

Universität Regensburg

Institut für Anorganische Chemie

**Synthese, Strukturchemie und physikalische  
Untersuchungen an Mangan-, Eisen- und  
Quecksilber-Chalkogenometallatverbindungen**



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und  
Pharmazie der Universität Regensburg

vorgelegt von Alois Lecker  
aus Ränkam

November 2011

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2006 bis Juni 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.  
Einreichung des Promotionsgesuchs: September 2011  
Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2011

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. H. Brunner  
1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner  
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. N. Korber  
Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. B. Dick

*Meinen Lieben gewidmet*

### Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulängliche Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer andern Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, 2011

Alois Lecker

*"Der Mensch ist der Meister seines Schicksals."*

Johann Wolfgang von Goethe



Diese Arbeit wäre ohne die fachliche und persönliche Unterstützung zahlreicher Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen allen möchte ich hiermit danken.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Durchführung der experimentellen Arbeit an seinem Arbeitskreis und die große wissenschaftliche Freiheit hinsichtlich der Auswahl der Themen.

Herrn Prof. Dr. Werner Kunz und seinem Mitarbeiter Herrn Björn Bartel für die raster-elektronenmikroskopische Analyse einiger Proben und die dabei entstandenen REM-Aufnahmen.

Herrn Prof. Dr. Rainer Winter und seinen Mitarbeitern Michael Linseis und Florian Pevny für ihre Hilfe bei der Aufnahme von UV/VIS-Spektren.

Herrn Dr. Michael Bräu, Herrn Dr. Daniel Kurowski und Herrn Anton Pointner für die im Rahmen ihrer Promotions- bzw. Zulassungsarbeit durchgeführten Synthesen und Analysen einiger Mangan- und Eisenverbindungen, deren Ergebnisse auch in diese Arbeit mit einfließen.

Herrn Franz Rau sowie Herrn Florian Truksa, die mich bei der Präparation einiger Verbindungen tatkräftig unterstützten.

Frau Dr. Martina Andratschke für die zuverlässige Betreuung des Pulverdiffraktometers mit dem diverse Pulverdiffraktogramme aufgezeichnet wurden, von denen auch einige in diese Arbeit enthalten sind.

Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber, die mir den eigenständigen Umgang mit einem STOE IPDS I ermöglichten und mir stets genügend Messzeit einräumten.

Frau Ulrike Schießl, Frau Daniela Garcia und Herrn Manuele Avola für die gute und schnelle Bearbeitung meiner DTA-Proben.

Frau Daniela Garcia sowie Herrn Tomas Rödl, welche die in dieser Arbeit enthaltenen Raman-Spektren aufzeichneten.

Herrn PD Dr. Richard Wehrich und Herrn Florian Pielhofer, denen ich die Berechnung der elektronischen Bandstruktur sowie der DOS und TDOS einer Verbindung verdanke.



Herrn Dr. Hans Zwicknagl für seine langjährige Freundschaft und das erste Korrekturlesen dieser Arbeit.

Unserer Sekretärin Frau Katharina Kaschura für ihre unerschöpflichen Papierreserven und ihrer Hilfe bei vielen organisatorischen Problemen.

Meinen ehemaligen Kommilitonen und Arbeitskollegen Herrn Dr. Stefan Lange, Herrn Dr. Michael Leitl und Herrn Dr. Stefan Seidlmayer mit denen mich gemeinsame Erinnerungen an eine schöne Studienzeit verbindet.

Des weiteren danke ich allen gegenwärtigen und ehemaligen Arbeitskollegen am Lehrstuhl von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für das gute Arbeitsklima und ihre Freundschaft:

Frau Dr. Irina Anuscă, Frau Sharareh Arab Bagheri, Herr Frederik Bachhuber, Herr Sven Bauernfeind, Herr Dr. Thomas Bernert, Herr Johannes Bucher, Herr Stephan Dankesreiter, Herr Stephan Eckl, Herr Anatoli Esch, Herr Dominik Frank, Herr Sebastian Greil, Herr Wilhelm Haas, Frau Heike Hack, Herr Dr. Jung Hoon Hong, Frau Dr. Diana Hoppe, Herr Sebastian Huber, Frau Freya von Krziwanek, Herrn Kurt G. Lange, Frau Iris Luber, Herr Sebastian Maderlehner, Herr Prof. Dr. Tom Nilges, Herr Dr. Patrick Pohla, Herr Philipp Peter, Herr Dr. Christian Preitschaft, Herr Jan Rothballer, Herr Dr. Andreas Roduch, Frau Nadia Rück, Herr Alexander Spengler, Herr Roland Stadler, Frau Marta Walczak, Frau Dr. Karolina Warzycha und Herr Matthias Übler.

Herausheben möchte ich hier auch die sehr große kameradschaftliche Verbundenheit innerhalb des Lehrstuhls, welche durch diverse gemeinsame Aktivitäten wie Tagungsbesuche, Lehrstuhlausflüge, Fußballturniere, gemeinsame Kaffeepausen, Grillabende und Kinobesuche entstand, während denen oft sehr interessante und lustige Diskussionen stattfanden.

Allen Mitgliedern des JungChemikerForums Regensburg für die kreative Zusammenarbeit bei gemeinsamen Aktionen wie dem alljährlichen „Schülerpraktikum“ und der Veranstaltung „Chemie in der Grundschule“.



# Inhaltsverzeichnis

<b>I Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II Experimenteller und Methodischer Teil</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Experimenteller Teil</b>	<b>3</b>
2.1.1 Verwendete Chemikalien	3
2.1.2 Präparation der Verbindungen	4
<b>2.2 Methodischer Teil</b>	<b>5</b>
2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	5
2.2.2 Einkristalldiffraktometrie	5
2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	6
2.2.4 Thermische Analyse	6
2.2.5 UV/VIS-Spektroskopie	6
2.2.6 Raman-Spektroskopie	7
2.2.7 Bandstruktur- und DOS-Rechnungen	7
2.2.8 Gruppe-Untergruppe-Beziehung	7
<b>III Untersuchungen zu den Mischkristallreihen</b>	<b>9</b>
<b>MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> und MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Se<sub>4</sub></b>	
<b>3.1 Motivation</b>	<b>9</b>
<b>3.2 Synthese und Charakterisierung der Edukte MnS, MnSe, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>	<b>12</b>
<b>3.3 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub></b>	<b>13</b>
<b>3.3.1 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub></b>	<b>13</b>
<b>3.3.2 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase MnBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub></b>	<b>15</b>
<b>3.3.3 Synthese der Mischkristallreihe MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub></b>	<b>17</b>
<b>3.3.4 Charakterisierung der MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> Mischkristallreihe mittels Pulverdiffraktometrie</b>	<b>18</b>

3.3.5 Charakterisierung einzelner Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$ . . . . .	23
durch Einkristallstrukturanalyse	
3.3.5.1 Die Verbindung $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ . . . . .	23
3.3.5.2 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$ . . . . .	23
3.3.5.3 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ . . . . .	24
3.3.6 Ein strukturechemischer Vergleich der untersuchten Verbindungen . . . . .	26
3.3.6.1 Die strukturechemische Verwandtschaft zwischen $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ , $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$ . . . . .	26
und $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$	
3.3.6.2 Die Besetzung der Manganlagen . . . . .	27
3.3.6.3 Die Bindungsverhältnisse und Volumina in den $\text{MeS}_6$ -Oktaedern . . . . .	28
3.3.6.4 Die Bindungsverhältnisse in den $\text{Bi/SbS}_6$ -Oktaedern und $\text{Bi/SbS}_7$ -Polyedern . . . . .	29
<b>3.4 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe . . . . .</b>	<b>32</b>
<b><math>\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4</math></b>	
3.4.1 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ . . . . .	32
3.4.2 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$ . . . . .	34
3.4.3 Synthese der Mischkristallreihe $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ . . . . .	36
3.4.4 Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ mittels . . . . .	36
Pulverdiffraktometrie	
3.4.5 Charakterisierung einzelner Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ . . . . .	40
durch Einkristallstrukturanalyse	
3.4.5.1 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ . . . . .	40
3.4.5.2 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ . . . . .	40
3.4.5.3 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$ . . . . .	41
3.4.6 Ein strukturechemischer Vergleich der untersuchten Verbindungen . . . . .	43
3.4.6.1 Die strukturechemische Verwandtschaft zwischen $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ , . . . . .	43
$\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ und $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$	
3.4.6.2 Die Besetzung der Manganlagen . . . . .	44
3.4.6.3 Die Bindungsverhältnisse und Volumina in den $\text{MeS}_6$ -Oktaedern . . . . .	45
3.3.6.4 Die Bindungsverhältnisse in den $\text{Bi/SbSe}_6$ -Oktaedern und $\text{Bi/SbSe}_7$ -Polyedern . . . . .	46
<b>3.5 Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>49</b>
<b>IV Untersuchungen zur Mischkristallreihe <math>\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}</math> . . . . .</b>	<b>54</b>
<b>4.1 Motivation . . . . .</b>	<b>54</b>

<b>4.2 Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen <math>\text{FeUS}_3</math> und <math>\text{MnSbS}_2\text{Cl}</math> bzw. <math>\text{FeSbS}_2\text{Br}</math></b>	<b>58</b>
<b>4.3 Synthese und Charakterisierung der Edukte <math>\text{FeS}</math>, <math>\text{SbSBr}</math> und <math>\text{BiSBr}</math></b>	<b>61</b>
<b>4.4 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe <math>\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}</math></b>	<b>62</b>
4.4.1 Synthese der Mischkristallreihe $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$	62
4.4.2 Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$ mittels Pulverdiffraktometrie	62
4.4.3 Charakterisierung einzelner Verbindungen der Mischkristallreihe $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$ durch Einkristallstrukturanalyse	66
4.4.3.1 Die Verbindung $\text{FeSbS}_2\text{Br}$	66
4.4.4 Ein strukturehemischer Vergleich der untersuchten Verbindungen	67
4.4.4.1 Die strukturehemische Verwandtschaft zwischen $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ , $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$ und $\text{FeBiS}_2\text{Br}$	67
4.4.4.2 Die Bindungsverhältnisse und Volumina in den $\text{FeS}_6$ - und $\text{FeS}_2\text{Br}_4$ -Oktaedern	68
4.4.4.3 Die Bindungslängen in den $\text{Bi/SbS}_5$ -Pyramiden	69
<b>4.5 Zusammenfassung</b>	<b>71</b>
<b>V Quecksilber-Chalkogenometallate und Quecksilber-Chalkogenidhalogenide</b>	<b>72</b>
<b>5.1 Motivation</b>	<b>72</b>
<b>5.2 Charakterisierung der Edukte <math>\text{HgS}</math>, <math>\text{HgSe}</math>, <math>\text{HgTe}</math>, <math>\text{HgCl}_2</math> und <math>\text{Hg}_2\text{Cl}_2</math></b>	<b>78</b>
<b>5.3 Synthese und Charakterisierung von <math>\text{HgBi}_2\text{S}_4</math></b>	<b>79</b>
5.3.1 Synthese von $\text{HgBi}_2\text{S}_4$	79
5.3.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie	79
5.3.3 Die Kristallstruktur von $\text{HgBi}_2\text{S}_4$	80
5.3.4 Bestimmung der optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie	83
5.3.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie	83

<b>5.4 Synthese und Charakterisierung von <math>\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}</math></b> . . . . .	<b>85</b>
5.4.1 Synthese von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ . . . . .	85
5.4.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie . . . . .	85
5.4.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ . . . . .	86
5.4.3.1 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ . . . . .	86
5.4.3.2 Vergleich der Kristallstruktur von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ mit den Kristallstrukturen der . . . . . beiden isotypen Verbindungen $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ und $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$	89
5.4.4 Charakterisierung durch Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	93
<b>5.5 Synthese und Charakterisierung von <math>\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5</math></b> . . . . .	<b>95</b>
5.5.1 Synthese von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	95
5.5.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie . . . . .	95
5.5.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	96
5.5.3.1 Die $\infty^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur . . . . .	96
5.5.3.2 Die $\infty^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur . . . . .	96
5.5.4 Bestimmung der Optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	98
5.5.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie . . . . .	99
5.5.6 Bandstruktur- und DOS- Rechnungen zu $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	100
5.5.6.1 Die Bandstruktur von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	100
5.5.6.2 Die verschiedenen DOS und die TDOS von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	101
<b>5.6 Synthese und Charakterisierung von <math>\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5</math></b> . . . . .	<b>103</b>
5.6.1 Synthese von $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	103
5.6.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie . . . . .	103
5.6.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	104
5.6.3.1 Die $\infty^1[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur Spektroskopie . . . . .	104
5.6.3.2 Die $\infty^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur . . . . .	104
5.6.4 Bestimmung der optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	107
5.6.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie . . . . .	107
<b>5.7 Synthese und Charakterisierung von <math>\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8</math></b> . . . . .	<b>109</b>
5.7.1 Synthese von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$ . . . . .	109
5.7.2 Charakterisierung durch Pulverdiffraktometrie . . . . .	109
5.7.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$ . . . . .	110
5.7.3.1 Die $\infty^2[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schichten . . . . .	110

5.7.3.2 Die $\infty$ $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten . . . . .	111
5.7.4 Bestimmung der Optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	112
5.7.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie . . . . .	113
<b>5.8 Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>115</b>
<b>VI Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>VII Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>
<b>A Anhang</b>	<b>134</b>
<b>A.1 Übersicht der Publikationen und Posterbeiträge . . . . .</b>	<b>134</b>
<b>A.2 Definitionen . . . . .</b>	<b>135</b>
A.2.1 Definitionen zur Einkristallstrukturanalyse . . . . .	135
A.2.2 Definitionen zur Pulverdiffraktometrie . . . . .	135
<b>A.3 Die kristallographischen Daten von Kapitel 3 . . . . .</b>	<b>136</b>
A.3.1 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$ . . . . .	136
A.3.2 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ . . . . .	137
A.3.3 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ . . . . .	139
A.3.4 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ . . . . .	140
A.3.5 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$ . . . . .	142
<b>A.4 Die kristallographischen Daten von Kapitel 4 . . . . .</b>	<b>144</b>
A.4.1 Die kristallographischen Daten von $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$ . . . . .	144
A.4.2 Die kristallographischen Daten von $\text{FeBiS}_2\text{Br}$ . . . . .	145
<b>A.5 Die kristallographischen Daten von Kapitel 5 . . . . .</b>	<b>147</b>
A.5.1 Die kristallographischen Daten von $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ . . . . .	147
A.5.2 Die kristallographischen Daten von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ . . . . .	148
A.5.3 Die kristallographischen Daten von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	150
A.5.4 Die kristallographischen Daten von $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ . . . . .	151
A.5.5 Die kristallographischen Daten von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$ . . . . .	153

<b>A.6 Auswertung der Pulverdiffraktogramme von Kapitel 3 . . . . .</b>	<b>155</b>
A.6.1 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnS . . . . .	155
A.6.2 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSe . . . . .	155
A.6.3 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	156
A.6.4 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	156
A.6.5 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	157
A.6.6 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> . . . . .	157
A.6.7 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	158
A.6.8 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von MnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	159
A.6.9 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	159
A.6.10 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von MnBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	160
A.6.11 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,8</sub> Bi <sub>0,2</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	161
A.6.12 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,6</sub> Bi <sub>0,4</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	161
A.6.13 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,4</sub> Bi <sub>0,6</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	162
A.6.14 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,2</sub> Bi <sub>0,8</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	163
A.6.15 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSbBiS <sub>4</sub> . . . . .	164
A.6.16 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,8</sub> Bi <sub>1,2</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	165
A.6.17 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,6</sub> Bi <sub>1,4</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	165
A.6.18 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,4</sub> Bi <sub>1,6</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	166
A.6.19 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,2</sub> Bi <sub>1,8</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	167
A.6.20 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	167
A.6.21 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von MnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	168
A.6.22 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnBi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	169
A.6.23 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von MnBi <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	169
A.6.24 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,8</sub> Bi <sub>0,2</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	170
A.6.25 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,6</sub> Bi <sub>0,4</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	171
A.6.26 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,4</sub> Bi <sub>0,6</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	171
A.6.27 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>1,2</sub> Bi <sub>0,8</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	172
A.6.28 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSbBiSe <sub>4</sub> . . . . .	172
A.6.29 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,8</sub> Bi <sub>1,2</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	173
A.6.30 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,6</sub> Bi <sub>1,4</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	174
A.6.31 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,4</sub> Bi <sub>1,6</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	174
A.6.32 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSb <sub>0,2</sub> Bi <sub>1,8</sub> Se <sub>4</sub> . . . . .	175



<b>A.7 Auswertung der Pulverdiffraktogramme von Kapitel 4 . . . . .</b>	<b>176</b>
A.7.1 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeS . . . . .	176
A.7.2 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von SbSBr . . . . .	176
A.7.3 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von BiSBr . . . . .	177
A.7.4 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeSbS <sub>2</sub> Br . . . . .	177
A.7.5 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeSb <sub>0,7</sub> Bi <sub>0,3</sub> S <sub>2</sub> Br . . . . .	178
A.7.6 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeSb <sub>0,51</sub> Bi <sub>0,49</sub> S <sub>2</sub> Br . . . . .	179
A.7.7 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeSb <sub>0,3</sub> Bi <sub>0,7</sub> S <sub>2</sub> Br . . . . .	179
A.7.8 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeBiS <sub>2</sub> Br . . . . .	180
<b>A.8 Auswertung der Pulverdiffraktogramme von Kapitel 5 . . . . .</b>	<b>181</b>
A.8.1 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgS . . . . .	181
A.8.2 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgSe . . . . .	181
A.8.3 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgTe . . . . .	182
A.8.4 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgCl <sub>2</sub> . . . . .	182
A.8.5 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	183
A.8.6 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> . . . . .	184
A.8.7 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Hg <sub>0,5</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Cl . . . . .	184
A.8.8 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Hg <sub>4</sub> BiS <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> . . . . .	185
A.8.9 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Hg <sub>4</sub> BiSe <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> . . . . .	186
A.8.10 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Hg <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> . . . . .	186

# I Einleitung

Die röntgenographische Charakterisierung von Feststoffen an Kristallen und Pulverproben dient heute als Ausgangspunkt, um ein tieferes Verständnis für deren Strukturchemie und physikalischen Eigenschaften zu gewinnen. Somit ist die experimentelle Kristallographie zu einem wichtigen Bindeglied zwischen der Physik, Chemie und den anderen Naturwissenschaften geworden, die nach einem tieferen Verständnis der Natur und der in ihr ablaufenden Prozesse trachtet.

Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse dürfen nicht nur dazu genutzt werden schnellere Computerchips oder kleinere Handys zu entwickeln, sondern sollten auch zum Ziel haben, durch die Weiterentwicklung bekannter und Etablierung neuer Technologien die auf der Erde vorkommenden Rohstoffquellen zu schonen. Denn nur durch einen sorgsamem Umgang mit unseren Ressourcen ermöglichen wir es den nachfolgenden Generationen diese ebenfalls zu ihrem Wohl zu nutzen.

Dabei dienen vor allem die in der Grundlagenforschung gewonnenen Einblicke in die Strukturchemie und physikalischen Eigenschaften von Verbindungen als Basis für deren Nutzung in der angewandten Forschung.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit ternären und quaternären Verbindungen der Übergangsmetalle Mangan, Eisen und Quecksilber, der Pniktogene Antimon und Bismut, der Chalkogene Schwefel, Selen und Tellur sowie der Halogene Chlor und Brom.

Im Anschluss an diese Einleitung I wird im folgenden Kapitel II das Experimentelle Vorgehen und die zur Charakterisierung angewandten Methoden beschrieben. Der Hauptteil dieser Arbeit gliedert sich in drei verschieden große Bereiche.

In Abschnitt III dienen die beiden Mischkristallreihen  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  und  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  einer strukturchemischen Betrachtung der durch *D. Kurowski* synthetisierten Verbindungen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  [1, 2], bei der vor allem die von ihm postulierte „Quasi-Isotypie-Beziehung“ zwischen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  und den anderen drei Verbindungen im Blickpunkt steht.

Die  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$ -Mischkristallreihe in Kapitel IV wurde von *A. Pointner* [3], *M. F. Bräu* [4] und im Rahmen dieser Arbeit hergestellt, um ausgehend von  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  eine schrittweise

Substitution des Antimons durch Bismut durchzuführen und deren Auswirkung auf die Zellkonstanten und Bindungsverhältnisse genauer zu betrachten.

Die neuen Quecksilberverbindungen  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ , und  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  bilden zusammen mit dem schon länger bekannten  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  [5, 6] den inhaltlichen Schwerpunkt in Abschnitt V.

In der Zusammenfassung VI wird auf die wesentlichen Inhalte dieser Arbeit noch einmal eingegangen und diese näher diskutiert.

Abgeschlossen wird diese Arbeit durch das Literaturverzeichnis VII und den Anhang A, welcher die kristallographischen Daten der untersuchten Verbindungen und die Auswertung aller wichtiger Pulverdiffraktogramme entsprechend ihrer Reihenfolge in dieser Arbeit enthält.

# II Experimenteller und Methodischer Teil

## 2.1 Experimenteller Teil

### 2.1.1 Verwendete Chemikalien

Für die Präparation aller in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen wurden die in der folgenden Tabelle 2.1 angegebenen Substanzen eingesetzt.

