab. 24). Bei den EDX-Messungen wurden neben den erwarteten Elementen Caesium, Chrom und Chlor auch Schwefel und Phosphor gefunden. Da Caesiumatome eine deutlich höhere Elektronendichte aufweisen als Atome der übrigen Elemente, wurden die Ergebnisse der EDX-Analyse auf  $\text{Cs} = 6$  normiert, weil in der ersten Strukturlösung sechs Caesiumatome in der Elementarzelle gefun-

den wurden. Strukturell ist anzunehmen, dass die Schwefelatome die gleichen Lagen besetzen



**Abbildung 61:** Strukturvergleich (oben) von  $\text{Cr}_2\text{S}_9^{12-}$  (unten links) und  $\text{P}_4\text{S}_9^{2-}$  (unten rechts).

wie die Chloratome in  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ . Schwefel und Chlor sind im Periodensystem direkt benachbart und dadurch röntgendiffraktometrisch kaum zu unterscheiden. Es ist denkbar, dass die aus der Struktur von  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  bekannten  $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ -Doppeloktaeder in der neuen Verbindung teilweise durch zwei ebenso verknüpfte  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  ersetzt sind, da  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  ein trigonales Antiprisma darstellt und somit auch als verzerrtes Oktaeder mit einer P-P-Hantel im Zentrum beschrieben werden kann (s. Abb. 61). Dieser flächenverknüpfte Doppeloktaeder hätte die Summenformel  $\text{P}_4\text{S}_9^{2-}$ .



**Abbildung 62:** Restelektronendichte im  $\text{Cr}_2\text{S}_9$ -Doppeloktaeder.

Die Restelektronendichten in dieser Kristallstruktur bestätigen das Vorhandensein von P-P-Hanteln innerhalb der Doppeloktaeder. Es ergeben sich sechs Atompositionen, die jeweils in einem Radius von etwa 1 Å in Form eines Sessels um das Zentrum der Oktaeder angeordnet sind (s. Abb. 62). Daraus können jeweils drei voneinander unabhängige P-P-Hanteln, mit einem P-P-Abstand von etwa 2 Å, gebildet werden.

Ausgehend von diesen strukturellen Annahmen ergeben sich einige Möglichkeiten wie die Doppeloktaeder in dieser Verbindung aufgebaut sein können. Zunächst ist nicht auszuschließen, dass die Zentralteilchen immer vom gleichen Ligand umgeben sind, also die Chromatome immer von Chloratomen umgeben sind und die P-P-Hanteln immer von Schwefelatomen oder umgekehrt. Es ist aber auch möglich, dass Chlor und Schwefel in der vorliegenden Struktur statistisch über alle neun Ligandenpositionen im Doppeloktaeder verteilt sind. Ebenso können die Zentralteilchen im Doppeloktaeder feste Paare sein oder verschiedene Kombinationen im Kristall aufweisen. Ausgehend davon, dass sowohl jede Kombination aus zwei P-P-Hanteln als auch die Kombination einer P-P-Hantel neben

einem Chromatom und die Kombination aus zwei Chromatomen im Doppeloktaeder vorhanden wären, gäbe es  $4^2$  Kombinationen an Zentralteilchen in den Doppeloktaedern. Bei den Versuchen der Strukturlösung aus den röntgendiffraktometrischen Daten wurde daher versucht einige dieser Kombinationsmöglichkeiten auszuschließen. Zuvor wurden jedoch mit Hilfe dieser strukturellen Annahmen die EDX-Messungen genauer betrachtet und über diese und die Oxidationszahlen im System versucht, die Summenformel der Verbindung zu ermitteln. Die EDX-Analyse zeigt, dass in Summe etwa 20 Chlor- und Schwefelatome in der Elementarzelle vorliegen, was etwas mehr ist, als die erwarteten 18 im Vergleich zu  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ , aber im Rahmen der Genauigkeit einer EDX-Analyse als gleich betrachtet werden kann. In  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$  liegen vier Chromatome pro Zelle vor. Da angenommen wurde, dass in dieser Verbindung teilweise P-P-Hanteln anstelle von Chromatomen in den Oktaedern vorliegen, muss der normierte Wert von Phosphor zum Vergleich halbiert werden. Für die Summe der Atomprozent aus Chrom und Phosphor ergeben sich so  $(1,63 + (4,96/2) = 4,11)$  etwa vier besetzte Oktaeder pro Elementarzelle. Dies bestätigt die Annahme, dass die gefundenen Restelektronendichten in den Oktaedern P-P-Hanteln zuzuordnen sind. Aus den ermittelten Atomprozenten von Chrom und Phosphor kann zusätzlich geschlossen werden, dass in dieser Verbindung mehr Oktaeder mit P-P-Hanteln als Oktaeder mit einem Chromatom im Zentrum vorliegen.

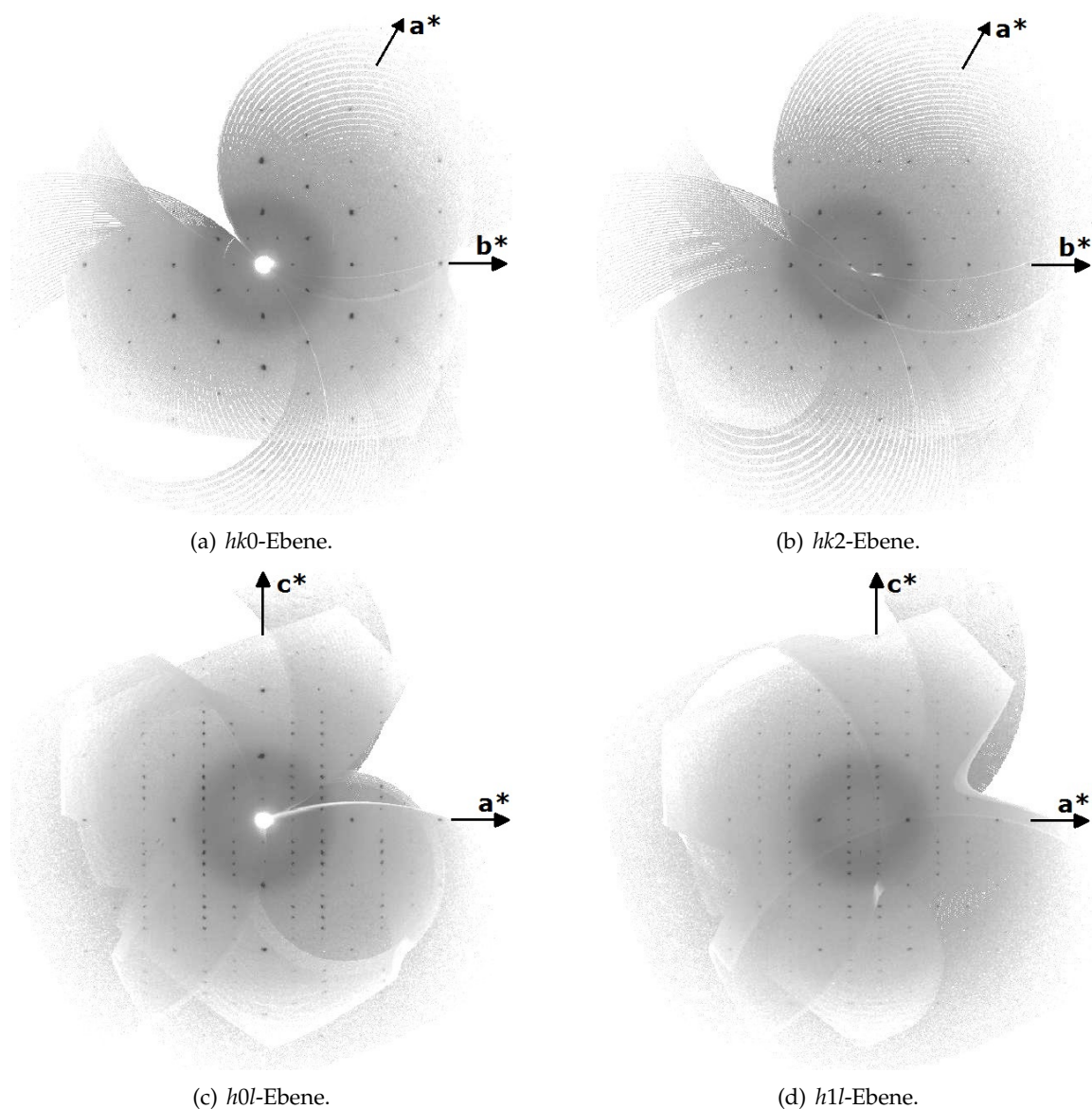
**Tabelle 24:** Zusammensetzung in Atomprozent normiert auf Cs-L = 6 von  $\text{Cs}_6(\text{Cr}/\text{P}_2)_4(\text{S}/\text{Cl})_{18}$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Erwartete Werte aus Beispielrechnungen für Summenformeln von  $\text{Cs}_6(\text{Cr}/\text{P}_2)_4(\text{S}/\text{Cl})_{18}$  bei unterschiedlichen Anteilen an Chrom in der Verbindung (x) und unterschiedlichen Oxidationszahlen (y).

Elementlinie	normiert	x= 2; y= +II	x= 2; y= +III	x= 1,5; y= +II	x= 1,5; y= +III
Cs-L	6	6	6	6	6
Cr-K	1,63	2	2	1,5	1,5
P-K	4,96	4	4	5	5
S-K	11,63	8	10	11	12,5
Cl-K	8,30	10	8	7	4,5

Die Oxidationszahlen in der Verbindung sind für Caesium, Schwefel, Chlor und Phosphor eindeutig. Caesium hat die Oxidationszahl +I, Schwefel hat die Oxidationszahl -II und Chlor hat die Oxidationszahl -I. Da Phosphor als P-P-Hantel vorliegt und von den elektronegativeren Elementen Schwefel und Chlor umgeben ist, hat es die Oxidationszahl +IV. Lediglich für Chrom sind mehrere Oxidationsstufen vorstellbar, nämlich +II und +III. In Tabelle 24 sind vier Beispielrechnungen für Summenformeln aufgeführt, die sich aus diesen beiden Oxidationsstufen und dem Anteil an Chrom in der Verbindung ergeben. Für den Anteil an Chrom in der Verbindung wurde hierbei sowohl ein ganzzahliger Wert (2) als auch ein Dezimalwert (1,5) eingesetzt, welche beide im Rahmen der Genauigkeit eine gute Übereinstimmung zur EDX-Analyse aufweisen. Daraus dass die Summe an Chromatomen und P-P-Hanteln vier ergeben muss, liegen bei zwei Chromatomen in der Summenformel vier Phosphoratome vor und bei 1,5 Chromatomen entsprechend 5 Phosphoratome. Mit Hilfe der Oxidationszahlen und dem Wissen, dass in Summe achtzehn Schwefel-



und Chloratome in der Summenformel sein müssen, wurden die Summenformeln aus Tabelle 24 ermittelt. Die beste Übereinstimmung mit der EDX-Analyse ergibt sich mit der Oxidationsstufe +II und einem Chromanteil von 1,5, da sich die Summenformel  $\text{Cs}_6\text{Cr}_{1,5}\text{P}_5\text{S}_{11}\text{Cl}_7$  ergibt. Somit hätte Chrom hier eine andere Oxidationsstufe als in  $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ . Da  $\text{Cs}_6(\text{Cr}/\text{P}_2)_4(\text{S}/\text{Cl})_{18}$  nicht phasenrein synthetisiert werden konnte, konnte dies bisher nicht durch magnetische oder spektroskopische Messungen bestätigt werden.



**Abbildung 63:** Aus den Einkristallmessungen simulierte Präzessionsaufnahmen eines Kristalls der neuen Verbindung.

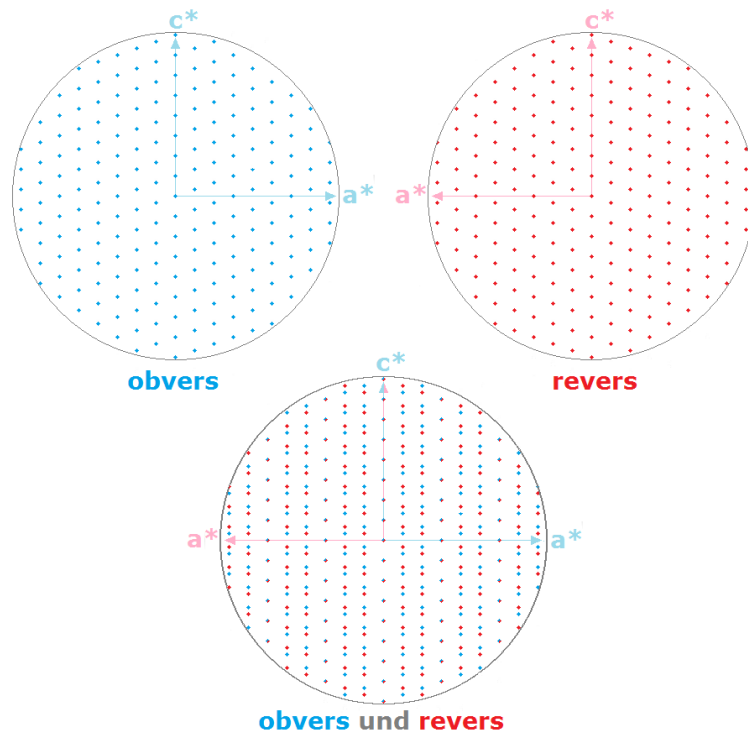
Mit diesen Erkenntnissen wurde auch die röntgendiffraktometrische Rechnung erneut betrachtet. Die zunächst hexagonal gewählte Zelle führt bei der Verfeinerung dazu, dass symmetriebedingt drei P-P-Hanteln gleichzeitig in einem Oktaeder vorhanden sein müssten, also alle sechs Restelektronendichten besetzt wären. Da dies chemisch nicht sinnvoll ist, wurde versucht das Strukturmodell in einer weniger symmetrischen Raumgruppe zu verfeinern. Hierbei wurden sowohl orthorhombische als auch monokline Lösungen in Betracht gezogen. Doch auch dabei konnte kei-

ne eindeutige Zuordnung zwischen Chrom- und P-P-zentrierten Oktaedern festgestellt werden. Die Lösungen führten immer zu einer Fehlordnung aus Chrom und drei P-P-Hanteln.

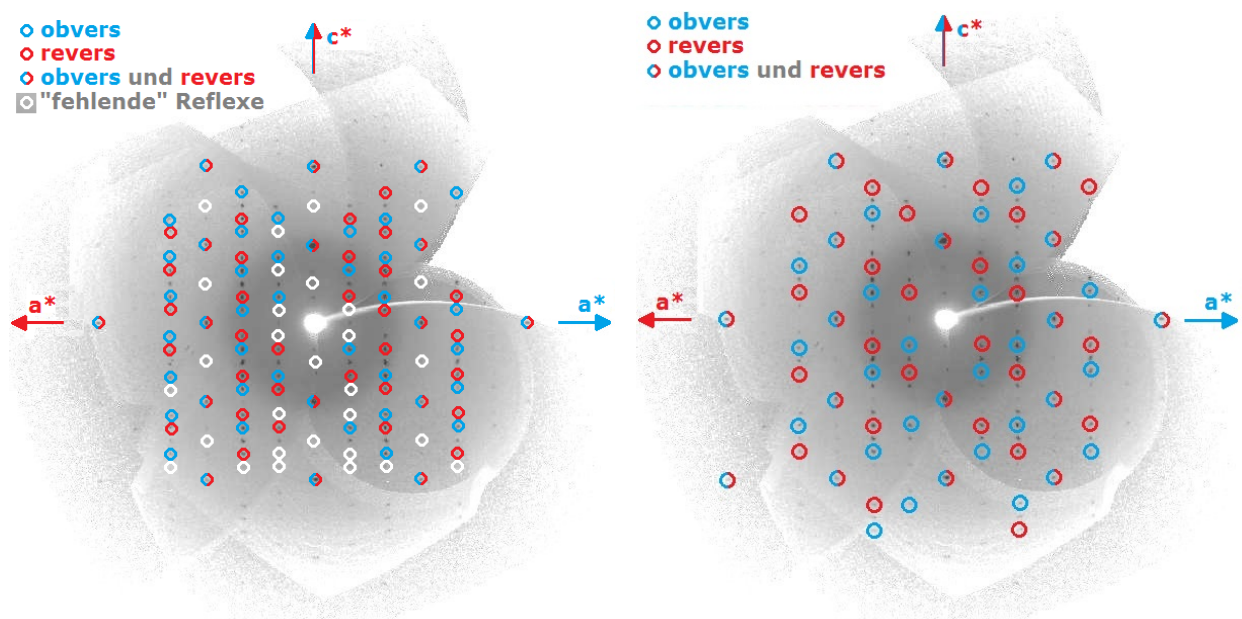
Auch die aus den Einkristallmessungen simulierten Präzessionsaufnahmen wurden genauer betrachtet. In den Abbildungen 63 (a) und (b) ist die pseudo-hexagonale Achse entlang  $\langle 001 \rangle$  zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung sind die Reflexe jedoch teilweise aufgespalten oder ellipsenförmig, was auf einen Zwilling oder Mehrling hindeutet. Es wurden mehrere Versuche unternommen, Zwillingsgesetze für die Strukturlösung aufzustellen, jedoch führte kein Versuch zu einem zufriedenstellenden Ergebnis. Als Beispiel der Zwillingsgesetze, die in Betracht gezogen wurden, wird hier der obvers-revers-Zwilling diskutiert.

In den Abbildungen 63 (c) und (d) sind die  $h0l$ - und die  $h1l$ -Ebene gezeigt, in welchen ungewöhnliche Reflexauslöschungen zu erkennen sind, welche in allen Ebenen senkrecht zur  $\langle 100 \rangle$ - und zur  $\langle 010 \rangle$ -Achse auftreten. Bei Reflexen mit  $h + k = 3n$  gilt  $l = 6n$ , dagegen gilt für Reflexe  $h + k \neq 3n$ , dass  $l \neq 6n$ , es weist also in den Abbildungen 63 (c) und (d) jede dritte Spalte in der  $h0l$ - und  $h1l$ -Ebene weniger Reflexe auf. Das Beugungsmuster, welches sich daraus ergibt, ist ähnlich zum Beugungsmuster eines obvers-revers-Zwillings mit rhomboedrischer Kristallstruktur. Hierbei handelt es sich um einen Zwilling, dessen Zwillingselement eine zweizählige Achse senkrecht zur dreizähligen Achse ist. In Abbildung 64 (a) sind die Reflexlagen eines solchen Zwillings gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die  $h0l$ -Ebene bei einem obvers-revers-Zwilling mit rhomboedrischer Kristallstruktur jede dritte Spalte weniger Reflexe aufweist. Hier gilt jedoch nicht  $l = 6n$ , sondern  $l = 3n$ . Diese Reflexlagen wurden in den Abbildungen 64 (b) und (c) auf die aus den Einkristallmessungen simulierten Präzessionsaufnahmen  $h0l$  übertragen, wobei in (b) die kristallographische  $c$ -Achse bei  $c = 17,9 \text{ \AA}$  und in (c) von einer halbierten  $c$ -Achse und damit einer Verdopplung der  $c^*$ -Achse ausgegangen wurde. In Abbildung 64 (b) stimmen so die Reflexlagen für  $h + k = 3n$  gut mit den gemessenen Reflexen überein, in Abbildung 64 (c) gibt es für  $h + k = 3n$  einige aus dem Beispiel des obvers-revers-Zwillings übertragenen Reflexlagen, die nicht in der Präzessionsaufnahme zu finden sind. Die aus dem Beispiel des obvers-revers-Zwillings übertragenen Reflexlagen für  $h + k \neq 3n$  zeigen in beiden Abbildungen gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Reflexen, es gibt jedoch in beiden Abbildungen Reflexe, die auf Lagen liegen, die bei der obvers-revers Verzwillingung ausgelöscht sein sollten. Insgesamt ist also zu erkennen, dass hier wahrscheinlich kein obvers-revers Zwilling einer rhomboedrischen Kristallstruktur vorliegt und eine Berechnung der Kristallstruktur mit dieser Annahme zur Vernachlässigung von Beugungsdaten führt.

Das ausgedünnte Beugungsbild in den Ebenen parallel zur  $c^*$ -Achse deutet auf einen partiell merohedrischen Zwilling hin, also einen Zwilling mit teilweise überlappenden Reflexen. Da bisher jedoch kein Zwillingsgesetz gefunden wurde, welches zu einer zufriedenstellenden Strukturlösung führt, muss auch die bisherige Strukturbeschreibung mit Vorsicht betrachtet werden. Bisher führte jeder Versuch der Strukturlösung zu Doppeloktaedern, in welchen die entsprechenden Restelektronendichten für P-P-Hanteln gefunden wurden. Entsprechend sind diese Strukturelemente dennoch als wahrscheinliche Motive der bisher nicht geklärten Kristallstruktur anzusehen.



(a) Beispiel für Reflexlagen eines obvers-revers-Zwillings.

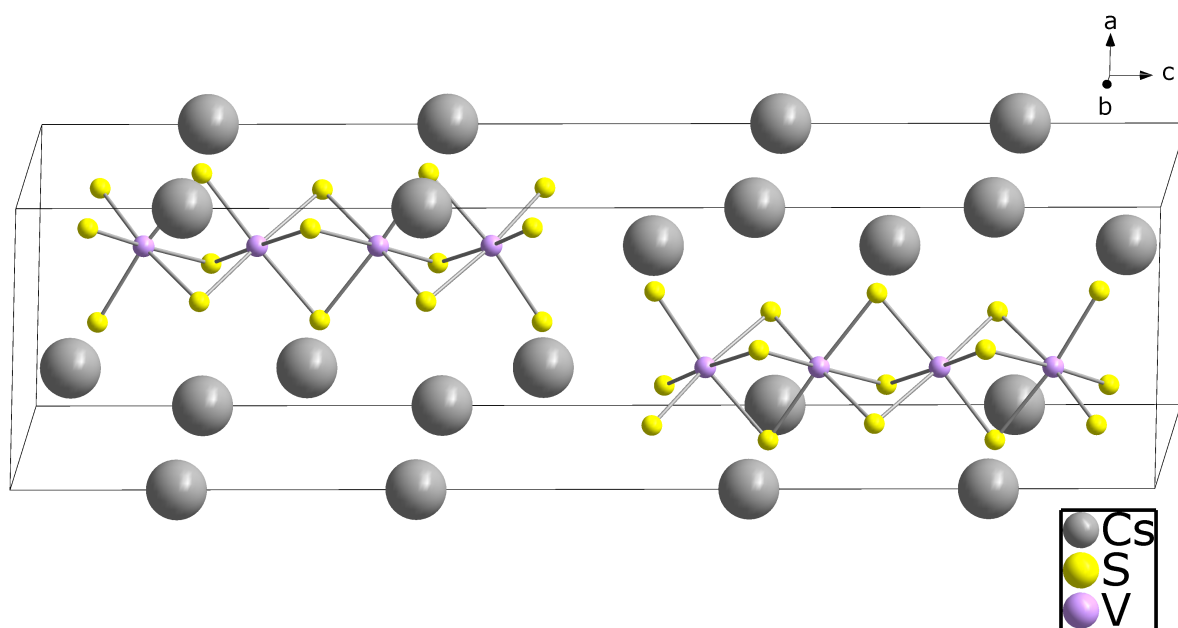
(b) Simulierte Präzessionsaufnahmen der  $h0l$ -Ebene mit Reflexlagen obvers und revers für lange  $c$ -Achse.(c) Simulierte Präzessionsaufnahmen der  $h0l$ -Ebene mit Reflexlagen obvers und revers für kurze  $c$ -Achse.

