

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Kristallstrukturen und magnetische
Eigenschaften von neuen
Seltenerd-Thiostannaten und Thiozirconaten**

Dipl.-Ing. Petra Jakubcová

aus

Opočno

Tschechien

2008

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. D. Johrendt betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 17.11.2008

Petra Jakubcová

Dissertation eingereicht am 17.11.2008

1. Gutachter Prof. Dr. D. Johrendt

2. Gutachter Prof. Dr. W. Schnick

Mündliche Prüfung am 17.12.2008

*meinen Eltern
mým rodičům*

Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. D. Johrendt bedanken für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, sowie jegliche Unterstützung bei Fragestellungen aller Art in Bezug auf das hochinteressante Forschungsthema, nicht zuletzt auch für die Möglichkeit, bei Tagungen einen Einblick in die deutsche Wissenschaftswelt zu erhalten.

Herrn Prof. Dr. W. Schnick danke ich für die Übernahme des Korreferats und des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Den Herren Univ.-Prof. Dr. H. Huppertz, PD Dr. K. Müller-Buschbaum, Prof. Dr. K. Karaghiosoff und Prof. Dr. I.-P. Lorenz danke ich für die Bereitschaft als weitere Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster danke ich für die Aufnahmen der Mößbauer-Spektren sowie für die magnetischen Untersuchungen. Besonders erwähnt seien hier Prof. Dr. R. Pöttgen und seine Arbeitsgruppe.

Frau Dr. S. Jakob, und Herrn D. Bichler danke ich für Durchführung von magnetischen Messungen und für die Hilfe bei der Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen. Herrn M. Tegel möchte ich herzlich für die Einführung in die Rietveld-Verfeinerung danken.

Vielen Dank auch an Frau J. Kechele und Herrn C. Minke für die schnelle Durchführung der EDX-Messungen, sowie an Herrn Dr. P. Mayer für Röntgenbeugungsuntersuchungen an sehr kleinen Einkristallen.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Oliver Oeckler für seine Hilfestellung und Diskussionsbereitschaft im Bereich der Kristallstrukturanalyse.

Herrn Dr. G. Heymann und Frau Dr. J. Knyrim möchte ich für die geopferte Zeit bei den Hochdruck Versuchen danken.

Herrn W. Wünschheim danke ich für die Hilfe bei Computerproblemen jeglicher Art.

Ein ganz herzliches Dankeschön geht an Frau Dr. S. Jakob, Frau M. Rotter und Frau B. Weis für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den folgenden Studenten möchte ich für ihre tatkräftige Unterstützung innerhalb ihrer Bachelor-Arbeiten bzw. Fortgeschrittenen-Praktika danken: Frau N. Behrmann, Herrn M. Offenberger, Frau M. Rotter, Herrn A. Schödel, Herrn T. Sirtl.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen (Ex-)Kollegen Herrn D. Bichler, Frau Dr. S. Jakob, Frau C. Löhnert, Frau H. Müller, Frau Dr. R. Pocha, Frau M. Rotter, Herrn M. Tegel und Frau V. Zinth für ihre tatkräftige Unterstützung, die außerordentlich gute Zusammenarbeit, die gute Laune innerhalb des Arbeitskreises, den vielen Diskussionen bezüglich chemischer Hilfestellungen, sowie persönliche Unterstützung in guten und in schlechten Zeiten.

Frau Dr. S. Jakob gilt ein ganz besonderer Dank für ihr Engagement, ihre tatkräftige Hilfe und ihre Unterstützung. Für die unvergesslichen Jahre unserer Zusammenarbeit und die Freundschaft möchte ich sehr herzlich danken.

Schließlich möchte ich mich herzlich bei allen weiteren lieben Arbeitskollegen und -kolleginnen für ihre tatkräftige wissenschaftliche, technische und persönliche Unterstützung bedanken. Danke an Frau Y. Avadhut, Herrn Dr. U. Baisch, Frau Dr. S. Beyer, Frau C. Braun, Herrn Dr. S. Correll, Herrn Dr. H. Emme, Herrn R. Frankovsky,

Frau A. Haberer, Frau C. Hecht, Frau S. Hering, Frau S. Herdlicka, Frau E. Hermanns, Herr C. Höller, Herr S. Junggeburch, Herr Dr. F. Karau, Frau Dr. A. Lieb, Frau Dr. B. Lotsch, Frau S. Lupart, Frau S. J. Makowsky, Herr T. Miller, Frau Dr. A. Nag, Herr S. Pagano, Herr F. Pucher, Frau R. Römer, Herr J.-C. Rybak, Herr A. Sattler, Herr M. Seibald, Herr C. Schmolke, Herr M. Schneider, Herr S. Sedlmaier, Herr Dr. F. Stadler, Herr Dr. J. Weber, Herr M. Zeuner und Herr A. Zurawski.

Außerdem möchte ich mich sehr herzlich bei allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Johrendt, Huppertz, Schnick, Müller-Buschbaum und Schmedt a. d. Günne für die schöne und lehrreiche Zeit im Forschungsbereich der Festkörperchemie bedanken. Danke für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre, durch die man sich nie alleine gefühlt hat.

Meinem Bruder F. Jakubec und meinem Neffen T. Jakubec danke ich für die Unterstützung, die gute Laune und die Ablenkung vom Zusammenschreib-Frust in der Endphase dieser Arbeit.

Meinem Mann Zdenek danke ich für seine große Geduld und seine moralische und tatkräftige Unterstützung während dieser Arbeit

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die stets hinter mir gestanden, mich gefördert, beraten und unterstützt haben, wann immer es nötig war. Danke für alles.

*„ Die Wissenschaft sucht nach einem Perpetuum mobile.
Sie hat es gefunden: sie ist es selbst.“*

Victor Hugo, 1863

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Darstellungs- und Untersuchungsmethoden	17
2.1	Präparative Methoden.....	17
2.1.1	<i>Vollglasschutzgasanlage.....</i>	<i>17</i>
2.1.2	<i>Hochfrequenzofen und Stömungsapparatur</i>	<i>18</i>
2.1.3	<i>Fluxmethode mit NaCl / KCl- Schmelze</i>	<i>19</i>
2.2	Ausgangsverbindungen	19
2.2.1	<i>Kommerziell erhältliche Ausgangssubstanzen.....</i>	<i>19</i>
2.2.2	<i>Synthese der binären Sulfide.....</i>	<i>20</i>
2.2.3	<i>Synthese von Zinn(IV)-Sulfid</i>	<i>21</i>
2.3	Darstellung ternärer und quaternärer Seltenerd-Thiostannate	21
3	Analytische Methoden.....	23
3.1	Röntgenbeugung	23
3.1.1	<i>Röntgenbeugung an Pulvern.....</i>	<i>23</i>
3.1.2	<i>Einkristalldiffraktometrie.....</i>	<i>24</i>
3.2	Magnetische Messungen.....	26
3.3	Mößbauer-Spektroskopie.....	30
3.4	Leitfähigkeitsmessungen	31
3.5	Elektronenmikroskopie	34
4	Untersuchungen an $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.....	36
4.1	Einleitung.....	36
4.2	Synthese	38
4.3	Einkristallstrukturanalyse	39
4.4	Strukturbeschreibung	41
4.5	Magnetische Messungen.....	46
4.6	^{151}Eu-Mößbauer-Spektroskopie	48
4.7	^{119}Sn-Mößbauer-Spektroskopie.....	49

4.8	Diskussion	50
5	Neue quaternäre Thioannate.....	52
5.1	$\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$)	52
5.2	Synthese.....	52
5.3	Einkristallstrukturanalyse.....	53
5.4	EDX-Analytik	54
5.5	Strukturbeschreibung.....	55
5.5.1	<i>Besonderheiten von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$, $x = 0.1 - 1$)</i>	<i>60</i>
5.6	Magnetische Messungen und Mößbauer-Spektroskopie.....	62
5.7	Magnetische Messungen	62
5.7.1	<i>Magnetische Messungen von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$).....</i>	<i>64</i>
5.7.2	<i>Diskussion</i>	<i>66</i>
5.8	^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie.....	71
5.8.1	<i>^{151}Eu-Mößbauer-Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce, Pr, Sm, Gd, Yb)</i>	<i>72</i>
5.9	^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie	76
5.9.1	<i>^{119}Sn-Mößbauer-Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce, Pr, Sm, Gd, Yb)</i>	<i>77</i>
5.10	Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$, Gd , Yb)	81
5.11	Diskussion	83
6	$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.....	85
6.1	Synthese.....	85
6.2	Einkristallstrukturanalyse.....	86
6.3	Strukturbeschreibung.....	90
6.4	Magnetische Messungen	91
6.5	Leitfähigkeitsmessungen.....	92
7	Neue quinäre Thioannate.....	94
7.1	$\text{Ln}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Gd ; $x = 0.4$, 0.81)	94
7.2	Synthese.....	94

7.3	Röntgenographische Untersuchungen	95
7.3.1	<i>Einkristallstrukturanalyse.....</i>	95
7.3.2	<i>Strukturbeschreibung.....</i>	102
7.3.3	<i>Röntgen-Pulverdiffraktometrie</i>	103
7.4	Magnetische Messungen.....	110
7.5	Diskussion der Ergebnisse.....	114
8	Untersuchungen über $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.....	115
8.1	Einleitung.....	115
8.2	Synthese	120
8.3	EDX-Analytik.....	121
8.4	Röntgenographische Untersuchungen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.....	123
8.4.1	<i>Röntgen-Pulverdiffraktometrie</i>	123
8.5	Einkristallstrukturanalyse	126
8.6	Strukturbeschreibung	130
8.7	Physikalische Untersuchungen	133
8.7.1	<i>Magnetische Messungen</i>	133
8.7.2	<i>^{151}Eu-Mößbauer-Spektroskopie</i>	134
8.7.3	<i>Leitfähigkeitsmessungen</i>	136
8.7.4	<i>Zusammenfassung der physikalischen Untersuchungen.....</i>	137
8.8	Einkristallstrukturanalyse bei 130 K.....	137
8.9	Symmetrieabbau vom $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$-Typ zum $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$-Typ	141
8.9.1	<i>Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse</i>	147
9	$\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.....	149
9.1	Synthese	149
9.2	Einkristallstrukturanalyse	149
9.3	Kristallstrukturbeschreibung und -diskussion	153
9.4	Diskussion	155
10	$\text{Eu}_5\text{Sn}_{3-x}\text{Zr}_x\text{S}_{12}$ ($x = 0.06, 0.26$).....	156

10.1	Synthese.....	156
10.2	Einkristallstrukturanalyse.....	157
10.3	Strukturbeschreibung.....	157
10.4	Diskussion der Ergebnisse.....	166
11	Zusammenfassung.....	168
12	Summary.....	173
13	Anhang.....	178
13.1	Abkürzungsverzeichnis.....	178
13.2	Synthesevorschriften.....	179
14	Literaturverzeichnis.....	203
15	Publikationen.....	207
16	Lebenslauf.....	209

1 Einleitung

Außergewöhnliche Ergebnisse der Festkörperchemie und der Festkörperphysik prägten in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts die Entwicklung in fast allen Bereichen der Industrie. Dies liegt nicht nur an neuen verbesserten Darstellungsmethoden, sondern auch an dem beträchtlichen Fortschritt in den Untersuchungs- und Auswertungsmethoden.

Die Erfolge der physikalisch-chemischen Forschung haben höhere Anforderungen an die Grundlagenforschung zur Folge. Dies führte zur Optimierung der bestehenden Synthesen, der Suche nach neueren Herstellungsverfahren, nach Variation der Ausgangsstoffe und der Entwicklung neuer Verbindungen.

Seit der Entdeckung der Seltenerd-Elemente steigt die Zahl ihrer Verbindungen, welche wegen besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften in vielen Bereichen Verwendung finden. Zum Beispiel als Hochtemperatursupraleiter ($Y_{0,5}Ln_{0,5}Ba_2Cu_3O_7$ $Ln = Gd, Tm, Lu^{[1]}$), als supraleitende Kabel in der Energietechnik, als hartmagnetische Legierungen ($SmCo_5, Sm_2Co_{17}, Nd_2Fe_{17}B$)^[2] in den Bereichen der Mechanik, der Elektromechanik und der Elektronik. Weitere Verwendung finden Verbindungen der Lanthanoide in der Automobilindustrie als Bestandteile in Katalysatoren (La_2O_3, CeO_2), in Lasern (Nd:YAG), sowie in der Beleuchtungstechnik als Lumineszenzfarbstoffe ($Y_2O_3:Eu^{3+}, BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$). In den letzten Jahren hat sich auf diesem Gebiet besonders die Anwendung von Seltenerd-dotierten (Oxo-)Nitridosilicaten ($M_2Si_5N_8:Eu^{2+}, M_2Si_2O_2N_2:Eu^{2+}$ $M = Ca, Sr, Ba$)^[3] durchgesetzt.

Die als Chalkogene (lat. Erzbildner) bezeichneten Elemente der 6. Hauptgruppe des Periodensystems umfassen Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium^[4]. Schwefel und seine Homologen reagieren mit allen Metallen zu einer Vielzahl an Verbindungen, die in unterschiedlichen Strukturen kristallisieren. Während Oxide vorwiegend ionisch aufgebaut sind, reicht der Bindungscharakter der Sulfide, der Selenide und der Telluride von ionischen über kovalente bis hin zu metallischen Bindungen. Deswegen zeichnen sich die Chalkogenide nicht nur durch ihre ausgesprochen vielseitige Kristallchemie aus, sondern weisen durch ihre variablen

1 Einleitung

Bindungsverhältnisse auch ein außerordentlich breites Eigenschaftsspektrum auf, darunter Supraleitung, Magnetismus, Phasenumwandlungen und symmetriebedingte Eigenschaften wie Ferroelektrizität.

Die Erforschung der Thiostannate begann in den 1960er Jahren mit PbSnS_2 (Teallit)^[5]. Fünf Jahre danach folgten die in der Olivinstruktur kristallisierenden silikatanalogen Verbindungen Mg_2SnS_4 und Ca_2SnS_4 ^[6]. In den 70er Jahren fassten *J. Olivier-Fourcade et al.*^[7] schon mehr als hundert ternäre und quaternäre Thioverbindungen der 14. Gruppe zusammen, die Metalle aus fast allen Gruppen des Periodensystems enthielten. Die Darstellungsmethoden reichen dabei von der Synthese aus binären Sulfiden über Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen bis hin zum nukleophilen Abbau in Alkalipolysulfidlösungen^[8] bzw. Synthesen in Alkalipolychalkogenid-Schmelzen^[9].

Das Strukturmotiv der Thio- bzw. Selenostannate zeichnet sich durch isolierte oder verknüpfte SnQ_4 -Tetraeder ($Q = \text{S}, \text{Se}$) aus, welche durch Hauptgruppen- und/oder Übergangsmetallkationen getrennt werden. Mittlerweile sind trotz dieses einfachen Strukturbausteins zahlreiche Kristallstrukturen von ternären und quaternären Thiostannaten und ihrer Homologen bekannt, die durch unterschiedliche Verknüpfung und Anordnung der SnS_4 -Tetraeder aufgebaut sind^[10-12]. Monomere SnQ_4^{4-} -Tetraeder treten bei den Orthoverbindungen A_2SnQ_4 ($A =$ zweiwertiges Metall)^[13, 14] auf. Eckenverknüpfte Tetraeder findet man bei den Metaverbindungen Na_2SnS_3 ^[15], Na_2SnSe_3 ^[16, 17], sowie bei BaSnS_3 ^[18]. Oligomere Anionen wie $\text{Sn}_2\text{S}_7^{6-}$ (eckenverknüpft), $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ (kantenverknüpft) oder $\text{Sn}_4\text{Se}_{10}^{4-}$ (adamantanartig) sind ebenso bekannt^[19-25]. Betrachtet man den Bereich der Seltenerd-Thiostannate näher, stellt man fest, dass auch das System Eu-Sn-S recht ausführlich von *S. Jaulmes et al.*^[26] erforscht wurde. Bis heute sind sechs ternäre Verbindungen in diesem System bekannt. Zu den Verbindungen, in denen ausschließlich zweiwertiges Europium vorliegt, gehören unter anderem $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ ^[27], Eu_2SnS_4 ^[28], Eu_2SnS_5 ^[29] und $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ ^[29, 30]. Als Beispiel für die Koexistenz von di- und trivalentem Europium wurde von *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* die Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ^[27] genannt. Die Kristallstruktur enthält im Gegensatz zu den oben aufgeführten Verbindungen $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ und Eu_2SnS_4 keine isolierten SnS_4 -Einheiten mehr, sondern eindimensionale Ketten kantenverknüpfter $\text{SnS}_2\text{S}_{4/2}$ -Oktaeder. Zudem existieren eckenverknüpfte $\text{SnS}_3\text{S}_{2/2}$ -trigonale Bipyramiden, welche durch die

1 Einleitung

Europiumionen separiert werden. Bei dieser Verbindung favorisiert Zinn die vierwertige Oxidationsstufe, daneben existieren jedoch gemischtvalente Verbindungen wie $K_2Sn^{2+}Sn_3^{4+}S_8$ [31] und $K_2Sn^{2+}Sn_3^{4+}Se_8$ [32]. *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* vermuteten bei $Eu_5Sn_3S_{12}$ eine statisch gemischte Valenz der Eu-Atome, obwohl eine dynamisch-gemischte Valenz der fünf kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen nicht ausgeschlossen ist, weil eine eindeutige Zuordnung zu den Valenzen des Europiums anhand der Bindungslängen nicht möglich ist. Ein Ziel dieser Dissertation ist es, die Aufklärung der Koexistenz von di- und trivalentem Europium in $Eu_5Sn_3S_{12}$ durch magnetische Messungen und Mößbauer-Spektroskopie zu belegen.

Neben den ternären Europiumthiostannaten diskutiert *S. Jaulmes et al.* die mögliche Existenz der quaternären Seltenerd-Thiostannate der Zusammensetzung $Eu_3Ln_2Sn_3S_{12}$ ($Ln =$ Lanthanoid), obwohl keine kristallographischen Daten angegeben wurden. Verbindungen der Lanthanoide besitzen aufgrund ihres sehr ähnlichen chemischen Verhaltens die Fähigkeit homologe Reihen zu bilden, die sich nicht nur für das Studium der Kristallchemie durch die sukzessiv veränderliche Kationengröße eignen, sondern sie bieten auch die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften isotyper Verbindungen mit unterschiedlichen elektronischen und magnetischen Zuständen zu erforschen. Auf der Basis dieser Eigenschaften sollten zuerst die Synthese, Charakterisierung und Erweiterung der Kristallchemie der quaternären Seltenerd-Thiostannate durchgeführt werden. Dabei sollen nicht nur die Strukturen an Einkristallen bestimmt werden, sondern auch die physikalischen Eigenschaften. Als weiteres soll untersucht werden, ob ein Austausch der kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen in $Eu_5Sn_3S_{12}$ durch die Seltenerd-Elemente möglich ist und wie sich der Austausch auf die Struktur von $Eu_5Sn_3S_{12}$ auswirkt.

Bei der Forschung auf dem Gebiet der Thiozirconate verwundert es nicht, dass auch diese bereits seit längerem eingehend untersucht werden, da eine ausgeprägte Analogie zu den vielfältigen Thiostannaten besteht. Als Strukturmotiv findet man bei diesen Verbindungen im Gegensatz zu den Thiostannaten nicht nur isolierte oder verknüpfte ZrS_6 -Oktaeder, sondern auch unregelmäßige ZrS_8 - bzw. ZrS_7 -Polyeder, die man als verzerrte pentagonale Bipyramiden bezeichnen kann. Von den Europium-Thiozirconate existieren bisher nur zwei Verbindungen: $EuZrS_3$, bei dem ausschließlich zweiwertiges

1 Einleitung

Europium vorliegt und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, das bisher nur als Nebenphase in dem System K/Eu/Zr/S/O isoliert werden konnte. Dieses sollte nach *Y. Klawitter* analog zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ eine statisch gemischte Valenz der Eu-Atome haben. Im Rahmen dieser Dissertation wurde $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ phasenrein synthetisiert, damit die Valenz-Zustände der Eu-Atome und die elektronischen und magnetischen Eigenschaften untersucht werden konnten.

In einem weiteren Teil der Arbeit sollte untersucht werden, wie sich der Austausch von Europium durch Strontium oder ein partieller Austausch von Zirconium durch Zinn auf die Struktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ auswirkt.

2 Darstellungs- und Untersuchungsmethoden

2.1 Präparative Methoden

2.1.1 Vollglasschutzgasanlage

Einige verwendete Ausgangssubstanzen und Zwischenprodukte waren oxidations- und/oder hydrolyseempfindlich. Deshalb wurden einige präparative Schritte unter Schutzgas durchgeführt. Herstellung, Aufbewahrung und Verarbeitung dieser Ausgangsverbindungen geschah sowohl unter Argon in einer Glove-Box (Fa. MBRAUN, Garching) als auch mit Hilfe der Schlenktechnik. Zur Synthese der Thiostannate und Thiozirconate stand eine kombinierte Vollglasschutzgasanlage (s. Abbildung 2-1) zur Verfügung, über welche sowohl die Evakuierung als auch das Begasen angeschlossener Glasgeräte (Kieselglasröhren) möglich war. Die Schutzgasanlage verfügte über einen separaten Gas- und Vakuumstrang. Der Vakuumstrang wurde an eine Drehschieberpumpe (Typ RZ5, Fa. VACUUBRAND, Wertheim, Saugleistung $5.6 \text{ m}^3 / \text{h}$, Endvakuum $p < 10^{-3} \text{ mbar}$) angeschlossen. Über den Gasstrang wurde Argon (99.998%, MESSER) geleitet. Zur Entfernung von Resten an Sauerstoff stand eine mit auf $130 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmtem BTS-Katalysator (fein verteiltes Kupfer auf keramischem Träger) gefüllte Säule zur Verfügung. Zur weiteren Trocknung wurde das Argon durch Molekularsieb (Fa. MERCK, Porenweite 4 \AA) und Phosphorpentoxid P_4O_{10} (Fa. MERCK) geleitet.



Abbildung 2-1: Kombinierte Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage

2.1.2 Hochfrequenzofen und Stömungsapparatur

Zur Darstellung der binären Sulfide wurde eine Strömungsapparatur (s. Abbildung 2-2) verwendet. An einem Ende des Kieselglasströmungsrohrs befand sich ein Zwei-Wege-Hahn mit dem es wahlweise mit einer Vakuum-/Schutzgasanlage oder mit dem Einlass des Reaktionsgases (in diesem Fall Schwefelkohlenstoff) verbunden werden konnte. Mit sehr fein gemörserten Edukten gefüllte Korundschiffchen wurden in ein Graphitrohr geschoben und in das Reaktionsrohr (Kieselglasströmungsrohr) zentral innerhalb einer wassergekühlten Kupferspule des Hochfrequenzgenerators (Fa. HÜTTINGER, Typ TIG 2.5/300) positioniert. Der Hochfrequenzgenerator erzeugt in der Spule regelbare, oszillierende elektrische Felder. Dadurch werden magnetische Felder erzeugt, welche in allen elektrisch leitenden Materialien (in dem Fall Graphit) Ringströme erzeugen, die schließlich Wärme erzeugen. Vor dem Einschalten des Hochfrequenzgenerators wurde die Apparatur zur Entfernung des haftenden Wassers an der Oberfläche dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Während der Reaktion wurde die Strömungsapparatur über den CS₂-Gasblasenzähler von Argon durchströmt. Das überschüssige CS₂ wurde in einer mit einer Salz-Eis-Mischung befüllte Kühlfalle abgefangen. Die bei der Reaktion entstehenden Gase wurden über einen Gasblasenzähler zum Gaswäscher geleitet.



Abbildung 2-2: Strömungsapparatur

2.2 Ausgangsverbindungen

2.1.3 Fluxmethode mit NaCl / KCl- Schmelze

Zur Darstellung intermetallischer Verbindungen benötigt man meistens hohe Temperaturen, welche durch Lichtbogen- Hochfrequenzinduktions- oder Widerstandsöfen erreichbar sind. Eine hohe Synthesetemperatur wird benötigt, damit eine ausreichende Diffusion stattfinden kann. Dadurch entstehen meistens nur thermodynamisch stabile Produkte, welche aber nicht die erwünschte Verbindung sein müssen, sondern oft auch stabile Nebenprodukte, die z.B. magnetische oder Mössbauer-Spektroskopische Messungen und damit auch die Rückschlüsse auf Valenz-Zustände verfälschen können. Um thermodynamische „Senken“ zu vermeiden, muss die Diffusion bei niedrigeren Temperaturen gesteigert werden. Diese Bedingung kann durch Reaktion des löslichen Ausgangstoffes in einem Lösungsmittel, einem Flux erreicht werden. Seit über 100 Jahren kommen aus diesem Grund Salzschnmelzen, Metalle oder niedrig schmelzende intermetallische Verbindungen zum Einsatz.

Für die Synthese der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurden neben der oben erwähnten Hochtemperatursynthese die Fluxmethode^[33] verwendet. Als Reaktionsflux wurde ein eutektisches Gemenge von NaCl und KCl benutzt. Die Korundfingertiegel wurden in der Glove-Box befüllt, unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Knallgasbrenners in Kieselglasampullen eingeschmolzen und in schräggestellten, widerstandsbeheizten Röhrenöfen für die angegebene Dauer und Temperatur erhitzt und bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Reaktion wurde das Gemenge mit warmem, destilliertem Wasser gespült, um das Flux zu entfernen. Anschließend wurde der Rückstand über einen Filter aus Polypropylen mit der Porengröße 11 - 59 μm (Fa. REICHELT Chemietechnik GmbH+Co.) filtriert, gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

2.2 Ausgangsverbindungen

2.2.1 Kommerziell erhältliche Ausgangssubstanzen

Die Bezugsquellen und die Reinheit der kommerziell erhältlichen Substanzen, welche im Rahmen dieser Arbeit als Edukte zur Darstellung für die beschriebenen binären,

2 Darstellungs- und Untersuchungsmethoden

ternären und quaternären Verbindungen verwendet wurden, sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tabelle 2-1: Herkunft, Reinheit und Lagerung der verwendeten kommerziellen Chemikalien.

Substanz	Reinheit [%]	Beschaffenheit	Lagerung	Hersteller
Ce	99.9	Flocken	unter Argon	ChemPur
Ce ₂ S ₃	99.9	Pulver	unter Argon	Alfa Aesar
Dy	99.9	Stücke	unter Argon	ChemPur
Er	99.9	Stücke	unter Argon	Alfa Aesar
Eu	99.9	Stücke	unter Argon	Smart Elements
Eu ₂ O ₃	99.9	Pulver	an Luft	Alfa Aesar
Gd	99.99	Stücke	unter Argon	ChemPur
Ho	99.9	Stücke	unter Argon	Alfa Aesar
KCl	99.5	Pulver	an Luft	Merck
La	99.9	Barren	unter Argon	Alfa Aesar
Lu	99.9	Stücke	unter Argon	Smart Elements
NaCl	99.5	Pulver	an Luft	Merck
Nd	99.9	Stücke	unter Argon	Alfa Aesar
Pr	99.9	Stücke	unter Argon	Alfa Aesar
S	99.99	Stücke	an Luft	Sigma-Aldrich
Sm	99.9	Späne	unter Argon	Alfa Aesar
Sn	99.99	Pulver	an Luft	Alfa Aesar
Sr	99.99	Stücke	unter Argon	Sigma-Aldrich
Tb	99.9	Stücke	unter Argon	Smart Elements
Tm	99.997	Stücke	unter Argon	Smart Elements
Y	99.9	Stücke	unter Argon	ChemPur
Yb	99.9	Stücke	unter Argon	Smart Elements
Zr	99.97	Stücke	an Luft	Smart Elements
ZrO ₂	99	Pulver	an Luft	StremChemicals

2.2.2 Synthese der binären Sulfide

Die für die Synthesen verwendeten Sulfide (EuS, Gd₂S₃, SrS, Yb₂S₃, ZrS₂) wurden durch Umsetzung von Oxiden im H₂S- oder CS₂-Strom^[34] dargestellt. Dazu wurde eine Strömungsapparatur (Kapitel 2.1.2) benutzt. Die Reaktionen wurden über einen Zeitraum von 1.5 - 2.5 Stunden durchgeführt. Dabei wurde die Leistung des Generators

2.3 Darstellung ternärer und quaternärer Seltenerd-Thiostannate

auf 40 - 45 % Spannung hochgefahren, was einer Temperatur von 1020 bis 1050 °C entspricht. Um homogene Proben zu erhalten, wurde das Strömungs-Verfahren mehrmals wiederholt. Mit Hilfe der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie (Mo-K α_1 -Strahlung) wurde die Reinheit der Produkte überprüft und mit der PDF2_ICDD-Datenbank verglichen. Die genauen Darstellungsbedingungen aller synthetisierten binären Verbindungen sind im Anhang in Tabelle 13-1 zusammengefasst.

2.2.3 Synthese von Zinn(IV)-Sulfid

Das zur Darstellung der Thiostannate eingesetzte SnS₂ wurde durch Reaktion stöchiometrischer Gemenge der Elemente ^[34] erhalten. Das Elementgemenge wurde in eine mit Argon befüllte Kieselglasampulle eingeschmolzen und in schrägstehenden, widerstandsbeheizten Röhrenöfen erhitzt. Um einen zu großen Überdruck in den Ampullen durch die exotherme Bildung des Sulfids zu vermeiden, wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 50 °C / h auf 650 °C erhöht und 15 Stunden auf diesem Wert gehalten. Anschließend wurde die Probe mit 50 °C / h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Homogenität der Proben wurde nach mehrmaligem Tempern erhalten. Hierbei fiel das SnS₂ als grobkristallines, orangefarbiges Produkt an. Seine Reinheit wurde mit Hilfe der Röntgen-Pulver-Diffraktometrie überprüft (Mo-K α -Strahlung) und mit der PDF2_ICDD-Datenbank verglichen.

2.3 Darstellung ternärer und quaternärer Seltenerd-Thiostannate

Die Darstellung der ternären und quaternären Seltenerd-Thiostannate erfolgte durch Erhitzen der Elementgemenge mit binären Sulfiden in entsprechenden Molverhältnissen. Die Gesamteinwaagen betragen jeweils ca. 500 mg. Als Reaktionsgefäße bewährten sich Korundfingertiegel (Länge = 50 mm, Ø = 8 mm), welche bei Temperaturen über 900 °C keine sichtbaren Reaktionen mit den eingesetzten Substanzen zeigten. Die beschriebenen Hochtemperatursynthesen wurden in Ampullen aus Kieselglas durchgeführt. Kieselglasröhren (Länge: 50 cm, Ø_{außen}: 14 mm, Ø_{innen}: 12 mm, Fa. VOGELBERGER QUARZGLASTECHNIK) wurden zuerst über einen Chaisen-Aufsatz mit Glashahn an die Vollglasschutzgasanlage angeschlossen. Zur Entfernung des haftenden Wassers an der Oberfläche wurden sie mehrmals im Vakuum mit einem

2 Darstellungs- und Untersuchungsmethoden

Heißluftfön ausgeheizt und mit Argon gespült. In so vorbereiteten Kieselglasrohren wurden die befüllten Tiegel überführt und unter Argonatmosphäre mit Hilfe eines Knallgasbrenners in Ampullen eingeschmolzen. Diese Kieselglasampullen wurden in schrägstehenden, widerstandsbeheizten Röhrenöfen auf die entsprechende Reaktionstemperatur gebracht. Die Temperatur der Öfen wurde über integrierte Pt/PtRh-Thermoelemente kontrolliert und mit programmierbaren Reglern der Firmen WEST und EURO THERM gesteuert. Um ein Zerspringen der Ampullen bei der exothermen Bildung binärer Sulfide zu vermeiden, wurden die Proben mit einer Heizrate von 50 °C/h auf die entsprechende Endtemperatur erwärmt. Die Temperaturen für die Vorreaktionen betragen zwischen 850 °C und 900 °C. Nach der Reaktion wurden die abgekühlten Ampullen mit einem Glasschneider angeritzt und aufgebrochen. Zunächst wurden die Proben im Achatmörser homogenisiert, danach erneut entweder im Korundfingertiegel oder in Kieselglasrohren unter Argon in Kieselglasampullen eingeschmolzen und nochmals getempert. Durch mehrmaliges Tempern bei Temperaturen von 850 °C bis 1000 °C konnten röntgenhomogene Pulverpräparate erhalten werden. Die so erhaltenen Verbindungen fielen als Pulver an, welche gegen Luft und Feuchtigkeit weitgehend unempfindlich sind. Direkt aus den Pulverpräparaten konnten geeignete Einkristalle zur Strukturbestimmung ausgelesen werden. Dazu wurden Individuen mit möglichst glatten Bruchkanten ausgewählt. Im Anhang in Tabelle 13-2 sind die genauen Darstellungsbedingungen aller synthetisierten Verbindungen zusammengefasst.

3 Analytische Methoden

3.1 Röntgenbeugung

3.1.1 Röntgenbeugung an Pulvern

Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden an zwei rechnergesteuerten STOE STADI P Transmissionsdiffraktometern (CuK_{α1}-Strahlung, $\lambda = 154.051$ pm, oder MoK_{α1}-Strahlung, $\lambda = 71.07$ pm, Ge(111)-Monochromator, Si als externer Standard) mit DEBYE-SCHERRER-Geometrie oder mit einem rechnergesteuerten Pulverdiffraktometer HUBER G670 (CuK_{α1}-Strahlung, $\lambda = 154.051$ pm, Ge(111)-Monochromator, Si als externer Standard) mit GUINIER-Geometrie durchgeführt. Dazu wurden die in einem Achatmörser fein zerriebenen Proben entweder mit etwas Schliff fett zwischen zwei Polyacetatfolien im Probenhalter fixiert oder in eine Glaskapillare (Fa. HILGENBERG, $\varnothing_{\text{innen}} = 0.1 - 0.3$ mm) gefüllt. Mit Hilfe des Programmpakets WINXPOW^[35], sowie die im Programmpaket enthaltenen Programme TREOR^[36-38], ITO^[39], DICVOL^[40] und THEO^[41], wurde die Bearbeitung der gemessenen Pulverdiffraktogramme, sowie die Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus Einkristalldaten ermöglicht. Durch den direkten Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit eigenen Referenzdiffraktogrammen oder mit der in der WINXPOW integrierten Suchroutine „Search-Match“^[42], welche auf Daten der JCPDS-ICCD-Datenbank^[43] zurückgreift, konnte die Phasenanalyse durchgeführt werden. Rietveldverfeinerungen wurden mit Hilfe des Programms GSAS^[44] durchgeführt. Die Profilform der Beugungsreflexe wurde durch eine Pseudo-Voigt-Funktion^[45] angeglichen und ihre Asymmetrie^[46] korrigiert. Die graphische Darstellung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programm ORIGIN^[47].

3.1.2 Einkristalldiffraktometrie

Aus den Pulverpräparaten wurden unter dem Stereomikroskop (Fa. LEICA) geeignet erscheinende Kristalle für die Strukturbestimmung ausgelesen. Diese Kristalle wurden entweder auf einem Glasfaden mit Sekundenkleber UHU (Fa. BOLTON) aufgeklebt oder in Kapillarröhrchen (Fa. HILGENBERG, $\varnothing = 0.1 - 0.3$ mm) überführt. Der Glasfaden wurde auf einem Metallpin fixiert. Die Kapillarröhrchen wurden abgeschmolzen. Die so präparierten Einkristalle wurden zuerst in einem Goniometerkopf auf einer Präzessionskamera (Fa. RICH SEIFERT & Co., Ahrensburg) befestigt und mit „weißer“ Molybdän-Röntgenstrahlung (SIEMENS Röntgengenerator, KRISTALLOFLEX 760, Spannung 50 kV, Röhrenstrom 35 mA) bestrahlt. Die Aufnahmen erfolgten mit „imaging plates“^[48] (beschichtete Platte mit einer photostimulierbaren Verbindung z.B. BaFX:Eu²⁺, X = Cl, Br, I), welche mit einem Scanner BAS-2500 Bio Imaging Analyser (Fa. FUJI PHOTO FILM CORPORATION, Japan) ausgelesen wurden. Für die Auswertung der Filmaufnahmen wurden die Programme BASREADER^[49] und TINA^[50] verwendet. Aus den Laue-Aufnahmen konnten Aufschlüsse über die Qualität der untersuchten Individuen (Einkristalle, Aufwachsungen, Polykristallinität) gewonnen werden.

Die Datensammlung der in dieser Arbeit gemessenen Kristalle erfolgte auf Einkristalldiffraktometern mit Flächendetektor STOE IPDS-I (MoK _{α 1}-Strahlung, $\lambda = 71.07$ pm, Graphit-Monochromator, Fa. STOE, Darmstadt) bzw. auf einem Nonius Kappa-CCD Diffraktometer (Fa. BRUKER-AXS / Nonius) mit CCD-Detektor, Molybdän-Drehanode und einem Graphit-Monochromator. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich $1^\circ < 2\theta < 180^\circ$. Nach der Messung wurden die Datenreduktion und Absorptionskorrektur der Einkristalldaten mit den Programmen XPREP^[51], XRED^[52] und XSHAPE^[53] durchgeführt, wobei die Indizierung der Kristallflächen mit einer CCD-Kamera und dem Programm FACEIT-Video^[54] durchgeführt wurde. Im Falle des Kappa-CCD Diffraktometers erfolgte die Zellparameterbestimmung, Absorptionskorrektur und Datenreduktion durch das SCALEPACK-Programmpaket^[55]. Zur Strukturlösung und -verfeinerung standen die Programme SHELXS^[56] und SHELXL^[57] zur Verfügung. Bei der Verfeinerung wurden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente verwendet. Die Optimierung der freien Lageparameter wurde mittels der „least-squares“-Methode vorgenommen. Die Verfeinerung erfolgte zunächst mit isotropen Auslenkungsparametern, die anschließend anisotrop aufgespalten wurden:

3.1 Röntgenbeugung

isotrop: $T = e^{-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}}$

Gleichung 3-1

anisotrop $T = e^{-2\pi^2 (h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hk \cdot b U_{12} + \dots)}$

Die mittleren Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden werden durch den konventionellen R-Wert R_I (ungewichtet, bezogen auf F)

$$R_I = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{hkl}^o| - |F_{hkl}^c| \right|}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o|} = \frac{\sum_{hkl} \Delta F_{hkl}}{\sum_{hkl} |F_{hkl}^o|}$$

Gleichung 3-2

bzw. den nach

$$w = \frac{1}{\sigma^2 / (F_o^2) + (aP)^2 + bP}$$

Gleichung 3-3

$$P = \frac{F_o^2 + 2F_c^2}{3}$$

gewichteten R-Wert wR_2

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w[F_o^2]^2}}$$

Gleichung 3-4

- w Wichtungsschema
- F_o beobachteter Strukturfaktor
- F_c berechneter Strukturfaktor
- F_o^2 beobachtetes Strukturfaktorquadrat
- F_c^2 berechnetes Strukturfaktorquadrat

angegeben.

Der konventionelle R_I -Wert in den Tabellen der Strukturdaten wurde nur durch Reflexe ermittelt, die der Bedingung $|F_o^2| \geq 4\sigma(F_o^2)$ gehorchen, während der gewichtete wR_2 -

Wert mit allen Daten bestimmt wurde. Ein weiteres Qualitätsmerkmal für das Strukturmodell ist der sogenannte „Goodness of fit“, abgekürzt GooF.

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{n - p}}$$

Gleichung 3-5

n Zahl der Reflexe

p Zahl der verfeinerten Parameter

Anhand der Einkristalldaten wurden die Pulverdiffraktogramme mit den Programmen POWDERCELL^[58] oder WINXPOW^[35] simuliert. Danach wurden die Lagen und Intensitäten der Reflexe des gemessenen und des berechneten Diffraktogramms verglichen. Somit wurde eine korrekte Indizierung der Reflexe möglich. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND^[59] erstellt.

3.2 Magnetische Messungen

Mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (Superconducting Quantum Interference Device, Fa. QUANTUM DESIGN Inc.) wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität an polykristallinen Proben am Department Chemie und Biochemie der LMU bzw. am Institut für Anorganische und Analytische Chemie Münster durchgeführt.

Die magnetischen Eigenschaften der Seltenerd-Verbindungen werden ausschließlich durch die Besetzung der 4f-Schalen des Ln -Atoms ($Xe 4f^n 6s^2 5d^1$) bestimmt. Somit sind aus magnetischen Messungen Rückschlüsse auf elektronische und damit verbundene Valenz-Zustände des Ln -Atoms möglich.

In Tabelle 3-1 sind die Elektronenkonfigurationen und Termsymbole (Grundzustand) sowie die theoretischen magnetischen Momente der in dieser Arbeit vorkommenden Ionen^[60] aufgeführt.

3.2 Magnetische Messungen

Tabelle 3-1: Elektronenkonfigurationen, Termsymbole (Grundzustand) und theoretische magnetische Momente der in dieser Arbeit vorkommenden Ionen.

Ion	Elektronenkonfiguration	Termsymbol	magn. Moment / μ_B	$g_J J$
La ³⁺	[Xe] 4f ⁰	¹ S ₀	0	-
Ce ³⁺	[Xe] 4f ¹	⁸ F _{5/2}	2.54	15/7
Pr ³⁺	[Xe] 4f ²	³ H ₄	3.58	16/5
Nd ³⁺	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}	3.62	36/11
Sm ³⁺	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}	0.85	5/7
Eu ²⁺	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	7.94	7
Eu ³⁺	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀	0	0
Gd ³⁺	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	7.94	7
Tb ³⁺	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆	9.72	9
Dy ³⁺	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}	10.65	10
Ho ³⁺	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈	10.61	10
Er ³⁺	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	9.58	9
Tm ³⁺	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆	7.56	7
Yb ²⁺	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀	0	-
Yb ³⁺	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}	4.54	4
Lu ³⁺	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀	0	-

Ein SQUID-Magnetometer stellt das sensitivste Instrument zur Bestimmung magnetischer Dipolmomente dar^[61-63]. Im Wesentlichen setzt sich das Magnetometer aus dem SQUID-Sensor, einem Flusstransformator und Pickup-Spulen, welche sich zwischen den Primär-Spulen befinden, zusammen. Die Primär-Spulen erzeugen äußere Magnetfelder. Ein Strom wird in der Pickup-Spule induziert, wenn eine Probe, welche sich im Inneren der Primär- und Pickup-Spulen befindet, bewegt wird. Dieser Strom wird induktiv über den Flusstransformator und die Signalspule auf den SQUID-Sensor übertragen. Er besteht aus einem supraleitenden Nb₃Sn-Ring, der an einer (beim RF-SQUID) oder an zwei Stellen (DC-SQUID) durch eine dünne durchtunnelbare Isolatorschicht (Josephson-Kontakt) unterbrochen ist. Im supraleitenden Zustand tunneln die Elektronen nahezu widerstandslos durch diese Schichten (Josephson-Effekt^[64, 65]). Dieser Strom ist jedoch durch ein senkrecht zur Stromrichtung angelegtes Magnetfeld stark beeinflussbar und hängt somit im supraleitenden Ring von der

Änderung des magnetischen Flusses ab. Mit einem SQUID-Sensor lässt sich noch eine magnetische Flussdichte von 10^{-15} T nachweisen.

Das SQUID-Magnetometer ermöglicht somit die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Verbindungen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem äußeren Magnetfeld. Dabei konnte der Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K und die Magnetfeldstärke von -55 kOe bis +55 kOe variiert werden.

Da bei den Messungen mit dem SQUID-Magnetometer die Temperaturen und die magnetischen Feldstärken vorgegeben werden, kann aus der Response-Funktion das magnetische Moment der gesamten Probe M_p pro Volumeneinheit (Magnetisierung) bestimmt werden. Für diesen Messwert gilt:

$$M_p = V \cdot \chi_v \cdot B \quad \text{Gleichung 3-6}$$

V	Probenvolumen
χ_v	Volumenssuszeptibilität
B	magnetische Flussdichte

Für die meisten Verbindungen ist es jedoch zweckmäßiger, magnetische Größen nicht in volumenbezogenen Dimensionen anzugeben, sondern auf molare Größen umzurechnen. Man erhält das molare magnetische Moment M_{mol} durch Multiplikation mit dem Molgewicht M_m und der reziproken Einwage $1/m$:

$$M_{mol} = \frac{M_p \cdot M_m}{m} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

M_{mol} lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$M_{mol} = \chi_{mol} \cdot B \quad \text{Gleichung 3-8}$$

χ_{mol}	Molsuszeptibilität
--------------	--------------------

3.2 Magnetische Messungen

Die Bestimmung der effektiven magnetischen Momente μ_{eff} erfolgt mit Hilfe des Curie-Weiss Gesetzes:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

- χ magnetische Suszeptibilität
 C Curie-Konstante
 Θ Curie-Temperatur (Weiss-Konstante)

Wird der Reziprokwert der gemessenen Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen so erhält man eine Gerade falls die Substanz dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht. Aus dem Schnittpunkt dieser Gerade mit der Temperaturachse lässt sich die paramagnetische Curie-Temperatur (auch Weiss-Konstante genannt) ermitteln.

Verbindungen, die geringe Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten zeigen, werden mit Hilfe eines modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes in einen temperaturunabhängigen und einen temperaturabhängigen Teil aufgespalten:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{mit} \quad C = \mu_0 \frac{N_A \mu^2}{3k_B} \quad \text{und} \quad \mu = \mu_{\text{eff}} \cdot \mu_B \quad \text{Gleichung 3-10}$$

- χ_0 temperaturunabhängiger Anteil
 N_A Avogadro-Konstante
 k_B Boltzmann-Konstante
 μ_0 magnetische Feldkonstante
 μ_B Bohr-Magneton
 μ_{eff} effektives magnetisches Moment (in Bohr-Magnetonen)

Mittels der Gleichung 3-10 kann auch der χ_0 -Wert von Pauli-paramagnetischen Substanzen berechnet werden, die schwach paramagnetisch verunreinigt sind.

Die zu vermessende Probe wird fein gemörsert und direkt in eine Gelatinekapsel eingewogen. Die Gelatinekapsel wird in einer Plastikröhre zentriert und anschließend am Probenstab befestigt. Nach der Absenkung in das heliumgekühlte SQUID-Magnetometer wird die Probe für die Messung im Magnetfeld ausgerichtet. Die gemessenen Suszeptibilitäten wurden um den diamagnetischen Anteil der Gelatinekapsel und die diamagnetischen Inkremete^[60] der enthaltenen Atome korrigiert. Die graphische Auswertung wurde mit dem Programm ORIGIN^[47] durchgeführt.

3.3 Mößbauer-Spektroskopie

Seit der Entdeckung der rückstossfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen (Rudolf Mößbauer 1958) hat sich die Mößbauer-Spektroskopie zu einer wichtigen Methode zur näheren Bestimmung des Valenzzustandes eines Atoms sowohl in der Festkörperphysik als auch in der Festkörperchemie entwickelt^[66-68]. Die Methode basiert auf einer Spektroskopie an Kernzuständen, die empfindlich auf Veränderungen ihrer elektronischen und magnetischen Umgebung reagieren. Die Stärke und die Art der Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und elektrischen bzw. magnetischen Feldern am Kernort kann in den Spektren mit Parametern wie Isomerieverschiebung δ , Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , Halbwertsbreite Γ , magnetische Aufspaltung ΔE_M beschrieben werden.

Die Isomerieverschiebung ist abhängig von der Größe der Elektronendichte am Kern. Somit erlaubt sie zwischen verschiedenen Valenzzuständen des Mößbauer-Elements in seinen chemischen Verbindungen zu unterscheiden. Zum Beispiel lassen sich Aussagen über den Oxidationszustand und den Bindungscharakter gewinnen. So beobachtet man bei den ionisch aufgebauten Sn^{4+} -Verbindungen sehr kleine Werte für die Isomerieverschiebung. Größere Werte beobachtet man bei Sn^{4+} -Verbindungen mit vorwiegend kovalentem Bindungscharakter. Die größten Werte findet man für Zinnatome in der Oxidationsstufe 2+. Die Isomerieverschiebung der Zinnverbindungen sind in Tabelle 3-2 aufgelistet. Die Größe der Quadrupolaufspaltung ist stark von der chemischen Umgebung des Mößbauer-Kerns abhängig und lässt Rückschlüsse auf diese zu. Für praktische Anwendungen kommen nur wenige Elemente in Frage, obwohl eine

3.4 Leitfähigkeitsmessungen

ganze Reihe von Elementen Isotope besitzt. Die wichtigsten Isotope für die Festkörperchemie sind: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb und ^{151}Eu .

Tabelle 3-2: Isomerieverschiebung von Zinnverbindungen zu SnO_2 .

Oxidationszustand	Sn^{4+}	Sn^{4+}	Sn^0	Sn^{2+}	Sn^{2+}
Bindungseigenschaft	ionisch	kovalent	-	kovalent	ionisch
δ [mm/s]	~ 0.5	~ 1.3	~ 2.1	~ 3.5	> 3.7

Die in dieser Arbeit erwähnten Mößbauer-Spektren für ^{151}Eu und ^{119}Sn wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie Münster aufgenommen.

Die beiden Valenzzustände von Europium besitzen wegen der unterschiedlichen Abschirmung des Kerns durch die f-Elektronen verschiedene effektive Kernpotentiale und damit unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der s-Elektronen am Kern. Deshalb wurde bei Verbindungen mit Eu^{2+} eine Isomerieverschiebung zwischen -8 und -12 mm/s und bei Eu^{3+} -Verbindungen von 0 bis +4.5 mm/s erwartet. Der 21.53 keV Übergang von ^{151}Eu mit einer Aktivität von 130 MBq (2 % der Gesamtaktivität einer $^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) wurde für die Eu Mößbauer-Spektroskopie-Experimente benutzt, wobei eine $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle mit dem 23.8 keV Übergang für die ^{119}Sn Mößbauer-Spektroskopie-Experimente eingesetzt wurde. Da die charakteristische Röntgenstrahlung des Zinns ($\text{Sn-}K_\alpha$) energetisch dem Mößbauer-Übergang sehr nahe liegt, wurde dessen Absorptionskante (bei 24.35 keV) durch Pd-Filter der Dicke von 50 μm bis 100 μm verwendet. Bei ausgewählten Proben wurden temperaturabhängige Messungen mit Hilfe eines He-Kryostaten im Bereich von 4.2 K bis 300 K durchgeführt. Die variierende Temperatur des Absorbers wurde mit einem metallischen Widerstandsthermometer (Genauigkeit: ± 0.5 K) gemessen.

3.4 Leitfähigkeitsmessungen

Mit Hilfe einer Leitfähigkeitsapparatur (s. Abbildung 3-1) wurden Messungen der elektrischen Leitfähigkeit einiger dargestellter Präparate nach der Vierpunktmethode^[69] in einem Temperaturbereich von 80 - 320 K durchgeführt. Dazu wurden geeignete Pulverpräparate zu runden Pulverpresslingen bei (22 kN) gesintert.

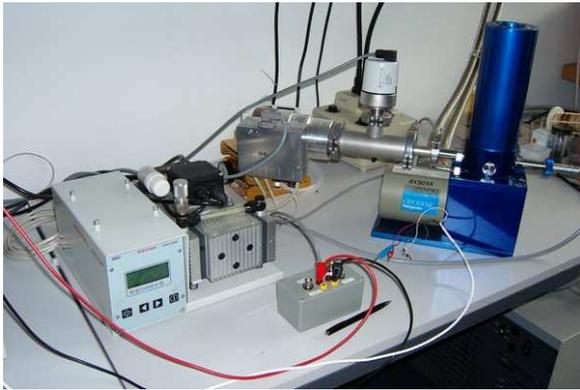


Abbildung 3-1: Leitfähigkeitsapparat.

Die Messapparatur besteht aus einer hochpräzisen Konstantstromquelle (KEITHLEY, Source Meter Modell 2400), die einen konstanten Stromfluss ($0.1 \mu\text{A} - 1 \text{mA}$) durch die Probe erzeugt. Der Spannungsabfall entlang der Probe wird mit einem Nanovoltmeter (KEITHLEY, Modell 2182) gemessen. Aus dem Ohm'schen Gesetz ergibt sich dann direkt der Probenwiderstand. Um Kontaktspannungen (Verbindungsstellen, Lötstellen, Korngrößen etc.) zu kompensieren, wird die so genannte "current reversal"-Technik^[70] angewandt. Dabei werden je zwei Spannungsmessungen mit entgegengesetzter Strompolarität durchgeführt:

$$U_{M+} = U_{EMF} + I_S R_S \quad U_{M-} = U_{EMF} - I_S R_S \quad \text{Gleichung 3-11}$$

Die resultierende Spannung U_M ergibt sich aus

$$U_M = \frac{U_{M+} - U_{M-}}{2} = \frac{(U_{EMF} + I_S R_S) - (U_{EMF} - I_S R_S)}{2} = I_S R_S \quad \text{Gleichung 3-12}$$

U_M	resultierende Spannung
U_{M+}, U_{M-}	Spannung mit positiver bzw. negativer Polarität
U_{EMF}	Kontaktspannung
I_S	Probenstrom
R_S	Probenwiderstand

3.4 Leitfähigkeitsmessungen

Der gemessene Widerstand an Pulverpresslingen kann stark von den Präparationsbedingungen (Teilchengröße, Pressdruck etc.) abhängig sein. Deshalb werden die Widerstände relativ zum Wert bei 300 K angegeben.

Die Temperaturen an den Proben wurden mit einem Kryokältesystem („Kaltkopf“, CTI-CYROGENICS, Modell 22 CP) zwischen 8 K und 320 K eingestellt, wobei die Messtemperatur von einem Temperaturregler (LAKE SHORE, Modell 330-11) mittels einer Siliziumdiode auf 0.1 K genau geregelt wurde. Die Temperatur wurde schrittweise in 1 K - 5 K-Schritten verändert und die Messwerte, wenn nötig, nach einer Wartezeit von 30 s – 60 s aufgenommen. Bei besonders dicken Presslingen war die Wartezeit nötig, um zu gewährleisten, dass diese die Messtemperatur erreicht hatten.

Mit dem Programm LEITMESS^[71] erfolgten rechnergestützte Temperatursteuerung und Messwerterfassung. Es wurden jeweils mehrere Messungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu überprüfen. Um einen guten thermischen Kontakt zur Unterlage zu erhalten, erfolgte die Anbringung des Pulverpresslings auf dem Kaltkopf mit Hilfe des Tieftemperaturklebstoffes Stycast (EMERSON & CUMMING, Katalysator: Tetraethylen-pentamin). Für die Anbringung der Kontakte wurde Silberleitlack (RS) verwendet, der bei Bedarf mit Essigsäureethylester verdünnt wurde. Die graphische Auswertung erfolgte mit dem Programm ORIGIN^[47].

Zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes ρ_{spez} wurde die van der Pauw-Methode^[61, 72, 73] benutzt. Voraussetzung dafür sind Pulverpresslinge konstanter Dicke, an deren äußerer Begrenzung die vier Kontakte angebracht sind. Bei einer festen Temperatur (300 K) werden alle acht möglichen Spannungsmessungen ($V_1 - V_8$) zwischen diesen gemessen. Man erhält zwei Widerstände ρ_A und ρ_B , die wie folgt definiert sind:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t_s \frac{V_2 + V_4 - V_1 - V_3}{4I} \quad \text{Gleichung 3-13}$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t_s \frac{V_6 + V_8 - V_5 - V_7}{4I} \quad \text{Gleichung 3-14}$$

t_s Dicke der Probe in cm

I	konstanter Strom
ρ_A, ρ_B	Widerstände in Ωcm
$V_I - V_8$	gemessene Spannung am Nanovoltmeter
f_A, f_B	von der Probengeometrie abhängiger Faktor

Der von der Probengeometrie abhängige Faktor f , wird ermittelt nach:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0.693} \operatorname{arccosh} \left(\frac{7e^{0.693f}}{2} \right) \quad \text{Gleichung 3-15}$$

mit

$$Q_A = \frac{(V_2 - V_1)}{(V_4 - V_3)} \quad \text{und} \quad Q_B = \frac{(V_6 - V_5)}{(V_8 - V_7)} \quad \text{Gleichung 3-16}$$

Der spezifische Widerstand ρ_{spez} der Probe ergibt sich dann aus dem Mittelwert der beiden Widerstände ρ_A und ρ_B , wenn diese nicht mehr als 10 % voneinander abweichen:

$$\rho_{spez} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad \text{Gleichung 3-17}$$

3.5 Elektronenmikroskopie

Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen konnten morphologische Untersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) JSM-6500F mit Feldemissionsquelle, max. Beschleunigungsspannung 30 kV, max. Auflösung 1.5 nm (Fa. JEOL) durchgeführt werden. Dieses Mikroskop war mit einem energiedispersiven Röntgendetektor EDX-Detektor, Modell 7418, (Fa. OXFORD INSTRUMENTS) ausgestattet.

Zur Vorbereitung für die EDX-Analysen wurden die zu untersuchenden Substanzen unter dem Lichtmikroskop mit Hilfe eines Heißklebers (Pattex, Fa. HENKEL, Düsseldorf) oder eines Kohlenstoffplättchens (Fa. PANO, Wetzlar) auf einem Messingprobenträger aufgeklebt. Anschließend wurde die Probe in einem Sputter-Gerät

3.5 Elektronenmikroskopie

BAL-TEC MED 020 (Fa. BAL-TECH AG, Balzers, Niederlande) befestigt und mit einer dünnen Schicht (ca. 0.5 - 1.5 nm) Kohlenstoff bedampft, um die Leitfähigkeit der Probe zu gewährleisten und somit Aufladungseffekte bei der Elektronenbestrahlung, welche die Messergebnisse verfälschen könnten, zu vermeiden. Sowohl qualitative und halbquantitative EDX-Analysen als auch elektronenmikroskopische Aufnahmen an Einkristallen und Kristalliten von Bulk-Materialien konnten angefertigt werden. Die Datensammlung und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programmpaket INCA^[74]

4 Untersuchungen an $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

4.1 Einleitung

Die ternären Alkali- bzw. Erdalkali-Thiostannate und deren Kristallstrukturen sind im letzten Jahrhundert umfassend untersucht worden. Neben den Verbindungen mit isolierten oder verknüpften $[\text{SnS}_4]^{4-}$ -Tetraedern^[7, 11, 12, 75] findet man auch Verbindungen, die Derivate von SnS_2 beinhalten^[76]. Die Thiostannate mit der Zusammensetzung $A_2\text{SnS}_4$ mit $A = \text{Sr}, \text{Eu}$ wurden Anfang der 70er Jahre nicht kristallographisch untersucht, obwohl beide Verbindungen in der Literatur erwähnt wurden.

Unter den Thiostannaten des ternären Systems $Ln\text{-Sn-S}$ haben *Guittard* et al.^[77] Verbindungen mit der Summenformel $Ln_2\text{SnS}_5$ ($Ln = \text{La} - \text{Dy}$) publiziert. Außer La_2SnS_5 ^[78] und Sm_2SnS_5 ^[77] sind diese nur anhand von Pulverdaten beurteilt worden. Neue Erkenntnisse auf diesem Gebiet lieferten die Untersuchungen von *S. Altmannshofer*^[79]. Aus den Einkristallstrukturdaten des ternären Systems $Ln_2\text{SnS}_5$ ($Ln = \text{Ce} - \text{Yb}$)^[79] wurde die von *Guittard* vorgeschlagene Einteilung der Verbindungen in einen La_2SnS_5 - und einen Sm_2SnS_5 -Typ nicht bestätigt.

S. Altmannshofer nahm mit dem La_2SnS_5 -Typ und dem Gd_2SnS_5 -Typ eine neue Klassifikation an, in der das Seltenerd-Metall ($Ln = \text{Ce} - \text{Nd}$) im La_2SnS_5 -Typ neunfach von Schwefel koordiniert ist, im Gd_2SnS_5 -Typ das Seltenerd-Metall ($Ln = \text{Gd} - \text{Yb}$) hingegen nur achtfach. Das Zinn ist in beiden Fällen oktaedrisch von Schwefel umgeben. Die Samariumverbindung Sm_2SnS_5 stellt eher einen Übergangstyp dar, über den sich die Strukturänderung vollzieht.