**Tab.2.1:** Übersicht über die verwendeten Substanzen und deren Reinheit.

Edukt		Form	Hersteller	Reinheit
Antimon	Sb	Granalien	<i>Chempur</i>	99,999%
Antimon(III)-bromid	SbBr <sub>3</sub>	Pulver	<i>Alfa Aesar</i>	> 99,5 %
Bismut	Bi	Stücke	<i>Johnson Matthey</i>	m5N+
Bismut(III)-bromid	BiBr <sub>3</sub>	Pulver	<i>Alfa Aesar</i>	> 98 %
Bismut(III)-oxid	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver	<i>Chempur</i>	99,8%
Eisen	Fe	Pulver	<i>Riedel-de Haën</i>	> 99%
Mangan	Mn	Pulver	<i>Alfa Aesar</i>	99,95%
Quecksilber(I)-chlorid	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Pulver	<i>Merck</i>	> 99,5 %
Quecksilber(II)-chlorid	HgCl <sub>2</sub>	Pulver	<i>Merck</i>	> 99,5 %
Quecksilber(II)-selenid	HgSe	Pulver	<i>ABCR</i>	99,99%
Quecksilber(II)-sulfid	HgS	Pulver	<i>Fluka</i>	> 99%
Quecksilber(II)-tellurid	HgTe	Pulver	<i>Alfa Aesar</i>	> 99%
Schwefel	S	Plättchen	<i>Chempur</i>	99,999%
Selen	Se	Kügelchen	<i>Chempur</i>	99,999%

Zur Präparation des verwendeten Bismut(III)-chlorids diente Bismut(III)-oxid als Ausgangsmaterial. Dabei wurde das Bismut(III)-oxid zunächst in Salzsäure aufgelöst und anschließend

bis zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde dann im  $N_2$ -Strom destilliert, wobei sich Kristalle von reinem Bismut(III)-chlorid abschieden [7]. Die Synthese der weiteren binären und ternären Edukte wird in den jeweiligen Kapiteln kurz beschrieben.

### **2.1.2 Präparation der Verbindungen**

Für alle im Folgenden beschriebenen Verbindungen kam die klassische fest-fest Synthese zum Einsatz. Dafür wurden die verwendeten Edukte entsprechend dem molaren Verhältnis auf einer Analysenwaage der Firma Kern (Genauigkeit 0,1 mg) in Quarzampullen eingewogen. Diese heizte man zuvor in einem Trockenschrank bei etwa 140 °C aus. Nach dem Befüllen der Ampullen wurden diese an einer Vakuumapparatur mehrfach evakuiert und mit Argon gespült, um den enthaltenen Luftsauerstoff möglichst vollständig zu entfernen. Das Abschmelzen dieser Ampullen mit einem Knallgasbrenner erfolgte nach einem letzten Evakuierungsvorgang. Für das Aufschmelzen und Tempern der so präparierten Versuchsproben dienten Röhrenöfen, die mit NiCr/Ni-Thermoelementen und programmierbaren Reglern der Firma EUROTherm ausgestattet sind. Dabei wurden Heizraten von 1 K/min verwendet. Die Präparation von  $Hg_3Bi_2Te_2Cl_8$  erfolgte in einer Handschuhbox der Firma Braun, in der Argon als Schutzgas diente, da hierbei auch das vorher synthetisierte sehr hygroskopische  $BiCl_3$  verwendet wurde.

## 2.2 Methodischer Teil

### 2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur standardmäßigen Charakterisierung der synthetisierten Proben und anschließenden Verfeinerung der Gitterkonstanten kam die Röntgenpulverdiffraktometrie zur Anwendung. Die dafür vorgesehenen Substanzen wurden zunächst in einem Achatmörser fein vermahlen und dann mit Hilfe einer Baysilone Paste der Bayer AG zwischen zwei Mylar-Folien fixiert. Die damit versehenen Flachbettträger wurden auf einem STOE Stadi P Diffraktometer mit  $\text{Cu K}\alpha_1$  Strahlung ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ) in Transmissionsstellung vermessen. Zur Monochromatisierung der verwendeten Strahlung diente ein Germaniumeinkristall. Die präparierten Proben wurden innerhalb von 160 Minuten in einem Winkelbereich von  $8^\circ < 2\theta < 90^\circ$  gemessen, wobei für manche Pulverdiffraktogramme auch deutlich längere Messzeiten verwendet wurden. Die Erfassung der Beugungsintensitäten erfolgte durch einen ortsempfindlichen Detektor (PSD), und für deren Auswertung kam das Softwarepaket WinX<sup>Pow</sup> [8] von STOE zum Einsatz.

### 2.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Für die Einkristallstrukturanalyse vorgesehenen Kristalle wurden unter einem Lichtmikroskop mit Hilfe von Aceton oder Toluol von eventuell anhaftenden Verunreinigungen befreit und mit einem Zweikomponentenklebstoff auf dünne Glasfäden fixiert. Voruntersuchungen zur Qualitätsüberprüfung der ausgewählten Kristalle erfolgten an Weissenbergkameras der Firma Huber Diffraktionstechnik.

Geeignete Kristalle wurden auf einem STOE IPDS I der Firma Stoe & Cie mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) vermessen, wobei ein Graphitmonochromator zum Einsatz kam. Für die Sammlung und Reduktion der erhaltenen Messdaten sowie deren Lorenz- und Polarisationsfaktorkorrektur diente das Programmpaket XArea [9]. Die Bestimmung der Raumgruppensymmetrie aufgrund ihrer systematischen Reflexionsbedingungen erfolgte mit dem Programm XPREP [10]. Für die numerische Absorptionskorrektur der Datensätze anhand der Kristallgestalt und Summenformel kamen die beiden Programme X-RED [11] und X-SHAPE [12] zum Einsatz, welche im Programmpaket XArea [9] implementiert sind.

Die Lösung der Kristallstruktur mit direkten Methoden wurde mit dem Programm SHELXS-97 [13] und ihre anschließende Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-97 [13] durchgeführt, welche Teil des Programmpakets WinGX [14] sind. Dabei erfolgte die

Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$ . Alle Strukturen wurden mit dem Programmpaket PLATON [15] analysiert, wobei vor allem die Programme TwinRotMat [16] zur Auffindung meroedrischer Verzwilligungen und Structure Tidy [17] zur Überführung in die Standardaufstellung genutzt wurden. Die Volumenberechnung der in manchen Strukturen enthaltenen Oktaeder erfolgte mit dem Programm IVTON [18]. Zur Visualisierung der Kristallstrukturen und die in ihnen enthaltenen Baueinheiten diente das Programm Endeavour [19].

### **2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie**

Zur Morphologiebetrachtung anhand von REM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskopie/ englisch: SEM scanning elektron microscope) und zur qualitativen Analyse einiger Proben mittels EDX (energy-dispersive X-ray analysis) wurden einige Kristalle der entsprechenden Verbindungen auf eine Graphitfolie aufgebracht und mit einem QUANTA 400F Rasterelektronenmikroskop der Firma FEI vermessen. Die anschließende Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm GENESIS Version 4.52 [20].

### **2.2.4 Thermische Analyse**

Für die thermische Analyse mittels DTA (Differenz-Thermo-Analysen) wurden die Proben in Quarzampullen mit einem Durchmesser von 2 mm und einer Länge von 50 mm eingewogen, welche dann evakuiert und bei einer Länge von etwa 10 mm abgeschmolzen wurden. Anschließend erfolgte deren Vermessung an einer Setaram TMA 92 16.18, wobei für die Auswertung der erhaltenen Daten das Programm Setsoft 2000 Version 1.5 [21] Verwendung fand.

### **2.2.5 UV/VIS-Spektroskopie**

Um die UV/VIS-Spektren einiger Verbindungen zu bestimmen wurden Remissionsspektren unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel und mit  $\text{BaSO}_4$  als Referenzsubstanz aufgenommen. Dafür diente ein OMEGA 20 Zweistrahlphotometer von Bruins Instruments. Für das Sammeln und Analysieren der erhaltenen Messdaten diente das Programm OMEGA software Version 3.3 [22]. Nach deren Umwandlung entsprechend der Kubelka-Munk-Theorie [23] in ein Absorptionsspektrum konnte durch eine lineare Interpolation auf die Basislinie ähnlich dem Tauc-Plot [24] die optische Bandlücke ermittelt werden.

### 2.2.6 Raman-Spektroskopie

Eine ausreichende Menge der geeigneten polykristallinen Proben wurde für die Aufnahme von Schwingungsspektren in Duranglaskapillaren mit einem Durchmesser von 1,5 mm gefüllt. Die Vermessung dieser Proben erfolgte mit einem FT-Raman-Modul der Firma Varian unter Verwendung eines FTS 7000e Spektrometers der gleichen Firma. Als Strahlenquelle diente ein Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ). Die Erfassung der Messdaten erfolgte mit einem stickstoffgekühlten Germaniumdetektor in Reflexionsstellung, wobei die Anzahl der Scans variiert wurde, um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Für die Auswertung der erhaltenen Spektren kam die Varian Resolution Pro Software Version 4.1.0.101 [25] zum Einsatz.

### 2.2.7 Bandstruktur- und DOS-Rechnungen

Von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  wurde die elektronische Bandstruktur mit Hilfe von LCAO (Linear Combination of Atomical Orbital) ab initio Rechnungen, sowie die DOS (Density of state) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Programm CRYSTAL06 [26] von Herrn PD Dr. Richard Wehrich und Herrn Florian Pielhofer untersucht. Diese Berechnungen dienten der Interpretation der Bindungsverhältnisse, sowie zur Verifizierung der aus UV/VIS-Spektren erhaltenen optischen Bandlücke.

### 2.2.8 Gruppe-Untergruppe-Beziehung

Um strukturelle Verwandtschaften zwischen Verbindungen besser verstehen und beschreiben zu können, entwickelte *H. Bärnighausen* eine Art Flussdiagramm, welches man auch als Stammbaum bezeichnet [27]. Darin wird die, entsprechend den „International Tables for Crystallography“ [28] bestehende, Gruppe-Untergruppe-Beziehung von Verbindungen anhand ihrer Raumgruppen, Symmetrieelemente und Atomlagen aufgezeigt. Ausgehend von einem höhersymmetrischen Aristotyp gelangt man durch die Reduktion der Symmetrieelemente, welche als Übergang bezeichnet wird, zum niedersymmetrischen Subtyp. Dabei unterscheidet man zwischen folgenden drei Übergängen:

1. Bei *translationengleichen (t) Übergängen* bleibt das Translationsgitter erhalten, aber durch den Symmetrieabbau gelangt man in eine niedrigere Kristallklasse.



2. *Klassengleiche (k) Übergänge* zeichnen sich dadurch aus, dass sich nicht die Kristallklasse, sondern das Translationsgitter verändert. Hier fällt entweder eine Zentrierung weg, oder mindestens eine Zellkonstante verdoppelt bzw. verdreifacht sich.

3. Die *isomorphen (i) Übergänge* sind ein Spezialfall der *klassengleichen Übergänge* bei denen sich der Raumgruppentyp nicht ändert. Durch eine Vergrößerung der Elementarzelle erfolgt jedoch eine Ausdünnung der Symmetrieelemente.

Bei all diesen Übergängen wird dem entsprechenden Symbol t, k oder i immer eine Zahl nachgestellt, die den Grad des Übergangs angibt.

Neben interessanten Erkenntnissen über Symmetrieverwandtschaften von Verbindungen ermöglicht das Verständnis von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen auch Aussagen über mögliche Verzwilligungen und Phasenübergänge 2. Ordnung.

# III Untersuchungen zu den Mischkristallreihen

## $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$ und $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$

### 3.1 Motivation

Die vier Mangan-Chalkogenometallat-Verbindungen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Mn}_{1-x}\text{Pn}_{2+y}\text{Q}_4$  (Pn: Sb, Bi; Q: S, Se); ( $x = 0-0,3$ ;  $y = 0,667x$ ) wurden im Rahmen der Dissertation von *D. Kurowski* [1] sowie durch *S. Lee* et al. [29] hergestellt. Dabei gelang ihre Synthese aus den binären Edukten  $\text{MnQ}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Q}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Q}_3$  durch eine Festphasenreaktion bei  $490^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$ , wobei  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  nur in einem sehr schmalen Temperaturbereich von  $490^\circ\text{C}$  bis  $540^\circ\text{C}$  zugänglich war. Bei der anschließenden Untersuchung ihrer Struktur anhand von Pulverproben und Einkristallen konnte festgestellt werden, dass diese vier Verbindungen zwar im gleichen monoklinen Raumgruppentyp  $C2/m$  (Nr. 12) kristallisieren aber nicht isotyp zueinander sind [1, 2], da nur  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  isotyp zu  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  kristallisiert [5, 6], wohingegen die Kristallstrukturen der anderen drei Verbindungen isotyp zu der des  $\text{FeSb}_2\text{Se}_4$  [3, 30] sind.

Am deutlichsten ist dies an den Manganlagen zu erkennen. So befindet sich das Mangan von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  auf den Wyckoff-Positionen Mn1:  $2a (0\ 0\ 0)$  und Mn2:  $2c (0\ 0\ \frac{1}{2})$ , analog zu den Quecksilberlagen von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  [6], wohingegen das Mangan von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  die Wyckoff-Positionen Mn1:  $2a (0\ 0\ 0)$  und Mn2:  $2d (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$  entsprechend den Eisenlagen von  $\text{FeSb}_2\text{Se}_4$  [3, 30] besetzt.

Ermöglicht wird diese Strukturvariation, die von *D. Kurowski* als „Quasi-Isotypie-Beziehung“ bezeichnet wurde, durch den schichtartigen Aufbau dieser Verbindungen. Ihre Kristallstrukturen bestehen nämlich aus Strängen von kantenverknüpften  $\text{MnQ}_6$ -Oktaedern, die entlang  $b$  verlaufen und durch nahezu quadratische  $\text{SbQ}_5$ - und  $\text{BiQ}_5$ -Pyramiden zu Schichten in der  $ab$ -Ebene miteinander verbunden sind. Da diese Schichten nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden können sie leicht gegeneinander verschoben werden, was zum Beispiel auf thermischem Wege erfolgen kann, wie durch *P. F. P. Poudeu* et al. [30] gezeigt wurde.

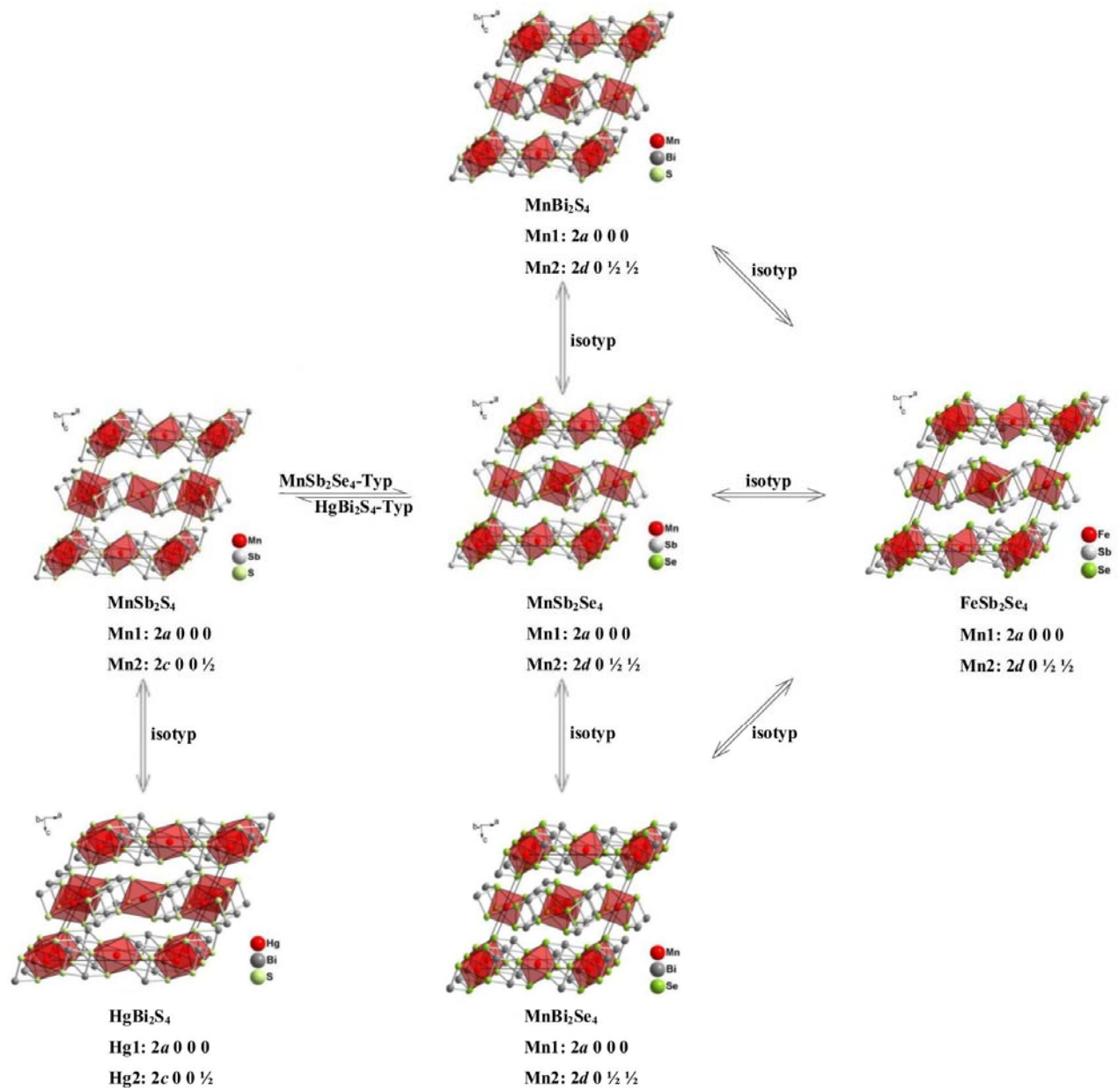
Anhand einer derartigen Verschiebung um  $a/2$  lässt sich auch die Überführbarkeit der Mn2-Lage von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  auf der Wyckoff-Position  $2c (0\ 0\ \frac{1}{2})$  in die Mn2-Lage auf der Wyckoff-

Position  $2d$  ( $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ) von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  wie in Abbildung 3.1 veranschaulichen.

Neben dieser strukturellen Verwandtschaft enthalten diese Verbindungen auch noch einen zweiten strukturell interessanten Aspekt, nämlich die Möglichkeit zur Ausbildung von Mn/Sb- bzw. Mn/Bi-Mischbesetzungen, wie sie bereits von *D. Kurowski* [1] und *S. Lee et al.* [29] beobachtet wurden. Diese Mischbesetzungen kommen dadurch zustande, dass nicht nur Mangan eine oktaedrische Koordinationssphäre einnehmen kann [31-33], sondern auch Antimon [34-38] und Bismut [34, 38-42].

Zur Untersuchung der strukturellen Verwandtschaft, welche in Abbildung 3.1 erläutert wird, und der möglichen Mn/Sb- und Mn/Bi-Mischbesetzungen wurden im Rahmen dieser Arbeit die beiden Mischkristallreihen  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  und  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  angefertigt und mittels Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse untersucht. Dabei dienten die aufgezeichneten Pulverdiffraktogramme zur Phasenanalyse der synthetisierten Proben und zur Bestimmung der Zellkonstanten der enthaltenen Verbindungen, wodurch auch die in manchen Proben enthaltenen Nebenprodukte identifiziert wurden. Die aus den Einkristallstrukturanalysen erhaltenen Daten wurden mit dem Programmpaket PLATON [15] geprüft und dann zur Entwicklung eines Strukturmodells genutzt, wobei die Volumina der in diesen Verbindungen enthaltenen  $\text{MnQ}_6$ -Oktaeder mit dem Programm IVTON [18] berechnet wurden, um daran den Einfluss der Mischbesetzung zu verifizieren.

Im Folgenden wird die Synthese und Charakterisierung der verwendeten binären Edukte kurz erläutert. Im Anschluss daran befassen sich die Kapitel 3.3 und 3.4 ausführlich mit den beiden angefertigten Mischkristallreihen  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  und  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ . Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden in Kapitel 3.5 noch einmal zusammengefasst und auch zur Entwicklung des quasi ternären MnS -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Phasendiagramms genutzt.



**Abb. 3.1:** Veranschaulichende Darstellung der strukturellen Verwandtschaft zwischen den genannten Verbindungen entsprechend ihrer Mn-, Hg- und Fe-Lagen.

## 3.2 Synthese und Charakterisierung der Edukte MnS,

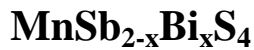
### MnSe, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Die für die beiden Mischkristallreihen MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> und MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Se<sub>4</sub> verwendeten binären Edukte MnS, MnSe, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> wurden durch Reaktionen von stöchiometrischen Verhältnissen der entsprechenden Elemente in evakuierten Quarzampullen erhalten. Dabei erfolgte das Aufschmelzen bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C und das anschließende Tempern bei Temperaturen zwischen 500 °C und 700 °C. Die dabei erhaltenen Proben wurden mit Hilfe der Pulverdiffraktogramme Nr. A.6.1 bis A.6.6 auf ihre Phasenreinheit überprüft und indiziert.

**Tab. 3.1:** Vergleich der erhaltenen Zellkonstanten und Zellvolumina der synthetisierten Edukte mit den jeweiligen Literaturangaben.