**Abbildung 64:** Darstellungen der obvers-revers Verzwilligung im rhomboedrischen Kristallsystem in der  $h0l$ -Ebene. In (b) entspricht die Länge der  $c$ -Achse  $c = 17,9 \text{ \AA}$  für die markierten Reflexe und in (c) entspricht sie  $c = 8,95 \text{ \AA}$ . Die obversen Reflexe sind blau markiert, die reversen Reflexe sind rot markiert. Reflexe, die sowohl obvers als auch revers auftreten, sind zweifarbig markiert. In (b) sind zusätzlich Reflexlagen in weiß markiert, die beim gegebenen  $c$ -Gitterparameter zu erwarten sind, hier jedoch ausgelöscht sind.

3.6.2  $\text{Cs}_{10}(\text{V}/\text{P}_2)_8(\text{S}/\text{Cl})_{30}$ **Tabelle 25:** Einwaagen und Zusammensetzung in Atomprozent normiert auf Cs-L = 10 von  $\text{Cs}_{10}(\text{V}/\text{P}_2)_8(\text{S}/\text{Cl})_{30}$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Edukte	Masse / mg	Stoffmenge / mmol	Elementlinie	normiert
CsCl	1076,9	6,44	Cs-L	10
V	109,0	2,14	V-K	3,76
P	67,4	2,18	P-K	7,67
S	271,9	8,48	S-K	20,01
			Cl-K	5,03

Beim Versuch Chrom in der Verbindung  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2$  durch Vanadium zu ersetzen, wurde eine neue Verbindung entdeckt, deren Kristallstruktur bisher nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Die Einwaagen sind in Tabelle 25 aufgeführt. Da es sich um eine Synthese aus der Alkalichloridschmelze handelt, erfolgte der Temperaturverlauf nach den in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Parametern mit  $t = 72$  h und  $T_{fin} = \text{RT}$ . Die Verbindung kristallisiert in schwarzen Plättchen, für welche zunächst die Gitterparameter  $a = 7,5256 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,5373 \text{ \AA}$ ,  $c = 29,9882 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,054^\circ$ ,  $\beta = 90,037^\circ$  und  $\gamma = 60,235^\circ$  bestimmt werden konnten. Somit kann im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung der Gitterparameter ein hexagonales oder trigonales Kristallsystem angenommen werden, da hier näherungsweise gilt  $a = b$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 60^\circ$ . Die Verbindung konnte in weiteren Versuchen reproduziert erhalten werden. Eine erste Strukturlösung führte zunächst zu einer fiktiven Verbindung „ $\text{Cs}_5\text{V}_4\text{S}_{15}$ “ in der Raumgruppe  $P\bar{3}1c$  mit  $Z = 2$ , in welcher vier flächenverknüpfte  $\text{VS}_6$ -Oktaeder vorliegen (s. Abb. 65). Wird für die Caesiumatome eine Oxidationszahl von +I vorausgesetzt und für Schwefel -II, so verbleiben 25 positive Ladungen für vier Vanadiumatome und damit einer durchschnittlichen Ladung von 6,25 pro Vanadiumatom. Die Oxidationsstufe liegt für Vanadium jedoch maximal bei +V. Entsprechend wurde die Zusammensetzung der Verbindung mit EDX-Messungen bestimmt, deren Ergebnis in Tabelle 25 aufgeführt ist. Hierbei ist zu erkennen, dass neben Caesium, Vanadium und Schwefel, auch Phosphor und Chlor im Kristall vorhanden sind. Da Caesiumatome eine deutlich höhere Elektronendichte aufweisen als Atome der übrigen Elemente, wurden die Ergebnisse der EDX-Analyse auf Cs = 10 normiert, weil in der ersten Strukturlösung zehn Caesiumatome in der Elementarzelle gefunden wurden. Die EDX-Analyse zeigt, dass in Summe etwa 25 Chlor- und Schwefelatome in der Elementarzelle vorliegen, was weniger ist, als die erwarteten 30 im Vergleich zur Struktur von „ $\text{Cs}_5\text{V}_4\text{S}_{15}$ “. Ebenso wie in der in Abschnitt 3.6.1 beschriebenen Verbindung, ist doppelt so viel Phosphor in der Verbindung wie Vanadium, also kann auch hier von P-P-Hanteln auf der Position des Vanadiumatoms ausgegangen werden. Doch auch hier ergibt sich daraus keine Vollbesetzung der acht Oktaeder

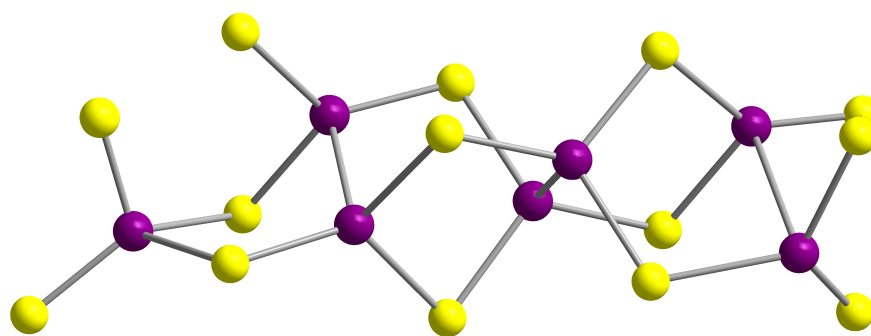


**Abbildung 65:** Elementarzelle der ersten Strukturlösung von  $\text{Cs}_{10}(\text{V}/\text{P}_2)_8(\text{S}/\text{Cl})_{30}$  mit der Summenformel „ $\text{Cs}_5\text{V}_4\text{S}_{15}$ “.

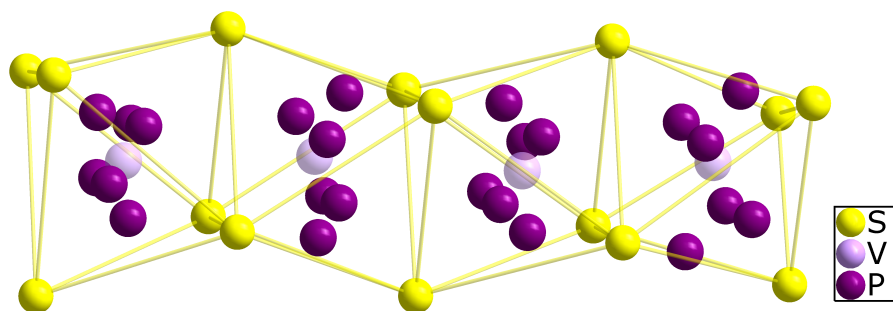
in der Elementarzelle ( $3,76 + (7,67/2) = 7,595$ ). Im Rahmen der Genauigkeit einer EDX-Analyse und in Anbetracht der Flüchtigkeit von Schwefel in Thiophosphatverbindungen, könnten die 25 Chlor- und Schwefelatome mit 30 gleichgesetzt werden und die 7,595 besetzten Oktaeder als 8 angenommen werden. Da die Abweichungen jedoch bei allen gemessenen Proben diese Tendenz haben (s. Anhang Tab. (66)), sind auch Abweichungen vom Strukturmotiv der Kette aus vier Oktaedern denkbar. So könnte auch eine Kette aus drei Oktaedern und einem Tetraeder vorliegen, wogegen die zweite Kette in der Elementarzelle aus vier Oktaedern bestehen würde (s. Abb. 66 (a)). Eine Besetzung der sieben Oktaederzentren mit  $\text{V}_{3,75}(\text{P}_2)_{3,25}$  und des Tetraederzentrums mit Phosphor liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit der EDX-Analyse der Elemente Phosphor und Vanadium. Auch die Summe der koordinierenden Atome sinkt durch das Ersetzen eines Oktaeders durch einen Tetraeder auf 29 und ist somit näher an den Werten EDX-Analyse für Schwefel und Chlor.

Die Restelektronendichten in der Kristallstrukturanalyse führen zu sechs Atompositionen, die jeweils in einem Radius von etwa  $1 \text{ \AA}$  in Form eines Sessels um das Zentrum der Oktaeder um ein Vanadiumatom angeordnet sind (s. Abb. 66 (b)). Daraus können drei verschiedene P-P-Hanteln gebildet werden, die jeweils mit den umliegenden Schwefel- und Chloratomen  $\text{P}_2\text{S}_{6-x}\text{Cl}_x$ -Einheiten bilden. Die P-P-Hanteln haben jeweils eine P-P-Abstand von etwa  $2 \text{ \AA}$ . Dies bestätigt somit die Annahme von P-P-Hanteln aus der EDX-Analyse.

Auch bei dieser Verbindung sind zunächst die Oxidationsstufen von Caesium (+I), Phosphor in der P-P-Hantel (+IV), Phosphor im Tetraeder (+V), Schwefel (-II) und Chlor (-I) eindeutig. Vanadium kann dagegen in den Oxidationsstufen +V, +IV, +III und +II vorliegen. Wie schon in Abschnitt 3.6.1 gezeigt, kann durch Beispielrechnungen auf die Oxidationsstufe von Vanadium geschlossen



(a) Beispiel für mögliche Phosphor-Positionen inklusive Tetraeder.

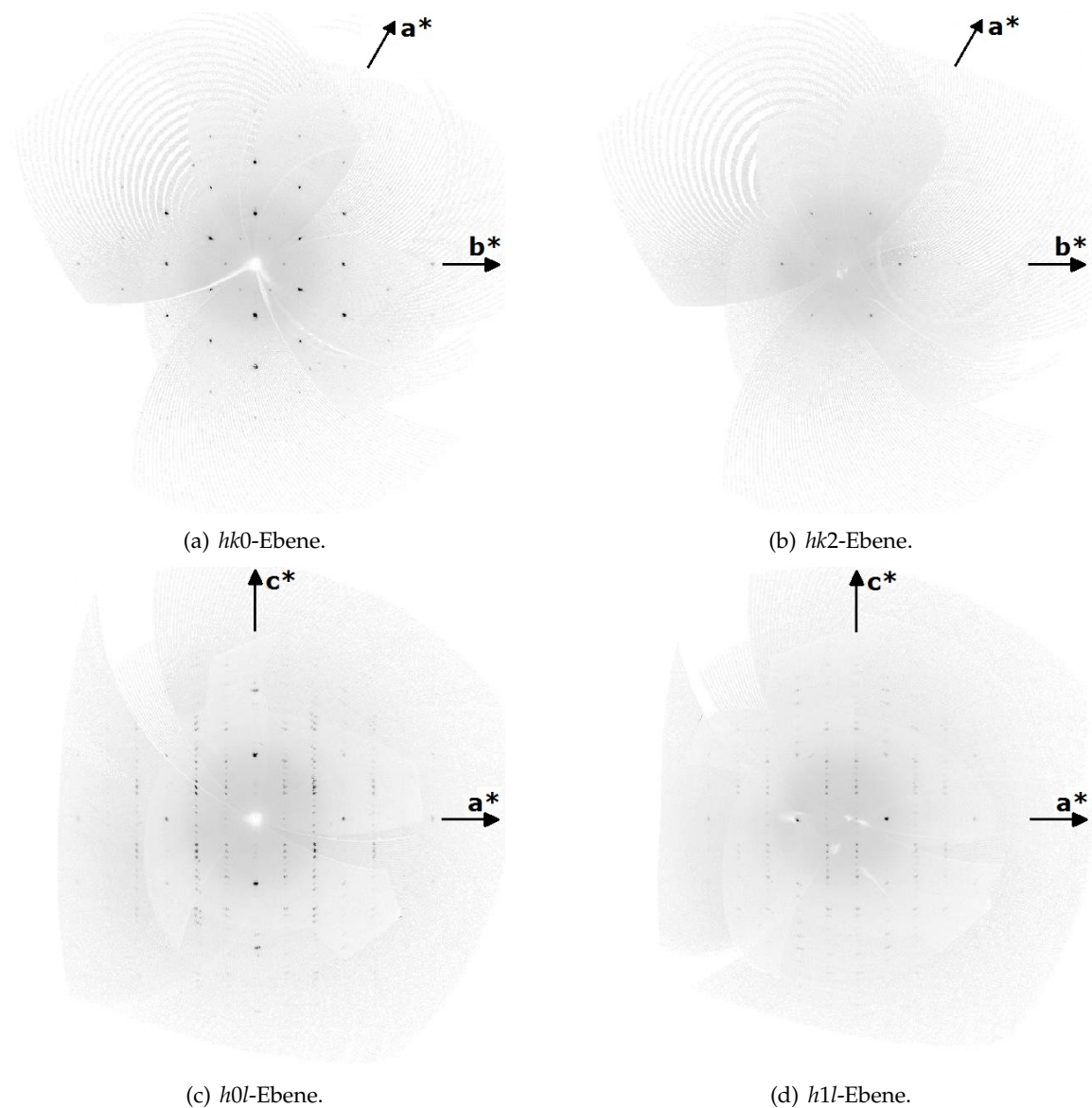


(b) Restelextronendichten.

**Abbildung 66:** Potentielle Phosphor-Positionen/Restelektronendichten im  $V_4S_{15}$ -Doppeloktaeder. Die Grafiken entstammt den Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse in der Raumgruppe  $P\frac{2_1}{c}$ .

werden. Die Summenformel, die anhand der zuvor getroffenen Annahmen am Besten zur EDX Analyse passt, ist  $Cs_{10}V_{3,75}(P_2)_{3,25}PS_{23,5}Cl_{5,75}$  mit der Oxidationsstufe +III für Vanadium. Die Oxidationsstufe konnte bisher nicht durch magnetische oder spektroskopische Messungen bestätigt werden.

Die Ähnlichkeiten zur Verbindung in Abschnitt 3.6.1 spiegeln sich auch in aus den Einkristallmessungen simulierten Präzessionsaufnahmen wieder. In den Abbildungen 67 (c) und (d) sind die  $h0l$ - und die  $h1l$ -Ebene gezeigt, in welchen ungewöhnliche Reflexauslöschungen zu erkennen sind. Diese treten in allen Ebenen senkrecht zur  $\langle 100 \rangle$ - und zur  $\langle 010 \rangle$ -Achse auf. Auch hier führen diese Auslöschungen zu deutlich weniger Reflexen in jeder dritten Spalte der  $h0l$ - und  $h1l$ -Ebene. Für Reflexe mit  $h+k = 3n$  gilt hier  $l = 10n$ , dagegen gilt für Reflexe  $h+k \neq 3n$ , dass  $l \neq 10$ . die Anzahl der Reflexe in den Spalten mit  $h+k \neq 3n$  ist also deutlich höher als in der Verbindung in Abschnitt 3.6.1. Eine Ausnahme der Ähnlichkeit zu den Präzessionsaufnahmen in Abschnitt 3.6.1 stellt außerdem die  $hk2$ -Ebene dar (s. Abb. 63 (b) und 67 (b)), in welcher hier nur sehr wenige Reflexe zu erkennen sind, wogegen die simulierte Präzessionsaufnahme in Abschnitt 3.6.1 ein gefülltes hexagonales Muster aufweist. Insgesamt sind die Reflexe in den simulierten Präzessionsaufnahmen schwächer als bei der Verbindung in Abschnitt 3.6.1. Dennoch führen die Ähnlichkeiten bei den ausgelöschten Reflexen zur gleichen Annahme, wie im Abschnitt zuvor. Es handelt sich bei dieser Verbindung um eine Struktur, die intrinsisch als Mehrling kristallisiert, jedoch konnte auch hier bisher kein Zwillingengesetz gefunden werden, welches zu einer zufriedenstellenden Strukturlösung führt. Daher muss auch die bisherige Strukturbeschreibung mit Vorsicht betrachtet werden.



**Abbildung 67:** Aus den Einkristallmessungen simulierte Präzessionsaufnahmen eines Kristalls der neuen Verbindung.

Alle bisher durchgeführten Versuche der Strukturlösung führten zu Ketten aus vier Oktaedern, in welchen die entsprechenden Restelektronendichten für P-P-Hanteln gefunden wurden. Entsprechend sind diese Strukturelemente dennoch als wahrscheinliche Motive der bisher nicht geklärten Kristallstruktur anzusehen.

### 3.7 Weitere Syntheseveruche und Nebenprodukte

#### 3.7.1 Austausch der $M^I$ - und $M^{III}$ -Ionen im $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp

Im Verlauf dieser Arbeit wurden mehrere Versuche unternommen, neue Verbindungen im  $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp zu synthetisieren. Die meisten dieser Experimente hatten das Ziel, weitere Elemente anstelle des dreiwertigen Ions einzusetzen. Es wurden Eisen, Gallium, Arsen, Cobalt und Erbium jeweils in einer Alkalimetallchloridschmelze zur Reaktion gebracht, jedoch konnten bei keinem dieser Syntheseveruche die angestrebte oder andere, unbekannte Verbindungen erhalten werden. Im Falle von Eisen und Arsen wurden als Edukte neben den Elementen auch Verbindungen eingesetzt, in denen bereits dreiwertige Ionen vorliegen ( $FeCl_3$  und  $As_2S_3$ ). Anstelle der für diesen Strukturtyp bekannten Alkalimetalle (Kalium, Rubidium und Caesium) wurden auch Experimente mit Silber und Natrium durchgeführt, welche jedoch ebenfalls nicht zu den angestrebten Verbindungen führten.

#### 3.7.2 Erdalkalimetallchloridschmelzen

Es wurde versucht quaternäre Thiophosphatverbindungen mit Barium und Chrom zu synthetisieren, indem Chrom, Phosphor, und Schwefel in einer Schmelze aus Bariumchlorid und Magnesiumchlorid zur Reaktion gebracht wurden. Das Magnesiumchlorid diente hierbei der Absenkung des Schmelzpunkts ( $Smp.(BaCl_2) = 925\text{ °C}$ ;  $Smp.(BaCl_2:MgCl_2;50:50) < 600\text{ °C}$ ). Auch bei diesen Versuchen konnten keine neuen Verbindungen gefunden werden.

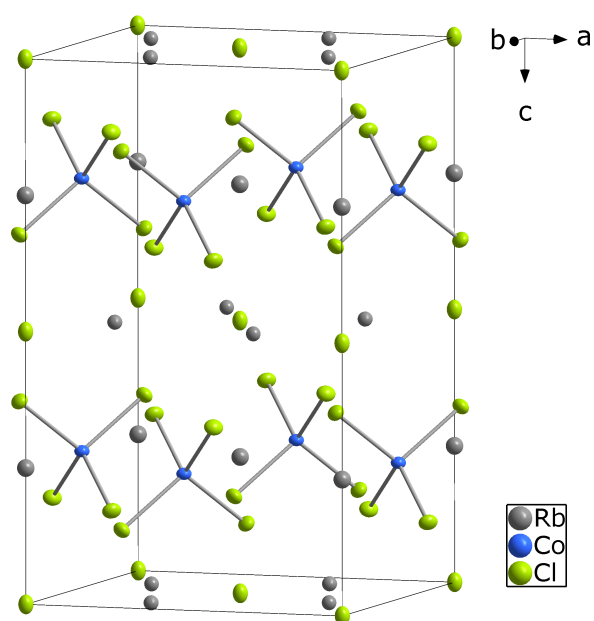
#### 3.7.3 Thiosilicophosphate

Es wurden mehrere Versuche zur Synthese von quaternären Thiosilicophosphaten durchgeführt. Hierzu wurde eine Versuchsreihe mit  $Na_2P_2S_6$  und  $SiS_2$  als Edukten in verschiedenen Verhältnissen durchgeführt. Die Maximaltemperatur war bei diesen Experimenten immer  $T_{max} = 900\text{ °C}$ , wogegen die Abkühlrate variiert wurde. Das Produkt bestand jedoch bei allen Versuchen weiterhin aus  $Na_2P_2S_6$  und  $SiS_2$ .

#### 3.7.4 $Rb_3CoCl_5$

Im Verlauf der Versuche, neue Vertreter im  $RbVP_2S_7$ -Strukturtyp zu finden, wurden einige Versuche mit Cobalt als möglichem dreiwertigen Kation in der Struktur vorgenommen. Bei diesen Versuchen konnte nicht das gewünschte Produkt erhalten werden, jedoch konnten unter anderem blaue Kristalle von  $Rb_3CoCl_5$  gefunden werden. Obwohl diese Verbindung hinlänglich bekannt<sup>[68][69]</sup>, auf Ihre Eigenschaften untersucht worden ist<sup>[70][71][72]</sup> und das Kristallwachstum optimiert wurde<sup>[73]</sup>, finden sich in der Literatur keine Beispiele einer röntgenografischen Einkristallmessung.

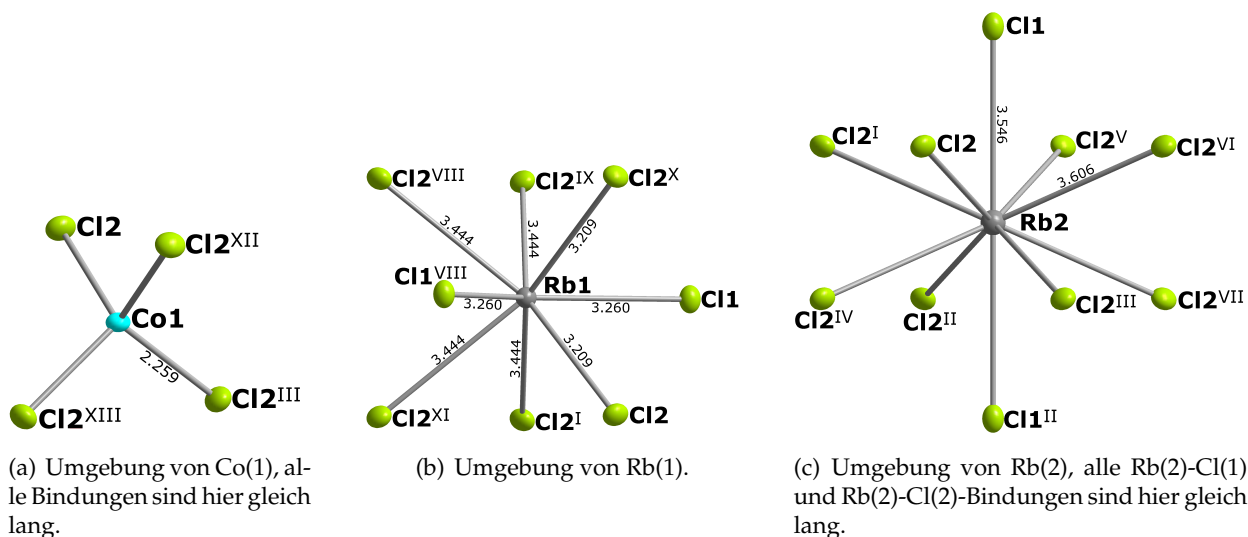




**Abbildung 68:** Erweiterte Elementarzelle von  $\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$ . Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Mit der hier durchgeführten Einkristallmessung können die bisherigen Berichte bestätigt werden, dass  $\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$  isotyp zu  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  in der Raumgruppe  $I \frac{4}{m} c m$  (Nr. 140) mit den Gitterparametern  $a = 8,6958(2) \text{ \AA}$  und  $b = 14,1842(4) \text{ \AA}$  kristallisiert. Entsprechend ist Cobalt tetraedrisch von Chlor umgeben (s. Abb. 69 (a)), wobei die Co-Cl-Bindungslänge mit  $2,2595(8) \text{ \AA}$  typisch für diese Koordination ist. In  $\text{K}_2\text{CoCl}_4$  liegen die Co-Cl-Bindungslängen zwischen  $2,243 \text{ \AA}$  und  $2,277 \text{ \AA}$ <sup>[74]</sup>. Die beiden Rubidiumlagen weisen unterschiedliche Koordinationen auf. Das Koordinationspolyeder des Rb(1)-Atoms, bestehend aus zehn Chloratomen, lässt sich als zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma beschreiben (s. Abb. 69 (b)).