Beschränkt man sich bei der Auswahl von Ln auf Europium, so kommt man zu einer Reihe von Verbindungen, die eine Vielfalt von unterschiedlichen Verknüpfungen und Anordnungen der SnS_x -Polyeder aufweisen. Diese Verbindungen präsentieren sich entweder durch den divalenten Valenzzustand der Eu-Atome oder durch die gemischte Valenz des Europiums.

In der Literatur sind bislang nur sechs ternäre Europium-Thiostannate beschrieben. Ihre Kristallstruktur wird meistens durch isolierte oder verknüpfte SnS_4 -Tetraeder

4.1 Einleitung

charakterisiert, die durch Eu-Atome getrennt sind. Dabei kann Europium sowohl die Wertigkeit zwei als auch drei besitzen. Zu den Verbindungen, in denen ausschließlich zweiwertiges Europium vorliegt, gehören $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ ^[27], Eu_2SnS_4 ^[28] und auch Eu_2SnS_5 . Eu_2SnS_5 hat man als isotyp zu Sm_2SnS_5 betrachtet, wobei die Eu-Atome fälschlicherweise als Eu^{3+} -Atome beschrieben wurden^[80]. Erst durch die magnetischen Messungen an Eu_2SnS_5 konnte das Vorhandensein von Eu^{2+} ^[81] bewiesen werden, was später die korrekte Kristallstruktur mit den Sn–S-Polyedern und den S_3^{2-} -Gruppen bestätigte. $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ wird als Beispiel für dynamisch-zwischenvalentes Europium genannt^[80], obwohl das sowohl die ¹¹⁵Eu-Mößbauer-Spektroskopie als auch magnetische Messungen nie bestätigt haben. Einkristalldaten von $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ und $\text{Sr}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ ^[29, 82] deuten stark daraufhin, dass beide Verbindungen isotyp zueinander sind und dass $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ Europium im Valenzzustand Eu^{2+} beinhaltet.

$\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbam* mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Europium ist achtfach entweder in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas oder eines tetragonalen Prismas von Schwefel koordiniert. Die eckenverknüpften SnS_4 -Tetraeder bilden entlang der *c*-Achse eindimensionale Ketten.

Die Kristallstruktur der Verbindung Eu_2SnS_4 , die in der Raumgruppe *Pnma* kristallisiert, zeichnet sich durch isolierte, stark verzerrte SnS_4 -Tetraeder und EuS_7 -Polyeder aus. Die einfach überkappten trigonalen Prismen um die Eu-Atome bilden ein dreidimensionales Netzwerk, in dessen Kanälen sich die Sn-Atome befinden.

Eu_2SnS_5 ^[83] mit den fälschlicherweise als Eu^{3+} bestimmten und physikalisch zu kurzen Sn–Sn- und S–S-Abständen, die nur unter der Annahme von jeweiligen Halbbesetzungen dieser Punktlagen zu vermeiden sind, wurde von *R. Pocha*^[29] genauer untersucht. Dazu wurde die Verbindung $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}$ synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert. Aus der Kristallstrukturlösung stellte *R. Pocha* fest, dass sich die Gitterparameter dieser Verbindung nur durch die Verdopplung einer Achse unterscheiden und die Struktur SnS_4 -Tetraeder, Sn_2S_6 -Einheiten sowie S_3^{2-} -Gruppen enthält.

Als weiteres Beispiel für eine ternäre Verbindung im System Eu–Sn–S, in der neben divalentem Europium auch trivalentes Europium vorliegt, wurde von *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ^[27] erwähnt. Die Kristallstruktur enthält im Gegensatz zu

den oben aufgeführten Verbindungen $\text{Eu}_3\text{Sn}_2\text{S}_7$ und Eu_2SnS_4 keine isolierten SnS_4 -Einheiten mehr, sondern eindimensionale Ketten kantenverknüpfter $\text{SnS}_2\text{S}_{4/2}$ -Oktaeder sowie eckenverknüpfter $\text{SnS}_3\text{S}_{2/2}$ -trigonaler Bipyramiden, welche durch die Europiumionen separiert werden. *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* vermuteten eine statisch gemischte Valenz der Eu-Atome, obwohl eine dynamisch-gemischte Valenz der fünf kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen nicht ausgeschlossen ist, weil eine eindeutige Zuordnung zu den Valenzen des Europiums anhand der Bindungslängen nicht möglich ist. Auch die ersten magnetischen Messungen^[84] unterstützen die Summenformel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$, aber die Existenz einer statisch gemischten Valenz des Europiums wurde damit noch nicht bestätigt. Für die Bestimmung des Valenzzustandes der Eu-Atome eignet sich neben magnetischen Messungen hauptsächlich die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie. Deshalb wurde die Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ neu hergestellt und die Synthese so weit optimiert, dass keine Europiumsulfide als Nebenphasen entstanden sind.

4.2 Synthese

Weil sowohl für die magnetischen Messungen als auch für die Mößbauer-Spektroskopie die Reinheit der untersuchten Verbindung bedeutend ist, wurden bei der Synthese verschiedene Ausgangsstoffe angesetzt. Der vorgeschlagene Synthesevorgang von *S. Jaulmes* (durch direkte Reaktion zwischen EuS , SnS_2 und S in stöchiometrischem Gemenge bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ in einer evakuierten Kieselglasampulle) hat sich nicht bewährt, da als Nebenphase ferromagnetisches EuS ^[85] entstanden ist. Auch Synthesen nur aus den Elementen brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Neben der Phase $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ wurden EuS und Eu_3S_4 beobachtet. Als beste Methode zur phasenreinen Darstellung von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ hat sich die Reaktion von SnS_2 mit Eu-Metall und S-Pulver erwiesen. Als Reaktionsgefäß wurde ein Korundfingertiegel benutzt, der unter Argonatmosphäre in eine Ampulle aus Kieselglas eingeschmolzen wurde. Die so präparierte Probe wurde in einem widerstandsbeheizten Röhrenofen erhitzt. Dabei wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht, 24 Stunden auf diesem Wert gehalten und anschließend mit $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das so erhaltene Präparat wurde in einer Achatreibschale grob homogenisiert, erneut in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen und nochmals 24 Stunden bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ getempert.

4.3 Einkristallstrukturanalyse

Nach dem erneuten Tempern konnte $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ als röntgenhomogenes, schwarz metallisch-glänzendes Pulver erhalten werden, welches gegenüber Luft und Feuchtigkeit beständig ist.

4.3 Einkristallstrukturanalyse

Aus dem Pulverpräparat wurde ein Kristall ausgelesen, der auf einer Buerger-Precession Kamera getestet wurde. Die Kristallstruktur der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Röntgenbeugungsdaten wurden bei Raumtemperatur mit einem IPDS Diffraktometer der Fa. STOE gesammelt. Die aus den Intensitätsdaten ermittelten Auslöschungsbedingungen führten zu den orthorhombischen Raumgruppen $Pmc2_1$, $Pmna$ und $Pma2$. In der Raumgruppe $Pmc2_1$ konnte die Strukturverfeinerung sinnvoll durchgeführt werden^[57]. Die Verfeinerung der Einkristalldaten unter Verwendung der Daten von *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* als Startwerte konvergierte nach wenigen Zyklen bei einem R_1 -Wert von 4.85 %. Dabei konnten sowohl die Metalle als auch die Leichtatome anisotrop verfeinert werden. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Tabelle 4-1 aufgelistet. Die verfeinerten Ortsparameter sowie die äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4-2 wiedergegeben.

Tabelle 4-1: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$^[26]
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$		1500.59
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pm2_1b$ (Nr. 26)
Kristallgröße / mm^3	0.07 x 0.07 x 0.06	0.04 x 0.15 x 0.15
Gitterparameter / pm	$a = 390.8(1)$ $b = 2011.5(4)$ $c = 1145.1(2)$	$a = 392.4(1)$ $b = 1150.9(1)$ $c = 2021.9(1)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	900.2(3)	913.2(5)
Z	2	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.536	5.2
μ / mm^{-1}	22.60	-
$2\theta / ^\circ$	5.7 – 66.0	-
Datensammlung		
Diffraktometer	STOE IPDS	Nonius CAD 4
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
gemessene Reflexe	11628	1332
Symmetrieunabhängige Reflexe	3748	1332
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	3048	-
R_{int}	0.065	-
h, k, l	$\pm 5, \pm 30, \pm 17$	-
T_{min}	0.326	-
T_{max}	0.384	-
Verfeinerung		
R_I -Werte (alle Daten)	0.0485	0.048
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0519	-
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0312	-
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0484	-
GooF	0.893	-
Parameter	122	-
Flack-Parameter	-0.02(1)	-
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.09	-
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-1.86	-
Extinktionskoeffizient	0.0006(3)	-

4.4 Strukturbeschreibung

Tabelle 4-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in Eu₅Sn₃S₁₂.

Eu ₅ Sn ₃ S ₁₂	Wyck	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Eu1	2 <i>b</i>	1/2	0.08389(3)	0.81097(5)	92(2)
Eu2	2 <i>b</i>	1/2	0.10604(3)	0.17491(5)	70(2)
Eu3	2 <i>b</i>	1/2	0.25938(3)	0.59058(6)	88(2)
Eu4	2 <i>b</i>	1/2	0.38386(3)	0.22765(6)	93(2)
Eu5	2 <i>b</i>	1/2	0.58887(3)	0.35336(5)	80(2)
Sn1	2 <i>a</i>	0	0.08863(4)	0.48369(7)	83(2)
Sn2	2 <i>a</i>	0	0.25039(4)	-0.00005(9)	85(2)
Sn3	2 <i>a</i>	0	0.57452(4)	0.01314(7)	70(2)
S1	2 <i>b</i>	1/2	0.0144(2)	0.5511(3)	103(6)
S2	2 <i>b</i>	1/2	0.1596(2)	0.4004(3)	86(5)
S3	2 <i>b</i>	1/2	0.2441(2)	0.1515(3)	106(6)
S4	2 <i>b</i>	1/2	0.5091(2)	0.0706(3)	130(6)
S5	2 <i>b</i>	1/2	0.7406(2)	0.3562(3)	92(5)
S6	2 <i>a</i>	0	0.0302(2)	0.2879(3)	80(5)
S7	2 <i>a</i>	0	0.1256(2)	0.0003(3)	78(5)
S8	2 <i>a</i>	0	0.1559(2)	0.6634(3)	88(5)
S9	2 <i>a</i>	0	0.3230(2)	0.4071(3)	108(5)
S10	2 <i>a</i>	0	0.3741(2)	0.0247(3)	75(5)
S11	2 <i>a</i>	0	0.4866(2)	0.3200(3)	84(5)
S12	2 <i>a</i>	0	0.6422(2)	0.1969(2)	84(5)

4.4 Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten enthält drei kristallographisch unterschiedliche Sn-Atome, fünf Eu-Atome und zwölf S-Atome. Wie in Abbildung 4-1 deutlich zu sehen ist, kann man die Kristallstruktur von Eu₅Sn₃S₁₂ als eindimensionale Ketten aus kantenverknüpften SnS₂S_{4/2}-Oktaedern sowie eckenverknüpften SnS₃S_{2/2}-trigonalen Bipyramiden beschreiben, die parallel entlang der *a*-Achse angeordnet sind. Die Sn-S-Bindungslängen sind mit 246.3 - 261.6 pm in den SnS₆-Einheiten und 239.3 - 253.0 pm in den SnS₅-Einheiten (s. Tabelle 4-4) etwas länger als die der SnS₄-

Tetraeder in Eu_2SnS_4 mit einer Bindungslänge von 240 pm. In $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ existieren fünf kristallographisch unterschiedliche Europiumlagen. Die Europiumatome sind von sieben oder acht Schwefelatomen umgeben und formen so trigonale Prismen, bei denen ein oder zwei quadratische Flächen durch zusätzliche Schwefelatome überkappt sind.

Eu1, Eu3 und Eu4 besitzen jeweils acht Nachbarn mit einer durchschnittlichen Eu–S-Bindungslänge von 309, 303.9 und 304.6 pm (s. Tabelle 4-3), wobei keine Bindung kürzer als 296.1 pm ist (s. Abbildung 4-2). Im Gegensatz dazu ist Eu2 nur von sieben Schwefelatomen umgeben, deren mittlerer Atomabstand 280.5 pm beträgt (s. Tabelle 4-3), jedoch keine Bindung länger als 282.3 pm ist.

Eu5 ist wie Eu3 und Eu4 von acht Schwefelatomen mit Bindungslängen von bis zu 317.4 pm umgeben. Sechs davon formen ein trigonales Prisma mit Bindungslängen von nur 286.4 oder 286 pm (s. Tabelle 4-3), so dass sich im Mittel eine Bindungslänge von 292.6 pm ergibt. Diese liegt zwischen den Bindungslängen in den Koordinationspolyedern der Atome Eu1, Eu3 und Eu4 (~ 305 pm) und dem von Eu2 (280.5 pm). Anhand dieser Ergebnisse muss es sich bei den Eu1-, Eu3- und Eu4-Lagen um divalentes Europium und bei der Eu2-Lage um trivalentes Europium handeln. Die Eu5 Position kann anhand der Atomabstände nicht eindeutig einer Europiumspezies zugeordnet werden. Jedoch spricht der kurze Bindungsabstand zum nächsten Nachbarn und dem erforderlichen Ladungsausgleich entsprechend der Summenformel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ für dreiwertiges Europium auf der Eu5-Position.

4.4 Strukturbeschreibung

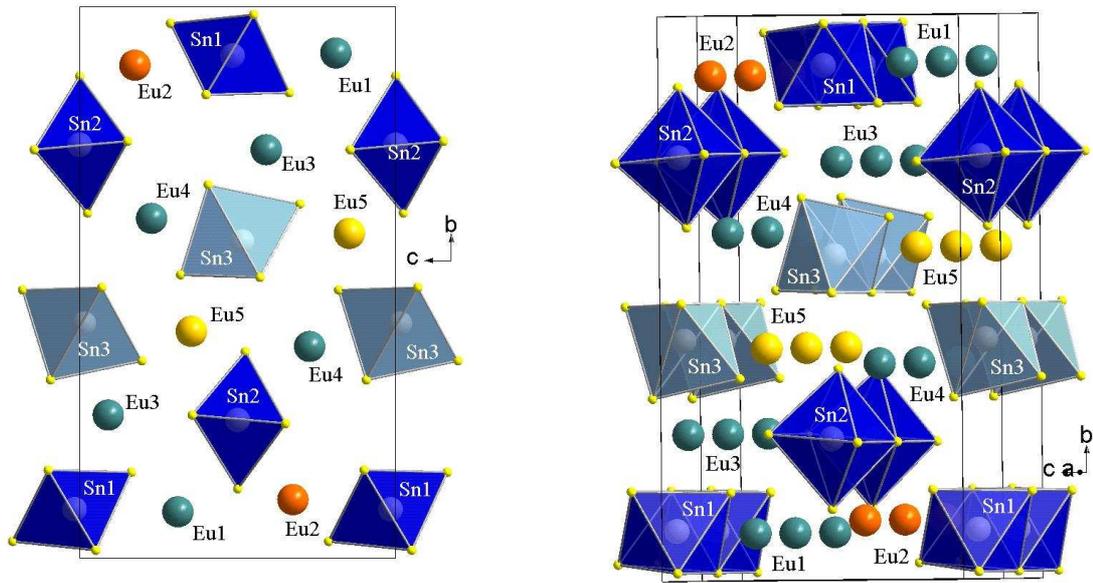


Abbildung 4-1: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in der bc -Ebene. Die oktaedrisch (Sn1, Sn2), sowie die trigonal bipyramidal (Sn3) koordinierten Zinnatome sind als blaue Polyeder hervorgehoben.

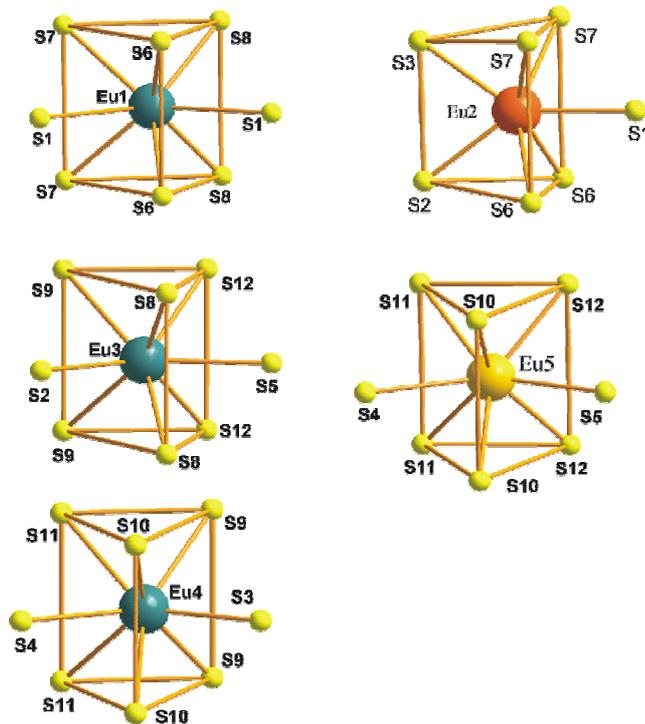


Abbildung 4-2: Koordinationspolyeder der Eu-Atome in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

4 Untersuchungen an $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

Tabelle 4-3: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$			$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}^{[26]}$		
Eu1	S8	296.1(2) 2x	Eu1	S9	309.5(7) 2x
	S6	302.6(2) 2x		S11	306.0(6) 2x
	S7	303.7(3) 2x		S12	340.9(6) 2x
	S1	328.8(3)		S3	294.5(8)
	S1	338.6(3)		S5	310.8(9)
	Ø Eu–S	309.0		Ø Eu–S	314.8
Eu2	S3	279.0(3)	Eu5	S1	282.3(8)
	S6	279.7(2) 2x		S6	281.1(6) 2x
	S2	279.8(3)		S2	280.9(9)
	S1	280.7(3)		S3	281.6(7)
	S7	282.3(2) 2x		S7	283.6(7) 2x
	Ø Eu–S	280.5		Ø Eu–S	282.0
Eu3	S2	296.1(3)	Eu3	S2	297.9(8)
	S8	297.5(2) 2x		S8	298.3(6) 2x
	S12	303.6(2) 2x		S10	305.0(6) 2x
	S5	304.2(3)		S4	305.6(9)
	S9	314.2(3) 2x		S9	316.6(7) 2x
	Ø Eu–S	303.7		Ø Eu–S	305.4
Eu4	S3	294.3(3)	Eu4	S1	329.9(9)
	S11	303.4(2) 2x		S6	303.9(6) 2x
	S10	304.3(2) 2x		S7	305.1(7) 2x
	S9	308.9(3) 2x		S8	298.3(6) 2x
	S4	309.5(3)		S1	341.3(9)
	Ø Eu–S	304.6		Ø Eu–S	310.7
Eu5	S12	286.0(2) 2x	Eu2	S12	287.8(5) 2x
	S11	286.4(2) 2x		S11	287.9(6) 2x
	S10	286.8(2) 2x		S10	287.0(6) 2x
	S5	305.2(3)		S5	319(1)
	S4	317.4(4)		S4	306.5(8)
	Ø Eu–S	292.6		Ø Eu–S	293.9

4.5 Strukturbeschreibung

Tabelle 4-4: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$			$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}^{[26]}$		
Sn1	S8	246.3(3)	Sn1	S7	252.2(8)
	S6	253.1(3)		S11	251.0(8)
	S1	257.8(2) 2x		S3	262.8(6) 2x
	S2	260.1(2) 2x		S4	257.5(6) 2x
	Ø Sn-S	255.9		Ø Sn-S	257.3
Sn2	S10	250.4(3)	Sn2	S6	254.6(-)
	S7	251.0(3)		S8	247.6(8)
	S5	256.1(2) 2x		S1	259.0(5) 2x
	S3	261.6(2) 2x		S2	261.3(6) 2x
	Ø Sn-S	256.1		Ø Sn-S	257.1
Sn3	S9	239.3(3)	Sn3	S9	240.7(9)
	S4	244.6(2) 2x		S5	245.7(5) 2x
	S12	250.7(3)		S10	252.0(8)
	S11	253.0(3)		S12	254.0(9)
	Ø Sn-S	246.4		Ø Sn-S	247.6

4.5 Magnetische Messungen

In Abbildung 4-3 ist sowohl die magnetische als auch die inverse magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur bei einem konstanten Feld von 1 kOe dargestellt. Die Suszeptibilität steigt dabei mit sinkender Temperatur und zeigt Curie-Weiss Verhalten. Das experimentell ermittelte magnetische Moment beträgt $13.9(1) \mu_{\text{B}}/\text{FE}$ und liegt damit sehr nahe am theoretisch berechneten Wert für $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$ von $13.75 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$. Das Verhalten von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bei tieferen Temperaturen (unterhalb 5 K) deutet auf eine antiferromagnetische Ordnung hin, was gut aus dem Fenster in Abbildung 4-3 zu ersehen ist. Abbildung 4-4 zeigt die Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bei 300 K, 100 K, 30 K, 10 K und 3 K. Bei 300 K, 100 K und 30 K beobachtet man einen linearen Anstieg der Kurve, was für Paramagneten typisch ist. Bei 3 K lässt sich ein metamagnetischer Übergang beobachten.

Metamagnetismus wird beobachtet, wenn das Spinsystem bei konstanten Temperaturen und steigenden Feldern aus einem antiferromagnetischen in eine ferromagnetische Ordnung übergeht. Dieses Verhalten wurde bei einigen Lanthanoiden beobachtet (z.B. Tb : $T_{\text{C}} = 216 \text{ K}$, $T_{\text{N}} = 226 \text{ K}$; ^[86]).

Die maximale Magnetisierung bei 3 K liegt bei $20.8 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$. Somit ergibt sich eine vollständige parallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen.

4.5 Magnetische Messungen

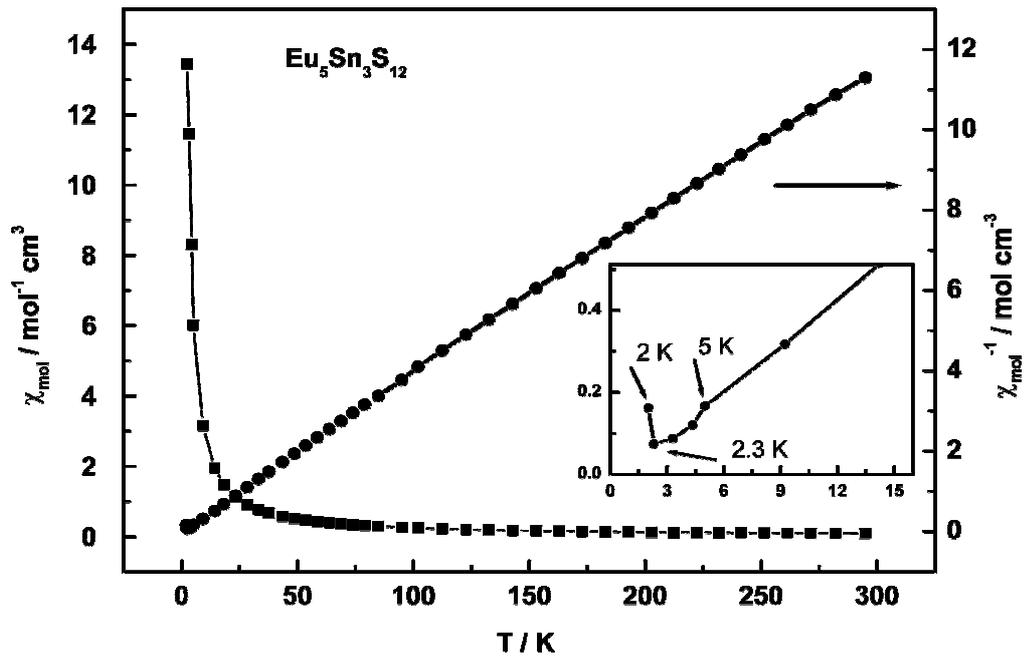


Abbildung 4-3: Temperaturabhängigkeit der magnetischen und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 10 kOe von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Das Fenster zeigt den Tieftemperaturbereich.

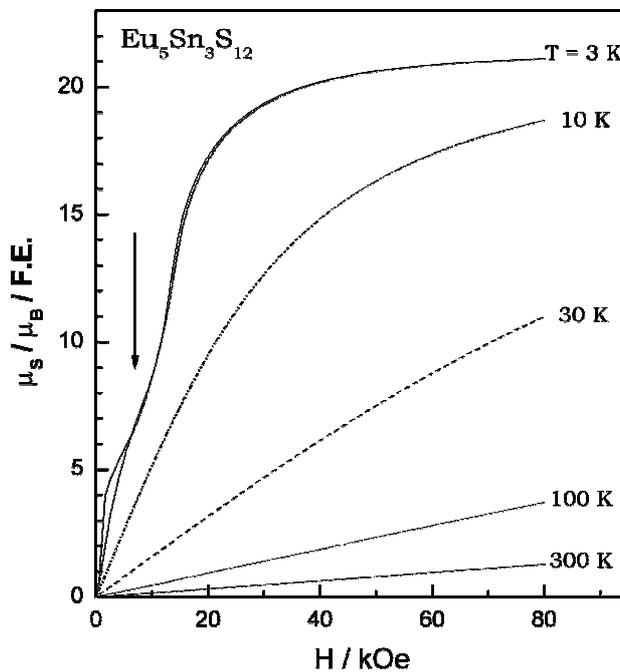


Abbildung 4-4: Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 3 K bis 300 K. Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 kOe bis 80 kOe.

4.6 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Zur Klärung des Valenzzustandes der Eu-Atome wurden ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) bei 298 K, 78 K und 4.2 K aufgenommen. Diese sind mit Transmissions-Integral-Anpassungen in Abbildung 4-5 aufgeführt. In dem gesamten Temperaturbereich beobachtet man jeweils zwei Signale: ein Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von ca. -12 mm/s, das für zweiwertiges Europium typisch ist, und das zweite Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von ca. 0.5 mm/s, das in dem Bereich für dreiwertiges Europium liegt (Kapitel 3-3). Die getrennten Linien deuten darauf hin, dass das $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ kein dynamisch-zwischenvalentes Europium enthält, sondern statisch gemischte Valenzen von Eu^{2+} und Eu^{3+} . Das Flächenverhältnis der beiden Signale $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ bei 4.2 K beträgt 60/40 und ist damit zur postulierten Formel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ kongruent. Daneben ist das Eu^{2+} -Signal bei 4.2 K leicht verbreitert, was durch ein schwaches Hyperfeinfeld aufgrund der magnetischen Ordnung verursacht wird.

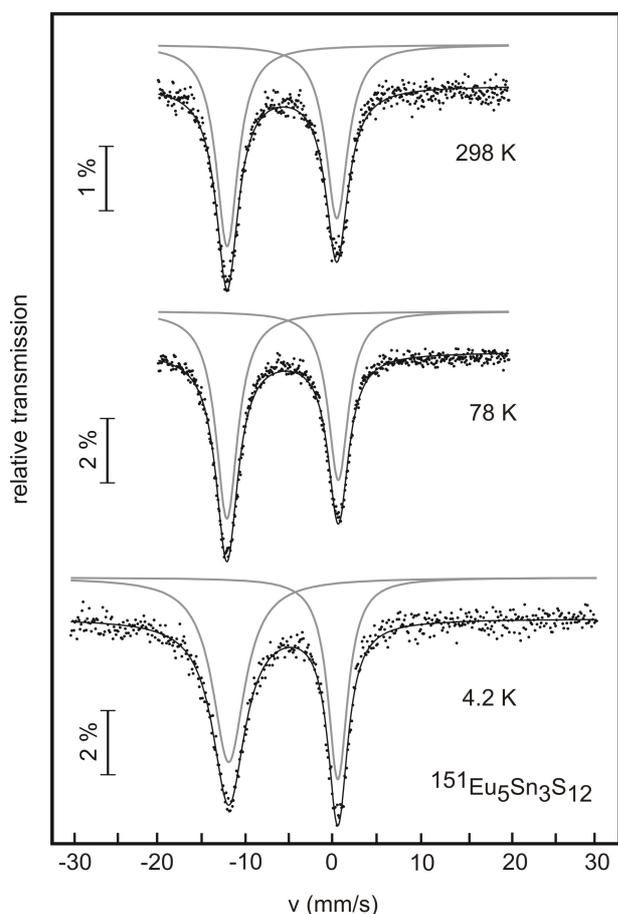


Abbildung 4-5: Experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 298 K bis 4.2 K.

4.7 ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie

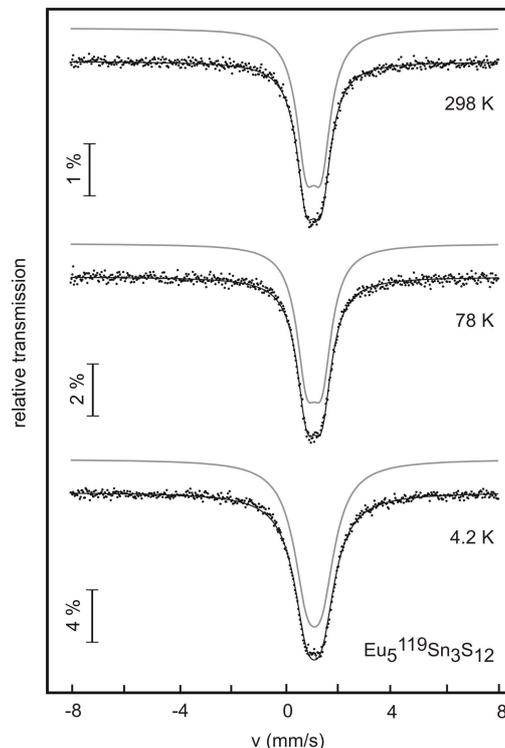
Sämtliche Parameter der Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ sind in der Tabelle 4-5 aufgelistet.

Tabelle 4-5: Parameter der Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T; ferner sind die Isomerieverschiebung δ und die Linienbreite Γ angegeben.

T/K	$\delta_1/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma_1/\text{mm s}^{-1}$	$\delta_2/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma_2/\text{mm s}^{-1}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$
298	-12.12(1)	3.06(4)	0.41(1)	3.08(5)	54(2)/46(2)
78	-12.15(9)	3.05(3)	0.58(1)	2.82(3)	57(2)/43(2)
4.2	-11.95(2)	4.46(2)	0.53(6)	2.72(2)	60(2)/40(2)

4.7 ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie

Zur Untersuchung des Valenzzustandes der Sn-Atome wurden ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren ($\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle) von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ gemessen. Abbildung 4-6 zeigt die aufgenommenen Spektren zwischen 298 K und 4.2 K. Alle aufgenommenen Spektren zeigen jeweils ein einziges Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von ca. 1.1 mm/s und einer experimentellen Linienbreite Γ von ca. 0.9 mm/s mit einer Quadrupol-Aufspaltung von ca. 0.6 mm/s. Die hier bestimmte Isomerieverschiebung ist



vergleichbar mit der in den Verbindungen SnS_2 ($\delta = 1.3 \text{ mm/s}$) und Sn_2S_3 ($\delta = 1.15 \text{ mm/s}$)^[87], die auch Sn^{4+} enthalten (Tabelle 3-2). Alle Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ sind in Tabelle 4-6 aufgelistet.

Abbildung 4-6: Experimentell bestimmte und simulierte ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 298 bis 4.2 K.

Tabelle 4-6: Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in Abhängigkeit von Temperatur T; ferner sind die Isomerieverschiebung δ , die Linienbreite Γ sowie die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q angegeben.

T/K	$\delta_1/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_{Q1}/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma_1/\text{mm s}^{-1}$
298	1.11(4)	0.56(1)	0.88(2)
78	1.14(8)	0.58(1)	0.89(2)
4.2	1.14(3)	0.67(6)	1.11(1)

4.8 Diskussion

Die Kristallstrukturanalyse hat ähnliche Ergebnisse zu den von *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* publizierten Daten geliefert. Man findet zwei Sn-Atome mit oktaedrischer Koordination und ein Sn-Atom welches in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert ist, die jeweils eindimensionale Ketten entlang [100] ausbilden. Aus den fünf kristallographisch unterschiedlichen Europiumlagen sind drei Eu-Atome achtfach von Schwefel umgeben und bilden trigonale Prismen, bei denen zwei quadratische Flächen durch weitere S-Atome überkappt sind. Die durchschnittlichen Eu-S-Atomabstände stimmen mit den Literaturwerten überein. Das vierte Eu-Atom ist wie die oben genannten Eu-Atome achtfach von S-Atomen koordiniert und bildet ebenso ein zweimal überkapptes trigonales Prisma. Sechs Eu-S-Atomabstände, die das Prisma bilden, liegen zwischen 286.0(2) pm und 286.8(2) pm, wobei die Eu-S-Atomabstände der zwei überkappten S-Atome 305.2(3) pm und 317.4(4) pm (s. Tabelle 4-3) betragen. (Der durchschnittliche Wert für alle Eu-S-Atomabstände liegt bei 294 pm.) Im Gegensatz dazu ist das letzte Eu-Atom nur von sieben S-Atomen koordiniert, deren mittlere Bindungslänge 281 pm beträgt, jedoch keine Bindung länger als 282.3(2) pm (s. Tabelle 4-3) ist. Eine eindeutige Zuordnung der Valenzen des Europiums anhand der Bindungslängen ist nicht möglich, weil das achtfach koordinierte Eu-Atom mit dem durchschnittlichen Eu-S-Atomabstand von 294 pm genau zwischen den Abständen der trivalenten bzw. divalenten Ionen liegt.

^{151}Eu -Mößbauer-Spektren haben gezeigt, dass das $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ kein dynamisch-zwischenvalentes Europium enthält, sondern eine statisch gemischte Valenz von Eu^{2+}

4.8 Diskussion

und Eu^{3+} . Auch das Flächenverhältnis der beiden Signale $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ mit 60/40 spricht für die Formel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Magnetische Messungen ergeben eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den publizierten Werten von *T. I. Volkonskaya* et al.^[84] und unterstützen somit ebenfalls die Aufstellung der Summenformel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Anhand der experimentellen Ergebnisse stellt sich heraus, dass die vermutete Existenz einer statisch gemischten Valenz der Eu-Atome von *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* bestätigt werden kann.

5 Neue quaternäre Thiostannate

5.1 $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$)

In der Literatur sind die quaternären Thiostannate $\text{Eu}_3\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{S}_9$ und $\text{Eu}_2\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{S}_9$ ^[30] erwähnt, welche isotyp zu $\text{Eu}_4\text{Sn}_2\text{S}_9$ kristallisieren. V. A. *Gasymov* et al. geben in ihrer Publikation allerdings lediglich die Gitterparameter und die Raumgruppe an; Strukturdaten wurden nicht erwähnt.

Auch *Flahaut* et al.^[80] diskutierten die Möglichkeit, Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Eu}_3\text{Ln}_2\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) herzustellen. Es sollte möglich sein, die beiden Eu^{3+} -Ionen in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ durch dreiwertige Seltenerd-Elemente zu ersetzen. Als Beispiel wurde $\text{Eu}_3\text{Yb}_2\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ genannt. Dazu wurden jedoch keine kristallographischen Daten angegeben.

In diesem Teil der Arbeit wurden Experimente zur Synthese von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Eu}_3\text{Ln}_2\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) durchgeführt. Mit röntgenographischen sowie magnetischen und Mößbauer-spektroskopischen Messungen sollen die Verbindungen näher charakterisiert werden.

5.2 Synthese

Für die Syntheseveruche zu $\text{Eu}_3\text{Ln}_2\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) wurde die von *Flahaut* et al.^[80] vorgeschlagene Hochtemperaturreaktion von SnS_2 , EuS mit Ln_2S_3 vorgenommen. Die Präparate fielen als graue Pulver mit metallisch glänzenden kristallinen Bestandteilen an, die gegen Luft und Feuchtigkeit unempfindlich sind. Die Pulverdiffraktogramme zeigten die Reflexmuster von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, jedoch sind die Reflexlagen verschoben. Als Nebenphasen wurde EuS und Ln_2S_3 identifiziert.

Aus den Präparaten wurden stäbchenförmige Kristalle ausgewählt und auf dem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer bei Raumtemperatur untersucht. Aus der Einkristallstrukturanalyse ergab sich, dass es sich bei den gemessenen Kristallen um

5.3 Einkristallstrukturanalyse

neue quaternäre Seltenerd-Thiostannate mit der Zusammensetzung $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ handelt, welche isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ kristallisieren^[88, 89].

Da sowohl für die magnetischen Messungen als auch für die Mößbauer-Spektroskopie die Reinheit der untersuchten Verbindung bedeutend ist, wurden für die genaueren Kristallstrukturdaten und für die Durchführung der magnetischen Messungen neue Präparate der Zusammensetzung $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) hergestellt.

Der vorgeschlagene Syntheseweg von *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol*^[27] hat sich nicht bewährt, da als Nebenphase ferromagnetisches EuS ^[85] entstanden ist. Auch Synthesen nur aus den Elementen brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Neben $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) wurden EuS und Eu_3S_4 beobachtet. Als beste Methode zur phasenreinen Darstellung von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ hat sich die Reaktion von SnS_2 mit den Elementen erwiesen.

Die Darstellung der ternären Seltenerd-Thiostannate erfolgte nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode. Die Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ wurden durch Erhitzen der Elemente Eu , Ln , S ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) mit dem binären Sulfid SnS_2 in stöchiometrischen Mengen auf Temperaturen zwischen 800 - 870 °C erhalten. Als Reaktionsgefäß wurde ein Korundfingertiegel benutzt, der unter Argonatmosphäre in eine Ampulle aus Kieselglas eingeschmolzen wurde. Im Anhang in Tabelle 13-2 sind die genauen Darstellungsbedingungen aller synthetisierten ternären Thiostannate zusammengefasst. Alle Verbindungen fielen als feinkristalline, silbrig glänzende Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit stabil sind.

5.3 Einkristallstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ wurden die Reflexintensitäten stäbchenförmiger Kristalle bei Raumtemperatur gemessen. Zuerst wurden ausgewählte Kristalle, die unter dem Stereomikroskop (Fa. Leica) isoliert wurden, auf einer Buerger-Precession Kamera getestet. Da die Reflexe bei einigen Kristallen relativ schwach waren, wurden die Intensitätsdaten an einem Enraf-Nonius Kappa Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor aufgenommen. Anschließend wurde eine Multiscan-Absorptionskorrektur mit dem Programm Scalepack^[55] durchgeführt. Bei

den Kristallen mit ausreichenden Reflex-Intensitäten erfolgte die Datensammlung mit einem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer. Die aus den Intensitätsdaten ermittelten Auslöschungsbedingungen führten zu den orthorhombischen Raumgruppen $Pmc2_1$, $Pmna$ oder $Pma2$. In der Raumgruppe $Pmc2_1$ konnten die Kristallstrukturen gelöst werden.

Bei den Verbindungen mit leichteren Seltenerd-Elementen wie z.B. La, Ce, Pr konnten neben den Einkristallen auch Mehrlingskristalle beobachtet werden, welche eine hexagonale Metrik vortäuschen. Dieses Verhalten ist für Verbindungen bekannt, in denen das Verhältnis c/a nahe dem Wert $1/\sqrt{3}$ liegt. Im Falle von $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ konnten nur Mehrlingskristalle identifiziert werden, deren Kristallstruktur in der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pmc2_1$ als Drilling von Inversionszwillingen verfeinert werden konnten. Die verwendeten Transformations-Matrizen befinden sich im Anhang in Abbildung 13-1.

Mit Hilfe Direkter Methoden (SHELXS-97^[56]) wurden die Lagen der Schweratome bestimmt und mit dem Programm SHELXL-97^[57] verfeinert. Anschließend ergaben sich die Positionen der übrigen Atome durch Differenz-Fourier-Synthesen. Die Struktur konnte erfolgreich für alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert werden. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 13-13 bis 13-19 und die Auslenkungsparameter in Tabelle 11-5 zusammengefasst.

Die verfeinerten Ortsparameter sind in Tabelle 13-10 bis 13-12 wiedergegeben.

5.4 EDX-Analytik

Von einigen Einkristallen der Verbindung $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) konnten Analysen der elementaren Zusammensetzung durch EDX-Untersuchungen an einem JEOL JFM-6500F durchgeführt werden. Die anhand der Summenformel $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ erwarteten Atomprozentante $\text{Eu} : \text{Ln} : \text{Sn} : \text{S}$ von 20 : 5 : 15 : 60 konnten durch die Messung bestätigt werden. Die Ergebnisse der EDX-Messung sind in Tabelle 13-6 wiedergegeben.

5.5 Strukturbeschreibung

Da die Struktur für alle in diesem Kapitel erwähnten Verbindungen gleich ist, wird sie exemplarisch am Beispiel von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ erläutert. Auf die Besonderheiten der weiteren Seltenerd-Thiostannate wird später hingewiesen.

Aus der Einkristallstruktur ergab sich ein orthorhombisches System (Raumgruppe $Pmc2_1$) mit den Parametern $a = 392.0(1)$ pm, $b = 2013.2(4)$ pm, $c = 1145.9(2)$ pm (s. Tabelle 5-1). Die Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten enthält drei Sn-Atome, vier Eu-Atome, ein Lu-Atom und zwölf S-Atome (s. Tabelle 5-2). Die Lu-Lage weist keine Mischbesetzung mit Eu auf. Zwei Sn-Atome (Sn1, Sn2) sind in Form eines Oktaeders von sechs S-Atomen koordiniert. Diese $\text{SnS}_2\text{S}_{4/2}$ -Einheiten sind entlang [100] über gemeinsame Kanten verknüpft. Die Sn–S-Atomabstände betragen 247.1(3) pm bis 262.2(2) pm. Das dritte Sn-Atom (Sn3) mit der fünffachen Schwefel-Koordination bildet trigonale Bipyramiden, welche eckenverknüpfte eindimensionale Ketten ($\text{SnS}_3\text{S}_{2/2}$ -Einheiten) ausbilden, die entlang der a -Achse verlaufen. Die Sn–S-Bindungslängen betragen hier zwischen 241.1(3) pm bis 253.0(3) pm. In beiden Fällen der Sn–S-Polyeder sind die Sn–S-Bindungslängen etwas länger (s. Tabelle 5-3) als in den SnS_4 -Tetraedern (Eu_2SnS_4 : Sn–S-Bindungslänge von 240 pm). Aus den vier kristallographisch unterschiedlichen Europium-Lagen sind drei Eu-Atome (Eu1, Eu3, Eu4) achtfach von Schwefel umgeben und bilden trigonale Prismen, bei denen zwei quadratische Flächen durch zwei weitere S-Atome überkappt sind. Die durchschnittlichen Eu–S-Atomabstände betragen 310.7 pm, 304.3 pm und 305.2 pm, wobei keine Bindung kürzer als 297.7(2) pm ist (s. Tabelle 5-4). Das vierte Eu-Atom (Eu5) ist wie die oben genannten Eu-Atome (Eu1, Eu3, Eu4) achtfach von S-Atomen koordiniert und bildet ebenso ein zweifach überkapptes trigonales Prisma. Sechs Eu–S-Atomabstände, die das Prisma bilden, liegen zwischen 286.7(2) pm und 288.5(2) pm, wobei die Eu–S-Atomabstände der zwei überkappten S-Atome 311.1(3) pm und 322.8(4) pm betragen. (Der durchschnittliche Wert für alle Eu–S-Atomabstände liegt bei 295.1 pm.) Im Gegensatz dazu ist das Lu-Atom nur von sieben S-Atomen koordiniert, deren mittlere Lu–S-Bindungslänge 277.3 pm beträgt, jedoch keine Bindung länger als 278.2(2) pm ist.

Anhand dieser Ergebnisse wurde, wie bei der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, den drei Eu-Atomen (Eu1, Eu3, Eu4), dessen durchschnittliche Eu–S-Atomabstände länger als 304 pm sind, die Zweiwertigkeit zugeordnet. Dagegen wurde das Eu-Atom (Eu5) mit den kürzeren Eu–S-Atomabständen analog der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ als dreiwertig gekennzeichnet. Somit ergibt sich die Summenformel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}^{3+}\text{Lu}^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$. Eine eindeutige Zuordnung der Valenz des Eu5 anhand der Bindungslängen ist nicht möglich, weil das achtfach koordinierte Eu-Atom mit dem durchschnittlichen Eu–S-Atomabstand von 295.1 pm genau zwischen den Abständen der trivalenten bzw. divalenten Ionen liegt. Ob es sich in diesem Fall auch um eine vermutete statisch gemischte Valenz wie bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ handelt, müssen ^{151}Eu -Mößbauer-spektroskopische und magnetische Messungen zeigen.

Sehr bemerkenswert ist bei dieser Verbindung, dass eine geordnete Verteilung von Lutetium, die sinnvoll wäre, nicht stattfindet. Lutetium bevorzugt ganz eindeutig die kleinste Lücke, welche sonst nur von Eu^{3+} besetzt ist. Dieses Erkenntnis ist keinesfalls selbstverständlich, weil man normalerweise bei $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$ an den dreiwertigen Lagen eine Mischbesetzung Eu/Lu erwarten würde.

5.5 Strukturbeschreibung

Tabelle 5-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1523.60
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)
Kristallgröße / mm^3	0.11 x 0.05 x 0.04
Gitterparameter / pm	$a = 390.0(1)$ $b = 2013.2(4)$ $c = 1145.9(2)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	904.4(3)
Z	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.595
μ / mm^{-1}	24.48
$2\theta / ^\circ$	5.7 – 66.0
Datensammlung	
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	numerisch
gemessene Reflexe	9772
Symmetrieunabh. Reflexe	3719
davon beobachtete	3298
Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	
R_{int}	0.051
h, k, l	$\pm 5, -30 \rightarrow +27, -16 \rightarrow +17$
T_{min}	0.161
T_{max}	0.420
Verfeinerung	
R_I -Werte (alle Daten)	0.0384
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0737
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0321
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0720
Goof	0.981
Parameter	122
Flack-Parameter	0.02(1)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.23
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-3.61
Extinktionskoeffizient	0.0017(1)

5 Neue quaternäre Thiostannate

Tabelle 5-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in Eu₄LuSn₃S₁₂.

Eu₄LuSn₃S₁₂	Wyck	x	y	z	U_{eq}
Eu1	2 <i>b</i>	1/2	0.08356(3)	0.81160(6)	129(2)
Lu2	2 <i>b</i>	1/2	0.10508(3)	0.17356(5)	120(2)
Eu3	2 <i>b</i>	1/2	0.25860(3)	0.58883(6)	126(2)
Eu4	2 <i>b</i>	1/2	0.38272(3)	0.22667(6)	135(2)
Eu5	2 <i>b</i>	1/2	0.58923(3)	0.35161(5)	112(2)
Sn1	2 <i>a</i>	0	0.08784(5)	0.48137(7)	109(2)
Sn2	2 <i>a</i>	0	0.24926(4)	0.00000(8)	118(2)
Sn3	2 <i>a</i>	0	0.57499(4)	0.01260(7)	100(2)
S1	2 <i>b</i>	1/2	0.0129(2)	0.5485(3)	122(5)
S2	2 <i>b</i>	1/2	0.1586(2)	0.3973(3)	122(5)
S3	2 <i>b</i>	1/2	0.2418(2)	0.1513(3)	140(5)
S4	2 <i>b</i>	1/2	0.5102(2)	0.0727(3)	187(7)
S5	2 <i>b</i>	1/2	0.7437(2)	0.3557(3)	131(5)
S6	2 <i>a</i>	0	0.0312(2)	0.2833(3)	109(5)
S7	2 <i>a</i>	0	0.1240(2)	0.0045(3)	110(5)
S8	2 <i>a</i>	0	0.1553(2)	0.6615(3)	114(5)
S9	2 <i>a</i>	0	0.3218(2)	0.4057(3)	142(5)
S10	2 <i>a</i>	0	0.3733(2)	0.0242(3)	107(5)
S11	2 <i>a</i>	0	0.4858(2)	0.3194(3)	131(5)
S12	2 <i>a</i>	0	0.6440(2)	0.1964(3)	121(5)

5.5 Strukturbeschreibung

Tabelle 5-3: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$					
Sn1	S8	247.1(3)	Sn3	S9	241.1(3)
	S6	254.1(3)		S4	245.4(2) 2x
	S1	259.0(2) 2x		S12	252.3(3)
	S2	260.7(2) 2x		S11	253.0(3)
	Ø Sn–S	256.8		Ø Sn–S	247.4
Sn2	S10	251.2(3)			
	S7	252.3(3)			
	S5	256.9(2) 2x			
	S3	262.2(2) 2x			
	Ø Sn–S	257.0			

Tabelle 5-4: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$					
Eu1	S8	298.1(2) 2x	Eu4	S3	296.5(3)
	S6	304.6(2) 2x		S11	304.6(2) 2x
	S7	306.4(3) 2x		S10	304.3(2) 2x
	S1	333.4(4)		S9	309.1(3) 2x
	S1	333.8(3)		S4	311.4(3)
	Ø Eu–S	310.7		Ø Eu–S	305.2
Lu	S3	276.4(3)	Eu5	S12	286.7(2) 2x
	S6	276.4(2) 2x		S11	288.3(2) 2x
	S2	278.1(3)		S10	288.5(2) 2x
	S1	277.5(3)		S5	311.1(3)
	S7	278.2(2) 2x		S4	322.8(4)
	Ø Lu–S	277.3		Ø Eu–S	295.1
Eu3	S2	297.8(3)			
	S8	297.7(2) 2x			
	S12	303.4(2) 2x			
	S5	305.8(3)			
	S9	314.1(3) 2x			
	Ø Eu–S	304.3			

5.5.1 Besonderheiten von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$, $x = 0.1 - 1$)

Alle hier beschriebenen quaternären Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$, $x = 0.1 - 1$) kristallisieren isotyp mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26). Die Elementarzellen enthalten drei kristallographisch unterschiedliche Sn-Lagen, vier Eu-Lagen, eine Ln-Lage, wobei diese teilweise mit Europium mischbesetzt ist, und zwölf S-Lagen (s. Abbildung 5-1 links).

Alle vier Eu-Atome (Eu1, Eu3, Eu4, Eu5) sind von acht S-Atomen in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert, wobei sich die durchschnittlichen Eu-S-Bindungslängen in dem Bereich 300.1 pm bis 312.6 pm befinden. Im Falle des Eu5-Atoms liegen die sechs Eu-S-Atomabstände des Prismas zwischen 280.7 pm bis 288.6 pm, wobei die zwei überkappten S-Atome längere Bindungslängen von über 311.1 pm betragen. Bei der mischbesetzten Ln2-Lage bilden sieben S-Atome einfach überkappte trigonale Prismen mit mittleren Bindungslängen, die kleiner als 288.4 pm sind. (s. Abbildung 5-1 rechts). Diese Lage (s. Tabelle 5-6) ist entweder ganz oder nur teilweise durch das Seltenerd-Element besetzt. Eine Ausnahme in der ganzen Reihe bildet die Yb-Verbindung, bei der sowohl die Ln2-, Eu5- als auch die Eu1-Lage mit Yb mischbesetzt sind (s. Tabelle 5-5). Der Grund dafür kann in der Oxidationsstufe des Ytterbiums liegen, welche ebenso wie bei Europium +2 oder +3 sein kann.

Eine Auflistung der ausgewählten kristallographischen Daten befindet sich in den Tabellen 13-7 bis 13-9. Die vollständige Auflistung aller weiteren Daten befindet sich im Anhang in Tabelle 13-10 und 13-26.

Tabelle 5-5: Mischbesetzung der Ln-Lagen in $\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		Eu1/Yb1	Eu3	Eu2/Yb2	Eu4	Eu5/Yb5
<i>Sof</i>	Yb	0.04	-	0.48	-	0.05
<i>Sof</i>	Eu	0.96	1	0.52	1	0.95

Tabelle 5-6: Mischbesetzung der Ln2- und Ln5-Lage in $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$) durch die Seltenerd-Elemente.

	Lage	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu
<i>Sof</i>	Ln2	0.39	0.22	1	0.10	1	1	0.43	0.51	0.22	0.19	0.28	1
<i>Sof</i>	Eu2	0.61	0.78	-	0.90	-	-	0.58	0.49	0.78	0.82	0.72	-

5.5 Strukturbeschreibung

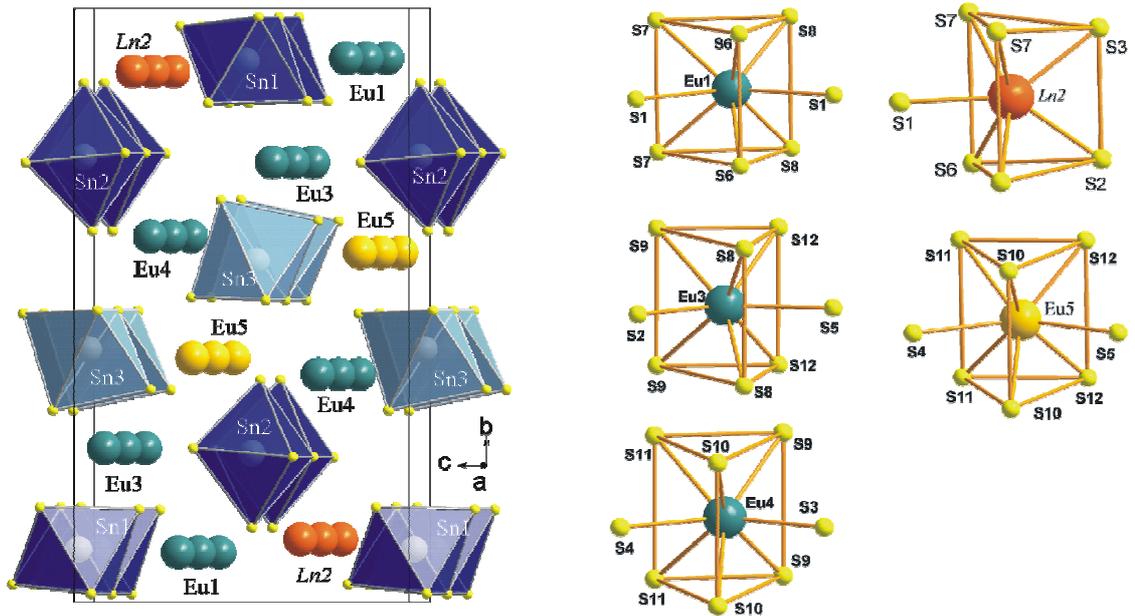


Abbildung 5-1: Links: Projektion der Kristallstruktur $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$, $x = 0.1 - 1$) auf die bc -Ebene. Die oktaedrisch (Sn1, Sn2), sowie die trigonal-bipyramidal (Sn3) koordinierten Sn-Atome sind als blaue Polyeder hervorgehoben:

Rechts: Koordinationspolyeder der Ln-Atome in $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$).

5.6 Magnetische Messungen und Mößbauer-Spektroskopie

Die magnetischen Eigenschaften der Seltenerd-Verbindungen werden ausschließlich durch die Besetzung der 4f-Schalen des Ln -Atoms ($Xe\ 5d^1\ 6s^2\ 4f^x$) bestimmt. Alle Lanthanoide kommen als dreiwertige Ionen vor. Zusätzlich wurde die Zweiwertigkeit von Samarium, Europium, Thulium und Ytterbium und die Vierwertigkeit von Cer, Praseodym, Terbium und Dysprosium beobachtet. Somit sind aus magnetischen Messungen Rückschlüsse auf elektronische und damit verbundene Valenz-Zustände des Ln -Atoms möglich.

Sowohl bei Eu als auch bei Yb tritt die Zweiwertigkeit und Dreiwertigkeit auf. Die ist abhängig von der reduzierenden oder oxidierenden Reaktionsatmosphäre. Die vergleichbare Stabilität zweier Oxidationsstufen ist bei den Lanthanoid-Elementen ungewöhnlich. Die Ursache findet man in der Elektronenkonfiguration beider Ionen.

Für die Existenz von Eu^{2+} ist die hohe Stabilität der halbbesetzten f-Schale (Grundzustand Eu^{2+} : $[Xe]\ 4f^7$) verantwortlich, wobei bei Eu^{3+} der Grundzustand (Eu^{3+} : $[Xe]\ 4f^6$) vorliegt. Im Falle von Ytterbium konkurriert die vollbesetzte f-Schale bei Yb^{2+} (Grundzustand Yb^{2+} : $[Xe]\ 4f^{14}$, daher diamagnetisch) mit der Stabilität des paramagnetischen Yb^{3+} (Grundzustand Yb^{3+} : $[Xe]\ 4f^{13}$).

Die magnetischen Messungen von Verbindungen der nominalen Zusammensetzung $Eu_4LnSn_3S_{12}$ ($Ln = La - Yb$) erfolgten in einem Temperaturbereich von 1.8 - 300 K und mit magnetischen Flussdichten bis zu 80 kOe. Die bis auf 1.8 K abgekühlten Proben wurden bei angelegtem externen Feld langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und der inversen magnetischen Suszeptibilität von $Eu_4LnSn_3S_{12}$ ($Ln = La - Yb$) ist in Abbildungen 5-5 bis 5-8 dargestellt.

Am Beispiel von $Eu_4LuSn_3S_{12}$ wurden die magnetischen Messungen und Mößbauer-Spektroskopie exemplarisch erläutert. Auf die Besonderheiten der weiteren Seltenerd-Thiostannate wird später hingewiesen.

5.7 Magnetische Messungen

Für $Eu_4LuSn_3S_{12}$ beobachtet man ein ähnliches magnetisches Verhalten wie für $Eu_5Sn_3S_{12}$. Abbildung 5-2 zeigt die Suszeptibilitätsmessungen bei einem Feld von

5.7 Magnetische Messungen

10 kOe. Oberhalb von 100 K findet man Curie-Weiss Verhalten. Das ermittelte experimentelle magnetische Moment μ_{eff} von $14.1(1) \mu_{\text{B}}/\text{FE}$ liegt sehr nahe am Wert von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ von $13.75(1) \mu_{\text{B}}/\text{FE}$. Der im kleinen Fenster der Abbildung 5-2 gezeigte Ausschnitt bei tiefer Temperatur liefert keine klaren Hinweise auf magnetische Ordnung, jedoch verweist der flache Bereich der inversen magnetischen Suszeptibilität um 4 K auf eine leichte Änderung des Magnetismus. Durch die lineare Extrapolation aus der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T auf $\chi^{-1} = 0$ wurde die paramagnetische Curie-Temperatur Θ (Weiss-Konstante) ermittelt und liegt in $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ bei $\Theta = -3.2(2)$ K. Der kleine negative Wert deutet auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hin.

Die Magnetisierungsisotherme (s. Abbildung 5-3) bei 2 K zeigt bei ca 10 kOe Metamagnetismus sowie Sättigung bei höheren Feldern. Bei einer Temperatur von 2 K wurde auch eine Hysterese zwischen 0 und 10 kOe sowie zwischen 10 und 50 kOe beobachtet. Die Magnetisierung bei dem höchsten erreichbaren Feld von 80 kOe lag bei $21.0 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$. Dieser Wert stimmt mit dem theoretisch erwarteten Wert von $21.0 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$ überein. Daraus folgt, dass $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ bei 2 K und einem Feld von 80 kOe eine vollständige Ausrichtung der Spins erreicht.

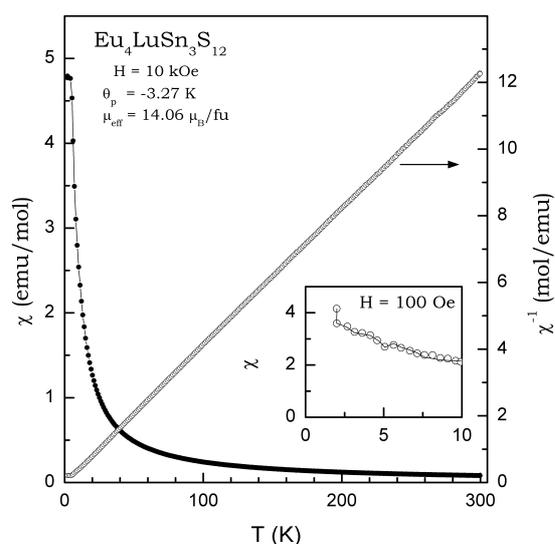


Abbildung 5-2: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 10 kOe von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$, das Fenster zeigt den Tieftemperaturbereich.