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	Literatur
MnS	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	5,24(1)	---	---	143,88(1)	[31]
	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	5,221(1)	---	---	142,32(1)	[32]
	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	5,226(2)	---	---	142,728(8)	d. Arb.
MnSe	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	5,450(1)	---	---	161,88(1)	[32]
	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	5,464(4)	---	---	163,13(2)	[33]
	<i>Fm</i> $\bar{3}m$	5,4600(3)	---	---	162,771(3)	d. Arb.
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	11,28(1)	3,83(1)	11,20(1)	483,87(1)	[34]
	<i>Pnma</i>	11,302(1)	3,8341(6)	11,222(2)	486,28(1)	[35]
	<i>Pnma</i>	11,313(1)	3,8383(6)	11,231(1)	487,68(6)	d. Arb.
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	11,68(1)	3,98(1)	11,58(1)	538,31(1)	[36]
	<i>Pnma</i>	11,7938(9)	3,9858(6)	11,6478(7)	547,54(4)	[37]
	<i>Pnma</i>	11,794(1)	3,986(1)	11,648(1)	547,583(1)	[38]
	<i>Pnma</i>	11,782(2)	3,9785(4)	11,635(1)	545,39(8)	d. Arb.
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	<i>Pnma</i>	11,29(1)	3,978(1)	11,15(1)	500,76(1)	[34]
	<i>Pnma</i>	11,305(2)	3,981(1)	11,147(3)	501,67(2)	[38]
	<i>Pnma</i>	11,279(2)	3,981(1)	11,137(2)	500,87(2)	[39]
	<i>Pnma</i>	11,307(2)	3,9831(5)	11,156(1)	502,43(2)	d. Arb.
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	<i>R</i> $\bar{3}m$	4,143(5)	---	28,64(2)	425,7(5)	[42]
	<i>R</i> $\bar{3}m$	4,1397(5)	---	28,642(3)	425,07(1)	d. Arb.

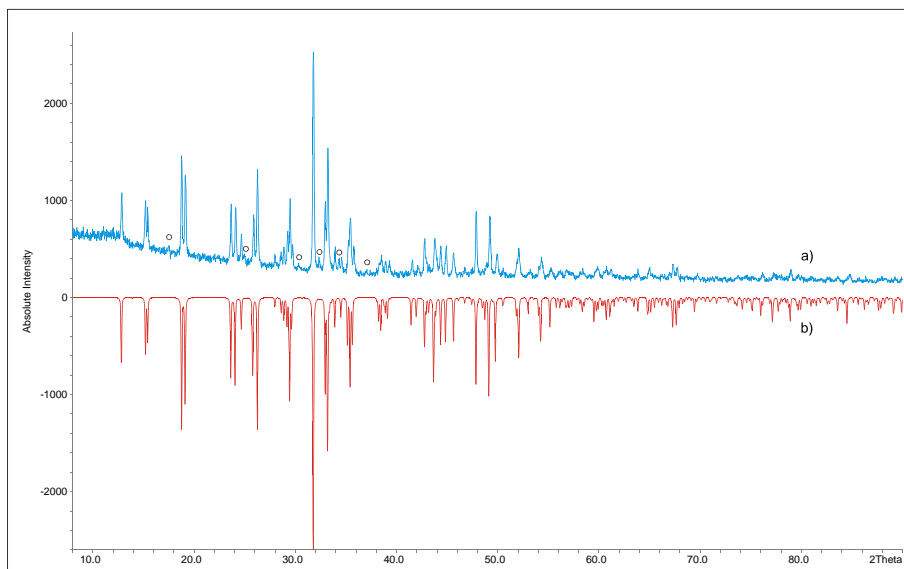
### 3.3 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe



#### 3.3.1 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase $\text{MnSb}_2\text{S}_4$

Für die Synthese von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  wurde  $\text{MnS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  im stöchiometrischen Verhältnis abgewogen, in einem Achatmörser innig verrieben und zu Presslingen ( $\sim 1$  g) verarbeitet. Durch das anschließende vierwöchige Tempern in evakuierten Quarzampullen bei  $500$  °C entstand das Reaktionsprodukt, welches sich zu einem feinkörnigen, leuchtendroten Pulver verreiben lässt. Während des Tempervorgangs wurden die Proben einmal im Achatmörser homogenisiert, um eine möglichst vollständige Reaktion zu gewährleisten.

Um das erhaltene Reaktionsprodukt zu analysieren wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt und mit einem aus Einkristalldaten [2] berechneten Pulverdiffraktogramm verglichen. Dabei sind sechs schwache Reflexe des Edukts  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bei der synthetisierten Probe zu erkennen, bei ansonst sehr guter Übereinstimmung der beiden Kurven, wie anhand von Abb. 3.2 zu sehen ist.



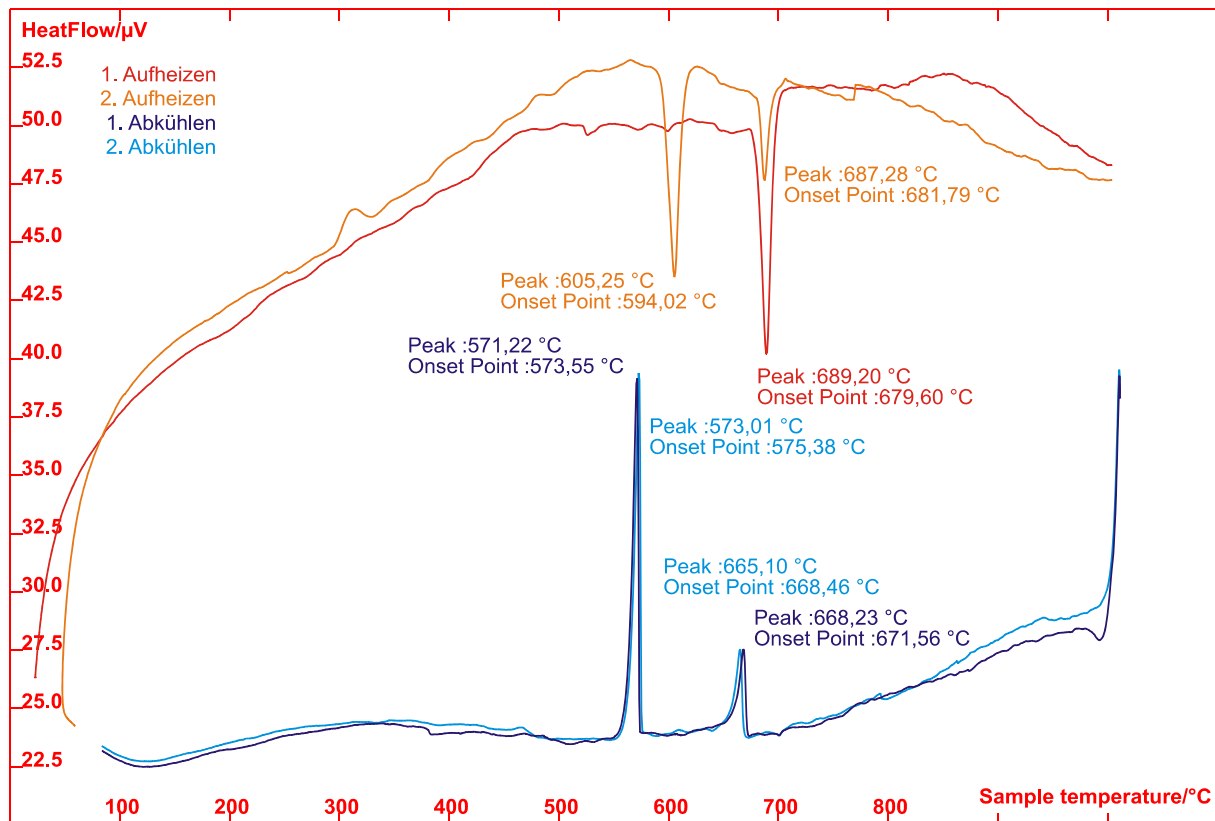
**Abb. 3.2:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  a) mit einem aus Einkristalldaten [2] berechneten b). Die mit einem  $^\circ$  gekennzeichneten Reflexe stammen von verbliebenem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Bei der Indizierung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms ergibt sich eine monokline Elementarzelle mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten. Diese stimmen gut mit den Literaturangaben [2] überein.

**Tab. 3.2:** Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  aus [2] mit den in dieser Arbeit ermittelten.

$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
12,747(3)	3,799(1)	15,106(3)	113,91(3)	668,7(3)	[2]
12,7196(2)	3,7942(1)	15,0457(3)	113,858(2)	664,08(2)	d. Arb.

Von dieser Verbindung wurde eine thermische Analyse mittels DTA durchgeführt. Wie der Abbildung 3.3 zu entnehmen ist zersetzt sich  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  bei  $680^\circ\text{C}$  in die binären Edukte  $\text{MnS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , weshalb beim zweiten Aufheizen ein zusätzlicher Peak für das entstandene  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bei  $594^\circ\text{C}$  auftritt. Für das ebenfalls entstandene  $\text{MnS}$  ist bei dieser Aufnahme kein zusätzliches Signal zu finden, da dessen Schmelzpunkt von  $1655^\circ\text{C}$  außerhalb des Messbereichs liegt. Das nach der DTA-Messung von dieser Probe aufgenommene Pulverdiffraktogramm Nr. A.6.8 enthält sowohl Reflexe von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ , als auch von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{MnS}$ .



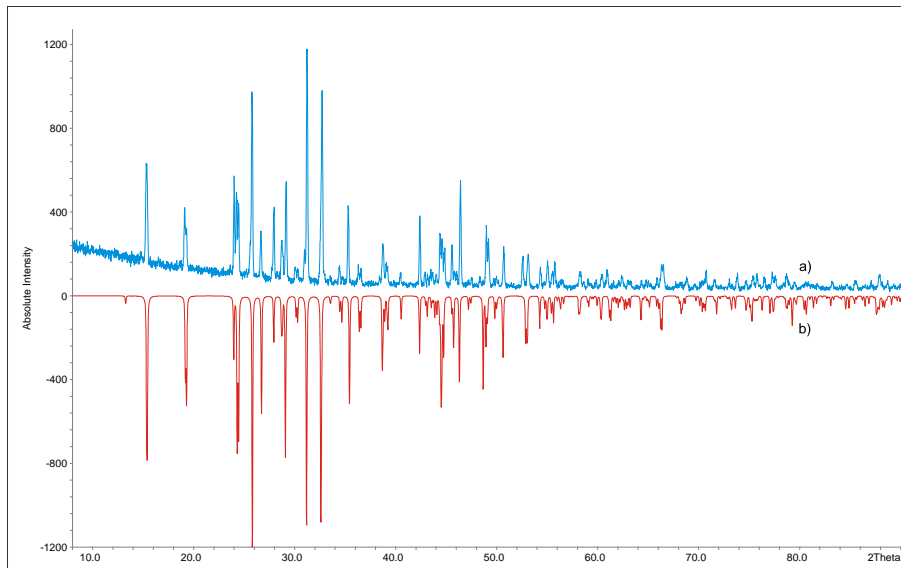
**Abb. 3.3:** Die DTA-Kurve von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ . Deutlich zu erkennen ist die Zersetzung der Verbindung bei  $680\text{ °C}$ . Das hierbei entstandene  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  hat entsprechend dem zweiten Heizzyklus einen Schmelzpunkt von  $594\text{ °C}$ .

### 3.3.2 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase $\text{MnBi}_2\text{S}_4$

Die Synthese von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  erfolgte aus den binären Verbindungen  $\text{MnS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , die im stöchiometrischen Verhältnis abgewogen wurden. Nach innigem Verreiben der Edukte in einem Achatmörser wurden daraus Presslinge ( $\sim 1\text{ g}$ ) geformt und vier Wochen in evakuierten Quarzampullen bei  $600\text{ °C}$  getempert. Das Reaktionsprodukt ließ sich zu einem feinkörnigen grauen Pulver verreiben. Um eine möglichst vollständige Reaktion zu gewährleisten wurden auch diese Proben während des Tempervorgangs einmal im Achatmörser homogenisiert.

Von der erhaltenen Substanz wurde anschließend ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und mit einem aus Neutronenbeugungsdaten [1] berechneten Pulverdiffraktogramm anhand der folgende Abbildung 3.4 verglichen.





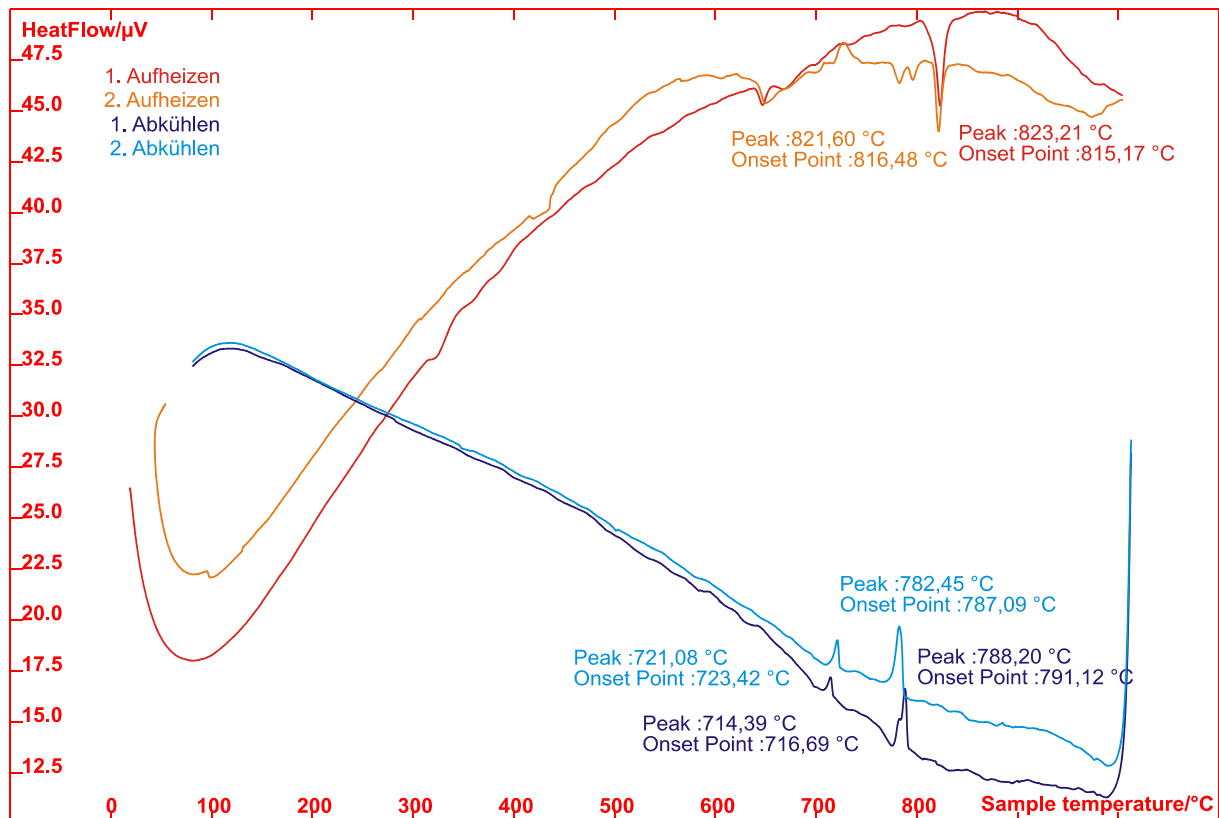
**Abb. 3.4:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  a) mit einem aus Neutronenbeugungsdaten [1] berechneten b).

Die Indizierung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms ergibt eine monokline Elementarzelle mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten. Diese stimmen sehr gut mit den Literaturangaben [1] überein.

**Tab. 3.3:** Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  aus [1] mit den in dieser Arbeit ermittelten.

$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$	Literatur
12,7636(4)	3,9161(1)	14,7482(5)	115,26(1)	666,66(4)	[1]
12,7681(2)	3,9179(1)	14,7544(3)	115,295(2)	667,31(2)	d. Arb.

Von dieser Verbindung wurde ebenfalls eine DTA-Messung zur thermischen Analyse durchgeführt. Wie anhand der Abbildung 3.5 zu erkennen ist zersetzt sich  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  bei  $815^\circ\text{C}$  in die binären Edukte  $\text{MnS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , weshalb bei der ersten Abkühlkurve ein zusätzlicher Peak für das entstandene  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bei  $717^\circ\text{C}$  auftritt. Das ebenfalls entstandene  $\text{MnS}$  erzeugt bei dieser Aufnahme kein zusätzliches Signal, da dessen Schmelzpunkt von  $1655^\circ\text{C}$  außerhalb des Messbereichs liegt. Das nach der DTA-Messung von dieser Probe aufgenommene Pulverdiffraktogramm Nr. A.6.10 enthält sowohl Reflexe von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ , als auch von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{MnS}$ .



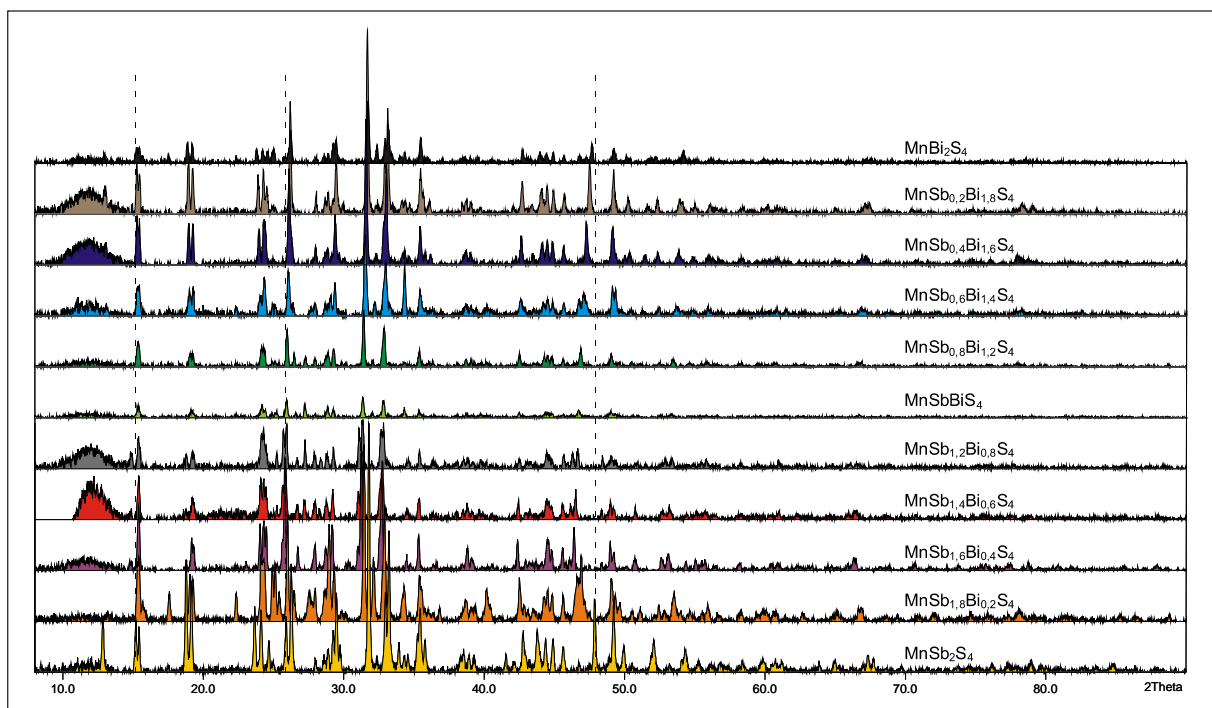
**Abb. 3.5:** Die DTA-Kurve von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ . Deutlich zu erkennen ist die Zersetzung der Verbindung bei  $815\text{ °C}$ , die auch zu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  führt, dessen Erstarrungspunkt beim ersten Abkühlen bei  $717\text{ °C}$  liegt.

### 3.3.3 Synthese der Mischkristallreihe $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$

Da die beiden Verbindungen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ , wie in Kapitel 3.1 erläutert wird, nicht isotyp sind wurde die  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe angefertigt um herauszufinden, ob und bei welchem Antimon- bzw. Bismut-Gehalt eine Mischungslücke auftritt. Dazu erfolgte die Reaktion der beiden Randphasen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  in einem stöchiometrischen Mischungsverhältnis von 9:1 bis 1:9 in evakuierten Quarzampullen. Um eine bessere Reaktion zu ermöglichen wurden die erhaltenen Proben zu Presslingen ( $\sim 1\text{ g}$ ) weiterverarbeitet, die über einen Zeitraum von vier Wochen getempert wurden. Das Tempern erfolgte dabei nicht bei gleichen Temperaturen, um einer befürchteten Zersetzung entgegenzuwirken. Die Reaktionen wurden bei den Mischungsverhältnissen von 9:1 bis 7:3 bei  $620\text{ °C}$ , bei den Mischungsverhältnissen von 6:4 bis 4:6 bei  $660\text{ °C}$  und bei den Mischungsverhältnissen von 3:7 bis 1:9 bei  $720\text{ °C}$  durchgeführt. Dabei wurden die Proben während des Tempervorgangs einmal im Achatmörser homogenisiert und wieder zu Presslingen verarbeitet, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu gewährleisten.

### 3.3.4 Charakterisierung der $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$ Mischkristallreihe mittels Pulverdiffraktometrie

Von den erhaltenen Proben wurden die Pulverdiffraktogramme Nr. A.6.7 und Nr. A.6.9 sowie Nr. A.6.11 bis Nr. A.6.19 angefertigt und verfeinert um zu überprüfen, ob und bei welchem Bismutgehalt im  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  System eine Mischungslücke auftritt. Die Abbildung 3.6 gibt alle gemessenen Pulverdiffraktogramme entsprechend ihrer Probenzusammensetzung gestaffelt wieder.



**Abb. 3.6:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme. Die gestrichelten Linien geben die Positionen der 200, 004 und 020 Reflexe von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  an.