Dagegen ist Rb(2) von acht Chloratomen umgeben, wobei das Koordinationspolyeder ein zweifach überkapptes trigonales Prisma ist (s. Abb. 69 (c)). Auch die Rb-Cl-Bindungslängen sind wegen der unterschiedlichen Koordinationszahlen verschieden. Die Rb(1)-Cl-Bindungslängen liegen zwischen  $3,5461(1) \text{ \AA}$  und  $3,6065(7) \text{ \AA}$ , wogegen die Rb(2)-Cl-Bindungslängen mit  $3,2094(8) \text{ \AA}$  bis  $3,4442(8) \text{ \AA}$  deutlich kürzer sind. Dieser Unterschied ist vergleichbar mit den Verbindungen  $\text{Rb}_3\text{PbCl}_5$  und  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , welche ebenfalls zwei verschiedene Rubidiumlagen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen aufweisen<sup>[75][76]</sup>. In  $\text{Rb}_3\text{PbCl}_5$  sind die Rubidiumlagen siebenfach und achtfach koordiniert und weisen Bindungslängen zwischen  $3,16 \text{ \AA}$  und  $3,48 \text{ \AA}$  auf<sup>[75]</sup>, was vergleichbar mit den Bindungslängen im hier bestimmten achtfach koordinierten Rb(2) ist. In  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  befinden sich ein neunfach und ein zehnfach koordiniertes Rubidiumatom, wobei das neunfach koordinierte Atom primär Bindungslängen in der Größenordnung der siebenfach und achtfach koordinierten Rubidiumatome aufweist. Es gibt zwei längere Bindungen mit  $3,84 \text{ \AA}$ <sup>[76]</sup>. Das zehnfach koordinierte Rubidiumatom in  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  weist dagegen primär Bindungslängen zwischen  $3,52 \text{ \AA}$  und  $3,98 \text{ \AA}$  auf, mit nur einer kürzeren Rb-Cl-Bindung von  $3,25 \text{ \AA}$ <sup>[76]</sup>.



**Abbildung 69:** Umgebung von Cobalt und Rubidium in  $\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$  mit Bindungslängen in Å. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Exponenten entsprechen den Symmetrieoperationen: (I):  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/21-y, x, z$ ; (II):  $x, 1-y, 3/2-z$ ; (III):  $1-x, y, 3/2-z$ ; (IV):  $1-y, 1-x, 3/2-z$ ; (V):  $1-x, 1-y, z$ ; (VI):  $y, 1-x, z$ ; (VII):  $y, x, 3/2-z$ ; (VIII):  $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$ ; (IX):  $1/2-x, -1/2+y, 1-z$ ; (X):  $-1/2+y, 1/2+x, 1-z$ ; (XI)  $-1+y, 1-x, z$ ; (XII):  $1-x, 2-y, z$ ; (XIII):  $x, 2-y, 3/2-z$ .

## 4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten zehn neue Thiophosphatverbindungen synthetisiert und ihre Kristallstrukturen aufgeklärt werden. Hierunter sind drei Verbindungen, die isotyp zu literaturbekannten Strukturtypen sind. Zusätzlich konnten zwei Verbindungen mit bisher ungeklärter Kristallstruktur synthetisiert werden. Vor allem die Synthese aus der Alkalihalogenidschmelze oder Thallium(I)-halogenidschmelze hat sich als gute Syntheseroute für Thiophosphate herausgestellt, doch auch aus den Elementen wurden einige Ergebnisse erzielt.

$\text{Rb}_5\text{V}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$  wurde aus den Elementen hergestellt, konnte jedoch nicht phasenrein gewonnen werden. Es kristallisiert im  $\text{Cs}_5\text{In}(\text{P}_2\text{Se}_6)_2$ -Strukturtyp<sup>[16]</sup> und ist sowohl der erste Vertreter mit Rubidium als einwertigem Kation als auch Vanadium als dreiwertigem Kation.  $\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$  wurde als eines von zwei Hauptprodukten in einer Thallium(I)-chloridschmelze hergestellt. Es kristallisiert im  $\text{RbNb}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$ -Strukturtyp<sup>[26]</sup> und das Strukturmotiv der enthaltenen  $[\text{V}_2(\text{PS}_4)(\text{S}_2)_3]$ -Ketten ist aus diversen weiteren Verbindungen bekannt (s. Abschnitt 1.1.4). Es ist die erste Verbindung mit Vanadium als einzigem Übergangsmetall in dieser Strukturfamilie. Das zweite Hauptprodukt aus derselben Synthese ist  $\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$ . Zu dieser Verbindung sind bisher keine isotypen Vertreter bekannt. Die Struktur ist aus gewellten  $[\text{V}_2(\text{PS}_4)_4\text{VS}^{4-}]$ -Ketten aufgebaut, welche entlang der  $[10\bar{1}]$ -Achse verlaufen. Innerhalb einer Ketteneinheit gibt es drei Vanadiumatome, von denen zwei oktaedrisch und eines quadratisch-pyramidal von Schwefel umgeben sind. Dies lässt, durch Vergleiche mit der Literatur, auf eine Gemischtvalenz der Vanadiumatome schließen, wobei das oktaedrisch umgebene Vanadium die Oxidationsstufe +III und das quadratisch-pyramidal umgebene Vanadium die Oxidationsstufe +IV hat.

Es wurden drei neue Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $M^I M^{III} P_2 S_7$  synthetisiert und charakterisiert.  $RbCrP_2 S_7$  kristallisiert im  $RbVP_2 S_7$ -Strukturtyp<sup>[11]</sup> in der Raumgruppe  $C121$ .  $TlCrP_2 S_7$  und  $TlVP_2 S_7$  machen dagegen zwei kombinierte temperaturgetriebene Phasenübergänge zweiter Ordnung, von  $\alpha$ - $TlVP_2 S_7$  in der Raumgruppe  $C22_21$  bei hohen Temperaturen zu  $\beta$ - $TlVP_2 S_7$  in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  bei niedrigen Temperaturen. Die Übergangstemperaturen von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase sind bei  $TlCrP_2 S_7$  und  $TlVP_2 S_7$  jedoch unterschiedlich. Alle diese Strukturtypen  $RbVP_2 S_7$ ,  $\alpha$ - $TlVP_2 S_7$  und  $\beta$ - $TlVP_2 S_7$  sind kristallographisch verwandt. Es handelt sich jeweils um Schichtstrukturen, wobei die  ${}^2_{\infty}[M^{III}(P_2S_2/2S_6)_{3/3}^-]$ -Schichten immer gleich aufgebaut sind. Auch die  $M^I$ -Ionen befinden sich jeweils in den Lücken zwischen diesen Schichten. Die beiden neuen Strukturtypen  $\alpha$ - $TlVP_2 S_7$  und  $\beta$ - $TlVP_2 S_7$  haben jeweils die doppelte Formeleinheit im Vergleich zu  $RbVP_2 S_7$ , da die  ${}^2_{\infty}[M^{III}(P_2S_2/2S_6)_{3/3}^-]$ -Schichten in beiden Fällen um  $180^\circ$  gedreht zueinander auftreten. Der Unterschied zwischen den Strukturen von  $\alpha$ - $TlVP_2 S_7$  und  $\beta$ - $TlVP_2 S_7$  liegt hauptsächlich in der Position der  $M^I$ -Ionen relativ zu den  ${}^2_{\infty}[M^{III}(P_2S_2/2S_6)_{3/3}^-]$ -Schichten. Es konnte ein Stammbaum für die Strukturtypen aufgestellt werden, der über eine gemeinsame Obergruppe führt. Die Kristallstruktur der gemeinsamen Obergruppe bleibt jedoch hypothetisch, da sich in der Elementarzelle eine Kristallstruktur des Formeltyps  $ABC_2D_7$  nicht realisieren lässt. Es wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen an Pulvern von  $RbVP_2 S_7$ ,  $RbCrP_2 S_7$  und  $TlCrP_2 S_7$  gemacht. Alle drei zeigen eine schwache antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente der  $Cr^{3+}$ -Ionen bei niedrigen Temperaturen. Die Néel-Temperaturen werden zwischen 20 K und 25 K beobachtet.

Mit  $M_4[Cr_2X_4(PS_4)_2]$   $M = Cs, Tl, X = Cl, Br$  wurden vier isotype Verbindungen gefunden, die strukturell Ähnlichkeiten zu bekannten Thiophosphaten aufweisen. Durch den Einbau von Chlorid oder Bromid kristallisieren diese jedoch in einer bisher unbekanntem Kristallstruktur. Die Verbindungen wurden jeweils aus der Alkalimetall-Halogenid-Schmelze gewonnen und kristallisieren in der Raumgruppe  $P\frac{2}{n}$ . In der Kristallstruktur sind jeweils  $[Cr_2X_4(PS_4)_2]^{4-}$ -Molekülanionen über  $M^+$ -Ionen zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Diese Molekülanionen bestehen aus zwei kantenverknüpften  $CrS_4X_2$ -Oktaedern, welche über jeweils zwei weitere Kanten mit zwei  $PS_4$ -Tetraedern verknüpft sind. Da die beiden chlorhaltigen Verbindungen phasenrein gewonnen werden konnten, wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen vorgenommen. Auffällig ist bei beiden Messungen, dass die reziproke molare Suszeptibilität nicht linear mit der Temperatur verläuft, sondern bei hohen Temperaturen stärker ansteigt. Hierbei sind die Steigungen im Bereich unterhalb von 55 K und oberhalb von 125 K linear und deuten auf einen Phasenübergang hin, welcher durch eine Kettenbildung zur Oxidationsstufenänderung am Chrom von +III zu +II führt. Da keine Einkristallmessungen unterhalb von 93 K durchgeführt werden konnten, konnte dies bisher nicht endgültig bestätigt werden. Es konnte jedoch die wahrscheinlichste Bindungsstelle zwischen den Molekülen ermittelt werden. UV/Vis-Messungen dieser beiden Verbindungen bei Raumtemperatur zeigen die erwarteten Banden für  $Cr^{3+}$ , die Racah-Parameter sind jedoch für beide Verbindungen unerwartet klein.

## 5 Literatur

- [1] R. Blachnik, B. Gather, E. Andrae, *J. Thermal Anal.* **1991**, 37, 1289–1298.
- [2] P. P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 1492–1494.
- [3] P. P. Toffoli, A. Michelet, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 706–710.
- [4] P. P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Cryst.* **1977**, B34, 3561–3564.
- [5] T. J. McCarthy, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1061–1063.
- [6] M. A. Gave, C. D. Malliakas, D. P. Weliky, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3632–3644.
- [7] T. Komm, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 42–48.
- [8] S. Seidlmayer, Dissertation, Universität Regensburg, **2009**.
- [9] V. V. Klepov, L. S. Brenton, K. A. Pace, V. Kocevski, T. M. Besmann, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 6565–6573.
- [10] R. F. Hess, P. L. Gordon, C. D. Tait, K. D. Abney, P. K. Dorhout, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1327–1333.
- [11] E. Durand, M. Evain, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 146–155.
- [12] K. Kyounghee, N. Jooran, Y. Hoseop, *Acta Cryst.* **2010**, E66, i65.
- [13] A. Gutzmann, C. Naether, W. Bensch, *Acta Cryst.* **2005**, E61, i6–i8.
- [14] E. Kopnin, S. Coste, S. Jobic, M. Evain, R. Brec, *Mat. Res. Bull.* **2000**, 35, 1401–1410.
- [15] E. Müller, Masterarbeit, Universität Bonn, **2017**.
- [16] K. Chondroudou, D. Chakrabarty, E. A. Axtell, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1998**, 624, 975–979.
- [17] C. D. Morris, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9049–9054.
- [18] V. Derstroff, V. Ksenofontov, P. Gülich, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1998**, 187–188.
- [19] V. Derstroff, J. Enslin, V. Ksenofontov, P. Gülich, W. Tremel, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2002**, 628, 1346–1354.
- [20] S. Coste, E. Kopnin, M. Evain, S. Jobic, R. Brec, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 195–203.
- [21] T. Brec, P. Grenouilleau, M. Evain, J. Rouxel, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 295–203.
- [22] T. Brec, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 283–294.
- [23] R. Brec, G. Ouvrard, M. Evain, P. Grenouilleau, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1983**, 47, 174–184.
- [24] J. Do, H. Yun, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3729–3730.
- [25] E.-Y. Goh, S.-J. Kim, D. Jung, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 119–125.
- [26] C. Kim, H. Yun, *Acta Cryst.* **2002**, C58, i53–54.

- [27] J.-E. Kwak, C. Kim, H. Yun, J. Do, *Bull. Korean Chem. Soc* **2007**, *28*, 701–704.
- [28] H. Bang, Y. Kim, S. Kim, S.-J. Kim, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1798–1802.
- [29] Y. Dong, S. Kim, H. Yun, *Acta Cryst.* **2005**, *C61*, i25–26.
- [30] Y. Dong, S. Kim, H. Yun, H. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc* **2005**, *26*, 309–311.
- [31] J.-E. Kwak, H. Yun, *Bull. Korean Chem. Soc* **2008**, *29*, 273–275.
- [32] S. Park, H. Yun, *Acta Cryst.* **2010**, *E66*, i51–52.
- [33] J. Yu, H. Yun, *Acta Cryst.* **2011**, *E67*, i24.
- [34] Y. Lee, W. Yoon, H. Yun, *Acta Cryst.* **2014**, *E70*, i8.
- [35] J. Sun, J. Heo, H. Yun, *Acta Cryst.* **2015**, *E71*, 278–280.
- [36] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid State Ionics* **2000**, *130*, 97–104.
- [37] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686.
- [38] Y. Kato, S. Hori, R. Kanno, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2002153.
- [39] J. Song, S. Qiu, F. Hu, Y. Ding, S. Han, L. Li, H.-Y. Chen, X. Han, C. Sun, S. Peng, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100618.
- [40] J. Chen, C. Zhu, G. Cao, H. Liu, R. Bian, J. Wang, C. Li, J. Chen, Q. Fu, Q. Liu, P. Meng, W. Li, F. Liu, Z. Liu, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2104676.
- [41] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin; New York, **1995**.
- [42] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin; New York, **2007**.
- [43] E. Riedel, C. Janiak, Anorganische Chemie, 7. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin; New York, **2007**.
- [44] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, 1. korrigierter Nachdr. d. 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.
- [45] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5.
- [46] C. J. O'Connor in Progress in Inorganic Chemistry, Bd. 29, John Wiley & Sons Inc., **1982**, S. 203–283.
- [47] C. Wibbelmann, W. Brockner, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1575–1580.
- [48] L. D. Landau, J. M. Lifshitz, *Phys. Zs. Sowjetunion* **1935**, *8*, 153.
- [49] OriginPro 8G.0.63.988 SR6, <http://www.OriginLab.com/>, One Roundhouse Plaza, Northampton, MA, **2009**.
- [50] L. D. Landau, J. M. Lifshitz, *Phys. Zs. Sowjetunion* **1937**, *11*, 545.

- [51] T. Hahn, International Tables for Crystallography, Volume A, Corrected Reprint of Fifth Edition, Springer, Dordrecht, **2005**.
- [52] H. Wondratschek, U. Müller, International Tables for Crystallography, Volume A1, First Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **2004**.
- [53] D. Mähl, J. Pickardt, B. Reuter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 203–207.
- [54] P. M. Palazzi, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 3175–3177.
- [55] J. Beck, S. Hedderich, K. Köllisch, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5847–5850.
- [56] J. Beck, S. Schlüter, N. Zotov, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2005**, 631, 2450–2456.
- [57] R. B. King, A. Efraty, W. M. Douglas, *J. Organometal. Chem.* **1973**, 60, 125–137.
- [58] J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo, A. Efraty, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2540–2544.
- [59] M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Organometal. Chem.* **1973**, 155, 131–145.
- [60] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Technol. Phys.* **1931**, 12, 593–599.
- [61] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, Riedel, Moderne Anorganische Chemie, 4. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin; Boston, **2012**.
- [62] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals, Academic Press, New York, **1970**.
- [63] M. Evain, R. Brec, G. O. and, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 12–20.
- [64] A. Gutzmann, C. Naether, W. Bensch, *Acta Cryst.* **2004**, C60, i11–i13.
- [65] J. C. Syrigos, D. J. Clark, F. O. Saouma, S. M. Clarke, L. Fang, J. I. Jang, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 255–265.
- [66] M. Saßmannshausen, H. D. Lutz, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2001**, 624, 975–979.
- [67] B. Leuenberger, H. U. Güdel, P. Fischer, *J. Solid State Chem.* **1986**, 64, 90–101.
- [68] L. Frevel, H. Rinn, H. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1946**, 18, 83–93.
- [69] H.-J. Seifert, *Z. anorg. allg. Chem.* **1960**, 307, 137–144.
- [70] Å. Engberg, H. Soling, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 168–174.
- [71] H. Blöte, W. Huiskamp, *Phys. Letters* **1969**, 29A, 304–305.
- [72] X. Feng, H. Blöte, *Phys. Rev.* **2010**, E81, 031103.
- [73] J. Makovsky, A. Horowitz, D. Gazit, *J. Cryst. Growth* **1974**, 22, 241–243.
- [74] W. J. Vermin, G. C. Verschoor, D. J. W. Ijdo, *Acta Cryst.* **1976**, B32, 3325–3328.
- [75] H.-P. Beck, H. Monzel, R. Haberkorn, P. W. Stephens, R. Dinnebier, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 1998–2002.
- [76] A. Hedoux, D. Grebille, J. Jaud, G. Godefroy, *Acta Cryst.* **1989**, B45, 370–378.

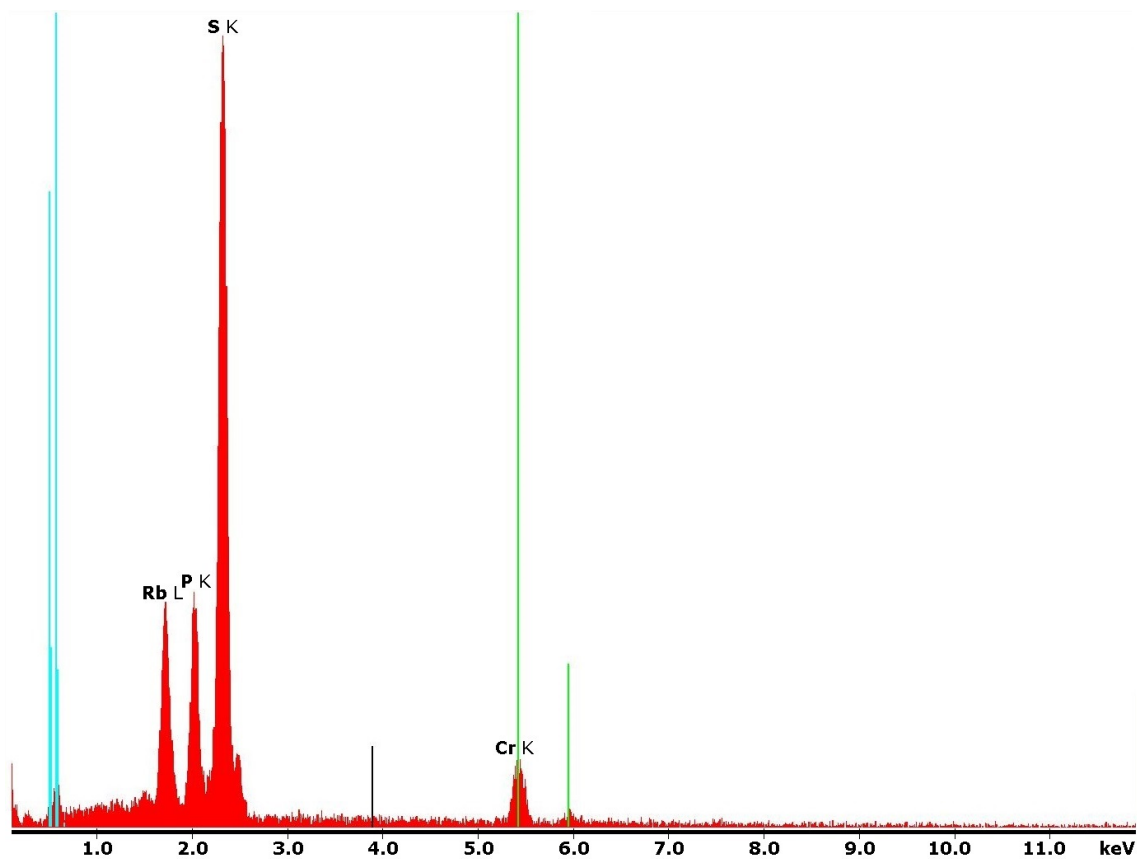
## A Anhang

Zu allen vorgestellten Kristallstrukturen sind Dateien im *CIF*-Format im digitalen Anhang unter <https://doi.org/10.60507/FK2/6N5LF1> hinterlegt.