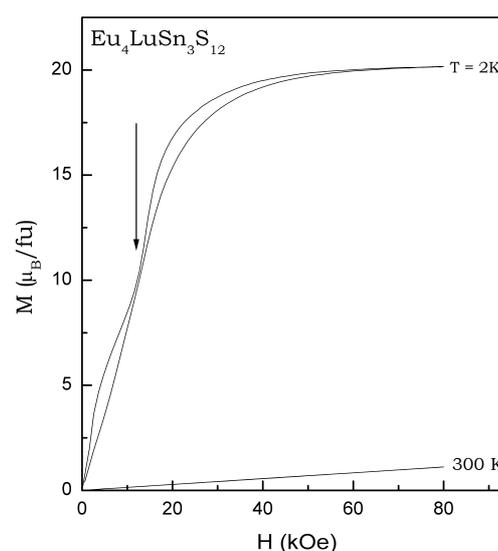


Abbildung 5-3 Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ bei 2 K und 300 K; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 kOe bis 80 kOe.

5.7.1 Magnetische Messungen von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$)

Das magnetische Verhalten der Verbindungen mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) wurde mittels eines SQUID-Magnetometers untersucht. Unter Annahme der ionischen Formulierung $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}^{3+}\text{Ln}^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) enthalten die Verbindungen drei unterschiedlich magnetisch aktive Ionen: Eu^{2+} : $[\text{Xe}] 4f^7$, Eu^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^6$ und Ln^{3+} : $[\text{Xe}] 4f^x$, wobei nur Eu^{2+} und Ln^{3+} , außer La^{3+} und Lu^{3+} , die Träger des magnetischen Moments sind. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und inversen magnetischen Suszeptibilitäten bei magnetischen Flussdichten von 8 kOe bis 10 kOe der Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) ist in Abbildung 5-5 bis 5-8 dargestellt. Die Auswertung der magnetischen Daten erfolgte nach dem Curie-Weiss-Gesetz in einem Temperaturbereich von 300 K bis 8 K (s. Tabelle 5-7). Die experimentell ermittelten magnetischen Momente μ_{eff} stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten (s. Tabelle 5-7) überein und bestätigen somit die Zusammensetzung der Verbindungen. Die paramagnetische Curie-Temperatur Θ (Weiss-Konstante) wurde für alle Verbindungen durch die lineare Extrapolation aus den Auftragungen der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T auf

5.7 Magnetische Messungen

$\chi^{-1} = 0$ ermittelt. In den Abbildungen 5-5 bis 5-8 sind die Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) wiedergegeben. Bei Temperaturen zwischen 300 K und 10 K verlaufen alle Kurven bei La-, Ce-, Pr- und Nd-Verbindungen linear, was für Paramagneten typisch ist. Unterhalb 5 K verlaufen die Magnetisierungsisothermen aller Proben deutlich steiler und die zuvor antiparallel orientierten Spins richten sich parallel aus. Die maximale Magnetisierung bei 50 kOe liegt für alle Verbindungen unterhalb den theoretisch erwarteten Werten. Daraus folgt, dass in den Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) bei Temperaturen unterhalb 5 K und einem Feld von 50 kOe nur eine unvollständige parallele Ausrichtung der Spins erreicht wird.

Ein ähnliches Verhalten der inversen magnetischen Suszeptibilität wurde bei $\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{NdSn}_3\text{S}_{12}$ bis 5 K, bei $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ bis 8.3 K, bei $\text{Eu}_4\text{HoSn}_3\text{S}_{12}$ bis 13.5 K, bei $\text{Eu}_4\text{ErSn}_3\text{S}_{12}$ bis 9.3 K, und bei $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ bis 6.3 K beobachtet. Obwohl die Suszeptibilitätsmessungen bei diesen Proben keinen Hinweis auf die magnetische Ordnung bis zu den obengenannten Temperaturen liefern, lässt sich bei deren Magnetisierungskurven ($T < 5$ K) ein metamagnetischer Übergang beobachten (s. Abbildung 5-5 bis 5-8). Durch das Anlegen eines genügend starken äußeren Feldes wurde die Spinausrichtung aus dem antiferromagnetischen Grundzustand in die eines Ferromagneten gezwungen. Die maximal erhaltenen Magnetisierungen bei dem höchsten erreichbaren Feld von 50 kOe liegen deutlich unter den für eine vollständige Sättigung zu erwartenden Moment (s. Tabelle 5-7). Somit ergibt sich keine parallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen. Um eine vollständige Ausrichtung der Spins bei diesen Proben zu erreichen, benötigt man noch höhere Felder und noch tiefere Temperaturen.

Die Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur bei der Pr-, Sm-, Gd-, Tb-, Dy- und Tm-Verbindung weist eine leichte Krümmung auf, die auf einen kleinen temperaturunabhängigen Anteil schließen lässt. Bei tiefen Temperaturen ordnen alle diese Verbindungen antiferromagnetisch, was jeweils aus dem im kleinen Fenster der Abbildungen 5-5 bis 5-8 gezeigten Ausschnitt erkennbar wird. Die Néel-Temperaturen, unterhalb denen sich die Spins der Eu^{2+} und Ln^{3+} -Ionen antiparallel ausrichten, liegt zwischen 3.8 K (Pr-Verbindung) und 5.5 K (Tb-Verbindung). Auch bei diesen Verbindungen wurde ein ähnliches Magnetisierungsverhalten mit dem metamagnetischen Übergang wie bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ beobachtet.

5 Neue quaternäre Thiostannate

Tabelle 5-7: Magnetische Daten von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$), μ_{eff} : experimentelles magnetisches Moment pro FE.; $\mu_{\text{eff}(\text{theo})}$: theoretisches magnetisches Moment pro FE.; χ_0 : temperaturunabhängiger Anteil der Suszeptibilität; Θ : paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante); μ_s : experimentell erhaltene Sättigungsmagnetisierung pro FE.; $\mu_s^\infty(T=0)$ theoretische Sättigungsmagnetisierung pro FE.

Verbindung	μ_{eff}	$\mu_{\text{eff}(\text{theo})}$	χ_0	Θ	T_N	μ_s	$\mu_s^\infty(T=0)$
	μ_B/FE	μ_B/FE	$\text{mol}^{-1}\text{cm}^3$	K	K	μ_B/FE	μ_B/FE
$\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$	13.78(2)	13.75	$9.5 \cdot 10^{-4}$	-2.6(3)	-	19.5	21
$\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$	13.78(8)	13.98	$1.4 \cdot 10^{-3}$	-3(1)	-	21.7	23.14
$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$	14.3(4)	14.21	$9.9 \cdot 10^{-3}$	14(5)	3.8	23.9	24.2
$\text{Eu}_4\text{NdSn}_3\text{S}_{12}$	13.5(2)	14.22	$1.1 \cdot 10^{-4}$	1(2)	-	19.3	24.27
$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$	13.72(4)	13.77	$4.2 \cdot 10^{-3}$	4.3(7)	4	19.7	21.71
$\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$	15.85(7)	15.87	$1.6 \cdot 10^{-3}$	1(1)	5	26.4	28
$\text{Eu}_4\text{TbSn}_3\text{S}_{12}$	16.7(2)	16.84	$6.2 \cdot 10^{-3}$	8(2)	4.1	24.4	30
$\text{Eu}_4\text{DySn}_3\text{S}_{12}$	17.43(5)	17.39	$4.6 \cdot 10^{-3}$	-4.2(6)	5	24.3	31
$\text{Eu}_4\text{HoSn}_3\text{S}_{12}$	17.5(3)	17.36	$9.3 \cdot 10^{-3}$	13(3)	-	28.8	31
$\text{Eu}_4\text{ErSn}_3\text{S}_{12}$	16.9(1)	16.76	$9.3 \cdot 10^{-3}$	8(1)	-	26.4	30
$\text{Eu}_4\text{TmSn}_3\text{S}_{12}$	15.7(9)	15.69	$4.7 \cdot 10^{-3}$	16(9)	5	25.5	28
$\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$	14.37(4)	14.48	$1.2 \cdot 10^{-3}$	-1.4(5)	-	24.1	25

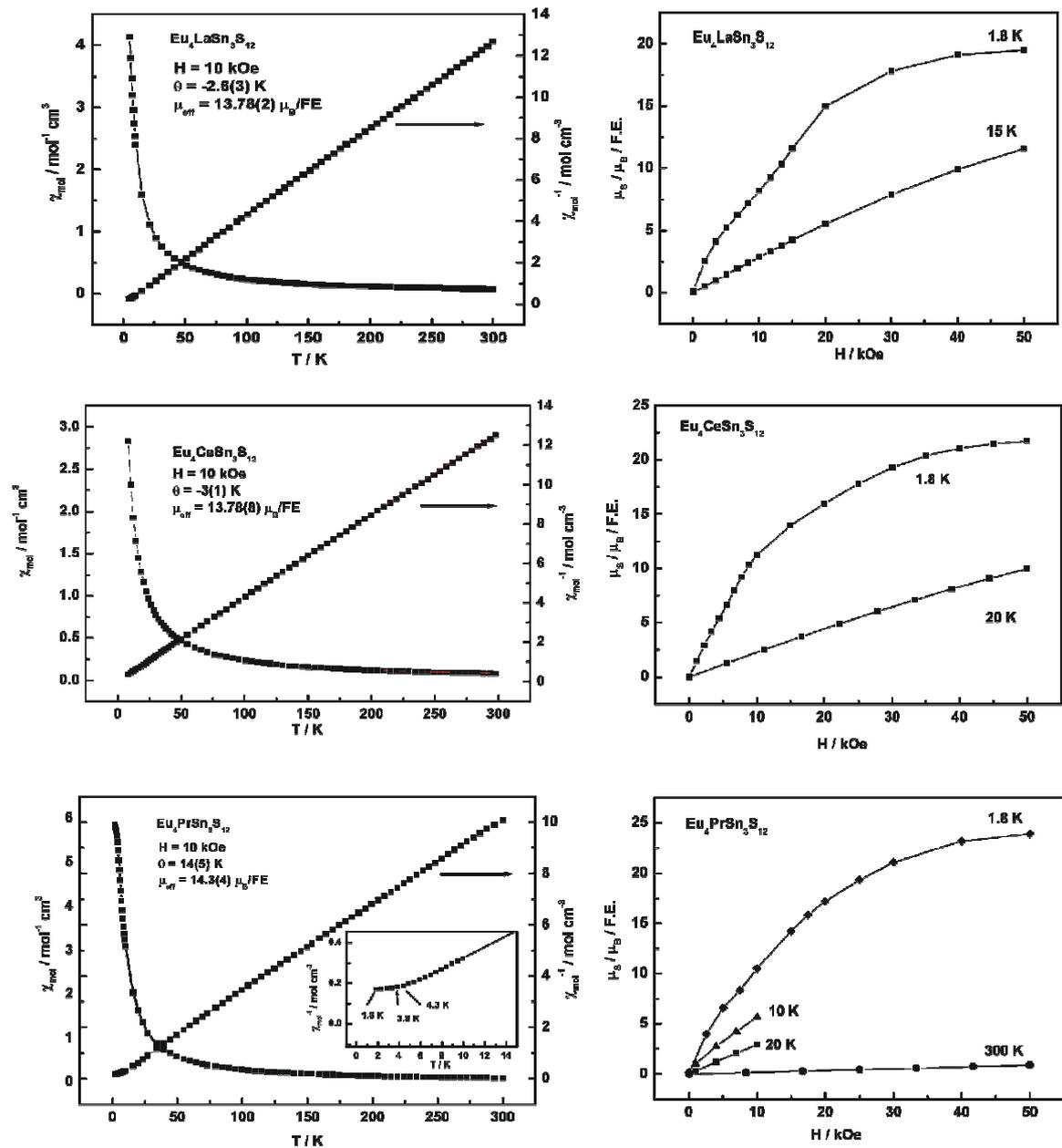
5.7.2 Diskussion

Bei der Auswertung der magnetischen Messungen wurde die nominale Zusammensetzung und nicht die durch die Einkristallstrukturanalyse bestimmte Stöchiometrie der Seltenerd-Thiostannaten berücksichtigt. Allerdings muß ein Kristall nicht repräsentativ für die gesamte Probe sein. Dennoch stimmen die experimentell ermittelten magnetisch erwarteten Momente μ_{eff} bis auf die $\text{Eu}_4\text{NdSn}_3\text{S}_{12}$ Verbindung recht gut mit den theoretischen Werten überein. Ein niedrigerer Wert des μ_{eff} bei Nd-Verbindung kann eventuell daran liegen, dass sich weniger Nd eingebaut hat. Magnetische Messungen bestätigen die Substitution von nur einem Eu^{3+} durch Ln^{3+} und damit die Zusammensetzung $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$.

5.7 Magnetische Messungen

Abbildung 5-5: Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 10 kOe von $\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$ (das Fenster zeigt den Tieftemperaturbereich);

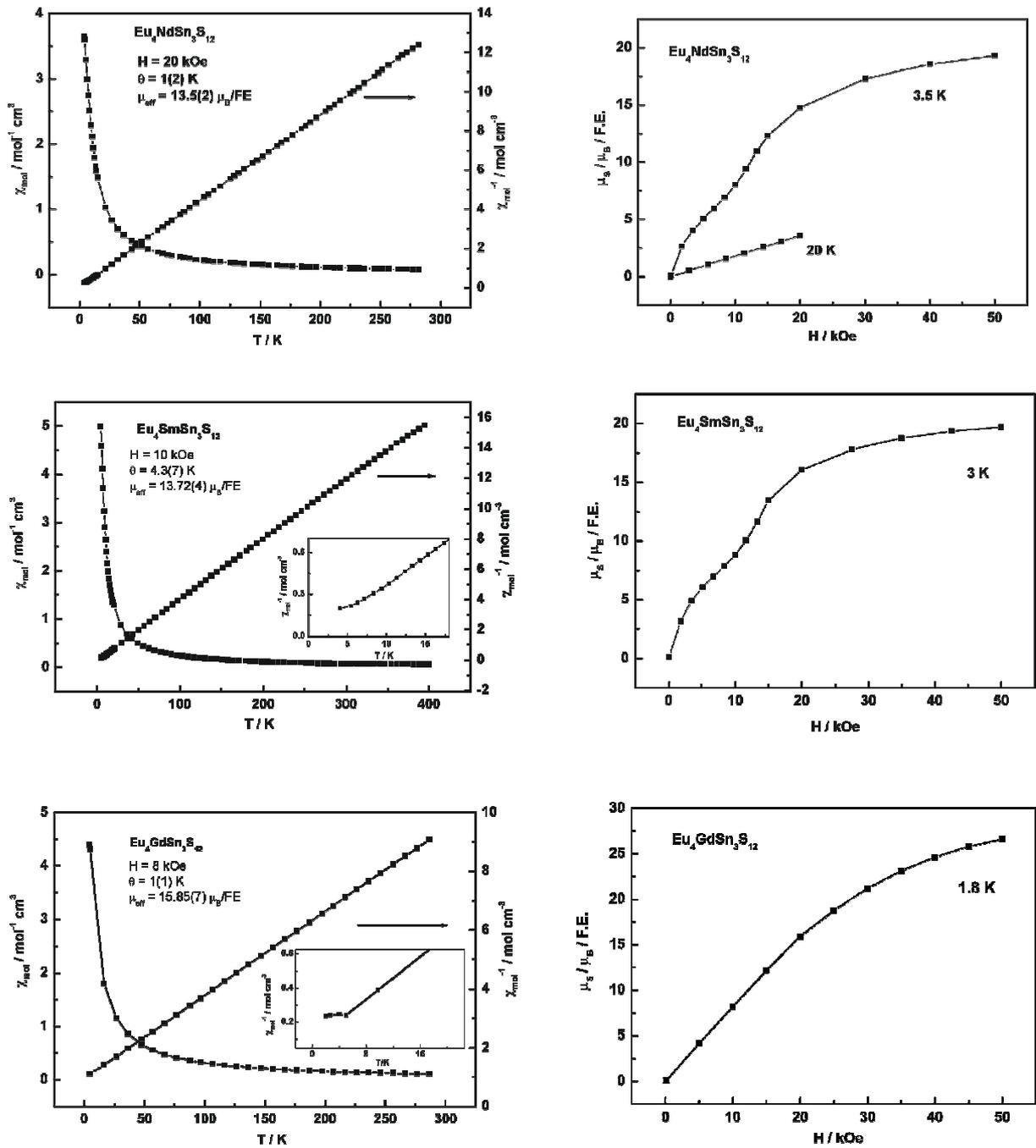
Rechts: Magnetisierungs-isothermen von $\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$ zwischen 1.8 K und 300 K; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 50 kOe.



5 Neue quaternäre Thiostannate

Abbildung 5-6: Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}_4\text{NdSn}_3\text{S}_{12}$ (20 kOe), von $\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$ (10 kOe) und von $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ (8 kOe), (die Fenster zeigen den Tieftemperaturbereich.);

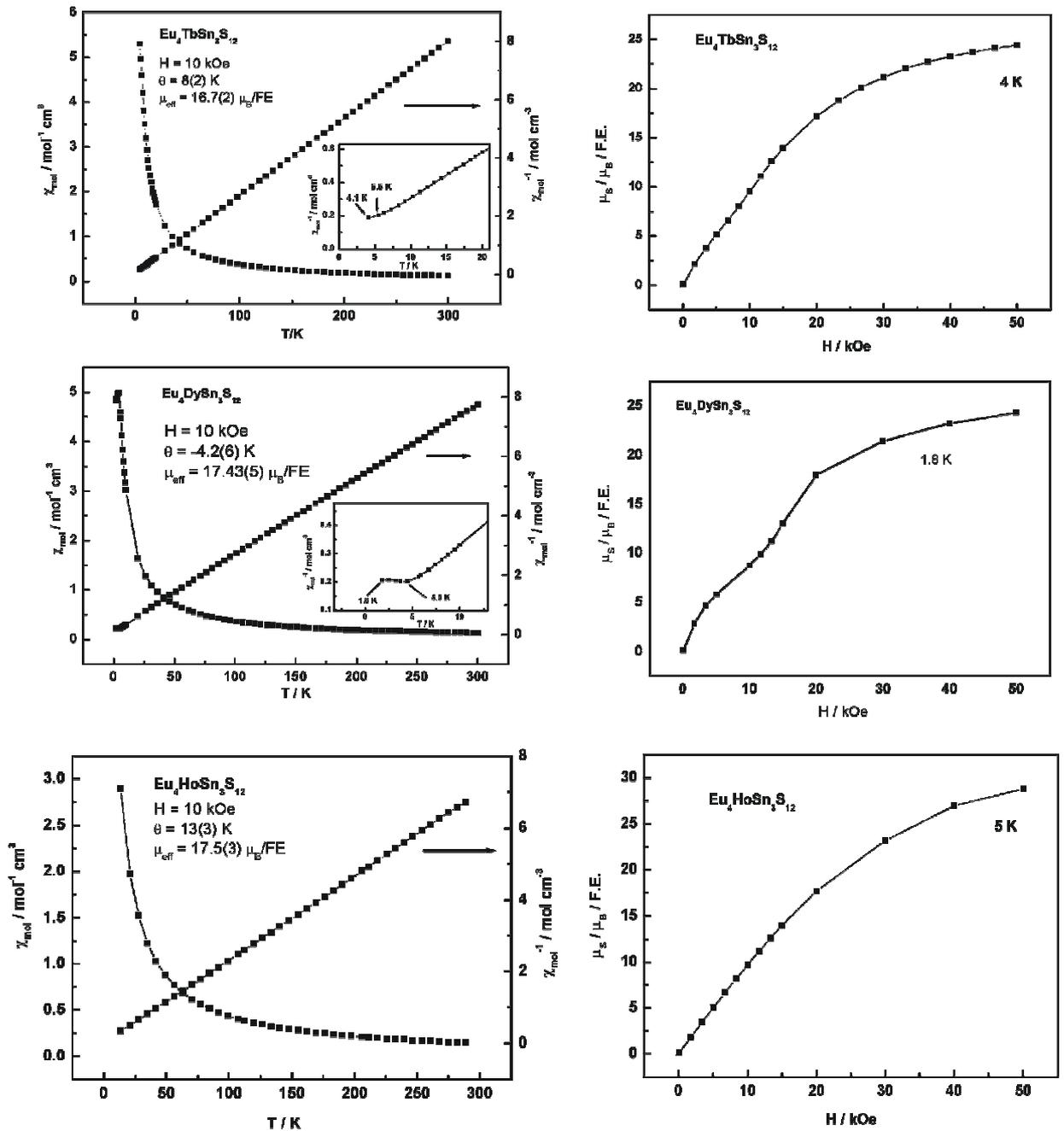
Rechts: Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_4\text{NdSn}_3\text{S}_{12}$ (3.5 K und 20 K), $\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$ (3 K) und $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ bei 1.8 K; Auftragung des magnetischen Moments pro FE



5.7 Magnetische Messungen

Abbildung 5-7: Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 10 kOe von $\text{Eu}_4\text{TbSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{DySn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{HoSn}_3\text{S}_{12}$ (die Fenster zeigen den Tieftemperaturbereich.);

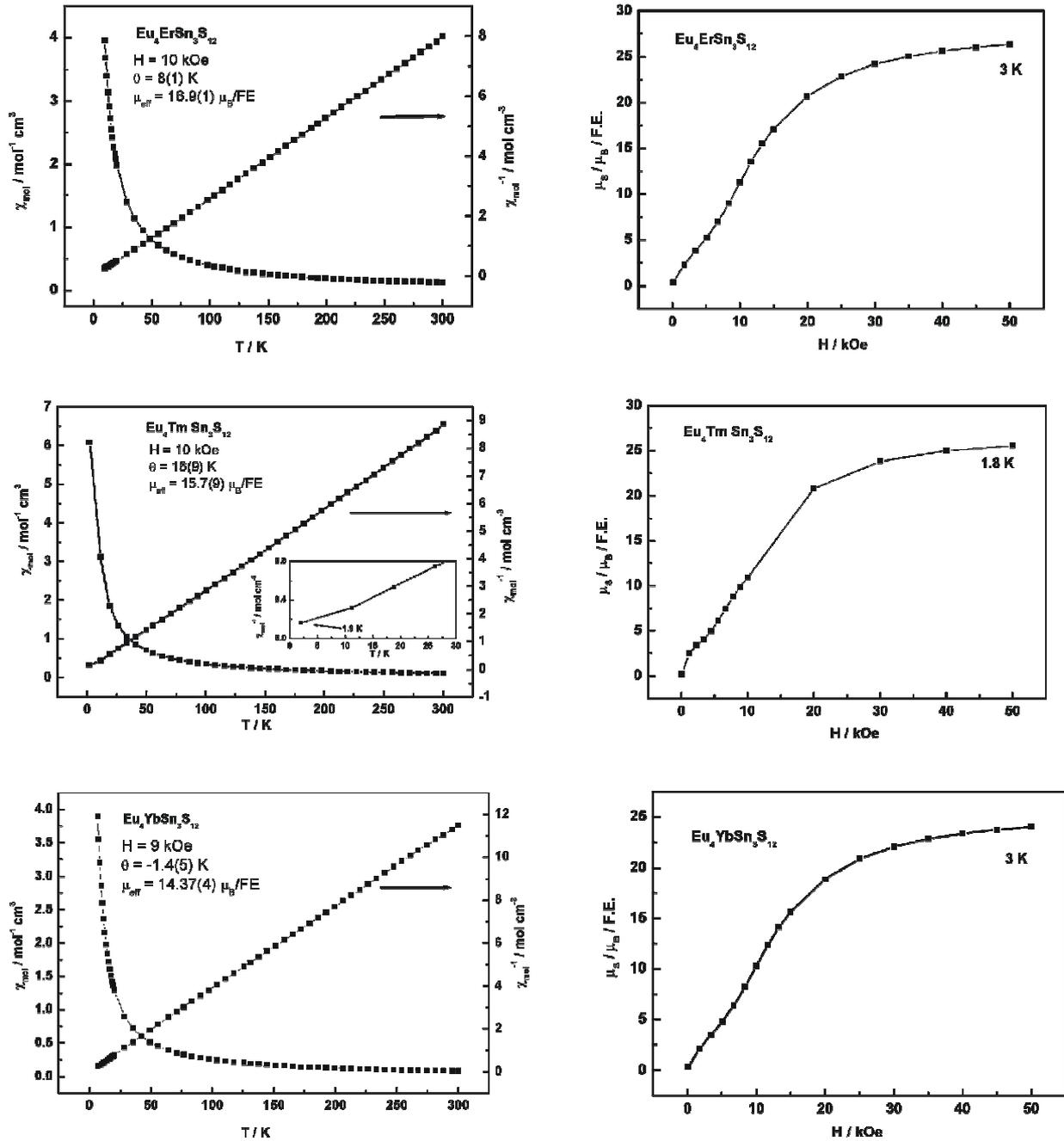
Rechts: Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_4\text{TbSn}_3\text{S}_{12}$ (4 K), $\text{Eu}_4\text{DySn}_3\text{S}_{12}$ (1.8 K) und $\text{Eu}_4\text{HoSn}_3\text{S}_{12}$ bei 5 K; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 50 kOe.



5 Neue quaternäre Thiostannate

Abbildung 5-8: Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 10 kOe von $\text{Eu}_4\text{ErSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{TmSn}_3\text{S}_{12}$ und bei 9 kOe von $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ (das Fenster zeigt den Tieftemperaturbereich.);

Rechts: Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_4\text{ErSn}_3\text{S}_{12}$ und von $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ bei 3 K, und von $\text{Eu}_4\text{TmSn}_3\text{S}_{12}$ bei 1.8 K; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 50 kOe.



5.8 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Abbildung 5-9 zeigt experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ ($^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) bei 298 K, 78 K, 4.2 K, welche zur Bestimmung des Valenzzustandes der Eu-Atome führten. In dem ausgewählten Temperaturbereich beobachtet man jeweils zwei getrennte Signale. Die Isomerieverschiebung δ der Mößbauerabsorption bei 4.2 K liegt bei $-12.06(2)$ mm/s mit einer experimentellen Linienbreite $\Gamma = 4.58(2)$ mm/s und spricht für Eu^{2+} . Das zweite Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von $0.51(4)$ mm/s und mit einer Linienbreite $\Gamma = 2.70(2)$ mm/s spricht für das dreiwertige Europium. Dieses Verhalten konnte schon bei der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ beobachtet werden. $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ enthält wie $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ kein dynamisch-zwischenvalentes Europium, sondern zwei getrennte Europium-Positionen. Das Flächenverhältnis bei 4.2 K beider Signale beträgt $69(3)/31(3)$, was sich dem idealen Wert von $75/25$ nähert und für die Verbindung mit der Zusammensetzung $(\text{Eu}^{2+})_3\text{Eu}^{3+}\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ spricht. Auch in diesem Fall ist bei niedriger Temperatur Hyperfeinkopplung ansatzweise zu beobachten.

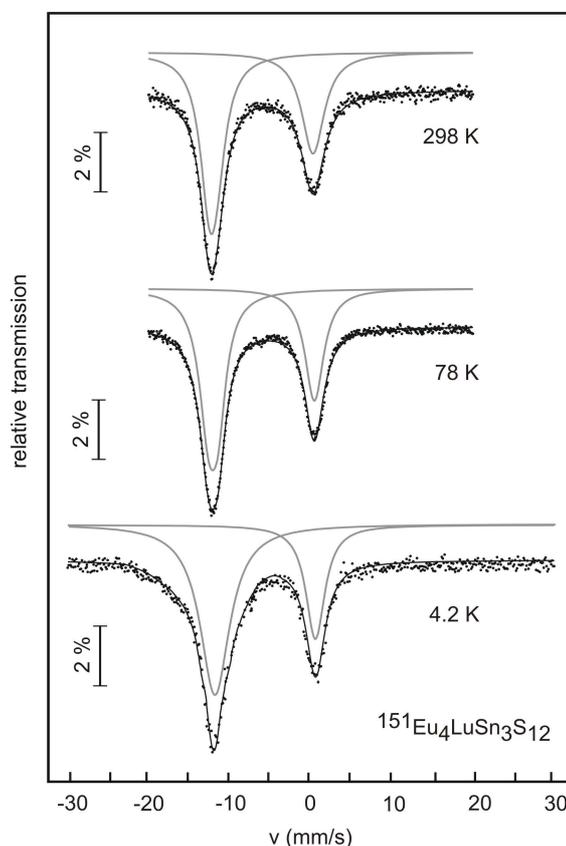


Abbildung 5-9: Experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 298 K, 78 K und 4.2 K.

Sämtliche Parameter der Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ sind in Tabelle 5-8 aufgelistet.

Tabelle 5-8: Parameter der Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T; ferner sind die Isomerieverschiebung δ und die Linienbreite Γ angegeben.

T/K	$\delta_1/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma_1/\text{mm s}^{-1}$	$\delta_2/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma_2/\text{mm s}^{-1}$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$
298	-12.15(8)	3.07(3)	0.33(2)	3.37(5)	63(3)/36(3)
78	-12.09(4)	3.22(2)	0.50(7)	2.81(2)	66(3)/34(3)
4.2	-12.06(2)	4.58(2)	0.51(4)	2.70(1)	69(3)/31(3)

5.8.1 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$)

Bei den ausgewählten Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ wurden ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren ($^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) zwischen 298 K und 4.2 K aufgenommen. Die experimentell bestimmten ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren sind in Abbildung 5-10 und 5-11 zusammen mit einer integralen Anpassung der Transmission dargestellt. Die für die Anpassung verwendeten Parameter sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst. Wie bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ beobachtet man in allen Spektren jeweils zwei Europium-Signale: ein Signal mit einer Isomerieverschiebung δ zwischen $-11.69(3)$ mm/s und $-12.19(1)$ mm/s, die für zweiwertiges Europium typisch ist, und das zweite Signal mit einer Isomerieverschiebung δ zwischen $0.01(5)$ mm/s und $0.62(3)$ mm/s, die in dem Bereich für dreiwertiges Europium liegt (Kapitel 3-3). Die getrennten „zwei“- und „dreiwertigen“- Linien in allen Spektren deuten darauf hin, dass in den oben genannten Verbindungen kein dynamisch-zwischenvalentes Europium vorkommt, sondern auch wie in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ statisch gemischte Valenzen von Eu^{2+} und Eu^{3+} vorliegen. Bei 4.2 K zeigen fast alle Verbindungen bis auf die Gd-Verbindung eine Ausweitung der Linienbreite des Eu^{2+} -Signals. Bei $\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ ist diese Ausweitung durch ein schwaches Hyperfeinfeld aufgrund der magnetischen Ordnung verursacht. Bei $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$ erkennt man die beginnende Hyperfeinaufspaltung mit 2.1(2) T und 13.1(1) T.

5.7 ^{115}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Bei der Betrachtung der Flächenverhältnisse der beiden Eu-Signale von gemessenen Verbindungen fällt auf, dass diese meist nahe bei 66/34 oder bei 83/17 liegen. Nur bei $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$ bei 4.2 K nähert sich der Wert von $72(2)/28(2)$ dem theoretisch berechneten Wert von $75/25$. Deshalb lässt sich aus den Flächenverhältnissen der beiden Signale $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ nicht eindeutig die Formel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}^{3+}\text{Ln}^{3+}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ postulieren.

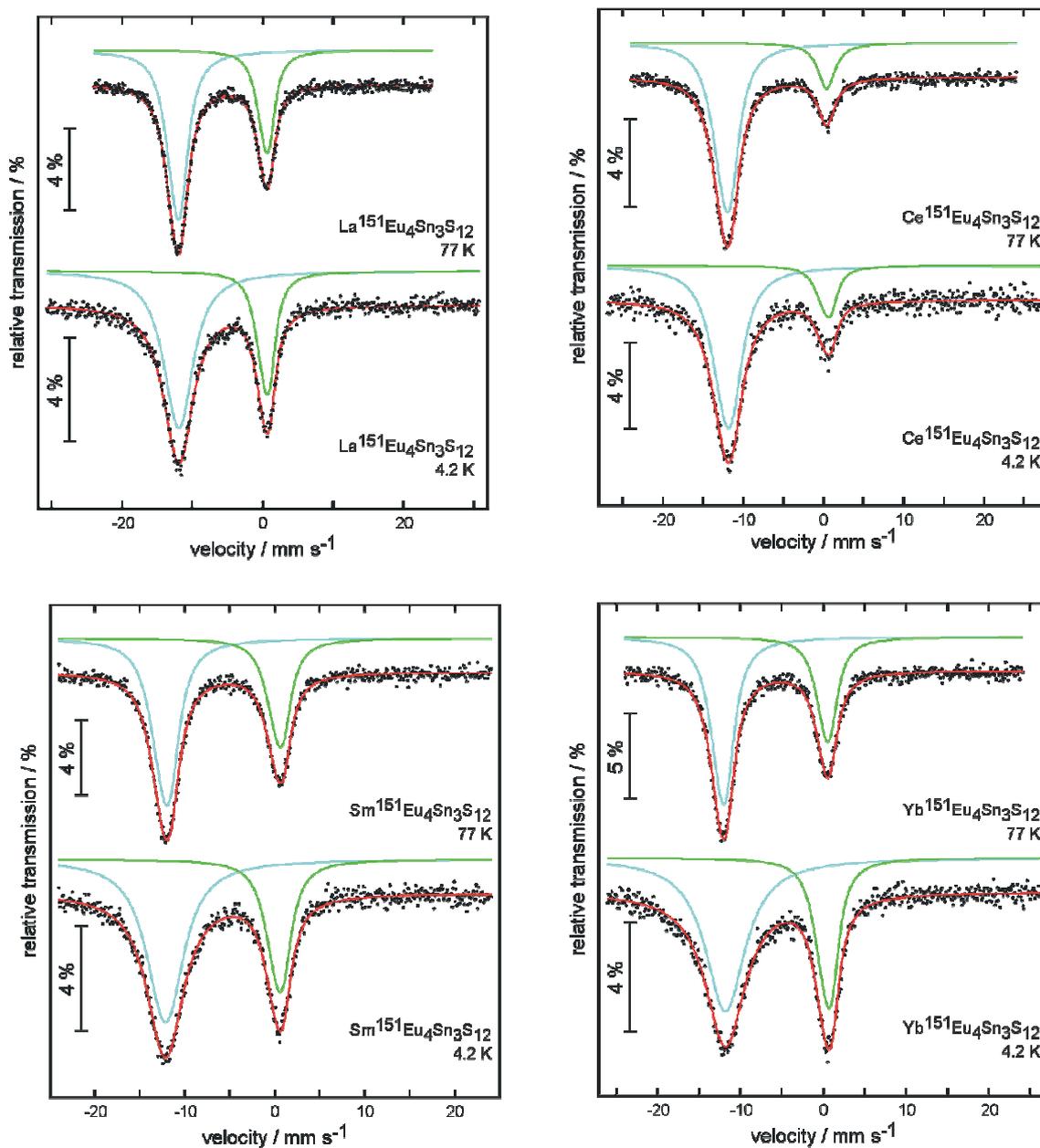


Abbildung 5-10: Experimentell bestimmte und simulierte ¹⁵¹Eu-Mößbauer-Spektren von Eu₄LaSn₃S₁₂, Eu₄CeSn₃S₁₂, Eu₄SmSn₃S₁₂ und Eu₄YbSn₃S₁₂ bei 77 K und 4.2 K.

5.7 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

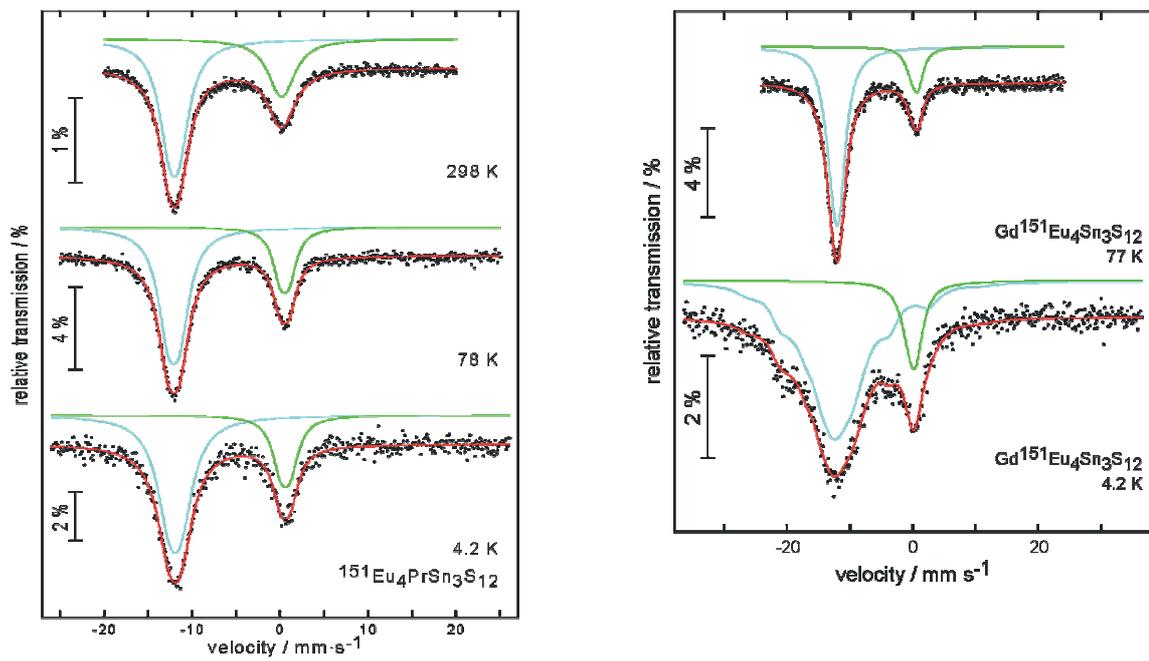


Abbildung 5-11: Experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 298 K bis 4.2 K.

5 Neue quaternäre Thiostannate

Tabelle 5-9: Parameter der Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Yb}$) in Abhängigkeit von Temperatur T ; ferner sind die Isomerieverschiebung δ und die Linienbreite Γ , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q sowie das Hyperfeinfeld B angegeben.

T K	δ_1 mm s^{-1}	ΔE_{Q1} mm s^{-1}	Γ_1 mm s^{-1}	B_{Hf} T	δ_2 mm s^{-1}	ΔE_{Q2} mm s^{-1}	Γ_2 mm s^{-1}	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$
$\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$								
77	-12.14(1)	3.1(1)	2.8(1)	-	0.46(2)	2.9(2)	2.15(7)	67(2)/33(2)
4.2	-12.00(2)	3.1	4.5(1)	-	0.46(2)	3.1(3)	2.27(9)	69(2)/31(2)
$\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$								
77	-12.12(1)	3.4(1)	2.8(1)	-	0.41(1)	0	2.6(1)	83(2)/17(2)
4.2	-11.97(3)	3.5(4)	3.5(1)	-	0.53(5)	0	2.6(2)	82(2)/18(2)
$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$								
298	-12.02(1)	1.1(1)	3.0(1)	-	0.19(2)	0.7(2)	3.5(2)	69(2)/31(2)
77	-12.08(1)	1.3(1)	2.8(1)	-	0.54(2)	1.0(1)	2.1(1)	73(2)/27(2)
4.2	-11.96(3)	0.8(5)	3.2(2)	2.1(2)	0.62(3)	1.0(1)	2.4(2)	72(2)/28(2)
$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$								
77	-12.15(1)	3.3(2)	2.7(1)	-	0.47(2)	2.9(2)	2.3(1)	64(2)/36(2)
4.2	-12.19(1)	3.3	4.4(1)	-	0.46(2)	2.8(3)	2.5(1)	66(2)/34(2)
$\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$								
77	-12.14(1)	2.9(2)	2.7(1)	-	0.44(4)	3.0(5)	2.0(2)	83(2)/17(2)
4.2	-11.69(5)	-17.4(2)	2.7	13.1(1)	0.01(5)	3.0	2.8(2)	83(2)/17(2)
$\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$								
77	-12.17(1)	2.9(2)	2.6(1)	-	0.44(2)	2.4(3)	2.4(1)	64(2)/36(2)
4.2	-11.88(2)	2.9	5.5(7)	-	0.51(2)	3.3(3)	2.3(1)	67(2)/33(2)

5.9 ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie

Die ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren ($\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle) zwischen 298 K und 4.2 K von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ stellt Abbildung 5-12 dar. Der vierwertige Charakter von Zinn wird aus den Spektren deutlich erkennbar. Bei allen drei Spektren beobachtet man ein Signal mit einer Isomerieverschiebung δ von ca. 1.1 mm/s und einer experimentellen Linienbreite Γ von ca. 1 mm/s mit einer Quadrupol-Aufspaltung ΔE_Q von ca. 0.6 mm/s. Diese beobachtete Isomerieverschiebung ist vergleichbar mit der in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ^[90], welche auch Sn^{4+} enthält. Die Spektren zeigen ein weiteres kleines Signal bei einer Isomerieverschiebung δ von ca. 3.1 mm/s, was für SnS ($\delta = 3.4$ mm/s)^[87, 90] typisch ist. Diese Verunreinigung an SnS, welche als Nebenphase bei der Synthese auffällt, ist kleiner als 3 %. Alle Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von

5.9 ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie

$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ sind in Tabelle 5-10 aufgelistet. Bei 4.2 K erkennt man eine leichte Linienverbreiterung durch ein kleines, vom Europium übertragenes Hyperfeinfeld.

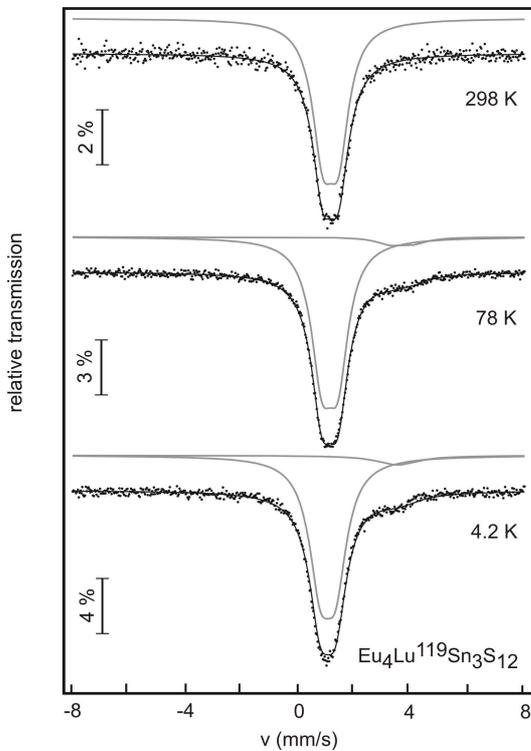


Abbildung 5-12: Experimentell bestimmte und simulierte ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 298 K bis 4.2 K.

Tabelle 5-10: Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T; ferner sind die Isomerieverschiebung δ , die Linienbreite Γ und die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q angegeben.

T/K	$\delta_1/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma_1/\text{mm s}^{-1}$
298	1.15(4)	0.56(1)	0.90(1)
78	1.12(2)	0.57(4)	0.92(8)
4.2	1.10(1)	0.55(1)	1.03(2)

5.9.1 ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}$)

Die Abbildungen 5-13 und 5-14 stellen die aufgenommenen ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren ($\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ -Quelle) zwischen 298 K und 4.2 K von den ausgewählten Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ dar. Bei allen aufgenommenen Spektren beobachtet man wie bei $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ jeweils ein Hauptsignal mit einer Isomerieverschiebung δ von 1.11(1) mm/s bis 1.23(1) mm/s.

Die hier bestimmten Isomerieverschiebungen sind vergleichbar mit denen in der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ^[90], welche ebenfalls Sn^{4+} enthält.

Aus der niedrigen Lagesymmetrie der Sn-Lagen (*m.*) resultiert bei allen Verbindungen eine Kern-Quadrupolaufspaltung von ca. 0.58(4) mm/s. Bei 4.2 K erkennt man bei allen Verbindungen deutlich eine Linienverbreiterung. Bei den ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ beobachtet man ein von Europium übertragenes Hyperfeinfeld von 0.44(4) T an den Zinn-Kernen. Die Spektren von $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$, und $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ zeigen ein weiteres kleines Signal bei einer Isomerieverschiebung δ von ca. 3.3 mm/s, welche für SnS ($\delta = 3.4$ mm/s)^[87, 90] typisch ist. Diese Verunreinigung ist im Falle von $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ kleiner als 3 %. Bei $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ findet man ca. 6 %. Alle Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren oben genannter Verbindungen sind in Tabelle 5-11 aufgelistet.

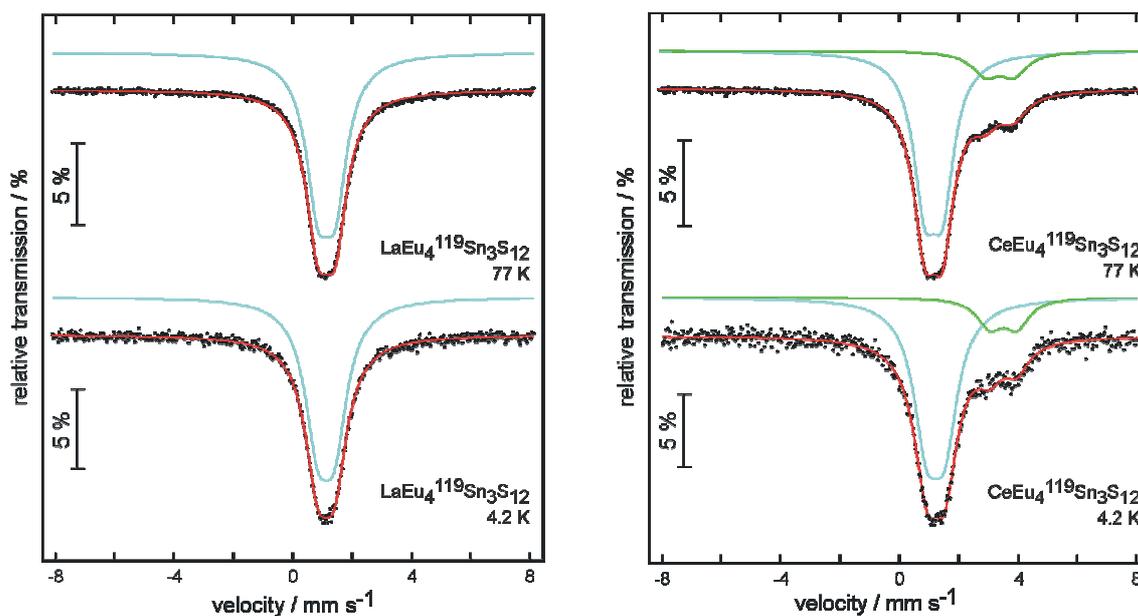


Abbildung 5-13: Experimentell bestimmte und simulierte ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 77 K und 4.2 K.

5.9 ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopie

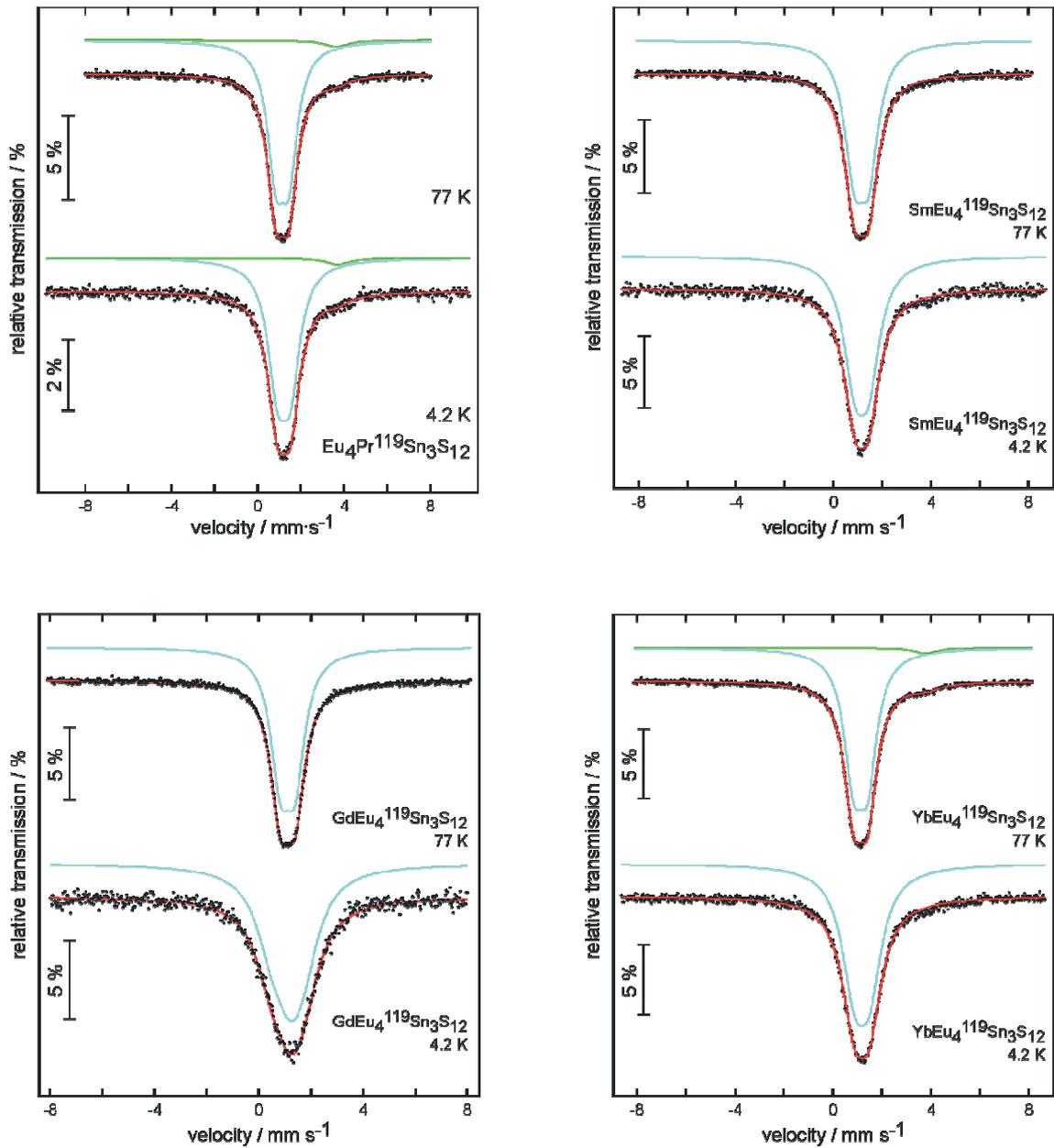


Abbildung 5-14: Experimentell bestimmte und simulierte ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 77 K und 4.2 K.

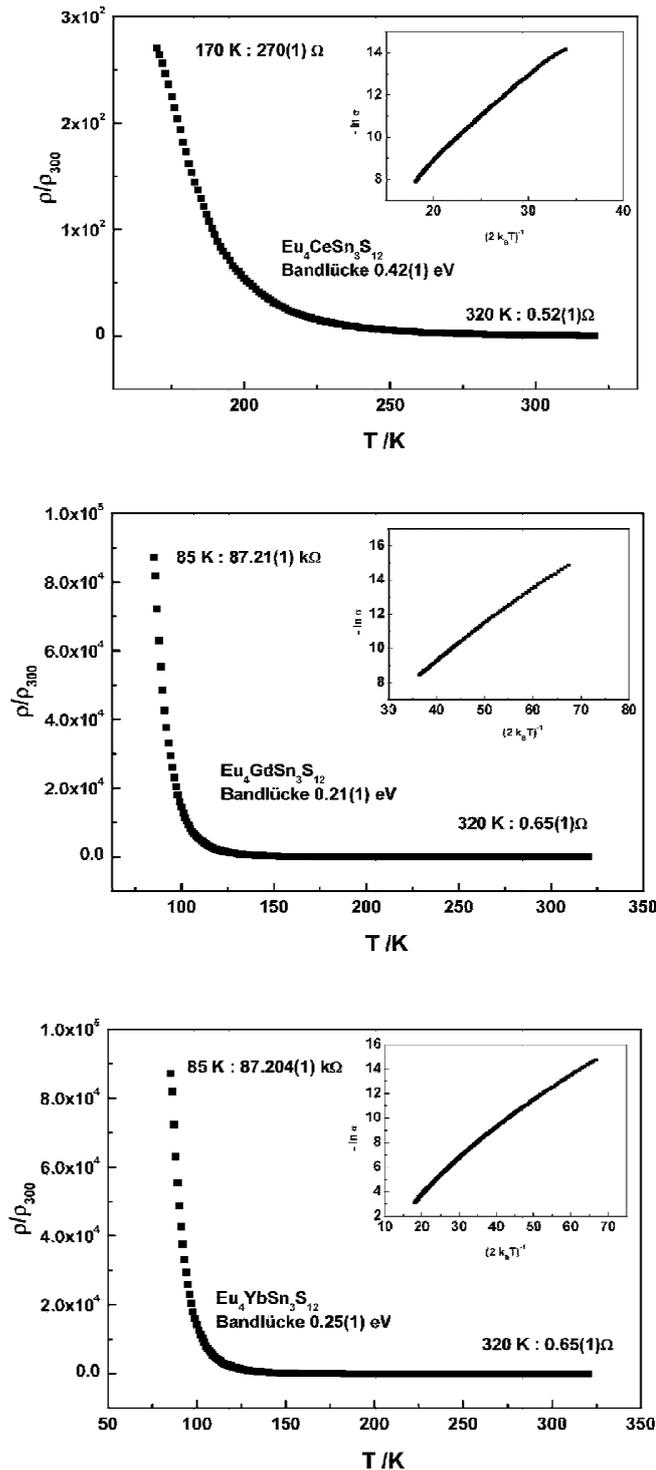
5 Neue quaternäre Thiostannate

Tabelle 5-11: Parameter der Anpassung der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Yb}$) in Abhängigkeit von der Temperatur T ; ferner sind die Isomerieverschiebung δ , die Linienbreite Γ , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , sowie das Hyperfeinfeld B_{HF} angegeben.

	T/K	$\delta_1/\text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_{Q1}/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma_1/\text{mm s}^{-1}$	B_{HF}
$\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$	77	1.14(1)	0.59(1)	0.98(1)	-
	4.2	1.13(1)	0.58 (1)	1.05(1)	-
$\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$	77	1.17(1)	0.60(1)	0.93(1)	-
	4.2	1.23(1)	0.62(1)	1.06(2)	-
$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$	77	1.15(1)	0.61(1)	0.96(1)	-
	4.2	1.22(1)	0.62(1)	1.06(1)	-
$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$	77	1.15(1)	0.59(1)	0.97(1)	-
	4.2	1.16(1)	0.58(1)	1.11(1)	-
$\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$	77	1.11(1)	0.57(1)	0.90(1)	-
	4.2	1.18(1)	-0.77(3)	1.45(4)	0.44(4)
$\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$	77	1.13(1)	0.58(1)	0.92(1)	-
	4.2	1.18(1)	0.62(1)	1.22(1)	-

5.10 Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}$)

An einigen gesinterten Pulverpresslingen der Verbindungen mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}$) wurden elektrische Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 50 K bis 320 K durchgeführt. In den folgenden Abbildungen sind die relativen elektrischen Widerstände ρ/ρ_{300}



aufgetragen, da der Geometriefaktor der Proben nicht zuverlässig bestimmbar ist und mögliche Beiträge von Korngrenzen zum Widerstand vorhanden sind.

Abbildung 5-15: Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}$). Die inneren Graphen zeigen die Arrhenius-Auftragungen.

5 Neue quaternäre Thiostannate

Alle drei untersuchten Verbindungen zeigen halbleitendes Verhalten mit sehr kleinen Widerständen von $\sim 0.7 \Omega$ bei 320 K, die jedoch bei tiefen Temperaturen bis zu Werten von $87.2 \text{ k}\Omega$ bei 85 K im Falle von $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$ ansteigen, während der Widerstand in $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$ nur einen Wert von 270Ω bei 170 K erreicht. Mittels der Formel

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2k_B T}},$$

welche die Leitfähigkeit σ eines Halbleiters in Abhängigkeit der Bandlücke E_G und der Temperatur T beschreibt, wurde die Bandlücke E_G durch eine Auftragung von $-\ln \sigma$ gegen $\frac{1}{2k_B T}$ ermittelt.

Aus den Arrhenius Auftragungen (innere Graphen) für den Hochtemperaturbereich zwischen 320 K und 86 K ergeben sich lineare Abhängigkeiten. Die experimentell bestimmten Bandlücken von 0.21 eV ($\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$) und von 0.25 eV ($\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$) unterscheiden sich kaum. Im Gegensatz dazu weist $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$ eine Bandlücke von 0.41 eV auf. In Tabelle 5-12 sind die elektrischen Widerstände von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Gd, Yb}$) bei tiefen Temperaturen und 320 K sowie die Bandlücken und die angelegten Stromstärken aufgelistet.

Tabelle 5-12: Elektrische Widerstände von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Gd, Yb}$) bei Tieftemperatur und 320 K sowie die Bandlücken im Temperaturbereich von 320 K - 86 K und die angelegten Stromstärken.

Verbindung	Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand	Bandlücke	Stromstärke
	K	k Ω	K	Ω	eV	μA
$\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$	170	0.270(1)	320	0.52	0.42(1)	0.8
$\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$	85	87.2(1)	320	0.65	0.21(1)	1.5
$\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$	85	87.204(1)	320	0.65	0.25(1)	1.5

Der Einbau von Seltenerd-Elementen hat nach diesen Ergebnissen keinen messbaren Einfluss auf die Leitfähigkeit. Keine von diesen Verbindungen zeigt eine metallische Leitfähigkeit, sondern ein halbleitendes Verhalten mit relativ kleinen Bandlücken, die mit der schwarz-metallischen Farbe der Verbindungen im Einklang stehen.

5.11 Diskussion

Vergleicht man die Leitfähigkeit von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}$) mit $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$, so liegt der Widerstand bei 319 K im Falle der Y-Verbindung bei 0.65Ω und ist somit im Einklang mit der Gd- und Yb-Verbindung. Bei tiefen Temperaturen erreicht dagegen der Widerstand nur 199.6Ω und ist kleiner als bei der Ce-Verbindung.

5.11 Diskussion

Die Experimente auf dem Gebiet der quaternären Thiostannate der nominalen Zusammensetzung $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) haben gezeigt, dass Eu^{3+} durch Ln^{3+} substituiert werden kann. Allerdings wird immer nur eine der zwei Eu^{3+} -Lagen von Ln^{3+} besetzt. Ein vollständiger Austausch von Eu^{3+} mit Ln^{3+} gelingt nicht.

Anhand dieser Resultate ist die Substitution der beiden Eu^{3+} -Lagen nicht so einfach möglich, wie es auf den ersten Blick erscheint. Formal würde man erwarten, dass in einer Verbindung mit statischem Gemisch von Eu^{2+} und Eu^{3+} wie z.B. $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}$ ein Austausch wie $\text{Sr}_3^{2+}\text{La}_2^{3+}$ auf Grund der ähnlichen Ionenradien möglich sein sollte. Die Synthese ist jedoch sehr viel schwieriger als die einer reinen Eu-Verbindung, da ja nun gezielt die Sr^{2+} bzw. La^{3+} -Atome bestimmte Positionen einnehmen müssen. Im Falle einer reinen Eu-Verbindung könnten sich die Europium-Atome zunächst gleichmäßig auf alle Positionen verteilen und danach ihre Valenz je nach Umgebung anpassen^[91, 92]. In diesem Zusammenhang ist beachtenswert, dass überhaupt die Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ mit einer geordneter Verteilung entsteht. Als offene Frage bleibt, warum die zweite „dreiwertige“ Position nicht ebenfalls durch Lu^{3+} besetzt wird.