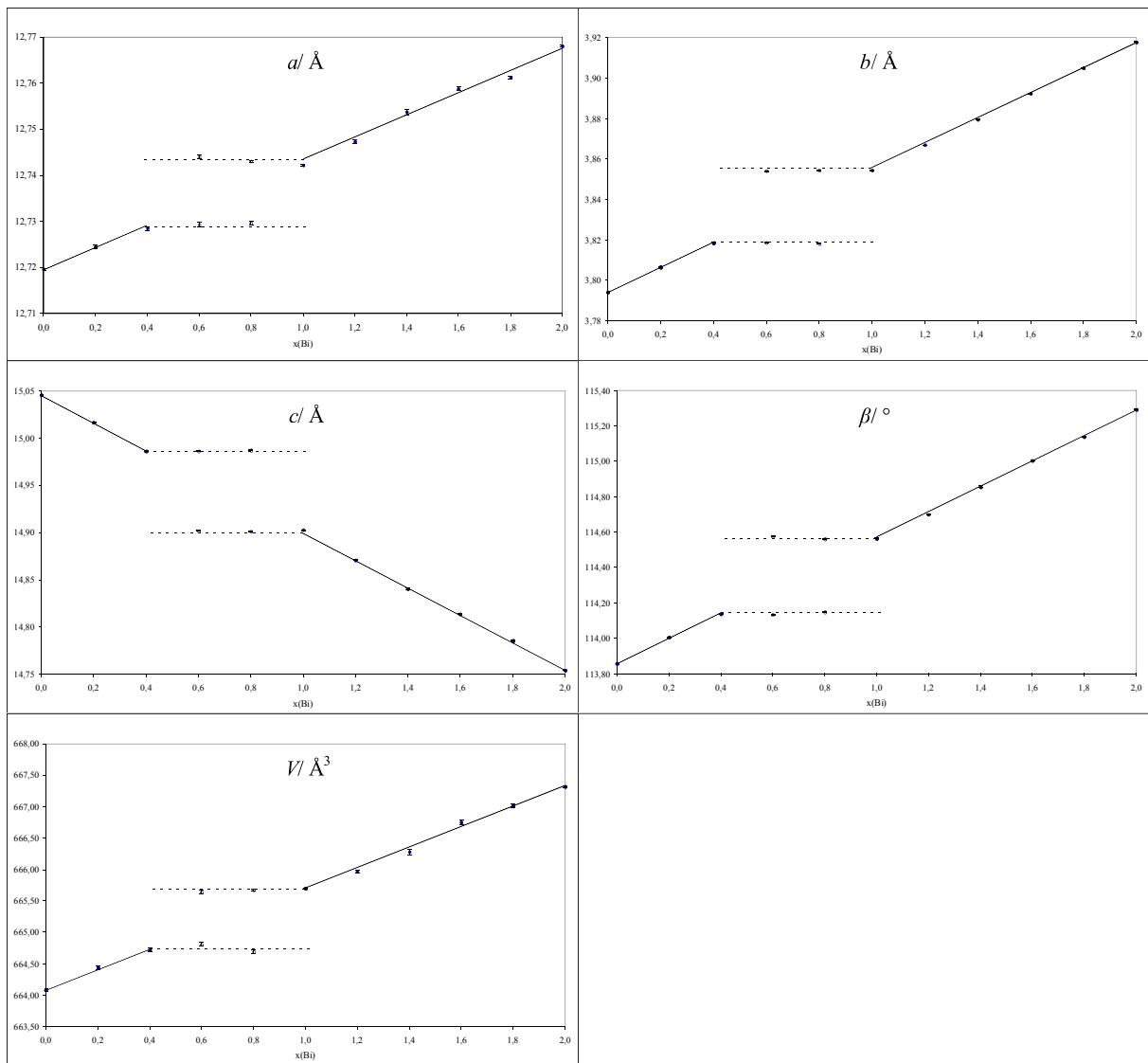
Bei der Verfeinerung dieser Pulverdiffraktogramme kann festgestellt werden, dass es in einem Bereich von  $x = 0,4$  bis  $x = 1,0$  zu einer Entmischung der Proben kam, welche zu den beiden Verbindungen  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  und  $\text{MnSbBiS}_4$  führte. Somit weicht die Zusammensetzung der hier erhaltenen quaternären Verbindungen von einem linearen Verlauf zwischen den Randphasen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  erheblich ab, weshalb von einer Mischungslücke in diesem Bereich ausgegangen werden kann. Außerdem enthalten einige Proben dieser Mischkristallreihe die binären Zersetzungsprodukte  $\text{MnS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

**Tab. 3.4:** Die Zellkonstanten und Zellvolumina der in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe enthaltenen Verbindungen. Der grau hinterlegte Abschnitt kennzeichnet die Mischungslücke in einem Bereich von  $x = 0,4$  bis  $x = 1,0$  mit den beiden Verbindungen  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  und  $\text{MnSbBiS}_4$ .

Einwaagen/ enthalten Verbindungen	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$
$\text{MnSb}_2\text{S}_4$	12,7196(2)	3,7942(1)	15,0457(3)	113,858(2)	664,08(2)
$\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{S}_4$	12,7245(4)	3,8066(1)	15,0163(5)	114,007(2)	664,44(3)
$\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$	12,7285(4)	3,8185(1)	14,9863(5)	114,136(3)	664,72(3)
$\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{S}_4$					
$\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$	12,7296(4)	3,8187(2)	14,9865(5)	114,136(4)	664,82(3)
$\text{MnSbBiS}_4$	12,7440(4)	3,8541(1)	14,9017(5)	114,574(3)	665,64(3)
$\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{S}_4$					
$\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$	12,7296(4)	3,8182(2)	14,9870(5)	114,148(3)	664,69(3)
$\text{MnSbBiS}_4$	12,7430(3)	3,8544(1)	14,9012(4)	114,561(3)	665,67(2)
$\text{MnSbBiS}_4$	12,7422(2)	3,8545(7)	14,9028(2)	114,564(1)	665,70(1)
$\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{S}_4$	12,7473(4)	3,8670(1)	14,8706(7)	114,698(3)	665,97(3)
$\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,4}\text{S}_4$	12,7538(6)	3,8796(1)	14,8405(7)	114,856(4)	666,28(4)
$\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{S}_4$	12,7588(4)	3,8925(1)	14,8138(6)	115,005(3)	666,75(3)
$\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{S}_4$	12,7612(4)	3,9050(1)	14,7854(7)	115,137(3)	667,01(3)
$\text{MnBi}_2\text{S}_4$	12,7681(2)	3,9179(1)	14,7544(3)	115,295(2)	667,31(2)

Trägt man die in dieser Tabelle enthaltenen Zellkonstanten und Zellvolumina mit ihren Fehlern gegen den Bismutgehalt ( $x$ ) auf, dann erhält man die in folgender Abbildung 3.7 dargestellten Verläufe. Deutlich erkennbar ist hierbei die Mischungslücke in einem Bereich von  $x = 0,4$  bis  $x = 1,0$ .

Zur besseren Veranschaulichung werden im Bereich der Mischungslücke von  $x = 0,4$  bis  $x = 1,0$  die Verläufe der Zellkonstanten und Zellvolumina durch gestrichelte Linien verdeutlicht, da hier von einem linearen Verlauf der Zellvolumina entsprechend der Regel von *L. Vegard* [43] abgewichen wird.



**Abb. 3.7:** Auftragung der verfeinerten Gitterkonstanten  $a/\text{Å}$ ,  $b/\text{Å}$ ,  $c/\text{Å}$  und  $\beta/^\circ$  sowie der Zellvolumina  $V/\text{Å}^3$  der Mischkristallreihe  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  in Abhängigkeit vom Bismutgehalt ( $x$ ). Die eingezeichneten Geraden dienen zur Veranschaulichung ihrer Verläufe, wobei die gestrichelten Linien den Bereich der Mischungslücke verdeutlichen.

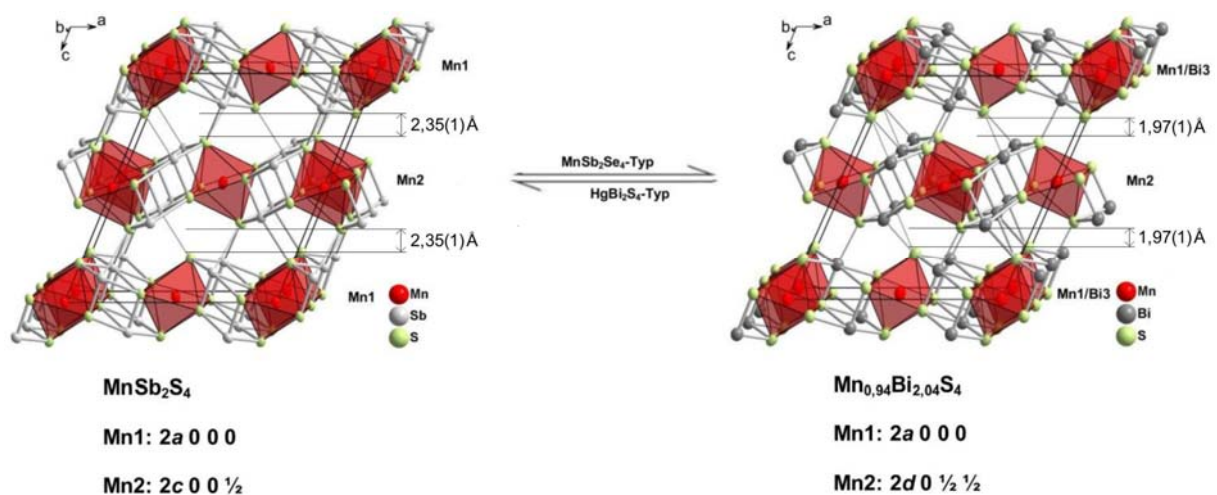
Wie anhand der Tabelle 3.4 und der Abbildung 3.7 zu erkennen ist nehmen im Verlauf dieser Mischkristallreihe die  $a$ - und  $b$ -Achse sowie der monokline Winkel zu, nur die  $c$ -Achse verkürzt sich recht deutlich, sodass insgesamt eine geringe Volumenzunahme resultiert. Außerdem erfolgt in einem Bereich von  $x = 0,4$  bis  $x = 1,0$  eine Entmischung der Proben, welche in einer Mischungslücke mit den beiden Verbindungen  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  und  $\text{MnSbBiS}_4$  resultiert.

Als Ursache für diese Mischungslücke ist der hier stattfindende Übergang von der  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ -Struktur (für  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  bis  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$ ) zur  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ -Struktur (für  $\text{MnSbBiS}_4$  bis  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ) zu sehen.

Dieser Übergang erfolgt, da mit der Abnahme der  $c$ -Achse eine Annäherung der Schichten einhergeht und in den Verbindungen des  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ -Typs die enthaltenen  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder (Me: Hg, Mn, Bi) direkt übereinander gestapelt sind, wohingegen sie in den Verbindungen des  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ - Typs quasi auf Lücke sitzen.

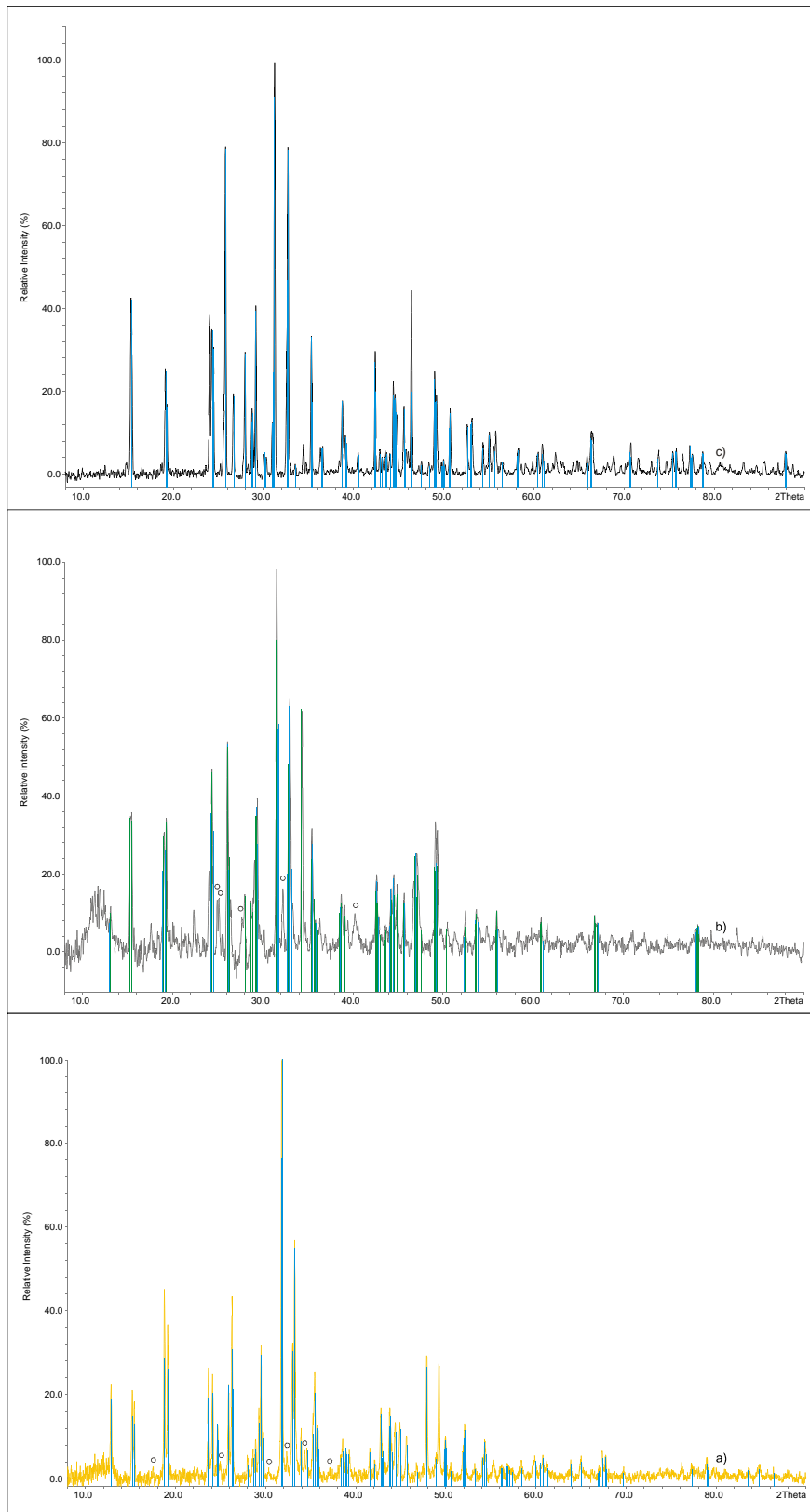
Die direkte Übereinanderlagerung der  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder wie im  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  ist in den Verbindungen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  bis  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  noch möglich, da hier die Schichten mit einem Abstand von  $2,35(1) \text{ \AA}$  (Schichtabstand im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ) noch recht weit voneinander entfernt sind.

Im Gegensatz dazu ist aber in den Verbindungen  $\text{MnSbBiS}_4$  bis  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  der Abstand zwischen den Schichten mit etwa  $1,97(1) \text{ \AA}$  (Schichtabstand im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ ) schon deutlich geringer, weshalb hier eine gegeneinander versetzte Anordnung der  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder wie im  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  bevorzugt wird, was in der folgenden Abbildungen 3.8 veranschaulicht wird.



**Abb. 3.8:** Der strukturelle Übergang von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  (isotyp zu  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ ) zu  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  (isotyp zu  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ ) aufgrund des abnehmenden Schichtabstandes und der Stapelung der  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder.

Als Abschluss dieser Auswertungen erfolgt in der folgenden Abbildung 3.9 ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{S}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.



**Abb. 3.9:** Die Pulverdiffraktogramme von a)  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ , b)  $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{S}_4$  und c)  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  im Vergleich. Die zur Indizierung verwendeten Reflexe sind farbig dargestellt. Dabei sind die im Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{S}_4$  enthaltenen Reflexe des  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  grün und die Reflexe des  $\text{MnSbBiS}_4$  blau gefärbt. Das ebenfalls enthaltene Zersetzungsprodukt ist  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

### 3.3.5 Charakterisierung einzelner Verbindungen der $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$ Serie durch Einkristallstrukturanalyse

Um die Strukturchemie der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe genauer untersuchen zu können wurden aus den synthetisierten Proben Einkristalle präpariert und auf einem entsprechenden Diffraktometer vermessen. Die Resultate der auf diesen Messungen beruhenden Strukturrechnungen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt und zusammengefasst.

#### 3.3.5.1 Die Verbindung $\text{MnSb}_2\text{S}_4$

Im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  [1, 2] besetzt Mangan genauso wie Antimon zwei und Schwefel vier unabhängige Lagen. Dabei nimmt Mn1 die Wyckoff-Position  $2a$  (0 0 0) und Mn2 die Wyckoff-Position  $2c$  (0 0  $\frac{1}{2}$ ) ein, wodurch sich eine Isotypie zu  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  [5, 6] ergibt. Diese Atome bilden Schichten in einem Abstand von  $2,35(1)$  Å aus, die parallel zur  $ab$ -Ebene liegen. Darin befindet sich Mangan im Zentrum von  $\text{MnS}_6$ -Oktaeder, welche entlang  $b$  über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft sind. Antimon wird in einer 1+2+2 Koordination von Schwefel umgeben, sodass sich eine fast quadratische  $\text{SbS}_5$ -Pyramide ergibt. In den  $\text{MnS}_6$ -Oktaedern betragen die Bindungslängen  $d(\text{Mn-S}) = 2,546(4)$  Å und  $2,643(1)$  Å in den  $\text{Mn1S}_6$ -Oktaedern sowie  $d(\text{Mn-S}) = 2,611(6)$  Å und  $2,614(1)$  Å in den  $\text{Mn2S}_6$ -Oktaedern. Daraus resultiert ein mit IVTON [18] berechnetes Volumen von  $23,56(2)$  Å<sup>3</sup> für die  $\text{Mn1S}_6$ -Oktaeder sowie ein Volumen von  $23,69(4)$  Å<sup>3</sup> für die  $\text{Mn2S}_6$ -Oktaeder. Bei den  $\text{SbS}_5$ -Pyramiden variieren die Bindungslängen zwischen  $d(\text{Sb-S}) = 2,474(5)$  Å und  $3,051(2)$  Å für die  $\text{Sb1S}_5$ -Pyramiden und zwischen  $d(\text{Sb-S}) = 2,474(6)$  Å und  $3,035(3)$  Å in den  $\text{Sb2S}_5$ -Pyramiden. Wenn man die Koordinationssphäre von Antimon vergrößert und auch längere Abstände berücksichtigt erhält man für Sb1 eine 3+2+1 Umgebung in Form eines verzerrten und gestreckten  $\text{SbS}_6$ -Oktaeders mit einem maximalen Abstand von  $d(\text{Sb-S}) = 3,265(8)$  Å. Für Sb2 ergibt sich hierbei eine 3+2+2 Umgebung in Form eines verzerrten und überkappten Oktaeders mit einem maximalen Abstand von  $d(\text{Sb-S}) = 3,590(6)$  Å.

#### 3.3.5.2 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$

Entsprechend den kristallographischen Daten A.3.1 besetzt im  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  Mangan genau wie Antimon bzw. Bismut zwei und Schwefel vier unabhängige Lagen. Mn1 nimmt hierbei die Wyckoff-Position  $2a$  (0 0 0) und Mn2 die Wyckoff-Position  $2d$  (0  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ) ein, wodurch sich eine Isotypie zu  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  [1] ergibt. Somit ist bei dieser Verbindung der strukturelle Übergang vom  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ -Typ zum  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ -Typ in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$ -



Mischkristallreihe bereits erfolgt, was auch die ausgewerteten Pulverdiffraktogramme nahelegen. Die Mn1-Lage ist hierin zu 96 % mit Mangan und zu 4 % mit Bismut besetzt, wobei der dadurch auftretende Ladungsüberschuss dadurch kompensiert wird, dass die Mn2-Lage nur zu 98 % besetzt ist, wodurch die Elektroneutralität der Verbindung gewahrt bleibt. Auch die Bi/Sb-Positionen weisen eine Mischbesetzung auf, in denen Bismut mit einer 56 %igen Besetzung der Bi1-Lage und einer 52 %igen Besetzung der Bi2-Lage etwas überwiegt. Die Gesamtstruktur ist wie auch beim  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  schichtartig mit zur  $ab$ -Ebene parallelen Schichten, die  $2,02(1) \text{ \AA}$  voneinander entfernt sind. Darin sind  $\text{MnS}_6$ -Oktaeder und fast quadratische  $\text{Bi/SbS}_5$ -Pyramiden über gemeinsame Schwefelecken miteinander verbunden. In den kantenverknüpften  $\text{MnS}_6$ -Oktaedern, die Stränge entlang  $b$  ausbilden, betragen die Bindungslängen in den  $\text{Mn1S}_6$ -Oktaedern  $d(\text{Mn-S}) = 2,639(4) \text{ \AA}$  und  $2,595(5) \text{ \AA}$  sowie  $d(\text{Mn-S}) = 2,648(4) \text{ \AA}$  und  $2,550(4) \text{ \AA}$  in den  $\text{Mn2S}_6$ -Oktaedern. Für diese  $\text{MnS}_6$ -Einheiten ergibt sich somit ein mit IVTON [18] berechnetes Volumen von  $24,045(2) \text{ \AA}^3$  bei den  $\text{Mn1S}_6$ -Oktaedern und ein Volumen von  $23,666(8) \text{ \AA}^3$  bei den  $\text{Mn2S}_6$ -Oktaedern. Somit führt die 4 %ige Mischbesetzung der Mn1-Lage zu einer Volumenvergrößerung um  $0,379 \text{ \AA}^3$ . Bei den  $\text{Bi/SbS}_5$ -Pyramiden variieren die Bindungslängen zwischen  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 2,575(5) \text{ \AA}$  und  $3,024(4) \text{ \AA}$  für die  $\text{Bi1/Sb1S}_5$ -Pyramiden und im Bereich von  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 2,585(4) \text{ \AA}$  und  $3,001(4) \text{ \AA}$  in den  $\text{Bi2/Sb2S}_5$ -Pyramiden. Bei einer Erweiterung dieser Koordinationssphären gelangt man auch hier zu einer 3+2+1 Umgebung in Form eines leicht verzerrten und gestreckten  $\text{Bi/SbS}_6$ -Oktaeders für Bi1, wobei hier der maximale Abstand  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 3,061(6) \text{ \AA}$  beträgt. Beim Bi2 tritt wiederum eine 3+2+2 Umgebung in Form eines verzerrten und überkappten  $\text{Bi/SbS}_7$ -Oktaeders auf, der einen maximalen Abstand von  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 3,503(4) \text{ \AA}$  aufweist.