### A.1 RbCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

**Tabelle 26:** Zusammensetzung in Atomprozent von RbCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Rb(L)	P(K)	S(K)	Cr(K)
	8,50	15,82	64,64	11,04
	7,65	15,87	67,25	9,23
	8,16	16,57	67,00	8,28
	7,94	16,06	67,51	8,48
	8,62	16,09	64,55	10,74
	8,05	16,08	65,12	10,75
Mittelwert	8,15	16,08	66,01	9,75
normiert (P K)	0,51	1,00	4,10	0,61
normiert x2	1,02	2,00	8,20	1,22
erwartet	1,00	2,00	7,00	1,00



**Abbildung 70:** Röntgenfluoreszenzspektrum von RbCrP<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

**Tabelle 27:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ .

Summenformel	$\text{CrP}_2\text{RbS}_7$
Molekulargewicht	$423,83 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2
Zellparameter	$a = 8,5330(7) \text{ \AA}$ $b = 9,5531(7) \text{ \AA}$ $c = 6,4422(5) \text{ \AA}$ $\beta = 97,669(4)^\circ$
Zellvolumen	$520,45(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$2,705 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$7,387 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	406
Kristallgröße	$0,172 \times 0,076 \times 0,020 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3,191^\circ < 2\theta < 27,443^\circ$
limitierende Indizes	$-11 < h < 10$ $-10 < k < 12$ $-8 < l < 8$
Gemessene/unabhängige Reflexe	3093 / 1100
R(int)	6,28%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	100,0%
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	1100 / 1 / 53
GooF	1,140
Gütefaktor R für $I > 4\sigma(I)$ (n = 1005)	$R_1 = 5,97\%$ $wR_2 = 16,20\%$
Gütefaktoren R für alle Reflexe (n = 1100)	$R_1 = 6,69\%$ $wR_2 = 16,61\%$
Flack-Parameter	0,024(13)
Max./Min. Restelektronendichte	$2,237 / -1,047 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$



**Tabelle 28:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Rb(1)	2a	0	0,9987(4)	0	0,048(1)
Cr(1)	2b	0	0,4001(3)	0,5	0,019(1)
P(1)	4c	0,2997(5)	0,2471(4)	0,4221(6)	0,018(1)
S(4)	2b	0,5	0,3796(6)	0,5	0,023(1)
S(1)	4c	0,1601(4)	0,3724(4)	0,2216(6)	0,023(1)
S(2)	4c	0,3586(5)	0,0750(5)	0,2741(7)	0,027(1)
S(3)	4c	0,1840(5)	0,2291(5)	0,6732(7)	0,027(1)

**Tabelle 29:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{RbCrP}_2\text{S}_7$ .

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$
Rb(1)	0,027(1)	0,086(3)	0,033(2)	0	0,006(1)	0
Cr(1)	0,013(2)	0,021(2)	0,026(2)	0	0,006(1)	0
P(1)	0,011(2)	0,020(2)	0,023(2)	-0,002(2)	0,004(1)	0,000(2)
S(4)	0,011(2)	0,023(3)	0,033(3)	0	-0,001(2)	0
S(1)	0,017(2)	0,028(2)	0,024(2)	0,005(2)	0,004(2)	0,006(2)
S(2)	0,025(2)	0,027(2)	0,028(2)	-0,005(2)	-0,002(2)	0,007(2)
S(3)	0,025(2)	0,028(2)	0,030(2)	0,010(2)	0,014(2)	0,007(2)

## A.2 $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$

**Tabelle 30:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Tl(M)	Cr(K)	P(K)	S(K)
	7,57	9,91	15,61	66,91
	9,92	10,21	16,50	63,37
	9,31	10,34	16,41	63,93
	7,96	10,28	16,28	65,48
	8,97	10,52	16,82	63,69
Mittelwert	8,75	10,25	16,32	64,68
normiert (P K)	0,54	0,63	1,00	3,96
normiert x2	1,08	1,26	2,00	7,92
erwartet	1,00	1,00	2,00	7,00

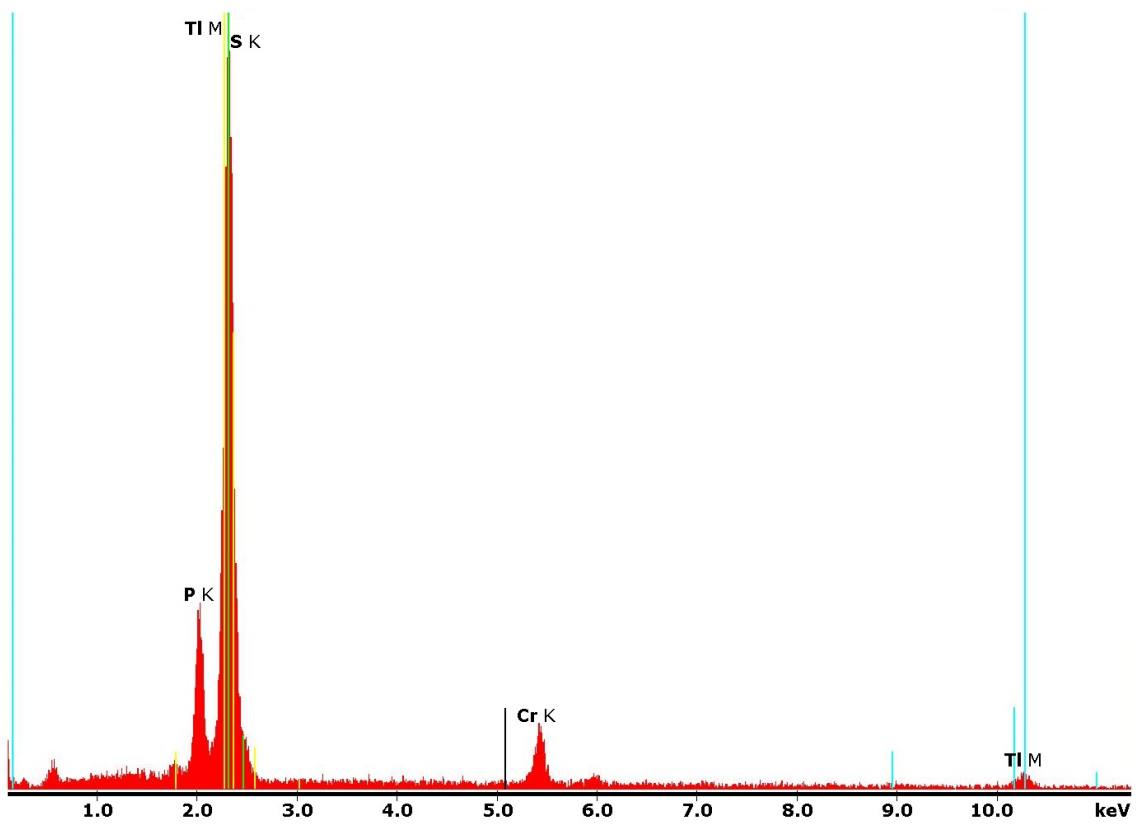
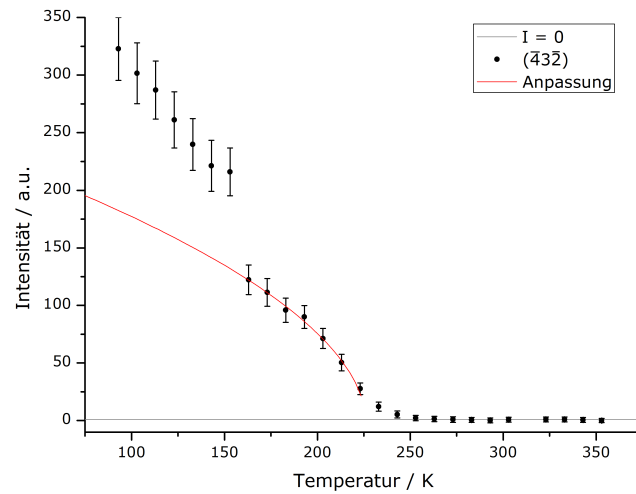


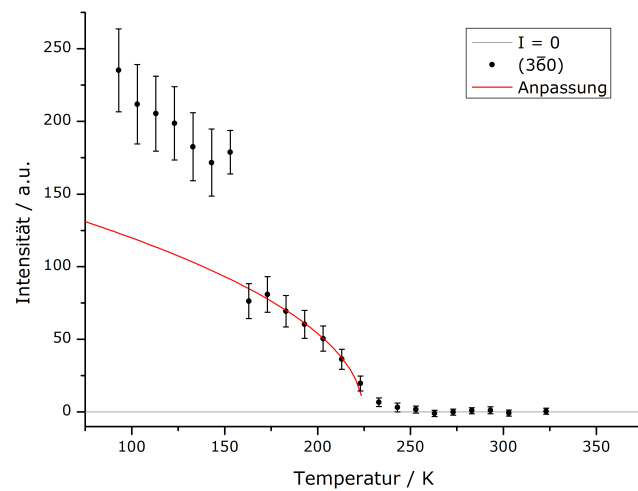
Abbildung 71: Röntgenfluoreszenzspektrum von  $\text{TiCrP}_2\text{S}_7$ .

**Tabelle 31:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  bei 123 K. Daten der Verbindung bei weiteren Temperaturen sind den \*.cif-Dateien im digitalen Anhang unter <https://doi.org/10.60507/FK2/6N5LF1> zu entnehmen.

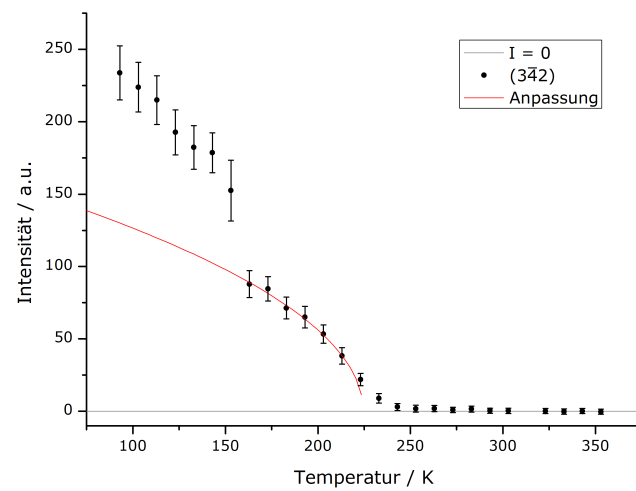
Summenformel	$\text{CrP}_2\text{S}_7\text{Tl}$
Molekulargewicht	$542,73 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$
Zellparameter	$a = 8,4741(5) \text{ Å}$ $b = 9,5142(8) \text{ Å}$ $c = 12,2669(12) \text{ Å}$
Zellvolumen	$989,01(14) \text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$3,645 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$19,100 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	988
Kristallgröße	$0,250 \times 0,183 \times 0,102 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3,219^\circ < 2\theta < 27,658^\circ$
limitierende Indizes	$-10 < h < 10$ $-12 < k < 10$ $-11 < l < 15$
Gemessene/unabhängige Reflexe	8556 / 2244
R(int)	6,95%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	99,4%
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2244 / 0 / 100
GooF	1,112
Gütefaktor $R$ für $I > 2\sigma(I)$ ( $n = 2167$ )	$R_1 = 3,40\%$ $wR_2 = 8,86\%$
Gütefaktoren $R$ für alle Reflexe ( $n = 2244$ )	$R_1 = 3,52\%$ $wR_2 = 8,93\%$
Flack-Parameter	-0,013(3)
Max./Min. Restelektronendichte	$1,827 / -1,304 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$



(a) Reflexintensitäten von  $(4\bar{3}2)$  aus  $\text{TiCrP}_2\text{S}_7$  mit Anpassung zwischen 163 K und 223 K.

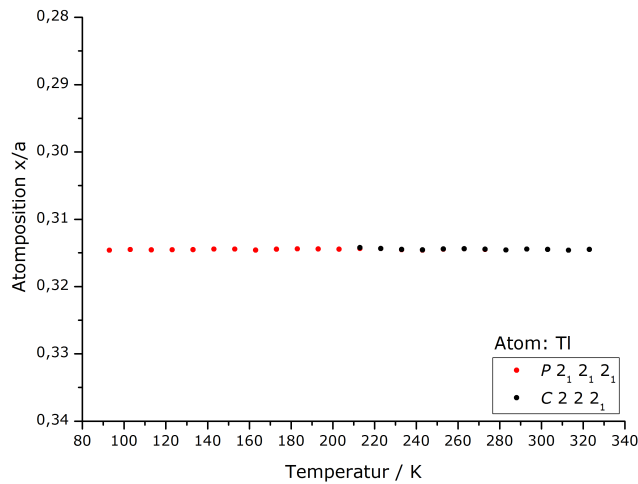
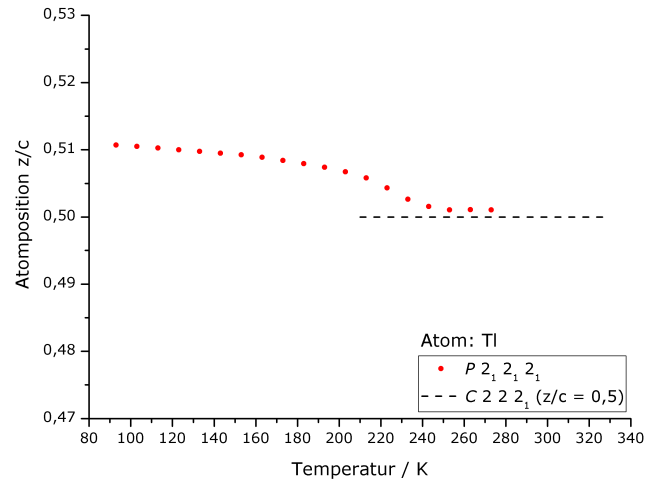
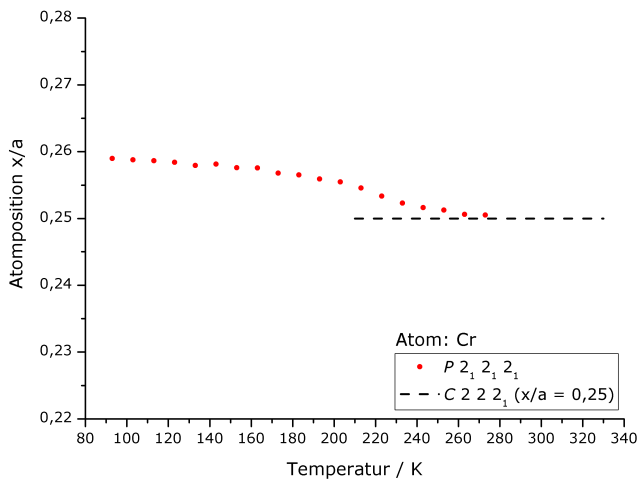
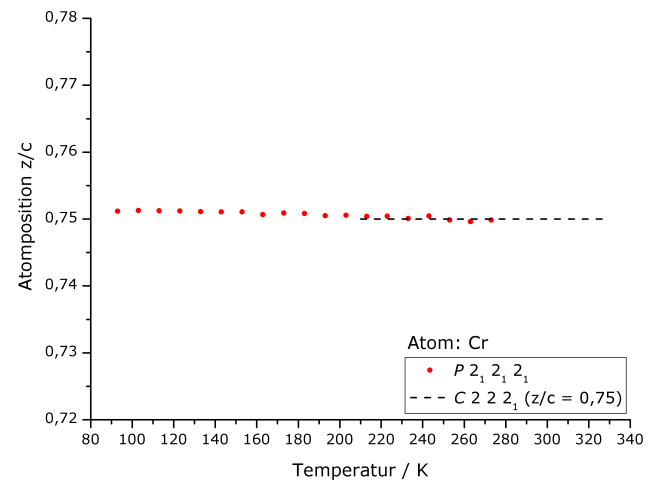
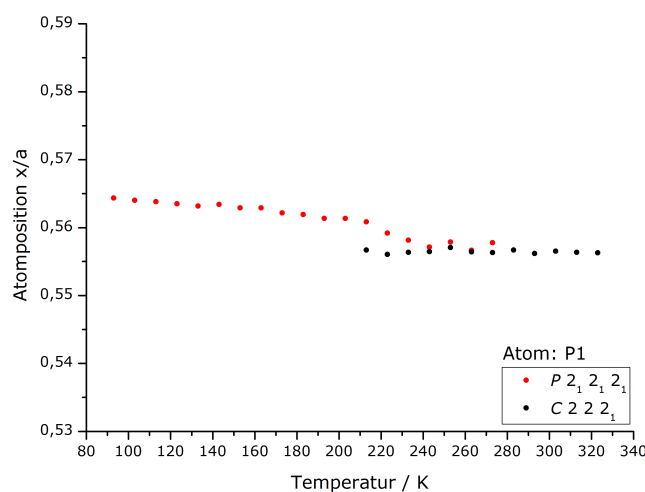
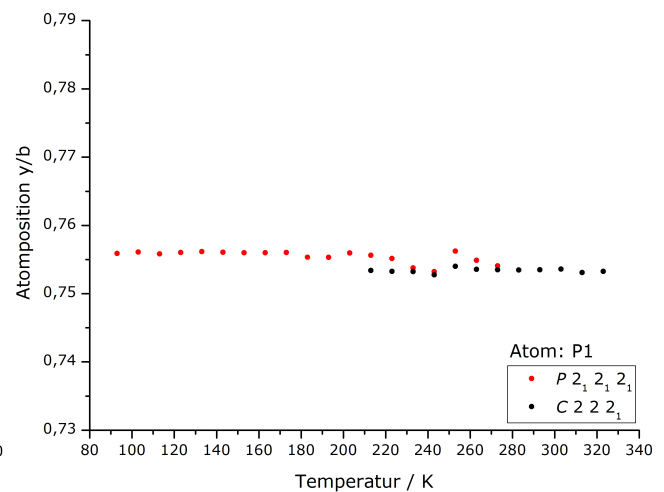


(b) Reflexintensitäten von  $(3\bar{6}0)$  aus  $\text{TiCrP}_2\text{S}_7$  mit Anpassung zwischen 98 K und 118 K.

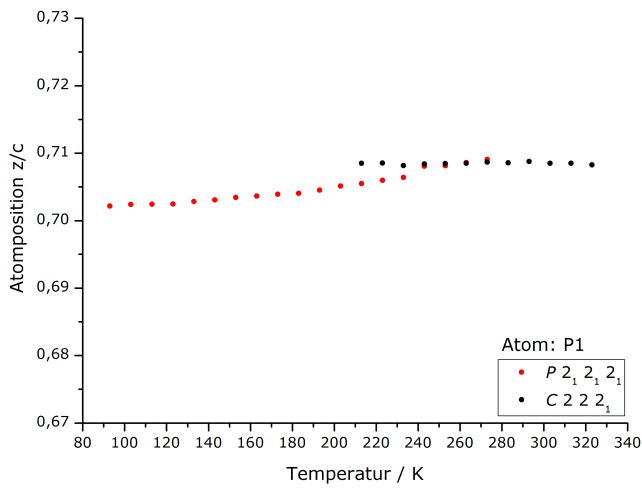
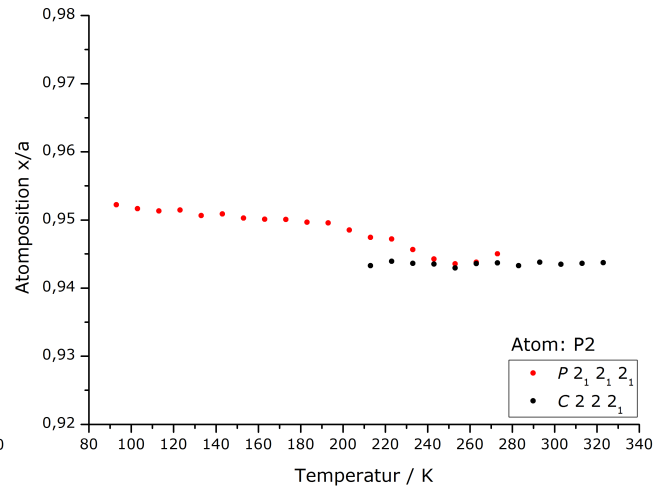
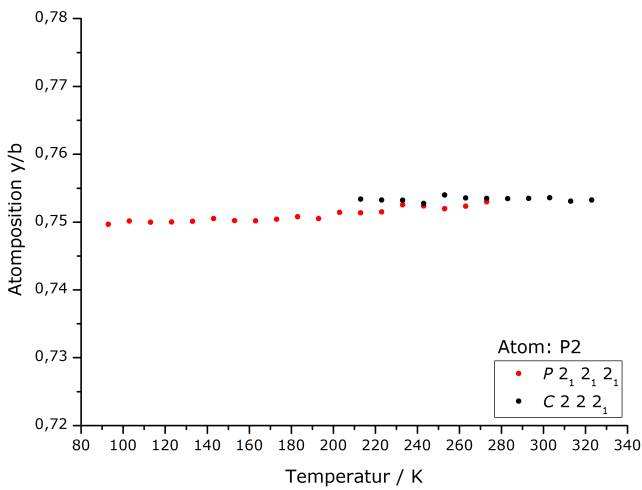
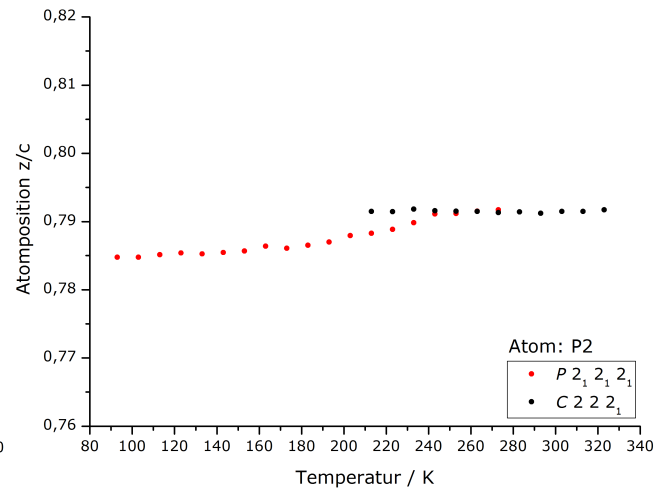
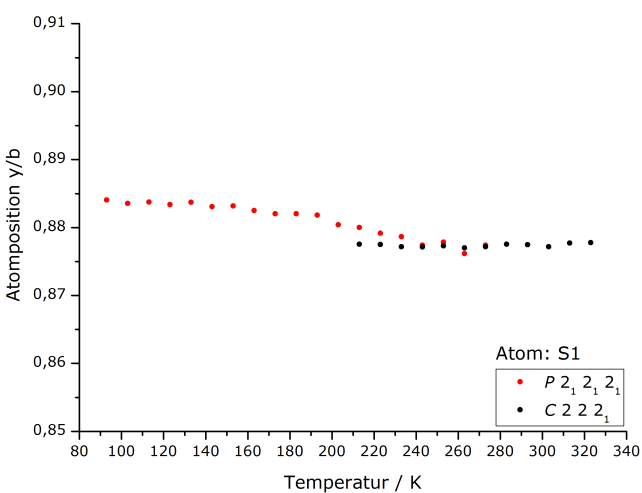
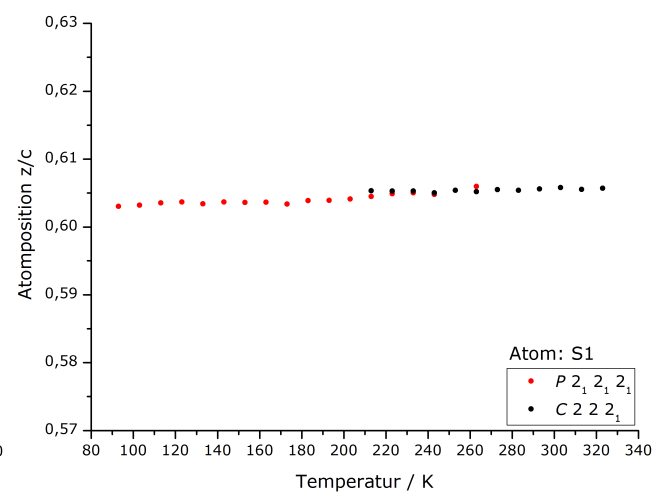


(c) Reflexintensitäten von  $(3\bar{4}2)$  aus  $\text{TiCrP}_2\text{S}_7$  mit Anpassung zwischen 98 K und 118 K.