Hinweise auf eine mögliche Besetzung der beiden Ln^{3+} -Lagen liefert nur die Einkristallstrukturlösung der Yb-Verbindung. Ytterbium kann zwei- und dreiwertig sein und war so in der Lage die Eu^{2+} und Eu^{3+} -Positionen zu besetzen. Dieses Ergebnis bestätigt teilweise die von *Flahaut et al.*^[80] diskutierte Substitution der beiden Eu^{3+} -Ionen in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ durch die dreiwertigen Seltenerd-Elemente.

Die Besonderheit der zweiten „dreiwertigen“ Lage liegt darin, dass eine eindeutige Zuordnung der Valenzen des Europiums anhand der Bindungslängen nicht möglich ist,

5 Neue quaternäre Thiostannate

weil die achtfach koordinierte Eu-Lage mit dem durchschnittlichen Eu-S-Atomabstand genau zwischen den Abständen der trivalenten bzw. divalenten Ionen liegt. Dieses wurde bereits in Kapitel 4-4 diskutiert. Vermutlich ist das der Grund dafür, dass keine Substitution dieser Lage durch dreiwertige Seltenerd-Elemente stattfindet.

6 $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$) bauen sich aus eindimensionalen kantenverknüpften $\text{SnS}_2\text{S}_{4/2}$ -Oktaeder sowie eckenverknüpften $\text{SnS}_3\text{S}_{2/2}$ -trigonalen Bipyramiden und dazwischen liegenden Eu- und Ln-Kationen auf.

Es lag die Vermutung nahe, dass man die dreiwertigen Kationen durch ein dreiwertiges Nebengruppenelement, wie Yttrium, ersetzen könnte. Durch den Ersatz würde zwar die Ladungsbilanz unbeeinträchtigt bleiben, jedoch sollte sich zeigen, welche Positionen das Yttrium besetzen würde oder ob sich eine neue Struktur bilden könnte.

6.1 Synthese

Für die ersten Syntheseveruche von $\text{Eu}_3\text{Y}_2\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ wurde die bewährte Hochtemperaturreaktion von SnS_2 , Eu, S mit Y vorgenommen. Das Präparat fiel als graues Pulver mit metallisch glänzenden kristallinen Bestandteilen an, die gegen Luft und Feuchtigkeit unempfindlich sind. Das Pulverdiffraktogramm zeigte die Reflexmuster von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, jedoch sind die Reflexlagen verschoben. Als Nebenphasen wurden EuS und Y_2S_3 identifiziert. Aus dem Präparat wurde ein stäbchenförmiger Kristall ausgewählt und auf dem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer bei Raumtemperatur untersucht. Aus der Einkristallstrukturanalyse ergab sich, dass es sich bei dem gemessenen Kristall um ein neues quaternäres Thiostannat der Zusammensetzung $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$ handelt, welches isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ kristallisiert. Eine reine Darstellung von $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$ erfolgte nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode durch Erhitzen der Elemente Eu, Y, S mit dem binären Sulfid SnS_2 in stöchiometrischen Mengen auf 870°C . Als Reaktionsgefäß wurde ein Korundfingertiegel benutzt, der unter Argonatmosphäre in eine Ampulle aus Kieselglas eingeschmolzen wurde. Die so präparierte Probe wurde in einem widerstandsbeheizten Röhrenofen erhitzt. Dabei wurde die Temperatur mit einer Heizrate von $50^\circ\text{C} / \text{h}$ auf 870°C erhöht und 24 Stunden auf diesem Wert gehalten und anschließend mit $50^\circ\text{C} / \text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das so erhaltene Präparat wurde in einer

Achatreibschale grob homogenisiert, erneut in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen und nochmals 24 Stunden bei 870 °C getempert. Nach dem erneuten Tempern konnte Eu₄YSn₃S₁₂ als röntgenhomogenes, schwarz metallisch-glänzendes Pulver erhalten werden, welches gegenüber Luft und Feuchtigkeit beständig ist.

6.2 Einkristallstrukturanalyse

Aus diesem Präparat wurde ein stäbchenförmiger Kristall ausgelesen und auf dem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer bei Raumtemperatur untersucht. Die Bestimmung der Zellmetrik ergab ein orthorhombisch-primitives Gitter mit folgenden Gitterparametern: $a = 393.22(8)$ pm $b = 2023.5(4)$ pm und $c = 1152.7(2)$ pm.

Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer ergab 7545 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur (ψ -Scan) und der Symmetriereduktion 1807 Reflexe der Bedingung $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ gehorchten. Aus den Auslöschungsbedingungen $00l: l = 2n$ und $h0l: l = 2n$ resultiert das Beugungssymbol $mmmP-c2_1$. Damit sind die Raumgruppen $Pmc2_1$, $Pmna$ und $Pma2$ möglich. Mit Hilfe der Direkten Methoden konnten die Positionen aller Atome lokalisiert und in der Raumgruppe $Pmc2_1$ beschrieben werden. Die Struktur konnte erfolgreich für alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert werden. Die Zusammensetzung der Verbindung ergab sich zu Eu_{4.52}Y_{0.48}Sn₃S₁₂, was die Isotypie zu Eu_{5-x}Ln_xSn₃S₁₂ ($Ln = La - Lu, x = 0.1 - 1$) bestätigte. Das Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse ist in der Tabelle 6-1 zusammengefasst, die Atomkoordinaten und äquivalenten Auslenkungsparameter sind in Tabelle 6-2 und wichtige Atomabstände der Verbindung in Tabelle 6-3 und Tabelle 6-4 aufgeführt.

6.2 Einkristallstrukturanalyse

Tabelle 6-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1470.33
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)
Gitterparameter / pm	$a = 393.22(8)$ $b = 2023.5(4)$ $c = 1152.7(2)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	917.2(3)
Z	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.324
μ / mm^{-1}	22.06
$2\theta / ^\circ$	5.7 – 55.0
Datensammlung	
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	numerisch
gemessene Reflexe	7545
Symmetrieunabh. Reflexe	2201
davon beobachtete Reflexe	1807
$(F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2))$	
R_{int}	0.0890
h, k, l	$\pm 5, -24 \rightarrow +26, -13 \rightarrow +14$
T_{min}	0.3487
T_{max}	0.4732
Verfeinerung	
R_1 -Werte (alle Daten)	0.0665
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.1196
R_1 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0522
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.1148
GooF	0.987
Parameter	122
Flack-Parameter	-0.01(3)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	4.2
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-2.89
Extinktionskoeffizient	-----

6 Eu_{4.52}Y_{0.48}Sn₃S₁₂

Tabelle 6-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in Eu_{4.52}Y_{0.48}Sn₃S₁₂.

Eu _{4.52} Y _{0.48} Sn ₃ S ₁₂	Wyck	x	y	z	U_{eq}	Sof
Eu1	2b	-1/2	-0.08397(8)	-0.8114(1)	134(4)	
Eu2	2b	-1/2	-0.10608(9)	-0.1745(2)	95(7)	0.518
Y2	2b	-1/2	-0.10608(9)	-0.1744(2)	95(7)	0.482
Eu3	2b	-1/2	-0.25923(8)	-0.59005(2)	138(4)	
Eu4	2b	-1/2	-0.38321(8)	-0.2261(2)	149(4)	
Eu5	2b	-1/2	-0.58885(8)	-0.3515(1)	143(4)	
Sn1	2a	0	-0.0884(1)	-0.4833(2)	112(4)	
Sn2	2a	0	-0.2501(1)	0.0004(2)	119(4)	
Sn3	2a	0	-0.5748(1)	-0.0120(1)	98(5)	
S1	2b	-1/2	-0.0145(4)	-0.5530(8)	160(2)	
S2	2b	-1/2	-0.1596(4)	-0.3995(7)	130(2)	
S3	2b	-1/2	-0.2436(4)	-0.1514(7)	150(2)	
S4	2b	-1/2	-0.5097(4)	-0.0722(7)	160(2)	
S5	2b	-1/2	-0.7425(4)	-0.3564(7)	120(2)	
S6	2a	0	-0.0304(4)	-0.2871(7)	120(2)	
S7	2a	0	-0.1249(4)	-0.0028(7)	130(2)	
S8	2a	0	-0.1564(3)	-0.6629(7)	110(1)	
S9	2a	0	-0.3226(4)	-0.4054(7)	140(1)	
S10	2a	0	-0.3740(4)	-0.0235(6)	80(1)	
S11	2a	0	-0.4853(3)	-0.3193(7)	110(1)	
S12	2a	0	-0.6434(4)	-0.1954(6)	120(2)	

6.2 Einkristallstrukturanalyse

Tabelle 6-3: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					
Sn1	S8	248.6(8)	Sn3	S9	241.3(8)
	S6	254.8(8)		S4	246.6(5) 2x
	S1	259.8(6) 2x		S12	253.0(8)
	S2	262.2(6) 2x		S11	253.2(8)
	Ø Sn–S	257.9		Ø Sn–S	248.1
Sn2	S10	252.3(8)			
	S7	253.3(8)			
	S5	257.2(5) 2x			
	S3	263.5(6) 2x			
	Ø Sn–S	257.8			

Tabelle 6-4: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					
Eu1	S8	299.1(6) 2x	Eu4	S3	295.4(8)
	S6	305.0 (6) 2x		S11	304.7(5) 2x
	S7	306.9(6) 2x		S10	304.7(5) 2x
	S1	329.4(9)		S9	310.5(6) 2x
	S1	342.5(9)		S4	311.45(8)
	Ø Eu–S	311.7		Ø Eu–S	305.8
Eu2/Y2	S3	279.5(8)	Eu5	S12	288.5(6) 2x
	S6	281.0(6) 2x		S11	289.7 (5) 2x
	S2	281.2(8)		S10	289.2(5) 2x
	S1	281.3(9)		S5	311.0(8)
	S7	281.5(6) 2x		S4	323.2(8)
	Ø Eu/Y–S	281.0		Ø Eu–S	296.1
Eu3	S2	298.1(8)			
	S8	298.4(5) 2x			
	S12	298.4(5) 2x			
	S5	307.2(8)			
	S9	316.8(7) 2x			
	Ø Eu–S	304.1			

6.3 Strukturbeschreibung

Eu_{4.52}Y_{0.48}Sn₃S₁₂ bildet den gleichen Strukturtyp wie Eu₅Sn₃S₁₂. Die Elementarzelle ist aus eindimensionalen kantenverknüpften SnS₂S_{4/2}-Oktaedern sowie eckenverknüpften Sn₃S_{2/2}-trigonalen Bipyramiden entlang [100] aufgebaut. Die Sn–S-Atomabstände betragen im Fall von SnS₂S_{4/2}-Einheiten 248.6(8) pm bis 263.5(6) pm und im Fall der trigonalen Bipyramiden 241.3(8) pm bis 253.2(8) pm.

Aus insgesamt fünf kristallographisch unterschiedlichen Europiumlagen sind vier Eu-Atome (Eu1, Eu3, Eu4, Eu5) von acht Schwefelatomen in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Im Fall von Eu1, Eu3, Eu4 betragen die durchschnittlichen Eu–S-Atomabstände 311.7 pm, 304.1 pm und 305.8 pm, wobei keine Bindung kürzer als 295.4(8) pm ist. Dagegen liegen bei Eu5 die sechs Eu–S-Atomabstände, die das Prisma bilden, in dem Bereich von 288.5(6) pm und 289.7(5) pm. Dabei betragen die Eu–S-Atomabstände der zwei überkappenden S-Atome 311.0(8) pm und 323.2(8) pm. Der durchschnittliche Wert für alle Eu–S-Atomabstände liegt bei 296.1 pm.

Bei der letzten Eu2/Y2-Position handelt es sich um eine mischbesetzte Lage. Diese Lage ist in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas von sieben S-Atomen koordiniert, deren mittlere Bindungslänge 281 pm beträgt. Jedoch ist keine Bindung länger als 281.5(6) pm. Diese Lage ist zu 51.8 % von Eu und zu 48.2 % von Y besetzt.

Somit kann in dieser Verbindung die Eu2-Position mit dreiwertigem Y teilweise ersetzt werden.

6.4 Magnetische Messungen

Für $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$ (nominale Zusammensetzung) beobachtet man ein ähnliches magnetisches Verhalten wie für $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und für $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$. Die Temperaturabhängigkeit sowohl der magnetischen als auch der inversen magnetischen Suszeptibilität von $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$ bei einem konstanten Feld von 5 kOe sind in Abbildung 6-1 (oben) wiedergegeben.

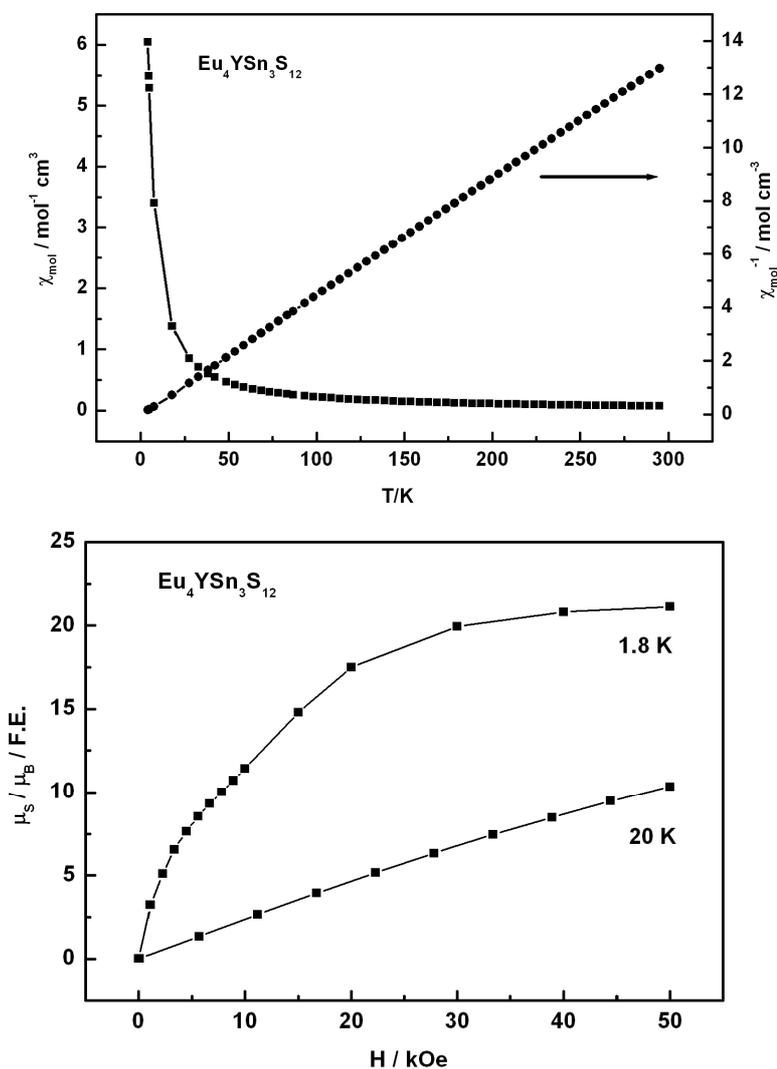


Abbildung 6-1: Temperaturabhängigkeit der magnetischen und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 5 kOe von $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$ (oben). Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$ bei 1.8 K und 20 K (unten).

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur zeigt einen linearen Verlauf bis zu einer Temperatur von 4.8 K. Im gesamten Temperaturbereich wurde Curie-Weiss Verhalten (Gleichung 3-9) gefunden. Das ermittelte experimentelle magnetische Moment μ_{eff} von $13.40(4) \mu_{\text{B}}/\text{FE}$ ist vergleichbar mit dem Wert von Eu₅Sn₃S₁₂. Die Messung liefert keine Hinweise auf eine magnetische Ordnung. Durch die lineare Extrapolation aus der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T auf $\chi^{-1} = 0$ wurde die paramagnetische Curie-Temperatur Θ (Weiss-Konstante) ermittelt. Sie liegt bei $\Theta = -0.2(6)$ K. Dieser Wert deutet auf annähernd freie Eu²⁺-Ionen ohne nennenswerte Kopplung zu den benachbarten Atomen hin.

Abbildung 6-1 (unten) veranschaulicht das Magnetisierungsverhalten von Eu₄YSn₃S₁₂ bei 1.8 K bzw. 20 K. Einen für Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung beobachtet man bei 20 K. Bei einer Temperatur von 1.8 K lässt sich ein metamagnetischer Übergang, ähnlich wie bei der Verbindung Eu₅Sn₃S₁₂, beobachten. Das kritische Feld liegt bei 10 kOe. Die maximale Magnetisierung bei 1.8 K und dem höchsten erreichbaren Feld von 50 kOe liegt bei $21.1(1) \mu_{\text{B}}/\text{FE}$. Dieser Wert stimmt mit dem theoretisch erwarteten Wert von $21.0 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$ überein. Somit ergibt sich eine vollständige parallele Ausrichtung der Spins der Eu²⁺-Ionen bei tiefer Temperatur.

6.5 Leitfähigkeitsmessungen

An einem gesinterten Pulverpressling der Verbindung mit der nominalen Zusammensetzung Eu₄YSn₃S₁₂ wurden elektrische Widerstandsmessungen in einem Temperaturbereich von 319 K bis 144 K durchgeführt. Unterhalb von 144 K übersteigt der Widerstand den Messbereich der Messapparatur.

Abbildung 6-2 zeigt die Auftragung des relativen Widerstandes ρ/ρ_{300} gegen die Temperatur bei einer Stromstärke von 1 μA . Auch bei dieser Verbindung wurde halbleitendes Verhalten beobachtet. Der Widerstand bei 319 K ist mit $0.65(1) \Omega$ sehr gering und steigt exponentiell an bis zum Wert von $199.59(1) \Omega$ bei 144 K. Aus der Arrhenius Auftragung für den Hochtemperaturbereich zwischen 319 K und 207 K ergab sich eine lineare Abhängigkeit mit einer Bandlücke E_{G} von $0.28(1)$ eV.

6.5 Leitfähigkeitsmessungen

Dieser sehr kleine Wert ist konsistent mit schwarzer Farbe und dem kleinen Widerstand bei Raumtemperatur.

$\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$ zeigt sehr ähnliches Verhalten in der Leitfähigkeit wie die isotypen Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}$), die in Kapitel 5.9 beschrieben worden sind.

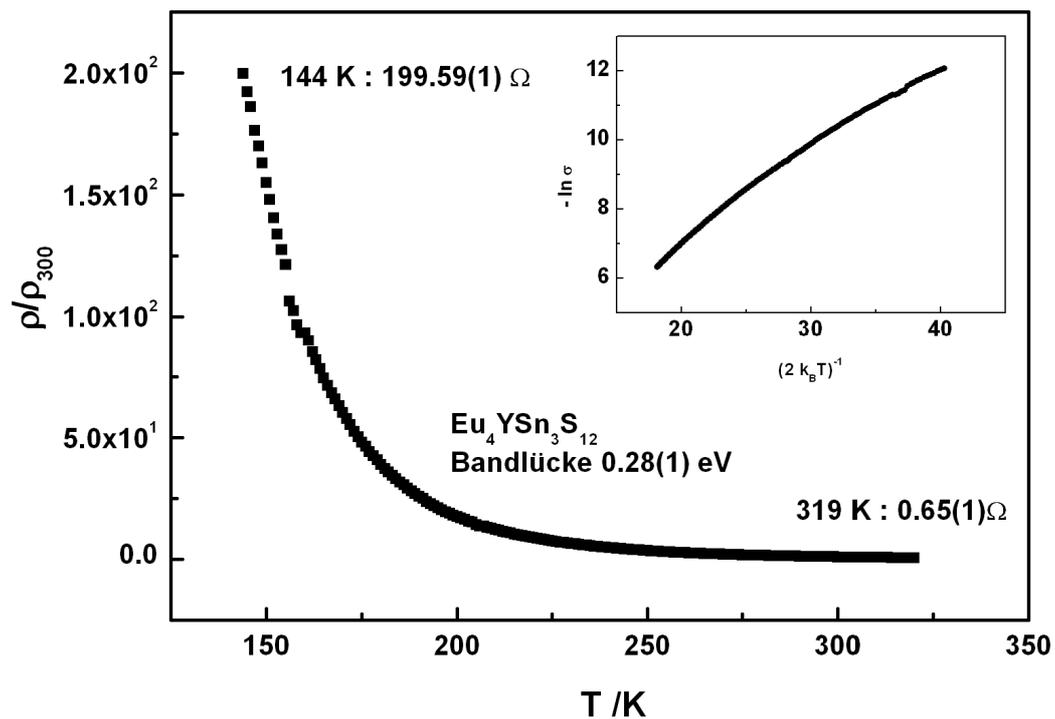


Abbildung 6-2: Temperaturabhängigkeiten der elektrischen Widerstände von $\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$. Das innere Fenster zeigt die Arrhenius-Auftragung.

7 Neue quinäre Thiostannate

7.1 $Ln_xYb_{2-x}Sr_3Sn_3S_{12}$ ($Ln = La, Gd$; $x = 0.4, 0.81$)

Bei der Verbindung $Eu_{4.43}Yb_{0.57}Sn_3S_{12}$, welche im Kapitel 5 beschrieben wurde, beobachtet man interessanterweise eine Mischbesetzung der beiden Ln^{3+} -Lagen und einer der Eu^{2+} -Lage mit Yb. Somit bildet die Yb-Verbindung eine Ausnahme in der ganzen Reihe, weil bei den anderen Seltenerd-Thiostannaten immer nur eine der zwei Eu^{3+} -Lagen von Ln^{3+} ganz oder teilweise und die Eu^{2+} -Lagen ausschließlich mit Europium besetzt wurden. Die möglichen Ursachen für dieses Verhalten wurden in Kapitel 5-10 diskutiert. Für die Bestätigung der daraus folgenden Hypothese, dass für die Substitution der zweiten Eu^{3+} -Lage ein Atom, das sowohl zweiwertig als auch dreiwertig sein kann, nötig ist, wurden Versuche unternommen, eine solche Verbindung zu synthetisieren. Hier sollen gezielt die Positionen des zweiwertigen Europium durch zweiwertiges Strontium, des dreiwertigen Europium durch Gadolinium bzw. Lanthan und des Eu^{2+} durch Yb substituiert werden. Mit röntgenographischen sowie magnetischen Messungen sollen die Verbindungen charakterisiert und die Zusammensetzung bestätigt werden.

7.2 Synthese

Für die Syntheseveruche zu $LnYbSr_3Sn_3S_{12}$ ($Ln = La, Gd$) wurde die bewährte Hochtemperaturreaktion von La-, Gd-, Yb- und Sr-Metall mit SnS_2 vorgenommen. Die Präparate fielen als graue, sehr feine Pulver mit metallisch glänzenden kristallinen Bestandteilen an, die gegen Luft und Feuchtigkeit unempfindlich sind. Obwohl man sich in einem quinären System befindet, wurde schon nach der ersten Reaktion eine Ähnlichkeit mit $Eu_5Sn_3S_{12}$ sichtbar. Die Pulverdiffraktogramme zeigten die Reflexmuster von $Eu_5Sn_3S_{12}$, jedoch sind die Reflexlagen und deren Intensitäten etwas verändert. Es wurden außerdem noch zusätzliche Reflexe beobachtet, welche entweder für einen neuen Strukturtyp sprechen oder zu einer unbekanntenen Nebenphase gehören. Um diese Reflexe zuordnen zu können, wurden aus dem Präparat $GdYbSr_3Sn_3S_{12}$

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

stäbchen-förmige Kristalle ausgewählt und auf dem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer bei Raumtemperatur untersucht. Im Anhang in Tabelle 13-3 befinden sich die genaueren Darstellungsbedingungen der synthetisierten quinären Thiostannate.

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

7.3.1 Einkristallstrukturanalyse

Aus dem Präparat der nominalen Zusammensetzung $\text{GdYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ konnten unregelmäßige Kristalle ausgelesen und auf dem STOE IPDS-Diffraktometer untersucht werden. Da die Reflexe bei einigen Kristallen relativ schwach waren, wurden die Intensitätsdaten bei Raumtemperatur auf dem Enraf-Nonius Kappa Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor aufgenommen. Anschließend wurde eine Multiscan-Absorptionskorrektur mit dem Programm Scalepack^[55] durchgeführt.

Die Reflexindizierung der Rohdaten ergab zunächst eine hexagonale Elementarzelle mit $a = 2307.63(2)$ pm und $c = 393.04(2)$ pm. Die Auslöschungsbedingungen korrespondieren jedoch mit keiner trigonalen oder hexagonalen Raumgruppe. Unter Berücksichtigung des Pulverdiffraktogramms (s. Abbildung 7-1) und auch des simulierten Pulverdiffraktogramms aus den Beugungsdaten des gemessenen Kristalls (s. Abbildung 7-2) ist sichtbar, dass dieses sehr stark an die orthorhombische Kristallstruktur von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ erinnert. Aus diesem Grund wurde ein Beugungsbild der drei orthorhombischen Individuen eingesetzt, die zusammen die Laue-Symmetrie $6/mmm$ vortäuschen, (s. Abbildung 7-3). Die verwendeten Matrizen der Transformation der drei orthorhombischen Individuen aus der hexagonalen Zelle sind in Abbildung 7-3 zu finden. Unter der Annahme der orthorhombischen Elementarzelle ($a = 391.8(1)$ pm, $b = 2002.0(3)$ pm, $c = 1155.9(2)$ pm) konnten die Beugungsbilder erklärt werden. Eine Strukturlösung konnte in der Raumgruppe $Pmc2_1$ gefunden werden, welche als Drilling von Inversionszwillingen eine hexagonale Zelle vertäuscht. Mit Hilfe Direkter Methoden (SHELXS-97^[56]) wurden die Lagen der Schweratome bestimmt und mit dem Programm SHELXL-97^[57] verfeinert. Anschließend ergaben sich die Positionen der übrigen Atome durch Differenz-Fourier-Synthesen. Die anschließende Verfeinerung wurde auf der Basis von Datensätzen im HKL5-Format zur Erfassung des Drillings von

7 Neue quinäre Thiostannate

Inversionszwillingen durchgeführt. Die verwendeten Matrizen der orthorhombischen Individuen sind in Abbildung 7-4 zusammengefasst. Die Struktur konnte erfolgreich für alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert werden. Die verfeinerten Volumenverhältnisse der Sechslingsindividuen weichen vom mittleren statischen Verhältnis ab (Individuenverhältnisse: 0.02, 0.04, 0.48, 0.17, 0.01, 0.28). Die endgültige Verfeinerung gegen $|F_o^2|$ ergab $R_I = 8.37\%$ für 38685 Reflexe. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 7-1 und die Auslenkungsparameter in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

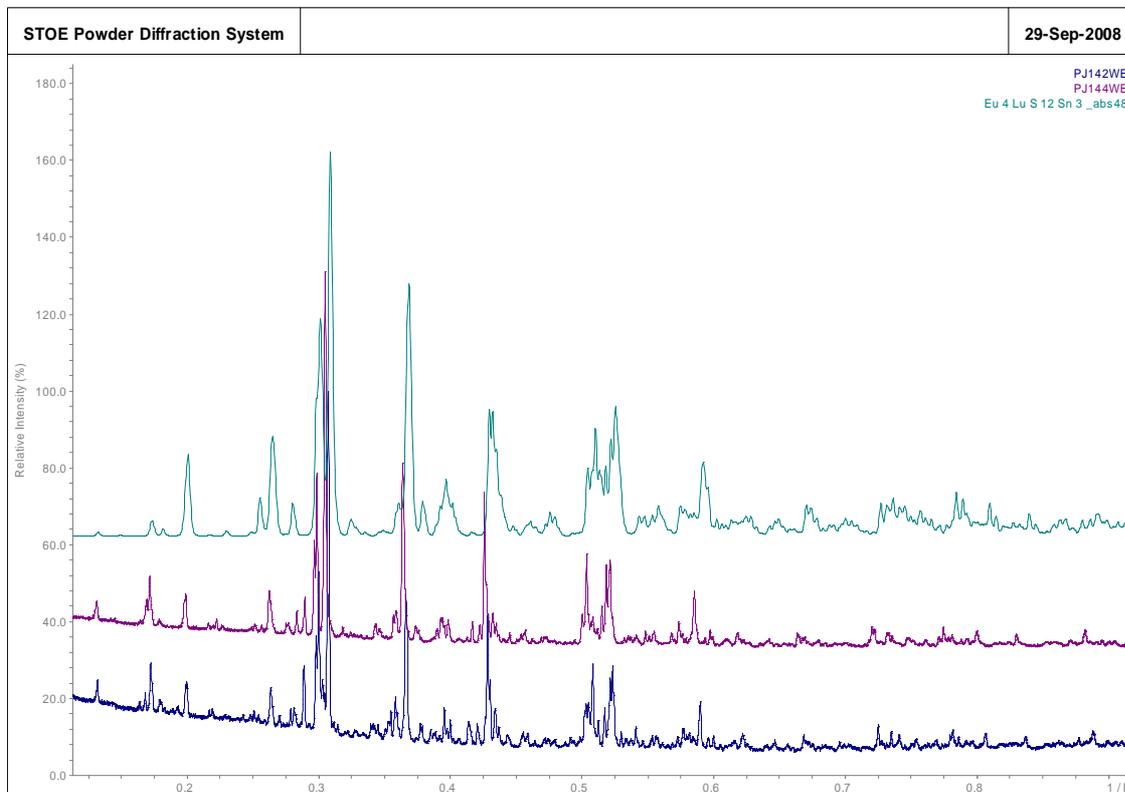


Abbildung 7-1: Pulverdiffraktogramme von $\text{GdYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (blau), $\text{LaYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (violett) und $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ (grün).

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

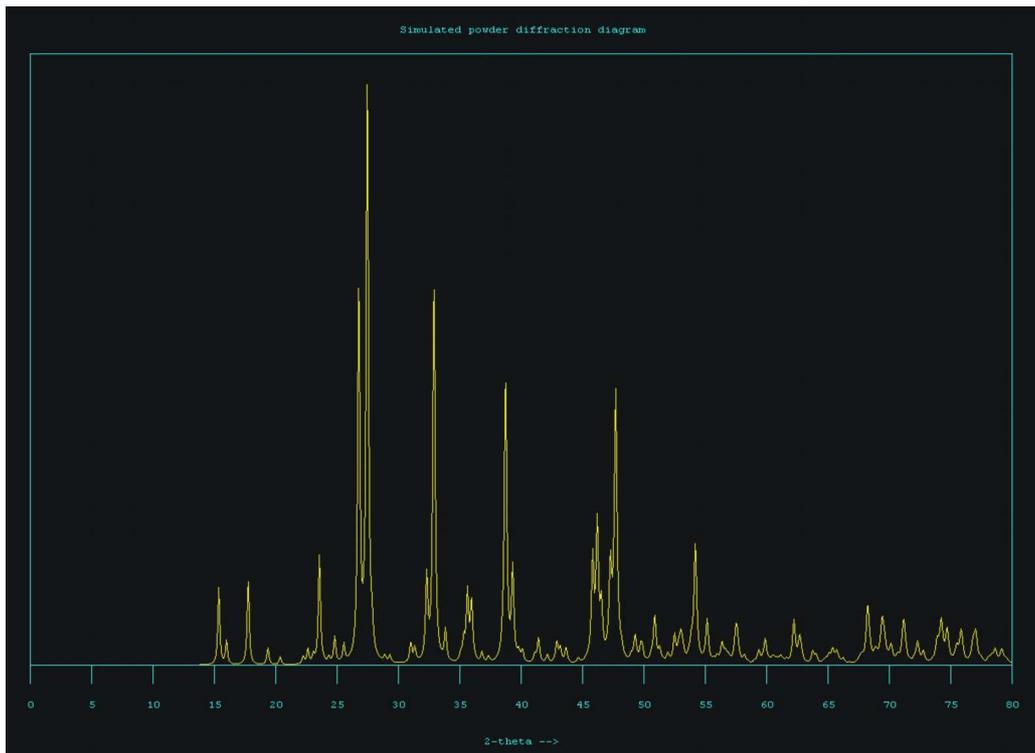


Abbildung 7-2: Simuliertes Pulverdiffraktogramm aus den Beugungsdaten des gemessenen Kristalls.

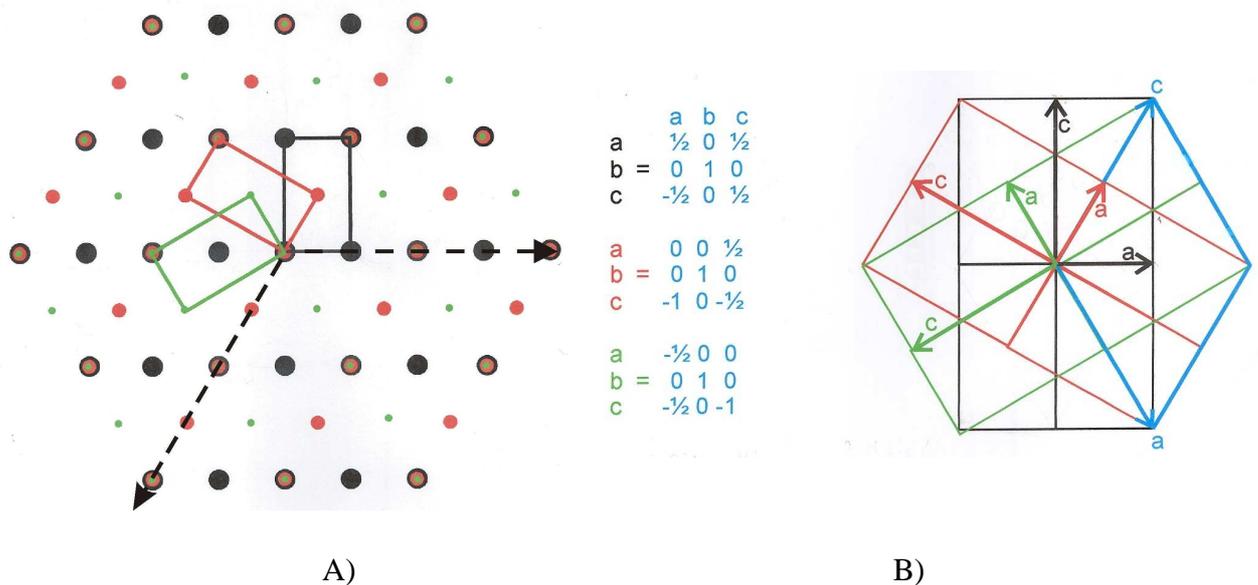


Abbildung 7-3: A) Beugungsbild der 3 orthorhombischen Individuen (farbig markiert), welche die Laue-Symmetrie $6/m\bar{m}m$ vortäuschen. B) Transformation der 3 orthorhombischen Individuen aus der hexagonalen Zelle (monokline Aufstellung).

7 Neue quinäre Thioannate

$$\begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -0.5 & 0 & -0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.5 & 0 & -0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.5 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Abbildung 7-4: Sechslingsmatrizen für die Transformation der sechs orthorhombischen Individuen aus der hexagonalen Zelle (monokline Aufstellung).

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

Tabelle 7-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1335.6
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr.26)
Kristallgröße / mm^3	0.2 x 0.1 x 0.06
Gitterparameter / pm	$a = 391.8(1)$ $b = 2002.1(2)$ $c = 1155.9(2)$
Z	2
ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4.897
μ / mm^{-1}	23.16
2θ / °	3 – 60
V / 10^6 pm^3	
Datensammlung	
Diffraktometer	Kappa
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	numerisch
gemessene Reflexe	38685
Symmetrieunabh. Reflexe	18604
davon beobachtete	3868
Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	
R_{int}	0.0442
h, k, l	$\pm 17, \pm 29, \pm 5$
T_{min}	-----
T_{max}	-----
Verfeinerung	
R_I -Werte (alle Daten)	0.0837
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.2291
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0731
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.1679
GooF	1.032
Parameter	124
Flack-Parameter	0.0
$\Delta\rho_{\text{max}}$ / $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	7.48
$\Delta\rho_{\text{min}}$ / $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-5.47
Extinktionskoeffizient	0.0036(6)

7 Neue quinäre Thiostannate

Tabelle 7-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in Gd_{0.81}Yb_{1.19}Sr₃Sn₃S₁₂.

Gd _{0.81} Yb _{1.19} Sr ₃ Sn ₃ S ₁₂	Wyck	x	y	z	U_{eq}	Sof
Sr1	2b	1/2	0.08516(9)	0.8142(1)	123(3)	
Yb2	2b	1/2	0.10499(3)	0.17411(6)	93(2)	0.19
Gd2	2b	1/2	0.10499(3)	0.17411(6)	93(2)	0.81
Sr3	2b	1/2	0.25885(6)	0.5898(2)	53(3)	
Sr4	2b	1/2	0.38136(7)	0.2236(1)	143(3)	
Yb5	2b	1/2	0.58894(5)	0.35010(8)	351(3)	
Sn1	2a	0	0.08794(6)	0.48066(9)	126(3)	
Sn2	2a	0	0.24897(4)	0.0012(2)	145(3)	
Sn3	2a	0	0.57540(5)	0.01252(9)	131(3)	
S1	2b	1/2	0.0152(2)	0.5497(4)	142(9)	
S2	2b	1/2	0.1591(2)	0.3976(3)	150(8)	
S3	2b	1/2	0.2419(2)	0.1464(5)	178(9)	
S4	2b	1/2	0.5118(2)	0.0762(5)	250(9)	
S5	2b	1/2	0.7462(2)	0.3491(6)	138(9)	
S6	2a	0	0.0322(2)	0.2858(4)	139(9)	
S7	2a	0	0.1231(2)	0.0054(4)	101(8)	
S8	2a	0	0.1568(2)	0.6562(4)	179(9)	
S9	2a	0	0.3196(2)	0.4070(4)	217(8)	
S10	2a	0	0.3727(2)	0.0230(4)	157(9)	
S11	2a	0	0.4829(2)	0.3212(4)	189(9)	
S12	2a	0	0.6451(2)	0.1962(4)	203(9)	

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

Tabelle 7-3: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $Gd_{0.81}Yb_{1.19}Sr_3Sn_3S_{12}$.

$Gd_{0.81}Yb_{1.19}Sr_3Sn_3S_{12}$					
Sn1	S8	245.3(5)	Sn3	S9	243.0(4)
	S6	251.4(5)		S4	244(1) 2x
	S1	256.9(3) 2x		S12	254.1(5)
	S2	260.6(2) 2x		S11	250.1(5)
	Ø Sn-S	255.3		Ø Sn-S	247.0
Sn2	S10	249.3(4)			
	S7	252.1(4)			
	S5	261.6(5) 2x			
	S3	260.1(4) 2x			
	Ø Sn-S	257.5			

Tabelle 7-4: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $Gd_{0.81}Yb_{1.19}Sr_3Sn_3S_{12}$.

$Gd_{0.81}Yb_{1.19}Sr_3Sn_3S_{12}$					
Sr1	S8	303.8(4)2x	Sr4	S3	293.2(4)
	S6	304.6(2) 2x		S11	304.0(3) 2x
	S7	307.7(3)2x		S10	304.1(3) 2x
	S1	336.3(5)		S9	314(1) 2x
	S1	338.3(5)		S4	313.5(5)
	S5	340.1(4)		Ø Sr-S	306.4
	Ø Sr-S	316.3			
Gd2/Yb2	S3	275.9(3)	Yb5	S12	287.5(3) 2x
	S6	276.2(3)2x		S11	290.8(3) 2x
	S2	280.2(4)		S10	290.2(4)2x
	S1	280.2(4)		S5	314.8(3)
	S7	278.8(3)2x		S4	331.4(5)
	Ø Gd/Yb-S	278.0		Ø Yb-S	297.9
Sr3	S2	298.7(4)			
	S8	293.3(3)2x			
	S12	300.8(3)2x			
	S5	299.9(7)			
	S9	312.8(4)2x			
	Ø Sr-S	301.6			

7.3.2 Strukturbeschreibung

$\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ kristallisiert isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Die Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten enthält drei kristallographisch unterschiedliche Sn- und Sr-Lagen, eine Yb-Lage, eine mischbesetzte Gd/Yb-Lage und zwölf S-Lagen

Wie in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ sind die Sn-Atome entweder in Form eines Oktaeders oder einer trigonalen Bipyramide von S-Atomen umgeben und durch die Kanten bzw. Ecken zu eindimensionalen Ketten entlang [100] verknüpft. Im Vergleich zu den Sn–S-Bindungslängen in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ sind hier die Sn1/Sn2–S-Atomabstände etwas kürzer, die Sn3–S-Atomabstände hingegen etwas länger (s. Tabelle 7-3).

Die drei Sr-Atome, welche die gleichen Positionen wie die Eu1, Eu3, Eu4 Atome in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ einnehmen, zeigen bis auf Sr1 die zweifach überkappte trigonal prismatische Koordination. Das Sr1-Atom ist zusätzlich mit dem S5-Atom koordiniert. Es bildet somit ein dreifach überkapptes trigonales Prisma. Der Sr1–S5-Abstand mit 340.1(4) pm ist mit dem in Sr_2SnS_4 ^[29] vergleichbar. Im Fall von Sr1, Sr3, Sr4 betragen die durchschnittlichen Sr–S-Atomabstände 316.3 pm, 301.6 pm und 306.4 pm, wobei keine Bindung kürzer als 293.2(8) pm ist (s. Tabelle 7-4).

Das Yb5-Atom, welches die Position von Eu5 einnimmt, ist achtfach von Schwefel koordiniert, wobei sich die Atomabstände deutlich vergrößert haben. Die sechs Yb–S-Atomabstände, welche das Prisma bilden, liegen in dem Bereich von 287.5(3) pm bis 290.8(3) pm, wobei die Eu–S-Atomabstände der zwei überkappenden S-Atome 314.8(3) pm und 331.4(5) pm betragen. Der durchschnittliche Wert für alle Yb–S-Atomabstände liegt bei 297.9 pm (s. Tabelle 7-4).

Dagegen zeigt die mischbesetzte Gd/Yb-Lage (81% Gd, 19% Yb), welche siebenfach wie die Eu2-Position in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ von Schwefel koordiniert ist, eine sichtliche Verringerung des Gd/Yb–S-Abstandes, welche im Bereich zwischen 275.9(3) pm und 280.2(4) pm liegen. Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten für Yb^{3+} in $\text{Yb}_3\text{F}_4\text{S}_2$ ^[93]. Somit kann in dieser Verbindung die Eu2-Position mit dreiwertigem Yb teilweise ersetzt werden.

7.3.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

An einer Pulveraufnahme (STOE STADI P Transmissionsdiffraktometer $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 154.06$ pm) bei Raumtemperatur wurde eine Rietveld-Verfeinerung mit Hilfe des Programms GSAS^[44] durchgeführt. Durch Eingabe der Strukturparameter von $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ konnte die Profilform der Beugungsreflexe des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms durch eine Pseudo-Voigt-Funktion^[45] angeglichen werden. Anschließend wurde ihre Asymmetrie korrigiert^[46]. In Abbildung 7-5, welche die Rietveld-Profilanpassung wiedergibt, ist eine deutliche Übereinstimmung des gemessenen Pulverdiffraktogramms (rote Kreuze) mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm (grüne Linie) zu erkennen. Während der Rietveld-Profilanpassung konnten im Diffraktogramm Reflexe einer unbekanntes Nebenphase detektiert werden. Die Differenzlinie (rosa) zeigt nur deutlich sichtbare Ausschläge bei den Reflexen dieser Nebenphase. Die Parameter der Rietveld-Verfeinerung und die erhaltenen verfeinerten Ortsparameter, sowie die isotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7-5 bis 7-8 zusammengefasst. Die erhaltenen Gitterparameter von $a = 393.73(3)$ pm, $b = 2013.86(8)$ pm und $c = 1152.90(2)$ pm sind denen von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ sehr ähnlich, d.h. ($a = 390.0(1)$ pm, $b = 2013.2(4)$ pm und $c = 1145.9(2)$ pm). Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung bestätigen eine gute Übereinstimmung der Einkristallstrukturanalyse mit $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Für $\text{LaYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ wurde auch eine Rietveld-Verfeinerung mit Hilfe des Programms GSAS^[44] durchgeführt. Als Startparameter wurden die Strukturparameter von $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ verwendet. In Abbildung 7-6, welche die Rietveld-Profilanpassung wiedergibt, ist auch eine deutliche Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Pulverdiffraktogramms zu sehen. Die Parameter der Rietveld-Verfeinerung und die erhaltenen verfeinerten Ortsparameter, sowie die isotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabellen 7-5 und 7-9 bis 7-11 zusammengefasst.

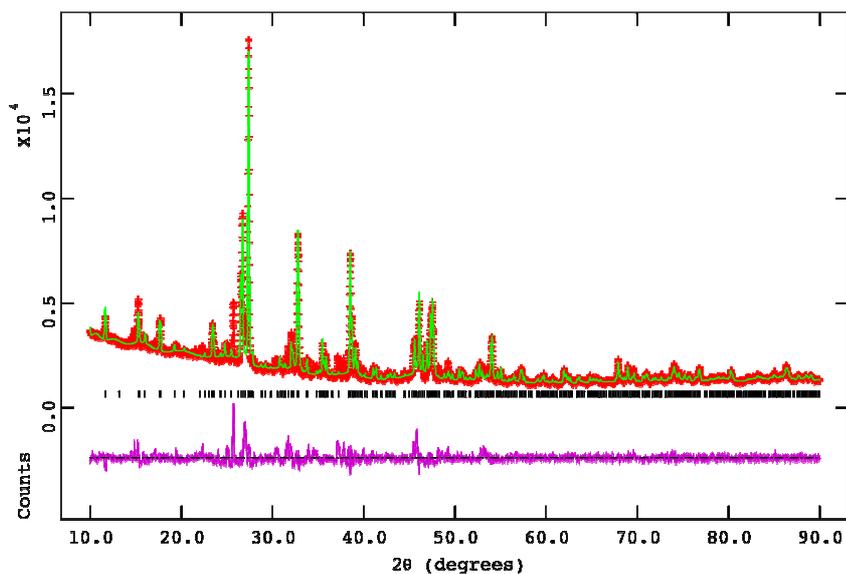


Abbildung 7-5: Rietveld-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{GdYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (nominal) gemessen bei Raumtemperatur. Gezeichnet sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe von $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (schwarze Striche).

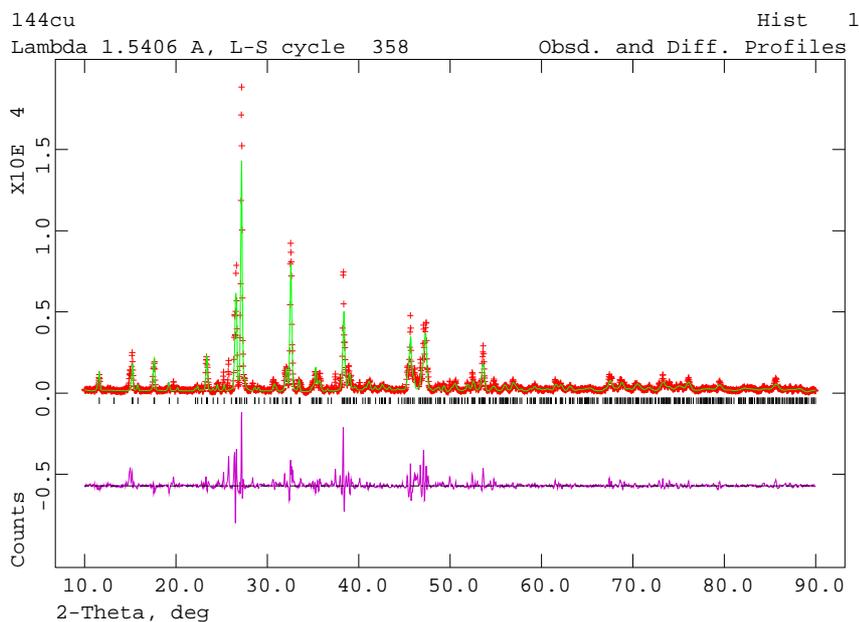


Abbildung 7-6: Rietveld-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten ($\text{Cu-K}\alpha_1$) von $\text{LaYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (nominal) gemessen bei Raumtemperatur. Gezeichnet sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe von $\text{La}_{0.4}\text{Yb}_{1.6}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (schwarze Striche).

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

Tabelle 7-5: Details der Rietveld-Verfeinerung an den Verbindungen $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Summenformel	$\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
M / g mol^{-1}	1336.9(4)	1336.1(7)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmc</i> 2 ₁ (Nr. 26)	<i>Pmc</i> 2 ₁ (Nr. 26)
<i>a</i> / pm	393.73(2)	397.0(3)
<i>b</i> / pm	2013.86(8)	2008.0(2)
<i>c</i> / pm	1152.90(2)	1166.0(2)
<i>V</i> / 10^6pm^3	914.15(9)	929.5(2)
<i>Z</i>	2	2
ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4.857	4.774
Messtemperatur / K	295	295
Diffraktometer	STOE STADI P	STOE STADI P
Strahlung	$\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154.06 \text{ pm}$)	$\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 154.06 \text{ pm}$)
Messbereich	$5.0^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	$5.0^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$
Datenpunkte	8675	9542
Anzahl beob. Reflexe	586	585
Profilparameter	49	50
Atomparameter	24	24
<i>d</i> -Bereich	1.1 - 20.1	1.06 – 20.04
wR_p	0.1533	0.0853
R_p	0.0767	0.00484

7 Neue quinäre Thiostannate

Tabelle 7-6: Verfeinerte Ortsparameter der Atome in $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. (Rietveld-Verfeinerung).

$\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	Wyck	x	y	z	Sof
Sr1	2b	½	0.0827(9)	0.8088(1)	
Yb2	2b	½	0.1062(3)	0.1752(6)	0.19
Gd2	2b	½	0.1062(3)	0.1752(6)	0.81
Sr3	2b	½	0.2564(6)	0.5971(2)	
Sr4	2b	½	0.379(7)	0.2189(1)	
Yb5	2b	½	0.5875(5)	0.351(8)	
Sn1	2a	0	0.0878(6)	0.4814(9)	
Sn2	2a	0	0.2493(4)	0.0002(2)	
Sn3	2a	0	0.575 (5)	0.0126(9)	
S1	2b	½	0.0129(3)	0.5485(4)	
S2	2b	½	0.1586	0.3973	
S3	2b	½	0.2418	0.1513	
S4	2b	½	0.512	0.0727	
S5	2b	½	0.7437	0.3557	
S6	2a	0	0.0312	0.2833	
S7	2a	0	0.124	0.0045	
S8	2a	0	0.1553	0.6615	
S9	2a	0	0.3218	0.4057	
S10	2a	0	0.3733	0.0242	
S11	2a	0	0.4858	0.3194	
S12	2a	0	0.644	0.1964	

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

Tabelle 7-7: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$			Rietveld-Verfeinerung		
Sn1	S8	245.28(1)	Sn3	S9	243.93(1)
	S6	251.13(1)		S4	244.98(1) 2x
	S1	257.98(1) 2x		S12	254.01(1)
	S2	261.65(1) 2x		S11	249.85(1)
	Ø Sn–S	255.95		Ø Sn–S	247.55
Sn2	S10	250.69(1)			
	S7	253.55(1)			
	S5	262.00(1) 2x			
	S3	260.51(1) 2x			
	Ø Sn–S	258.21			

Tabelle 7-8: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (Rietveld-Verfeinerung)					
Sr1	S8	304.48(1)2x	Sr4	S3	294.69(1)
	S6	309.27(1) 2x		S11	305.28(1) 2x
	S7	305.24(1)2x		S10	304.20(1) 2x
	S1	335.88(1)		S9	314.45(1) 2x
	S1	338.39(1)		S4	314.54(1)
	S5	342.01(1)		Ø Sr–S	307.14
	Ø Sr–S	317.14			
Gd2/Yb2	S3	272.1(1)	Yb5	S12	288(1) 2x
	S6	281(1)2x		S11	291.1(9) 2x
	S2	279(1)		S10	291(1)2x
	S1	285(1)		S5	318(1)
	S7	277(1)2x		S4	331(1)
	Ø Gd/Yb–S	278.9		Ø Yb–S	298.83
Sr3	S2	299.01(1)			
	S8	294.66(1)2x			
	S12	301.98(1)2x			
	S5	299.07(1)			
	S9	313.22(1)2x			
	Ø Sr–S	302.23			

7 Neue quinäre Thiostannate

Tabelle 7-9: Verfeinerte Ortsparameter der Atome in $\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (Rietveld-Verfeinerung).

$\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	Wyck	x	y	z	Sof
Sr1	2b	1/2	0.0782(9)	0.792(3)	
Yb2	2b	1/2	0.1108(5)	0.167(3)	0.60
La2	2b	1/2	0.1108(5)	0.167(3)	0.40
Sr3	2b	1/2	0.253(1)	0.597(3)	
Sr4	2b	1/2	0.3758(7)	0.237(3)	
Yb5	2b	1/2	0.5867(7)	0.340(3)	
Sn1	2a	0	0.0847(9)	0.481(3)	
Sn2	2a	0	0.253(1)	0.006(3)	
Sn3	2a	0	0.5754(8)	0.010(3)	
S1	2b	1/2	0.01821	0.52535	
S2	2b	1/2	0.14873	0.38978	
S3	2b	1/2	0.25278	0.14469	
S4	2b	1/2	0.51278	0.07621	
S5	2b	1/2	0.74616	0.34907	
S6	2a	0	0.03220	0.28577	
S7	2a	0	0.12310	0.00538	
S8	2a	0	0.15679	0.65617	
S9	2a	0	0.32180	0.40570	
S10	2a	0	0.37269	0.02299	
S11	2a	0	0.48293	0.32123	
S12	2a	0	0.64508	0.19618	

7.3 Röntgenographische Untersuchungen

Tabelle 7-10: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					
Sn1	S8	250(3)	Sn3	S9	240(2)
	S6	251(3)		S4	247(1) 2x
	S1	245(1) 2x		S12	258(3)
	S2	259(2) 2x		S11	249(3)
	Ø Sn-S	252		Ø Sn-S	248
Sn2	S10	242(2)			
	S7	260(2)			
	S5	270(3) 2x			
	S3	256(2) 2x			
	Ø Sn-S	259			

Tabelle 7-11: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					
Sr1	S8	298(1)2x	Sr4	S3	270(2)
	S6	299(2) 2x		S11	309(1) 2x
	S7	330(2)2x		S10	319(2) 2x
	S1	335.94(2)		S9	300(2) 2x
	S1	338.39(2)		S4	333(2)
	Ø Sr-S	316		Ø Sr-S	307
La2/Yb2	S3	286(1)	Yb5	S12	285(2) 2x
	S6	290(2)2x		S11	289(1) 2x
	S2	271(3)		S10	303(2)2x
	S1	307(2)		S5	320(1)
	S7	275(2)2x		S4	340(3)
	Ø La/Yb-S	285		S4'	342(2)
Sr3	S2	319(3)	Ø Yb-S	306	
	S8	285(2)2x			
	S12	308(2)2x			
	S5	294(4)			
	S9	329(3)2x			
	Ø Sr-S	307			

7.4 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen von Verbindungen der nominalen Zusammensetzung $LnYbSr_3Sn_3S_{12}$ ($Ln = La, Gd$) erfolgten in einem Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K und mit magnetischen Flussdichten bis zu 50 kOe. Die bis auf 1.8 K abgekühlten Proben wurden bei angelegtem externen Feld langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und der inversen magnetischen Suszeptibilität von $LnYbSr_3Sn_3S_{12}$ ($Ln = La, Gd$) ist in Abbildung 7-7 und 7-8 dargestellt. Sowohl für $LaYbSr_3Sn_3S_{12}$ als auch für $GdYbSr_3Sn_3S_{12}$ beobachtet man ein ähnliches magnetisches Verhalten wie für $Eu_5Sn_3S_{12}$ und $Eu_4LuSn_3S_{12}$.

Die Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität von $LaYbSr_3Sn_3S_{12}$ verläuft bei Temperaturen > 25 K linear. Im Tieftemperaturbereich weist sie eine leichte Krümmung auf, die durch magnetische Ordnung verursacht ist. Die Auswertung der Daten mit Hilfe des modifizierten Curie-Weiss Gesetzes in einem Temperaturbereich von 25 K bis 300 K führte zu einem experimentellen magnetischen Moment von $4.62(8) \mu_B/FE$, einem temperaturunabhängigen Anteil $\chi_0 = 1.40 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^3$ und einer paramagnetischen Curie-Temperatur Θ (Weiss-Konstante) von $\Theta = -14(3)$ K. Das experimentell ermittelte magnetische Moment liegt sehr nahe an dem erwarteten Wert von $\mu_{\text{eff}(\text{theo})} = 4.54 \mu_B$ für das freie Yb^{3+} -Ion^[60], was die Zusammensetzung dieser Verbindung bestätigt.

Die Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität von $GdYbSr_3Sn_3S_{12}$ gegen die Temperatur zeigt einen linearen Verlauf bis zu 4.3 K. Im gesamten Temperaturbereich wurde Curie-Weiss Verhalten festgestellt. Das daraus ermittelte experimentelle magnetische Moment mit $9.04(3) \mu_B/FE$ nähert sich dem theoretisch berechneten Wert von $9.14 \mu_B/FE$ für Gd und Yb (nomimale Zusammensetzung). Die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) liegt bei $\Theta = -2.6(3)$ K. Die Suszeptibilitätsmessungen liefern bis 4.3 K keinen Hinweis auf eine magnetische Ordnung. Im Vergleich zu $Eu_5Sn_3S_{12}$ lässt sich bei der Magnetisierungsisotherme (1.8 K) kein metamagnetischer Übergang beobachten (s. Abbildung 7-10). Die maximale Magnetisierung bei 50 kOe liegt mit $9.1(1) \mu_B/FE$ deutlich unter den für eine vollständige Sättigung zu erwartenden Momenten von $11 \mu_B/FE$. Somit ergibt sich eine unvollständige parallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen. Bei 10 K zeigt

7.4 Magnetische Messungen

die Magnetisierung einen linearen Anstieg der Isotherme, wie es für Paramagneten erwartet wird.

Ein ähnliches Magnetisierungsverhalten wie bei $\text{GdYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ veranschaulicht die Magnetisierungsisotherme bei 1.8 K von $\text{LaYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (s. Abbildung 7-9). Die maximal erhaltene Magnetisierung bei dem höchsten erreichbaren Feld von 50 kOe liegt mit $1.8 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$ deutlich unter den für eine vollständige Sättigung zu erwartenden Momenten von $4 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$. Somit ergibt sich eine unvollständige parallele Ausrichtung der Spins bei tiefen Temperaturen.