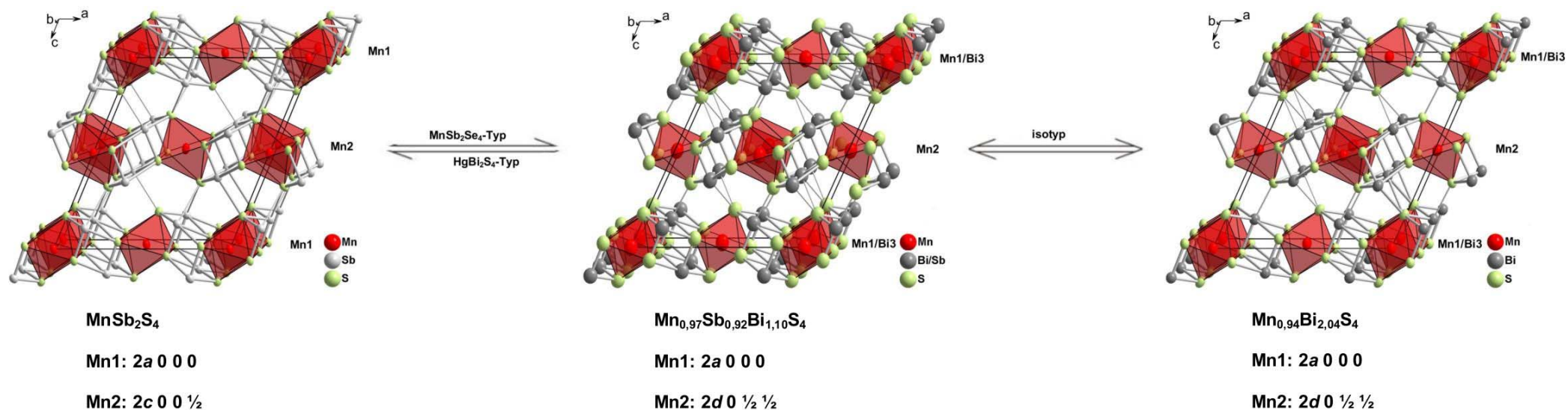
### 3.3.5.3 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$

Das  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  weist genauso wie die beiden vorher genannten Verbindungen zwei unabhängige Mangan- und Bismut-Lagen sowie vier unabhängige Schwefel-Lagen auf, was aus den kristallographischen Daten A.3.2 hervorgeht. Dabei ist auch diese Verbindung isotyp zu  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  [1], weshalb Mn1 die Wyckoff-Position  $2a (0 0 0)$  und Mn2 die Wyckoff-Position  $2d (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  einnimmt. Der Ladungsüberschuss der zu 8% mit Bismut besetzten Mn1-Lage wird in dieser Verbindung dadurch ausgeglichen, dass die Mn2-Position nur zu 96 % besetzt ist, womit die Elektroneutralität der Verbindung erhalten bleibt. Die Gesamtstruktur besteht aus Schichten, die parallel zur  $ab$ -Ebene angeordnet sind und zueinander einen Abstand von  $1,97(1) \text{ \AA}$  einnehmen. Die hierin enthaltenen  $\text{MnS}_6$ -Oktaeder sind über

gemeinsame Kanten entlang  $b$  zu Strängen verknüpft, die in  $a$  Richtung durch fast quadratische  $\text{BiS}_5$ -Pyramiden miteinander verbunden sind. Die Bindungslängen in den  $\text{Mn1S}_6$ -Oktaedern betragen  $d(\text{Mn-S}) = 2,587(5) \text{ \AA}$  und  $2,659(3) \text{ \AA}$ , und die Bindungen in den  $\text{Mn2S}_6$ -Oktaedern sind  $d(\text{Mn-S}) = 2,508(5) \text{ \AA}$  und  $2,676(3) \text{ \AA}$  lang. Das mit IVTON [18] berechnete Volumen dieser  $\text{MnS}_6$ -Einheiten beträgt für die  $\text{Mn1S}_6$ -Oktaeder  $24,29(1) \text{ \AA}^3$  und  $23,818(9) \text{ \AA}^3$  für die  $\text{Mn2S}_6$ -Oktaeder. Somit führt die 8%ige Mischbesetzung der Mn1-Lage durch Bismut zu einer Volumenvergrößerung um  $0,472 \text{ \AA}^3$ . Die Bindungslängen in den  $\text{BiS}_5$ -Pyramiden bewegen sich in einem Bereich von  $d(\text{Bi-S}) = 2,633(5) \text{ \AA}$  bis  $3,010(3) \text{ \AA}$  für die  $\text{Bi1S}_5$ -Pyramiden und variieren von  $d(\text{Bi-S}) = 2,591(5) \text{ \AA}$  bis  $3,012(4) \text{ \AA}$  in den  $\text{Bi2S}_5$ -Pyramiden. Wenn man im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  eine Erweiterung dieser Koordinationssphären durchführt gelangt man auch hier zu einer 3+2+1 Umgebung in Form eines leicht verzerrten und gestreckten  $\text{BiS}_6$ -Oktaeders für Bi1, in dem das zusätzliche Schwefel einen Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 2,984(3) \text{ \AA}$  aufweist. Bi2 besitzt auch hier eine erweiterte 3+2+2 Umgebung in Form eines verzerrten und überkappten  $\text{BiS}_7$ -Oktaeders, der einen maximalen Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 3,443(4) \text{ \AA}$  aufweist.

### 3.3.6 Ein strukturchemischer Vergleich der untersuchten Verbindungen

#### 3.3.6.1 Die strukturchemische Verwandtschaft zwischen $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ , $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$ und $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$



**Abb. 3.10:** Die Kristallstrukturen von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  und  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  im Vergleich. Deutlich erkennbar ist hierbei der strukturelle Übergang von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ , welches isotyp zu  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  kristallisiert, zu  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$ , welches isotyp zu  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  kristallisiert. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

### 3.3.6.2 Die Besetzung der Manganlagen

Im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  [1, 2] sind beide Manganlagen vollbesetzt, wohingegen im  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  und im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  eine Manganposition durch Bismut mischbesetzt ist. Der dadurch entstehende positive Ladungsüberschuss wird durch Leerstellen in der jeweils anderen Manganlage kompensiert, sodass die Elektroneutralität der Verbindungen erhalten bleibt.

Im  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  ist die Mn1-Lage zu 4 % durch Bismuth mischbesetzt und die zweite Manganlage nur zu 98 % besetzt. Ein ähnliches Besetzungsverhältnis findet sich auch im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  wieder, worin die erste Manganlage zu 8 % mit Bismut mischbesetzt ist und die Mn2-Lage Lücken aufweist, die zu einer nur 96%igen Besetzung führen.

In den synthetisierten Verbindungen liegen somit deutliche Mischbesetzungen einer Manganlage durch Bismut vor, wie sie auch schon von *D. Kurowski* [1] und *S. Lee et al.* [29] in äquivalenten Verbindungen beobachtet wurden.

Der Grund für diese Mischbesetzungen liegt in dem sehr ähnlichen Radius des zweiwertigen Manganions von  $0,97 \text{ \AA}$  [44] mit dem Radius des dreiwertigen Bismutions mit  $1,03 \text{ \AA}$  [44] und in der Bevorzugung einer oktaedrischen Koordinationssphäre für Mangan [31-33] und Bismut [34, 38-42].

Im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  findet sich keine Mischbesetzung, da der Radius des dreiwertigen Antimonions mit  $0,76 \text{ \AA}$  womöglich zu klein ist, um eine Mischbesetzung mit Mangan in einer Schwefelverbindung zu ermöglichen.



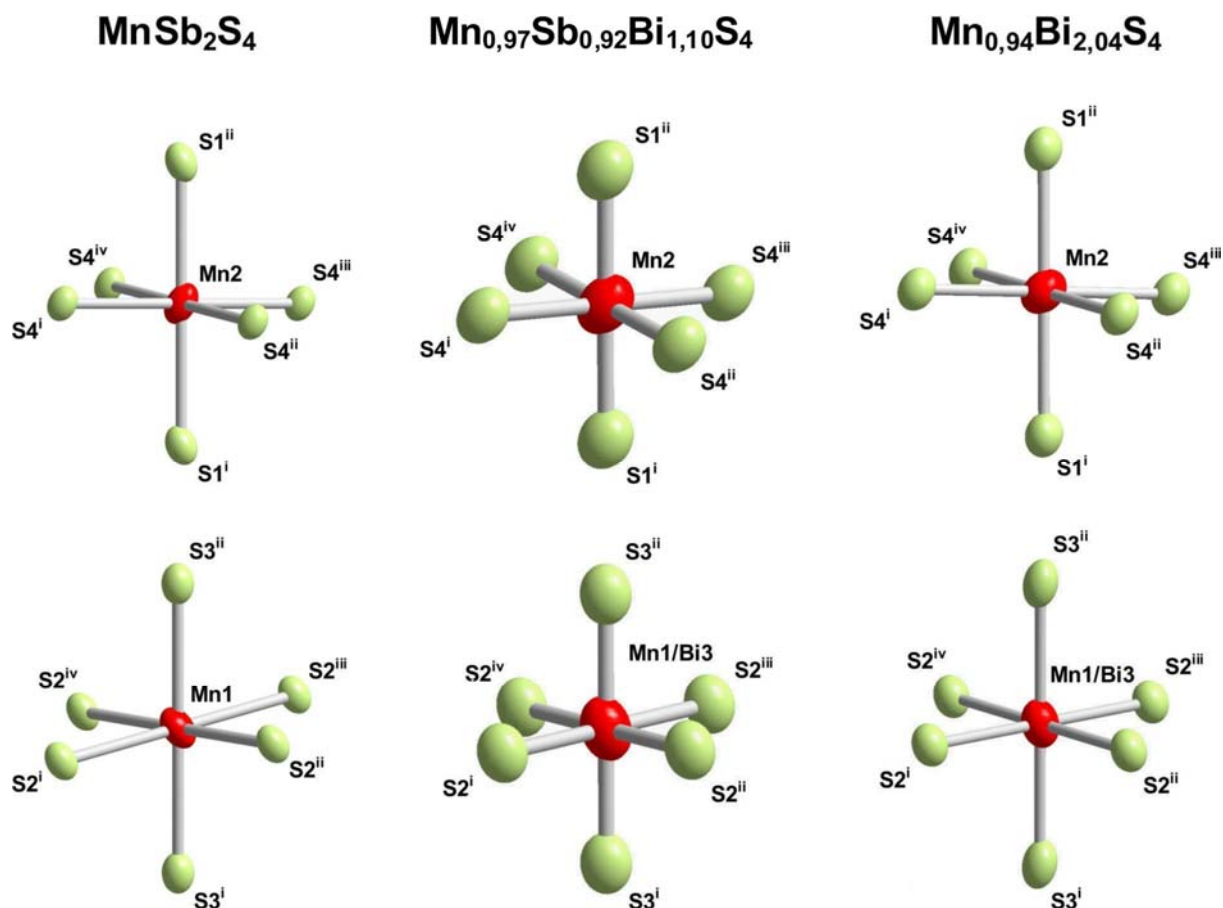
**Abb. 3.11:** Schematische Darstellung der statistischen Manganlagenbesetzung in den Verbindungen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  und  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ .

### 3.3.6.3 Die Bindungsverhältnisse und Volumina in den MeS<sub>6</sub>-Oktaedern

Aufgrund der teilweisen Besetzung der Manganlagen durch Bismut und der zum Ladungsausgleich enthaltenen Leerstellen in den anderen Manganpositionen haben die in den Verbindungen enthaltenen MeS<sub>6</sub>-Oktaeder (Me: Mn, Sb, Bi) unterschiedlich lange Bindungen und verschieden große Volumina. Dabei sind die Unterschiede in den Bindungslängen der teilweise durch Bismut mischbesetzten MeS<sub>6</sub>-Oktaeder geringer als in den reinen MnS<sub>6</sub>-Oktaedern. Die daraus resultierenden Volumina sind im MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> mit  $V(\text{Mn1S}_6) = 23,56(2) \text{ \AA}^3$  und  $V(\text{Mn2S}_6) = 23,69(4) \text{ \AA}^3$  fast gleich groß, was daran liegt, dass hier noch keine Mischbesetzung erfolgt. Die entsprechenden Oktaeder unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Volumina von  $V(\text{Mn1S}_6) = 24,045(2) \text{ \AA}^3$  und  $V(\text{Mn2S}_6) = 23,666(8) \text{ \AA}^3$  im Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> durch die auftretende Mischbesetzung schon um  $0,379 \text{ \AA}^3$ , da durch die teilweise Substitution von Mangan durch Bismut eine Vergrößerung der substituierten Oktaeder erfolgt. Dieser Trend bleibt beim Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub> erhalten, worin sich die Größen der enthaltenen Oktaeder mit ihren Volumina von  $V(\text{Mn1S}_6) = 24,29(1) \text{ \AA}^3$  und  $V(\text{Mn2S}_6) = 23,818(9) \text{ \AA}^3$  mit  $0,472 \text{ \AA}^3$  noch stärker unterscheiden.

**Table 3.5:** Die Bindungslängen, Volumina und Volumendifferenzen der in den Verbindungen MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> und Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub> enthaltenen MeS<sub>6</sub>-Oktaeder.

	MnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>		Mn <sub>0,97</sub> Sb <sub>0,92</sub> Bi <sub>1,10</sub> S <sub>4</sub>		Mn <sub>0,94</sub> Bi <sub>2,04</sub> S <sub>4</sub>	
	Mn1	Mn2	Mn1/Bi3	Mn2	Mn1/Bi3	Mn2
$d(\text{Mn-S})/\text{\AA}$ äquatorial	2,643(1)	2,614(1)	2,639(4)	2,648(4)	2,659(3)	2,676(3)
$d(\text{Mn-S})/\text{\AA}$ axial	2,546(4)	2,611(6)	2,595(5)	2,550(4)	2,587(5)	2,508(5)
$V/\text{\AA}^3$	23,56(2)	23,69(4)	24,045(2)	23,666(8)	24,29(1)	23,818(9)
$\Delta V/\text{\AA}^3$	0,13		0,379		0,472	



**Abb. 3.12:** Überblick über die in den Verbindungen MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> und Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub> enthaltenen MeS<sub>6</sub>-Oktaeder. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

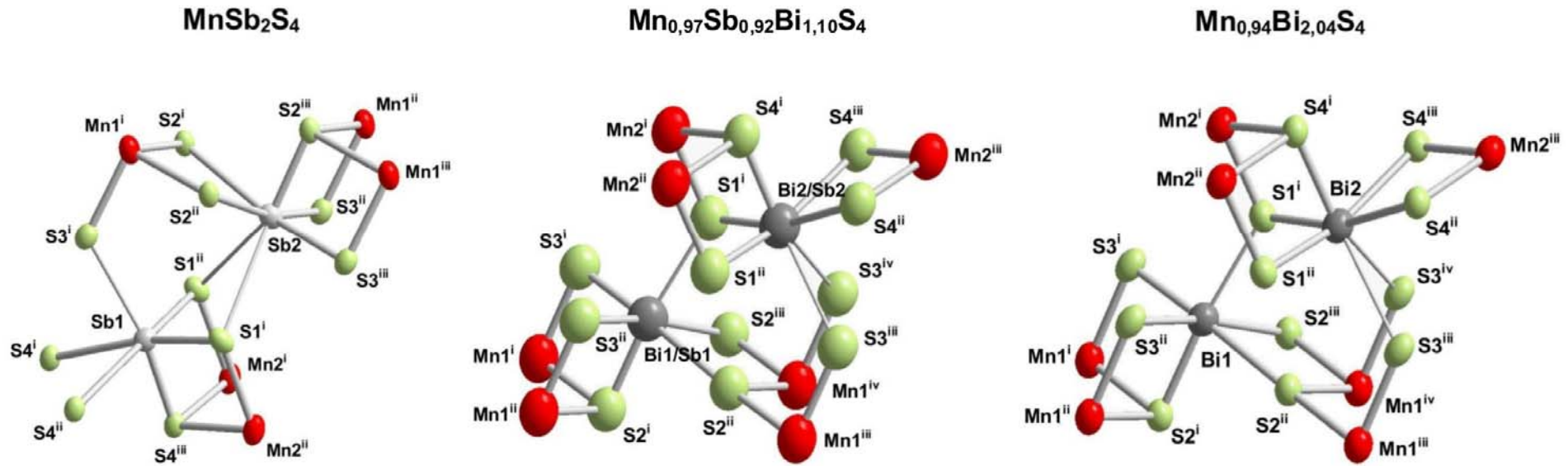
### 3.3.6.4 Die Bindungsverhältnisse in den Bi/SbS<sub>6</sub>-Oktaedern und Bi/SbS<sub>7</sub>-Polyedern

Die Bismut- bzw. Antimon-Lagen der untersuchten Verbindungen verfügen in erster Näherung über eine nahezu quadratisch pyramidale 1+2+2 Koordination durch Schwefel. Erst wenn man auch etwas größere Abstände mit berücksichtigt gelangt man zu einer 3+2+1 Koordination durch Schwefel, wie sie für die Sb1 bzw. Bi1-Lagen aufzufinden ist, oder zu einer 3+2+2 Koordination durch Schwefel, welche die Sb2 bzw. Bi2-Lagen aufweist.

Die Länge der Abstände wird im Verlauf der MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> Mischkristallreihe in erster Hinsicht von zwei entgegengesetzten Tendenzen beeinflusst. Zum einen führt die zunehmende Mischbesetzung der Antimonlagen durch Bismut zu einer Verlängerung der Bindungen innerhalb einer Schicht, also in den Bi/SbS<sub>5</sub>-Pyramiden. Zum anderen führt die Abnahme des Schichtabstandes zu einer Verkürzung der Abstände zwischen den Schichten.

Der erste Trend ist an den Bindungen zwischen den Schweratomen und den Pyramidenspitzen besonders stark ausgeprägt. Die entsprechenden Bindungen sind mit  $d(\text{Sb-S}) = 2,474(6) \text{ \AA}$  im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  noch relativ kurz, nehmen aber in den Bi/SbS<sub>5</sub>-Pyramiden des  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  mit  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 2,575(5) \text{ \AA}$  und  $2,585(4) \text{ \AA}$  aufgrund der Bi/Sb-Mischbesetzung deutlich zu und sind im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  mit  $d(\text{Bi-S}) = 2,591(5) \text{ \AA}$  und  $2,633(5) \text{ \AA}$  am längsten.

Der zweite Trend spiegelt sich an den längsten Abständen in den Sb<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Polyedern am besten wieder. Diese Abstände sind im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  mit  $d(\text{Sb-S}) = 3,590(6) \text{ \AA}$  noch relativ lang, betragen im  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  nur noch  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 3,503(4) \text{ \AA}$  und sind im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  mit  $d(\text{Bi-S}) = 3,439(5) \text{ \AA}$  am kürzesten.



**Abb. 3.13:** Die Bi/SbS<sub>6</sub>-Oktaeder und Bi/SbS<sub>7</sub>-Polyeder der Verbindungen MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> und Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub> mit den enthaltenen Bindungen und Abständen. Dabei sind die Bi/Sb-S-Abstände zwischen den Schichten dünner gezeichnet. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

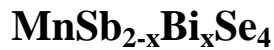
Die dargestellten Abstände des MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> betragen in Å:  $d(\text{Sb1-S1}^{\text{i}}) = 2,576(1)$ ,  $d(\text{Sb1-S1}^{\text{ii}}) = 2,576(1)$ ,  $d(\text{Sb1-S3}^{\text{i}}) = 3,265(8)$ ,  $d(\text{Sb1-S4}^{\text{i}}) = 3,051(2)$ ,  $d(\text{Sb1-S4}^{\text{ii}}) = 3,051(2)$ ,  $d(\text{Sb1-S4}^{\text{iii}}) = 2,474(5)$ ,  $d(\text{Sb2-S1}^{\text{i}}) = 3,590(6)$ ,  $d(\text{Sb2-S1}^{\text{ii}}) = 3,590(6)$ ,  $d(\text{Sb2-S2}^{\text{i}}) = 3,035(3)$ ,  $d(\text{Sb2-S2}^{\text{ii}}) = 3,035(3)$ ,  $d(\text{Sb2-S2}^{\text{iii}}) = 2,474(6)$ ,  $d(\text{Sb2-S3}^{\text{ii}}) = 2,578(1)$ ,  $d(\text{Sb2-S3}^{\text{iii}}) = 2,578(1)$ .