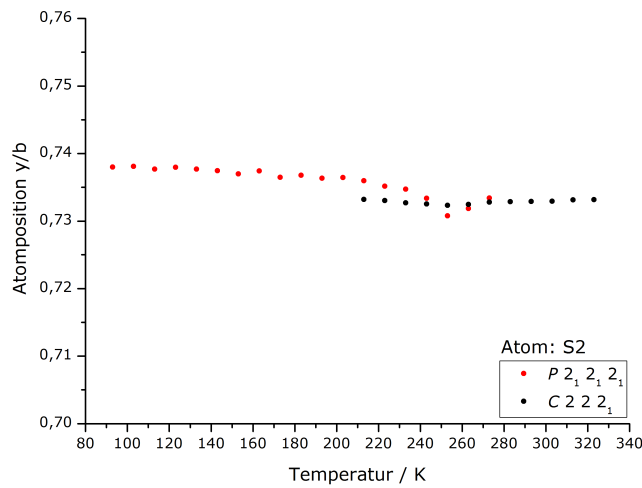
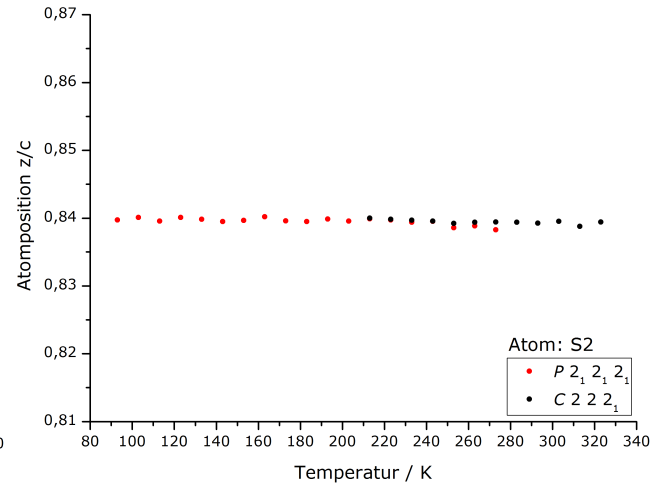
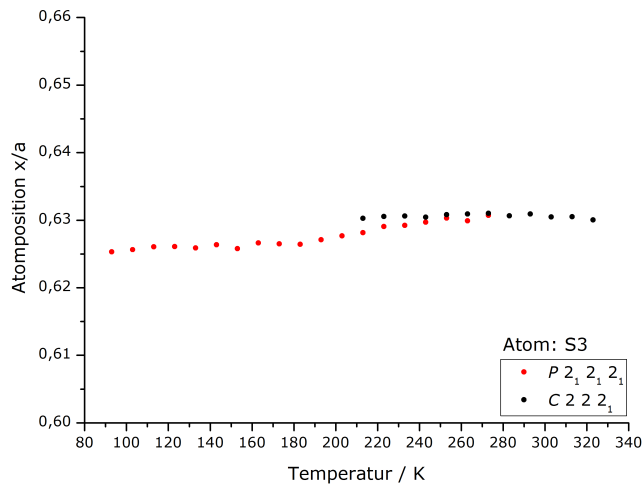
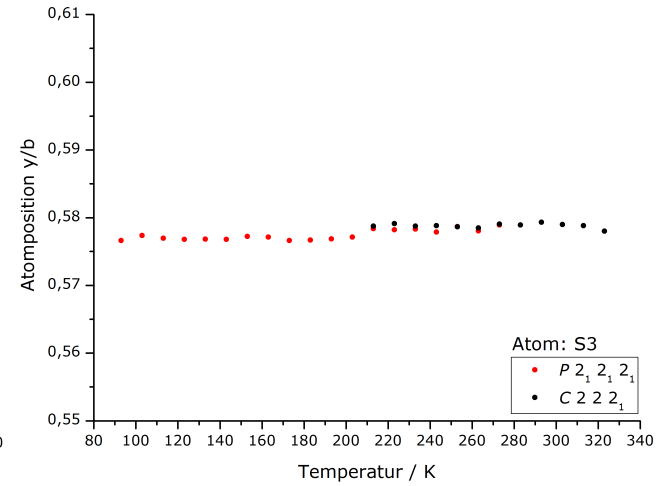
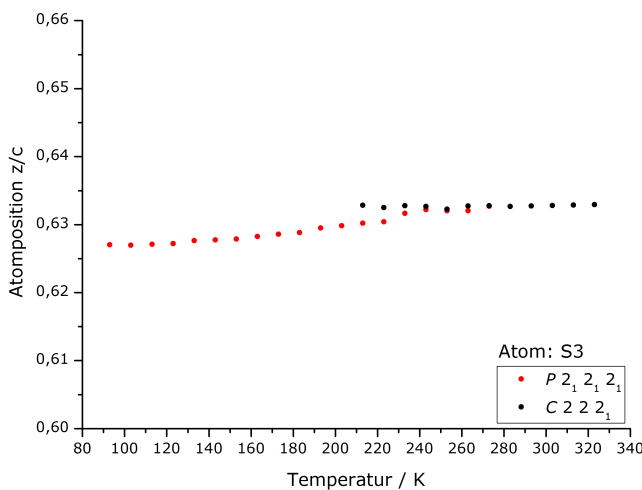
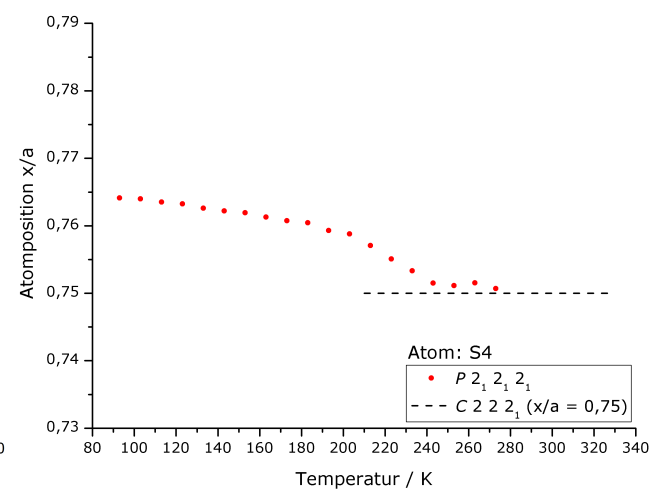
**Abbildung 72:** Anpassung nach der *Landau-Lifshitz*-Theorie an Intensitäten von Reflexen im Verhältnis zur Temperatur.

(a) Atompositionen  $x/a$  von Thallium.(b) Atompositionen  $z/c$  von Thallium.(c) Atompositionen  $x/a$  von Chrom.(d) Atompositionen  $z/c$  von Chrom.(e) Atompositionen  $x/a$  von P(1).(f) Atompositionen  $y/b$  von P(1).

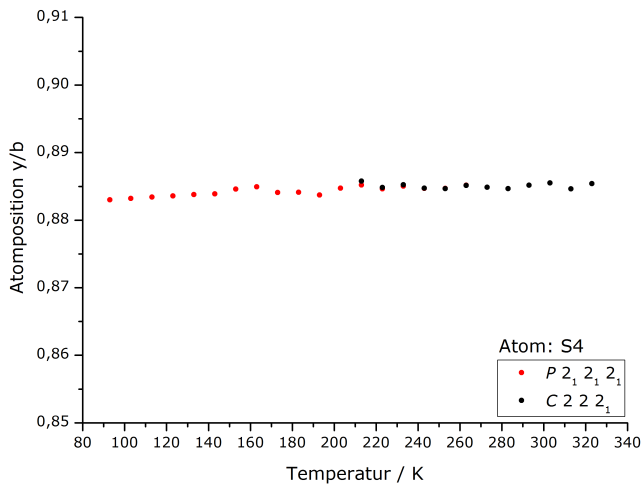
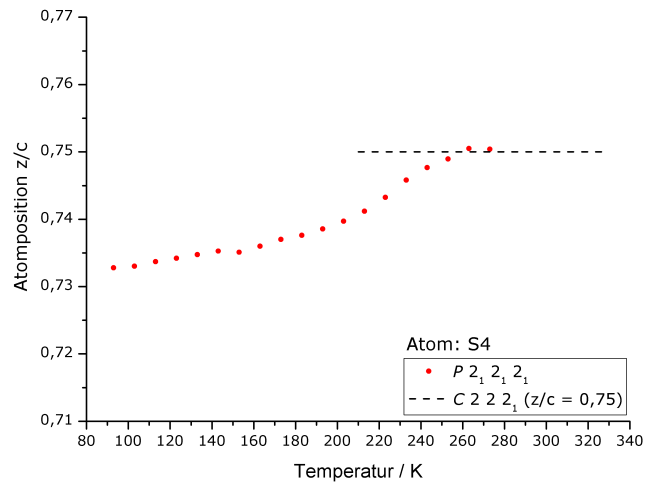
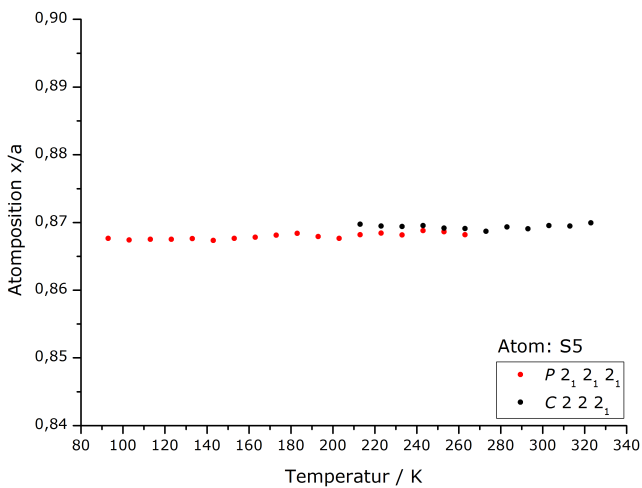
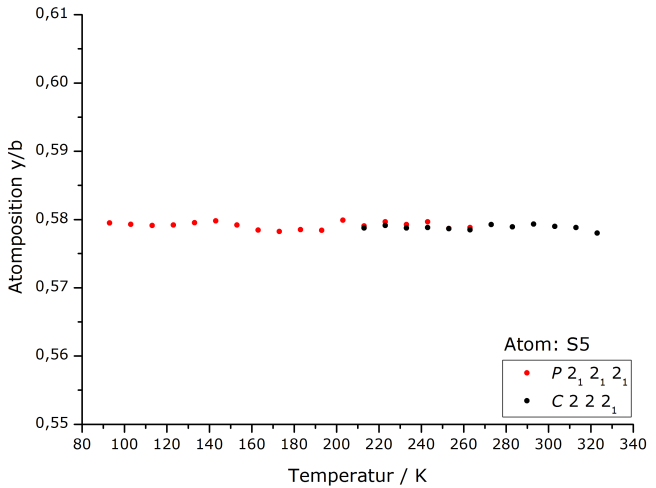
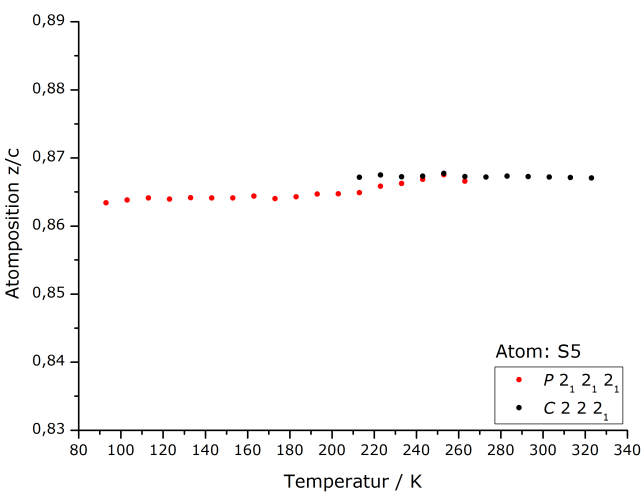
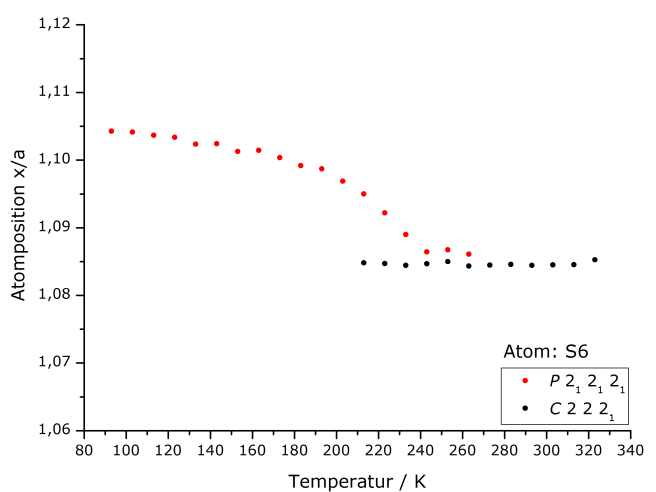
**Abbildung 73:** Änderung der Atompositionen in der Kristallstruktur von  $\text{TICrP}_2\text{S}_7$  im Verlauf der Temperatur.

(a) Atompositionen  $z/c$  von P(1).(b) Atompositionen  $x/a$  von P(2).(c) Atompositionen  $y/b$  von P(2).(d) Atompositionen  $z/c$  von P(2).(e) Atompositionen  $y/b$  von S(1).(f) Atompositionen  $z/c$  von S(1).

**Abbildung 74:** Änderung der Atompositionen in der Kristallstruktur von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  im Verlauf der Temperatur.

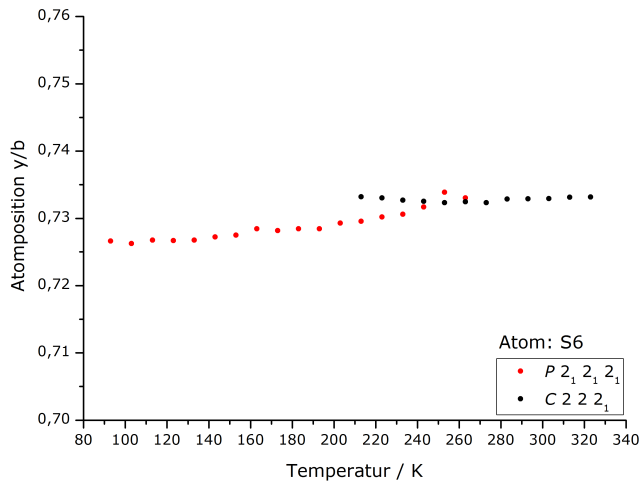
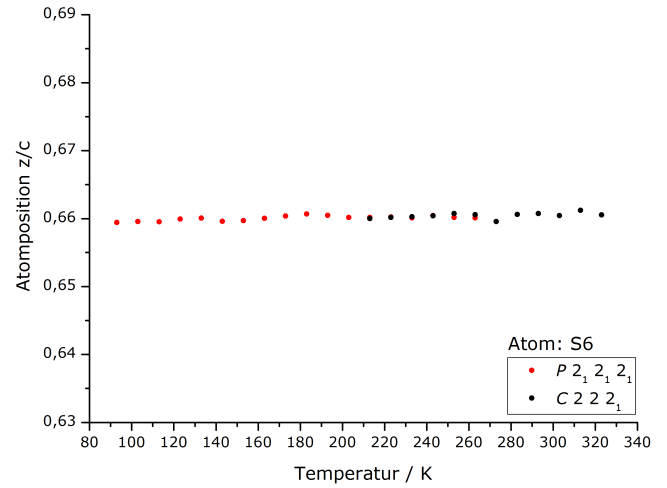
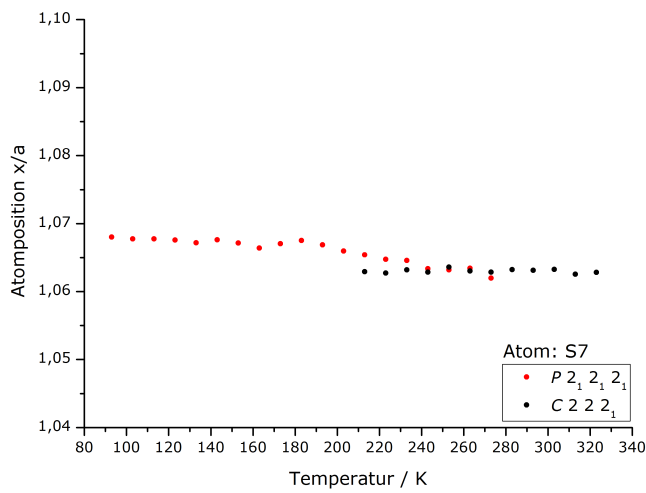
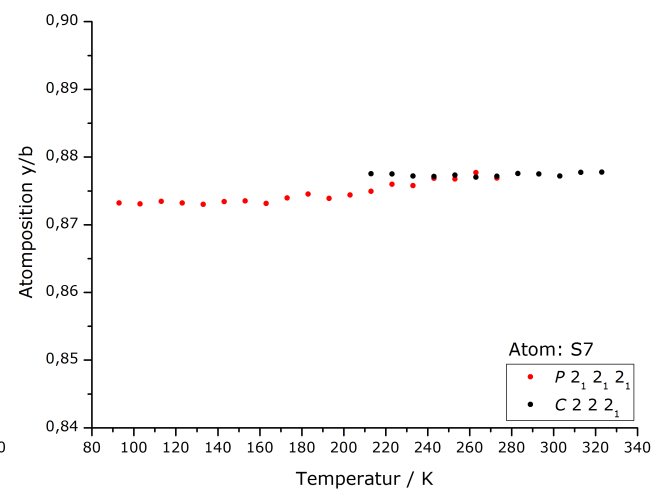
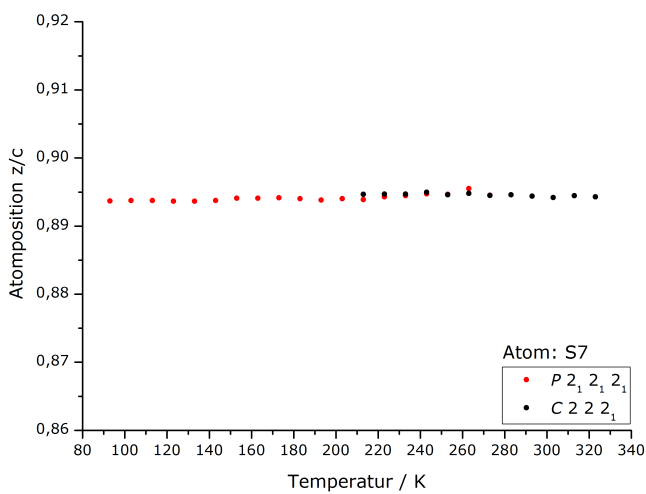
(a) Atompositionen  $y/b$  von S(2).(b) Atompositionen  $z/c$  von S(2).(c) Atompositionen  $x/a$  von S(3).(d) Atompositionen  $y/b$  von S(3).(e) Atompositionen  $z/c$  von S(3).(f) Atompositionen  $x/a$  von S(4).

**Abbildung 75:** Änderung der Atompositionen in der Kristallstruktur von  $\text{TICrP}_2\text{S}_7$  im Verlauf der Temperatur.

(a) Atompositionen  $y/b$  von S(4).(b) Atompositionen  $z/c$  von S(4).(c) Atompositionen  $x/a$  von S(5).(d) Atompositionen  $y/b$  von S(5).(e) Atompositionen  $z/c$  von S(5).(f) Atompositionen  $x/a$  von S(6).

**Abbildung 76:** Änderung der Atompositionen in der Kristallstruktur von  $\text{TiCrP}_2\text{S}_7$  im Verlauf der Temperatur.



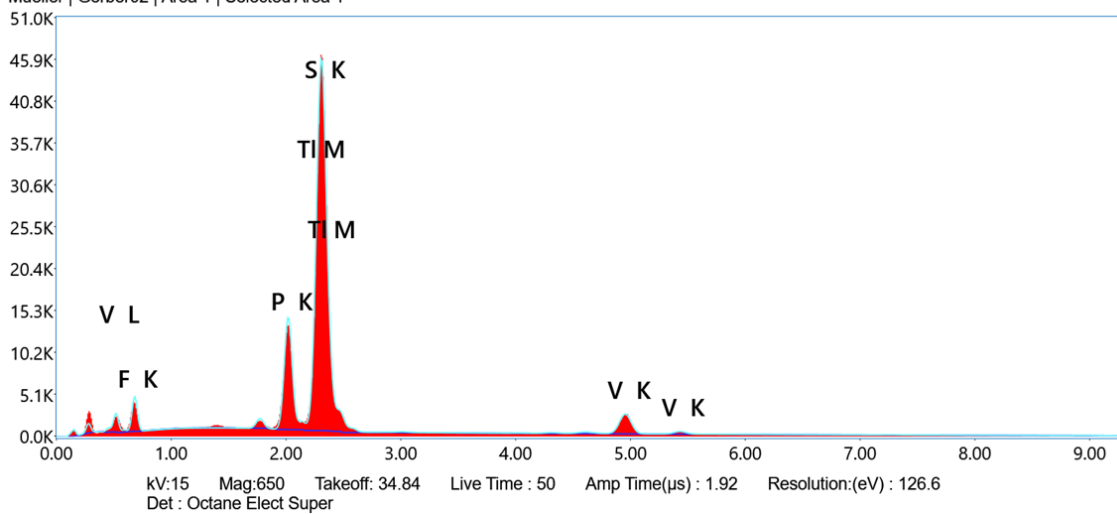
(a) Atompositionen  $y/b$  von S(6).(b) Atompositionen  $z/c$  von S(6).(c) Atompositionen  $x/a$  von S(7).(d) Atompositionen  $y/b$  von S(7).(e) Atompositionen  $z/c$  von S(7).

**Abbildung 77:** Änderung der Atompositionen in der Kristallstruktur von  $\text{TlCrP}_2\text{S}_7$  im Verlauf der Temperatur.

A.3  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$ Tabelle 32: Zusammensetzung in Atomprozent von  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

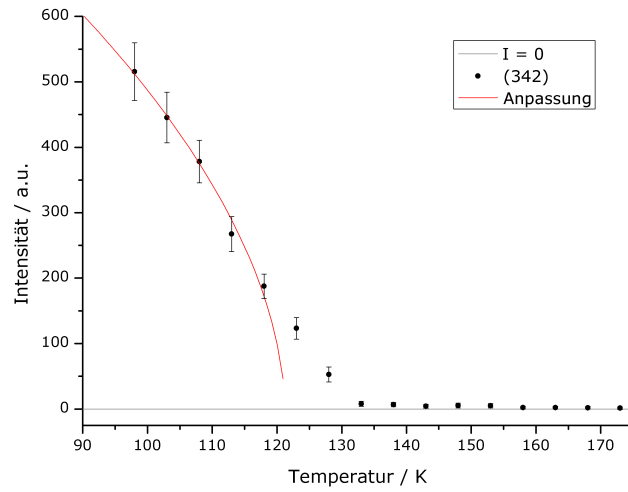
Element	Tl(M)	V(K)	P(K)	S(K)
	7,20	7,90	17,70	52,40
normiert (P K)	0,41	0,45	1,00	2,96
normiert x2	0,82	0,90	2,00	5,92
erwartet	1,00	1,00	2,00	7,00

Mueller | Gerber02 | Area 1 | Selected Area 1

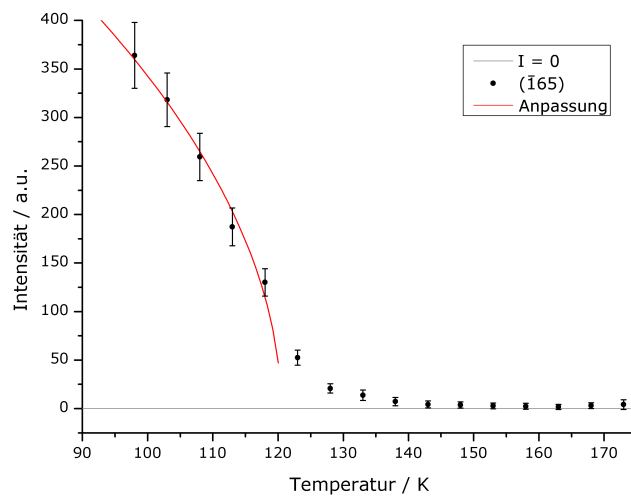
Abbildung 78: Röntgenfluoreszenzspektrum von  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$ . Der Fluor-Peak kommt durch eine Schicht perfluorierten Öls zustande, mit dem der Kristall bedeckt war.