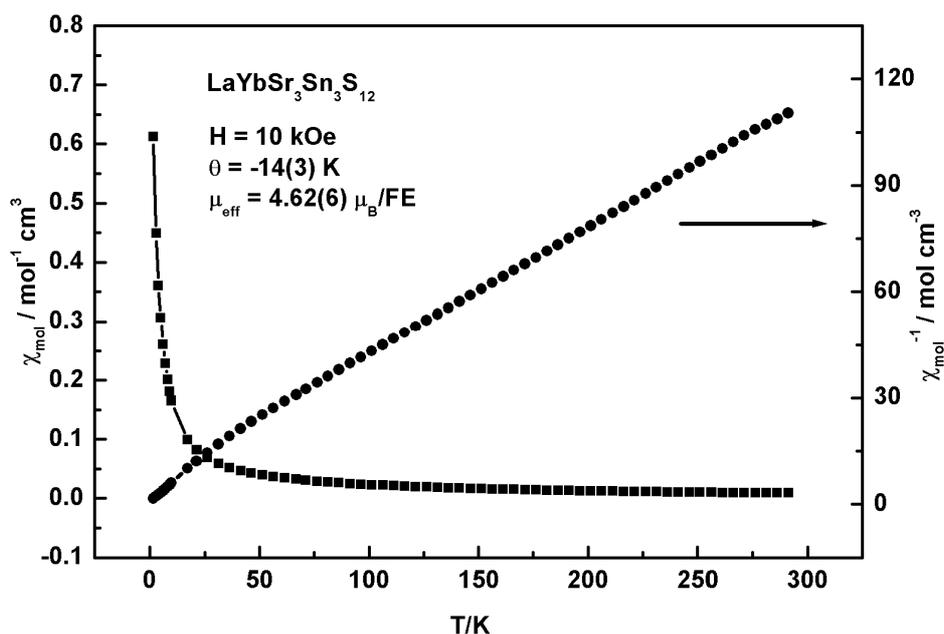


Abbildung 7-7: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 10 kOe von $\text{LaYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

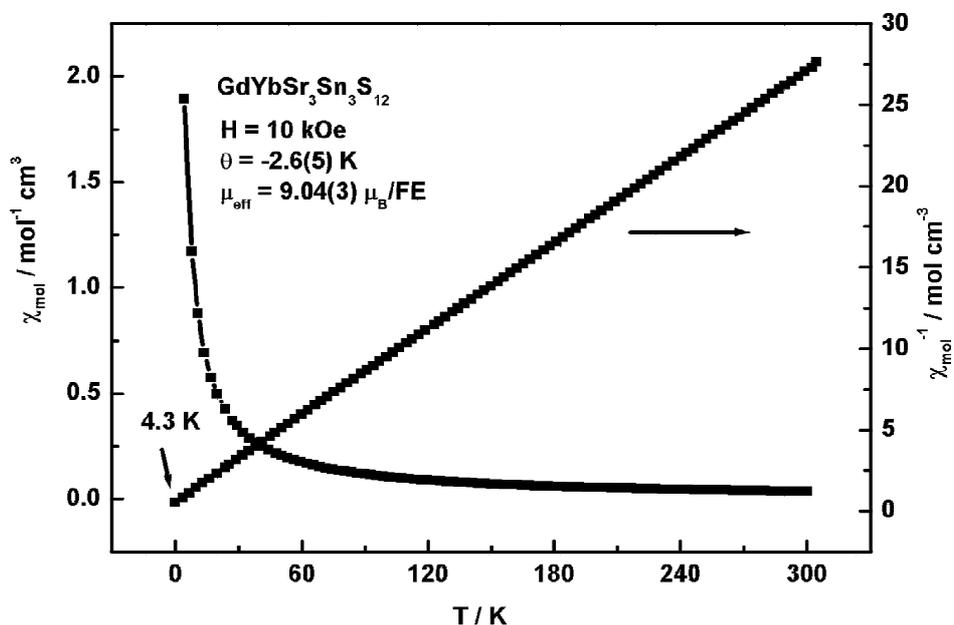


Abbildung 7-8: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei 10 kOe von $\text{GdYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

7.4 Magnetische Messungen

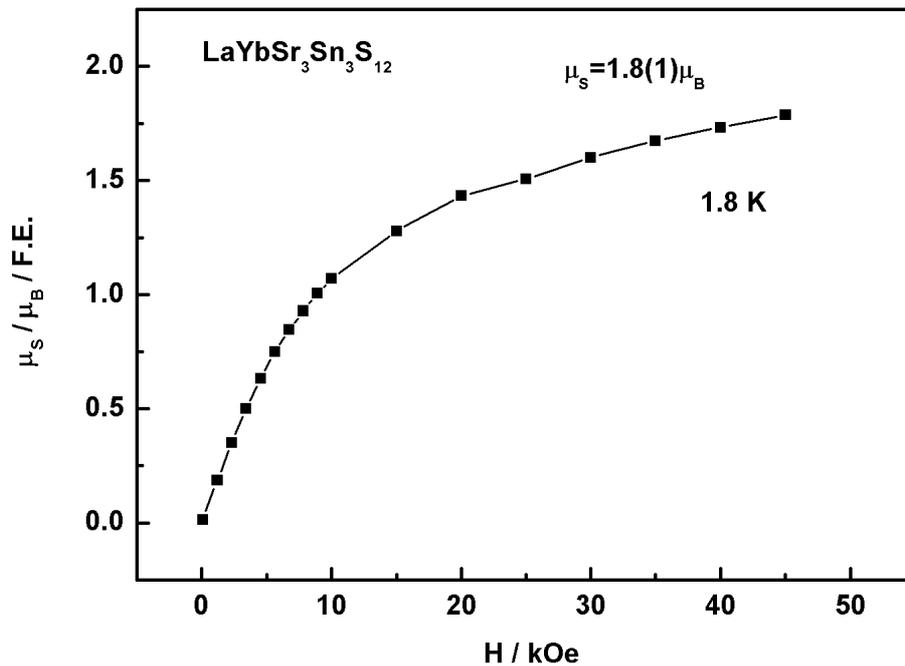


Abbildung 7-9: Magnetisierungsisotherme von $\text{LaYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bei 1.8 K ; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 kOe bis 50 kOe .

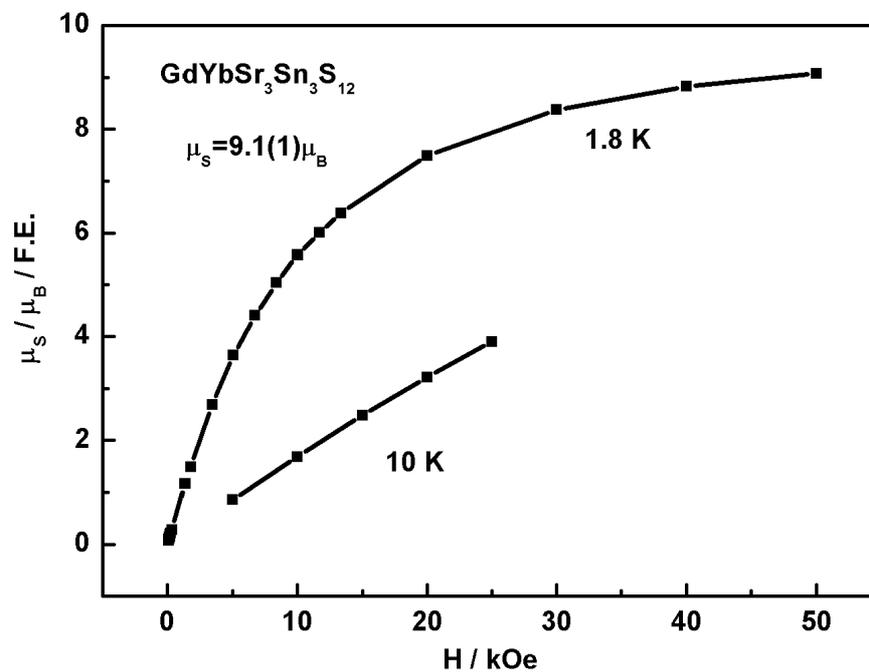


Abbildung 7-10: Magnetisierungsisothermen von $\text{GdYbSr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bei 1.8 K und 10 K ; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 kOe bis 50 kOe .

7.5 Diskussion der Ergebnisse

Bei den neuen quinären Thiostannaten sind alle fünf kristallographischen Lagen der Eu-Atome im $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typ mit Strontium, Ytterbium und Lanthan bzw. Gadolinium ausgetauscht. Zum ersten Mal sind die Eu^{2+} -Lagen mit Sr^{2+} substituiert. Diese Lagen zeigen keine Mischbesetzung mit Seltenerd-Elementen. Die Ln_2 -Lage (KZ 7) weist eine Mischbesetzung durch Yb und Gd wie bei $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$) auf. Die kürzeren Ln-S -Bindungslängen sprechen für Ln^{3+} . Dagegen bleibt in beiden Fällen die zweite Ln^{3+} -Lage ausschließlich mit Ytterbium besetzt.

Bei $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ist sehr bemerkenswert, dass keine geordnete Verteilung von Yb/Gd bzw. Yb/La stattfindet. Gadolinium bzw. Lanthan bevorzugt ganz eindeutig die kleinste Lücke, wobei diese Lage mit Yb mischbesetzt ist. Dagegen bleibt die zweite dreiwertige Lage nur mit Yb besetzt. Diese Erkenntnisse bestätigen die Vermutung, dass diese Lage ein Element braucht, das sowohl in der Zweiwertigkeit als auch Dreiwertigkeit auftreten kann. Somit erklärt sich die nicht erfolgreiche Synthese der von *Flahaut* et al.^[80] diskutierten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Eu}_3\text{Ln}_2\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$).

8 Untersuchungen über $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

8.1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten gab es intensive Untersuchungen an Metall-Chalkogeniden^[94], die sich durch vielfältige Kristallstrukturen auszeichnen^[95]. Bei den ternären Chalkogeniden der vierten Nebengruppe mit Alkali- bzw. Erdalkalimetallen findet man nicht nur Verbindungen mit isolierten oder verknüpften MQ_6 -Oktaedern ($M = \text{Ti, Hf, Zr, Q} = \text{S, Se}$)^[96-108], sondern auch unregelmäßige MQ_8 - bzw. MQ_7 -Polyeder, die man als verzerrte pentagonale Bipyramiden bezeichnen kann^[109, 110]. Diese unregelmäßigen Polyeder, welche über gemeinsame Kanten oder Dreiecksflächen verknüpft sind, bilden eindimensional-unendlich lineare Anionenketten. Im Falle von Titan sind auch kationenreiche Verbindungen wie Orthochalkogenotitanate Na_4TiS_4 ^[107], Na_4TiSe_4 ^[108], Ba_3TiSe_5 ^[29] mit isolierten tetraedrischen $[\text{TiQ}_4]^{4-}$ -Anionen bekannt.

Im Falle der ternären Chalkogenide der Zusammensetzung AMQ_3 ($A = \text{Alkali- bzw. Erdalkalimetall, } M = \text{Übergangsmetall, } Q = \text{S, Se}$) sind sieben Struktur-Typen und einige inkommensurable Strukturen entdeckt worden^[99, 104, 111-114]. Der CsNiCl_3 -Typ bildet eindimensionale Ketten von flächenverknüpften Oktaedern. Eindimensionale Doppelketten kantenverknüpfter Oktaeder enthält der NH_4CdCl_3 -Typ, wogegen man den GdFeO_3 -Typ als deformierte Perowskit-Struktur mit dreidimensionalem Netzeckenverknüpfter Oktaeder beschreiben kann. Für die Verbindung SrZrS_3 ^[115] sind zwei Modifikationen bekannt, welche beide in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. Jedoch besitzt die α -Modifikation im Gegensatz zu der bei hohen Temperaturen auftretende β -Modifikation fünf unabhängige kristallographische Lagen (1 x Sr, 2 x Zr und 3 x S), während in der β -Modifikation nur vier kristallographische Lagen (1 x Sr, 2 x Zr und 2 x S) zu finden sind.

α - SrZrS_3 ist aus eindimensionalen Doppelketten kantenverknüpfter ZrS_6 -Oktaeder aufgebaut. Strontium ist neunfach von Schwefel koordiniert und bildet so ein dreifach überkapptes trigonales Prisma, in dem alle Sr–S Bindungslängen kürzer als 370 pm sind. Diese Prismen sind über gemeinsame trigonale Flächen entlang der b -Achse zu

einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden. Die Kristallstruktur der Verbindung $\beta\text{-SrZrS}_3$ kann man als verzerrte Perowskit-Struktur betrachten, die sich durch ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter ZrS_6 -Oktaeder und SrS_8 -Polyeder in Form zweifach überkappter trigonaler Prismen auszeichnet.

In den achtziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts wurden zahlreiche Untersuchungen des ternären Systems Ln_2MQ_5 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La} - \text{Er}$ (Eu-ausgenommen), $M = \text{Zr}, \text{Hf}$, $Q = \text{S}, \text{Se}$) durchgeführt^[116-119]. Aus den Thiozirconaten des ternären Systems Ln-Zr-S wurden in den Jahren 1974 von *Donohue* und *Jeitschko*^[117] die ersten Verbindungen mit der Summenformel Ln_2ZrS_5 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$) aus Pulverdaten charakterisiert. Die restlichen Thiozirconate Ln_2ZrS_5 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) wurden von *Chernous, Kokhno*^[120] und *Kokhno, Serebrennikov*^[119] ebenfalls nur anhand von Pulverdaten bestimmt. Alle oben genannten Verbindungen kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnam$ isotyp zu U_3S_5 ^[121].

Betrachtet man Europium-Thiozirconate, so existieren bisher nur zwei Verbindungen. EuZrS_3 ^[99, 122, 123] und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ sind durch verknüpfte ZrS_6 -Oktaeder, die durch Eu-Atome getrennt sind, charakterisiert. Dabei kann Europium sowohl die Wertigkeit zwei als auch drei besitzen. In der Verbindung EuZrS_3 ^[123] liegt ausschließlich zweiwertiges Europium vor. EuZrS_3 kristallisiert orthorhombisch-primitiv in der verzerrten Perowskit-Struktur (GdFeO₃-Typ, Raumgruppe $Pnma$) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Europium ist achtfach von Schwefel koordiniert. Die S-Atome bilden zweifach überkappte trigonale Prismen, die ein dreidimensionales Netzwerk mit Kanälen bilden, in denen sich die Zr-Atome befinden.

Die gemischtvalente Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurde von *Y. Klawitter*^[124] als schwarzes nadelförmiges Nebenprodukt bei der Synthese mit einer Eduktzusammensetzung von Eu_2O_3 , K_2S_3 , ZrS_2 und S isoliert und röntgenographisch charakterisiert.

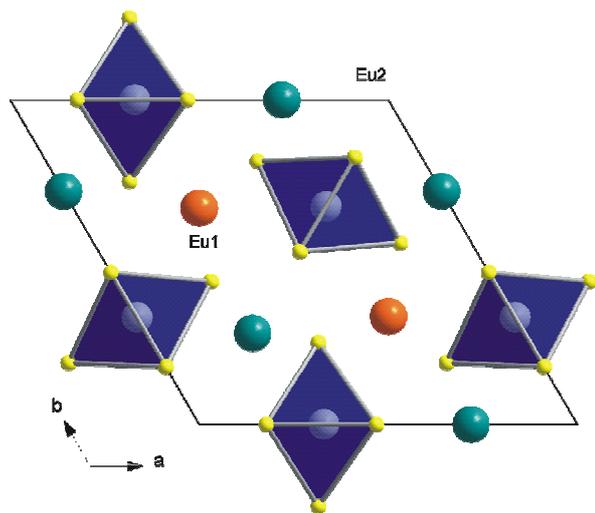


Abbildung 8-1: Kristallstruktur der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ von *Y. Klawitter*. Blick entlang der c -Achse.

8.1 Einleitung

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ kristallisiert hexagonal primitiv in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (s. Abbildung 8-1). Die Elementarzelle mit einer Formeleinheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Eu-Atome, ein Zr-Atom und drei S-Atome. Die Kristallstruktur enthält im Gegensatz zu der oben aufgeführten Verbindung EuZrS_3 keine eckenverknüpften $\text{ZrS}_4\text{S}_{2/2}$ -Oktaeder mehr, sondern eindimensionale Ketten kantenverknüpfter $\text{ZrS}_2\text{S}_{4/2}$ -Oktaeder, welche durch die Europiumionen separiert werden. *Y. Klawitter* hat unter der Annahme, dass die größeren Ionen höher koordiniert sind, dem siebenfach koordinierten Eu-Atom in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas die Zweiwertigkeit und dem Eu-Atom, das von 6 S-Atomen in Form eines trigonalen Prismas koordiniert ist, die Dreiwertigkeit zugeordnet (s. Abbildung 8-2).

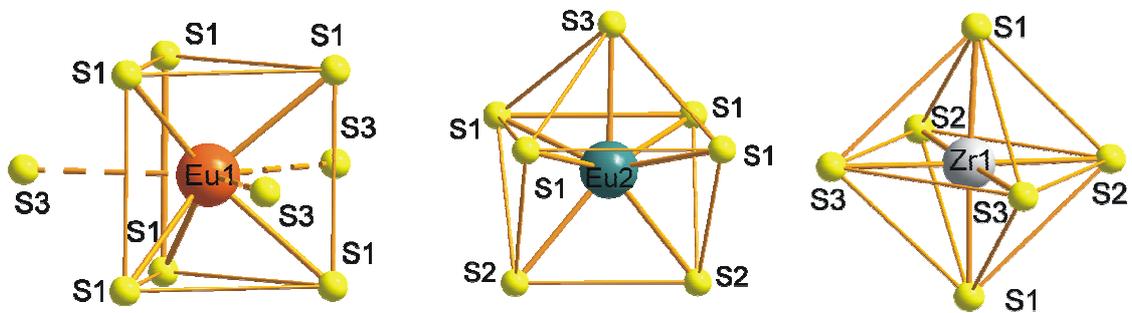


Abbildung 8-2: Koordinationspolyeder der Eu- und Zr-Atome in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ^[124].

Die Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ist laut *Y. Klawitter* mit denen von EuZrSe_3 ^[125] und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ^[26] eng verwandt. Damit stellt sich die Frage, wie die bisherige Zuordnung der Wertigkeiten zu den Europiumlagen nach *Y. Klawitter* passt. In Tabelle 8-1 sind die durchschnittlichen Eu–S-Bindungslängen der Verbindungen $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ und EuZrSe_3 aufgelistet.

8 Untersuchungen über $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Tabelle 8-1: Durchschnittliche interatomare Eu–S-Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, EuZrSe_3 und EuZrS_3 .

$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ^[90]	Ladung	KZ Eu-Atoms	Ø Eu–S
Eu1	2+	8	309.0
Eu2	3+	7	280.5
Eu3	2+	8	303.7
Eu4	2+	8	304.6
Eu5	3+	8	292.6
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ^[124]			
Eu1	3+	6	304.1
Eu2	2+	7	287.0
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ^{***[124]}			
Eu1	3+	9	315.7
Eu2	2+	7	287.0
EuZrSe_3 ^[125]			
Eu1	2+	8	319.8
EuZrS_3 ^[92]			
Eu1	2+	8	311.4

*** weiter entfernte S-Atome sind einbezogen

Die weiter entfernt liegenden Schwefelatome des Eu-Atom mit trigonal prismatischer Koordination wurden nicht mit einbezogen, sind aber mit 339 pm mit den Atomabständen von EuZrS_3 vergleichbar (s. Tabelle 8-2). In $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurde der Europiumlage mit den kürzeren Eu–S-Abständen (285.3 – 292.9 pm) die Zweiwertigkeit und der Europiumlage mit den größeren Eu–S-Abständen (304.1 pm) die Dreiwertigkeit zugeordnet. Dementsprechend ist die Ladungsbilanz ausgeglichen, wobei das divalente Europium auf einer dreizähligen Lage (3f) und das trivalente Europium auf einer zweizähligen (2c) liegen.

8.1 Einleitung

Tabelle 8-2: Ausgewählte interatomare Eu–S-Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ und EuZrS_3 .

Verbindung		
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ^[124]		
Eu1	S1	304.1(2) 6x
	S3	338.9(1) 3x
Ø Eu–S		315.7
Eu2	S1	285.3(2) 4x
	S2	287.6(1) 2x
	S3	292.9(4)
Ø Eu–S		287.0
EuZrS_3 ^[92]		
Eu1	S2	285.1(1)
	S2′	297.6(2)
	S1	294.1(2) 2x
	S1′	321.6(3) 2x
	S1′′	338.4(1) 2x
Ø Eu–S		311.4

Bezieht man hingegen die oben genannten weiter entfernt liegenden Schwefelatome von dem trigonal-prismatisch koordinierten Eu-Atom in die Koordinationssphäre ein, ist diese Lage mit der resultierenden neunfachen Koordination die höher koordinierte und sollte mit nach der Argumentation von *Y. Klawitter* die zweiwertige sein. Dementsprechend müsste sich auch die Wertigkeit des siebenfach koordinierten Eu-Atoms zur entsprechenden Dreiwertigkeit ändern. Dann wäre der Ladungsausgleich nicht mehr gegeben.

Auch ein Vergleich der Eu–S-Atomabstände der Eu-Atome von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ mit den Eu–S-Atomabständen in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ zeigt, dass dort die Zuordnung der Wertigkeiten zu den Europiumlagen umgekehrt ist (s. Tabelle 8-1). In $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ wurden die Eu-Atome mit den größeren mittleren Bindungslängen als zweiwertig und die mit den kürzeren mittleren Bindungslängen als dreiwertig identifiziert. Diese Zuordnung wurde mittels magnetischer Messungen und der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie bestätigt (s. Kapitel 4.8). Würde man die Wertigkeit den Eu-Atomen in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ nach denselben Kriterien, und zwar nach denen der Bindungslängen, wie in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ zuordnen, würde die

Ladungsbilanz nicht ausgeglichen sein. Entweder könnte es sich in diesem Fall um eine metallische Verbindung handeln oder $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ enthält dynamisch zwischenvalentes Europium.

Um dieser interessanten Fragestellung auf den Grund zu gehen, wurde die Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ phasenrein hergestellt und anschließend magnetische Messungen, ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie als auch Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

8.2 Synthese

Da sowohl für die magnetischen Messungen, die Mößbauer-Spektroskopie als auch für Leitfähigkeitsmessungen die Reinheit der untersuchten Verbindung eine große Rolle spielt, wurden bei der Synthese verschiedene Ausgangsstoffe eingesetzt um so das Herstellungsverfahren zu optimieren. Der vorgeschlagene Syntheseweg von *Y. Klawitter* über die Europiumsulfide hat sich nicht bewährt, da als Nebenphase ferromagnetisches $\text{EuS}^{[85]}$ entsteht. Auch Festkörpersynthesen entweder nur aus den Elementen oder aus Elementen mit binären Sulfiden brachten keine befriedigenden Ergebnisse. Neben der sehr fein kristallinen Phase $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurden EuS und Eu_3S_4 beobachtet^[126].

Als beste Methode zur Darstellung von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ hat sich die Festkörpersynthese in der Salz-Schmelze erwiesen. Als Reaktionsflux wurde entweder ein eutektisches Gemisch von $\text{EuCl}_3/\text{KCl}^{[127]}$ oder NaCl/KCl benutzt, wobei die Aufarbeitung der Probe und auch die Kristallqualität mit der NaCl/KCl -Schmelze besser war. Die Synthese erfolgte nach der in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Methode. Als Ausgangsstoffe wurden Eu-Metall, ZrS_2 und S-Pulver im stöchiometrischen Verhältnis 5 : 3 : 6, sowie ein eutektisches Gemenge von NaCl und KCl als Reaktionsflux eingesetzt. Als Reaktionsgefäß wurde ein Korundfingertiegel benutzt, der unter Argonatmosphäre in eine Ampulle aus Kieselglas eingeschmolzen wurde. Die so präparierte Probe wurde in einem widerstandsbeheizten Röhrenofen erhitzt. Dabei wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 50 °C/h auf 670 °C erhöht und 72 Stunden lang auf diesem Wert gehalten. Danach wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 3 °C/h auf 400 °C erniedrigt und anschließend mit 50 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Aufarbeitung des Produktgemenges konnten nadelförmige, metallisch-glänzende

8.3 EDX-Analytik

Einkristalle isoliert werden, deren Elementarzusammensetzung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ durch die EDX-Analyse bestätigt wurde. Die so erhaltenen Präparate von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit beständig.

8.3 EDX-Analytik

Die Elementaranalyse von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurde mit Hilfe energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) an nadelförmigen Kristallen durchgeführt, die sowohl aus dem EuCl_3/KCl - als auch aus dem NaCl/KCl -Flux entstanden sind. Die EDX-Analysen bestätigen nicht nur die Anwesenheit aller erwarteten Elemente, sondern auch die anhand der Summenformel $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ erwarteten Atomprozentanteile $\text{Eu} : \text{Zr} : \text{S}$ von 25 : 15 : 60. Die Ergebnisse der EDX-Messungen sind in Tabelle 8-3 wiedergegeben. Für die weiteren röntgenographischen Untersuchungen wurden Kristalle wegen der besseren Kristallinität aus dem NaCl/KCl -Flux isoliert (s. Abbildung 8-3 und 8-4).

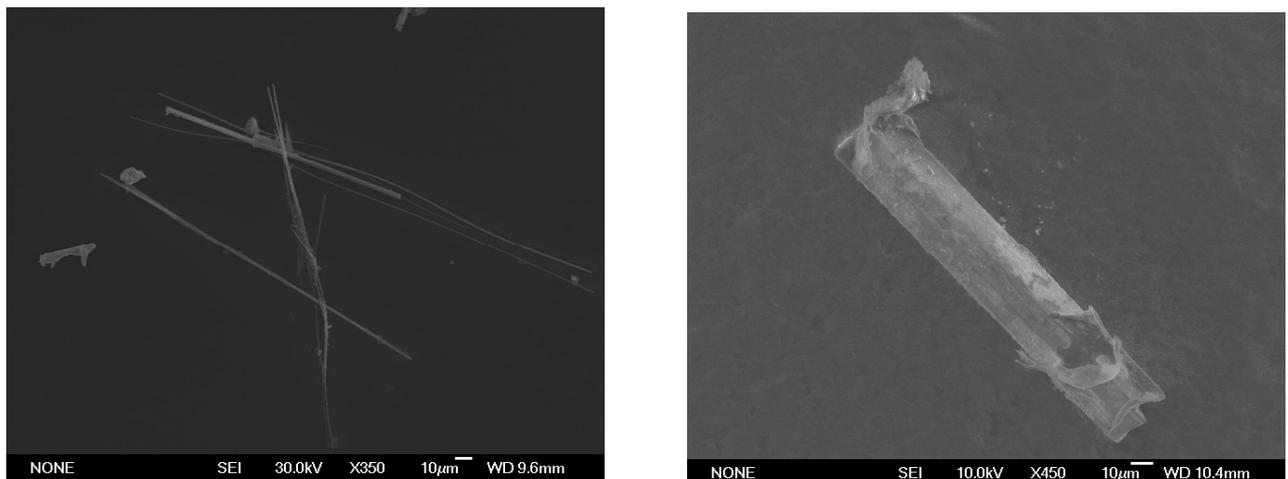


Abbildung 8-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Kristalle (links EuCl_3/KCl Flux, rechts NaCl/KCl -Flux).

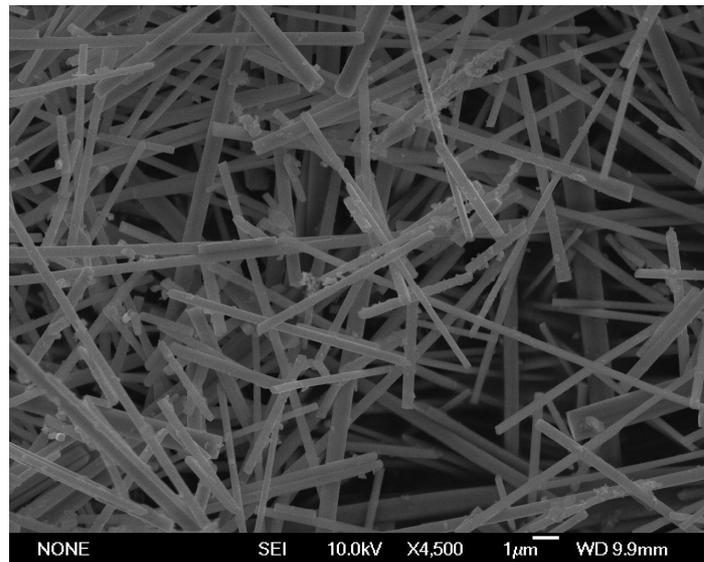


Abbildung 8-4: Vergrößerte rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Kristallen aus dem EuCl_3/KCl Flux.

Tabelle 8-3: Quantitative Ergebnisse der EDX-Analyse von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (durchschnittliche Werte aus 5 Messungen).

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	Flux	Eu	Zr	S
Atomprozent		25 %	15 %	60 %
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	-----	25.2	16.2	58.6
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	EuCl_3/KCl	24.0	16.2	59.8
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	NaCl/KCl	28.5	11.4	60.1
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	NaCl/KCl	26.9	14.0	59.1

8.4 Röntgenographische Untersuchungen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

8.4.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

An einer Pulveraufnahme (STOE STADI P Transmissionsdiffraktometer $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 71.07$ pm) wurde eine Rietveld-Verfeinerung bei Raumtemperatur mit Hilfe des Programms GSAS^[44] durchgeführt. Durch Eingabe der Strukturparameter von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ nach *Y. Klawitter*^[124] konnte die Profilform der Beugungsreflexe des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms durch eine Pseudo-Voigt-Funktion^[45] angeglichen werden. Anschließend wurde ihre Asymmetrie korrigiert^[46]. In Abbildung 8-5, welche die Profilanpassung der Rietveld-Verfeinerung wiedergibt, ist eine eindeutige Übereinstimmung des gemessenen Pulverdiffraktogramms (rote Kreuze) mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm (grüne Linie) zu erkennen. Die Differenzlinie (rosa) zeigt nur minimale Ausschläge, so dass von einer vollständigen Indizierung ausgegangen werden kann. Während der Rietveld-Verfeinerung konnten im Diffraktogramm Reflexe einer Nebenphase detektiert werden, bei der es sich um KCl handelt, welches bei der Synthese als Reaktionsflux eingesetzt wurde. Die Parameter der Rietveld-Verfeinerung, die verfeinerten Ortsparameter und die isotropen thermischen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8-4 bis 8-6 zusammengefasst. Die erhaltenen Gitterparameter von $a = 1165.30(3)$ pm und $c = 394.67(1)$ pm sind denen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ nach *Y. Klawitter*^[124] sehr ähnlich ($a = 1166.5(2)$ pm, $c = 395.3(2)$ pm).

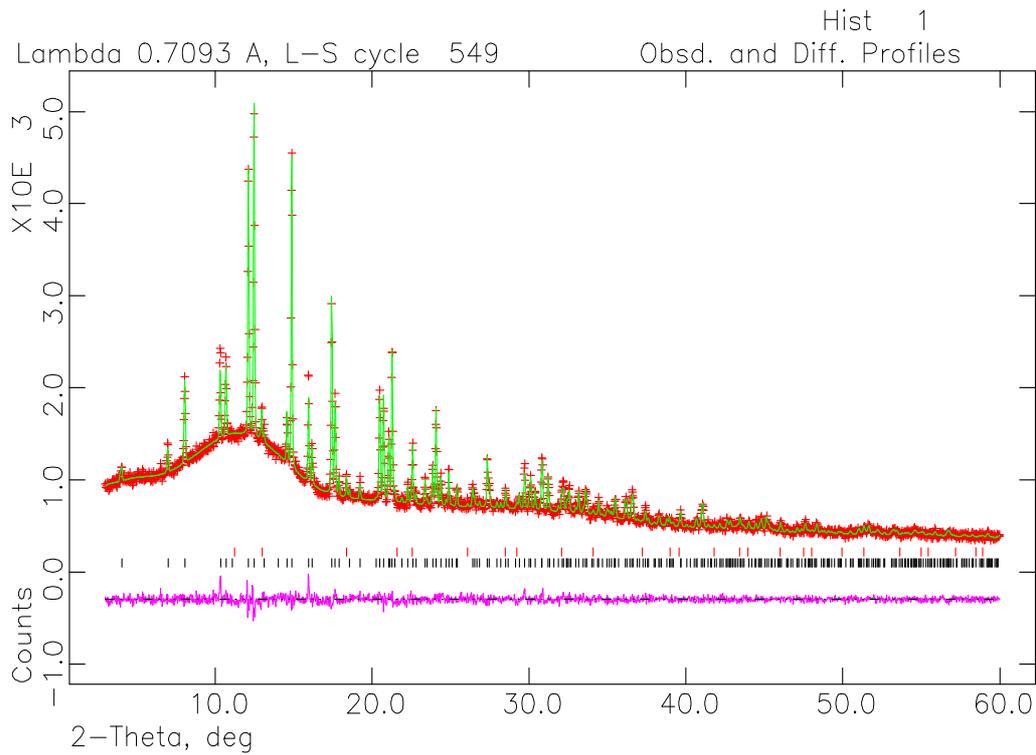


Abbildung 8-5: Rietveld-Verfeinerung der Röntgen-Pulverdaten ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$) von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, gemessen bei Raumtemperatur. Gezeichnet sind das gemessene (Kreuze) und das berechnete (durchgezogene Linie) Pulverdiffraktogramm sowie der Differenzplot (untere durchgezogene Linie). Die senkrechten Striche markieren die symmetrieerlaubten Positionen der Reflexe von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (schwarze Striche) und KCl (rote Striche).

8.4 Röntgenographische Untersuchungen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Tabelle 8-4: Details der Rietveld-Verfeinerung an der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

Summenformel	$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$
M / g mol^{-1}	1418.18
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$ (Nr. 189)
a / pm	1165.30(3)
c / pm	394.67(1)
β / °	120
$V / 10^6 \text{pm}^3$	464.13(3)
Z	1
ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.074
Messtemperatur / K	295
Diffraktometer	STOE STADI P
Strahlung	$\text{MoK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 71.07$ pm)
Messbereich	$3.0^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
Datenpunkte	5699
Anzahl beob. Reflexe	369
Profilparameter	6
Atomparameter	12
d -Bereich	0.696-10.092
χ^2_{red}	1.038
R_F	0.0299
wR_p	0.0359
R_p	0.0282
R_F^2	0.0892

8 Untersuchungen über $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Tabelle 8-5: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm^2 der Atome in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (Rietveld-Verfeinerung).

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Eu1	2c	0.6667	0.3333	0	26
Eu2	3f	0.7184(1)	0	0	21
Zr	3g	1	0.3276(1)	-0.5	440
S1	6k	0.4396(5)	0.2497(2)	-0.5	310
S2	3f	1	0.1744(7)	0	310
S3	3f	0.4674(8)	0	0	310

Tabelle 8-6: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (Rietveld-Verfeinerung).

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$					
Eu1	S1	304.5(7) 2x	Zr	S1	252.0(1) 2x
	S1'	304.4(7) 4x		S2	266.1(8) 2x
	S3	338.5(1) 2x		S3	255.9(8) 2x
	S3'	338.6(1)		Ø Zr-S	258.0
Ø Eu-S		315.8			
Eu2	S1	284.7(7) 4x			
	S2	286.9(3) 2x			
	S3	293.0(1)			
	Ø Eu-S		289.2		

8.5 Einkristallstrukturanalyse

Durch die Optimierung der Flux-Methode ist es gelungen, Kristalle ausreichender Qualität zu züchten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Datensammlung für die Einkristall-Strukturanalyse erfolgte mit einem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung). Mit Hilfe Direkter Methoden (SHELXS-97^[56]) wurde die Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ gelöst und konnte erfolgreich für alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 in der Raumgruppe $\bar{P}62m$ verfeinert werden. Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 8-7 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten sowie die

8.5 Einkristallstrukturanalyse

äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8-8, die ausgewählte interatomare Abstände sind in Tabelle 8-9 aufgelistet.

8 Untersuchungen über $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Tabelle 8-7: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$^[124]	$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$		1418.18
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe		$P\bar{6}2m$ (Nr. 189)
Kristallgröße / mm^3	0.2 x 0.1 x 0.06	0.03 x 0.18 x 0.1
Gitterparameter / pm	$a = 1166.5(1)$ $c = 395.3(1)$	$a = 1170.7(2)$ $c = 394.3(1)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	465.9(1)	468(1)
Z	1	1
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.055	5.032
μ / mm^{-1}	19.49	19.40
$2\theta / ^\circ$	3 – 60	3 – 61
Datensammlung		
Diffraktometer	PHILIPS PW 1100	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	-----	numerisch
gemessene Reflexe	2860	5013
Symmetrieunabhängige Reflexe	564	566
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	550	552
R_{int}	0.0442	0.0346
h, k, l	-16→14, 0→16, ± 5	$\pm 16, \pm 16, -4 \rightarrow 5$
T_{min}	-----	0.3850
T_{max}	-----	0.5583
Verfeinerung		
R_I -Werte (alle Daten)	0.0261	0.0240
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0731	0.0636
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0246	0.0231
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0651	0.0631
GooF	1.288	1.259
Parameter	-----	27
Flack-Parameter	-----	-0.02(1)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	3.81	3.13
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-1.21	-1.03
Extinktionskoeffizient	0.0036(6)	0.0012(9)

8.5 Einkristallstrukturanalyse

Tabelle 8-8: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in Eu₅Zr₃S₁₂.

Eu ₅ Zr ₃ S ₁₂ ^[124]	Wyck	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Eu1	2 <i>c</i>	0.6667	0.3333	0	130(1)
Eu2	3 <i>f</i>	0.7186(1)	0	0	110(1)
Zr	3 <i>g</i>	1	0.3292(2)	-0.5	160(1)
S1	6 <i>k</i>	0.4407(2)	0.2510(3)	-0.5	120(1)
S2	3 <i>f</i>	1	0.1779(4)	0	210(1)
S3	3 <i>f</i>	0.4674(3)	0	0	170(1)

Eu ₅ Zr ₃ S ₁₂	Wyck	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Eu1	2 <i>c</i>	0.6667	0.3333	0	124(2)
Eu2	3 <i>f</i>	0.71678(5)	0	0	104(2)
Zr	3 <i>g</i>	1	0.3297(1)	-0.5	128(3)
S1	6 <i>k</i>	0.4426(2)	0.2512(2)	-0.5	112(4)
S2	3 <i>f</i>	1	0.1788(3)	0	171(6)
S3	3 <i>f</i>	0.4679(3)	0	0	151(6)

Tabelle 8-9: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von Eu₅Zr₃S₁₂.

Eu ₅ Zr ₃ S ₁₂ ^[124]					
Eu1	S1	304.1(2) 6x	Zr	S1	254.1(3) 2x
	S3	338.9(1) 3x		S2	265.0(3) 2x
	Ø Eu–S	315.7		S3	255.2(3) 2x
Eu2	S1	285.3(2) 4x	Ø Zr–S	258.1	
	S2	287.6(1) 2x			
	S3	292.9(4)			
	Ø Eu–S	287.0			

Eu ₅ Zr ₃ S ₁₂					
Eu1	S1	303.0(2) 6x	Zr	S1	254.8(2) 2x
	S3	340.1(1) 3x		S2	265.1(2) 2x
	Ø Eu–S	315.4		S3	254.9(2) 2x
Eu2	S1	286.5(2) 4x	Ø Zr–S	258.3	
	S2	290.4(1) 2x			
	S3	291.5(3)			
	Ø Eu–S	288.3			

8.6 Strukturbeschreibung

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$ mit den Parametern $a = 1170.7(2)$ pm, $b = 1170.7(2)$ pm, $c = 394.3(1)$ pm. Die Elementarzelle mit einer Formeleinheit enthält insgesamt sechs kristallographisch unabhängige Atome (zwei Eu-Atome, ein Zr-Atom und drei S-Atome (s. Abbildung 8-6)), die sich auf speziellen Lagen befinden.

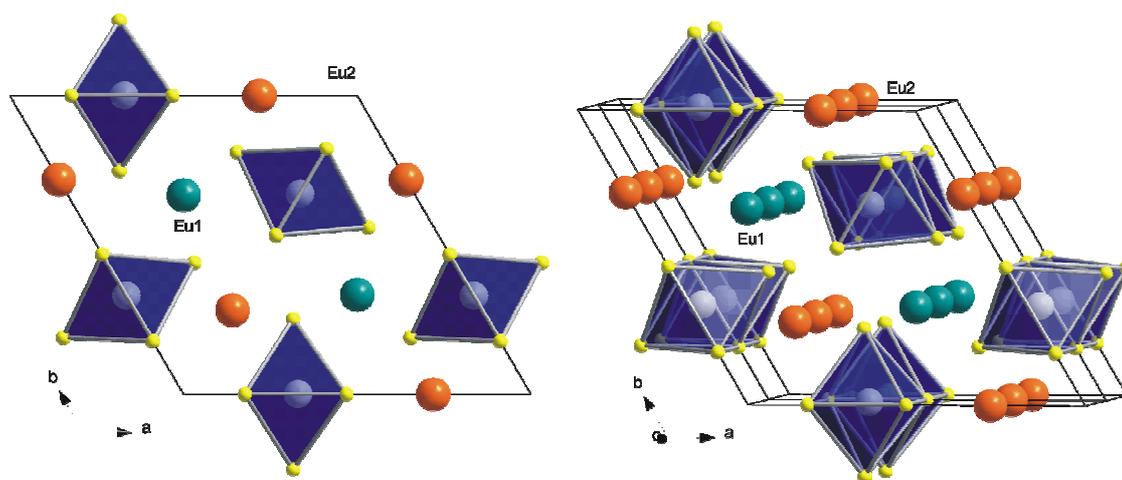


Abbildung 8-6: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ in der ba -Ebene. Die oktaedrisch koordinierten Zirconium-Atome sind als blaue Polyeder hervorgehoben. Grün markiert (Eu1) sind Eu^{2+} -Atome, orange markiert (Eu2) sind Eu^{3+} -Atome.

Eu1 ist neunfach von Schwefel koordiniert und bildet dreifach überkappte trigonale Prismen. Die Eu–S-Atomabstände betragen 303.0(2) bis 340.1(6) pm. Dagegen ist Eu2 in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas von sieben S-Atomen umgeben. Die kürzeren Eu–S-Bindungslängen liegen zwischen 286.5(2) pm und 290.4(1) pm, die längste Eu–S-Bindung beträgt 291.5(3) pm.

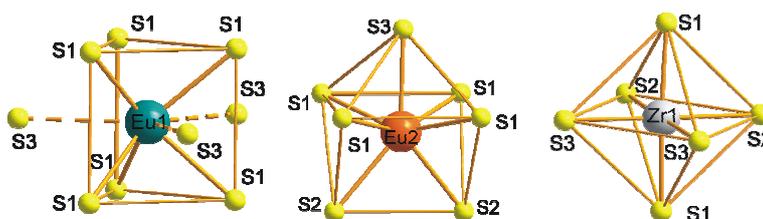


Abbildung 8-7: Koordinationspolyeder der Eu- und Zr-Atome in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

8.6 Strukturbeschreibung

Das Zr-Atom mit der sechsfachen Schwefel-Koordination bildet Oktaeder, welche kantenvernüpft eindimensionale Ketten ($\text{ZrS}_2\text{S}_{4/2}$ -Einheiten) entlang der c -Achse ausbilden (s. Abbildung 8-8). Die Zr-S-Bindungslängen betragen hier zwischen 254.8(2) pm und 265.1(2) pm. Diese sind mit denen in Ln_2ZrS_5 ^[119] vergleichbar. In gleicher Richtung verlaufen sowohl über trigonale Prismenflächen verknüpfte ${}^1_{\infty}[\text{Eu1S}_3\text{S}_{6/2}]^{6-}$ -Ketten als auch über Kanten verknüpfte ${}^1_{\infty}[\text{Eu2S}_3\text{S}_{4/2}]^{8-}$ -Ketten (s. Abbildung 8-8).

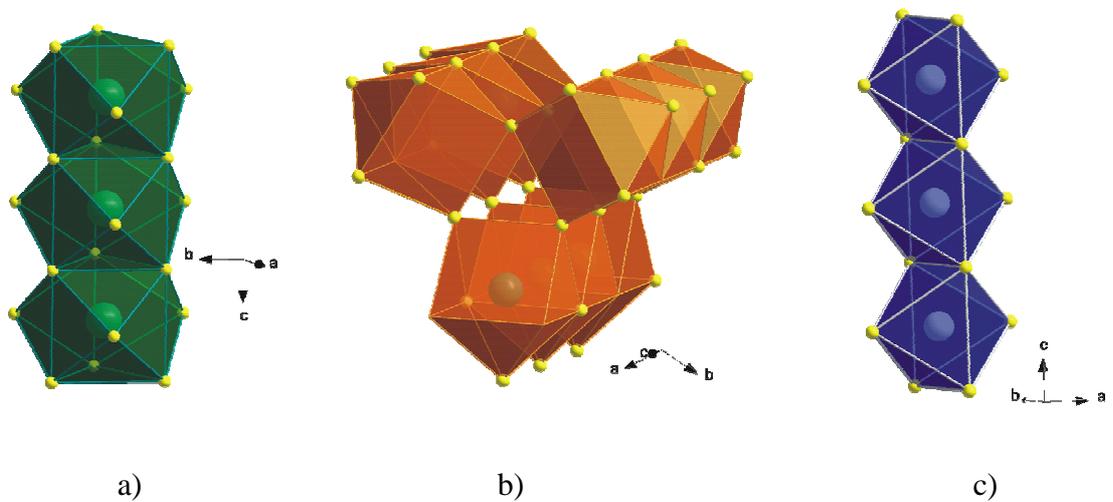


Abbildung 8-8: Verknüpfung der Polyeder. a) Eu1-Polyeder; b) Eu2-Polyeder; c) Zr-Polyeder.

Je drei ${}^1_{\infty}[\text{Eu2S}_5\text{S}_{4/2}]^{8-}$ -Ketten sind entlang $[110]$ über gemeinsame Ecken zu ringförmigen Einheiten ${}^1_{\infty}[(\text{Eu}2)_3\text{S}_{12}]^{18-}$ verknüpft, wodurch kleine Kanäle entstehen, die entlang der c -Achse verlaufen (s. Abbildung 8-9). Diese ringförmigen Ketten sind durch die ${}^1_{\infty}[\text{ZrS}_2\text{S}_{4/2}]^{4-}$ - und ${}^1_{\infty}[\text{Eu1S}_3\text{S}_{6/2}]^{6-}$ -Ketten isoliert. Die dreifach überkappten trigonalen Prismen sind mit benachbarten ${}^1_{\infty}[(\text{Eu}2)_3\text{S}_{12}]^{18-}$ -Einheiten über gemeinsame Dreiecks-Flächen verknüpft. Dagegen sind die benachbarten ${}^1_{\infty}[\text{ZrS}_2\text{S}_{4/2}]^{4-}$ -Polyeder nur über gemeinsame Kanten mit der Dreiergruppe verknüpft.

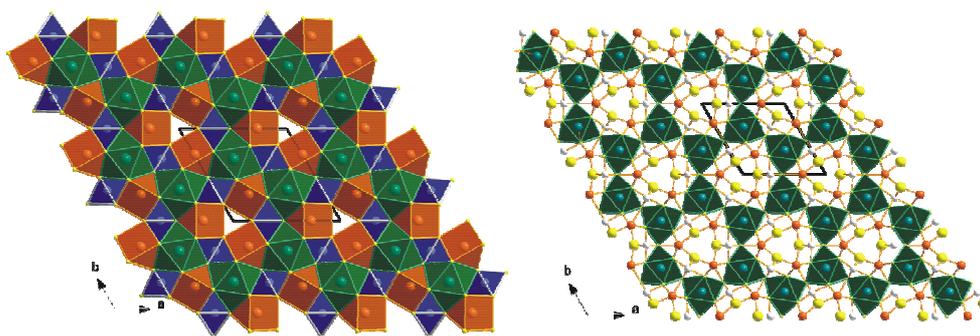


Abbildung 8-9: Darstellung des Raumnetzwerks von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (links). Netzverknüpfung der Eu1-Polyeder (rechts).

Die ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_1\text{S}_3\text{S}_{6/2}]^{6-}$ -Ketten sind über Ecken untereinander direkt zu Raumnetzwerken verknüpft, dagegen bleiben die ${}^1_{\infty}[\text{Zr}_2\text{S}_2\text{S}_{4/2}]^{4-}$ -Ketten untereinander nicht verknüpft. Die Verknüpfung der ZrS_6 -Oktaeder (${}^1_{\infty}[\text{Zr}_2\text{S}_2\text{S}_{4/2}]^{4-}$) erfolgt auf einer Polyederseite über Kanten mit vier ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_2\text{S}_5\text{S}_{4/2}]^{8-}$ -Polyedern, auf der anderen Polyederseite über Ecken mit zwei weiteren ${}^1_{\infty}[\text{Eu}_2\text{S}_5\text{S}_{4/2}]^{8-}$ -Polyedern (überlappende S-Atome, die durch die S-Atome des ZrS_6 -Oktaeders gebildet sind). Zusätzlich ist das ZrS_6 -Oktaeder auf dieser Seite mit vier Eu1-Prismen über Ecken verbunden.

Auffällig sind die hochsymmetrischen Hohlräume, die einem gleichseitigen Dreieck entsprechen (s. Abbildung 8-9 links).

Anhand dieser Ergebnisse wurde, wie bei der $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ Verbindung, dem Eu-Atom (Eu1) mit dem durchschnittlichen Eu–S-Atomabstand von 315.4 pm die Zweiwertigkeit und dem Eu-Atom (Eu2) mit dem durchschnittlichen Eu–S-Atomabstand von 288.3 pm die Dreiwertigkeit zugeordnet. Dementsprechend findet dann der erforderliche Ladungsausgleich nicht statt, weil eine positive Ladung zu viel vorhanden ist. In diesem Fall könnte es sich entweder um eine metallische Verbindung handeln oder $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ besitzt dynamisch zwischenvalentes Europium. Um diese Aussagen zu belegen, wurde $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ auf sein magnetisches Verhalten sowie auf seine Leitfähigkeit hin untersucht. Ergänzend hierzu wurde der Valenzzustand des Europiums mittels ${}^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektroskopie bestimmt.

8.7 Physikalische Untersuchungen

8.7.1 Magnetische Messungen

Das magnetische Verhalten der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurde mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen und der inversen magnetischen Suszeptibilität bei einem konstanten Feld von 5 kOe ist in Abbildung 8-10 dargestellt. $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ zeigt Curie-Weiss Verhalten oberhalb von 15 K mit einem experimentell ermittelten magnetischen Moment von $13.37(1) \mu_{\text{B}}/\text{FE}$ und liegt damit sehr nahe am theoretisch berechneten Wert für $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Zr}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$ von $13.75 \mu_{\text{B}}/\text{FE}$. Die innere Grafik der Abbildung 8-10 zeigt das Verhalten von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bei tieferen Temperaturen (unterhalb 5 K) und kleinem äußeren Feld von 100 Oe. Der Bereich der inversen magnetischen Suszeptibilität unterhalb von 7 K weist auf eine leichte Änderung des Magnetismus hin. Aus der linearen Extrapolation aus der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T auf $\chi^{-1} = 0$ wurde die paramagnetische Curie-Temperatur (Weiss-Konstante) ermittelt und liegt in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bei $\Theta = 0.02(1) \text{ K}$.

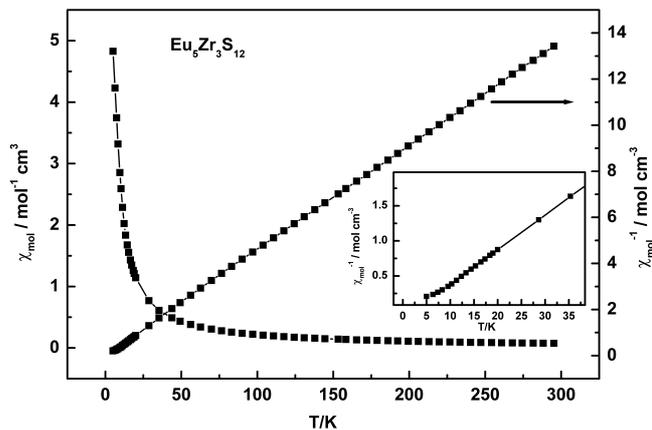


Abbildung 8-10: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und inversen magnetischen Suszeptibilität bei 5 kOe von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$. Die eingetragene Grafik zeigt den Tieftemperaturbereich.

Abbildung 8-11 zeigt die Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bei 300 K, 40 K und 6 K. Einen für Paramagneten typischen linearen Anstieg der Magnetisierung beobachtet man bei 300 K. Der Verlauf der Magnetisierungsisotherme bei 6 K erinnert an ferromagnetisches Verhalten. Da jedoch Curie-Temperatur Θ praktisch Null ist, könnte die Ausrichtung der Spins im Feld nach der Brillouin-Funktion verlaufen. Aus

diesem Grund wurde die Magnetisierungsisotherme bei 6 K mit dieser Funktion gefittet. Diese Funktion beschreibt sehr genau den Verlauf der Kurve. Anhand dieses Ergebnisses handelt es sich bei $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ um einen Paramagneten, dessen magnetische Momente bei tiefen Temperaturen durch das äußere Magnetfeld ausgerichtet werden.

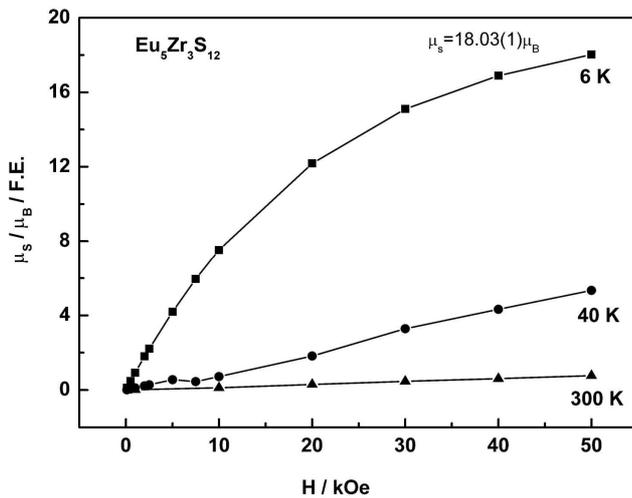


Abbildung 8-11: Magnetisierungsisothermen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bei 6 K, 40 K und 300 K; Auftragung des magnetischen Moments pro FE gegen die magnetische Feldstärke im Bereich von 0 bis 50 kOe.

8.7.2 ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie

Zur weiteren Unterstützung der Ergebnisse der magnetischen Messungen wurden ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ($^{151}\text{Sm}:\text{EuF}_3$ -Quelle) bei 77 K und 4.2 K aufgenommen (s. Abbildung 8-12). Bei beiden Temperaturen beobachtet man ein Signal mit einer Isomeriewerschiebung δ von ca. -12 mm/s, was für zweiwertiges Europium typisch ist und ein zweites Signal mit einer Isomeriewerschiebung δ von ca. 0.5 mm/s, das in dem Bereich für dreiwertiges Europium liegt (Kapitel 3-3). Die getrennten „zwei-“ und „dreiwertigen-“ Linien deuten darauf hin, dass $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ kein dynamisch zwischenvalentes Europium enthält, sondern statisch gemischte Valenzen von Eu^{2+} und Eu^{3+} . In dem ^{151}Eu -Spektrum bei 4.2 K erkennt man eine Aufweitung der Linienbreite Γ des linken Signals (zweiwertiges Europium) von 3.06(4) mm/s auf 3.3(1) mm/s, was entweder auf eine beginnende Hyperfeinaufspaltung oder auf eine Mischbesetzung der 3f-Lage von Eu^{2+} und Eu^{3+} hindeutet. Das Flächenverhältnis der beiden Signale $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ bei 4.2 K beträgt 59(2)/41(2) und ist damit zur von *Y. Klawitter*^[124] postulierten Formel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ kongruent. Die Parameter der integralen Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ sind in Tabelle 8-10 zusammengefasst.

8.7 Physikalische Untersuchungen

Tabelle 8-10: Parameter der Anpassung der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ in Abhängigkeit von der Temperatur T; ferner sind die Isomerieverschiebung δ und die Linienbreite Γ angegeben.

T K	δ_1 mm s^{-1}	ΔE_{Q1} mm s^{-1}	Γ_1 mm s^{-1}	δ_2 mm s^{-1}	ΔE_{Q2} mm s^{-1}	Γ_2 mm s^{-1}	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$
77	-12.19(1)	3.1(2)	2.9(1)	0.49(1)	2.9(1)	2.2(1)	60(2)/40(2)
4.2	-11.88(3)	2.7(5)	3.3(1)	0.58(3)	3.3(3)	2.1(1)	59(2)/41(2)

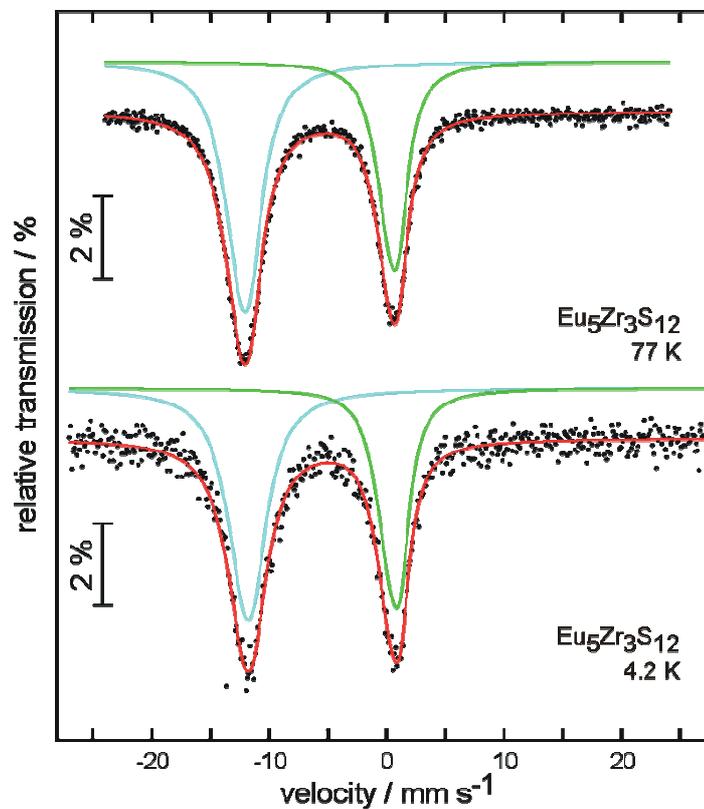


Abbildung 8-12: Experimentell bestimmte und simulierte ^{151}Eu -Mößbauer-Spektren von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bei Temperaturen von 298 K bis 4.2 K.

8.7.3 Leitfähigkeitsmessungen

Elektrische Widerstandsmessungen wurden in einem Temperaturbereich von 120 K bis 320 K an einem gesinterten Pulverpressling der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ durchgeführt. Abbildung 8-13 zeigt die Auftragung des relativen Widerstandes ρ/ρ_{300} gegen die Temperatur bei einer Stromstärke von $1 \mu\text{A}$. Die Verbindung zeigt halbleitendes Verhalten mit einem recht kleinen Widerstand von $0.54(1) \Omega$ bei 320 K. Dieser steigt exponentiell bis auf $28.7(1) \Omega$ (202 K) an. Unterhalb von 202 K lag der Widerstand außerhalb des Messbereichs des Instruments. Aus der Arrhenius-Auftragung (innerer Graph) für den Hochtemperaturbereich zwischen 320 K und 250 K ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, mit der sich eine Bandlücke E_G von $0.42(1) \text{ eV}$ bestimmen lässt.

Dieser sehr kleine Wert ist konsistent mit der schwarzen Farbe der Probe und dem kleinen Widerstand bei Raumtemperatur.

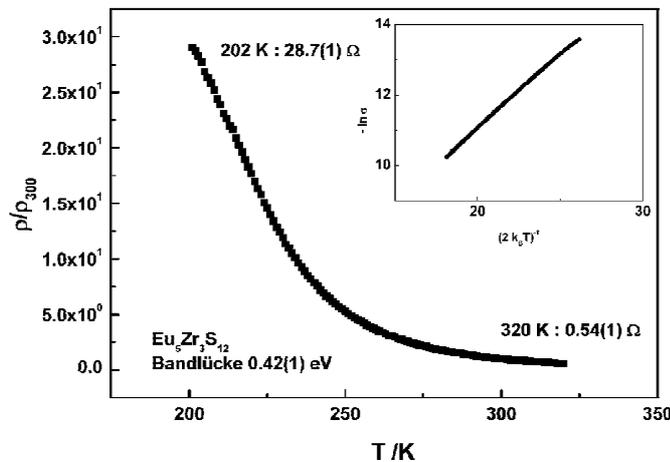


Abbildung 8-13: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$. Der innere Graph zeigt die Arrhenius-Auftragung.

Die $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Verbindung zeigt ein sehr ähnliches Verhalten der Leitfähigkeit wie die Verbindungen $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Yb}$), die in Kapitel 5-9 beschrieben worden sind. Eine gute Übereinstimmung der Bandlücke findet man bei $\text{Eu}_4\text{CeZr}_3\text{S}_{12}$ ($0.42(1) \text{ eV}$). Ebenfalls ist die Bandlücke von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ mit den Bandlücken von $\text{Nd}_2\text{ZrS}_5^{[128]}$ ($0.52(1) \text{ eV}$) und $\text{Sm}_2\text{ZrS}_5^{[128]}$ ($0.51(1) \text{ eV}$) vergleichbar.