Die dargestellten Abstände des Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> betragen in Å:  $d(\text{Bi1/Sb1-S1}^{\text{i}}) = 3,062(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-S2}^{\text{i}}) = 2,575(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-S2}^{\text{ii}}) = 3,024(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-S2}^{\text{iii}}) = 3,024(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-S3}^{\text{i}}) = 2,647(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-S3}^{\text{ii}}) = 2,647(1)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-S1}^{\text{i}}) = 2,632(1)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-S1}^{\text{ii}}) = 2,632(1)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-S3}^{\text{iii}}) = 3,502(2)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-S3}^{\text{iv}}) = 3,502(2)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-S4}^{\text{i}}) = 2,586(2)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-S4}^{\text{ii}}) = 3,001(1)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-S4}^{\text{iii}}) = 3,001(1)$ .

Die dargestellten Abstände des Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub> betragen in Å:  $d(\text{Bi1-S1}^{\text{i}}) = 2,984(5)$ ,  $d(\text{Bi1-S2}^{\text{i}}) = 2,633(5)$ ,  $d(\text{Bi1-S2}^{\text{ii}}) = 3,010(3)$ ,  $d(\text{Bi1-S2}^{\text{iii}}) = 3,010(3)$ ,  $d(\text{Bi1-S3}^{\text{i}}) = 2,691(3)$ ,  $d(\text{Bi1-S3}^{\text{ii}}) = 2,691(3)$ ,  $d(\text{Bi2-S1}^{\text{i}}) = 2,689(3)$ ,  $d(\text{Bi2-S1}^{\text{ii}}) = 2,689(3)$ ,  $d(\text{Bi2-S3}^{\text{iii}}) = 3,439(5)$ ,  $d(\text{Bi2-S3}^{\text{iv}}) = 3,439(5)$ ,  $d(\text{Bi2-S4}^{\text{i}}) = 2,591(5)$ ,  $d(\text{Bi2-S4}^{\text{ii}}) = 3,012(4)$ ,  $d(\text{Bi2-S4}^{\text{iii}}) = 3,012(4)$ .



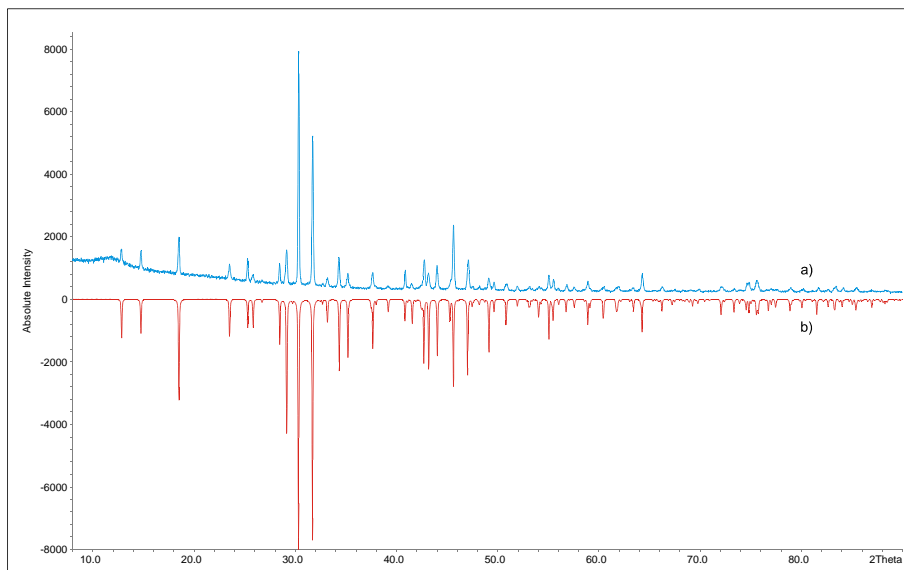
## 3.4 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe



### 3.4.1 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$

Für die Synthese von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  wurde  $\text{MnSe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  verwendet. Nach dem Verreiben der im stöchiometrischen Verhältnis abgewogenen Edukte in einem Achatmörser wurden Presslinge ( $\sim 1$  g) hergestellt. Nach dem Aufschmelzen bei  $700$  °C in evakuierten Quarzampullen folgte ein zweiwöchiges Tempern bei  $590$  °C, während dem die Proben einmal im Achatmörser homogenisiert wurden. Die Produktreguli ließen sich zu einem dunkelgrauen Pulver verreiben.

Zur Analyse des erhaltenen Produkts wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt und mit einem aus Neutronenbeugungsdaten [1] berechneten Pulverdiffraktogramm verglichen.



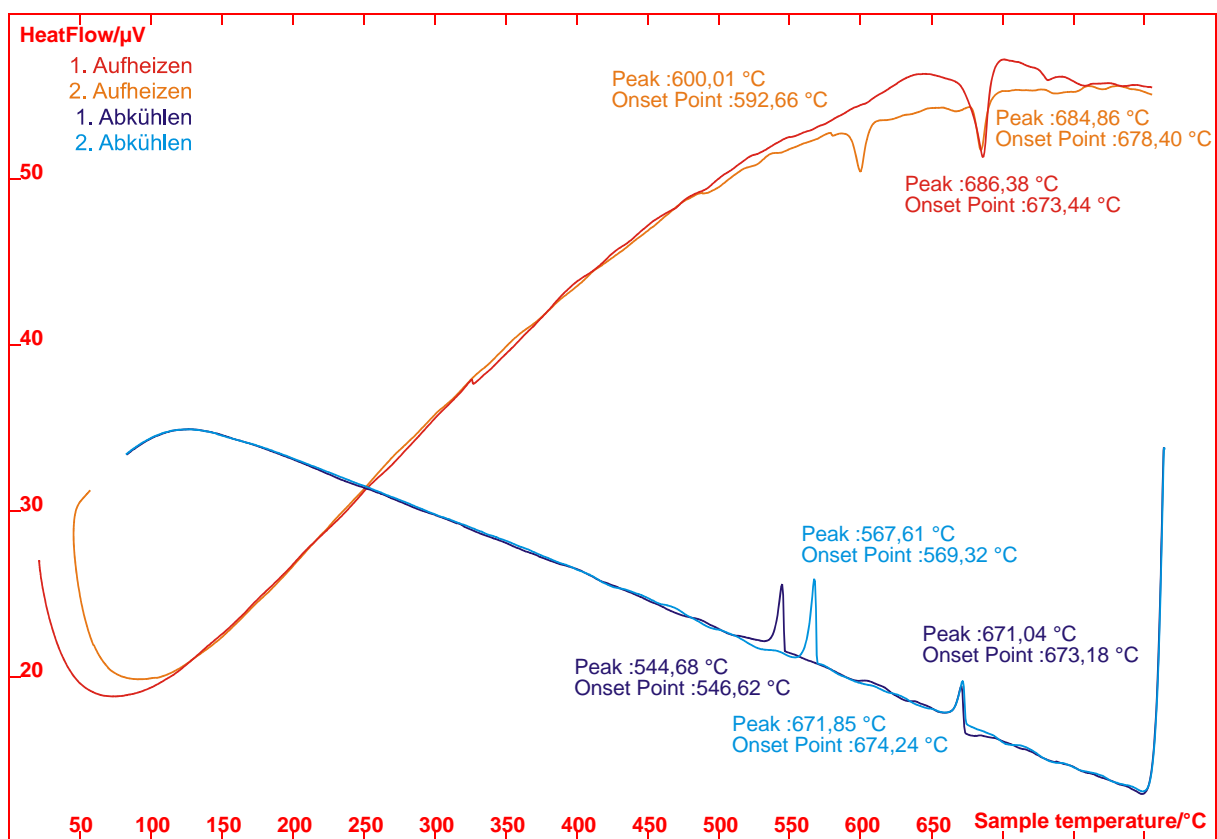
**Abb. 3.14:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  a) mit einem aus Neutronendaten [1] berechneten b).

Bei der Indizierung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms erhält man eine monokline Elementarzelle mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten. Diese stimmen gut mit den Literaturangaben [1] überein.

**Tab. 3.6:** Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  aus [1] mit den in dieser Arbeit ermittelten.

$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
13,330(2)	3,9681(5)	15,325(2)	115,291(7)	732,9(2)	[1]
13,3388(3)	3,9733(1)	15,3136(3)	115,775(2)	730,87(2)	d. Arb.

Im Anschluss daran erfolgte eine thermische Analyse mittels DTA. Wie der Abbildung 3.15 zu entnehmen ist zersetzt sich  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  bei  $673^\circ\text{C}$ . Dabei bilden sich die Edukte  $\text{MnSe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , weshalb beim zweiten Aufheizen ein zusätzlicher Peak für das entstehende  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  bei  $593^\circ\text{C}$  auftritt. Für das ebenfalls entstehende  $\text{MnSe}$  ist bei dieser Aufnahme kein zusätzliches Signal zu finden, da dessen Schmelzpunkt von  $1460^\circ\text{C}$  außerhalb des Messbereichs liegt. In dem nach der DTA-Messung dieser Probe aufgenommenen Pulverdiffraktogramm Nr. A.6.21 konnten sowohl Reflexe von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  als auch von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  und  $\text{MnSe}$  gefunden werden.

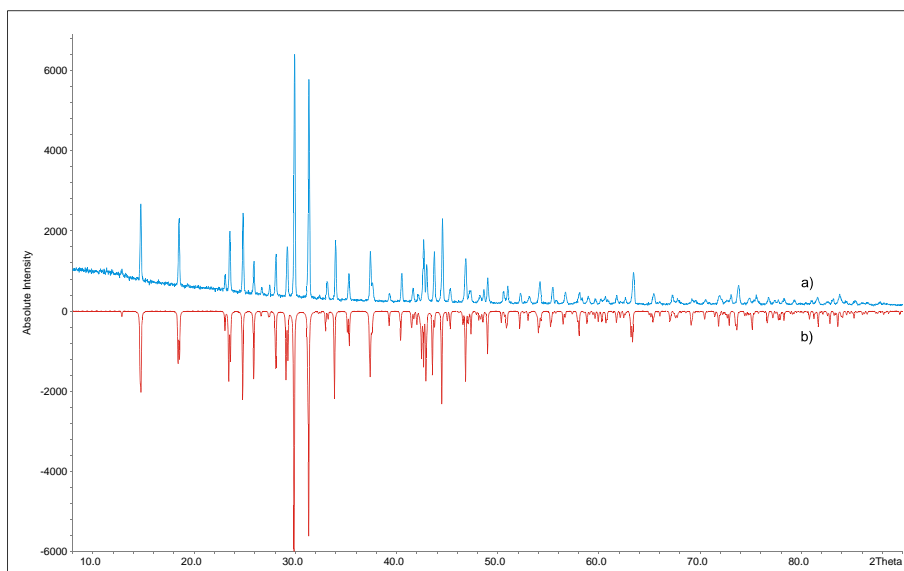


**Abb. 3.15:** Die DTA-Kurve von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ . Deutlich zu erkennen ist die Zersetzung der Verbindung bei  $673^\circ\text{C}$ , wodurch  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  entsteht, das einen Schmelzpunkt von  $593^\circ\text{C}$  aufweist.

### 3.4.2 Synthese und Charakterisierung der ternären Randphase $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$

Die Synthese von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  erfolgte aus den binären Edukten  $\text{MnSe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , die im stöchiometrischen Verhältnis abgewogen wurden. Nach innigem Verreiben der Edukte in einem Achatmörser wurden daraus Presslinge (~1 g) geformt und zwei Wochen in evakuierten Quarzampullen bei 600 °C getempert. Dabei wurden die Proben einmal im Achatmörser homogenisiert, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten. Das Reaktionsprodukt ließ sich zu einem feinkörnigen grauen Pulver verreiben.

Von der erhaltenen Substanz wurde anschließend ein Pulverdiffraktogramm zur Identifizierung aufgenommen und mit einem aus Neutronenbeugungsdaten [1] berechneten Pulverdiffraktogramm verglichen.



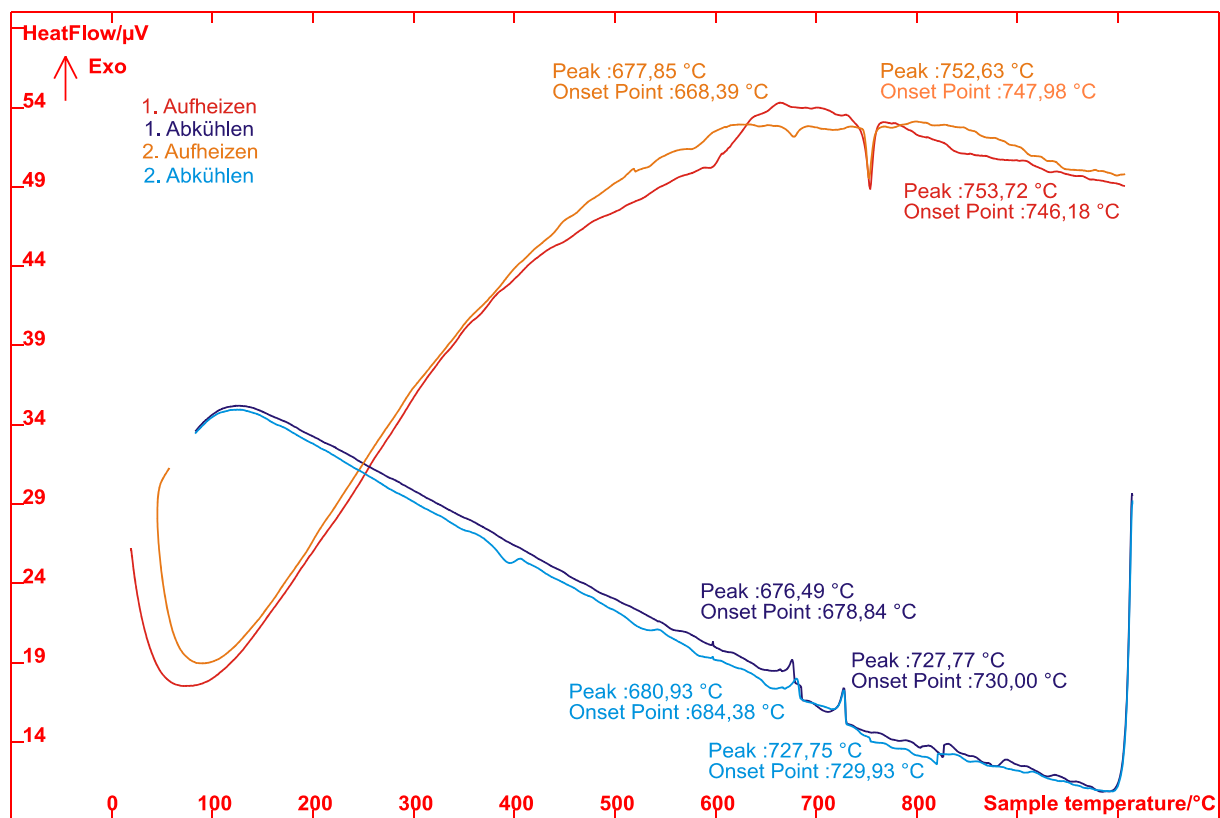
**Abb. 3.16:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  a) mit einem aus Neutronenbeugungsdaten [1] berechneten b).

Die Indizierung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms ergibt eine monokline Elementarzelle mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten. Diese stimmen gut mit den Literaturangaben [1] überein.

**Tab. 3.7:** Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  aus [1] mit den in dieser Arbeit ermittelten.

$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
13,3681(1)	4,0872(1)	15,2993(1)	116,466(1)	748,33(1)	[1]
13,3841(3)	4,0712(1)	15,2517(3)	115,926(2)	747,42(2)	d. Arb.

Für die Untersuchung des Schmelzverhaltens dieser Verbindung diente eine thermische Analyse mittels DTA. Wie aus der Abbildung 3.17 zu erkennen ist zersetzt sich  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  bei  $746^\circ\text{C}$ . Dabei bilden sich die Edukte  $\text{MnSe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , weshalb beim zweiten Aufheizen ein zusätzlicher Peak für das entstehende  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bei  $668^\circ\text{C}$  auftritt. In dem von dieser Probe nach der DTA-Messung aufgenommenen Pulverdiffraktogramm Nr. A.6.23 konnten sowohl die Reflexe von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  als auch von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{MnSe}$  gefunden werden.



**Abb. 3.17:** Die DTA-Kurve von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$ . Deutlich zu erkennen ist die Zersetzung der Verbindung bei  $746^\circ\text{C}$ , bei dem das bei  $668^\circ\text{C}$  schmelzende  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  entsteht.

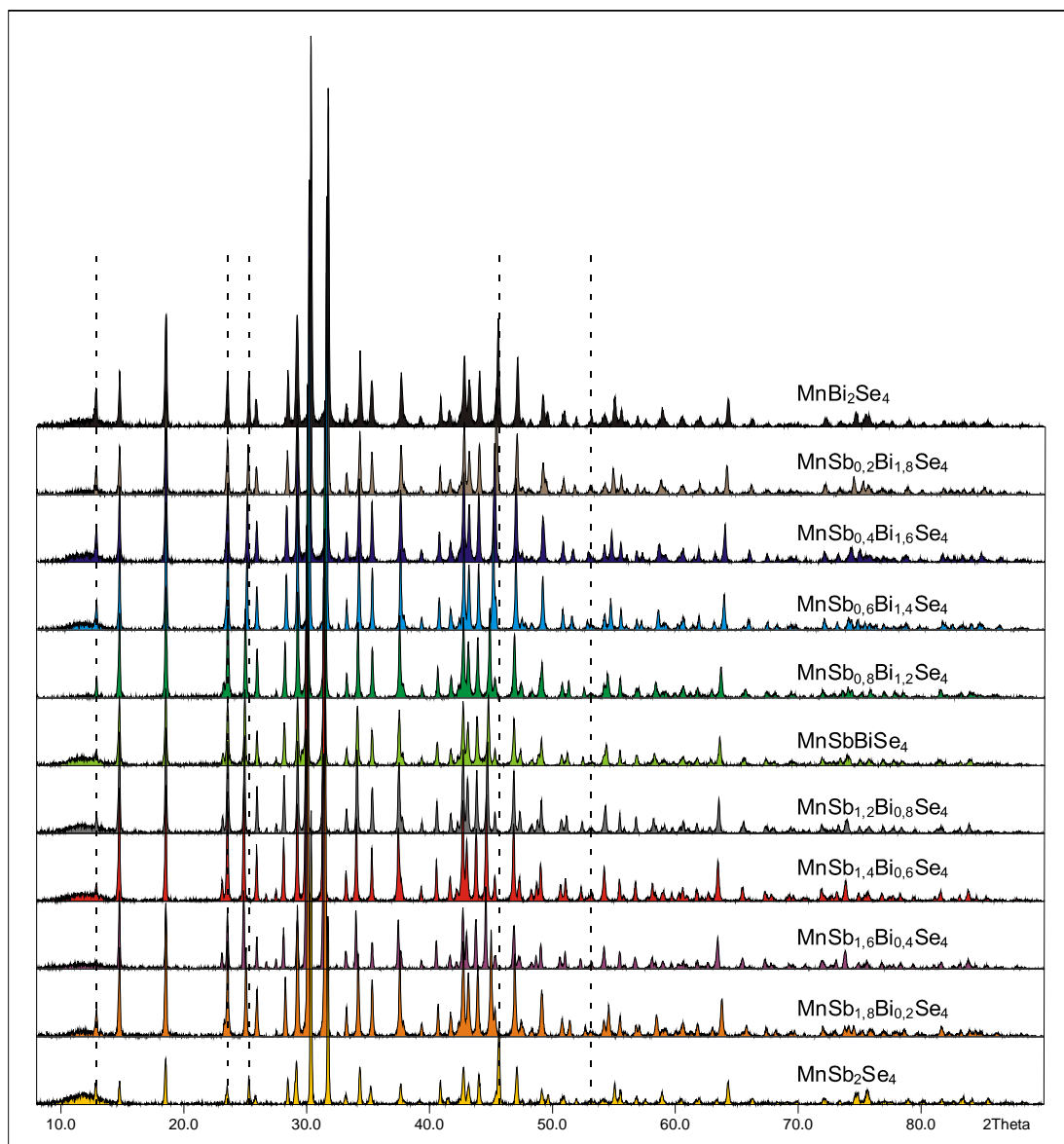
### 3.4.3 Synthese der Mischkristallreihe $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$

Die  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  Mischkristallreihe wurde angefertigt, um die Substituierbarkeit des Antimons durch Bismut in der  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ -Struktur zu untersuchen. Dazu erfolgte die stöchiometrische Einwaage der beiden Randphasen  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  in einem Mischungsverhältnis von 9:1 bis 1:9. Die so erhaltenen Proben wurden zu Presslingen (~1 g) weiterverarbeitet, um eine bessere Reaktion zu ermöglichen, und im Anschluss daran über einen Zeitraum von vier Wochen in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzampullen zur Reaktion gebracht. Dabei erfolgte das Tempern nicht bei gleichen Temperaturen, um einer Zersetzung der Proben entgegenzuwirken. Die Reaktionen wurden bei den Mischungsverhältnissen von 9:1 bis 7:3 bei 620 °C, bei den Mischungsverhältnissen von 6:4 bis 4:6 bei 660 °C und bei den Mischungsverhältnissen von 3:7 bis 1:9 bei 700 °C durchgeführt. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu gewährleisten wurden die Proben nach zwei Wochen im Achatmörser homogenisiert und wieder zu Presslingen verarbeitet.

### 3.4.4 Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ mittels

#### Pulverdiffraktometrie

Anhand der Pulverdiffraktogramme Nr. A.6.20 und Nr. A.6.22 sowie Nr. A.6.24 bis Nr. A.6.32 der erhaltenen Proben soll ermittelt werden, ob bei der Mischkristallreihe  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  eine lineare Zunahme der Zellvolumina nach *L. Vegard* [43] vorliegt, und ob es bei den Tempervorgängen zu Zersetzungen kam. Dabei konnten beim Verfeinern dieser Pulverdiffraktogramme keine Nebenprodukte gefunden werden. Die Abbildung 3.18 gibt aller gemessener Pulverdiffraktogramme entsprechend ihrer Probenzusammensetzung gestaffelt wieder.