**Tabelle 33:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von TIVP<sub>2</sub>S<sub>7</sub> bei 98 K. Daten der Verbindung bei weiteren Temperaturen sind den \*.cif-Dateien im digitalen Anhang unter <https://doi.org/10.60507/FK2/6N5LF1> zu entnehmen.

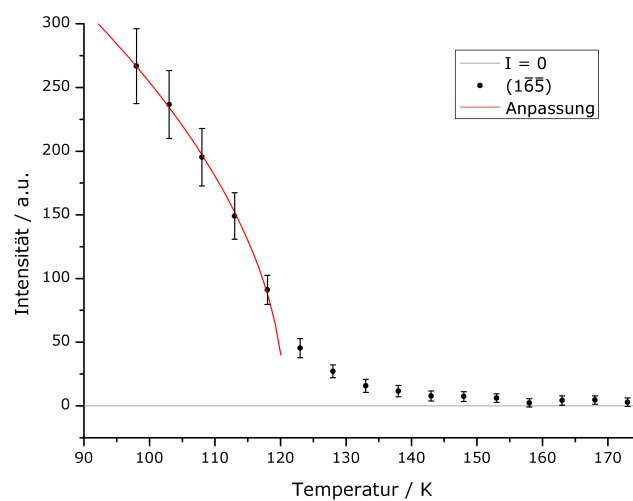
Summenformel	P <sub>2</sub> S <sub>7</sub> TIV
Molekulargewicht	541,67 g mol <sup>-1</sup>
Temperatur	98(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zellparameter	<i>a</i> = 8,5312(2) Å <i>b</i> = 9,4988(2) Å <i>c</i> = 12,3964(3) Å
Zellvolumen	1004,56(4) Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	3,582 g cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient	18,653 mm <sup>-1</sup>
Strukturfaktor F(000)	984
Kristallgröße	0,168 × 0,156 × 0,040 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2,91° < 2θ < 27,48°
limitierende Indizes	-9 < <i>h</i> < 11 -12 < <i>k</i> < 12 -13 < <i>l</i> < 16
Gemessene/unabhängige Reflexe	9165 / 2288
R(int)	10,24%
Vollständigkeit des Datensatzes zu 2θ = 27,48	99,8%
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2288 / 0 / 100
Goof	1,048
Gütefaktor <i>R</i> für I > 2σ(I) (n = 2204)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 4,67% <i>wR</i> <sub>2</sub> = 12,21%
Gütefaktoren <i>R</i> für alle Reflexe (n = 2288)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 4,84% <i>wR</i> <sub>2</sub> = 12,38%
Flack-Parameter	-0,004(10)
Max./Min. Restelektronendichte	3,399 / -4,785 e <sup>-</sup> · Å <sup>-3</sup>



(a) Reflexintensitäten von (342) aus  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$  mit Anpassung zwischen 163 K und 223 K.



(b) Reflexintensitäten von  $(\bar{1}65)$  aus  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$  mit Anpassung zwischen 163 K und 223 K.



(c) Reflexintensitäten von  $(\bar{1}\bar{6}\bar{5})$  aus  $\text{TlVP}_2\text{S}_7$  mit Anpassung zwischen 163 K und 223 K.

**Abbildung 79:** Anpassung nach der *Landau-Lifshitz*-Theorie an Intensitäten von Reflexen im Verhältnis zur Temperatur.

**A.4  $Rb_5V(P_2S_6)_2$** 

**Tabelle 34:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse an Gerät [1].

Element	Rb(L)	V(K)	P(K)	S(K)
	21,48	8,62	14,76	55,13
	18,71	6,21	15,93	59,15
	18,89	6,71	16,23	58,16
Mittelwert	19,69	7,18	15,64	57,48
normiert (Rb L)	1,00	0,36	0,79	2,92
normiert x5	5,00	1,82	3,97	14,60
erwartet	5,00	1,00	4,00	12,00

**Tabelle 35:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Rb}_5\text{V}(\text{P}_2\text{S}_6)_2$ .

Summenformel	$\text{P}_4\text{Rb}_5\text{S}_{12}\text{V}$
Molekulargewicht	$986,89 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P \frac{4_2}{m}$
Zellparameter	$a = 13,001(1) \text{ \AA}$ $c = 7,0289(7) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$1188,2(2) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$2,759 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$11,905 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	920
Kristallgröße	$0,066 \times 0,060 \times 0,042 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3,134^\circ < 2\theta < 27,515^\circ$
limitierende Indizes	$-16 < h < 16$ $-16 < k < 16$ $-9 < l < 9$
Gemessene/unabhängige Reflexe	17930 / 1474
R(int)	9,31%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	99,8%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,6227 / 0,4972
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	1474 / 0 / 63
GooF	1,062
Gütefaktor R für $I > 4\sigma(I)$ (n = 1069)	$R_1 = 4,90\%$ $wR_2 = 11,61\%$
Gütefaktoren R für alle Reflexe (n = 1474)	$R_1 = 8,05\%$ $wR_2 = 13,13\%$
Max./Min. Restelektronendichte	$1,584 / -0,827 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 36:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Rb(1)	4j	0,4679(1)	0,1792(1)	0,5	0,028(1)
Rb(2)	4j	0,1730(1)	0,1671(1)	1,0	0,037(1)
Rb(3)	2b	0,5	0,5	0,5	0,071(1)
V(1)	2d	0	0,5	0,5	0,021(1)
P(1)	4j	0,0957(2)	0,2938(2)	0,5	0,023(1)
P(2)	4j	0,2414(2)	0,3832(2)	0,5	0,024(1)
S(1)	4j	0,1818(2)	0,5306(2)	0,5	0,023(1)
S(2)	8k	0,0202(1)	0,3543(1)	0,2701(3)	0,024(1)
S(3)	8k	0,3177(1)	0,3514(2)	0,7401(3)	0,028(1)
S(4)	4j	0,1184(2)	0,1437(2)	0,5	0,034(1)

**Tabelle 37:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $Rb_5V(P_2S_6)_2$ .

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$
Rb(1)	0,034(1)	0,025(1)	0,024(1)	0	0	0,001(1)
Rb(2)	0,051(1)	0,032(1)	0,028(1)	0	0	0,008(1)
Rb(3)	0,041(1)	0,038(1)	0,134(2)	0	0	-0,006(1)
V(1)	0,020(1)	0,022(1)	0,019(1)	0	0	0,001(1)
S(1)	0,020(1)	0,023(1)	0,025(1)	0	0	-0,001(1)
S(2)	0,024(1)	0,026(1)	0,022(1)	-0,002(1)	-0,002(1)	0,002(1)
P(1)	0,024(1)	0,023(1)	0,022(1)	0	0	0,003(1)
S(3)	0,025(1)	0,036(1)	0,022(1)	0,000(1)	-0,002(1)	0,005(1)
P(2)	0,021(1)	0,028(1)	0,021(1)	0	0	0,004(1)
S(4)	0,044(2)	0,023(1)	0,035(2)	0	0	0,006(1)

A.5 Cs<sub>4</sub>[Cr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

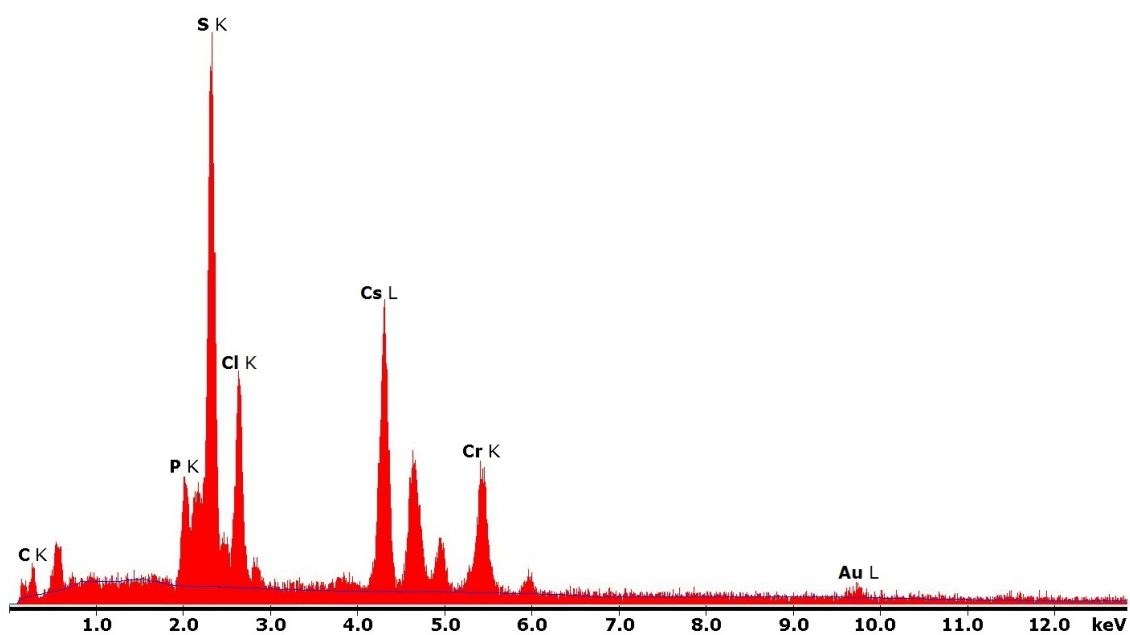
**Tabelle 38:** Bindungslängen in Å und Winkel von (Cr<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sup>-4</sup> (X = Cl, Br) in den Verbindungen M<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>X<sub>4</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Cs, Tl, X = Cl, Br).

Bindung/ Winkel	M=Cs X=Cl	M=Cs X=Br	M=Tl X=Cl	M=Tl X=Br
Cr(1)-Cr(1 <sup>I</sup> )	3,6663(12)	3,6375(11)	3,6479(23)	3,6149(12)
Cr(1)-X(1)	2,3487(15)	2,5201(8)	2,338(3)	2,5007(11)
Cr(1)-X(2)	2,3675(16)	2,5281(8)	2,355(3)	2,5153(10)
Cr(1)-S(1)	2,4364(15)	2,4341(13)	2,433(3)	2,4330(16)
Cr(1)-S(1 <sup>I</sup> )	2,4542(15)	2,4432(13)	2,449(3)	2,4379(17)
Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	2,4050(14)	2,4062(14)	2,410(3)	2,4038(16)
Cr(1)-S(3)	2,4184(14)	2,4054(14)	2,414(3)	2,4009(16)
P(1)-S(1)	2,1041(18)	2,1076(17)	2,098(4)	2,100(2)
P(1)-S(2)	2,0462(18)	2,0507(17)	2,053(4)	2,054(2)
P(1)-S(3)	2,046(2)	2,0419(16)	2,039(3)	2,041(2)
P(1)-S(4)	1,9561(19)	1,9589(16)	1,969(3)	1,966(2)
X(1)-Cr(1)-X(2)	93,02(6)	92,41(3)	93,13(11)	92,88(3)
X(1)-Cr(1)-S(1)	94,16(5)	93,94(3)	93,47(10)	93,20(5)
X(1)-Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	91,49(5)	90,36(4)	91,40(10)	90,72(5)
X(1)-Cr(1)-S(3)	91,93(5)	92,84(4)	90,83(10)	91,21(5)
X(2)-Cr(1)-S(1 <sup>I</sup> )	90,32(5)	90,82(3)	90,44(10)	90,35(5)
X(2)-Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	93,50(5)	94,42(4)	93,78(10)	94,49(5)
X(2)-Cr(1)-S(3)	93,50(5)	91,38(4)	93,56(10)	91,54(5)
S(1)-Cr(1)-S(1 <sup>I</sup> )	82,88(5)	83,54(4)	83,31(10)	84,17(6)
S(1)-Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	90,08(5)	91,43(5)	89,62(9)	91,09(5)
S(1)-Cr(1)-S(3)	82,49(5)	82,43(4)	82,79(10)	82,68(5)
S(1 <sup>I</sup> )-Cr(1)-S(2 <sup>I</sup> )	83,05(5)	83,01(4)	83,35(9)	83,35(5)
S(1 <sup>I</sup> )-Cr(1)-S(3)	93,11(5)	93,47(5)	93,95(10)	94,39(6)
Cr(1)-S(1)-Cr(1 <sup>I</sup> )	97,12(5)	96,46(4)	96,69(10)	95,83(6)
P(1)-S(1)-Cr(1)	86,62(6)	86,69(5)	85,96(11)	86,19(7)
P(1)-S(1)-Cr(1 <sup>I</sup> )	86,02(6)	86,38(5)	85,93(11)	86,18(7)
P(1)-S(2)-Cr(1 <sup>I</sup> )	88,61(6)	88,64(6)	87,95(12)	88,12(7)
P(1)-S(3)-Cr(1)	88,40(6)	88,95(6)	87,77(12)	88,37(7)
S(1)-P(1)-S(2)	101,82(8)	101,21(7)	102,25(14)	101,59(8)
S(1)-P(1)-S(3)	100,92(7)	100,42(7)	101,57(15)	100,86(8)
S(1)-P(1)-S(4)	113,06(10)	113,42(8)	112,65(17)	113,06(11)
S(2)-P(1)-S(3)	110,06(9)	110,75(7)	110,57(15)	111,16(10)
S(2)-P(1)-S(4)	114,39(8)	114,59(8)	114,15(17)	114,46(10)
S(3)-P(1)-S(4)	115,02(9)	114,78(8)	114,30(16)	114,20(10)



**Tabelle 39:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $Cs_4Cr_2Cl_4(PS_4)_2$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Cs(L)	P(K)	S(K)	Cr(K)	Cl(K)
	21,68	8,19	38,56	15,30	16,27
	22,40	9,26	37,88	11,20	19,25
	21,20	8,09	38,96	16,56	15,19
Mittelwert	21,76	8,51	38,47	14,35	16,90
normiert (Cs L)	1,00	0,39	1,77	0,66	0,78
normiert x4	4,00	1,56	7,08	2,64	3,12

**Abbildung 80:** Röntgenfluoreszenzspektrum von  $Cs_4Cr_2Cl_4(PS_4)_2$ .

**Tabelle 40:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2$ .

Summenformel	$\text{Cl}_2\text{Cr}_2\text{Cs}_4\text{P}_4\text{S}_8$
Molekulargewicht	$1095,86 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P \frac{2_1}{n}$
Zellparameter	$a = 9,0698(4) \text{ \AA}$ $b = 9,0116(2) \text{ \AA}$ $c = 14,4350(5) \text{ \AA}$ $\beta = 102,675(2)^\circ$
Zellvolumen	$1159,04(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$3,140 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$8,432 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	988
Kristallgröße	$0,070 \times 0,054 \times 0,046 \text{ mm}^3$
Messbereich	$2,969^\circ < 2\theta < 27,489^\circ$
limitierende Indizes	$-11 < h < 11$ $-11 < k < 11$ $-17 < l < 18$
Gemessene/unabhängige Reflexe	11066 / 2654
R(int)	6,50%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	99,9%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,5399 / 0,4999
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2654 / 0 / 92
GooF	0,974
Gütefaktor $R$ für $I > 4\sigma(I)$ ( $n = 1865$ )	$R_1 = 3,35\%$ $wR_2 = 5,69\%$
Gütefaktoren $R$ für alle Reflexe ( $n = 2654$ )	$R_1 = 6,38\%$ $wR_2 = 6,39\%$
Extinktionskoeffizient	$0,00156(13)$
Max./Min. Restelektronendichte	$0,802 / -0,895 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 41:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cs(1)	4e	0,3363(1)	0,4727(1)	0,1016(1)	0,037(1)
Cs(2)	4e	0,5431(1)	-0,0651(1)	0,2151(1)	0,040(1)
Cr(1)	4e	0,5168(1)	0,3539(1)	0,4151(1)	0,023(1)
Cl(1)	4e	0,7111(2)	0,1977(1)	0,3894(1)	0,034(1)
Cl(2)	4e	0,3365(2)	0,2490(1)	0,2892(1)	0,034(1)
P(1)	4e	0,6877(2)	0,6573(1)	0,4382(1)	0,027(1)
S(1)	4e	0,6810(2)	0,4938(1)	0,5405(1)	0,026(1)
S(2)	4e	0,5436(2)	0,8142(1)	0,4700(1)	0,028(1)
S(3)	4e	0,5874(3)	0,5471(2)	0,3176(2)	0,030(1)
S(4)	4e	0,8920(2)	0,7298(2)	0,4413(2)	0,049(1)

**Tabelle 42:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2$ .

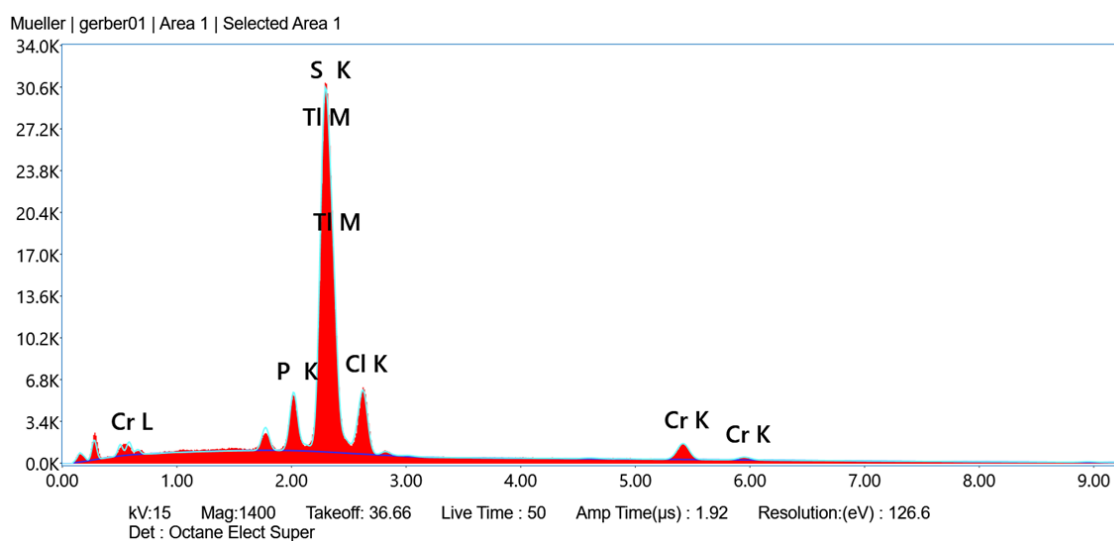
Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$
Cs(1)	0,041(1)	0,038(1)	0,030(1)	0,001(1)	0,006(1)	0,011(1)
Cs(2)	0,041(1)	0,038(1)	0,042(1)	0,004(1)	0,012(1)	-0,001(1)
Cr(1)	0,025(1)	0,023(1)	0,022(1)	0,000(1)	0,005(1)	-0,004(1)
Cl(1)	0,037(1)	0,032(1)	0,036(1)	-0,001(1)	0,012(1)	0,004(1)
Cl(2)	0,038(1)	0,034(1)	0,028(1)	-0,003(1)	0,002(1)	-0,009(1)
P(1)	0,027(1)	0,025(1)	0,029(1)	-0,002(1)	0,008(1)	-0,005(1)
S(1)	0,026(1)	0,027(1)	0,024(1)	0,000(1)	0,003(1)	-0,002(1)
S(2)	0,032(1)	0,024(1)	0,029(1)	0,002(1)	0,009(1)	-0,002(1)
S(3)	0,039(1)	0,030(1)	0,023(1)	0,000(1)	0,007(1)	-0,007(1)
S(4)	0,037(1)	0,045(1)	0,071(1)	-0,019(1)	0,028(1)	-0,018(1)

A.6  $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2]$ Tabelle 43: Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Tl}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2$ .