8.7.4 Zusammenfassung der physikalischen Untersuchungen

Die durchgeführten magnetischen Messungen und die ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie zeigen eindeutig, dass in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Europium in der Oxidationsstufe 2+ und 3+ vorliegt. Leitfähigkeitsmessungen zeigen halbleitendes und kein metallisches Verhalten. Die Ergebnisse der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie widerlegen die vermutete Existenz des dynamisch-zwischenvalenten Europiums und bestätigen somit statisch gemischte Valenzen der Eu-Atome.

Aus den Ergebnissen der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie und den magnetischen Messungen ist ersichtlich, dass diese mit der von *Y. Klawitter* postulierten Zuordnung der Valenzen $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ konsistent sind, obwohl die Strukturdaten dagegen sprechen. Hier stellt sich die Frage, ob die Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ mit dem hexagonalen Strukturmodell korrekt beschrieben ist. Deshalb wurden röntgenographische Untersuchungen an einem ausgewählten Einkristall bei 130 K durchgeführt, um eventuell vorhandene schwache Überstrukturreflexe detektieren zu können.

8.8 Einkristallstrukturanalyse bei 130 K

Die Datensammlung für die Einkristallstrukturanalyse erfolgte mit einem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) bei 130 K. Bei dieser Messung wurden keine zusätzlichen Reflexe beobachtet, die auf eine Überstruktur schließen lassen. Die Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ konnte erfolgreich wie bei der RT Messung in der Raumgruppe $P\bar{6}2m$ gelöst werden. Alle kristallographischen Daten und Ergebnisse der Einkristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 8-11 zusammengefasst. Die verfeinerten Atomkoordinaten sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 8-12, die entsprechenden anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 8-13 aufgelistet. Die ausgewählten interatomaren Abstände befinden sich in Tabelle 8-14.

Allerdings bleibt die Frage des Ladungsausgleichs offen. Auch die Kristallstrukturlösungen in niedrig symmetrischen trigonalen Raumgruppen ergaben keine neuen Ergebnisse. Es ergibt sich wie bisher eine überschüssige positive Ladung für $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$, wenn man die Valenzen nach den Strukturdaten (Atomabständen)

8 Untersuchungen über $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

zuordnet. Schon *Y. Klawitter* diskutiert die Verwandtschaft von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Aus diesem Grund wurde ein Symmetrieabbau der hexagonalen Raumgruppe $\overline{P6}2m$ (Nr. 189) ($\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ -Typ) auf die orthorhombische Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26) ($\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typ) durchgeführt (siehe Abbildung 8-14a und 8-14b).

8.8 Einkristallstrukturanalyse bei 130 K

Tabelle 8-11: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (bei tiefen Temperaturen) (TT).

Strukturdaten	$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ^[124]	$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (TT)
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$		1418.8
Kristallsystem		hexagonal
Raumgruppe		$P\bar{6}2m$ (Nr. 189)
Kristallgröße / mm^3	0.2 x 0.1 x 0.06	
Gitterparameter / pm	$a = 1166.5(1)$ $c = 395.3(1)$	$a = 1164.5(2)$ $c = 393.7(1)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	465.9(1)	462.4(1)
Z	1	1
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.055	5.093
μ / mm^{-1}	19.49	19.64
$2\theta / ^\circ$	3 – 60	3 – 60.7
T / K	239	150
Datensammlung		
Diffraktometer	PHILIPS PW 1100	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	-----	numerisch
gemessene Reflexe	2860	4960
Symmetrieunabhängige Reflexe	564	562
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	550	556
R_{int}	0.0442	0.0726
h, k, l	-16 → 14, 0 → 16, ± 5	$\pm 16, \pm 16, -4 \rightarrow 5$
T_{min}	-----	0.2617
T_{max}	-----	0.5077
Verfeinerung		
R_I -Werte (alle Daten)	0.0261	0.0270
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0731	0.0743
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0246	0.0267
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0651	0.0742
GooF	1.288	1.496
Parameter	-----	27
Flack-Parameter	-----	0.052(2)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	3.81	3.17
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-1.21	-1.04
Extinktionskoeffizient	0.0036(6)	0.001(1)

8 Untersuchungen über $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Tabelle 8-12: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm^2 der Atome in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bei tiefer Temperatur (TT).

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	Wyck	x	y	z	U_{eq}
Eu1	2c	0.6667	0.3333	0	91(1)
Eu2	3f	0.71678(5)	0	0	86(2)
Zr	3g	1	0.3297(1)	-0.5	108(3)
S1	6k	0.4426(2)	0.2512(2)	-0.5	95(4)
S2	3f	1	0.1788(3)	0	153(6)
S3	3f	0.4679(3)	0	0	133(6)

Tabelle 8-13: Anisotrope Auslenkungsparameter / Å^2 , Standardabweichungen in Klammern; $U_{13}, U_{23} = 0$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Eu1	0.0107(3)	0.0107(3)	0.0059(3)	0.0053(1)
Eu2	0.0106(3)	0.0084(3)	0.0060(3)	0.0042(1)
Zr	0.0052(6)	0.0094(5)	0.0163(6)	0.0026(3)
S1	0.0110(8)	0.0080(9)	0.0086(9)	0.0039(7)
S2	0.017(1)	0.014(1)	0.016(2)	0.0085(7)
S3	0.013(1)	0.014(1)	0.013(2)	0.0069(7)

Tabelle 8-14: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (TT).

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (TT)					
Eu1	S1	301.7(2) 6x	Zr	S1	253.7(2) 2x
	S3	338.2(1) 3x		S2	254.3(2) 2x
	\emptyset Eu-S	313.9		S3	263.9(2) 2x
Eu2	S1	285.5(2) 4x	\emptyset Zr-S	257.3	
	S2	288.9(1) 2x			
	S3	289.9(3)			
	\emptyset Eu-S	287.1			

8.9 Symmetrieabbau vom $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ -Typ zum $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typ

Zum Vergleich der Strukturen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurde eine Symmetriereduktion der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189) ($\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ -Typ) auf die orthorhombische Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26) ($\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typ) durchgeführt (siehe Abbildung 8-14a und 8-14b). Der Symmetrieabbau kann durch folgende Gruppe-Untergruppe-Beziehungen beschrieben werden: $P\bar{6}2m \xrightarrow{t_3} Amm2 \xrightarrow{k_2} Pmc2_1$.

Über einen translationengleichen Übergang vom Index 3 kommt man zur Gruppe $Cm2m$ (Nr. 38), die eine Untergruppe der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189) ist. Für diese Untergruppe gilt die Standardaufstellung $Amm2$ (Nr. 38, Vertauschung der Achsen). Aus der orthorhombischen Raumgruppe $Amm2$ kommt man über einen klassengleichen Übergang vom Index 2 zu der klassengleichen Untergruppe $Pmc2_1$. Bei Symmetrieabbau wird eine Punktlage (Wyckoff-Lage) entweder in mehrere voneinander symmetrieunabhängige Lagen aufgespalten oder ihre Punktlagesymmetrie verringert sich, oder beide Möglichkeiten finden statt. Dieses Verhalten, sowohl die Aufspaltung der Lagen als auch die Senkung der Punktlagesymmetrie, kann man bei allen Atomlagen der $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Verbindung beobachten.

Die zweizählige Eu1-Lage von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ spaltet sich in eine vierzählige Lage auf, die sich in $Pmc2_1$ in zwei zweizählige Lagen aufspaltet. Die dreizählige Eu2-Lage und Zr-Lage spalten sich zuerst in eine zweizählige und eine vierzählige Lage auf. Die vierzählige Lage spaltet sich in $Pmc2_1$ in zwei zweizählige Lagen auf, wobei sich die Punktlagesymmetrie der zweizähligen Lagen erniedrigt. Die drei Schwefel-Lagen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ spalten sich in $Pmc2_1$ in 12 Lagen auf.

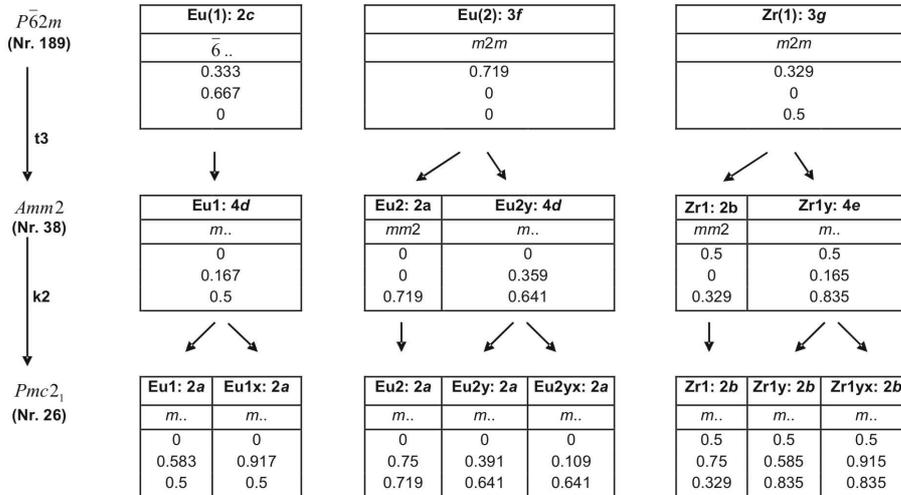


Abbildung 8-14a: Symmetriereduktion der hexagonalen in die orthorhombische Raumgruppe (Europium- und Zirconium-Lagen).

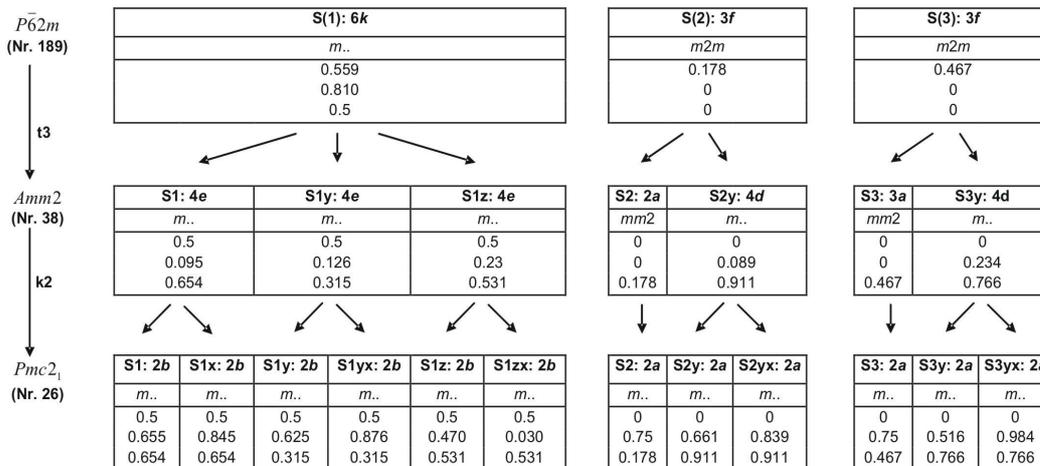


Abbildung 8-14b: Symmetriereduktion der hexagonalen in die orthorhombische Raumgruppe (oben Europium- und Zirconiumlagen, unten Schwefel-Lagen).

In Abbildung 8-15 sind Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ abgebildet (orthorhombische Aufstellung). In der Blickrichtung der ab -Ebene gleichen sich die Strukturen. Die Zirconiumlagen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ befinden sich aus dieser Ansicht an den gleichen Positionen wie die Zinnlagen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Man kann nur im Falle von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ eine regelmäßige oktaedrische Form der ZrS_6 -Polyeder

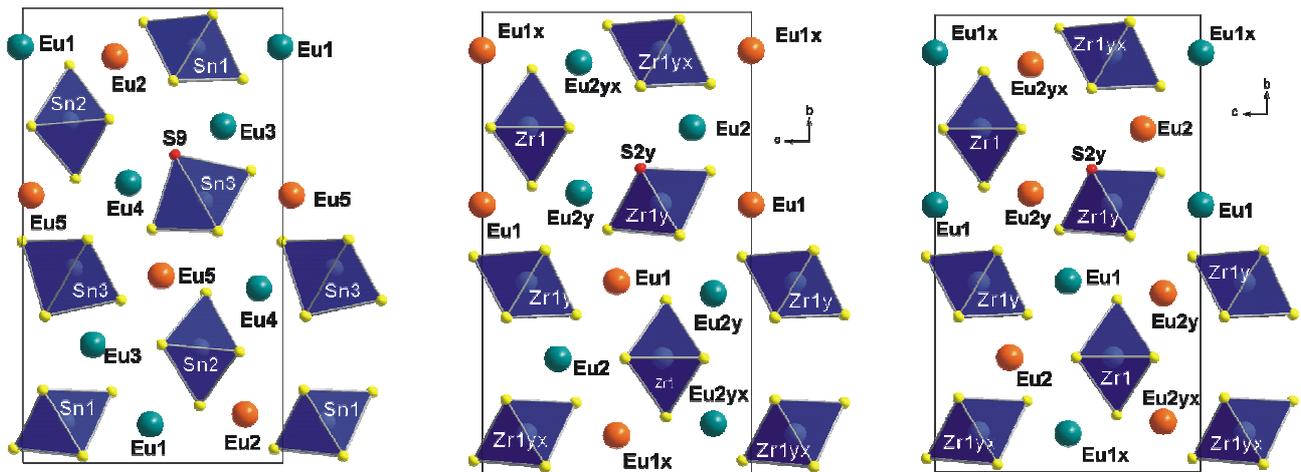
8.9 Symmetrieabbau vom $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ -Typ zum $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typ

beobachten. Bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ fällt sofort auf, dass bei der Sn3-Lage die Form des Polyeders in eine Richtung gestreckt ist.

Die Koordinaten der $Pmc2_1$ -Aufstellung geben die Struktur wieder, welche der hexagonalen Struktur entsprechen könnte. Tabelle 8-15 zeigt den Vergleich der transformierten Koordinaten von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ mit den experimentellen Werten von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Von den 20 Punktlagen sind sich 19 sehr ähnlich, was die enge strukturelle Verwandtschaft beider Verbindungen deutlich macht. Eine deutliche Abweichung der Schwefellagen S2y und S9 um $[\frac{1}{2} 0 0]$ ist sichtbar. Diese Schwefel-Lage S9 gehört zu dem Koordinationspolyeder von Sn3 (s. Tabelle 8-15). Der Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist entlang der Blickrichtung $[011]$ erkennbar (s. Abbildung 8-16). Hier sieht man den unterschiedlichen Aufbau des Sn-Polyeders (KZ 6, oktaedrisch/ KZ 5, trigonal-bipyramidal).

Die Strukturen sind aufgrund dieses Unterschieds nicht isotyp. Bei den an die Schwefel-Lagen angrenzenden Atomlagen (S2y grenzt an Eu2, Eu2y, Zr1y; S9 an Eu3, Eu4, Sn3) gibt es ebenfalls geringe Unterschiede in den Koordinaten, besonders entlang der *c*-Achse. Die Umgebung von S2y bzw. S9 ist in Abbildung 8-16 dargestellt. Aus den verschiedenen Positionen der Schwefel-Lagen ergeben sich unterschiedliche Koordinationspolyeder um Zr1y bzw. Sn3. Die Ansicht der Elementarzelle in der *ab*-Ebene (Abbildung 8-16) verdeutlicht die Unterschiede der Strukturen im Bereich der Polyeder.

Außerdem gibt es Unterschiede in der Lage der Europiumionen. Die dreiwertigen Europiumionen liegen in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ an den Positionen Eu2 und Eu5, die durch die orangefarbenen Kugeln in Abbildung 8-15 repräsentiert werden. Bei $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ sind allerdings die vergleichbaren Positionen Eu1 mit dreiwertigen und Eu2yx mit zweiwertigen Europiumionen besetzt. Da diese Eu-Atome nicht dieselbe Wertigkeit (in diesem Fall +3) besitzen können, sind die Positionen der Europiumlagen nicht übertragbar. Laut *Y. Klawitter* befinden sich die dreiwertigen Europiumionen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ auf den Positionen Eu1 und Eu1x. Auch diese stimmen nur teilweise mit den dreiwertigen Lagen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ überein.



a) $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

b) $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

c) $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Y. Klawitter

(Atomabstände)

Abbildung 8-15: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ in der orthorhombischen Aufstellung in der bc -Ebene. Die Sn- und Zr-Polyeder sind blau hervorgehoben. Grün sind die Eu^{2+} -Atome und orange die Eu^{3+} -Atome markiert. b) Zuordnung der Eu-Valenzen nach *Y. Klawitter*; c) Zuordnung der Eu-Valenzen nach Atomabständen.

8.9 Symmetrieabbau vom $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ -Typ zum $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typ

Tabelle 8-15: Koordinaten der Atomlagen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (blau) und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (schwarz) in $Pmc2_1$

Atomlage	Punktlage	Symmetrieelemente	Koordinaten		
			x	y	z
Eu1	2a	m..	0	0.5833	0
Eu5	2a	m..	0	0.58887	0.96658
Eu1x	2a	m..	0	0.91663	0
Eu1	2a	m..	0	0.91614	0.000907
Eu2	2a	m..	0	0.7500	0.2186
Eu3	2a	m..	0	0.7406	0.22942
Eu2y	2a	m..	0	0.60931	0.6407
Eu4	2a	m..	0	0.61615	0.59236
Eu2yx	2a	m..	0	0.89069	0.6407
Eu2	2a	m..	0	0.89398	0.64507
Zr1	2b	m..	0.5	0.750	0.829
Sn2	2b	m..	0.5	0.74963	0.82017
Zr1y	2b	m..	0.5	0.58551	0.3355
Sn3	2b	m..	0.5	0.57452	0.3069
Zr1yx	2b	m..	0.5	0.91449	0.3355
Sn1	2b	m..	0.5	0.91138	0.33623
S1	2b	m..	0.5	0.62451	0.8152
S10	2b	m..	0.5	0.62585	0.79532
S1x	2b	m..	0.5	0.87549	0.8152
S7	2b	m..	0.5	0.87437	0.81951
S1y	2b	m..	0.5	0.65509	0.1542
S12	2b	m..	0.5	0.64215	0.12306
S1yx	2b	m..	0.5	0.84491	0.1542
S8	2b	m..	0.5	0.84418	0.15648
S1z	2b	m..	0.5	0.5296	0.5307
S11	2b	m..	0.5	0.51367	0.50035
S1zx	2b	m..	0.5	0.9704	0.5307
S6	2b	m..	0.5	0.96985	0.53215
S2	2a	m..	0	0.75	0.6779
S3	2a	m..	0	0.75598	0.6684
S2y	2a	m..	0	0.66107	0.41
S9	2a	m..	0.5	0.67688	0.41277
S2yx	2a	m..	0	0.83893	0.41
S2	2a	m..	0	0.84039	0.41958
S3	2a	m..	0	0.75	0.9674
S5	2a	m..	0	0.74066	0.9636
S3y	2a	m..	0	0.5163	0.2663
S4	2a	m..	0	0.50903	0.24952
S3yx	2a	m..	0	0.9837	0.2663
S1	2a	m..	0	0.98578	0.26909

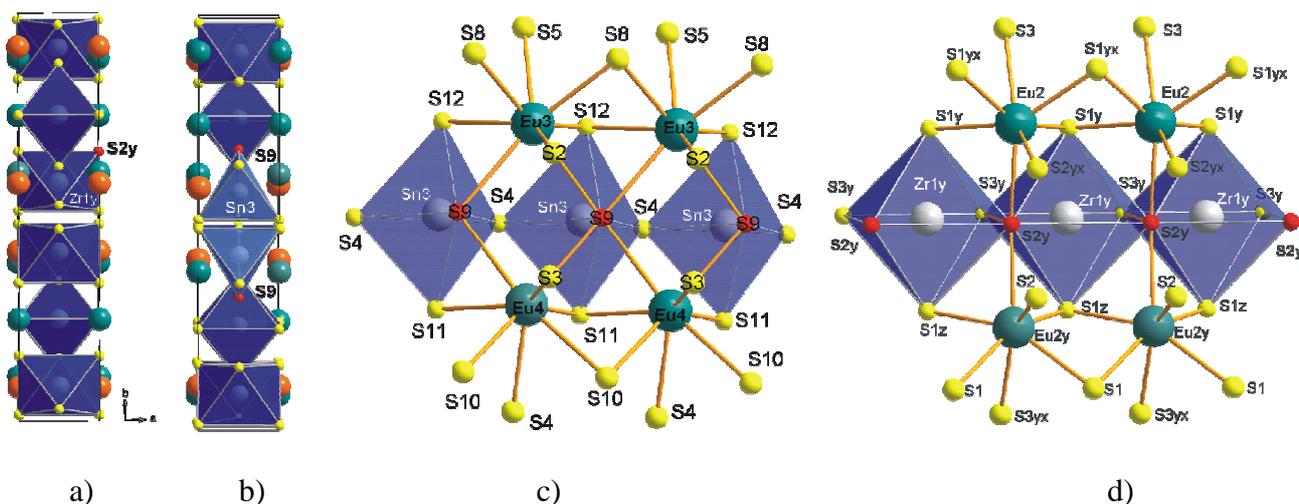


Abbildung 8-16: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (a) und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (b) in der ba -Ebene. Die oktaedrisch koordinierten Zinn- und Zirconiumatome sind als blaue Polyeder und die trigonal-bipyramidal koordinierten Zinnatome sind hellblau hervorgehoben. Grün markiert sind Eu^{2+} -Atome, orange markiert sind Eu^{3+} -Atome. Ausschnitte der Koordinationssphäre um S9 (c) und S2y (d).

Aus dem Symmetrieabbau ist sichtbar, dass $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ keine isotypen Verbindungen sind. In $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ liegen die Zr-Atome ausschließlich in Form kantenverknüpfter Oktaeder vor. In $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ bilden die Koordinationspolyeder um die Sn-Atome sowohl kantenverknüpfte Oktaeder als auch eckenverknüpfte trigonale Bipyramiden aus. Vergleicht man die Umgebungen der beiden S-Atome (s. Abbildung 8-17), stellt man fest, dass sich die Koordination der S-Atome geändert hat. Im Falle von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ist das S2y-Atom von zwei Eu-Atomen und zwei Zr-Atomen umgeben. Dagegen ist das S9-Atom fünffach durch vier Eu-Atome und ein Sn-Atom koordiniert. Betrachtet man die Koordination der jeweiligen Eu-Atome, die sich an der Koordination der S-Atome beteiligen, stellt man fest, dass sich durch die unterschiedliche kristallographische Position der beiden S-Atome die Koordination der Eu2/Eu2y-Atome ($\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$) bzw. Eu3/Eu4-Atome ($\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$) verändert hat. Jedoch sind diese Eu-Atome in beiden Strukturen zweiwertig, was sehr überraschend ist.

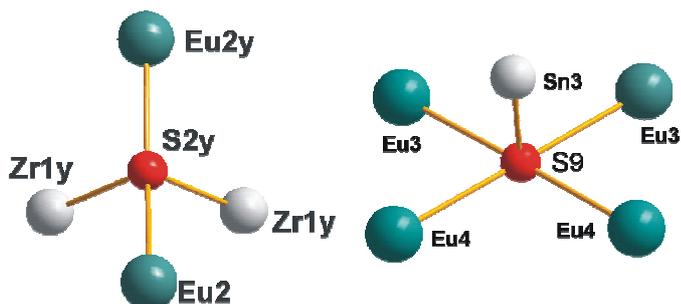


Abbildung 8-17: Koordinationssphären um S2y in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (links) und S9 in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (rechts).

8.9 Symmetrieabbau vom $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ -Typ zum $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typ

Man würde erwarten, dass sich durch die unterschiedliche Koordination der Eu-Atome (Eu2/Eu2y (KZ 7) in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bzw. Eu3/Eu4-Atome (KZ 7) in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$) auch die Wertigkeit ändern würde.

Betrachtet man die Aufteilung der Eu-Wertigkeiten nach Atomabständen (s. Abbildung 8-15c), stellt man fest, dass sich die Wertigkeit der beiden Eu2- und Eu2y-Atome im Vergleich zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ geändert hat. In diesem Fall werden den Eu-Atomen (Eu2, Eu2y) die Dreiwertigkeit zugeordnet. Diese Aufteilung ist auch wegen der geänderten Koordination der S-Lagen naheliegender als die von *Y. Klawitter*.

8.9.1 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Sowohl die Einkristallstrukturanalyse wie die Rietveld-Verfeinerung weisen in den Bindungslängen in etwa die gleichen Werte auf und bestätigen die von *Y. Klawitter* angegebene Kristallstruktur. Die Zuordnung der Wertigkeiten zu den Europiumlagen wurde nach denselben Kriterien (Atomabstände) wie in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ festgelegt. Dann findet aber der erforderliche Ladungsausgleich nicht statt. Auch die physikalischen Untersuchungen widerlegen ein dynamisch-zwischenvalentes Europium, ebenso das metallische Verhalten der Verbindung. Nur eine Ausweitung der Linienbreite des zweiwertigen Europium-Signals in den Mößbauer-Spektren deutet auf eine vermutliche Mischbesetzung der 3f-Lage von Eu^{2+} und Eu^{3+} hin. Würde man die Eu1-Lage (2c) voll mit Eu^{2+} und die Eu2-Lage (3f) zu einem Drittel mit Eu^{2+} und zwei Drittel mit Eu^{3+} besetzen, wäre der Ladungsausgleich gegeben. In diesem Fall könnten auch sinnvoll die Bindungslängen zu den jeweiligen Eu-Atomen zugeordnet werden (s. Kapitel 8.5).

Diese Vermutung basiert einerseits auf den Atomabständen der Eu5-Position in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, andererseits auf den Atomabständen der Eu1-Position in EuZrS_3 . Bei der Eu5-Lage in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ sind sechs kürzere Atomabstände (286.0(2)-286.8(2) pm) mit denen von Eu2 in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (285.3(2)-287.6(1) pm) vergleichbar. Die restlichen zwei Bindungslängen sind mit 305.2(3) pm und 317.4(4) pm länger als die in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (290.39(7) pm und 291.5(3) pm). Nach den Ergebnissen der ^{151}Eu -Mößbauer-Spektroskopie und den magnetischen Messungen wurde dem Eu5-Atom die Dreiwertigkeit zugeordnet (s. Kapitel 4-7 und 4-8). Vergleicht man die Eu-S-Atomabstände von EuZrS_3 mit denen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (s. Tabelle 8-16), stellt man fest,

dass sich die kürzeren Atomabstände in EuZrS_3 in dem Bereich von 285.1(1) pm bis 294.1(2) pm befinden und damit vergleichbare Werte wie die Eu–S-Atomabstände der $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Verbindung liefern. Hingegen ist das Eu1-Atom in EuZrS_3 mit den Eu–S-Atomabständen von 285.1(1) pm bis 338.4(1) pm zweiwertig. Anhand dieser Erkenntnisse scheint die Aussage über eine vermutete mischbesetzte Eu2-Lage berechtigt zu sein. Für die präzise Klärung der Besetzung der Eu2-Lage sind weitere Messmethoden notwendig.

Nach den bisherigen Erkenntnissen es ist nicht möglich, den Europiumlagen in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ eindeutig die Wertigkeiten +2 bzw. +3 zuzuordnen. Um diesen Sachverhalt näher zu klären, wurden Experimente in dem System Eu-Sr-Zr-S durchgeführt.

Tabelle 8-16: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von Eu5 in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (Standard-abweichungen in Klammern).

$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		
Eu5	S12	286.0(2) 2x
	S11	286.4(2) 2x
	S10	286.8(2) 2x
	S5	305.2(3)
	S4	317.4(4)
	Ø Eu–S	292.6
EuZrS_3^[92]		
Eu1	S2	285.1(1)
	S2'	297.6(2)
	S1	294.1(2) 2x
	S1'	321.6(3) 2x
	S1''	338.4(1) 2x
	Ø Eu–S	311.4
$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (RT)		
Eu2	S1	286.5(2) 4x
	S2	290.4(1) 2x
	S3	291.5(3)
	Ø Eu–S	288.3

9 $\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

Die bisherigen Untersuchungen an $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ haben gezeigt, dass die Besetzung der dreizähligen Lage nur mit Eu^{3+} und der zweizähligen nur mit Eu^{2+} keinen Ladungsausgleich bringt. Gegen die umgekehrte Verteilung sprechen jedoch die Strukturdaten. Nur eine vermutete Mischbesetzung der 3f-Lage zu einem Drittel mit Eu^{2+} und zu zwei Drittel mit Eu^{3+} würde der neutralen Summenformel $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ entsprechen. Da in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ zwei Punktlagen für die Eu-Atome zur Verfügung stehen und Eu^{2+} und Sr^{2+} sich kristallchemisch sehr ähnlich sind, lag es nahe, durch den Einbau von Sr^{2+} auf die Eu^{2+} -Positionen deren Verteilung näher zu untersuchen.

9.1 Synthese

Versuche, die Verbindung $\text{Eu}_2\text{Sr}_3\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ durch wiederholtes Erhitzen eines stöchiometrischen Gemenges aus Eu, SrS, ZrS_2 und S unter Argonatmosphäre auf 1000°C darzustellen (s. Kapitel 2-3), ergaben mehrphasige Gemenge aus dem sich stäbchenformige Kristalle auslesen ließen. In Anhang in Tabelle 13-4 ist die genauere Darstellungsbedingung zusammengefasst.

9.2 Einkristallstrukturanalyse

Aus dem gegen Luft und Feuchtigkeit beständigen Präparat konnte ein grauer stäbchenformiger Kristall ausgelesen werden, der auf dem STOE IPDS-I -Diffraktometer untersucht wurde. Es ergab sich eine hexagonale Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 1167.0(2)$ pm, $c = 395.7(1)$ pm und $\gamma = 120^\circ$. Diese gefundene Metrik ließ bereits vor der Strukturbestimmung eine Isotypie zum $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ vermuten. Die Messung der Intensitäten auf dem Flächenzähler lieferte 4130 Reflexe, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 484 Strukturamplituden mit $|F_o^2| > 4\sigma(F_o^2)$ zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Für die Strukturverfeinerung wurden die Atompositionen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ als

Startparameter verwendet. Ebenfalls konnten Strontium und Europium auf den kristallographisch unterschiedlichen Punktlagen verfeinert werden.

Nachdem die beiden Eu-Positionen mit Strontium gemischt besetzt verfeinert wurden, konvergierte die Rechnung bei einem konventionellen R_I -Wert von 4.95 %. Aus dem Ergebnis der Strukturrechnung ist ersichtlich, dass sich die Verbindung $\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ gebildet hat, deren Stöchiometrie von der Einwaage abweicht. Alle Ergebnisse der Strukturrechnung sind in Tabelle 9-1 bis 9-3 zusammengefasst, ausgewählte Atomabstände sind in Tabelle 9-4 aufgelistet.

9.2 Einkristallstrukturanalyse

Tabelle 9-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1418.18	1332.61
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}2m$ (Nr. 189)	$P\bar{6}2m$ (Nr. 189)
Gitterparameter / pm	$a = 1170.7(2)$ $c = 394.3(1)$	$a = 1167.0(2)$ $c = 395.7(1)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	468(1)	466.7(1)
Z	1	1
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.032	4.742
μ / mm^{-1}	19.40	18.83
$2\theta / ^\circ$	3 – 61	3 – 60.9
Datensammlung		
Diffraktometer	STOE IPDS	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
gemessene Reflexe	5013	4130
Symmetrieunabhängige Reflexe	566	577
davon beobachtete Reflexe ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	552	484
R_{int}	0.0346	0.0747
h, k, l	$\pm 16, \pm 16, -4 \rightarrow 5$	$-16 \rightarrow 15, -13 \rightarrow 16, \pm 5$
T_{min}	0.3850	0.354
T_{max}	0.5583	0.567
Verfeinerung		
R_I -Werte (alle Daten)	0.0240	0.0495
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0636	0.0887
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0231	0.0375
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0631	0.0849
Goof	1.259	0.968
Parameter	27	29
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	3.13	3
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-1.03	-1.33
Extinktionskoeffizient	0.0012(2)	0.0013(5)

Tabelle 9-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in Eu_{3.67}Sr_{1.33}Zr₃S₁₂.

Eu _{3.67} Sr _{1.33} Zr ₃ S ₁₂	Wyck	x	y	z	U_{eq}	Sof
Eu1	2c	-0.66667	-0.33333	0	190(6)	0.53
Sr1	2c	-0.66667	-0.33333	0	190(6)	0.47
Eu2	3f	-0.7184(1)	0	0	161(3)	0.87
Sr2	3f	-0.7184(1)	0	0	161(3)	0.13
Zr	3g	-1.00000	-0.3297(2)	0.5	206(6)	
S1	6k	-0.4409(4)	-0.2506(4)	0.5	177(8)	
S2	3f	-1.00000	-0.1787(5)	0	25(1)	
S3	3f	-0.4674(5)	0	0	22(1)	

Tabelle 9-3: Anisotrope Auslenkungsparameter /Å², Standardabweichungen in Klammern ($U_{13}, U_{23} = 0$).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Eu1	0.0202(7)	0.0202(7)	0.0166(9)	0.0101(4)
Sr1	0.0202(7)	0.0202(7)	0.0166(9)	0.0101(4)
Eu2	0.0179(4)	0.0161(5)	0.0137(4)	0.0080(3)
Sr2	0.0179(4)	0.0161(5)	0.0137(4)	0.0080(3)
Zr3	0.012(1)	0.0182(9)	0.029(1)	0.0061(6)
S1	0.02(1)	0.018(2)	0.016(1)	0.01(1)
S2	0.028(3)	0.025(2)	0.023(3)	0.014(1)
S3	0.022(2)	0.023(3)	0.023(2)	0.012(1)

9.3 Kristallstrukturbeschreibung und -diskussion

Tabelle 9-4: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$				$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$			
Eu1/Sr1	S1	6x	304.0(3)	Eu1	S1	6x	303.0(2)
	S3	3x	339.0(1)		S3	3x	340.1(1)
	Ø Eu–S		315.7		Ø Eu–S		315.4
Eu2/Sr2	S1	4x	285.9(2)	Eu2	S1	4x	286.5(2)
	S2	2x	288.0(2)		S2	2x	290.4(1)
	S3		292.7(6)		S3		291.5(3)
	Ø Eu–S		287.5		Ø Eu–S		288.3
Zr	S1	2x	253.9(4)	Zr	S1	2x	254.8(2)
	S2	2x	264.9(5)		S2	2x	265.1(2)
	S3	2x	255.0(2)		S3	2x	254.9(2)
	Ø Zr–S		257.9		Ø Zr–S		258.3

9.3 Kristallstrukturbeschreibung und -diskussion

Wie die Strukturanalyse zeigt, ist $\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$. Die Elementarzelle der neuen Verbindung ist ebenso wie $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ aufgebaut. Aus diesem Grund wird hier nur die Besetzung der zwei Eu-Punktlagen genauer beschrieben.

Bei der Eu1/Sr1-Position, die sich auf der speziellen Lage $(2/3, 1/3, 0)$ befindet, handelt es sich um eine Mischlage mit einer Besetzung von ca. 53 % Eu und 47 % Sr (s. Abbildung 9-1). Diese mischbesetzte Lage ist in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Die Eu1/Sr1–S-Atomabstände betragen 304.0(3) bis 339.0(1) pm und sind damit mit den Atomabständen für zweiwertige Eu-Atome der $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Verbindung vergleichbar (s. Tabelle 8-9 in Kapitel 8).

Die Eu2-Position, die sich auf der Punktlage $3f(x, 0, 0)$ befindet, ist ebenso mischbesetzt und zwar mit 87% Eu und 13% Sr. Diese Eu2/Sr2 Lage ist in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas von sieben S-Atomen koordiniert. Die kürzeren

Eu–S-Bindungslängen liegen zwischen 285.9(2) pm und 288.0(2) pm, die längste Eu–S-Bindung beträgt 292.7(6) pm. Diese kürzeren Abstände sind mit den Ln^{3+} -Abständen der $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ Verbindung vergleichbar (s. Tabelle 4-3 (Kapitel 4)).

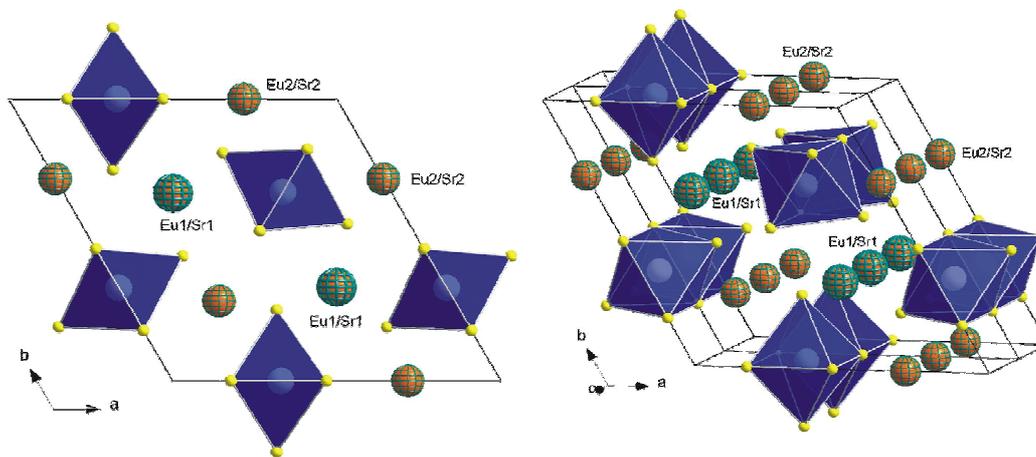


Abbildung 9-1: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ auf die ba -Ebene. Die oktaedrisch koordinierten Zirkoniatome sind als blaue Polyeder hervorgehoben. Grün/orange markiert (Eu1/Sr1) sind $\text{Eu}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ -Atome, orange markiert (Eu2/Sr2) sind Atomlagen auf denen sich Eu^{3+} - und Sr^{2+} Atome befinden.

Weitere Strukturösungen in den niedrigsymmetrischen trigonalen Raumgruppen $P3$, $P321$ und $P31m$ oder in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}$ lieferten keine besseren Ergebnisse, obwohl sich auch hier die Sr- und Eu-Atome jeweils auf den Punktlagen verfeinern ließen. Jedoch bleibt auch hier das Problem des Ladungsausgleichs wie bei der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$ bestehen.

9.4 Diskussion

Die bisherigen Untersuchungen an $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ und in dem System Eu-Sr-Zr-S zeigen, dass der sukzessive Austausch von Eu durch Sr möglich ist, wobei die Struktur unverändert bleibt.

Die Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ zeigt, dass sich Strontium auf beiden Eu-Lagen eingebaut hat. Es bevorzugt zwar die Position (Eu1/Sr1) mit den langen Atomabständen zu den S-Atomen, aber auch die zweite Lage (Eu2/Sr2) mit den kürzeren Eu-S-Bindungslängen weist eine geringe Mischbesetzung mit Sr auf. Es ist ersichtlich, dass keine „strenge“ Trennung der Lagen nach Atomabständen möglich ist, allerdings ist eine Tendenz der Besetzung der Lagen klar erkennbar. Die Eu1/Sr1-Position, die sich auf der Punktlage $2c$ befindet, ist bis zu 47% und die Eu2/Sr2-Position auf der $3f$ -Punktlage bis zu 13% mit Sr besetzt. Durch den Einbau von $1,33 \text{ Sr}^{2+}$, das das Eu^{2+} ersetzt, befindet sich in der Verbindung mehr Eu^{3+} als Eu^{2+} . Da das Strontium ausschließlich in der Oxidationsstufe $2+$ vorkommt, bestätigt die Mischbesetzung der dreizähligen Lage in $\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ die vermutete Besetzung mit Eu^{2+} und Eu^{3+} der gleichen Lage in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$. Anhand dieser Erkenntnisse ist die Zuordnung der trivalenten Eu-Atome auf der Eu1-Lage nach *Y. Klawitter*^[124] fraglich.

Würde man die die Eu2/Sr2-Lage ($3f$) zu einem Drittel mit Eu^{2+} und Sr^{2+} und zwei Drittel mit Eu^{3+} besetzen, um den Ladungsausgleich der $\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ Verbindung erreichen zu können, so würde sich folgende ladungsneutrale Summenformel $(\text{Sr}_{0,47}^{2+} \text{Eu}_{0,53}^{2+})_2 (\text{Sr}_{0,13}^{2+} \text{Eu}_{0,2}^{2+} \text{Eu}_{0,67}^{3+})_3 \text{Zr}_3^{4+} \text{S}_{12}^{2-}$ ergeben

10 $\text{Eu}_5\text{Sn}_{3-x}\text{Zr}_x\text{S}_{12}$ ($x = 0.06, 0.26$)

Aufgrund der unterschiedlichen Strukturen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (s. Kapitel 4 und 8) stellt sich die Frage, ob und wie sich die Kristallstruktur ändern würde, wenn man Zinn durch Zirconium teilweise ersetzt. Bildet sich wieder die orthorhombische Struktur wie bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ oder die hexagonale, welche bereits von der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ bekannt ist? Kann man eine neue Struktur erhalten, die einen Einfluss auf die Koordination der Eu-Atome hat? Würden im Falle des $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typs nur die Sn-Lagen, die eine oktaedrische Koordination haben, teilweise oder ganz durch Zirconium substituiert? Wie würde diese Substitution die Eigenschaften der Verbindungen beeinflussen? Um diese Fragen beantworten zu können, wurden unten genannte Synthesen in dem System Eu-Sn-Zr-S durchgeführt.

10.1 Synthese

Für die Synthesen der Verbindungen $\text{Eu}_5\text{Sn}_{3-x}\text{Zr}_x\text{S}_{12}$ ($x = 1, 1.5, 2$) wurden Eu-Metall, ZrS_3 , SnS_2 und S-Pulver in stöchiometrischen Mengen auf Temperaturen zwischen 900°C und 960°C erhitzt. Als Reaktionsgefäß wurde ein Korundfingertiegel benutzt, der unter Argonatmosphäre in eine Ampulle aus Kieselglas eingeschmolzen wurde. Die so präparierten Proben wurden in einem widerstandsbeheizten Röhrenofen erhitzt. Die erhaltenen Präparate wurden in einer Achatreibschale grob homogenisiert, erneut in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen und nochmals getempert. Nach diesem Synthesevorgang fielen alle Verbindungen als sehr feinkristalline, silbrig glänzende Pulver an, die gegen Luft und Feuchtigkeit stabil sind. Die Pulverdiffraktogramme der Verbindungen konnten durch die Reflexe der bekannten Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ beschrieben werden, allerdings waren auch Nebenphasen wie Eu_2SnS_5 , EuS , Sn_3S_4 , ZrS_3 , EuZrS_3 zu erkennen. Nur aus dem Pulverpräparat der Zusammensetzung $\text{Eu}_5\text{Sn}_2\text{ZrS}_{12}$ konnten geeignete Kristalle für eine Strukturbestimmung ausgelesen werden. Die genauen Darstellungsbedingungen der synthetisierten Verbindungen befinden sich in Tabelle 13-5 im Anhang.

10.2 Einkristallstrukturanalyse

Aus den Pulverpräparaten der nominalen Zusammensetzung $\text{Eu}_5\text{Sn}_2\text{ZrS}_{12}$ wurden silbrig glänzende Kristalle ausgelesen und auf einer Buerger-Präzession Kamera auf ihre Qualität getestet. Geeignete Kristalle wurden auf dem Diffraktometer STOE IPDS-I untersucht. Da die Reflexe bei einem Kristall relativ schwach waren, wurden die Intensitätsdaten an einem Enraf-Nonius Kappa Einkristalldiffraktometer mit CCD-Detektor aufgenommen. Anschließend wurde eine Multiscan-Absorptionskorrektur mit dem Programm Scalepack^[55] durchgeführt. Bei dem Kristall mit ausreichenden Reflex-Intensitäten erfolgte die Datensammlung mit einem STOE IPDS-I Einkristalldiffraktometer.

Die folgende Strukturbestimmung ergab für beide Kristalle ein orthorhombisch-primitives Gitter mit $a = 392.7(1)$ pm, $b = 2020.5(4)$ pm, $c = 1150.2(2)$ pm und $a = 392.9(1)$ pm, $b = 2019.7(4)$ pm, $c = 1150.3(2)$. Die Strukturlösung mit Hilfe Direkter Methoden (SHELXS-97^[56]) und die Verfeinerung erfolgte für beide Kristalle in der Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26) mit den Gütefaktoren von $R_1 = 0.0412$, $wR_2 = 0.0679$ und $R_1 = 0.0586$, $wR_2 = 0.0738$ (alle Daten). Die Struktur konnte erfolgreich für alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert werden. Die Daten der Einkristallstrukturanalysen sind in Tabelle 10-1 aufgeführt. Die Ortsparameter sowie die isotropen äquivalenten Auslenkungsparameter sind in den Tabellen 10-2 und 10-3 zusammengefasst, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 10-4 und 10-5.

10.3 Strukturbeschreibung

Da die Kristallstruktur bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ die gleiche ist, wird sie exemplarisch am Beispiel von $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ erläutert. $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ kristallisiert isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Die Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten enthält zwei mischbesetzte Sn/Zr-Lagen, eine Sn-Lage, fünf kristallographisch unterschiedliche Eu-Lagen, und zwölf S-Lagen. Europiumatome sind entweder in Form eines zweifach oder eines einfach überkappten trigonalen Prismas von Schwefel koordiniert

(s Abbildung 10-2). Eu1, Eu3 und Eu4 besitzen jeweils acht Nachbarn mit einer durchschnittlichen Eu–S-Bindungslänge von 310.6, 305.3 und 305.9 pm (s. Tabelle 10-6) wobei keine Bindung kürzer als 295.3 pm ist. Im Gegensatz dazu ist Eu2 nur von sieben Schwefelatomen koordiniert, deren mittlerer Atomabstand 281.7 pm beträgt, jedoch kein Atomabstand länger als 283.5 pm ist. Eu5 ist wie Eu3 und Eu4 von acht Schwefelatomen mit Bindungslängen von bis zu 317.9 pm koordiniert. Anhand dieser Ergebnisse und der Isotypie mit $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ handelt es sich bei Eu1, Eu3 und Eu4 um zweiwertiges und bei Eu2 und Eu5 um dreiwertiges Europium.

Aus den drei Sn-Lagen sind ausschließlich nur die oktaedrisch koordinierten Lagen mit Zirconium mischbesetzt. Dagegen weist die dritte Sn-Lage in einer trigonal-bipyramidalen Koordination keine Mischbesetzung auf. Sn/Zr-Polyeder bilden durch die Kantenverknüpfung des $\text{Zr}/\text{SnS}_2\text{S}_{4/2}$ -Oktaeders und durch die Eckenverknüpfung der $\text{SnS}_3\text{S}_{2/2}$ -trigonalen Bipyramiden eindimensionale Ketten entlang der *a*-Achse (s. Abbildung 10-1). Die Zr/Sn–S-Bindungslängen sind etwas länger als die Sn–S-Bindungslängen der SnS_6 -Einheiten in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (s. Tabelle 10-7).

10.3 Strukturbeschreibung

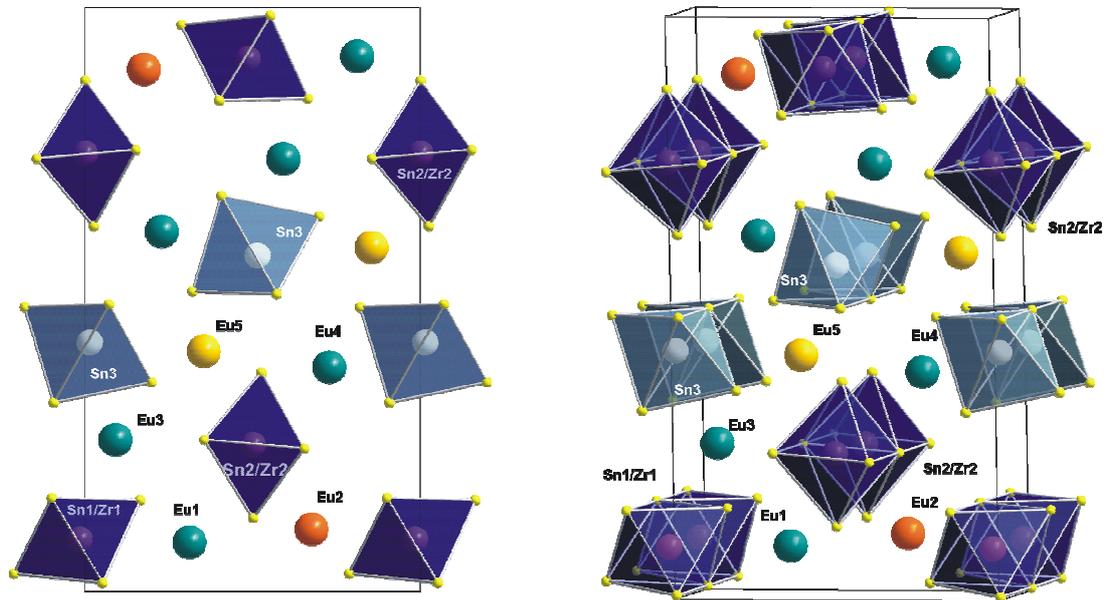


Abbildung 10-1: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ in der bc -Ebene. Die oktaedrisch (Sn1/Zr1 , Sn2/Zr2), sowie die trigonal-bipyramidal (Sn3) koordinierten Lagen sind als blaue Polyeder hervorgehoben.

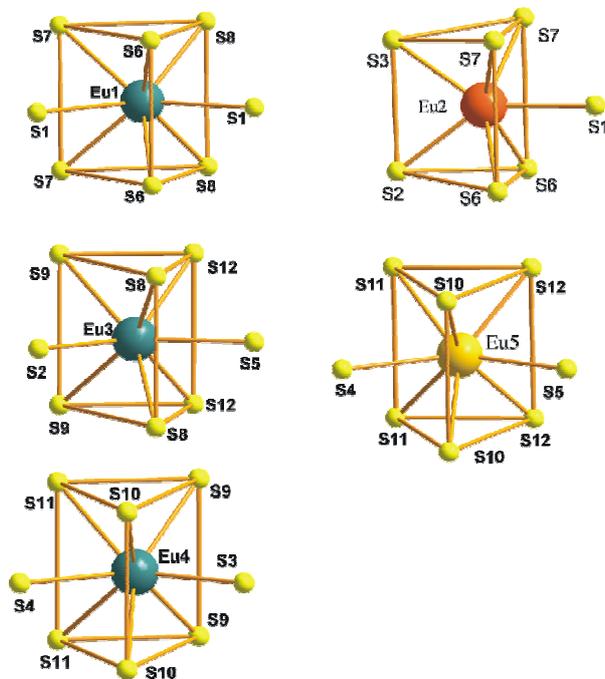


Abbildung 10-2: Koordinationspolyeder um die Eu-Lagen in $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$.

Tabelle 10-1: Parameter der Kristallstrukturbestimmung von $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1493.31	1498.94
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)
Gitterparameter / pm	$a = 392.7(1)$ $b = 2020.5(4)$ $c = 1150.2(2)$	$a = 392.9(1)$ $b = 2019.7(4)$ $c = 1150.3(2)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	912.6(3)	912.7(3)
Z	2	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.434(2)	5.454
μ / mm^{-1}	22.08	22.24
$2\theta / ^\circ$	3.51 – 55.0	5.4 – 60.8
Datensammlung		
Diffraktometer	STOE IPDS	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
gemessene Reflexe	14278	9363
Symmetrieunabh. Reflexe	4479	2906
davon Reflexe mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	4036	2121
R_{int}	0.0555	0.0926
h, k, l	$\pm 6, \pm 32, \pm 18$	$\pm 5, \pm 28, -16 \rightarrow 15$
T_{min}	0.3487	0.356
T_{max}	0.4732	0.702
Verfeinerung		
R_I -Werte (alle Daten)	0.0412	0.0586
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0679	0.0738
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0329	0.0366
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0649	0.0700
GooF	1.060	0.819
Parameter	124	124
Flack-Parameter	-0.01(1)	-0.03(2)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.24	1.88
$\Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	-1.74	-1.86
Extinktionskoeffizient	0.00168(9)	0.00022(5)

10.3 Strukturbeschreibung

Tabelle 10-2: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm² der Atome in $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$	Wyck	x	y	z	U_{eq}	Sof
Eu1	2b	-1/2	-0.08380(2)	-0.81126(4)	114.2(1)	
Eu2	2b	-1/2	-0.10615(2)	-0.17528(4)	91.8(9)	
Eu3	2b	-1/2	-0.25941(2)	-0.59070(5)	110.4(9)	
Eu4	2b	-1/2	-0.38370(2)	-0.22808(5)	111.7(9)	
Eu5	2b	-1/2	-0.58893(2)	-0.35386(4)	100.8(9)	
Sn1	2a	0	-0.08852(3)	-0.48419(6)	106.9(2)	0.873
Zr1	2a	0	-0.08852(3)	-0.48419(6)	106.9(2)	0.13
Sn2	2a	0	-0.25042(3)	0.00001(6)	107.(2)	0.863
Zr2	2a	0	-0.25042(3)	0.00001(6)	107.(2)	0.14
Sn3	2a	0	-0.57438(3)	-0.01361(5)	92(2)	
S1	2b	-1/2	-0.0145(1)	-0.5513(2)	124(4)	
S2	2b	-1/2	-0.1594(1)	-0.4007(2)	101(4)	
S3	2b	-1/2	-0.2442(1)	-0.1515(2)	122(4)	
S4	2b	-1/2	-0.5089(1)	-0.0703(2)	161(5)	
S5	2b	-1/2	-0.7408(1)	-0.3565(2)	121(4)	
S6	2a	0	-0.0302(1)	-0.2876(2)	98(4)	
S7	2a	0	-0.1258(1)	-0.0009(2)	100(4)	
S8	2a	0	-0.1560(1)	-0.6636(2)	107(4)	
S9	2a	0	-0.3230(1)	-0.4073(2)	122(4)	
S10	2a	0	-0.3744(1)	-0.0254(2)	100(4)	
S11	2a	0	-0.4867(1)	-0.3203(2)	103(4)	
S12	2a	0	-0.6420(1)	-0.1974(2)	114(4)	

Tabelle 10-3: Verfeinerte Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / pm^2 der Atome in $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$	Wyck	x	y	z	U_{eq}	Sof
Eu1	2b	-1/2	-0.08392(6)	-0.81084(9)	102(2)	
Eu2	2b	-1/2	-0.10611(5)	-0.17480(9)	80(2)	
Eu3	2b	-1/2	-0.25946(5)	-0.5904(1)	96(2)	
Eu4	2b	-1/2	-0.38382(6)	-0.22760(9)	100(2)	
Eu5	2b	-1/2	-0.58896(6)	-0.35325(8)	90(2)	
Sn1	2a	0	-0.08869(9)	-0.4837(1)	91(5)	0.95
Zr1	2a	0	-0.08869(9)	-0.4837(1)	91(5)	0.05
Sn2	2a	0	-0.25044(8)	0.0004(2)	96(5)	0.99
Zr2	2a	0	-0.25044(8)	0.0004(2)	96(5)	0.01
Sn3	2a	0	-0.57441(8)	-0.0129(1)	87(3)	
S1	2b	-1/2	-0.0143(3)	-0.5511(5)	90(9)	
S2	2b	-1/2	-0.1595(2)	-0.4003(4)	100(1)	
S3	2b	-1/2	-0.2441(3)	-0.1508(5)	102(9)	
S4	2b	-1/2	-0.5095(3)	-0.0707(5)	140(1)	
S5	2b	-1/2	-0.7405(3)	-0.3566(5)	107(9)	
S6	2a	0	-0.0304(3)	-0.2869(4)	87(9)	
S7	2a	0	-0.1257(3)	-0.0007(5)	92(9)	
S8	2a	0	-0.1561(3)	-0.6631(5)	114(9)	
S9	2a	0	-0.3235(3)	-0.4068(5)	133(1)	
S10	2a	0	-0.3741(3)	-0.0241(4)	96(1)	
S11	2a	0	-0.4870(3)	-0.3199(4)	87(9)	
S12	2a	0	-0.6419(3)	-0.1966(4)	102(1)	

10.3 Strukturbeschreibung

Tabelle 10-4: Die anisotropen Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ der Atome in $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$, $U_{12}, U_{13} = 0$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0090(2)	0.0131(2)	0.0122(2)	-0.0001(2)
Eu2	0.0089(2)	0.0091(2)	0.0095(2)	0.0002(2)
Eu3	0.0106(2)	0.0097(2)	0.0127(2)	-0.0009(2)
Eu4	0.0095(2)	0.0121(2)	0.0119(2)	-0.0018(2)
Eu5	0.0074(2)	0.0101(2)	0.0127(2)	0.0006(2)
Sn1	0.0108(3)	0.0119(3)	0.0093(3)	-0.0016(2)
Zr1	0.0108(3)	0.0119(3)	0.0093(3)	-0.0016(2)
Sn2	0.0105(3)	0.0090(3)	0.0126(3)	0.0007(2)
Zr2	0.0105(3)	0.0090(3)	0.0126(3)	0.0007(2)
Sn3	0.0085(3)	0.0091(3)	0.0099(3)	0.0001(2)
S1	0.010(1)	0.012(1)	0.015(1)	0.0050(8)
S2	0.014(1)	0.0082(9)	0.0081(9)	0.0014(7)
S3	0.015(1)	0.0105(9)	0.011(1)	0.0007(8)
S4	0.0080(9)	0.015(1)	0.026(1)	0.010(1)
S5	0.010(1)	0.018(1)	0.009(1)	-0.0014(8)
S6	0.0100(9)	0.0100(9)	0.010(1)	0.0003(8)
S7	0.009(1)	0.0105(9)	0.011(1)	-0.0014(8)
S8	0.012(1)	0.0096(9)	0.010(1)	0.0006(8)
S9	0.015(1)	0.0112(9)	0.011(1)	-0.0002(8)
S10	0.008(1)	0.0088(9)	0.013(1)	-0.0011(8)
S11	0.012(1)	0.0105(9)	0.009(1)	-0.0006(8)
S12	0.013(1)	0.0104(9)	0.011(1)	-0.0001(8)

Tabelle 10-5: Die anisotropen Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ der Atome in $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$, $U_{12}, U_{13} = 0$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0050(5)	0.0148(6)	0.0107(5)	-0.0004(4)
Eu2	0.0044(5)	0.0114(5)	0.0082(5)	0.0007(4)
Eu3	0.0055(4)	0.0122(6)	0.0109(5)	-0.0008(4)
Eu4	0.0060(5)	0.0135(6)	0.0107(5)	-0.0012(4)
Eu5	0.0036(5)	0.0113(6)	0.0122(5)	0.0000(4)
Sn1	0.0069(7)	0.0130(9)	0.0073(8)	-0.0007(6)
Zr1	0.0069(7)	0.0130(9)	0.0073(8)	-0.0007(6)
Sn2	0.0069(6)	0.0110(9)	0.0109(8)	0.0007(5)
Zr2	0.0069(6)	0.0110(9)	0.0109(8)	0.0007(5)
Sn3	0.0054(7)	0.0118(8)	0.0089(7)	0.0000(6)
S1	0.005(2)	0.010(3)	0.012(2)	0.002(2)
S2	0.010(2)	0.008(3)	0.011(2)	-0.002(2)
S3	0.011(2)	0.009(2)	0.010(3)	-0.001(2)
S4	0.005(2)	0.017(3)	0.021(3)	0.006(2)
S5	0.008(2)	0.018(3)	0.006(2)	0.000(2)
S6	0.003(2)	0.015(3)	0.008(2)	-0.002(2)
S7	0.008(2)	0.013(3)	0.007(2)	-0.001(2)
S8	0.009(2)	0.014(3)	0.011(2)	0.000(2)
S9	0.011(2)	0.013(3)	0.016(3)	-0.004(2)
S10	0.009(2)	0.012(3)	0.008(3)	0.002(2)
S11	0.009(2)	0.012(3)	0.005(2)	-0.001(2)
S12	0.007(2)	0.012(2)	0.012(3)	0.002(2)

10.3 Strukturbeschreibung

Tabelle 10-6: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ (Standardabweichungen in Klammern).