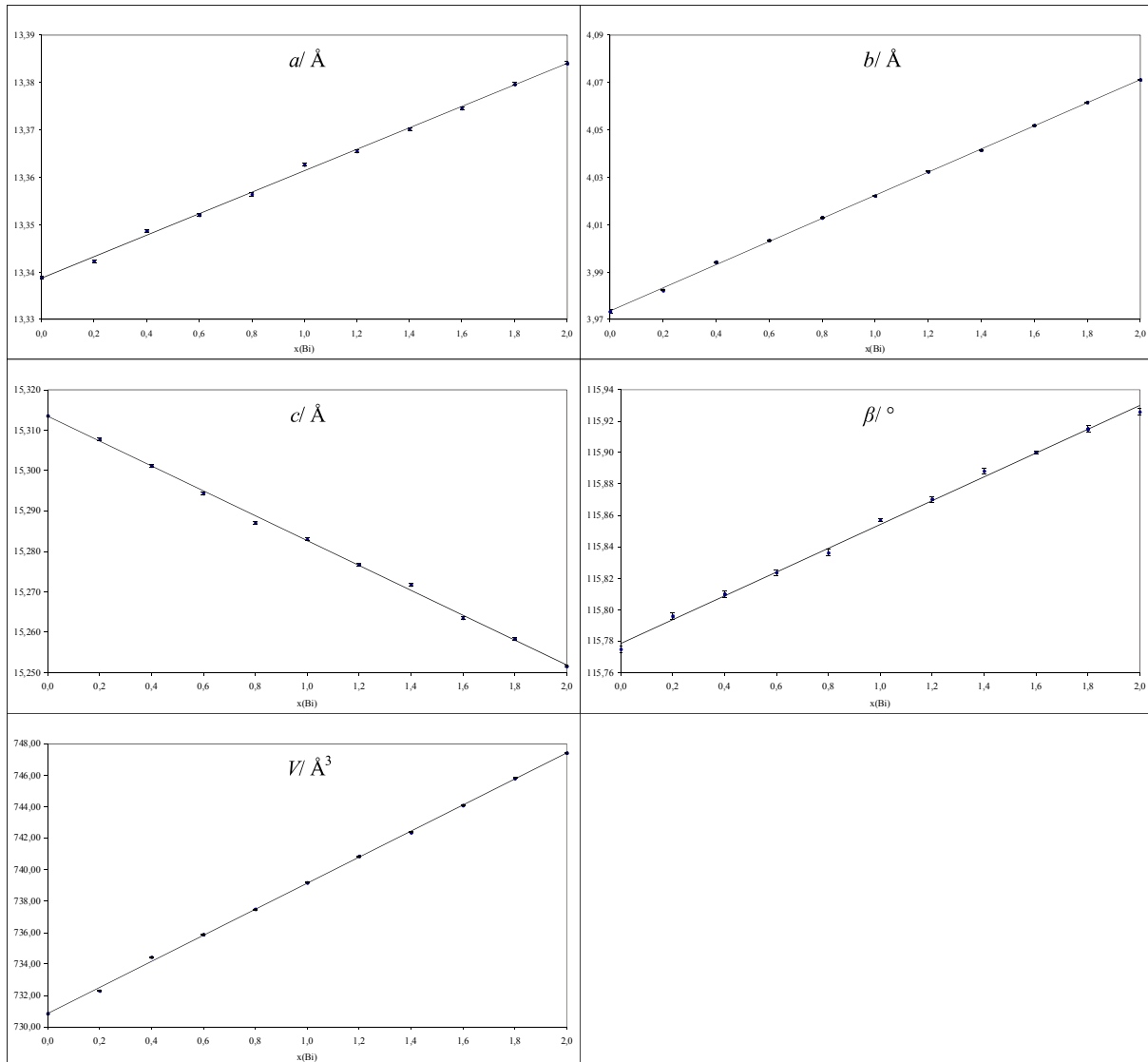


**Abb. 3.18:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme. Die gestrichelten Linien geben die Positionen der 002, 110, 111, 020 und 024 Reflexe von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  an.

**Tab. 3.8:** Die Zellkonstanten und Zellvolumina der Mischkristallreihe  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$

Verbindung	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$
$\text{MnSb}_2\text{Se}_4$	13,3388(3)	3,9733(1)	15,3136(3)	115,775(2)	730,87(2)
$\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Se}_4$	13,3423(4)	3,9823(2)	15,3078(3)	115,796(2)	732,29(3)
$\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$	13,3487(3)	3,9942(1)	15,3012(3)	115,810(1)	734,44(2)
$\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{Se}_4$	13,3521(3)	4,0034(1)	15,2944(3)	115,824(2)	735,89(2)
$\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{Se}_4$	13,3564(4)	4,0130(1)	15,2871(3)	115,836(2)	737,48(2)
$\text{MnSbBiSe}_4$	13,3627(3)	4,0221(1)	15,2830(3)	115,857(1)	739,17(2)
$\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Se}_4$	13,3655(3)	4,0325(1)	15,2768(3)	115,870(2)	740,85(2)
$\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,4}\text{Se}_4$	13,3701(3)	4,0414(1)	15,2718(3)	115,888(2)	742,38(2)
$\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{Se}_4$	13,3746(3)	4,0519(1)	15,2635(3)	115,900(1)	744,09(2)
$\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Se}_4$	13,3797(3)	4,0617(1)	15,2583(3)	115,915(2)	745,82(2)
$\text{MnBi}_2\text{Se}_4$	13,3841(3)	4,0712(1)	15,2517(3)	115,926(2)	747,42(2)

Bei der Auftragung der in dieser Tabelle enthaltenen Zellkonstanten und Zellvolumina mit ihren Fehlern erhält man die in folgender Abbildung 3.19 dargestellten nahezu linearen Verläufe. Daran ist vor allem zu erkennen, dass außer der  $c$ -Achse alle Zellkonstanten und auch die Zellvolumina mit steigendem Bismutgehalt ( $x$ ) kontinuierlich zunehmen.

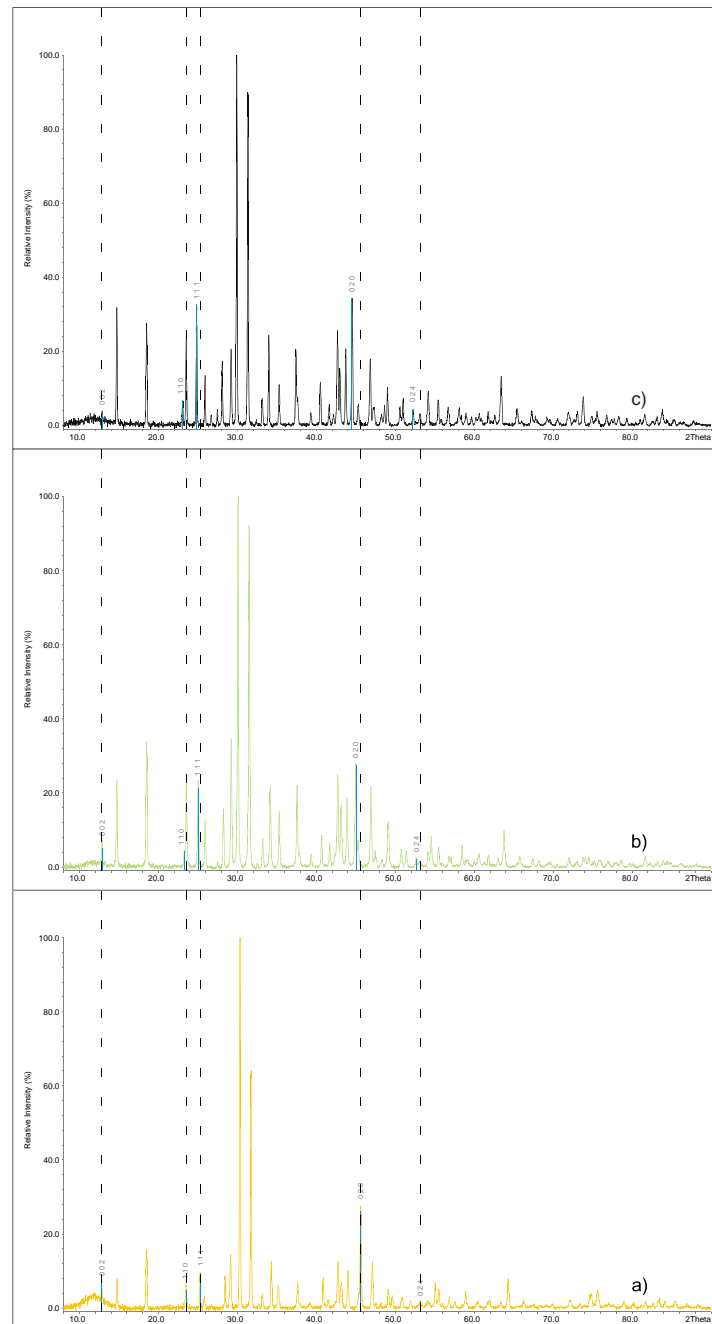


**Abb. 3.19:** Auftragung der verfeinerten Gitterkonstanten  $a/\text{Å}$ ,  $b/\text{Å}$ ,  $c/\text{Å}$  und  $\beta/^\circ$  sowie der Zellvolumina  $V/\text{Å}^3$  der Mischkristallreihe  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  in Abhängigkeit vom Bismutgehalt ( $x$ ). Die Ausgleichsgeraden wurden durch lineare Regression bestimmt.

Wie man anhand der Tabelle 3.8 und der Abbildung 3.19 erkennen kann tritt in dieser Mischkristallreihe ein kontinuierlicher Verlauf der Zellkonstanten und Zellvolumina entsprechen der Regel von *L. Vegard* [43] auf. Dabei ist im Vergleich zur  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Serie keine Mischungslücke zu erkennen, da alle hier enthaltenen Verbindungen in der Struktur des  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  kristallisieren. Die zu beobachtende Verkürzung der  $c$ -Achse ist dabei auf den

geringer werdenden Abstand zwischen den Schichten von 1,92(1) Å (Schichtabstand im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ ) auf 1,86(1) Å (Schichtabstand im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$ ) zurückzuführen.

Zum Abschluss dieser Auswertungen erfolgt in der folgenden Abbildung 3.20 ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{MnSbBiSe}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.



**Abb. 3.20:** Vergleich der Pulverdiffraktogramme von a)  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ , b)  $\text{MnSbBiSe}_4$  und c)  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$ . Die gestrichelten Linien sollen die Verschiebung der farbig hervorgehobenen Reflexe 002, 110, 111, 020 und 024 veranschaulichen.



### 3.4.5 Charakterisierung einzelner Verbindungen der $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ Serie durch Einkristallstrukturanalyse

Um die Strukturchemie der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  Mischkristallreihe genauer untersuchen zu können wurden aus den synthetisierten Proben Einkristalle präpariert und auf einem entsprechenden Diffraktometer vermessen. Die Resultate der auf diesen Messungen beruhenden Strukturrechnungen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt und zusammengefasst.

#### 3.4.5.1 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$

Wie den kristallographischen Daten A.3.3 zu entnehmen ist besetzt Mangan genau wie Antimon zwei und Selen vier unabhängige Lagen im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ . Dabei ist die Mn1-Position mit 16% durch Antimon mischbesetzt was hinsichtlich der Elektroneutralität dadurch ausgeglichen wird, dass die Mn2-Lage nur zu 92% besetzt ist. Die Gesamtstruktur besteht aus Schichten, die parallel zur *ab*-Ebene liegen und einen Abstand von 1,92(1) Å zueinander aufweisen. Hierin sind  $\text{MnSe}_6$ -Oktaeder entlang *b* zu kantenverknüpften Strängen miteinander verbunden, die wiederum über  $\text{SbSe}_5$ -Pyramiden zu Schichten vernetzt sind. In den kantenverknüpften  $\text{MnSe}_6$ -Oktaedern betragen die Bindungslängen in den  $\text{Mn1Se}_6$ -Oktaedern  $d(\text{Mn-Se}) = 2,717(1)$  Å und  $2,757(1)$  Å und in den  $\text{Mn2Se}_6$ -Oktaedern  $d(\text{Mn-Se}) = 2,643(4)$  Å und  $2,770(1)$  Å. Für diese  $\text{MnSe}_6$ -Einheiten ergibt sich ein mit IVTON [18] berechnetes Volumen von  $27,52(1)$  Å<sup>3</sup> bei den  $\text{Mn1Se}_6$ -Oktaedern und ein Volumen von  $26,95(1)$  Å<sup>3</sup> bei den  $\text{Mn2Se}_6$ -Oktaedern. Somit führt die 16%ige Mischbesetzung der Mn2-Lage mit Antimon zu einer Volumenvergrößerung von  $0,57$  Å<sup>3</sup>. In den  $\text{SbSe}_5$ -Pyramiden liegen die Bindungslängen zwischen  $d(\text{Sb-Se}) = 2,635(1)$  Å und  $3,106(2)$  Å für die  $\text{Sb1Se}_5$ -Pyramiden und zwischen  $d(\text{Sb-Se}) = 2,607(4)$  Å und  $3,128(2)$  Å in den  $\text{Sb2Se}_5$ -Pyramiden. Wenn man diese Koordinationssphäre erweitert ergibt sich eine 3+2+1 Umgebung in Form eines leicht verzerrten und gestreckten  $\text{SbSe}_6$ -Oktaeders für Sb1, in dem der Abstand zum Selen der benachbarten Schicht  $d(\text{Sb-Se}) = 3,170(2)$  Å beträgt. Sb2 besitzt dementsprechend eine 3+2+2 Umgebung in Form eines verzerrten und überkappten  $\text{SbSe}_7$ -Oktaeders, worin der längste Abstand  $d(\text{Sb-Se}) = 3,622(4)$  Å zum Selen der benachbarten Schicht reicht.

#### 3.4.5.2 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$

Im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  gibt es ebenfalls zwei unabhängige Mangan- und Antimon- bzw. Bismut-Lagen und vier unabhängige Selen-Lagen, wie den kristallographischen Daten A.3.4 zu entnehmen ist. Da die Mn1-Lage zu 8% mit Antimon mischbesetzt ist enthält die Mn2-

Position Lücken, die zu einer 96 %igen Besetzung führen, sodass die Elektroneutralität erhalten bleibt. Auch die Bi/Sb-Positionen sind mischbesetzt, wobei auf beiden Lagen zu 80 % Antimon und zu 20 % Bismut sitzt. Die Gesamtstruktur besteht aus Schichten von kantenverknüpften  $\text{MnSe}_6$ -Oktaedern, die Stränge entlang  $b$  bilden und ihrerseits über  $\text{Bi/SbSe}_5$ -Pyramiden miteinander verbunden sind. Diese Schichten haben einen Abstand von  $1,89(1) \text{ \AA}$  zueinander. In den  $\text{MnSe}_6$ -Oktaedern sind die auftretenden Bindungen in den  $\text{Mn1Se}_6$ -Oktaedern  $d(\text{Mn-Se}) = 2,718(2) \text{ \AA}$  und  $2,756(1) \text{ \AA}$  und in den  $\text{Mn2Se}_6$ -Oktaedern  $d(\text{Mn-Se}) = 2,629(2) \text{ \AA}$  und  $2,777(1) \text{ \AA}$  lang. Für diese  $\text{MnSe}_6$ -Einheiten erhält man ein mit IVTON [18] berechnetes Volumen von  $27,50(1) \text{ \AA}^3$  für die  $\text{Mn1Se}_6$ -Oktaeder und ein Volumen von  $26,94(1) \text{ \AA}^3$  bei den  $\text{Mn2Se}_6$ -Oktaedern. Demzufolge erfolgt durch die 8 %ige Mischbesetzung der Mn1-Lage mit Antimon eine Volumenvergrößerung um  $0,56 \text{ \AA}^3$ . In den  $\text{Bi/SbSe}_5$ -Pyramiden variieren die Bindungslängen zwischen  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 2,672(2) \text{ \AA}$  und  $3,111(1) \text{ \AA}$  in den  $\text{Bi1/Sb1Se}_5$ -Pyramiden und zwischen  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 2,628(2) \text{ \AA}$  und  $3,125(2) \text{ \AA}$  in den  $\text{Bi2/Sb2Se}_5$ -Pyramiden. Durch die Bi-Mischbesetzung werden die Bindungen zu den Pyramidenspitzen mit  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 2,628(2) \text{ \AA}$  und  $2,672(2) \text{ \AA}$  im Vergleich zu denen des  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  mit  $d(\text{Sb-Se}) = 2,607(4) \text{ \AA}$  und  $2,635(1) \text{ \AA}$  merklich länger. Wenn man die Koordinationssphäre dieser Bi/Sb-Positionen erweitert gelangt man für Bi1/Sb1 zu einer 3+2+1 Umgebung, welche die Form eines leicht verzerrten und gestreckten  $\text{Bi/SbSe}_6$ -Oktaeders aufweist, wobei hierin der maximale Abstand  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 3,141(2) \text{ \AA}$  beträgt. Für Bi2/Sb2 erhält man so eine 3+2+2 Umgebung, welche die Gestalt eines verzerrten und überkappten  $\text{Bi/SbSe}_7$ -Oktaeders aufweist, in dem der längste Abstand  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 3,604(2) \text{ \AA}$  ist.

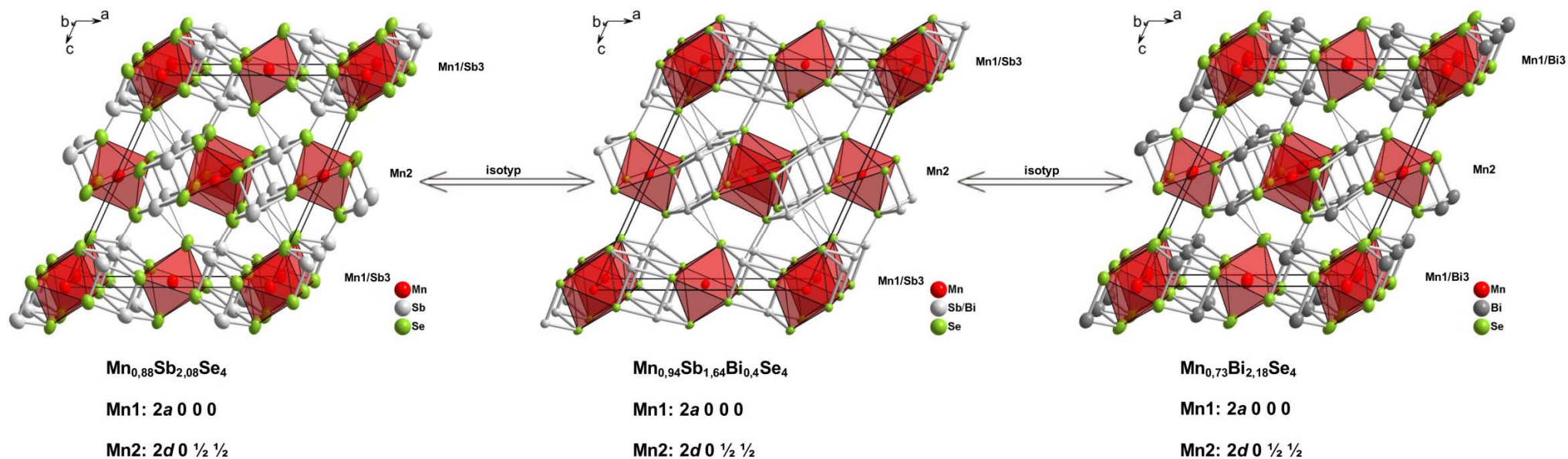
### 3.4.5.3 Die Verbindung $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$

Entsprechend den kristallographischen Daten A.3.5 besetzt Mangan im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  genauso wie Bismut zwei und Selen vier unabhängige Lagen. Da die Mn2-Lage nur zu 82 % besetzt ist entsteht an dieser Position ein Elektronenmangel der dadurch kompensiert wird, dass die Mn1-Lage zu 36 % mit Bismut mischbesetzt ist, wodurch die Elektroneutralität insgesamt gewahrt bleibt. Die schichtartige Gesamtstruktur wird auch hier von Strängen aus kantenverknüpften  $\text{MnSe}_6$ -Oktaedern gebildet, die entlang  $b$  angeordnet und über  $\text{BiSe}_5$ -Pyramiden miteinander verbunden sind. Der Schichtabstand beträgt dabei  $1,86(1) \text{ \AA}$ . Die Bindungslängen der hierin enthaltenen  $\text{MnSe}_6$ -Oktaeder liegen bei  $d(\text{Mn-Se}) = 2,794(2) \text{ \AA}$  und  $2,808(2) \text{ \AA}$  in den  $\text{Mn1Se}_6$ -Oktaedern und bei  $d(\text{Mn-Se}) = 2,585(4) \text{ \AA}$  und  $2,807(2) \text{ \AA}$  in den  $\text{Mn2Se}_6$ -Oktaedern. Für diese  $\text{MnSe}_6$ -Einheiten erhält man somit ein Volumen von

29,31(1) Å<sup>3</sup> bei den Mn1Se<sub>6</sub>-Oktaedern und ein Volumen von 27,09(1) Å<sup>3</sup> bei den Mn2Se<sub>6</sub>-Oktaedern, das mit IVTON [18] berechnet wurde. Daraus ergibt sich, dass durch die 36%ige Mischbesetzung der Mn1-Lage mit Bismut eine Volumenvergrößerung von 2,22 Å<sup>3</sup> erfolgt. Die Bindungslängen in den BiSe<sub>5</sub>-Pyramiden liegen zwischen  $d(\text{Bi-Se}) = 2,797(2)$  Å und  $3,056(2)$  Å in den Bi1Se<sub>5</sub>-Pyramiden und zwischen  $d(\text{Bi-Se}) = 2,708(1)$  Å und  $3,134(3)$  Å in den Bi2Se<sub>5</sub>-Pyramiden. Die Bindungen zu den Pyramidenspitzen sind hier  $d(\text{Bi-Se}) = 2,884(2)$  Å und  $2,708(4)$  Å lang. Bei einer Erweiterung dieser Koordinationssphäre erhält man für Bi1 eine 3+2+1 Umgebung in Form eines leicht verzerrten und gestreckten BiSe<sub>6</sub>-Oktaeders, wobei hier der Abstand zum Selen der benachbarten Schicht  $d(\text{Bi-Se}) = 3,004(3)$  Å beträgt. Die entsprechende Koordinationssphäre hat für Bi2 die Gestalt eines verzerrten und überkappten BiSe<sub>7</sub>-Oktaeders, in dem ein maximaler Abstand von  $d(\text{Bi-Se}) = 3,548(4)$  Å auftritt.