Summenformel	$\text{Cl}_4\text{Cr}_2\text{P}_2\text{S}_8\text{Tl}_4$
Molekulargewicht	$1381,7 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P \frac{2_1}{n}$
Zellparameter	$a = 8,8210(3) \text{ \AA}$ $b = 8,6516(4) \text{ \AA}$ $c = 13,4685(5) \text{ \AA}$ $\beta = 102,959(2)^\circ$
Zellvolumen	$1001,68(7) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$4,581 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$34,611 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	1196
Kristallgröße	$0,032 \times 0,027 \times 0,025 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3,104^\circ < 2\theta < 27,523^\circ$
limitierende Indizes	$-11 < h < 11$ $-11 < k < 11$ $-17 < l < 16$
Gemessene/unabhängige Reflexe	7124 / 2257
R(int)	18,50%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	99,0%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,4656 / 0,3859
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2257 / 0 / 92
GooF	1,114
Gütefaktor $R$ für $I > 4\sigma(I)$ ( $n = 1709$ )	$R_1 = 4,60\%$ $wR_2 = 10,50\%$
Gütefaktoren $R$ für alle Reflexe ( $n = 2257$ )	$R_1 = 6,95\%$ $wR_2 = 12,62\%$
Extinktionskoeffizient	$0,0029(3)$
Max./Min Restelektronendichte	$2,382 / -3,078 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 44:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $Tl_4Cr_2Cl_4(PS_4)_2$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Tl(M)	P(K)	S(K)	Cr(K)	Cl(K)
	18,10	11,70	42,80	8,80	18,60
normiert (Tl M)	1,00	0,65	2,36	0,49	1,03
normiert x4	4,00	2,60	9,44	1,96	4,12

**Abbildung 81:** Röntgenfluoreszenzspektrum von  $Tl_4Cr_2Cl_4(PS_4)_2$ .**Tabelle 45:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $Tl_4Cr_2Cl_4(PS_4)_2$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Tl(1)	4e	0,8273(1)	0,9928(1)	0,5953(1)	0,042(1)
Tl(2)	4e	0,0492(1)	0,4461(1)	0,7073(1)	0,046(1)
Cr(1)	4e	0,5179(2)	0,6540(2)	0,4109(1)	0,020(1)
P(1)	4e	0,3053(3)	0,6580(3)	0,5665(2)	0,022(1)
Cl(1)	4e	0,7185(3)	0,8173(3)	0,3879(2)	0,031(1)
Cl(2)	4e	0,3355(3)	0,7662(3)	0,2753(2)	0,032(1)
S(1)	4e	0,4542(3)	0,8252(3)	0,5368(2)	0,024(1)
S(2)	4e	0,4035(3)	0,5403(3)	0,6960(2)	0,026(1)
S(3)	4e	0,3137(3)	0,4926(3)	0,4539(2)	0,022(1)
S(4)	4e	0,0927(3)	0,7323(4)	0,5614(3)	0,042(1)

**Tabelle 46:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{Tl}_4\text{Cr}_2\text{Cl}_4(\text{PS}_4)_2$ .

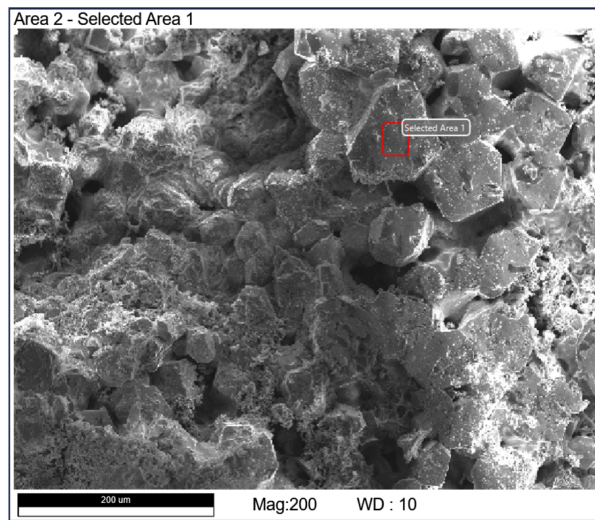
Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$
Tl(1)	0,045(1)	0,041(1)	0,036(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0,013(1)
Tl(2)	0,047(1)	0,045(1)	0,047(1)	0,006(1)	0,013(1)	-0,002(1)
Cr(1)	0,021(1)	0,021(1)	0,020(1)	0,002(1)	0,007(1)	0,004(1)
P(1)	0,022(1)	0,021(1)	0,024(1)	0,000(1)	0,008(1)	0,003(1)
Cl(1)	0,033(1)	0,031(2)	0,032(1)	-0,001(1)	0,014(1)	-0,005(1)
Cl(2)	0,034(1)	0,032(2)	0,026(1)	0,004(1)	0,002(1)	0,009(1)
S(1)	0,026(1)	0,019(1)	0,027(1)	-0,001(1)	0,008(1)	0,000(1)
S(2)	0,031(1)	0,026(1)	0,022(1)	-0,001(1)	0,008(1)	0,006(1)
S(3)	0,020(1)	0,021(1)	0,023(1)	0,002(1)	0,002(1)	0,002(1)
S(4)	0,030(1)	0,039(2)	0,062(2)	0,014(2)	0,023(1)	0,016(1)

## A.7 $\text{Tl}_4[\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2]$

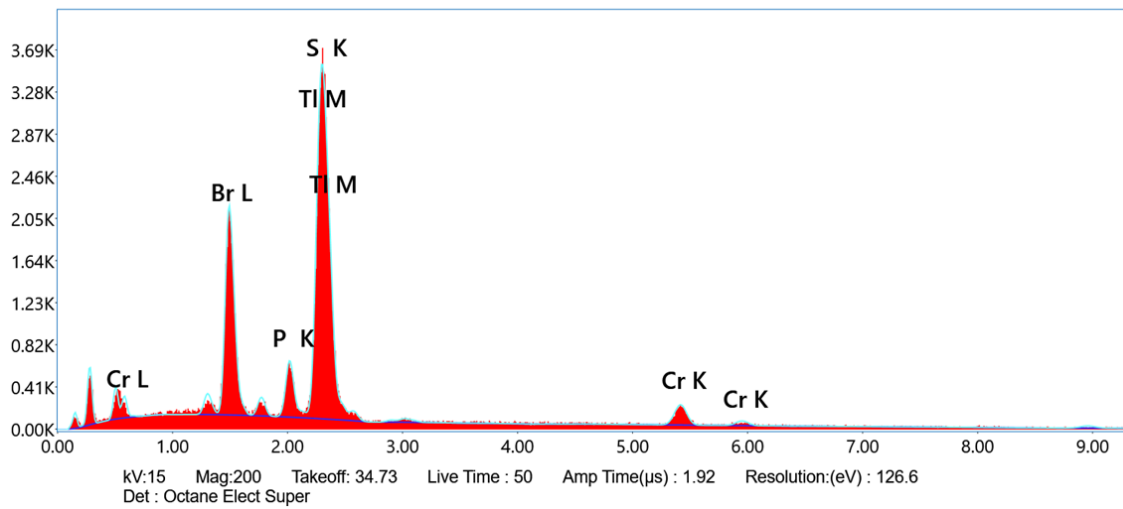
**Tabelle 47:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $\text{Tl}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Tl(M)	Cr(K)	P(K)	S(K)	Br(L)
	18,28*	7,05*	11,75*	42,04*	20,89*
	16,40	9,80	11,90	43,90	18,00
	17,70	13,10	12,00	40,50	16,80
Mittelwert	17,46	9,98	11,88	42,15	18,56
normiert (Tl M)	1,00	0,57	0,68	2,41	1,06
normiert x4	4,00	2,28	2,72	9,64	4,24

\* Diese Werte wurden auf eine Gesamtsumme von 100 skaliert. Da der gemessene Kristall von Öl bedeckt war, wurden während der Analyse weitere Elemente (C, O, F) mit einbezogen.

(a) Röntgenemissionsbild von  $Tl_4Cr_2Br_4(PS_4)_2$ .

Mueller | EMueller23a | Area 2 | Selected Area 1

(b) Röntgenfluoreszenzspektrum von  $Tl_4Cr_2Br_4(PS_4)_2$ .**Abbildung 82:**  $Tl_4Cr_2Br_4(PS_4)_2$ .

**Tabelle 48:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Tl}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$ .

Summenformel	$\text{Br}_4\text{Cr}_2\text{P}_2\text{S}_8\text{Tl}_4$
Molekulargewicht	$1559,54 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P \frac{2_1}{n}$
Zellparameter	$a = 8,8131(2) \text{ \AA}$ $b = 8,8051(2) \text{ \AA}$ $c = 13,8190(2) \text{ \AA}$ $\beta = 102,660(1)^\circ$
Zellvolumen	$1046,29(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$4,950 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$40,264 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	1340
Kristallgröße	$0,140 \times 0,084 \times 0,040 \text{ mm}^3$
Messbereich	$2,515^\circ < 2\theta < 34,965^\circ$
limitierende Indizes	$-14 < h < 14$ $-14 < k < 14$ $-22 < l < 22$
Gemessene/unabhängige Reflexe	22111 / 4591
R(int)	8,92%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	100,0%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,1729 / 0,0512
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	4591 / 0 / 92
GooF	1,007
Gütefaktor $R$ für $I > 4\sigma(I)$ ( $n = 2797$ )	$R_1 = 3,75\%$ $wR_2 = 8,48\%$
Gütefaktoren $R$ für alle Reflexe ( $n = 4591$ )	$R_1 = 7,94\%$ $wR_2 = 9,68\%$
Extinktionskoeffizient	$0.0033(2)$
Max./Min. Restelektronendichte	$1,891 / -1,673 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$



**Tabelle 49:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von Tl<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Tl(1)	4e	0,1590(1)	0,9923(1)	0,4068(1)	0,046(1)
Tl(2)	4e	0,0484(1)	0,4481(1)	0,7077(1)	0,048(1)
Br(1)	4e	0,7284(1)	0,8221(1)	0,3869(1)	0,030(1)
Br(2)	4e	0,3218(1)	0,7608(1)	0,2696(1)	0,031(1)
Cr(1)	4e	0,5157(1)	0,6494(1)	0,4130(1)	0,021(1)
P(1)	4e	0,3060(2)	0,6574(2)	0,5670(1)	0,024(1)
S(1)	4e	0,3121(2)	0,4940(2)	0,4572(1)	0,023(1)
S(2)	4e	0,4521(2)	0,8213(2)	0,5333(1)	0,026(1)
S(3)	4e	0,4088(2)	0,5407(2)	0,6918(1)	0,027(1)
S(4)	4e	0,0945(2)	0,7292(2)	0,5664(2)	0,044(1)

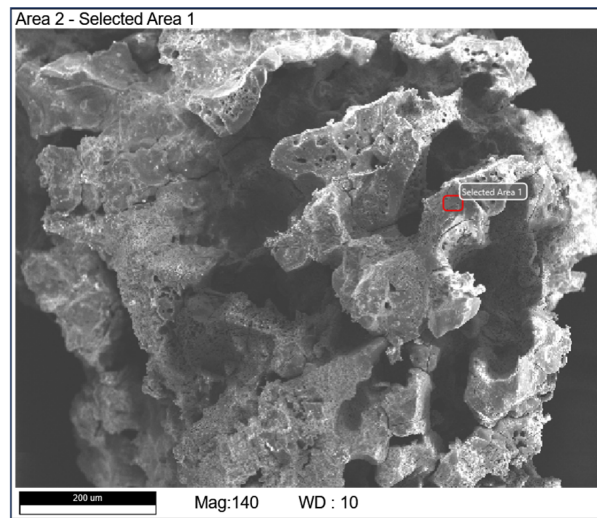
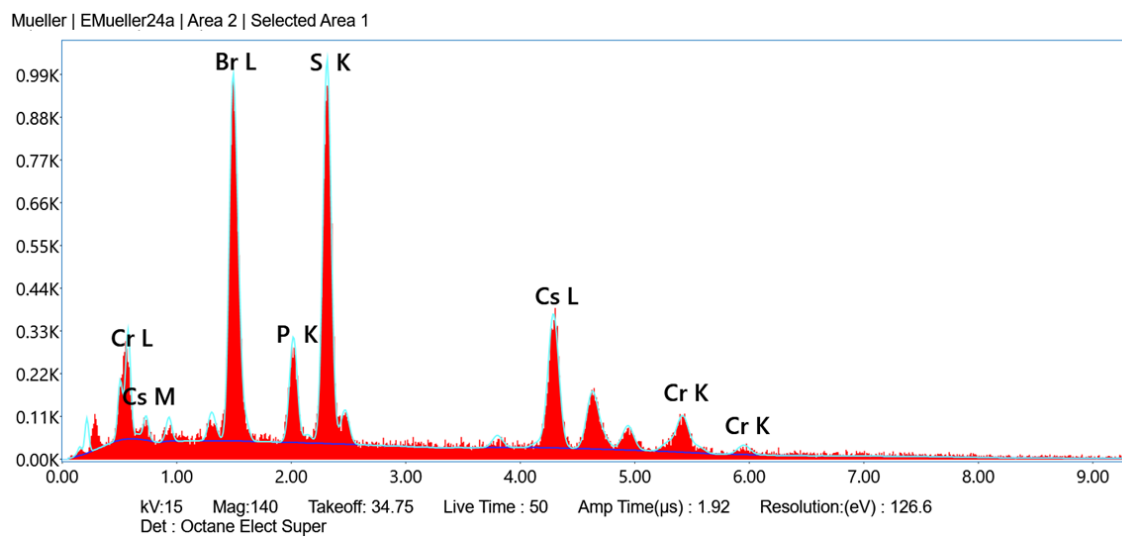
**Tabelle 50:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von Tl<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$
Tl(1)	0,054(1)	0,045(1)	0,035(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,016(1)
Tl(2)	0,048(1)	0,045(1)	0,053(1)	0,001(1)	0,016(1)	-0,002(1)
Br(1)	0,031(1)	0,030(1)	0,033(1)	0,000(1)	0,012(1)	-0,004(1)
Br(2)	0,032(1)	0,034(1)	0,026(1)	0,005(1)	0,004(1)	0,007(1)
Cr(1)	0,022(1)	0,022(1)	0,020(1)	0,001(1)	0,007(1)	0,003(1)
P(1)	0,026(1)	0,023(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,010(1)	0,005(1)
S(1)	0,023(1)	0,024(1)	0,020(1)	0,000(1)	0,004(1)	0,001(1)
S(2)	0,029(1)	0,022(1)	0,028(1)	-0,002(1)	0,010(1)	0,000(1)
S(3)	0,032(1)	0,029(1)	0,020(1)	-0,001(1)	0,008(1)	0,005(1)
S(4)	0,032(1)	0,041(1)	0,066(1)	0,015(1)	0,026(1)	0,015(1)

## A.8 Cs<sub>4</sub>[Cr<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

**Tabelle 51:** Zusammensetzung in Atomprozent von Cs<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Cs(L)	Cr(K)	P(K)	S(K)	Br(L)
	18,10	8,30	12,40	42,00	19,20
	19,50	8,70	11,90	41,50	18,40
Mittelwert	18,80	8,50	12,15	41,75	18,80
normiert (Cs L)	1,00	0,45	0,65	2,22	1,00
normiert x4	4,00	1,80	2,60	8,88	4,00

(a) Röntgenemissionsbild von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$ .(b) Röntgenfluoreszenzspektrum von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$ .**Abbildung 83:**  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$ .

**Tabelle 52:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$ .

Summenformel	$\text{Br}_4\text{Cr}_2\text{Cs}_4\text{P}_2\text{S}_8$
Molekulargewicht	$1273,70 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P \frac{2_1}{n}$
Zellparameter	$a = 9,0515(2) \text{ Å}$ $b = 9,2234(3) \text{ Å}$ $c = 14,9295(5) \text{ Å}$ $\beta = 102,590(2)^\circ$
Zellvolumen	$1216,43(6) \text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$3,477 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$14,165 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	1132
Kristallgröße	$0,060 \times 0,050 \times 0,044 \text{ mm}^3$
Messbereich	$2,946^\circ < 2\theta < 27,467^\circ$
limitierende Indizes	$-10 < h < 11$ $-11 < k < 8$ $-18 < l < 19$
Gemessene/unabhängige Reflexe	11723 / 2780
R(int)	6,51%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	99,7%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,5675 / 0,4799
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2780 / 0 / 92
GooF	0,982
Gütefaktor $R$ für $I > 4\sigma(I)$ ( $n = 2137$ )	$R_1 = 2,93\%$ $wR_2 = 5,42\%$
Gütefaktoren $R$ für alle Reflexe ( $n = 2780$ )	$R_1 = 4,70\%$ $wR_2 = 5,88\%$
Max./Min. Restelektronendichte	$0,721 / -0,787 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$

**Tabelle 53:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Cs(1)	4e	-0,1508(1)	0,9872(1)	0,6000(1)	0,039(1)
Cs(2)	4e	0,4550(1)	-0,0605(1)	0,7837(1)	0,041(1)
Br(1)	4e	0,2743(1)	0,1961(1)	0,6100(1)	0,033(1)
Br(2)	4e	0,6726(1)	0,2521(1)	0,7160(1)	0,031(1)
Cr(1)	4e	0,4834(1)	0,3593(1)	0,5826(1)	0,023(1)
P(1)	4e	0,3161(1)	0,6580(1)	0,5630(1)	0,026(1)
S(1)	4e	0,3175(1)	0,4978(1)	0,4625(1)	0,025(1)
S(2)	4e	0,4594(1)	0,8096(1)	0,5279(1)	0,029(1)
S(3)	4e	0,4194(1)	0,5484(1)	0,6785(1)	0,030(1)
S(4)	4e	0,1132(1)	0,7306(2)	0,5642(1)	0,053(1)

**Tabelle 54:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{Cr}_2\text{Br}_4(\text{PS}_4)_2$ .

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$
Cs(1)	0,047(1)	0,037(1)	0,031(1)	0,001(1)	0,007(1)	0,014(1)
Cs(2)	0,038(1)	0,035(1)	0,051(1)	0,002(1)	0,014(1)	0,002(1)
Br(1)	0,033(1)	0,030(1)	0,038(1)	0,000(1)	0,010(1)	-0,004(1)
Br(2)	0,032(1)	0,031(1)	0,028(1)	0,003(1)	0,002(1)	0,006(1)
Cr(1)	0,023(1)	0,021(1)	0,024(1)	0,001(1)	0,005(1)	0,004(1)
P(1)	0,027(1)	0,022(1)	0,030(1)	0,002(1)	0,009(1)	0,006(1)
S(1)	0,024(1)	0,024(1)	0,025(1)	0,001(1)	0,002(1)	0,001(1)
S(2)	0,034(1)	0,022(1)	0,032(1)	-0,002(1)	0,009(1)	0,001(1)
S(3)	0,038(1)	0,029(1)	0,024(1)	0,000(1)	0,006(1)	0,006(1)
S(4)	0,041(1)	0,047(1)	0,080(1)	0,023(1)	0,033(1)	0,023(1)

A.9  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$ Tabelle 55: Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$ .

Summenformel	$P_4S_{17}Tl_4V_3$
Molekulargewicht	$1639,20 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C \frac{2}{c}$
Zellparameter	$a = 23,2844(7) \text{ \AA}$ $b = 6,4816(2) \text{ \AA}$ $c = 17,6117(6) \text{ \AA}$ $\beta = 90,737(2)^\circ$
Zellvolumen	$2657,74(15) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$4,097 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$26,742 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	2900
Kristallgröße	$0,130 \times 0,072 \times 0,066 \text{ mm}^3$
Messbereich	$2,919^\circ < 2\theta < 30,020^\circ$
limitierende Indizes	$-32 < h < 32$ $-9 < k < 9$ $-24 < l < 24$
Gemessene/unabhängige Reflexe	15391 / 3871
R(int)	7,83%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	99,7%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,2345 / 0,0808
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	3871 / 0 / 128
GooF	1,066
Gütefaktor R für $I > 4\sigma(I)$ (n = 3494)	$R_1 = 2,74\%$ $wR_2 = 6,58\%$
Gütefaktoren R für alle Reflexe (n = 3871)	$R_1 = 3,20\%$ $wR_2 = 6,75\%$
Max./Min. Restelektronendichte	$2,148 / -1,730 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 56:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Tl(1)	8f	0,6967(1)	0,1341(1)	0,6839(1)	0,021(1)
Tl(2)	8f	0,5488(1)	1,0509(1)	0,4165(1)	0,020(1)
V(1)	8f	0,6776(1)	0,6664(1)	0,5311(1)	0,011(1)
V(2)	4e	0,5	0,3487(2)	0,75	0,012(1)
P(1)	8f	0,7009(1)	0,9441(2)	0,3913(1)	0,012(1)
P(2)	8f	0,5754(1)	0,5160(2)	0,6206(1)	0,012(1)
S(1)	8f	0,5963(1)	0,8159(2)	0,5928(1)	0,013(1)
S(2)	8f	0,4889(1)	0,4575(2)	0,6190(1)	0,014(1)
S(3)	8f	0,7764(1)	0,8687(2)	0,3401(1)	0,013(1)
S(4)	8f	0,7278(1)	0,9972(2)	0,5031(1)	0,012(1)
S(5)	8f	0,6217(1)	0,3448(2)	0,5462(1)	0,013(1)
S(6)	8f	0,6610(1)	1,1728(2)	0,3385(1)	0,017(1)
S(7)	8f	0,5960(1)	0,4594(2)	0,7320(1)	0,015(1)
S(8)	8f	0,6502(1)	0,6860(2)	0,4030(1)	0,014(1)
S(9)	4e	0,5	0,0254(3)	0,75	0,018(1)

**Tabelle 57:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$ .

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$
Tl(1)	0,027(1)	0,018(1)	0,016(1)	0,000(1)	-0,002(1)	0,002(1)
Tl(2)	0,015(1)	0,025(1)	0,020(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,002(1)
V(1)	0,010(1)	0,012(1)	0,011(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,000(1)
V(2)	0,011(1)	0,013(1)	0,012(1)	0	0,002(1)	0
P(1)	0,010(1)	0,013(1)	0,012(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,001(1)
P(2)	0,011(1)	0,013(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,002(1)	-0,001(1)
S(1)	0,011(1)	0,012(1)	0,017(1)	0,000(1)	0,003(1)	0,001(1)
S(2)	0,010(1)	0,017(1)	0,015(1)	0,003(1)	0,001(1)	-0,001(1)
S(3)	0,011(1)	0,017(1)	0,012(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,001(1)
S(4)	0,012(1)	0,012(1)	0,012(1)	-0,001(1)	0,001(1)	0,000(1)
S(5)	0,013(1)	0,013(1)	0,012(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,001(1)
S(6)	0,016(1)	0,018(1)	0,017(1)	0,006(1)	0,001(1)	0,004(1)
S(7)	0,012(1)	0,022(1)	0,011(1)	0,000(1)	0,001(1)	-0,003(1)
S(8)	0,014(1)	0,016(1)	0,013(1)	0,001(1)	-0,001(1)	-0,003(1)
S(9)	0,023(1)	0,014(1)	0,016(1)	0	-0,001(1)	0

**Tabelle 58:** Bindungslängen in der Kristallstruktur von  $Tl_4[V_3P_4S_{17}]$ .

Atome	d / Å	Atome	d / Å	Atome	d / Å
V(1)-S(1)	2,3991(13)	P(1)-S(3)	2,0456(16)	Tl(1)-S(1) <sup>III</sup>	3,4916(12)
V(1)-S(3) <sup>I</sup>	2,5073(15)	P(1)-S(4)	2,0870(17)	Tl(1)-S(3) <sup>I</sup>	3,3114(11)
V(1)-S(4)	2,4939(13)	P(1)-S(6)	1,9763(17)	Tl(1)-S(3) <sup>IV</sup>	3,3458(11)
V(1)-S(4) <sup>I</sup>	2,5249(13)	P(1)-S(8)	2,0593(16)	Tl(1)-S(3) <sup>V</sup>	3,2991(13)
V(1)-S(5)	2,4743(13)			Tl(1)-S(4) <sup>III</sup>	3,3916(13)
V(1)-S(8)	2,3397(15)	P(2)-S(1)	2,0645(16)	Tl(1)-S(5)	3,2689(12)
		P(2)-S(2)	2,0493(16)	Tl(1)-S(6) <sup>I</sup>	3,5693(13)
V(2)-S(2)	2,4231(13)	P(2)-S(5)	2,0359(15)	Tl(1)-S(6) <sup>V</sup>	3,4817(13)
V(2)-S(2) <sup>I</sup>	2,4232(13)	P(2)-S(7)	2,0477(17)	Tl(1)-S(7)	3,2736(12)
V(2)-S(7)	2,3722(12)			Tl(2)-S(1)	3,6187(13)
V(2)-S(7) <sup>I</sup>	2,3722(12)			Tl(2)-S(1) <sup>VIII</sup>	3,4890(12)
V(2)-S(9)	2,0951(19)			Tl(2)-S(2) <sup>VI</sup>	3,4644(11)
				Tl(2)-S(2) <sup>VIII</sup>	3,3616(11)
				Tl(2)-S(5) <sup>VII</sup>	3,4094(12)
				Tl(2)-S(6)	3,0709(13)
				Tl(2)-S(8)	3,3529(12)
		Tl(2)-Tl(2) <sup>VIII</sup>	3,7965(6)	Tl(2)-S(9) <sup>VI</sup>	3,1701(5)