			$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$
Eu1	S8	2x	296.1(2)	297.8(2)	297.9(5)
	S6	2x	302.6(2)	303.9(2)	304.4(5)
	S7	2x	303.7(3)	305.5 (2)	305.6(5)
	S1		328.8(3)	330.2(2)	330.2(6)
	S1		338.6(3)	340.1(2)	340.2(6)
	Ø Eu–S		309.0	310.6	310.8
Eu2	S3		279.0(3)	280.3(2)	280.1(6)
	S6	2x	279.7(2)	280.7(2)	280.4(4)
	S2		279.8(3)	280.7(2)	280.9(5)
	S1		280.7(3)	282.5(3)	281.7(6)
	S7	2x	282.3(2)	283.5(2)	283.3(4)
	Ø Eu–S		280.5	281.7	281.4
Eu3	S2		296.1(3)	297.7(2)	297.6(5)
	S8	2x	297.5(2)	298.7(2)	298.6(5)
	S12	2x	303.6(2)	305.4(2)	305.3(5)
	S5		304.2(3)	305.7(2)	306.2(6)
	S9	2x	314.2(3)	315.6(2)	316.1(5)
	Ø Eu–S		303.7	305.3	305.5
Eu4	S3		294.3(3)	295.3(2)	295.7(6)
	S11	2x	303.4(2)	305.2(2)	305.4(5)
	S10	2x	304.3(2)	305.4(4)	306.2(4)
	S9	2x	308.9(3)	309.9(2)	309.7(5)
	S4		309.5(3)	311.3(3)	311.5(6)
	Ø Eu–S		304.6	305.9	306.2
Eu5	S12	2x	286.0(2)	287.1(2)	287.1(4)
	S11	2x	286.4(2)	287.6(2)	287.2(5)
	S10	2x	286.8(2)	288.1(2)	287.7(4)
	S5		305.2(3)	306.9(3)	306.1(6)
	S4		317.4(4)	317.9(2)	319.6(6)
	Ø Eu–S		292.6	293.8	293.7

Tabelle 10-7: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$.

		$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$
Sn1/Zr1	S8	246.3(3)	247.4(2)	247.3(6)
	S6	253.1(3)	255.0(2)	255.1(5)
	S1	2x 257.8(2)	258.6(2)	259.2(4)
	S2	2x 260.1(2)	261.3(2)	261.2(3)
	Ø Eu–S	255.9	257.0	257.2
Sn2/Zr2	S10	250.4(3)	252.1(2)	251.3(6)
	S7	251.0(3)	251.8(2)	251.9(6)
	S5	2x 256.1(2)	257.1(2)	256.9(4)
	S3	2x 261.6(2)	262.8(2)	262.7(4)
	Ø Eu–S	256.1	257.3	257.1
Sn3	S9	239.3(3)	240.6(3)	239.6(6)
	S4	2x 244.6(2)	245.6(2)	245.3(4)
	S12	250.7(3)	251.7(2)	251.4(5)
	S11	253.0(3)	254.3(2)	254.3(5)
	Ø Eu–S	246.4	247.6	247.2

10.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Strukturen der neuen $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ konnten anhand der Einkristalldaten aufgeklärt werden. Beide kristallisieren isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Der wesentliche Unterschied zwischen den neuen Strukturen und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ liegt in der Besetzung der Sn-Lagen durch Zr. Das Zirconium baut sich nur auf die oktaedrisch koordinierten Plätze des Zinns an. Dies stimmt insofern mit den Erwartungen überein, da die Strukturen von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ und der meisten bekannten Zirconiumsulfide^[129] nur oktaedrisch koordinierte Zr-Lagen enthalten. Ein Vergleich der Sn/Zr–S-Bindungslängen mit der Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ist in Tabelle 10-7 gegeben. Die Bindungslängen haben sich erwartungsgemäß etwas vergrößert, da Zr^{4+} einen größeren Ionenradius besitzt als Sn^{4+} . Beide mischbesetzten Lagen zeigen bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ eine vergleichbare Besetzung von über 86 % mit Sn. Die Sn1/Zr-Lage ist zu 87 % mit Sn und zu 13 % mit Zr, die Sn2/Zr2-Lage mit 86 % Sn und 14 % Zr mischbesetzt. Auf gleiche Art sind auch bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ die Mischlagen Sn1/Zr (95 % Sn und 5 % Zr) und Sn2/Zr2 (99 % Sn und 1 % Zr) von über 95 % mit Sn besetzt. Dagegen zeigt die

10.4 Diskussion der Ergebnisse

dritte Sn-Lage, die von fünf S-Atomen in Form einer trigonalen Bipyramide umgeben ist, keine Mischbesetzung.

Aus der Kristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und von $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ ist ersichtlich, dass Zr ausschließlich die oktaedrisch koordinierten Sn-Positionen in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ersetzt. Diese Erkenntnis zeigt eine starke Tendenz der Zr-Atome zur oktaedrischen Koordination. Im Gegensatz dazu können die Sn-Atome je nach Umgebung entweder eine oktaedrische oder eine trigonal-bipyramidale Koordination annehmen. Die bevorzugte oktaedrische Koordination der Zr-Atome ist ein wichtiger Grund dafür, dass die Strukturen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ nicht isotyp sind.

11 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurden neue Metallverbindungen mit Thioanionen des Zinns und des Zirconiums durch Festkörperreaktionen synthetisiert und ihre Kristallstrukturen anhand von röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen und/oder Pulvern aufgeklärt. Im Vordergrund standen auch Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften, die durch Mößbauer-Spektroskopie und durch Leitfähigkeitmessungen ergänzt wurden, um ein umfassendes Bild der neuen Verbindungen zu erhalten. Für die Suszeptibilitätsmessungen und die Mößbauer-Spektroskopie mussten phasenreine Proben hergestellt werden. Aus diesem Grund wurden die Herstellungsverfahren optimiert.

Um neue quaternäre und quinäre Verbindungen darstellen zu können, wurden zuerst bereits bekannte Europium-Verbindungen synthetisiert und hinsichtlich ihrer strukturellen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Struktur der bereits bekannten Verbindung $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$) aufgeklärt, die in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26) kristallisiert. Die Elementarzelle mit zwei Formeleinheiten enthält drei kristallographisch unterschiedliche Sn-Lagen, fünf Eu-Lagen und zwölf S-Lagen. Entlang [100] bilden sowohl die kantenverknüpften $\text{SnS}_2\text{S}_{4/2}$ -Oktaeder als auch die eckenverknüpften $\text{SnS}_3\text{S}_{2/2}$ -trigonalen Bipyramiden eindimensionale Ketten, zwischen denen die Eu-Atome positioniert sind.

Die von *S. Jaulmes* und *M. Julien-Pouzol* vermutete statisch gemischte Valenz der fünf kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen wurde durch ^{151}Eu -

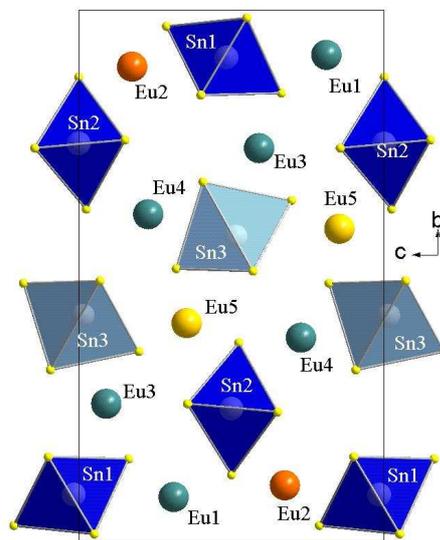


Abbildung 11-1: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in der bc -Ebene. Die oktaedrisch (Sn1, Sn2), sowie die trigonalbipyramidal (Sn3) koordinierten Zinnatome sind als blaue Polyeder hervorgehoben.

Mößbauer-Messungen bestätigt. Sie ergaben, dass Europium in beiden Oxidationsstufen vorliegt. Das Flächenverhältnis der beiden Signale $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ von 60/40 für drei Eu^{2+} -Lagen und zwei Eu^{3+} -Lagen bestätigt die Zuordnung der Eu-Wertigkeiten. Auch durchgeführte magnetische Messungen unterstützen die Aufstellung der Summenformel $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$ und führen zur Erkenntnis, dass $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ unterhalb 5 K antiferromagnetisch ordnet. Bei 3 K und einem kritischen Magnetfeld von 15 kOe lässt sich ein metamagnetischer Übergang beobachten. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass von fünf Eu-Lagen drei mit Eu^{2+} und zwei mit Eu^{3+} besetzt sind.

$\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0 - 1$)

Neue quaternäre Seltenerd-Thiostannate kristallisieren isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26). Von den fünf kristallographisch unterschiedlichen Eu-Lagen, sind vier in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas und eine Eu/Ln-Lage in Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas von Schwefel koordiniert. Die Besonderheit dieser Verbindungen spiegelt sich in der Substitution des dreiwertigen Europiums durch die Seltenerd-Elemente wieder. Allerdings wurde immer nur eine der zwei Eu^{3+} -Lagen von Ln^{3+} besetzt, wobei nie ein vollständiger Austausch von Eu^{3+} mit Ln^{3+} gelungen ist. Hinweise auf eine mögliche Besetzung der beiden Eu^{3+} -Lagen liefert nur die Einkristallstrukturverfeinerung der Verbindung $\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. ¹⁵¹Eu-Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen an ausgewählten Verbindungen ergaben eine statisch gemischte Valenz der Eu-Lagen und

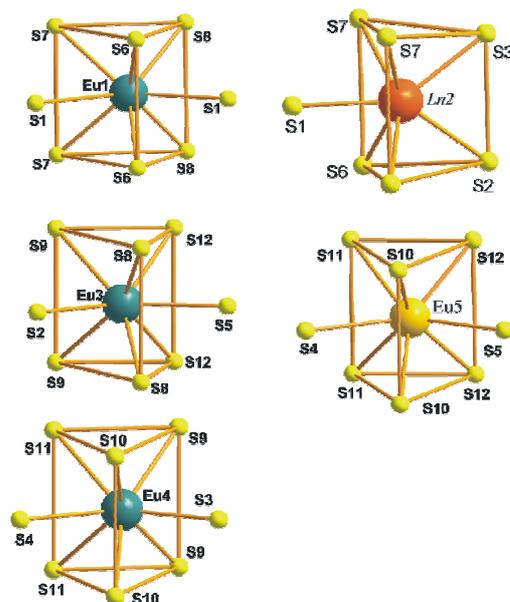


Abbildung 11-2: Koordinationspolyeder der Ln-Atome in $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0 - 1$).

Europium in beiden Oxidationsstufen wie in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Die gemessenen magnetischen Momente bestätigen den Einbau der Seltenerd-Elemente in die Struktur. Im Gegensatz dazu zeigt der Einbau der Lanthanoide keinen messbaren Einfluss auf die Leitfähigkeit. Die Verbindungen sind halbleitend mit sehr kleinen Bandlücken, was auch mit ihrer

schwarzen Farbe konsistent ist. Bei Magnetisierungsisothermen unter 5 K findet man einen metamagnetischen Übergang wie bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ist aus den gleichen Strukturbausteinen wie $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0 - 1$) aufgebaut und weist wie die quaternären Seltenerd-Thiostannate nur eine mischbesetzte Eu/Y-Lage auf. Auch in diesem Fall bestätigen die magnetischen Messungen die Zusammensetzung der Verbindung. Bei 1.8 K und kleinen Feldern lässt sich ein metamagnetischer Übergang, ähnlich wie bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ beobachten. Ebenfalls zeichnet sich $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ durch halbleitendes Verhalten mit einer sehr kleinen Bandlücke aus.

$\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

Die Verbindungen $\text{La}_{0.40}\text{Yb}_{1.60}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Gd}_{0.81}\text{Yb}_{1.19}\text{Sr}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ stellen die ersten quinären Erdalkali-Lanthanoid-Thiostannate dar. Sie kristallisieren isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26). Durch die gezielte Substitution der Eu^{2+} -Lagen mit Sr^{2+} und den zwei unterschiedlich koordinierten Eu^{3+} -Lagen mit Yb/La bzw. Yb/Gd entstehen ähnliche Struktur motive wie bei $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Sehr bemerkenswert ist bei diesen Verbindungen, dass auch hier nur die siebenfach koordinierte Ln-Lage eine Mischbesetzung (Yb/La bzw. Yb/Gd) aufweist. Dagegen bleibt in beiden Fällen die zweite Ln^{3+} -Lage ausschließlich mit Ytterbium besetzt.

Erstmals konnten in einer Verbindung des $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ -Typs die Lagen des Eu^{2+} durch Sr^{2+} und die zwei unterschiedlich koordinierten Eu^{3+} -Lagen durch Yb/La bzw. Yb/Gd besetzt werden.

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

$\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ wurde erstmalig phasenrein durch eine Festkörpersynthese in der NaCl/KCl-Schmelze in Form silber-glänzender Stäbchen erhalten. $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ kristallisiert mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle, welche zwei kristallographisch unterschiedliche Eu-Lagen, eine Zr- und eine S-Lage enthält, in der hexagonalen Raumgruppe $P\bar{6}2m$ (Nr. 189). Die Eu-Atome, die sich auf speziellen Lagen $2c$ und $3f$ befinden, sind

entweder in Form eines dreifach oder einfach überkappten trigonalen Prismas von Schwefel koordiniert und über die Flächen oder Kanten zu Ketten verknüpft. Dagegen ist die Zr-Lage mit der sechsfachen Schwefel-Koordination in Form eines Oktaeders über die Kanten zu eindimensionalen Ketten entlang der c -Achse verknüpft. Die Verknüpfung dieser Ketten untereinander bildet ein dreidimensionales Raumnetz mit leeren dreieckigen Hohlräumen. Anhand der Atomabstände besetzt das Eu^{2+} die $2c$ -Lage. Die kürzeren Eu–S-Atomabstände der $3f$ -Lage sprechen für die Dreiwertigkeit dieser Europium-Ionen. Somit findet aber kein Ladungsausgleich statt. Sowohl die ^{115}Eu -Mößbauer-Spektroskopie als auch magnetische Messungen bestätigen aber die Stöchiometrie der Summenformel $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Zr}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$). Diese Aufteilung der Europium-Wertigkeiten entspricht nicht der aus der Kristallstruktur. Um eine plausible Lösung zu finden, könnte eine Mischbesetzung der $3f$ -Lage ($1/3 \text{Eu}^{2+}$ und $2/3 \text{Eu}^{3+}$) vorliegen.

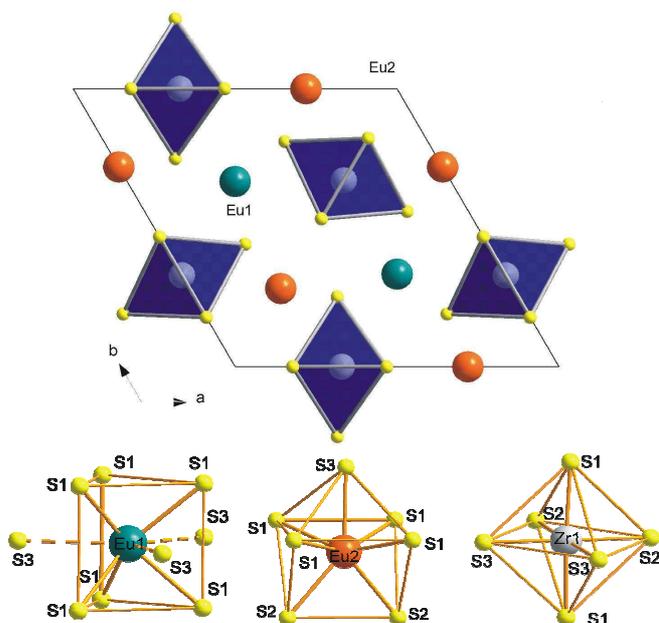


Abbildung 11-3: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ in der ba -Ebene. Die oktaedrisch koordinierten Zirconium-Atome sind als blaue Polyeder hervorgehoben. Grün markiert (Eu1) sind Eu^{2+} -Atome, orange markiert (Eu2) sind Eu^{3+} -Atome (oben). Koordinationspolyeder der Eu- und Zr-Atome in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ (unten).

$\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

$\text{Eu}_{3,67}\text{Sr}_{1,33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ kristallisiert isotyp zu $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$. In diesem Fall wurden zum ersten Mal zweiwertige Eu-Atome durch zweiwertiges Strontium ersetzt. Überraschenderweise bevorzugt Strontium nicht nur die zweiwertige Lage, wie erwartet, sondern beide Eu-Lagen weisen eine Mischbesetzung auf. Erwartungsgemäß ist die $2c$ -Lage zu ca. 50%

mit Sr^{2+} besetzt. Dagegen bildet die $3f$ -Lage mit 13% Sr eine Ausnahme, weil sich das Sr^{2+} auf dem Platz des Eu^{3+} befindet, was man nicht erwartet hätte. Somit bestätigt sich die angenommene Mischbesetzung der $3f$ -Lage in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$

$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ kristallisieren orthorhombisch-primitiv in der Raumgruppe $Pmc2_1$ (Nr. 26) mit vergleichbaren Gitterparametern zu $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. Der teilweise Einbau von Zirconium betrifft ausschließlich die oktaedrisch koordinierten Plätze des Zinns. Die trigonal-bipyramidal koordinierte Lage bleibt unverändert vollständig mit Zinn besetzt. Die starke Tendenz der Zr-Atome zur oktaedrischen Koordination ist vermutlich ein Grund dafür, dass die Strukturen von $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ nicht isotyp sind.

12 Summary

Within the scope of this, thesis novel compounds containing thio-anions of tin and zirconium have been synthesised via solid state reactions. Their crystals structures have been elucidated using single crystal and/or powder X-ray diffraction. Additionally, the investigation of the magnetic properties of the compounds was a mayor topic in this thesis. Furthermore, the magnetic data were subsidised by Mößbauer spectroscopy and conductivity measurements to give a comprehensive image of the synthesised materials. In order to achieve reliable susceptibility and Mößbauer data, the synthesis procedures were optimised to obtain the required amount of phase pure sample of every studied substance. To provide a basis for the synthesis of novel quaternary and quinary systems, known Europium compounds were synthesised and thoroughly characterised regarding their structural and physical properties.

$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

In the first part of this thesis the structure of the known compound $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$) was carefully re-investigated. It crystallises in the orthorhombic space group $Pmc2_1$ (no. 26). The unit cell contains three different crystallographic sites for Sn, five for Eu and twelve for S, representing two formula units. The edge sharing $\text{SnS}_2\text{S}_{4/2}$ -octahedra as well as the corner sharing $\text{SnS}_3\text{S}_{2/2}$ -trigonal bipyramids form one-dimensional chains along $[100]$ and the Eu atoms are positioned between them.

The statically mixed valence of the five different crystallographic Eu sites, which has been proposed by *S. Jaulmes* and *M. Julien-Pouzol* was confirmed by ^{151}Eu Mößbauer spectroscopy. The measurements showed, that europium is present in both of its oxidation states. The area

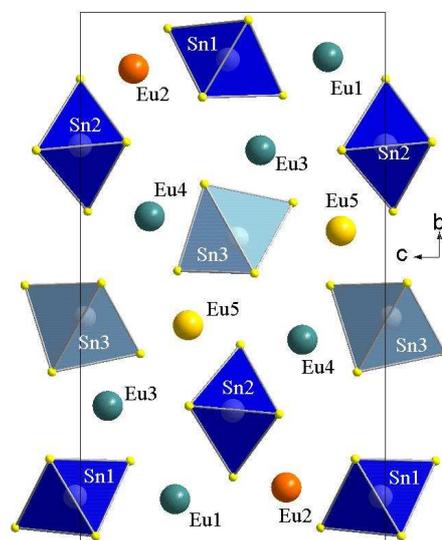


Figure 12-1: Projection of the crystal structure of $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in the bc -plane. The octahedrally (Sn1, Sn2) as well as the trigonal-bipyramidally (Sn3) co-ordinated tin atoms are shown as blue polyhedra.

ratio of the signals $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ was 60/40, which confirms the existence of three Eu^{2+} sites and two Eu^{3+} sites. This supports the assignment of the oxidation states for europium. The auxiliary performed measurements of the magnetic properties support formula $\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Sn}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$ and show the anti-ferromagnetism of $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ below 5 K. At 3 K and a critical magnetic field of 15 kOe a meta-magnetic transition was observed. This lead to the conclusion, that three of the five Eu sites need to be Eu^{2+} and two of them need to be Eu^{3+} .

$\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0 - 1$)

The new quaternary rare earth metal thio-stannates crystallise isotypic to $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ in the orthorhombic space group $Pmc2_1$ (no. 26). In the structure five different rare earth metal sites exist which divide into four Eu and one Eu/Ln site. Sulphur atoms coordinate the Eu sites in the shape of a twofold capped trigonal prism and the Eu/Ln site in the shape of a singly capped trigonal prism. It is interesting, that the trivalent europium can be substituted by other rare earth metals. However, only one out of two Eu^{3+} sites underwent partial substitution with Ln^{3+} . A complete replacement could not be obtained. Only the single crystal refinement of $\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ gives rise to the assumption of a possible mixture of europium with ytterbium on both of the Eu^{3+} sites. ^{151}Eu Mößbauer spectroscopy, using selected compounds, gave a statically mixed valence of the Eu sites like in $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. The magnetic moments confirm the presence of the rare earth metals La - Lu in the compounds. In contrary, the integration of the lanthanides does not result in a observable difference concerning the electrical conductivity of the samples. The compounds are semiconductors with very small band gaps, which is in agreement with their black colour. Magnetisation isotherms below 5 K show a magnetic transition as found for $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

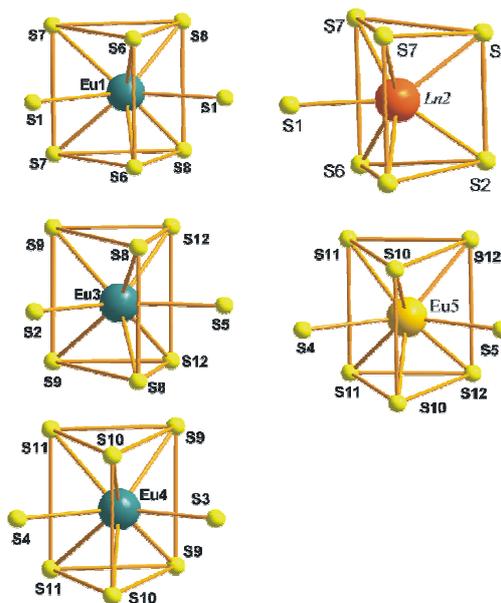


Figure 12-2: Co-ordination polyhedra of the Ln atoms in $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0 - 1$).

Eu_{4.52}Y_{0.48}Sn₃S₁₂

Eu_{4.52}Y_{0.48}Sn₃S₁₂ consists of the same structural building units as Eu_{5-x}Ln_xSn₃S₁₂ (Ln = La – Lu, x = 0-1) and shows only one mixed Eu/Y site like the quaternary rare earth metal thio-stannates. Also in this case the magnetic measurements confirm the composition of the compound. At 1.8 K and weak magnetic fields a magnetic transition, similar to Eu₅Sn₃S₁₂, can be observed. Eu_{4.52}Y_{0.48}Sn₃S₁₂ is a semiconductor with a small band gap.

La_{0.40}Yb_{1.60}Sr₃Sn₃S₁₂ und Gd_{0.81}Yb_{1.19}Sr₃Sn₃S₁₂

La_{0.40}Yb_{1.60}Sr₃Sn₃S₁₂ und Gd_{0.81}Yb_{1.19}Sr₃Sn₃S₁₂ are the first quinary alkaline earth lanthanoid metal thio-stannates. They crystallise isotypic to Eu₅Sn₃S₁₂ in the orthorhombic space group *Pmc*2₁ (no. 26). The targeted substitution of Eu²⁺ with Sr²⁺, and Eu³⁺ on its two differently co-ordinated sites with Yb/La or Yb/Gd lead to similar structural motives as in Eu₅Sn₃S₁₂. Very notable about these compounds is that only the sevenfold co-ordinated Ln site is involved in the substitution of Yb/La and Yb/Gd respectively. The other Ln³⁺ site contains only Yb.

For the first time, a successful substitution of Eu²⁺ with Sr²⁺ and Eu³⁺ for Yb/La and Yb/Gd respectively on the two differently co-ordinated crystallographic sites could be carried out.

Eu₅Zr₃S₁₂

The first pure sample of Eu₅Zr₃S₁₂ in form of silver coloured rod like crystals could be obtained via a solid state reaction in a NaCl/KCl flux. Eu₅Zr₃S₁₂ crystallises in the hexagonal space group *P* $\bar{6}$ 2*m* (no. 189). The unit cell consists of one formula unit, showing two crystallographically different Eu sites, one Zr and one S site. The europium atoms, which are occupy the Wyckoffposition 2*c* and 3*f*, are co-ordinated by sulphur atoms either in the shape of threefold capped or singly capped trigonal prisms. These prisms share faces or edges and like that are forming chains. Zr is found in a sixfold octahedral co-ordination sphere consisting of sulphur atoms. These octahedra form one-dimensional chains along *c* by sharing edges. By connecting the two types of chains a three-dimensional framework with empty triangular spaces is established.

According to the interatomic distances Eu^{2+} occupies the $2c$ site. The shorter Eu–S distances in the co-ordination sphere of the $3f$ site could indicate the presence of Eu^{3+} on this site. But this occupancy pattern does not lead to a charge balanced formula sum. However, the ^{115}Eu -Mössbauer spectroscopy and also the magnetic measurements confirm the stoichiometry $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Eu}_3^{2+}\text{Eu}_2^{3+}\text{Zr}_3^{4+}\text{S}_{12}^{2-}$). But this distribution of Eu^{2+} and Eu^{3+} is not consistent with the crystal structure. A mixed occupancy of $1/3 \text{Eu}^{2+}$ and $2/3 \text{Eu}^{3+}$ on the $3f$ site could supply a plausible explanation for the data.

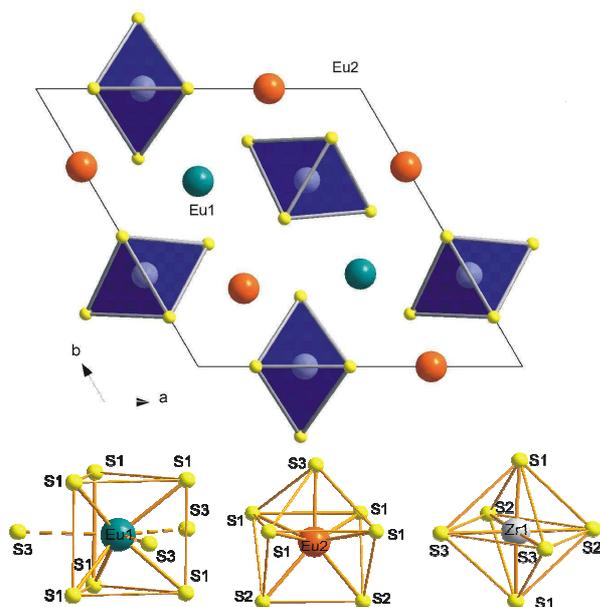


Figure 12-3: Projection of the crystal structures of $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ in the ba -plane. The octahedrally co-ordinated zirconium atoms are shown as blue polyhedra. Eu^{2+} atoms (Eu1) are represented in green colour, Eu^{3+} atoms in orange colour (top). The co-ordination polyhedra of Eu and Zr are shown at the bottom of the figure.

$\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$

$\text{Eu}_{3.67}\text{Sr}_{1.33}\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ crystallises isotypic to $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$. Here, for the first time, Eu^{2+} has been replaced by Sr^{2+} in this structure type. Surprisingly, strontium does not only occupy the Eu^{2+} site, as expected, but both of the Eu sites show a mixed occupancy. As anticipated, the $2c$ site shows a 50% Sr^{2+} content. However, the $3f$ site represents an exception by implementing 13% Sr because here Sr^{2+} is situated on a Eu^{3+} position. This confirms the assumed mixed occupancy of the $3f$ site in $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$.

$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ and $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$

$\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.74}\text{Zr}_{0.26}\text{S}_{12}$ and $\text{Eu}_5\text{Sn}_{2.94}\text{Zr}_{0.06}\text{S}_{12}$ crystallise orthorhombic primitive in the space group $Pmc2_1$ (no. 26). The unit cell parameters are comparable to $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$. The partial integration of Zr solely took place on the octahedrally co-ordinated tin sites. The

12 Summary

trigonal-bipyramidally co-ordinated site stays fully occupied with tin. The structures of $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ and $\text{Eu}_5\text{Zr}_3\text{S}_{12}$ are not isotypic. The strong preference of Zr for octahedral coordination is assumed to be the reason for that finding.

13 Anhang

13.1 Abkürzungsverzeichnis

\varnothing	Durchmesser	Fa.	Firma
~	Circa	FE	Formeleinheit
°	Grad	F_c	berechneter Strukturfaktor
°C	Grad Celsius	F_o	beobachteter Strukturfaktor
χ	Suszeptibilität	FOM	figure of merit
λ	Wellenlänge	GooF	Goodness of Fit
Ω	Ohm	h	Stunden
μA	Mikroampere	Hz	Hertz
μ_B	Bohrmagneton	int.	intern
μm	Mikrometer	KZ	Koordinationszahl
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment	mA	Milliampere
ΔE	Energiedifferenz	mg	Milligramm
δ	Isomerieverschiebung	mmol	Millimol
Θ	Weiss-Konstante	pm	Picometer
Å	Ångström	REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	energiedispersive Röntgen- Analyse	RT	Raumtemperatur
eV	Elektronenvolt	<i>Sof</i>	site occupation factor

13.2 Synthesevorschriften

Tabelle 13-1: Darstellungsbedingungen synthetisierter Sulfide.

Verbindung	Temperatur / °C	Dauer / h	Tempern
EuS	1050	2	-
Gd ₂ S ₃	1030	2	1 x (1020 °C, 2 h)
SrS	1025	2	-
ZrS ₂	1030	3	1 x (1005 °C, 2 h)
Yb ₂ S ₃	1040	2	-

Tabelle 13-2: Darstellungsbedingungen synthetisierter ternärer und quaternärer Thiostannate.

Verbindung	Heizrate	Temperatur	Dauer	Abkühlrate	Tempern
	[H]	[T]	[t]	[A]	[H]- [T] / [t]- [A]
	°C / h	°C	h	°C / h	°C / h- °C / h- °C / h
Eu ₄ YSn ₃ S ₁₂	50	870	24	50	1 x (150-870/24-50)
Eu ₄ LaSn ₃ S ₁₂	50	850	30	50	1 x (150-850/24-50)
Eu ₄ CeSn ₃ S ₁₂	50	850	24	50	1 x (150-850/15-300)
Eu ₄ PrSn ₃ S ₁₂	50	850	24	50	1 x (70-850/15-100)
Eu ₄ NdSn ₃ S ₁₂	50	850	28	50	-
Eu ₄ SmSn ₃ S ₁₂	50	850	35	50	1 x (150-850/24-50)
Eu ₅ Sn ₃ S ₁₂	50	900	24	50	2 x (150-850/24-150)
Eu ₄ GdSn ₃ S ₁₂	50	850	36	50	-
Eu ₄ TbSn ₃ S ₁₂	50	850	24	50	1 x (150-850/24-50)
Eu ₄ DySn ₃ S ₁₂	50	850	28	50	1 x (150-850/28-250)
Eu ₄ HoSn ₃ S ₁₂	50	800	24	70	1 x (100-800/36-300)
Eu ₄ ErSn ₃ S ₁₂	50	850	24	50	1 x (150-850/24-50)
Eu ₄ TmSn ₃ S ₁₂	50	870	24	300	1 x (150-870/24-300)
Eu ₄ YbSn ₃ S ₁₂	50	850	24	50	-
Eu ₄ LuSn ₃ S ₁₂	70	870	24	50	1 x (150-870/24-250)

13 Anhang

Tabelle 13-3: Darstellungsbedingungen synthetisierter quinärer Thioannate.

Verbindung	Heizrate [H]	Temperatur [T]	Dauer [t]	Abkühlrate [A]	Tempern [H]- [T] / [t]- [A]
	°C / h	°C	h	°C / h	°C / h- °C / h- °C / h
LaYbSr ₃ Sn ₃ S ₁₂	50	870	24	50	1 x (100-870/24-300)
GdYbSr ₃ Sn ₃ S ₁₂	50	870	72	50	1 x (100-870/24-300) 1 x (150-880/24-350)

Tabelle 13-4: Darstellungsbedingungen synthetisierter ternärer Thiozirconate.

Verbindung	Heizrate [H]	Temperatur [T]	Dauer [t]	Abkühlrate [A]	Tempern [H]- [T] / [t]- [A]
	°C / h	°C	h	°C / h	°C / h- °C / h- °C / h
Eu ₂ Sr ₃ Zr ₃ S ₁₂	50	1000	130	100	1 x (150-1000/69-100)
Eu ₄ SrZr ₃ S ₁₂	50	1000	57	100	1 x (150-1000/57-100) 2 x (150-1000/52-100)

Tabelle 13-5: Synthesevorschriften für quaternäre Verbindungen Eu₅Sn_{3-x}Zr_xS₁₂ (x = 1 - 2).

Verbindung	Heizrate [H]	Temperatur [T]	Dauer [t]	Abkühlrate [A]	Tempern [H]- [T] / [t]- [A]
Eu ₅ Sn ₂ ZrS ₁₂	50	900	30	50	-----
Eu ₅ Sn ₂ ZrS ₁₂	50	950	43	300	1 x (150-960/123-300)
Eu ₅ Sn ₂ ZrS ₁₂	50	900	28	50	1 x (150-950/123-300)
Eu ₅ Sn _{1.5} Zr _{1.5} S ₁₂	50	950	43	300	1 x (150-960/123-300)
Eu ₅ Sn _{1.5} Zr _{1.5} S ₁₂	50	900	28	50	1 x (150-950/123-300)
Eu ₅ SnZr ₂ S ₁₂	50	900	27	50	1 x (100-950/37-50)

13 Anhang

Tabelle 13-6: Ergebnisse der EDX-Analyse von $\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) (nominal), durchschnittliche Werte aus 6 Messungen.

$\text{Eu}_4\text{LnSn}_3\text{S}_{12}$	<i>Ln</i>	Eu	Sn	S
Atomprozent	5 %	20 %	15 %	60 %
$\text{Eu}_4\text{YSn}_3\text{S}_{12}$	4.3	19.8	14.9	60.9
$\text{Eu}_4\text{LaSn}_3\text{S}_{12}$	4.9	20.1	14.8	60.2
$\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$	5.2	18.9	15.6	60.3
$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$	3.4	18.8	15.3	62.5
$\text{Eu}_4\text{NdSn}_3\text{S}_{12}$	5.2	19.8	14.7	60.3
$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$	5.1	19.7	15.2	60.0
$\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$	4.2	19.2	17.3	59.3
$\text{Eu}_4\text{TbSn}_3\text{S}_{12}$	5.2	19.9	15.8	59.1
$\text{Eu}_4\text{DySn}_3\text{S}_{12}$	5.1	19.9	14.8	60.2
$\text{Eu}_4\text{HoSn}_3\text{S}_{12}$	3.6	19.7	17.7	59.0
$\text{Eu}_4\text{ErSn}_3\text{S}_{12}$	6.8	18.3	14.7	60.2
$\text{Eu}_4\text{TmSn}_3\text{S}_{12}$	3.8	20.5	15.6	60.1
$\text{Eu}_4\text{YbSn}_3\text{S}_{12}$	5.8	18.2	15.8	60.2
$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$	5.1	20.2	15.1	59.6

Tabelle 13-7: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$).

Strukturdaten	$\text{Eu}_{4.61}\text{La}_{0.39}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.78}\text{Ce}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1495.44	1497.93	1489.54	1499.78	1498.98	1500.59
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)
Gitterparameter / pm	$a = 393.64(8)$ $b = 2026.5(4)$ $c = 1157.0(2)$	$a = 394.26(8)$ $b = 2007.4(4)$ $c = 1159.0(2)$	$a = 392.59(8)$ $b = 2021.2(4)$ $c = 1151.0(2)$	$a = 393.04(8)$ $b = 2024.9(4)$ $c = 1153.7(2)$	$a = 392.89(8)$ $b = 2021.5(4)$ $c = 1153.0(1)$	$a = 390.8(1)$ $b = 2011.5(4)$ $c = 1145.1(2)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	922.9(3)	917.3(3)	913.3(3)	918.2(3)	915.7(3)	900.2(3)
Z	2	2	2	2	2	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.381	5.423	5.417	5.425	5.436	5.536
μ / mm^{-1}	21.61	21.97	21.51	22.09	22.00	22.60
$2\theta / ^\circ$	2.7 – 61	5.7 – 66	3.5 – 68.7	3.5 – 76	5.7 – 60.9	5.7 – 66.0
Diffraktometer	STOE IPDS	STOE IPDS	Nonius Kappa CCD	Nonius Kappa CCD	STOE IPDS	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	-	numerisch	numerisch	numerisch	-	numerisch
gemessene Reflexe	29306	20689	12236	25892	9732	11628
symmetrieunabh. Reflexe	9821	3716	4236	5426	3116	3748
davon Reflexe mit ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	3000	3524	3770	4907	2882	3048
R_{int}	0.0868	0.0553	0.0602	0.0535	0.0802	0.065
h, k, l	$\pm 5, \pm 28, -16 \rightarrow 14$	$\pm 5, -30 \rightarrow 23, \pm 17$	$\pm 6, \pm 32, \pm 18$	$-6 \rightarrow 5, \pm 34, \pm 19$	$\pm 5, -28 \rightarrow +27, \pm 16$	$\pm 5, \pm 30, \pm 17$
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	-	0.317 / 0.545	0.348 / 0.532	0.6377	-	0.326 / 0.384
R_I -Werte (alle Daten)	0.1022	0.0808	0.0575	0.0421	0.0536	0.0485
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.2081	0.2202	0.1082	0.0825	0.1313	0.0519
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0773	0.0770	0.0480	0.0341	0.0492	0.0312
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.1983	0.2183	0.1039	0.0948	0.1293	0.0484
GooF	1.005	1.835	1.255	1.023	1.162	0.893
Parameter	123	124	121	123	122	122
Flack-Parameter	---	---	0.01(2)	-0.01(1)	-0.001(2)	-0.02(1)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	9.04 / -5.7	---	7.02 / -3.03	4.73 / -3.3	7.41 / -3.5	2.09 / -1.86
Extinktionskoeffizient	-----	0.0018(4)	-----	0.0018(2)	0.0017(2)	0.0004(1)

Tabelle 13-8: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$).

Strukturdaten	$\text{Eu}_{4.58}\text{Tb}_{0.43}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.49}\text{Dy}_{0.51}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.78}\text{Ho}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.82}\text{Er}_{0.19}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.72}\text{Tm}_{0.28}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1507.55	1505.97	1503.38	1515.89	1505.30
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)				
Gitterparameter / pm	$a = 392.70(8)$ $b = 2016.2(4)$ $c = 1151.4(2)$	$a = 392.38(8)$ $b = 2015.3(4)$ $c = 1149.6(2)$	$a = 391.86(8)$ $b = 2023.3(4)$ $c = 1150.3(2)$	$a = 392.12(8)$ $b = 2014.2(4)$ $c = 1147.9(2)$	$a = 391.59(8)$ $b = 2015.3(4)$ $c = 1149.7(2)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	911.7(3)	909.0(3)	912.0(3)	906.6(3)	907.3(3)
Z	2	2	2	2	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.477	5.502	5.474	5.507	5.510
μ / mm^{-1}	22.50	22.72	22.50	22.65	22.85
$2\theta / ^\circ$	3.1 – 37.7	5.4 – 60.9	5.4 – 60.7	5.4 – 60.8	2.7 – 60.75
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)				
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch
gemessene Reflexe	6101	7493	6101	5861	9762
symmetriunabh. Reflexe	2357	2269	2357	2321	2946
davon Reflexe mit ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	2266	2150	2266	2031	2706
R_{int}	0.0443	0.0595	0.0443	0.0602	0.0825
h, k, l	$-4 \rightarrow 5, -24 \rightarrow +26, \pm 14$	$\pm 5, \pm 26, -13 \rightarrow +14$	$-4 \rightarrow 5, -24 \rightarrow +26, \pm 14$	$\pm 5, \pm 28, -16 \rightarrow +15$	$\pm 5, \pm 28, -14 \rightarrow +16$
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0.351 / 0.573	0.263 / 0.478	0.341 / 0.545	0.214 / 0.479	0.0503 / 0.1079
R_I -Werte (alle Daten)	0.030	0.0462	0.0301	0.0573	0.0525
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0628	0.1096	0.0630	0.1110	0.1258
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0283	0.0439	0.0284	0.0488	0.0485
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0623	0.1090	0.0625	0.1082	0.1246
GooF	1.314	1.330	1.312	1.031	1.090
Parameter	123	123	123	122	123
Flack-Parameter	0.0003(1)	-0.04(3)	0.0011	-0.05(3)	-0.03(2)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.68 / -1.36	5.8 / -3.7	2.7 / -1.35	4.39 / -2.05	8.79 / -3.97
Extinktionskoeffizient	0.00031(8)	-----	0.00031(8)	-----	-----

Tabelle 13-9: Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$) und $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$.

Strukturdaten	$\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1512.61	1523.60	1470.33
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)	$Pmc2_1$ (Nr. 26)
Gitterparameter / pm	$a = 392.08(8)$ $b = 2019.1(4)$ $c = 1149.8(2)$	$a = 390.0(1)$ $b = 2013.2(4)$ $c = 1145.9(2)$	$a = 393.22(8)$ $b = 2023.5(4)$ $c = 1152.7(2)$
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	910.3(3)	904.4(3)	917.2(3)
Z	2	2	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.519	5.595	5.324
μ / mm^{-1}	23.31	24.48	22.06
$2\theta / ^\circ$	3.1 – 37.8	5.7 – 66.0	5.7 – 55.0
Diffraktometer	Nonius Kappa CCD	STOE IPDS	STOE IPDS
Strahlung λ / pm	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)	71.073 (Mo-K α)
Absorptionskorrektur	-	numerisch	numerisch
gemessene Reflexe	15528	9772	7545
symmetrieunabh. Reflexe	5396	3719	2201
davon Reflexe mit ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	4559	3298	1807
R_{int}	0.055	0.051	0.0890
h, k, l	$\pm 6, -33 \rightarrow +34, \pm 19$	$\pm 5, -30 \rightarrow +27, -16 \rightarrow +17$	$\pm 5, -24 \rightarrow +26, -13 \rightarrow +14$
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	-	0.161 / 0.420	0.3487 / 0.4732
R_I -Werte (alle Daten)	0.0551	0.0384	0.0665
wR_2 -Werte (alle Daten)	0.0786	0.0737	0.1196
R_I -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0402	0.0321	0.0522
wR_2 -Werte ($F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$)	0.0728	0.0720	0.1148
Goof	1.093	0.981	0.987
Parameter	125	122	122
Flack-Parameter	-0.03(1)	0.02(1)	-0.01(3)
$\Delta\rho_{\text{max}} / \Delta\rho_{\text{min}} / \text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	4.1 / -2.9	2.23 / -3.61	4.2 / -2.89
Extinktionskoeffizient	0.00091(7)	0.0017(1)	-----

Tabelle 13-10: Verfeinerte Ortsparameter von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$).

		$\text{Eu}_{4.61}\text{La}_{0.39}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$			$\text{Eu}_{4.78}\text{Ce}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_{4.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$	
	Wyck	x_I	y_I	z_I	y_I	z_I	y_I	z_I	y_I	z_I	y_I	z_I
Eu1	2b	1/2	0.0830(1)	0.8133(2)	0.08316(7)	0.8139(1)	0.08401(7)	0.8124(1)	0.08290(2)	0.81268(5)	0.08277(5)	0.81006(9)
Ln2	2b	1/2	0.1072(1)	0.1754(2)	0.10883(9)	0.1759(1)	0.10635(7)	0.1759(1)	0.10624(2)	0.17644(4)	0.10626(5)	0.17345(8)
Eu3	2b	1/2	0.2583(1)	0.5942(2)	0.25881(7)	0.5959(1)	0.25909(7)	0.5918(1)	0.25921(2)	0.59389(5)	0.25919(5)	0.5914(1)
Eu4	2b	1/2	0.3826(1)	0.2240(3)	0.3778(1)	0.2274(2)	0.38369(7)	0.2259(2)	0.38345(2)	0.23114(5)	0.38333(5)	0.2282(1)
Eu5	2b	1/2	0.5880(1)	0.3503(2)	0.58472(7)	0.3505(1)	0.58837(7)	0.35169(1)	0.58842(2)	0.35715(5)	0.58843(5)	0.35414(9)
Sn1	2a	0	0.0880(2)	0.4853(2)	0.08812(9)	0.4854(1)	0.0884(1)	0.4847(2)	0.08884(3)	0.48604(6)	0.08880(7)	0.4837(1)
Sn2	2a	0	0.2500(2)	-0.0012(3)	0.24899(9)	-0.0024(2)	0.25036(8)	-0.0001(2)	0.25021(3)	0.00075(6)	0.25022(7)	-0.0014(1)
Sn3	2a	0	0.5748(2)	0.0120(2)	0.57662(9)	0.0134(2)	0.57496(9)	0.0118(1)	0.57403(3)	0.01773(6)	0.57404(7)	0.0147(1)
S1	2b	1/2	0.0159(5)	0.559(1)	0.0160(3)	0.5592(6)	0.0150(3)	0.5545(7)	0.0144(1)	0.5535(2)	0.0149(3)	0.5525(5)
S2	2b	1/2	0.1594(5)	0.404(1)	0.1615(4)	0.4063(6)	0.1591(3)	0.4018(6)	0.1596(1)	0.4038(2)	0.1590(3)	0.4004(4)
S3	2b	1/2	0.2441(6)	0.149(1)	0.2451(4)	0.1489(6)	0.2444(3)	0.1506(6)	0.2444(1)	0.1533(2)	0.2445(3)	0.1505(6)
S4	2b	1/2	0.5111(5)	0.0777(9)	0.5116(3)	0.0795(5)	0.5107(3)	0.0733(6)	0.5082(1)	0.0741(2)	0.5087(3)	0.0728(5)
S5	2b	1/2	0.7426(6)	0.3608(8)	0.7459(3)	0.3603(5)	0.7415(3)	0.3590(6)	0.7398(1)	0.3592(2)	0.7401(3)	0.3563(4)
S6	2a	0	0.0311(5)	0.293(1)	0.0297(4)	0.2929(6)	0.0300(3)	0.2897(6)	0.0307(1)	0.2899(2)	0.0309(2)	0.2869(4)
S7	2a	0	0.1245(5)	-0.0002(9)	0.1220(3)	-0.0029(7)	0.1256(3)	0.0021(6)	0.1255(1)	0.0006(2)	0.1250(3)	-0.0023(4)
S8	2a	0	0.1563(5)	0.665(1)	0.1569(3)	0.6634(6)	0.1564(3)	0.6631(6)	0.1557(1)	0.6663(2)	0.1560(3)	0.6634(5)
S9	2a	0	0.3242(6)	0.406(1)	0.3198(4)	0.4170(8)	0.3230(4)	0.4049(6)	0.3240(1)	0.4114(2)	0.3240(3)	0.4088(5)
S10	2a	0	0.3736(5)	0.0217(8)	0.3732(3)	0.0262(7)	0.3746(3)	0.0244(5)	0.3744(1)	0.0270(2)	0.3743(3)	0.0240(4)
S11	2a	0	0.4840(6)	0.3206(8)	0.4782(4)	0.3200(5)	0.4853(3)	0.3197(6)	0.4866(1)	0.3239(2)	0.4867(2)	0.3206(4)
S12	2a	0	0.6426(5)	0.1971(9)	0.6446(3)	0.1989(6)	0.6423(3)	0.1964(5)	0.6415(1)	0.2017(2)	0.6411(3)	0.1989(4)

Tabelle 13-11: Verfeinerte Ortsparameter von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$).

	Wyck	x	$\text{Eu}_{4.58}\text{Tb}_{0.43}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_{4.49}\text{Dy}_{0.51}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_{4.78}\text{Ho}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_{4.82}\text{Er}_{0.19}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_{4.72}\text{Tm}_{0.28}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	
			y_1	z_1	y_2	z_2	y_1	z_1	y_2	z_2	y_2	z_2
Eu1	2b	-1/2	0.08416(3)	0.81300(7)	-0.08300(6)	-0.8132(1)	0.08416(3)	0.81169(7)	-0.08366(6)	-0.8111(1)	-0.08296(5)	-0.8118(1)
Ln2	2b	-1/2	0.10593(3)	0.17629(6)	-0.10601(5)	-0.17538(9)	0.10593(3)	0.17498(6)	-0.10592(5)	-0.1743(1)	-0.10583(5)	-0.17411(9)
Eu3	2b	-1/2	0.25941(3)	0.59279(8)	-0.25859(5)	-0.5928(1)	0.25941(3)	0.59148(8)	-0.25895(5)	-0.5902(1)	-0.25855(5)	-0.5916(1)
Eu4	2b	-1/2	0.38298(3)	0.22787(7)	-0.38293(6)	-0.2284(1)	0.38298(3)	0.22656(7)	-0.38354(6)	-0.2264(1)	-0.38295(5)	-0.2275(1)
Eu5	2b	-1/2	0.58849(3)	0.35361(6)	-0.58879(6)	-0.3540(1)	0.58849(3)	0.35230(6)	-0.58887(5)	-0.3521(1)	-0.58884(5)	-0.3532(1)
Sn1	2a	-1/2	0.08874(5)	0.48524(9)	-0.08831(8)	-0.4845(1)	0.08874(5)	0.48393(9)	-0.08849(8)	-0.4827(1)	-0.08841(7)	-0.4835(1)
Sn2	2a	0	0.24978(4)	0.0000(1)	-0.24960(7)	-0.0010(2)	0.24978(4)	-0.0013(1)	-0.25016(6)	0.0007(2)	-0.24960(7)	-0.0003(2)
Sn3	2a	0	0.57488(4)	0.01450(8)	-0.57467(8)	-0.0145(1)	0.57488(5)	0.01319(8)	-0.57465(7)	-0.0123(1)	-0.57461(7)	-0.0136(1)
S1	2b	0	0.0153(2)	0.5548(3)	-0.0143(3)	-0.5536(6)	0.0153(2)	0.5535(3)	-0.0141(3)	-0.5504(6)	-0.0142(3)	-0.5527(5)
S2	2b	-1/2	0.1596(2)	0.4022(3)	-0.1589(3)	-0.4002(5)	0.1596(2)	0.4009(3)	-0.1593(2)	-0.3997(5)	-0.1593(3)	-0.3994(5)
S3	2b	-1/2	0.2434(2)	0.1519(4)	-0.2428(3)	-0.1519(6)	0.2434(2)	0.1506(4)	-0.2438(2)	-0.1509(6)	-0.2431(3)	-0.1513(6)
S4	2b	-1/2	0.5099(2)	0.0747(3)	-0.5101(3)	-0.0753(5)	0.5099(2)	0.0734(3)	-0.5092(3)	-0.0703(7)	-0.5097(3)	-0.0734(5)
S5	2b	1/2	0.7429(2)	0.3584(3)	-0.7421(3)	-0.3601(5)	0.7429(2)	0.3571(3)	-0.7415(3)	-0.3560(6)	-0.7418(3)	-0.3583(5)
S6	2a	1/2	0.0302(2)	0.2897(3)	-0.0310(3)	-0.2866(5)	0.0302(2)	0.2884(3)	-0.0305(2)	-0.2854(5)	-0.0310(3)	-0.2856(5)
S7	2a	0	0.1246(2)	0.0025(3)	-0.1246(3)	-0.0029(5)	0.1246(2)	0.0011(3)	-0.1253(3)	-0.0015(6)	-0.1245(3)	-0.0015(5)
S8	2a	0	0.1572(2)	0.6643(3)	-0.1562(3)	-0.6647(6)	0.1572(2)	0.6629(3)	-0.1555(2)	-0.6622(5)	-0.1560(3)	-0.6634(5)
S9	2a	0	0.3221(2)	0.4098(3)	-0.3229(3)	-0.4087(6)	0.3221(2)	0.4085(3)	-0.3227(3)	-0.4057(5)	-0.3227(3)	-0.4077(5)
S10	2a	0	0.3738(2)	0.0256(3)	-0.3738(3)	-0.0257(5)	0.3738(26)	0.0243(3)	-0.3740(3)	-0.0234(5)	-0.3738(3)	-0.0251(5)
S11	2a	0	0.4851(2)	0.3211(3)	-0.4863(3)	-0.3213(5)	0.4851(2)	0.3198(3)	-0.4866(3)	-0.3191(5)	-0.4865(3)	-0.3203(4)
S12	2a	0	0.6430(2)	0.1986(3)	-0.6425(3)	-0.1996(4)	0.6430(2)	0.1973(3)	-0.6423(3)	-0.1964(5)	-0.6426(3)	-0.1980(4)

Tabelle 13-12: Verfeinerte Ortsparameter von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$, $x = 0.1 - 1$) und $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$

	Wyck	$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$			$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_{4.52}\text{Yb}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$		$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$	
		x_2	y_2	z_2	y_1	z_1	y_1	z_1	y_1	z_1
Eu1	2b	-1/2	-0.08397(8)	-0.8114(1)	0.08389(3)	0.81097(5)	0.08296(2)	0.81119(5)	0.08356(3)	0.81160(6)
Ln2	2b	-1/2	-0.10608(9)	-0.1744(2)	0.10604(3)	0.17491(5)	0.10564(2)	0.17392(4)	0.10508(3)	0.17356(5)
Eu3	2b	-1/2	-0.25923(8)	-0.5900(2)	0.25938(3)	0.59058(6)	0.25864(2)	0.59054(5)	0.25860(3)	0.58883(6)
Eu4	2b	-1/2	-0.38321(8)	-0.2261(2)	0.38386(3)	0.22765(6)	0.38307(2)	0.22810(5)	0.38272(3)	0.22667(6)
Eu5	2b	-1/2	-0.58885(8)	-0.3515(1)	0.58887(3)	0.35336(5)	0.58901(2)	0.35384(4)	0.58923(3)	0.35161(5)
Sn1	2a	-1/2	-0.0884(1)	-0.4833(2)	0.08863(4)	0.48369(7)	0.08817(3)	0.48252(6)	0.08784(5)	0.48137(7)
Sn2	2a	0	-0.2501(1)	0.0004(2)	0.25039(4)	-0.00005(9)	0.24957(3)	-0.00021(6)	0.24926(4)	0.00000(8)
Sn3	2a	0	-0.5748(1)	-0.0120(2)	0.57452(4)	0.01314(7)	0.57443(3)	0.01425(6)	0.57499(4)	0.01260(7)
S1	2b	0	-0.0145(4)	-0.5530(8)	0.0144(2)	0.5511(3)	0.0133(1)	0.5496(2)	0.0129(2)	0.5485(3)
S2	2b	-1/2	-0.1596(4)	-0.3995(7)	0.1596(2)	0.4004(3)	0.1590(1)	0.3989(2)	0.1586(2)	0.3973(3)
S3	2b	-1/2	-0.2436(4)	-0.1514(7)	0.2441(2)	0.1515(3)	0.2430(1)	0.1517(2)	0.2418(2)	0.1513(3)
S4	2b	-1/2	-0.5097(4)	-0.0722(7)	0.5091(2)	0.0706(3)	0.5084(1)	0.0715(2)	0.5102(2)	0.0727(3)
S5	2b	1/2	-0.7425(4)	-0.3564(7)	0.7406(2)	0.3562(3)	0.7413(1)	0.3564(3)	0.7437(2)	0.3557(3)
S6	2a	1/2	-0.0304(4)	-0.2871(7)	0.0302(2)	0.2879(3)	0.0313(1)	0.2849(2)	0.0312(2)	0.2833(3)
S7	2a	0	-0.1249(4)	-0.0028(7)	0.1256(2)	0.0003(3)	0.1248(1)	0.0016(2)	0.1240(2)	0.0045(3)
S8	2a	0	-0.1564(3)	-0.6629(7)	0.1559(2)	0.6634(3)	0.1554(1)	0.6634(2)	0.1553(2)	0.6615(3)
S9	2a	0	-0.3226(4)	-0.4054(7)	0.3230(2)	0.4071(3)	0.3231(1)	0.4075(2)	0.3218(2)	0.4057(3)
S10	2a	0	-0.3740(4)	-0.0235(6)	0.3741(2)	0.0247(3)	0.3739(1)	0.0246(2)	0.3733(2)	0.0242(3)
S11	2a	0	-0.4853(3)	-0.3193(7)	0.4866(2)	0.3200(3)	0.4866(1)	0.3205(2)	0.4858(2)	0.3194(3)
S12	2a	0	-0.6434(4)	-0.1954(6)	0.6422(2)	0.1969(2)	0.6424 (1)	0.1985(2)	0.6440(2)	0.1964(3)

Tabelle 13-13: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (Å) von $\text{Eu}_{4.6}\text{La}_{0.4}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_4\text{CeSn}_3\text{S}_{12}$, U_{12} , $U_{13} = 0$.

$\text{Eu}_{4.6}\text{La}_{0.39}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					$\text{Eu}_{4.78}\text{Ce}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	
Eu1	0.0128(9)	0.029(1)	0.029(1)	-0.0027(9)	Eu1	0.0078(5)	0.0078(5)	0.0160(2)	0.0157(3)	-0.0003(3)
Eu2	0.013(1)	0.022(1)	0.021(1)	0.0041(8)	Eu2	0.0069(4)	0.0069(4)	0.0108(2)	0.0084(3)	-0.0001(1)
La2	0.013(1)	0.022(1)	0.021(1)	0.0041(8)	Ce2	0.0069(4)	0.0069(4)	0.0108(2)	0.0084(3)	-0.0001(1)
Eu3	0.0157(8)	0.033(1)	0.0180(9)	-0.0052(9)	Eu3	0.0103(5)	0.0103(5)	0.0136(2)	0.0166(3)	-0.0018(3)
Eu4	0.018(1)	0.027(1)	0.043(1)	0.001(1)	Eu4	0.0068(3)	0.0068(4)	0.0159(2)	0.0147(3)	0.0015(3)
Eu5	0.0148(9)	0.027(1)	0.025(1)	0.0032(8)	Eu5	0.0078(6)	0.0078(6)	0.01219(2)	0.0106(4)	-0.0013(3)
Sn1	0.016(1)	0.025(2)	0.020(1)	-0.001(1)	Sn1	0.0172(7)	0.0172(7)	0.0135(3)	0.0128(3)	0.0007(3)
Sn2	0.025(1)	0.026(2)	0.024(1)	-0.001(1)	Sn2	0.014(1)	0.0135(2)	0.0107(3)	0.0124(5)	-0.0007(4)
Sn3	0.014(1)	0.021(2)	0.024(1)	-0.001(1)	Sn3	0.015(4)	0.0114(4)	0.0118(2)	0.022(2)	0.005(2)
S1	0.015(4)	0.015(5)	0.053(7)	0.001(4)	S1	0.029(7)	0.0119(4)	0.0125(9)	0.014(2)	-0.0013(7)
S2	0.029(5)	0.017(5)	0.033(6)	-0.005(4)	S2	0.036(6)	0.013(2)	0.0115(8)	0.009(2)	0.0099(8)
S3	0.036(6)	0.048(7)	0.011(4)	-0.002(4)	S3	0.015(4)	0.021(2)	0.015(1)	0.024(3)	-0.0010(8)
S4	0.015(4)	0.022(5)	0.026(5)	0.001(4)	S4	0.007(3)	0.015(5)	0.017(11)	0.012(2)	0.0000(6)
S5	0.007(3)	0.043(6)	0.008(4)	0.003(4)	S5	0.011(3)	0.017(5)	0.017(1)	0.010(3)	0.0018(6)
S6	0.011(4)	0.025(5)	0.037(6)	0.003(4)	S6	0.011(1)	0.048(7)	0.0113(9)	0.018(2)	0.0007(9)
S7	0.013(4)	0.025(5)	0.023(5)	0.007(4)	S7	0.017(2)	0.0114(9)	0.0136(9)	0.012(3)	-0.0005(6)
S8	0.015(4)	0.028(5)	0.029(5)	-0.003(4)	S8	0.011(2)	0.012(2)	0.0110(8)	0.015(2)	-0.0007(7)
S9	0.036(6)	0.019(5)	0.030(6)	-0.007(4)	S9	0.010(2)	0.0124(9)	0.0120(9)	0.013(3)	0.0014(6)
S10	0.014(4)	0.026(5)	0.018(5)	0.000(4)	S10	0.015(2)	0.017(1)	0.0126(9)	0.012(4)	-0.0016(8)
S11	0.020(4)	0.033(6)	0.012(4)	-0.001(4)	S11	0.0078(5)	0.0128(9)	0.0118(9)	0.012(4)	-0.0013(8)
S12	0.021(5)	0.021(5)	0.032(6)	-0.005(4)	S12	0.0077(5)	0.0142(9)	0.0125(9)	0.014(2)	0.0099(8)

Tabelle 13-14: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (Å) von $\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_{4,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, U_{12} , $U_{13} = 0$.