**Tabelle 59:** Bindungswinkel in der Kristallstruktur von  $\text{Tl}_4[\text{V}_3\text{P}_4\text{S}_{17}]$ .

Atome	$\sphericalangle$	Atome	$\sphericalangle$
S(1)-V(1)-S(3) <sup>I</sup>	87,51(5)	P(1)-S(3)-V(1) <sup>I</sup>	88,95(6)
S(1)-V(1)-S(4)	96,68(5)	P(1)-S(4)-V(1)	84,77(5)
S(1)-V(1)-S(5)	82,64(4)	P(1)-S(4)-V(1) <sup>I</sup>	87,56(5)
S(1)-V(1)-S(8)	102,00(5)	P(1)-S(8)-V(1)	89,48(6)
S(3) <sup>I</sup> -V(1)-S(4)	93,48(5)		
S(3) <sup>I</sup> -V(1)-S(4) <sup>I</sup>	79,29(4)	P(2)-S(1)-V(1)	85,26(5)
S(3) <sup>I</sup> -V(1)-S(5)	92,61(5)	P(2)-S(2)-V(2)	87,02(6)
S(4)-V(1)-S(4) <sup>I</sup>	84,35(4)	P(2)-S(5)-V(1)	83,91(5)
S(4)-V(1)-S(8)	83,43(5)	P(2)-S(7)-V(2)	88,43(5)
S(4) <sup>I</sup> -V(1)-S(5)	97,72(4)		
S(4) <sup>I</sup> -V(1)-S(8) <sup>I</sup>	91,20(5)	S(2)-P(2)-S(7)	101,41(7)
S(5)-V(1)-S(8)	90,71(5)	S(5)-P(2)-S(7)	113,56(7)
		S(3)-P(1)-S(4)	101,95(7)
S(2)-V(2)-S(2) <sup>II</sup>	146,16(7)	S(3)-P(1)-S(6)	111,93(7)
S(2)-V(2)-S(7)	82,78(4)	S(3)-P(1)-S(8)	110,30(7)
S(2)-V(2)-S(7) <sup>II</sup>	87,11(4)	S(4)-P(1)-S(6)	116,98(7)
S(2)-V(2)-S(9)	106,92(4)	S(4)-P(1)-S(8)	101,83(7)
S(2) <sup>II</sup> -V(2)-S(7)	87,11(4)	S(6)-P(1)-S(8)	112,91(8)
S(2) <sup>II</sup> -V(2)-S(7) <sup>II</sup>	82,78(4)		
S(2) <sup>II</sup> -V(2)-S(9)	106,92(4)	S(1)-P(2)-S(2)	113,97(7)
S(7)-V(2)-S(7) <sup>II</sup>	144,77(8)	S(1)-P(2)-S(5)	103,42(7)
S(7)-V(2)-S(9)	107,62(4)	S(2)-P(2)-S(5)	114,77(7)
S(7) <sup>II</sup> -V(2)-S(9)	107,62(4)	S(1)-P(2)-S(7)	110,02(7)
V(1)-S(4)-V(1) <sup>I</sup>	95,65(4)		

## A.10 $\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$

**Tabelle 60:** Zusammensetzung in Atomprozent von  $\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$  ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Element	Tl(M)	P(K)	S(K)	V(K)
	8,10	8,60	68,10	15,10
normiert (Tl M)	1,00	1,06	8,41	1,86
erwartet	1,00	1,00	10,00	2,00



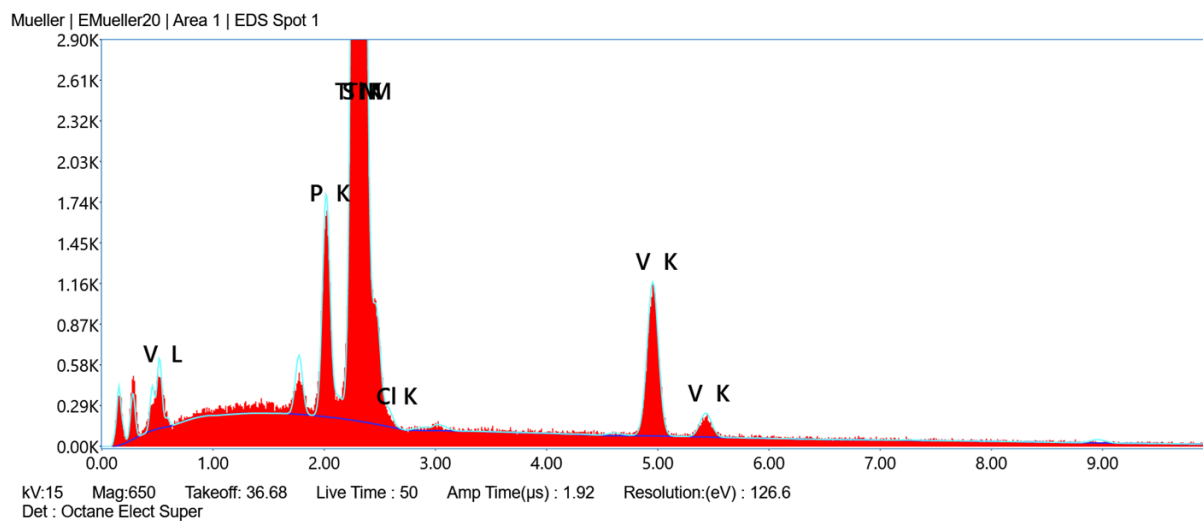


Abbildung 84: Röntgenfluoreszenzspektrum von  $TiV_2(S_2)_3(PS_4)$ .



Abbildung 85: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls von  $TiV_2(S_2)_3(PS_4)$ .

**Tabelle 61:** Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$ .

Summenformel	$\text{PS}_{10}\text{TlV}_2$
Molekulargewicht	$657,82 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0,71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$Pn$
Zellparameter	$a = 6,806(1) \text{ Å}$ $b = 7,342(1) \text{ Å}$ $c = 12,534(2) \text{ Å}$ $\beta = 104,44(1)^\circ$
Zellvolumen	$606,5(2) \text{ Å}^3$
Zahl der Formeleinheiten	2
Berechnete Dichte	$3,602 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$16,563 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	604
Kristallgröße	$0,065 \times 0,010 \times 0,006 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3,128^\circ < 2\theta < 27,451^\circ$
limitierende Indizes	$-8 < h < 8$ $-9 < k < 8$ $-15 < l < 16$
Gemessene/unabhängige Reflexe	4323 / 2200
R(int)	8,56%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	97,8%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,7243 / 0,6782
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	2200 / 2 / 127
GooF	0,916
Gütefaktor $R$ für $I > 4\sigma(I)$ ( $n = 1145$ )	$R_1 = 5,23\%$ $wR_2 = 8,27\%$
Gütefaktoren $R$ für alle Reflexe ( $n = 2200$ )	$R_1 = 14,40\%$ $wR_2 = 10,38\%$
Flack-Parameter	-0,003(16)
Max./Min. Restelektronendichte	$1,185 / -1,371 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$

**Tabelle 62:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{Å}^2$
Tl(1)	$2a$	1,0749(3)	0,0055(2)	0,7222(2)	0,059(1)
V(1)	$2a$	0,8999(7)	0,4351(5)	0,9789(4)	0,024(1)
V(2)	$2a$	0,6048(8)	0,4412(5)	0,6943(3)	0,026(1)
P(1)	$2a$	0,619(1)	0,0993(8)	0,8638(6)	0,034(2)
S(1)	$2a$	0,595(1)	0,0913(8)	0,6983(5)	0,033(2)
S(2)	$2a$	0,916(1)	0,0970(8)	0,9524(5)	0,033(2)
S(3)	$2a$	1,455(1)	-0,0851(9)	0,9164(6)	0,044(2)
S(4)	$2a$	1,536(1)	0,3667(8)	0,8793(5)	0,027(2)
S(5)	$2a$	1,255(1)	0,3884(9)	0,5999(5)	0,032(2)
S(6)	$2a$	1,325(1)	-0,3555(9)	0,6532(6)	0,032(2)
S(7)	$2a$	0,742(1)	-0,3686(9)	0,5697(6)	0,033(2)
S(8)	$2a$	0,696(1)	0,3699(9)	0,5278(6)	0,036(2)
S(9)	$2a$	0,813(1)	-0,3408(8)	0,8266(6)	0,029(2)
S(10)	$2a$	0,967(1)	0,4389(8)	0,7979(5)	0,031(2)

**Tabelle 63:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $TlV_2(S_2)_3(PS_4)$ .

Atom	$U_{11}/\text{Å}^2$	$U_{22}/\text{Å}^2$	$U_{33}/\text{Å}^2$	$U_{23}/\text{Å}^2$	$U_{13}/\text{Å}^2$	$U_{12}/\text{Å}^2$
Tl(1)	0,055(1)	0,040(1)	0,078(1)	-0,005(1)	0,010(1)	0,003(1)
V(1)	0,030(3)	0,021(2)	0,021(2)	-0,003(2)	0,006(3)	-0,002(2)
V(2)	0,031(3)	0,025(2)	0,020(3)	0,000(2)	0,003(2)	0,002(2)
P(1)	0,048(6)	0,020(3)	0,031(4)	0,003(3)	0,002(4)	0,006(4)
S(1)	0,041(5)	0,026(3)	0,028(4)	0,001(3)	0,003(4)	-0,001(4)
S(2)	0,043(5)	0,020(3)	0,029(4)	-0,002(3)	-0,007(4)	0,001(3)
S(3)	0,057(6)	0,026(3)	0,045(5)	0,007(3)	0,007(4)	-0,010(4)
S(4)	0,035(5)	0,017(3)	0,026(4)	-0,001(3)	0,003(4)	0,000(3)
S(5)	0,037(6)	0,023(4)	0,030(4)	0,005(3)	0,000(4)	-0,001(3)
S(6)	0,039(6)	0,025(4)	0,030(4)	-0,003(3)	0,004(4)	0,006(3)
S(7)	0,034(6)	0,036(4)	0,027(4)	0,005(3)	0,004(4)	0,006(3)
S(8)	0,045(6)	0,036(4)	0,026(4)	0,001(3)	0,008(4)	0,006(4)
S(9)	0,039(6)	0,016(3)	0,030(4)	-0,002(3)	0,003(4)	0,004(3)
S(10)	0,037(5)	0,028(4)	0,028(4)	-0,001(3)	0,008(4)	0,005(3)

**Tabelle 64:** Bindungslängen in der Kristallstruktur von  $\text{TlV}_2(\text{S}_2)_3(\text{PS}_4)$ .

Atome	d / Å	Atome	d / Å	Atome	d / Å
V(1)-S(2)	2,510(7)	P(1)-S(1)	2,040(9)	Tl(1)-S(1)	3,2652(97)
V(1)-S(4) <sup>I</sup>	2,531(8)	P(1)-S(2)	2,045(10)	Tl(1)-S(1) <sup>I</sup>	3,6812(99)
V(1)-S(5)	2,387(9)	P(1)-S(3)	1,973(11)	Tl(1)-S(2)	3,3922(77)
V(1)-S(6) <sup>I</sup>	2,434(9)	P(1)-S(4)	2,067(9)	Tl(1)-S(3) <sup>V</sup>	3,1493(77)
V(1)-S(7)	2,375(9)			Tl(1)-S(3) <sup>II</sup>	3,7605(77)
V(1)-S(8)	2,422(9)	S(5)-S(6)	2,013(9)	Tl(1)-S(5)	3,5628(74)
V(1)-S(9)	2,477(7)	S(7)-S(8)	1,995(9)	Tl(1)-S(6)	3,3793(80)
V(1)-S(10)	2,423(9)	S(9)-S(10)	2,010(10)	Tl(1)-S(7)	3,7641(69)
				Tl(1)-S(9)	3,5387(77)
V(2)-S(1)	2,570(7)			Tl(1)-S(10)	3,4506(65)
V(2)-S(4) <sup>I</sup>	2,538(8)				
V(2)-S(5)	2,411(9)				
V(2)-S(6)	2,371(9)				
V(2)-S(7)	2,448(9)				
V(2)-S(8)	2,378(9)				
V(2)-S(9)	2,479(8)				
V(2)-S(10)	2,485(9)	V(1)-V(2)	2,861(5)		

**Tabelle 65:** Bindungswinkel in der Kristallstruktur von  $TiV_2(S_2)_3(PS_4)$ .

Atome	$\sphericalangle$	Atome	$\sphericalangle$	Atome	$\sphericalangle$
S(8)-V(1)-S(9)	80,0(3)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-S(4) <sup>III</sup>	75,8(2)	S(2)-V(1)-V(2)	114,3(2)
S(10)-V(1)-S(9)	48,4(2)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-S(5)	79,7(3)	S(4)-V(1)-V(2)	135,7(3)
S(6)-V(1)-S(9)	141,9(4)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-S(6)	127,6(4)	S(5)-V(1)-V(2)	53,8(2)
S(2)-V(1)-S(4)	78,9(2)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-S(7)	126,8(3)	S(6)-V(1)-V(2)	52,4(2)
S(2)-V(1)-S(5)	131,2(3)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-S(8)	79,1(3)	S(7)-V(1)-V(2)	54,8(2)
S(2)-V(1)-S(6)	84,6(3)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-S(9) <sup>III</sup>	130,2(3)	S(8)-V(1)-V(2)	52,7(2)
S(2)-V(1)-S(7)	77,9(3)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-S(10) <sup>III</sup>	90,6(3)	S(9)-V(1)-V(2)	118,9(2)
S(2)-V(1)-S(8)	123,9(3)	S(4) <sup>III</sup> -V(2)-S(5)	91,7(3)	S(10)-V(1)-V(2)	135,9(3)
S(2)-V(1)-S(9)	124,4(3)	S(4) <sup>III</sup> -V(2)-S(6)	90,8(3)		
S(2)-V(1)-S(10)	82,1(3)	S(4) <sup>III</sup> -V(2)-S(7)	153,2(3)	S(1) <sup>III</sup> -V(2)-V(1)	109,1(2)
S(4)-V(1)-S(5)	84,9(3)	S(4) <sup>III</sup> -V(2)-S(8)	154,5(2)	S(4) <sup>III</sup> -V(2)-V(1)	140,6(3)
S(4)-V(1)-S(6)	89,9(3)	S(4) <sup>III</sup> -V(2)-S(9) <sup>III</sup>	74,5(3)	S(5)-V(2)-V(1)	53,0(2)
S(4)-V(1)-S(7)	156,7(2)	S(4) <sup>III</sup> -V(2)-S(10) <sup>III</sup>	84,6(3)	S(6)-V(2)-V(1)	54,5(2)
S(4)-V(1)-S(8)	153,1(3)	S(5)-V(2)-S(6)	49,8(3)	S(7)-V(2)-V(1)	52,4(2)
S(4)-V(1)-S(9)	74,6(3)	S(5)-V(2)-S(7)	105,4(3)	S(8)-V(2)-V(1)	54,1(2)
S(4)-V(1)-S(10)	86,1(3)	S(5)-V(2)-S(8)	88,6(3)	S(9) <sup>III</sup> -V(2)-V(1)	119,3(2)
S(5)-V(1)-S(6)	49,3(3)	S(5)-V(2)-S(9) <sup>III</sup>	139,6(3)	S(10) <sup>III</sup> -V(2)-V(1)	133,0(3)
S(5)-V(1)-S(7)	108,6(3)	S(5)-V(2)-S(10) <sup>III</sup>	170,2(3)		
S(5)-V(1)-S(8)	88,1(3)	S(6)-V(2)-S(7)	85,1(3)	V(1)-S(4)-V(2)	91,5(3)
S(5)-V(1)-S(9)	94,1(3)	S(6)-V(2)-S(8)	108,5(3)	V(1)-S(5)-V(2)	73,2(3)
S(5)-V(1)-S(10)	142,5(3)	S(6)-V(2)-S(9) <sup>III</sup>	91,8(2)	V(1)-S(6)-V(2)	73,1(3)
S(6)-V(1)-S(7)	85,4(3)	S(6)-V(2)-S(10) <sup>III</sup>	139,1(3)	V(1)-S(7)-V(2)	72,8(3)
S(6)-V(1)-S(8)	105,1(3)	S(7)-V(2)-S(8)	48,8(2)	V(1)-S(8)-V(2)	73,1(3)
S(6)-V(1)-S(10)	166,7(3)	S(7)-V(2)-S(9) <sup>III</sup>	79,2(3)	V(1)-S(9)-V(2)	94,2(2)
S(7)-V(1)-S(8)	49,1(3)	S(7)-V(2)-S(10) <sup>III</sup>	81,4(3)	V(1)-S(10)-V(2)	95,4(3)
S(7)-V(1)-S(9)	121,6(3)	S(8)-V(2)-S(9) <sup>III</sup>	119,9(4)		
S(7)-V(1)-S(10)	93,4(3)	S(8)-V(2)-S(10) <sup>III</sup>	90,9(3)	S(5)-S(6)-V(1)	64,1(3)
S(8)-V(1)-S(10)	83,7(3)	S(9) <sup>III</sup> -V(2)-S(10) <sup>III</sup>	47,8(2)	S(5)-S(6)-V(2)	66,2(3)
				S(6)-S(5)-V(1)	66,5(3)
S(1)-P(1)-S(2)	111,8(5)	P(1) <sup>III</sup> -S(1) <sup>III</sup> -V(2)	89,7(3)	S(6)-S(5)-V(2)	64,1(3)
S(1)-P(1)-S(4)	99,7(4)	P(1)-S(2)-V(1)	89,7(3)	S(7)-S(8)-V(1)	64,2(3)
S(2)-P(1)-S(4)	102,4(4)	P(1)-S(4)-V(1)	88,6(4)	S(7)-S(8)-V(2)	67,4(3)
S(3)-P(1)-S(1)	114,3(4)	P(1) <sup>III</sup> -S(4) <sup>III</sup> -V(2)	90,0(4)	S(8)-S(7)-V(1)	66,7(3)
S(3)-P(1)-S(2)	112,2(4)			S(8)-S(7)-V(2)	63,8(3)
S(3)-P(1)-S(4)	115,3(6)			S(9)-S(10)-V(1)	67,2(3)
				S(9) <sup>III</sup> -S(10) <sup>III</sup> -V(2)	66,0(3)
				S(10)-S(9)-V(1)	64,4(3)
				S(10) <sup>III</sup> -S(9) <sup>III</sup> -V(2)	66,3(3)

A.11 Cs<sub>10</sub>(V/P<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(S/Cl)<sub>30</sub>

**Tabelle 66:** Zusammensetzung in Atomprozent von Cs<sub>10</sub>(V/P<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(S/Cl)<sub>30</sub> ermittelt durch Röntgenfluoreszenzanalyse. Es wurden Flächenmessungen an drei Kristallen (10a, 10b, 9a) aus zwei unterschiedlichen Ansätzen untersucht, wobei teilweise verschiedene Flächen an einem Kristall untersucht wurden.

Elementlinie	10a1	10a2	10b	9a1*	9a2*	gemittelt	normiert auf 10 Cs
Cs-L	21,5	21,5	19,5	22,47	22,64	21,52	10
V-K	8,8	8,4	7,4	8,17	7,70	8,09	3,75
P-K	16,3	15,8	17,6	16,34	16,44	16,50	7,66
S-K	43,2	42,1	44,5	42,68	42,87	43,07	20,01
Cl-K	10,3	12,3	10,9	10,33	10,34	10,83	5,03

\* Diese Werte wurden auf eine Gesamtsumme von 100 skaliert. Da während der Analyse weitere Elemente (O) in die Auswertung mit einbezogen wurden.

A.12  $Rb_3CoCl_5$ Tabelle 67: Daten der Einkristallstrukturanalyse von  $Rb_3CoCl_5$ .

Summenformel	$Cl_5CoRb_3$
Molekulargewicht	$492,59 \text{ g mol}^{-1}$
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I \frac{4}{m} c m$
Zellparameter	$a = 8,6958(2) \text{ \AA}$ $c = 14,1842(4) \text{ \AA}$
Zellvolumen	$1072,57(6) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$3,050 \text{ g cm}^{-3}$
Absorptionskoeffizient	$16,297 \text{ mm}^{-1}$
Strukturfaktor F(000)	892
Kristallgröße	$0,130 \times 0,120 \times 0,106 \text{ mm}^3$
Messbereich	$3,313^\circ < 2\theta < 27,490^\circ$
limitierende Indizes	$-11 < h < 11$ $-11 < k < 11$ $-18 < l < 18$
Gemessene/unabhängige Reflexe	5959 / 352
R(int)	13,80%
Vollständigkeit des Datensatzes zu $2\theta = 25,242$	99,6%
Absorptionskorrektur	semi-empirisch (Multiscan)
Max./Min. Transmission	0,1353 / 0,0751
Strukturlösung, Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
Daten/Restraints/Parameter	352 / 0 / 17
GooF	1,167
Gütefaktor R für $I > 4\sigma(I)$ (n = 341)	$R_1 = 2,55\%$ $wR_2 = 5,33\%$
Gütefaktoren R für alle Reflexe (n = 352)	$R_1 = 2,61\%$ $wR_2 = 5,37\%$
Max./Min. Restelektronendichte	$0,661 / -1,330 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$

**Tabelle 68:** Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten  $U_{eq}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$ .

Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Rb(1)	8 <i>h</i>	0,1620(1)	0,6620(1)	0,5	0,016(1)
Rb(2)	4 <i>a</i>	0,5	0,5	0,75	0,022(1)
Co(1)	4 <i>b</i>	0,5	1	0,75	0,015(1)
Cl(1)	4 <i>c</i>	0,5	0,5	0,5	0,020(1)
Cl(2)	16 <i>l</i>	0,3545(1)	0,8545(1)	0,6527(1)	0,021(1)

**Tabelle 69:** Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  der Atome in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_3\text{CoCl}_5$ .

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$
Rb(1)	0,016(1)	0,016(1)	0,016(1)	0	0	-0,001(1)
Rb(2)	0,022(1)	0,022(1)	0,023(1)	0	0	0
Co(1)	0,017(1)	0,017(1)	0,011(1)	0	0	0
Cl(1)	0,016(1)	0,016(1)	0,028(1)	0	0	0
Cl(2)	0,023(1)	0,023(1)	0,018(1)	-0,003(1)	-0,003(1)	-0,005(1)



## Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei einigen Menschen bedanken, die mich im Verlauf dieser Arbeit unterstützt, gefördert und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Ganz besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Beck für die Betreuung meiner Arbeit und die Freiheit innerhalb der Themenstellung eigene Ideen umsetzen zu dürfen. Danke für die Anregungen und Vorschläge im Verlauf der Arbeit, die maßgeblich zu deren Erfolg beigetragen haben. Ebenso danke ich Ihnen für das Vertrauen, das Sie mir in der Lehre entgegen gebracht haben, und für die Freiheiten bei der Gestaltung meiner Seminare.

Außerdem danke ich Herrn Professor Dr. Glaum für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Unterstützung bei der Interpretation der UV/Vis-Spektren.

Bei Dr. Jörg Daniels, möchte ich mich für die Messung meiner Einkristalle und die vielen Diskussionen zu den Ergebnissen dieser Messungen bedanken. Dr. Ralf Weisbarth danke ich für die Durchführung der EDX-Messungen. Ebenso danke ich beiden für die tolle Zusammenarbeit in Praktika und Seminaren. Aber vor allem danke ich für Gespräche und Ratschläge, die sich auch mal um nicht-chemische Themen gedreht haben.

Dominik Offermanns danke ich für Einkristallmessungen, tolle Zusammenarbeit und so manches Feierabendbier. Es freut mich, dass aus einer Arbeitsbeziehung über eine Freundschaft eine richtige Beziehung entstanden ist und wir das Abenteuer von der Uni ins Berufsleben und hoffentlich noch viele weitere gemeinsam erleben werden.

Ebenso möchte ich mich für die Durchführung von diversen analytischen Messungen bedanken bei Dr. Christian Landvogt, Dr. Frank Forge, Martin Venter, Norbert Wagner, Volker Bendisch und Volker Dittrich.

Tobias Kelm, Marcel Stahn, Paulina Ley und Rafael Gerber danke ich, da sie mich während ihrer Bachelorarbeiten experimentell unterstützt haben.

Allen Kollegen im Arbeitskreis Beck danke ich für die Unterstützung und Hilfe, die mir im Verlauf der Arbeit zu Teil wurde. Insbesondere die Teerunden waren ein schöner Start in den Tag, aber auch eine gute Möglichkeit praktische Probleme und allgemeine Fragen anzusprechen und in größerer Runde zu diskutieren.

Danke auch an meine beste Freundin Sophie, dafür dass sie mir immer wieder Mut zuspricht und mir in schwierigen Phasen zur Seite steht.

Zu guter letzt danke ich meiner Familie für die finanzielle, aber vor allem auch für die moralische Unterstützung während des gesamten Studiums.