Eu₄PrSn₃S₁₂					Eu_{4,9}Nd_{0,1}Sn₃S₁₂				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0090(3)	0.0164(3)	0.0159(4)	-0.0003(3)	Eu1	0.0106(2)	0.0160(2)	0.0139(2)	-0.0005(2)
Pr2	0.0055(3)	0.0087(3)	0.0085(3)	0.0007(2)	Eu2	0.0105(2)	0.0108(2)	0.0106(2)	-0.0001(4)
Eu3	0.0114(3)	0.0149(3)	0.0137(3)	-0.0017(3)	Nd2	0.0105(2)	0.0108(2)	0.0106(2)	-0.0001(1)
Eu4	0.0129(3)	0.0178(3)	0.0165(4)	-0.0019(3)	Eu3	0.0134(2)	0.0136(2)	0.0157(2)	-0.0013(2)
Eu5	0.0084(3)	0.0137(3)	0.0145(4)	0.0014(3)	Eu4	0.0127(2)	0.0159(2)	0.0144(2)	-0.0016(2)
Sn1	0.0112(4)	0.0135(4)	0.0107(4)	-0.0012(3)	Eu5	0.0093(2)	0.0121(2)	0.0146(2)	0.0005(2)
Sn2	0.0114(4)	0.0114(4)	0.0127(5)	0.0005(3)	Sn1	0.0120(3)	0.0135(3)	0.0107(3)	-0.0007(2)
Sn3	0.0096(4)	0.0119(4)	0.0125(5)	-0.0004(4)	Sn2	0.0209(3)	0.0107(3)	0.0150(3)	0.0010(2)
S1	0.011(2)	0.013(2)	0.0222)	0.005(1)	Sn3	0.0106(3)	0.0118(2)	0.0118(3)	-0.0002(2)
S2	0.016(2)	0.014(1)	0.014(2)	0.001(1)	S1	0.0119(9)	0.0125(9)	0.017(1)	0.0035(7)
S3	0.019(2)	0.013(1)	0.009(2)	0.001(1)	S2	0.017(1)	0.0115(8)	0.0111(9)	-0.0008(7)
S4	0.009(1)	0.018(2)	0.024(2)	0.009(2)	S3	0.031(2)	0.015(1)	0.014(1)	-0.0013(9)
S5	0.010(2)	0.021(2)	0.012(2)	-0.0001(1)	S4	0.0086(9)	0.018(1)	0.025(1)	0.0099(9)
S6	0.011(1)	0.011(4)	0.010(1)	0.001(1)	S5	0.0126(1)	0.018(1)	0.016(1)	-0.0010(8)
S7	0.011(2)	0.010(1)	0.016(2)	0.001(1)	S6	0.0114(9)	0.0113(9)	0.0120(9)	0.0000(7)
S8	0.011(1)	0.016(1)	0.012(2)	0.001(1)	S7	0.011(1)	0.0136(9)	0.014(1)	0.0018(7)
S9	0.017(2)	0.011(1)	0.015(2)	-0.001(1)	S8	0.0122(9)	0.0110(8)	0.014(1)	0.0007(8)
S10	0.011(2)	0.012(1)	0.013(2)	-0.001(1)	S9	0.017(1)	0.0120(9)	0.0132(9)	-0.0005(7)
S11	0.014(2)	0.013(2)	0.011(2)	0.003(1)	S10	0.0109(9)	0.0126(9)	0.0122(9)	-0.0007(7)
S12	0.016(2)	0.014(2)	0.011(2)	-0.002(1)	S11	0.0142(9)	0.0118(9)	0.0116(9)	0.0014(7)
					S12	0.014(1)	0.0125(9)	0.0109(9)	-0.0016(7)

Tabelle 13-15: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (Å) von $\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $U_{12}, U_{13} = 0$.

$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$					$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0078(5)	0.0134(5)	0.0161(5)	-0.0006(3)	Eu1	0.00562(3)	0.01168(6)	0.01016(6)	-0.00027(5)
Sm2	0.0069(4)	0.0080(4)	0.0099(4)	0.0007(3)	Eu2	0.00586(3)	0.00777(4)	0.00722(3)	0.00010(5)
Eu3	0.0086(4)	0.0119(4)	0.0153(4)	-0.0014(4)	Eu3	0.00748(3)	0.00845(4)	0.01036(3)	-0.00104(3)
Eu4	0.0103(5)	0.0129(5)	0.0177(4)	-0.0019(4)	Eu4	0.00767(3)	0.01017(3)	0.00993(3)	-0.00158(3)
Eu5	0.0068(4)	0.0102(5)	0.0170(5)	0.0005(3)	Eu5	0.00525(3)	0.00840(3)	0.01046(3)	0.00072(6)
Sn1	0.0078(6)	0.0108(6)	0.0121(6)	-0.0021(4)	Sn1	0.00859(3)	0.00914(6)	0.00705(4)	-0.00106(3)
Sn2	0.0172(7)	0.0074(6)	0.0168(6)	0.0012(5)	Sn2	0.00832(4)	0.00657(3)	0.01073(4)	0.00006(6)
Sn3	0.0071(6)	0.0088(6)	0.0134(6)	-0.0013(5)	Sn3	0.00617(4)	0.00722(3)	0.00772(4)	0.00002(3)
S1	0.008(2)	0.007(2)	0.023(2)	0.008(2)	S1	0.00819(4)	0.01150(3)	0.01128(4)	0.00281(6)
S2	0.010(2)	0.013(2)	0.013(2)	-0.003(2)	S2	0.01130(2)	0.00774(3)	0.00674(3)	0.00059(3)
S3	0.024(3)	0.014(2)	0.025(3)	0.002(2)	S3	0.01815(2)	0.00722(3)	0.00658(3)	0.00027(3)
S4	0.010(2)	0.015(2)	0.019(2)	0.009(2)	S4	0.00406(2)	0.01343(3)	0.02147(3)	0.01086(3)
S5	0.008(2)	0.018(2)	0.010(8)	0.0000(2)	S5	0.00758(2)	0.01377(2)	0.00620(8)	-0.00223(8)
S6	0.008(2)	0.011(2)	0.012(2)	-0.000(2)	S6	0.00838(2)	0.00869(2)	0.00683(5)	0.00076(2)
S7	0.007(2)	0.008(2)	0.013(2)	0.001(2)	S7	0.00720(2)	0.00630(2)	0.00997(5)	0.00011(2)
S8	0.010(2)	0.011(2)	0.016(2)	0.000(2)	S8	0.00712(2)	0.00919(2)	0.01010(5)	-0.00061(7)
S9	0.017(2)	0.010(2)	0.019(2)	0.001(2)	S9	0.01178(2)	0.00958(2)	0.01116(5)	0.00160(7)
S10	0.006(2)	0.009(2)	0.018(2)	0.000(2)	S10	0.00726(2)	0.00646(5)	0.00877(8)	-0.00063(7)
S11	0.010(2)	0.008(2)	0.015(2)	0.003(2)	S11	0.00827(7)	0.00923(8)	0.00763(8)	-0.00056(8)
S12	0.015(2)	0.014(2)	0.012(2)	-0.002(2)	S12	0.01006(8)	0.00863(7)	0.00638(8)	-0.00033(8)
Eu1	0.0078(5)	0.0134(5)	0.0161(5)	-0.0006(3)	Eu1	0.00562(8)	0.01168(7)	0.01016(8)	-0.00027(8)

Tabelle 13-16: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (Å) von $\text{Eu}_{4.58}\text{Tb}_{0.43}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_{4.49}\text{Dy}_{0.51}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, U_{12} , $U_{13} = 0$.

$\text{Eu}_{4.58}\text{Tb}_{0.43}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					$\text{Eu}_{4.49}\text{Dy}_{0.51}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0069(3)	0.0162(3)	0.0159(4)	-0.0004(3)	Eu1	0.0113(5)	0.0195(5)	0.0171(6)	-0.0001(4)
Tb2	0.0073(3)	0.0119(3)	0.0118(4)	0.0007(3)	Dy2	0.0109(5)	0.0154(5)	0.0113(6)	0.0016(4)
Eu2	0.0073(3)	0.0119(3)	0.0118(4)	0.0007(3)	Eu2	0.0109(5)	0.0154(5)	0.0113(6)	0.0016(4)
Eu3	0.0090(3)	0.0129(3)	0.0149(4)	-0.0018(3)	Eu3	0.0120(5)	0.0176(5)	0.0128(5)	-0.0019(4)
Eu4	0.0101(3)	0.0155(3)	0.0187(4)	-0.0017(3)	Eu4	0.0136(6)	0.0184(5)	0.0209(6)	-0.0016(5)
Eu5	0.0069(3)	0.0123(3)	0.0169(4)	0.0012(3)	Eu5	0.0101(5)	0.0165(5)	0.0186(6)	0.0017(4)
Sn1	0.0091(4)	0.0133(5)	0.0111(5)	-0.0015(4)	Sn1	0.0115(7)	0.0174(7)	0.0120(8)	-0.0005(5)
Sn2	0.0134(5)	0.0093(5)	0.0157(5)	0.0005(4)	Sn2	0.0162(8)	0.0142(7)	0.0148(8)	0.0000(5)
Sn3	0.0075(4)	0.0121(4)	0.0123(5)	-0.0007(4)	Sn3	0.0103(7)	0.0156(7)	0.0155(8)	-0.0012(6)
S1	0.008(1)	0.015(1)	0.024(2)	0.004(2)	S1	0.012(2)	0.016(3)	0.032(3)	0.004(2)
S2	0.016(2)	0.011(1)	0.016(2)	-0.0003(1)	S2	0.016(3)	0.018(2)	0.019(3)	-0.001(2)
S3	0.026(2)	0.018(2)	0.0118(2)	0.0017(1)	S3	0.024(3)	0.022(3)	0.019(3)	0.003(2)
S4	0.0102(1)	0.0180(2)	0.022(2)	0.0108(1)	S4	0.010(2)	0.023(3)	0.022(3)	0.007(2)
S5	0.0054(1)	0.023(2)	0.009(2)	0.0000(1)	S5	0.009(2)	0.029(3)	0.001(2)	0.001(2)
S6	0.0081(1)	0.012(2)	0.015(2)	0.001(1)	S6	0.014(2)	0.016(2)	0.018(3)	0.000(2)
S7	0.0095(2)	0.011(2)	0.014(2)	0.0000(1)	S7	0.013(3)	0.013(2)	0.019(3)	-0.001(2)
S8	0.010(1)	0.016(1)	0.012(2)	-0.003(1)	S8	0.013(2)	0.019(2)	0.019(3)	-0.006(2)
S9	0.010(2)	0.014(2)	0.019(2)	-0.001(1)	S9	0.025(3)	0.013(2)	0.024(3)	-0.002(2)
S10	0.010(1)	0.009(2)	0.015(2)	-0.001(1)	S10	0.016(3)	0.012(2)	0.014(3)	-0.002(2)
S11	0.013(1)	0.016(2)	0.009(2)	0.001(1)	S11	0.023(3)	0.016(2)	0.014(3)	0.001(2)
S12	0.017(2)	0.015(2)	0.013(2)	-0.005(1)	S12	0.024(3)	0.017(2)	0.015(3)	0.003(2)

Tabelle 13-17: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (Å) von $\text{Eu}_{4.78}\text{Ho}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_{4.82}\text{Er}_{0.19}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $U_{12}, U_{13} = 0$.

$\text{Eu}_{4.78}\text{Ho}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					$\text{Eu}_{4.82}\text{Er}_{0.19}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0068(3)	0.0164(3)	0.0158(4)	-0.0004(3)	Eu1	0.0087(7)	0.0149(5)	0.0135(6)	-0.0003(4)
Ho2	0.0073(3)	0.0121(3)	0.0118(4)	0.0007(3)	Er2	0.0058(6)	0.0103(5)	0.0088(6)	0.0006(3)
Eu2	0.0073(3)	0.0121(3)	0.0118(4)	0.0007(3)	Eu2	0.0058(6)	0.0103(5)	0.0088(6)	0.0006(3)
Eu3	0.0089(3)	0.0131(3)	0.0148(4)	-0.0018(3)	Eu3	0.0107(9)	0.0111(5)	0.0155(7)	-0.0019(4)
Eu4	0.0100(3)	0.0158(3)	0.0186(4)	-0.0017(3)	Eu4	0.0101(7)	0.0151(5)	0.0151(6)	-0.0018(4)
Eu5	0.0068(3)	0.0125(3)	0.0168(4)	0.0012(3)	Eu5	0.0070(6)	0.0120(5)	0.0126(6)	0.0004(4)
Sn1	0.0090(4)	0.0135(5)	0.0110(5)	-0.0015(4)	Sn1	0.0092(9)	0.0116(7)	0.0105(8)	-0.0014(5)
Sn2	0.0133(5)	0.0095(5)	0.0156(5)	0.0005(4)	Sn2	0.010(1)	0.0077(7)	0.013(1)	0.0005(4)
Sn3	0.0074(4)	0.0123(4)	0.0123(5)	-0.0007(4)	Sn3	0.007(1)	0.0105(6)	0.0100(7)	-0.0005(5)
S1	0.007(1)	0.015(2)	0.024(2)	0.004(2)	S1	0.003(3)	0.009(2)	0.023(3)	0.007(2)
S2	0.0162(2)	0.012(1)	0.016(2)	-0.000(1)	S2	0.010(3)	0.010(1)	0.008(2)	0.000(2)
S3	0.025(2)	0.018(2)	0.012(2)	0.002(1)	S3	0.014(5)	0.011(2)	0.008(3)	0.001(2)
S4	0.010(2)	0.018(2)	0.022(2)	0.011(2)	S4	0.006(4)	0.014(2)	0.028(3)	0.010(2)
S5	0.005(2)	0.024(2)	0.009(2)	0.000(1)	S5	0.015(5)	0.017(3)	0.005(3)	0.002(2)
S6	0.008(2)	0.013(2)	0.015(2)	0.001(1)	S6	0.006(3)	0.011(2)	0.009(2)	-0.001(2)
S7	0.009(2)	0.011(2)	0.014(2)	0.000(1)	S7	0.003(3)	0.010(2)	0.015(2)	0.001(2)
S8	0.010(2)	0.016(1)	0.012(2)	-0.003(1)	S8	0.008(3)	0.011(2)	0.011(2)	-0.009(2)
S9	0.019(2)	0.014(2)	0.019(2)	-0.001(2)	S9	0.020(3)	0.012(2)	0.012(2)	-0.003(2)
S10	0.010(1)	0.009(2)	0.015(2)	-0.001(1)	S10	0.008(3)	0.008(2)	0.013(3)	0.0000(2)
S11	0.013(2)	0.016(2)	0.009(2)	0.000(1)	S11	0.010(3)	0.013(2)	0.011(2)	0.001(2)
S12	0.017(2)	0.015(2)	0.012(2)	-0.005(1)	S12	0.011(3)	0.013(2)	0.007(2)	-0.00(2)

Tabelle 13-18: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (Å) von $\text{Eu}_{4.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $U_{12}, U_{13} = 0$.

$\text{Eu}_{4.72}\text{Tm}_{0.28}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$					$\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0078(5)	0.0187(5)	0.0160(5)	-0.0004(4)	Yb1	0.0113(2)	0.0167(2)	0.0154(2)	0.0002(2)
Tm2	0.0083(4)	0.0135(5)	0.0100(5)	0.0013(3)	Eu1	0.0113(2)	0.0167(2)	0.0154(2)	0.0002(2)
Eu2	0.0083(4)	0.0135(5)	0.0100(5)	0.0013(3)	Yb2	0.0117(2)	0.0118(2)	0.0120(2)	0.0002(2)
Eu3	0.0084(4)	0.0164(4)	0.0122(4)	-0.0019(4)	Eu2	0.0117(2)	0.0118(2)	0.0120(2)	0.0002(2)
Eu4	0.0108(5)	0.0172(5)	0.0187(5)	-0.0022(4)	Eu3	0.0133(2)	0.0134(2)	0.0172(2)	-0.0010(2)
Eu5	0.0066(4)	0.0154(5)	0.0167(5)	0.0020(4)	Eu4	0.0131(2)	0.0162(2)	0.0149(2)	-0.0016(2)
Sn1	0.0089(6)	0.0149(6)	0.0112(7)	-0.0013(5)	Yb5	0.0103(2)	0.0131(2)	0.0153(2)	0.0003(2)
Sn2	0.0131(6)	0.0119(6)	0.0138(7)	0.0004(5)	Eu5	0.0103(2)	0.0131(2)	0.0153(2)	0.0003(2)
Sn3	0.0085(6)	0.0139(6)	0.0139(7)	-0.0017(5)	Sn1	0.0120(3)	0.0132(3)	0.0120(3)	-0.00131(2)
S1	0.011(2)	0.015(2)	0.024(3)	0.008(2)	Sn2	0.0160(3)	0.0113(3)	0.0157(3)	0.0009(2)
S2	0.014(2)	0.015(2)	0.013(2)	-0.002(2)	Sn3	0.0110(3)	0.0123(3)	0.0124(3)	0.0001(2)
S3	0.024(3)	0.018(2)	0.016(2)	0.000(2)	S1	0.0105(9)	0.014(1)	0.016(1)	0.0031(8)
S4	0.011(2)	0.020(2)	0.018(3)	0.010(2)	S2	0.017(1)	0.0118(9)	0.013(1)	-0.0008(8)
S5	0.010(2)	0.022(2)	0.005(2)	0.002(2)	S3	0.024(1)	0.016(1)	0.013(1)	0.0007(9)
S6	0.008(2)	0.018(2)	0.015(2)	0.001(2)	S4	0.011(1)	0.019(1)	0.028(1)	0.011(1)
S7	0.006(2)	0.012(2)	0.019(2)	0.000(2)	S5	0.011(1)	0.021(1)	0.018(1)	-0.0010(9)
S8	0.009(2)	0.017(2)	0.020(3)	-0.001(2)	S6	0.012(1)	0.013(1)	0.012(1)	-0.0010(8)
S9	0.022(3)	0.011(2)	0.019(3)	-0.002(2)	S7	0.013(1)	0.0125(9)	0.013(1)	-0.0005(8)
S10	0.011(2)	0.015(2)	0.013(2)	0.0002(2)	S8	0.012(1)	0.0128(9)	0.014(1)	0.0008(8)
S11	0.013(2)	0.016(2)	0.011(2)	0.003(2)	S9	0.019(1)	0.0128(9)	0.013(1)	-0.0006(8)
S12	0.013(2)	0.019(2)	0.011(2)	-0.004(2)	S10	0.013(1)	0.0108(9)	0.014(1)	-0.0007(8)
					S11	0.015(1)	0.0106(9)	0.013(1)	0.0006(8)
					S12	0.014(1)	0.0116(9)	0.013(1)	-0.0012(7)

Tabelle 13-19: Verfeinerte anisotrope thermische Auslenkungsparameter U_{ij} (Å) von $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$ und $\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, $U_{12}, U_{13} = 0$.

$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$					$\text{Eu}_{4.52}\text{Y}_{0.48}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$				
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}
Eu1	0.0095(3)	0.0147(3)	0.0145(3)	0.0002(2)	Eu1	0.0066(7)	0.0166(8)	0.0170(8)	-0.0004(7)
Lu2	0.0113(2)	0.0121(2)	0.0125(2)	0.0006(2)	Eu2	0.005(1)	0.011(1)	0.013(1)	0.0031(8)
Eu3	0.0112(2)	0.0111(3)	0.0154(3)	-0.0011(2)	Y2	0.005(1)	0.011(1)	0.013(1)	0.0031(8)
Eu4	0.0117(3)	0.0153(3)	0.0137(3)	-0.0021(2)	Eu3	0.0072(6)	0.0167(8)	0.0175(8)	-0.0021(7)
Eu5	0.0079(2)	0.0119(3)	0.0138(3)	0.0004(2)	Eu4	0.0085(7)	0.0185(8)	0.0177(8)	-0.0014(7)
Sn1	0.0111(3)	0.0121(4)	0.0096(4)	-0.0022(3)	Eu5	0.0065(7)	0.0175(8)	0.0188(9)	0.0001(7)
Sn2	0.0130(3)	0.0088(4)	0.0136(4)	0.0005(3)	Sn1	0.0081(9)	0.013(1)	0.012(1)	-0.0020(9)
Sn3	0.0094(3)	0.0099(3)	0.0107(4)	0.0000(3)	Sn2	0.0102(8)	0.012(1)	0.014(1)	0.0006(8)
S1	0.0088(1)	0.011(1)	0.017(1)	0.004(1)	Sn3	0.0059(9)	0.013(1)	0.011(1)	0.0003(8)
S2	0.0150(1)	0.008(1)	0.013(1)	-0.001(1)	S1	0.008(3)	0.019(4)	0.019(4)	0.003(3)
S3	0.0214(1)	0.009(1)	0.011(1)	0.001(1)	S2	0.009(3)	0.015(4)	0.014(4)	-0.002(3)
S4	0.009(1)	0.017(2)	0.030(2)	0.011(1)	S3	0.016(3)	0.011(3)	0.016(4)	0.001(3)
S5	0.009(1)	0.018(1)	0.012(1)	-0.001(1)	S4	0.009(3)	0.025(4)	0.015(4)	0.011(3)
S6	0.012(1)	0.010(1)	0.011(1)	-0.001(9)	S5	0.008(3)	0.020(4)	0.006(4)	0.005(3)
S7	0.012(1)	0.008(1)	0.014(1)	-0.001(1)	S6	0.002(3)	0.012(3)	0.024(4)	0.004(3)
S8	0.011(1)	0.011(1)	0.012(1)	-0.001(1)	S7	0.009(3)	0.019(4)	0.011(4)	0.002(3)
S9	0.017(1)	0.012(1)	0.013(1)	-0.000(1)	S8	0.006(3)	0.013(3)	0.013(4)	0.004(3)
S10	0.011(1)	0.009(1)	0.012(1)	-0.002(1)	S9	0.015(3)	0.011(3)	0.016(4)	0.000(3)
S11	0.014(1)	0.012(1)	0.013(1)	0.001(1)	S10	0.004(3)	0.016(4)	0.004(3)	0.003(3)
S12	0.014(1)	0.011(1)	0.011(1)	-0.0015(9)	S11	0.009(3)	0.008(3)	0.016(4)	-0.001(3)
					S12	0.010(3)	0.015(3)	0.012(4)	0.006(3)

Tabelle 13-20: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$; $x = 0.1-1$).

			$\text{Eu}_{4.61}\text{La}_{0.39}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{Ce}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
Eu1	S8	2x	300.1(9)	296.7(5)	298.3(3)	298.1(2)
	S7	2x	303.9 (8)	295.9(5)	303.3(3)	303.7(2)
	S6	2x	304.6(8)	295.4(5)	304.6(3)	305.1(2)
	S1		324(1)	321.1(7)	329.3(5)	329.6(2)
	S1		348(1)	339.7(7)	341.1(4)	340.6(2)
	Ø Eu-S		311.2	304.6	310.4	310.5
Ln/Eu2	S3		279(1)	301.5(6)	280.6(4)	281.7(3)
	S6	2x	284.6(8)	292.3(4)	282.(3)	281.3(2)
	S2		285(1)	293.2(6)	280.7(4)	283.7(2)
	S1		283(1)	297.7(6)	282.6(4)	282.4(3)
	S7	2x	285.0(8)	295.2(4)	283.4(3)	285.1(2)
	Ø Ln-S		283.7	295.3	282.1	282.9
Eu3	S8		297.1(8)	297.1(5)	298.1(3)	299.2(2)
	S2	2x	298.7(1)	294.1(6)	297.9(4)	298.0(2)
	S12	2x	305.4(8)	302.9(5)	304.4(3)	307.5(2)
	S5		309(1)	305.2(6)	305.9(5)	306.1(2)
	S9	2x	322(1)	301.7(5)	317.2(3)	316.5(2)
	Ø Eu-S		307.1	300.0	305.4	306.2
Eu4	S3		294(1)	328.1(6)	295.0(4)	295.6(3)
	S10	2x	306.4(8)	311.8(5)	305.6(3)	307.3(2)
	S11	2x	305.7(9)	314.3(5)	304.7(3)	306.2(2)
	S9	2x	312(1)	314.2(5)	309.7(3)	310.4(2)
	S4		311(1)	344.9(6)	311.4(4)	310.9(3)
	Ø Eu-S		306.7	319.2	305.8	306.8
Eu5	S12		287.4(8)	291.7(4)	287.5(3)	286.9(2)
	S11		289.8(9)	292.8(5)	287.7(3)	287.3(2)
	S10		290.3(7)	295.3(5)	288.9(3)	287.6 (2)
	S5		314(1)	324.6(6)	308.4(4)	306.5(3)
	S4		331(1)	318.4(6)	321.9(4)	317.7(3)
	Ø Eu-S		297.5	300.3	294.8	293.5
Sn1	S8		250 (1)	251.4(6)	247.6(4)	248.1(2)
	S6		251 (1)	254.2(5)	254.6(4)	255.1(2)
	S1	2x	259.6(8)	258.7(4)	258.5(3)	259.6(2)
	S2	2x	261.8(7)	260.7(4)	261.2(3)	261.0(2)
	Ø Sn-S		257.3	257.4	256.9	257.4
	Sn2	S10		252(1)	252.0(6)	251.6(4)
S7			254(1)	254.4(6)	252.5(4)	253.2(3)
S5		2x	253.9(6)	245.5(4)	256.7(3)	256.3(2)
S3		2x	262.8(8)	237.8(5)	262.8(3)	264.1(2)
Ø Sn-S			256.6	245.5	257.2	257.8
Sn3		S9		238(1)	239.9(6)	240.4(4)
	S4	2x	247.4(6)	247.2(4)	245.9(2)	246.2(2)
	S12		254(1)	253.4(6)	251.9(4)	252.4(2)
	S11		251(1)	252.0(6)	253.6(4)	255.2(2)
	Ø Sn-S		247.6	247.9	247.5	248.0

Tabelle 13-21: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$; $x = 0.1-1$).

			$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.58}\text{Tb}_{0.43}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.49}\text{Dy}_{0.51}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.78}\text{Ho}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
Eu1	S8	2x	298.0(5)	299.3(3)	299.0(5)	299.2(3)
	S7	2x	303.5(3)	304.0(2)	303.7(5)	304.2(3)
	S6	2x	304.4(4)	304.6(3)	305.1(5)	304.3(2)
	S1		327.1(6)	328.2(4)	329.0(7)	328.1(4)
	S1		342.2(6)	343.16(4)	338.8(7)	343.3(4)
	Ø Eu-S		310.1	310.9	310.4	310.9
Ln/Eu2	S3		280.7(6)	278.6(3)	277.0(6)	279.5(3)
	S6	2x	280.9(3)	281.0(24)	278.7(4)	280.9(2)
	S2		282.6(5)	281.7(4)	279.6(6)	281.6(4)
	S1		281.8(6)	281.6(4)	280.0(6)	282.2(4)
	S7	2x	284.8(4)	282.9(3)	281.4(4)	282.5(3)
	Ø Ln-S		282.4	281.4	279.5	281.5
Eu3	S8		298.3(5)	296.3(2)	296.5(5)	296.5(2)
	S2	2x	299.2(6)	297.8(4)	298.9(6)	298.1(4)
	S12	2x	307.5(5)	303.5(3)	305.5(5)	303.6(3)
	S5		305.4(5)	305.9(4)	307.3(6)	305.6(4)
	S9	2x	316.4(5)	314.5(3)	316.3(5)	314.3(3)
	Ø Eu-S		306.2	304.2	305.7	304.1
Eu4	S3		294.6(6)	294.7(3)	295.8(6)	295.7(3)
	S10	2x	307.2(4)	305.2(37)	305.2(5)	304.3(3)
	S11	2x	305.9(3)	304.1(3)	305.4(5)	304.7(3)
	S9	2x	310.4(5)	312.2(3)	310.0(5)	311.3(3)
	S4		310.4(6)	310.7(3)	310.9(6)	312.0(3)
	Ø Eu-S		306.5	306.1	306.0	306.1
Eu5	S12		286.3(4)	287.2(3)	285.8(4)	287.0(3)
	S11		287.0(3)	288.8(2)	285.8(4)	289(1)
	S10		287.4(4)	289.0(3)	287.3(5)	288.7(3)
	S5		306.6(6)	311.4(3)	288.4(3)	312.5(3)
	S4		319.65(6)	322.7(4)	309.1(6)	322.9(3)
	Ø Eu-S		293.5	295.5	289.4	295.6
Sn1	S8		247.8(6)	248.1(4)	248.2(7)	248.11(4)
	S6		255.3(5)	254.2(4)	255.26(6)	254.24(4)
	S1	2x	259.2(4)	258.7(2)	258.9(4)	258.65(2)
	S2	2x	260.7(4)	260.9(2)	261.0(4)	260.85(2)
	Ø Sn-S		257.2	256.9	257.2	256.9
	Sn2	S10		252.5(6)	251.9(3)	251.9(6)
S7			253.1(6)	252.5(3)	251.9(6)	253.37(3)
S5		2x	256.7(3)	255.6(2)	255.0(4)	255.21(2)
S3		2x	263.5(5)	263.3(3)	262.3(5)	262.85(3)
Ø Sn-S			298.0(5)	257.0	256.4	257.0
Sn3		S9		257.7	240.1(4)	239.6(7)
	S4	2x	239.5(6)	246.1(2)	245.6(4)	245.96(2)
	S12		246.0(4)	252.6(4)	252.9(5)	252.69(4)
	S11		252.0(5)	253.4(4)	253.9(6)	253.44(4)
	Ø Sn-S		255.2(5)	247.7	247.5	247.8

Tabelle 13-22: Ausgewählte interatomare Abstände (in pm) von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$; $x = 0.1-1$).

			$\text{Eu}_{4.82}\text{Er}_{0.19}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.72}\text{Tm}_{0.28}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	
Eu1	S8	2x	297.6(4)	298.5(5)	Yb1/Eu1 297.8(2)	
	S7	2x	303.6(3)	303.3(5)		304.2(2)
	S6	2x	305.4(5)	304.8(5)		305.8(2)
	S1		330.4(7)	328.5(6)		332.0(2)
	S1		338.0(7)	339.2(6)		336.0(2)
	Ø Eu-S	310.2	310.1	310.5		
Ln/Eu2	S3		279.0(4)	277.9(6)	Yb2/Eu2 278.5(2)	
	S6	2x	278.9(4)	278.4(4)		278.0(2)
	S2		280.2(6)	280.5(6)		280.2(2)
	S1		280.(6)	279.3(6)		279.5(3)
	S7	2x	281.6(5)	281.3(4)		281.4(2)
	Ø Ln-S	280.1	279.6	279.6		
Eu3	S8		297.8(3)	296.4(5)	298.2(2)	
	S2	2x	296.9(5)	298.0(6)	298.4(2)	
	S12	2x	304.7(5)	305.0(5)	306.2(2)	
	S5		305.1(7)	306.7(6)	305.7(4)	
	S9	2x	315.9(5)	315.8(5)	315.7(2)	
	Ø Eu-S	304.7	305.1	305.6		
Eu4	S3		294.5(5)	295.1(6)	296.2(2)	
	S10	2x	305.1(5)	304.6(5)	305.8(2)	
	S11	2x	304.7(5)	305.4(5)	305.7(2)	
	S9	2x	309.5(5)	309.9(5)	309.2(2)	
	S4		310.1(7)	310.8(6)	310.5(3)	
	Ø Eu-S	305.4	305.7	306.0		
Eu5	S12		286.3(4)	286.2(4)	Yb3/Eu5 286.3(2)	
	S11		286.9(5)	286.9(5)		287.4(2)
	S10		287.6(4)	288.2(4)		287.4(2)
	S5		307.5(6)	308.3(6)		307.4(3)
	S4		319.0(7)	321.8(6)		318.3(2)
	Ø Eu-S	293.5	294.1	293.5		
Sn1	S8		246.3(6)	247.7(6)	248.31(2)	
	S6		254.8(6)	255.2(6)	254.63(2)	
	S1	2x	258.7(4)	258.9(4)	259.27(2)	
	S2	2x	260.5(3)	260.9(4)	260.98(2)	
		Ø Sn-S	256.6	257.1	257.24	
Sn2	S10		251.0(6)	251.9(6)	252.61(2)	
	S7		251.5(6)	252.1(6)	251.93(3)	
	S5	2x	256.5(5)	255.5(4)	256.82(2)	
	S3	2x	262.5(5)	262.0(5)	262.90(2)	
		Ø Sn-S	256.8	256.5	257.3	
Sn3	S9		240.3(6)	240.1(6)	240.51(3)	
	S4	2x	245.5(4)	245.3(4)	246.07(2)	
	S12		251.4(6)	252.4(5)	252.40(2)	
	S11		253.8(6)	254.1(5)	254.62(2)	
		Ø Sn-S	243.3	247.4	247.9	

Tabelle 13-23: Ausgewählte Winkel /° von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$; $x = 0.1-1$).

		$\text{Eu}_{4.61}\text{La}_{0.39}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.78}\text{Ce}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{PrSn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{SmSn}_3\text{S}_{12}$
S8 – Sn1 – S6		173.8(4)	176.2(1)	174.0(1)	174.4(1)	174.1(1)
S8 – Sn1 – S1	2x	93.60(3)	91.30(3)	93.5(3)	93.8(3)	93.4(3)
S8 – Sn1 – S2	2x	92.0(1)	91.2(8)	90.5(8)	90.3(8)	90.4(8)
S6 – Sn1 – S1	2x	90.0(1)	91.3(1)	90.0(1)	90.3(1)	90.4(1)
S6 – Sn1 – S2	2x	86.1(2)	86.8(2)	86.1(2)	86.0(2)	85.5(2)
S1 – Sn1 – S1		98.8(3)	98.8(3)	98.6(3)	98.8(3)	98.6(3)
S1 – Sn1 – S2	2x	81.9(3)	81.4(3)	81.7(3)	81.8(3)	81.7(3)
S1 – Sn1 – S2	2x	178.2(4)	178.1(4)	176.5(4)	175.8(4)	175.9(1)
S2 – Sn1 – S2		97.5(3)	98.1(3)	97.6(3)	97.4(3)	97.8(3)
S10 – Sn2 – S7		173.7(1)	173.2(1)	173.0(2)	173.2(1)	173.5(1)
S10 – Sn2 – S5	2x	90.4(2)	90.3(2)	90.4(2)	89.9(2)	89.9(2)
S10 – Sn2 – S3	2x	88.4(3)	88.4(3)	87.4(3)	89.9.4(3)	89.9(3)
S7 – Sn2 – S5	2x	93.1(2)	94.1(2)	94.0(2)	94.5(2)	94.2(2)
S7 – Sn2 – S3	2x	87.1(3)	87.1(3)	88.4(3)	88.0(3)	87.6(3)
S5 – Sn2 – S5		99.7(3)	99.7(3)	99.7(3)	100.1(3)	99.9(3)
S5 – Sn2 – S3	2x	81.8(4)	81.8(4)	81.8(3)	81.8(3)	81.8(3)
S5 – Sn2 – S3	2x	177.5(4)	178.0(4)	177.0(4)	177.1(4)	177.4(4)
S3 – Sn2 – S3		96.6(3)	96.6(3)	96.5(3)	96.1(3)	96.649(3)
S9 – Sn3 – S4	2x	127(1)	126(1)	126(1)	126.8(1)	126.9(1)
S9 – Sn3 – S12		88(1)	83.8(1)	89.8(1)	87.9(1)	88.9(1)
S9 – Sn3 – S11		88(1)	83.8(1)	89.8(1)	87.9(1)	88.9(1)
S4 – Sn3 – S4		106(1)	106.1(1)	106(1)	106.1(1)	105.9(1)
S4 – Sn3 – S12	2x	93.27(3)	92.87(3)	92.4(3)	94.1(3)	93.3.4(3)
S4 – Sn3 – S11	2x	89.1(1)	89.1(1)	89.5(1)	89.1(1)	89.1(1)
S12 – Sn3 – S11		176.2(1)	176.2(1)	177.2(1)	176.0(1)	176.2(1)
S4 – Sn3 – S12	2x	93.3(3)	93.3(3)	92.4(3)	94.1(3)	93.2(3)

Tabelle 13-24: Ausgewählte Winkel /° von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$; $x = 0.1-1$).

		$\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.58}\text{Tb}_{0.43}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.49}\text{Dy}_{0.51}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.78}\text{Ho}_{0.22}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$
S8 – Sn1 – S6		174.4(1)	173.9(1)	174.5(1)	173.8(1)
S8 – Sn1 – S1	2x	93.4(3)	93.5(3)	93.5(3)	93.7(3)
S8 – Sn1 – S2	2x	90.3(8)	90.5(8)	90.8(8)	90.3(8)
S6 – Sn1 – S1	2x	90.3(1)	90.5(1)	93.5(1)	90.3(1)
S6 – Sn1 – S2	2x	86.2(2)	86.1(2)	86.1(2)	86.1(2)
S1 – Sn1 – S1		98.8(3)	98.8(3)	98.5(3)	98.5(3)
S1 – Sn1 – S2	2x	81.4(3)	81.7(3)	81.9(3)	82.0(3)
S1 – Sn1 – S2	2x	176.2(4)	176.4(4)	175.9(4)	176.1(4)
S2 – Sn1 – S2		97.5(3)	97.6(3)	98.5(3)	97.4(3)
S10 – Sn2 – S7		172.9(1)	172.6(1)	173.0(1)	172.7(1)
S10 – Sn2 – S5	2x	92.3(2)	91.0(2)	90.4(2)	91(2)
S10 – Sn2 – S3	2x	88.4(3)	88.3(3)	86.6(3)	88.4(3)
S7 – Sn2 – S5	2x	93.1(2)	93.7(2)	94.1(2)	93.7(2)
S7 – Sn2 – S3	2x	86.1(3)	86.8(3)	87.3(3)	87.1(3)
S5 – Sn2 – S5		100.7(3)	100.4(3)	96.9(3)	100.3(3)
S5 – Sn2 – S3	2x	81.7(3)	81.6(3)	81.8(3)	81.6(3)
S5 – Sn2 – S3	2x	178(1)	178.0(4)	177.9(4)	178.0(4)
S3 – Sn2 – S3		96.4(3)	96.5(3)	96.8(3)	96.649(3)
S9 – Sn3 – S4	2x	127(1)	127.0(1)	126.9(1)	127(1)
S9 – Sn3 – S12		88.3(1)	87.1(1)	88(1)	87(1)
S9 – Sn3 – S11		88.3(1)	88(1)	88(1)	87(1)
S4 – Sn3 – S4		106.0(1)	105.9(1)	106.1(1)	106(1)
S4 – Sn3 – S12	2x	93.2(3)	93.0(3)	92.7(3)	93.2(3)
S4 – Sn3 – S11	2x	89.2(1)	88.3(1)	89.6(1)	89.1(1)
S12 – Sn3 – S11		175.7(1)	175.6(1)	176.2(1)	175.6(1)
S4 – Sn3 – S12	2x	93.3(3)	93.2(3)	92.7(3)	93.2(3)

13 Anhang

Tabelle 13-25: Ausgewählte Winkel /° von $\text{Eu}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$; $x = 0.1-1$).

		$\text{Eu}_{4.82}\text{Er}_{0.19}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.7}\text{Tm}_{0.3}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_{4.43}\text{Yb}_{0.57}\text{Sn}_3\text{S}_{12}$	$\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$
S8 – Sn1 – S6	2x	174.0(1)	173.6(1)	173.7(1)	173.4(1)
S8 – Sn1 – S1	2x	93.8(3)	93.5(3)	94.0(3)	94.1(3)
S8 – Sn1 – S2	2x	90.4(8)	90.5(8)	90.5(8)	90.2(8)
S6 – Sn1 – S1	2x	90.0(1)	90.7(1)	90.2(1)	90.5(1)
S6 – Sn1 – S2		85.7(2)	85.3(2)	85.3(2)	85.2(2)
S1 – Sn1 – S1	2x	98.6(3)	98.3(3)	98.3(3)	98.4(3)
S1 – Sn1 – S2	2x	81.7(3)	82.1(3)	82.07(3)	81.9(3)
S1 – Sn1 – S2		175.8(4)	176.0(4)	175.5(4)	175.4(4)
S2 – Sn1 – S2		97.6(3)	97.2(3)	97.4(3)	97.5(3)
S10 – Sn2 – S7	2x	173.1(1)	173.2(1)	173.1(1)	172.5(1)
S10 – Sn2 – S5	2x	90.3(2)	90.3(2)	90.1(2)	91.0(2)
S10 – Sn2 – S3	2x	88.6(3)	88.6(3)	86.8(3)	88.4(3)
S7 – Sn2 – S5	2x	94.1(2)	94.1(2)	94.4(2)	93.9(2)
S7 – Sn2 – S3		86.8(3)	86.9(3)	88.6(3)	85.9(3)
S5 – Sn2 – S5	2x	99.7(3)	100.0(3)	99.5(3)	99.5(3)
S5 – Sn2 – S3	2x	81.8(3)	81.8(3)	81.8(3)	81.8(3)
S5 – Sn2 – S3		178.1(4)	178 (2)	178.0(4)	178.7(4)
S3 – Sn2 – S3		96.7(3)	96.7(3)	96.4(3)	96.8(3)
S9 – Sn3 – S4	2x	126.9(1)	127(1)	127.1(1)	127(1)
S9 – Sn3 – S12		87.8(1)	87.5(1)	87.7(1)	87(1)
S9 – Sn3 – S11		88.5(1)	88.5(1)	88.3(1)	88(1)
S4 – Sn3 – S4	2x	106.1(1)	105.9(1)	105.6(1)	106(1)
S4 – Sn3 – S12	2x	93.6(3)	93.1(3)	94.0(3)	93.4(3)
S4 – Sn3 – S11		88.6(1)	89.2(1)	88.3(1)	89.3(1)
S12 – Sn3 – S11	2x	176.3(1)	176.1(1)	176.0(1)	175.5(1)
S4 – Sn3 – S12		93.6(3)	93.1(3)	94.0(3)	93.4(3)

13 Anhang

Tabelle 13-26: Details der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$, (unten: Ortsparameter).

Summenformel	$\text{Eu}_4\text{GdSn}_3\text{S}_{12}$
M / g mol^{-1}	1506.0(4)
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmc2_1$ (Nr. 26)
a / pm	393.22(2)
b / pm	2021.07(6)
c / pm	1153.22(2)
$V / 10^6 \text{pm}^3$	918.73(9)
Z	2
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4.857
Messtemperatur / K	295
Diffraktometer	STOE STADI P
Strahlung	$\text{MoK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 71.07 \text{ pm}$
Messbereich	$5.0^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$
Datenpunkte	4523
Anzahl beob. Reflexe	563
Profilparameter	48
Atomparameter	24
d -Bereich	1.1 - 20.1
wR_p	0.0716
R_p	0.0530

	Wyck	x	y	z
Eu1	$2b$	-1/2	0.0836(4)	0.8081(5)
Gd2	$2b$	-1/2	0.1062(3)	0.1722(6)
Eu3	$2b$	-1/2	0.2603(6)	0.5885(8)
Eu4	$2b$	-1/2	0.3818(2)	0.2255(2)
Eu5	$2b$	-1/2	0.5888(2)	0.3474(2)
Sn1	$2a$	-1/2	0.0883(3)	0.4795(4)
Sn2	$2a$	0	0.2497(2)	0.9944(4)
Sn3	$2a$	0	0.5755(1)	0.0112(3)
S1	$2b$	0	0.0167	0.5600
S2	$2b$	-1/2	0.1598	0.4036
S3	$2b$	-1/2	0.2429	0.1506
S4	$2b$	-1/2	0.5119	0.0775
S5	$2b$	1/2	0.7457	0.3608
S6	$2a$	1/2	0.0299	0.2926
S7	$2a$	0	0.1241)	0.0058
S8	$2a$	0	0.1581	0.6643
S9	$2a$	0	0.3211	0.4072
S10	$2a$	0	0.3731	0.0236
S11	$2a$	0	0.4831	0.3201
S12	$2a$	0	0.645	0.1953

$$\begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & -0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} -0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -0.5 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -0.5 & 0 & -0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.5 & 0 & -0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -0.5 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0.5 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0.5 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Abbildung 13-1: Sechslingsmatrizen für die Transformation der sechs orthorhombischen Individuen aus der hexagonalen Zelle (monokline Aufstellung).

14 Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Neumeier, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 371.
- [2] H. R. Kirchmayer, *Appl. Phys.* **1973**, *1*, 187.
- [3] H. A. Höpfe, Dissertation, LMU München, **2003**.
- [4] J. Strähle, E. Schweda, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Jander-Blasius, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (Germany), **2006**.
- [5] E. A. Radkevich, O. P. Poyakova, *Neues Jahrbuch für Mineralogie* **1960**, *94*, 191.
- [6] G. Rocktäschel, W. Ritter, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1964**, *19b*, 958.
- [7] J. Olivier-Fourcade, J. C. Dumas, M. Riber, E. Philippot, *J. Solid State Chem.* **1978**, *23*, 155.
- [8] S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *424*, 265.
- [9] J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1561.
- [10] D. Johrendt, *Acta Crystallogr.* **2002**, *E58*, i52.
- [11] B. Krebs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 13.
- [12] J. H. Liao, C. Varotsis, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2453.
- [13] J. C. Jumas, E. Philippot, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, M. Maurin, *J. Solid State Chem.* **1975**, *14*, 319.
- [14] K. Susa, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 75.
- [15] W. Mark, O. Lindquist, J. C. Jumas, E. Philippot, *Acta Crystallogr.* **1974**, *B30*, 2620.
- [16] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 291.
- [17] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 293.
- [18] S. Yamaoka, B. Okai, *Mat. Res. Bull.* **1970**, *5*, 789.
- [19] A. Le Beuze, H. Loirat, M. C. Zerrouki, R. Lissillour, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 80.
- [20] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 303.
- [21] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *393*, 241.
- [22] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 297.
- [23] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 299.
- [24] B. Krebs, W. Schiwy, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *398*, 63.
- [25] C.-W. Park, M. A. Pell, J. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4555.
- [26] S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 1191.
- [27] S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 3898.
- [28] R. Pocha, M. Tampier, R. D. Hofmann, B. D. Mosel, R. Pöttgen, D. Johrendt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1379.
- [29] R. Pocha, Dissertation, LMU München, **2004**.
- [30] V. A. Gasyimov, O. M. Aliev, V. M. Ragimova, E. A. Bakhshalieva, *Kimya Problemlari Jurnalı* **2005**, 128.
- [31] J. Schlirf, H. J. Deiseroth, C. Reiner, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2001**, *18*, 130.
- [32] K. O. Klepp, F. Fabian, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 406.

- [33] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1965**, 6, 241.
- [34] H. Brauer, *Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie*, Enke Verlag, **1960**.
- [35] WinXPow, Powder Diffraction Software Package, v 2.12, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **2005**.
- [36] P.-E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, 120, 375.
- [37] P.-E. Werner, TREOR90, Universität Stockholm (Schweden), **1990**.
- [38] P.-E. Werner, L. Errikson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [39] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [40] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [41] STOE WinXPow THEO, v1.18. **2000**.
- [42] WinXPow Search, v2.08. STOE & Cie GmbH, Darmstadt **2005**.
- [43] JCPDS, International Center for Diffraction Data, Swathmore (USA), **1992**.
- [44] R. B. von Dreele, A. C. Larson, GSAS, General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (CA, USA), **2000**.
- [45] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.
- [46] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [47] ORIGIN, Data Analysis and Technical Graphics Software, v6.1. Origin Lab Corporation, Nothampton (MA, USA) **2000**.
- [48] Y. Amemiya, J. Miyahara, *Nature (London)* **1988**, 336, 89.
- [49] BASREADER, Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, v2.13a. Straubenhardt (Germany), **1994**.
- [50] TINA, Raytest Isotopenmessgeräte GmbH, v2.10g. Straubenhardt (Germany), **1993**.
- [51] G. M. Sheldrick, XPREP, Data Preparation & Reciprocal Space Exploration, Siemens Analytical X-ray Instruments, v6.12. **1996**.
- [52] X-RED, Data Reduction Program, v1.19, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **1999**.
- [53] X-SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, v1.06, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **1999**.
- [54] WinXPow, Video System, v 1.35b, STOE & Cie GmbH, Darmstadt (Germany), **2000**.
- [55] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.
- [56] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, University of Göttingen **1997**.
- [57] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen **1997**.
- [58] W. Kraus, G. Nolze, POWDERCELL, v1.8a, Berlin, **1996**.
- [59] K. Brandenburg, Diamond, Program for X-ray Structure Analysis, v3.0d, Crystal Impact GbR, Bonn, **2005**.
- [60] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, Leipzig (Germany), **1999**.
- [61] B. I. Bleaney, *Electricity and Magnetism*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford (England), **1994**.
- [62] M. Gerloch, *Magnetism and ligand-field analysis*, Cambridge University Press, Cambridge (England), **1983**.
- [63] S. J. Swithenby, *Contemp. Phys.* **1974**, 15, 249.
- [64] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1962**, 251.
- [65] B. D. Josephson, *Adv. Phys.* **1965**, 419.
- [66] P. Gütllich, *Chem. Uns. Zeit* **1970**, 4, 133.
-

14 Literaturverzeichnis

- [67] P. Gütlich, *Chem. Uns. Zeit* **1971**, 5, 131.
- [68] P. Gütlich, *Mößbauer Spectroscopy in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin (Germany), **1975**.
- [69] P. Schnabel, *Philips. Res. Repts.* **1964**, 19, 43.
- [70] KEITHLEY, *Low Level Measurements, Precision DC Current, Voltage and Resistance Measurements*, 5 ed., Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, **1998**.
- [71] C. Kranenberg, LEITMESS, v2.5. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Germany), **1998**.
- [72] L. J. van der Pauw, *Philips. Res. Repts.* **1958**, 13, 1.
- [73] L. J. van der Pauw, *Philips. Tech. Rev.* **1958**, 20, 220.
- [74] INCA, v4.02, Oxford Instruments Analytical Limited, 1998 - 2002.
- .
- [75] K. O. Klepp, F. Fabian, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54b, 1505.
- [76] A. le Blanc, J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **1972**, 274, 786.
- [77] M. Guittard, M. Julien-Pouzol, S. Jaulmes, *Mat. Res. Bull.* **1976**, 1073.
- [78] S. Jaulmes, *Acta Crystallogr.* **1974**, B30, 2283.
- [79] S. Altmannshofer, Diplomarbeit, LMU (München), **2004**.
- [80] J. Flahaut, P. Laruelle, M. Guittard, S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, C. Lavenant, *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 125.
- [81] M. Guittard, S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, E. Barthelemy, J. Flahaut, *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **1983**, 296, 249.
- [82] R. Pocha, D. Johrendt, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6830.
- [83] S. Jaulmes, M. Julien-Pouzol, P. Laruelle, M. Guittard, *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 79.
- [84] T. I. Volkonskaya, A. G. Gorobets, S. A. Kizhaev, I. A. Smirnov, V. V. Tikhonov, M. Guittard, C. Lavenant, J. Flahaut, *Phys. Status Solidi A* **1980**, 57, 731.
- [85] P. Wachter, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 2*, North-Holland, Amsterdam **1979**.
- [86] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1981**.
- [87] P. E. Lippens, *Phy. Rev. B* **1999**, 60, 4576.
- [88] M. Rotter, Forschungsbericht, LMU (München), **2006**.
- [89] A. Schödel, Forschungsbericht, LMU (München), **2007**.
- [90] P. Jakubcova, D. Johrendt, C. Peter Sebastian, S. Rayaprol, R. Poettgen, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62, 5.
- [91] H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 349, 201.
- [92] H. Bärnighausen, F. Lange, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1747.
- [93] T. Scheid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2429.
- [94] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, second ed., ASM International, Metals Park OH, **1991**.
- [95] B. W. Eichhorn, *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 42*, Wiley, New York, **1994**.
- [96] J. Cousseau, L. Trichet, J. Rouxel, *Bull.Soc.Chim. Fr.* **1973**, 872.
- [97] F. Lissner, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 159.
- [98] C. Rumpf, W. Bensch, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55, 595.

- [99] R. Lelieveld, D. J. W. Ijdo, *Acta Crystallogr.*, **1980**, B36, 2223.
- [100] B. Chen, B. Eichhorn, *Mat. Res. Bull.* **1991**, 26, 1035.
- [101] B. H. Chen, B. Eichhorn, W. Wong, *Mat. Res. Bull.* **1994**, 50, 161.
- [102] B. H. Chen, W. Wong, B. Eichhorn, *J. Solid State Chem.* **1993**, 103, 75.
- [103] P. Colombet, M. Danot, J. C. Jumas, E. Philippot, *C. R. Seances Acad. Sci. (Ser. C.)* **1978**, 287.
- [104] L. J. Tranchitella, F. J.C., P. K. Dorhout, P. M. Van Calcar, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7639.
- [105] S. Masanobu, Y. Yoshiyuki, M. Onoda, *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 286.
- [106] C. Sourisseau, S. P. Gwet, P. Gard, *J. Solid State Chem.* **1988**, 72, 257.
- [107] K. O. Klepp, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **1995**, Suppl. 9, 188.
- [108] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch.* **1999**, 55b, 39.
- [109] R. Thillinski, C. Rumpf, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1405.
- [110] F. Q. Huang, J. A. Ibers, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 2346.
- [111] M. Onoda, M. Saeki, *J. Solid State Chem.* **1993**, 102, 100.
- [112] L. J. Tranchitella, B. Chen, J. C. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Solid State Chem.* **1997**, 130, 20.
- [113] A. Mar, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **1992**, C48, 771.
- [114] B. Chen, B. Eichhorn, P. E. Franwick, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1788.
- [115] C.-S. Lee, K. M. Kleinke, H. Kleinke, *Solid State Sciences* **2005**, 7, 1049.
- [116] T. G. Cherkasova, V. V. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Khim.* **1977**, 22, 2711.
- [117] P. C. Donohue, W. Jeitschko, *Mat. Res. Bull.* **1974**, 9, 1333.
- [118] W. Jeitschko, P. C. Donohue, *Acta Crystallogr.* **1975**, B31, 1890.
- [119] G. V. Kokhno, V. V. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Khim.* **1977**, 22, 2111.
- [120] M. K. Chernous, G. V. Kokhno, in *Proceedings of the Scientific Practical Conference on "Young Scientists and Specialists of Tomsk Region in Ninth Five-Year Plan: Chemistry"*, Univ. Tomsk, **1975**.
- [121] M. Picon, J. Flahaut, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1955**, 240, 784.
- [122] V. V. Serebrennikov, R. N. Senova, G. V. Kokhno, *Zh. Neorg. Khim.* **1979**, 24, 1396.
- [123] T. V. Kazarbina, Y. M. Maksimov, V. V. Serebrennikov, *Zh. Neorg. Khim.* **1981**, 26, 1987.
- [124] Y. L. I. Klawitter, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2004**.
- [125] A. Mar, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr.* **1992**, C48, 771.
- [126] T. Sirtl, Forschungsbericht, LMU (München), **2007**.
- [127] N. Behrmann, Forschungsbericht, LMU (München), **2007**.
- [128] T. V. Kazarbina, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* **1992**, 1, 544.
- [129] H. Hahn, B. Harder, U. Mutschke, P. Ness, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 292, 82.

15 Publikationen

Wichtige Ergebnisse dieser Arbeit wurden in den unten aufgeführten Publikationen veröffentlicht. Publikationen, die außerhalb des hier bearbeiteten Forschungsthemas veröffentlicht wurden, sind ebenfalls aufgeführt. Außerdem stehen die kristallographischen Daten der über Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen unter den angegebenen CSD-Nummern beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (crysdata@fiz-karlsruhe.de).

A. Publikationsliste

Structure, magnetic properties and ^{151}Eu , ^{119}Sn Moessbauer spectroscopy of $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ and $\text{Eu}_4\text{LuSn}_3\text{S}_{12}$

P. Jakubcová, D. Johrendt, C. P. Sebastian, S. Rayaprol, R. Pöttgen
Z. Naturforsch., B **2007**, 62, 5.

Microstructural Effects on the Luminescence Intensity of Pr^{3+} -doped CaTiO_3

P. Boutinaud, E. Pinel, G. Bertrand, R. Mahiou, P. Jakubcová, S. Kasa
Ceramics-Silikáty, **2002** 46 (4) 121-126.

Influence of intensifying means on sand grain dissolution in glass melt as indicated by CFD simulation

S.Kasa, P. Jakubcová, M. Dubcová
Glass Technology, **2002**, 43C, 56-62, ISSN:0900682-39-6.

B. Tagungsbeiträge

P. Jakubcová (eigener Vortrag)

Neue Thiostannate mit Seltenerd-Elementen

Hirschegg-Seminar für Festkörperchemie, Hirschegg, Österreich 07/06-10/06/2007

15 Publikationen

P. Jakubcová (eigener Vortrag)

Eu₅Sn₃S₁₂ und Eu₅Zr₃S₁₂

Hirschegg-Seminar für Festkörperchemie, Hirschegg, Österreich 22/5-25/5/2008

C. CSD-Nummern

Eu₅Sn₃S₁₂ CSD-416862

Eu₄LuSn₃S₁₂ CSD-416861

16 Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Petra Jakubcová
Geburtsdatum	04. März 1977
Geburtsort	Opočno (Tschechische Republik)
Nationalität	tschechisch
Familienstand	verheiratet

SCHULBILDUNG

1983 – 1991	Grundschule Z. Nejedlého Dobruška, Tschechische Republik
1991– 1995	Gymnasium Dobruška, Tschechische Republik Abschluss: Abitur

HOCHSCHULSTUDIUM

Sept. 1995 – Juni 2000	Chemisch-Technologische Universität in Prag Chemie und Technologie der anorganischen Materialien (Magisterstudienprogramm) Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Thema: „ <i>Einfluss der Intensifikationsmittel auf die Auflösung der SiO₂ beim Glasmassenschmelzen</i> “ Abschluss: Diplom-Ingenieur Chemie
Aug. 2000 – April 2002	Chemisch-Technologische Universität in Prag Chemie und Technologie der anorganischen Materialien (Promotionsstudium)

- Mai. 2001 – Juli 2001 ENSCCF – Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand,
Frankreich

Socrates/Erasmus Aufenthalt bei Prof. P. Boutinaud
Forschungsprojekt: “*Microstructural Effects on the
Luminescence Intensity of Pr³⁺-doped CaTiO₃*”
- seit April 2004 Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-
Universität München im Arbeitskreis von Prof. Dr. D.
Johrendt

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

- Aug. 1998 – Dez 1999 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl Glas und Keramik an
der Chemisch-Technologische Universität in Prag
- Aug. 2000 – April 2002 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Glas und
Keramik an der Chemisch-Technologischen Universität in
Prag
- Seit April 2004 wissenschaftliche Angestellte am Lehrstuhl für
Anorganische Festkörperchemie der Ludwig-Maximilians-
Universität München