### 3.4.6 Ein strukturchemischer Vergleich der untersuchten Verbindungen

#### 3.4.6.1 Die strukturchemische Verwandtschaft zwischen $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ , $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ und $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$



**Abb. 3.21:** Die Kristallstrukturen von  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  und  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  im Vergleich. Deutlich erkennbar ist hierbei die Isotypie dieser drei Verbindungen. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

### 3.4.6.2 Die Besetzung der Manganlagen

Alle in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  Serie enthaltenen Verbindungen weisen eine Mischbesetzung einer Manganlage durch Antimon oder Bismut auf. Der dadurch entstehende positive Ladungsüberschuss wird durch Leerstellen in der jeweils anderen Manganlage kompensiert, sodass die Elektroneutralität der Verbindungen erhalten bleibt.

Beim  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  gleichen die Lücken der nur zu 92 % besetzten Mn1-Lage den positiven Ladungsüberschuss der zu 16 % mit Antimon besetzten Mn2-Position aus. Im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  ist die Mn1-Lage zu 8 % durch Antimon substituiert was dadurch kompensiert wird, dass die Mn2-Position nur zu 96 % besetzt ist. Am stärksten fällt die Mischbesetzung aber im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  aus. Hier werden 36 % der Mn1-Lage von Bismut eingenommen, weshalb die Mn2-Position nur zu 82 % besetzt ist.

In diesen Verbindungen liegt somit eine deutliche Mischbesetzung einer Manganlage durch Antimon oder Bismut vor, welche schon von *D. Kurowski* [1] und *S. Lee et al.* [29] in vergleichbaren Verbindungen beschrieben wurde. Aufgrund der größeren Volumina der  $\text{MeSe}_6$ -Oktaeder (Me: Mn, Sb, Bi) im Vergleich zu den  $\text{MeS}_6$ -Oktaedern der Verbindungen aus der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe findet hier auch eine Mischbesetzung zwischen Mangan und Antimon statt.



**Abb. 3.22:** Schematische Darstellung der statistischen Besetzung der Manganlagen in den Verbindungen  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  und  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$ .

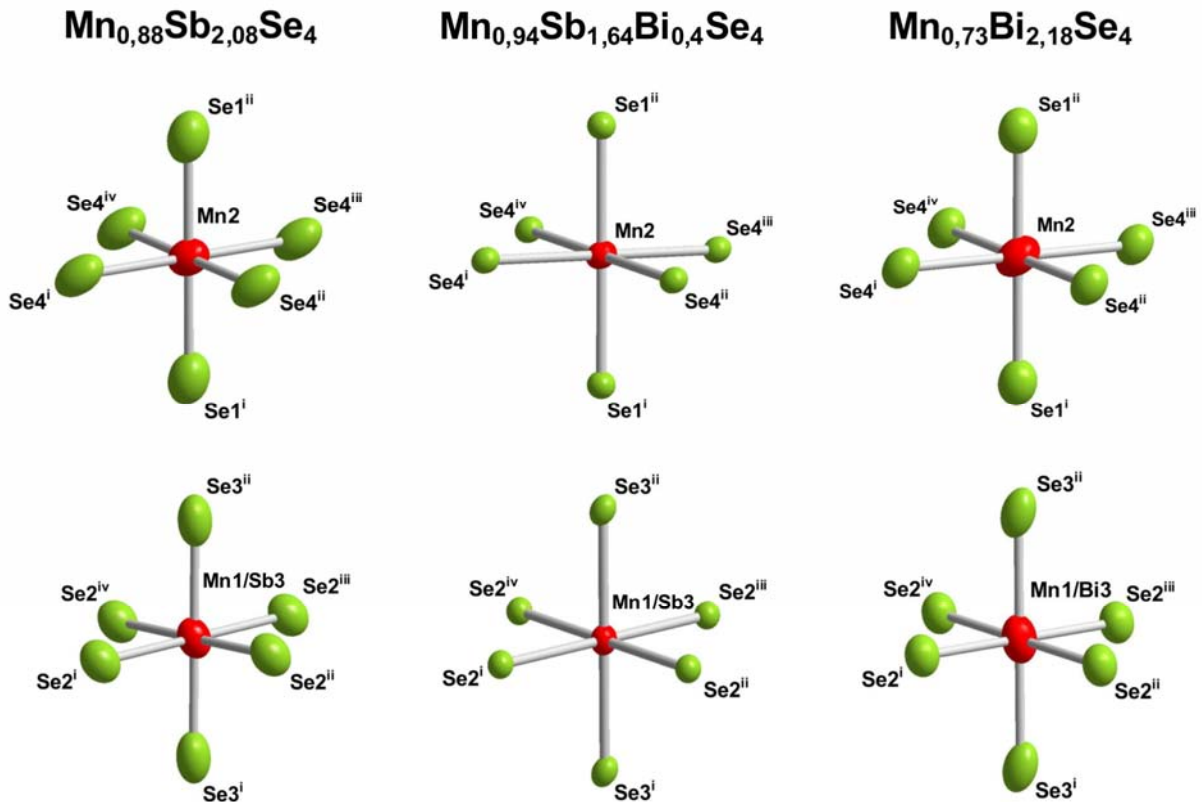
### 3.4.6.3 Die Bindungsverhältnisse und Volumina in den MeS<sub>6</sub>-Oktaedern

Die teilweise Besetzung der Manganlagen durch Antimon bzw. Bismut und die zum Ladungsausgleich enthaltenen Leerstellen in den anderen Manganpositionen führen dazu, dass die in den Verbindungen enthaltenen MeSe<sub>6</sub>-Oktaeder (Me: Mn, Bi, Sb) unterschiedlich groß sind. Dabei findet im Gegensatz zum MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> schon beim Mn<sub>0,88</sub>Sb<sub>2,08</sub>Se<sub>4</sub> eine Mischbesetzung einer Manganposition durch Antimon statt, weshalb die hier enthaltenen MnSe<sub>6</sub>-Oktaeder, deren Volumina  $V(\text{Mn1Se}_6) = 27,52(1) \text{ \AA}^3$  und  $V(\text{Mn2Se}_6) = 26,95(1) \text{ \AA}^3$  betragen, einen Volumenunterschied von  $0,57 \text{ \AA}^3$  aufweisen.

Die Volumendifferenz bleibt im Mn<sub>0,94</sub>Sb<sub>1,64</sub>Bi<sub>0,4</sub>Se<sub>4</sub> mit  $0,56 \text{ \AA}^3$  nahezu konstant, wobei die hier enthaltenen MeSe<sub>6</sub>-Oktaeder  $V(\text{Mn1Se}_6) = 27,50(7) \text{ \AA}^3$  und  $V(\text{Mn2Se}_6) = 26,94(1) \text{ \AA}^3$  groß sind. Im Mn<sub>0,73</sub>Bi<sub>2,18</sub>Se<sub>4</sub> haben die Volumina der enthaltenen MeSe<sub>6</sub>-Oktaeder mit  $V(\text{Mn1Se}_6) = 29,31(1) \text{ \AA}^3$  und  $V(\text{Mn2Se}_6) = 27,09(1) \text{ \AA}^3$  den größten Unterschied von  $2,22 \text{ \AA}^3$ . Somit nehmen die Volumina der mischbesetzten MeSe<sub>6</sub>-Oktaeder in diesen Verbindungen deutlich zu, was an den größeren Radien der eingebauten Bismutionen mit  $1,03 \text{ \AA}$  im Vergleich zu den Radien der Manganionen mit  $0,97 \text{ \AA}$  und Antimonionen mit  $0,76 \text{ \AA}$  liegt [44]. Der Hauptgrund warum bereits in der reinen Mangan- und Antimonverbindung eine Mischbesetzung einer Manganlage auftritt ist darin zu sehen, dass die hier enthaltenen Oktaeder ein größeres Volumen als in den Schwefelverbindungen besitzen und so ein Austausch der Zentralionen leichter erfolgen kann.

**Table 3.9:** Die Bindungslängen, Volumina und Volumendifferenzen der in den Verbindungen Mn<sub>0,88</sub>Sb<sub>2,08</sub>Se<sub>4</sub>, Mn<sub>0,94</sub>Sb<sub>1,64</sub>Bi<sub>0,4</sub>Se<sub>4</sub> und Mn<sub>0,73</sub>Bi<sub>2,18</sub>Se<sub>4</sub> enthaltenen MeS<sub>6</sub>-Oktaeder.

	Mn <sub>0,88</sub> Sb <sub>2,08</sub> Se <sub>4</sub>		Mn <sub>0,94</sub> Sb <sub>1,64</sub> Bi <sub>0,4</sub> Se <sub>4</sub>		Mn <sub>0,73</sub> Bi <sub>2,18</sub> Se <sub>4</sub>	
	Mn1/Sb3	Mn2	Mn1/Sb3	Mn2	Mn1/Bi3	Mn2
$d(\text{Mn-Se})/\text{\AA}$ äquatorial	2,717(1)	2,770(1)	2,756(1)	2,777(1)	2,808(2)	2,807(2)
$d(\text{Mn-Se})/\text{\AA}$ axial	2,757(1)	2,643(4)	2,718(2)	2,629(2)	2,794(2)	2,585(4)
$V/\text{\AA}^3$	27,52(1)	26,95(1)	27,50(7)	26,94(1)	29,31(1)	27,09(1)
$\Delta V/\text{\AA}^3$	0,57		0,56		2,22	



**Abb. 3.23:** Überblick über die in den Verbindungen  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  und  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  enthaltenen  $\text{MnSe}_6$ -Oktaeder. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

#### 3.4.6.4 Die Bindungsverhältnisse in den Bi/SbSe<sub>6</sub>-Oktaedern und Bi/SbSe<sub>7</sub>-Polyedern

Die hier beschriebenen Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass die enthaltenen Bismut bzw. Antimonlagen zunächst eine 1+2+2 Koordination durch Selen in Form einer nahezu quadratischen Pyramide aufweisen. Erst wenn man auch etwas größere Abstände mit berücksichtigt gelangt man zu einer 3+2+1 Koordination durch Selen wie bei den Sb1 bzw. Bi1-Lagen, oder zu einer 3+2+2 Koordination durch Selen wie für die Sb2 bzw. Bi2-Lagen.

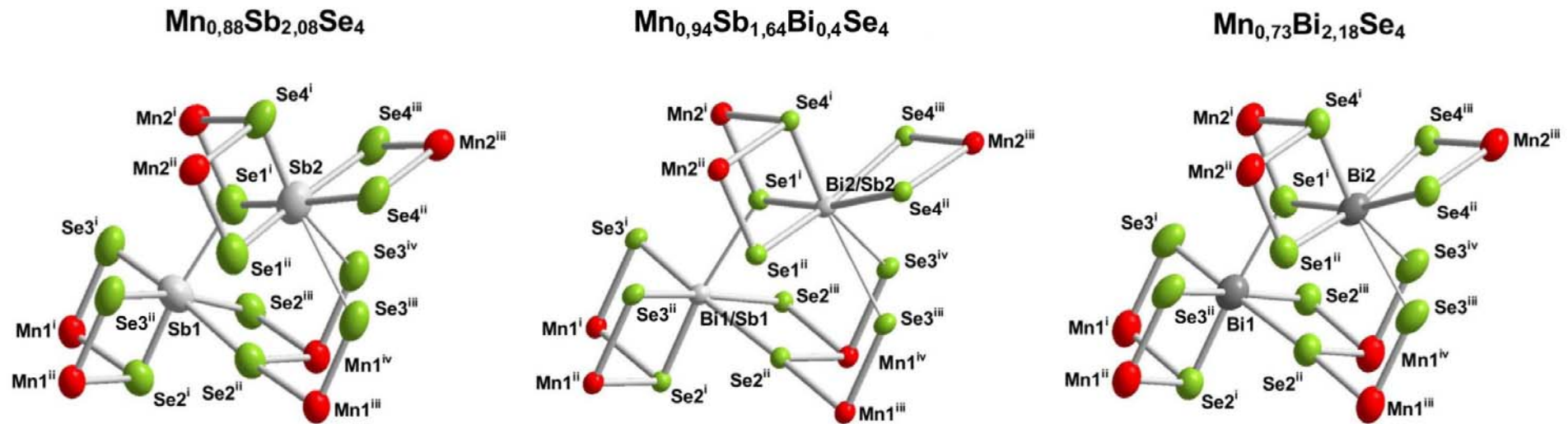
Die Längen dieser Abstände werden von den gleichen entgegengesetzten Tendenzen beeinflusst die auch in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe zu erkennen sind. Zum einen führt die zunehmende Mischbesetzung der Antimonlagen durch Bismut zu einer Verlängerung der Bindungen innerhalb einer Schicht was die Bi/SbSe<sub>5</sub>-Pyramiden betrifft, und zum anderen führt die Abnahme des Schichtabstandes zu einer Verkürzung der Abstände zwischen den Schichten.

Die erste Tendenz ist an den Bindungen zwischen den Schweratomen und den Pyramiden- spitzen besonders stark ausgeprägt. Diese Abstände sind im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  mit  $d(\text{Sb}-\text{Se}) = 2,635(1) \text{ \AA}$  und  $2,607(4) \text{ \AA}$  noch nahezu gleich lang und nehmen mit steigendem Bismutgehalt

im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  auf  $d(\text{Sb-Se}) = 2,672(2) \text{ \AA}$  und  $2,628(2) \text{ \AA}$  zu. Am weitesten sind die Pyramidenspitzen von den Zentralatomen im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  mit  $d(\text{Bi-Se}) = 2,884(2) \text{ \AA}$  und  $2,708(4) \text{ \AA}$  entfernt.

Die zweite Tendenz ist am besten an den längsten Abständen der  $\text{Sb}_2/\text{Bi}_2\text{Se}_7$ -Polyeder zu erkennen. Diese Abstände sind im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  mit  $d(\text{Sb-Se}) = 3,622(4) \text{ \AA}$  noch relativ lang, betragen im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  nur noch  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 3,604(2) \text{ \AA}$  und sind im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  mit  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 3,548(4) \text{ \AA}$  am kürzesten.





**Abb. 3.24:** Die Bi/SbSe<sub>6</sub>-Oktaeder und Bi/SbSe<sub>7</sub>-Polyeder der Verbindungen Mn<sub>0,88</sub>Sb<sub>2,08</sub>Se<sub>4</sub>, Mn<sub>0,94</sub>Sb<sub>1,64</sub>Bi<sub>0,4</sub>Se<sub>4</sub> und Mn<sub>0,73</sub>Bi<sub>2,18</sub>Se<sub>4</sub> mit den enthaltenen Bindungen und Abständen. Dabei sind die Bi/Sb-Se-Abstände zwischen den Schichten dünner gezeichnet. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

Die dargestellten Abstände des Mn<sub>0,88</sub>Sb<sub>2,08</sub>Se<sub>4</sub> betragen in Å:  $d(\text{Sb1-Se1}^{\text{i}}) = 3,170(2)$ ,  $d(\text{Sb1-Se2}^{\text{i}}) = 2,635(1)$ ,  $d(\text{Sb1-Se2}^{\text{ii}}) = 3,106(2)$ ,  $d(\text{Sb1-Se2}^{\text{iii}}) = 3,106(2)$ ,  $d(\text{Sb1-Se3}^{\text{i}}) = 2,713(1)$ ,  $d(\text{Sb1-Se3}^{\text{ii}}) = 2,713(1)$ ,  $d(\text{Sb2-Se1}^{\text{i}}) = 2,723(1)$ ,  $d(\text{Sb2-Se1}^{\text{ii}}) = 2,723(1)$ ,  $d(\text{Sb2-Se3}^{\text{iii}}) = 3,622(4)$ ,  $d(\text{Sb2-Se3}^{\text{iv}}) = 3,622(4)$ ,  $d(\text{Sb2-Se4}^{\text{i}}) = 2,607(4)$ ,  $d(\text{Sb2-Se4}^{\text{ii}}) = 3,128(2)$ ,  $d(\text{Sb2-Se4}^{\text{iii}}) = 3,128(2)$ .

Die dargestellten Abstände des Mn<sub>0,94</sub>Sb<sub>1,64</sub>Bi<sub>0,4</sub>Se<sub>4</sub> betragen in Å:  $d(\text{Bi1/Sb1-Se1}^{\text{i}}) = 3,141(2)$ ,  $d(\text{Bi/Sb1-Se2}^{\text{i}}) = 2,672(2)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-Se2}^{\text{ii}}) = 3,111(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-Se2}^{\text{iii}}) = 3,111(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-Se3}^{\text{i}}) = 2,738(1)$ ,  $d(\text{Bi1/Sb1-Se3}^{\text{ii}}) = 2,738(1)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-Se1}^{\text{i}}) = 2,746(1)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-Se1}^{\text{ii}}) = 2,746(1)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-Se3}^{\text{iii}}) = 3,604(2)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-Se3}^{\text{iv}}) = 3,604(2)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-Se4}^{\text{i}}) = 2,628(2)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-Se4}^{\text{ii}}) = 3,125(2)$ ,  $d(\text{Bi2/Sb2-Se4}^{\text{iii}}) = 3,125(2)$ .

Die dargestellten Abstände des Mn<sub>0,73</sub>Bi<sub>2,18</sub>Se<sub>4</sub> betragen in Å:  $d(\text{Bi1-Se1}^{\text{i}}) = 3,004(3)$ ,  $d(\text{Bi1-Se2}^{\text{i}}) = 2,884(2)$ ,  $d(\text{Bi1-Se2}^{\text{ii}}) = 3,056(2)$ ,  $d(\text{Bi1-Se2}^{\text{iii}}) = 3,056(2)$ ,  $d(\text{Bi1-Se3}^{\text{i}}) = 2,797(2)$ ,  $d(\text{Bi1-Se3}^{\text{ii}}) = 2,797(2)$ ,  $d(\text{Bi2-Se1}^{\text{i}}) = 2,835(2)$ ,  $d(\text{Bi2-Se1}^{\text{ii}}) = 2,835(2)$ ,  $d(\text{Bi2-Se3}^{\text{iii}}) = 3,548(4)$ ,  $d(\text{Bi2-Se3}^{\text{iv}}) = 3,548(4)$ ,  $d(\text{Bi2-Se4}^{\text{i}}) = 2,708(4)$ ,  $d(\text{Bi2-Se4}^{\text{ii}}) = 3,134(2)$ ,  $d(\text{Bi2-Se4}^{\text{iii}}) = 3,134(2)$ .

### 3.5 Zusammenfassung

Da die beiden Randphasen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe nicht isotyp zueinander sind tritt im Bereich von  $x = 0,4$  bis  $x = 1,0$  eine Mischungslücke auf. Diese zeichnet sich durch eine Entmischung aus, welche zu den beiden Verbindungen  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  und  $\text{MnSbBiS}_4$  führt. Außerdem erfolgt hier auch der strukturelle Übergang von Verbindungen des  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ -Typs ( $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  bis  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$ ) mit Mn2 auf der Wyckoff-Position  $2c$  ( $0\ 0\ \frac{1}{2}$ ) zu Verbindungen des  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ -Typs ( $\text{MnSbBiS}_4$  bis  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ) mit Mn2 auf der Wyckoff-Position  $2d$  ( $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ). Allgemein betrachtet sind die Proben dieser Mischkristallreihe eher inhomogen, da man in einigen von ihnen die Zersetzungsprodukte  $\text{MnS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  findet.

Anhand der drei kristallographisch untersuchten Verbindungen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  und  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  kann man ebenfalls erkennen, dass bei einem  $x$  von 1,0 dieser strukturelle Übergang bereits erfolgt ist.

Bewirkt wird dieser Übergang dadurch, dass sich die  $c$ -Achse im Verlauf der Mischkristallreihe verkürzt und so eine Annäherung der Schichten erfolgt. Dabei kommt es in der  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ -Struktur des  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  zu einer direkten Übereinanderlagerung der enthaltenen  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder (Me: Hg, Mn, Bi), wie in der Abbildung 3.8 zu sehen ist. Dies ist in den Verbindungen mit  $x = 0$  bis  $x = 0,4$  noch möglich, da hier die Schichten mit einem Abstand von  $2,35(1)\ \text{Å}$  (Schichtabstand im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ) noch recht weit voneinander entfernt sind. Im Gegensatz dazu beträgt der Schichtabstand in den Verbindungen mit  $x = 1,0$  bis  $x = 2,0$  nur etwa  $1,97(1)\ \text{Å}$  (Schichtabstand im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ ), weshalb hier eine gegeneinander versetzte Anordnung der  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder, wie im  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$ , bevorzugt wird.

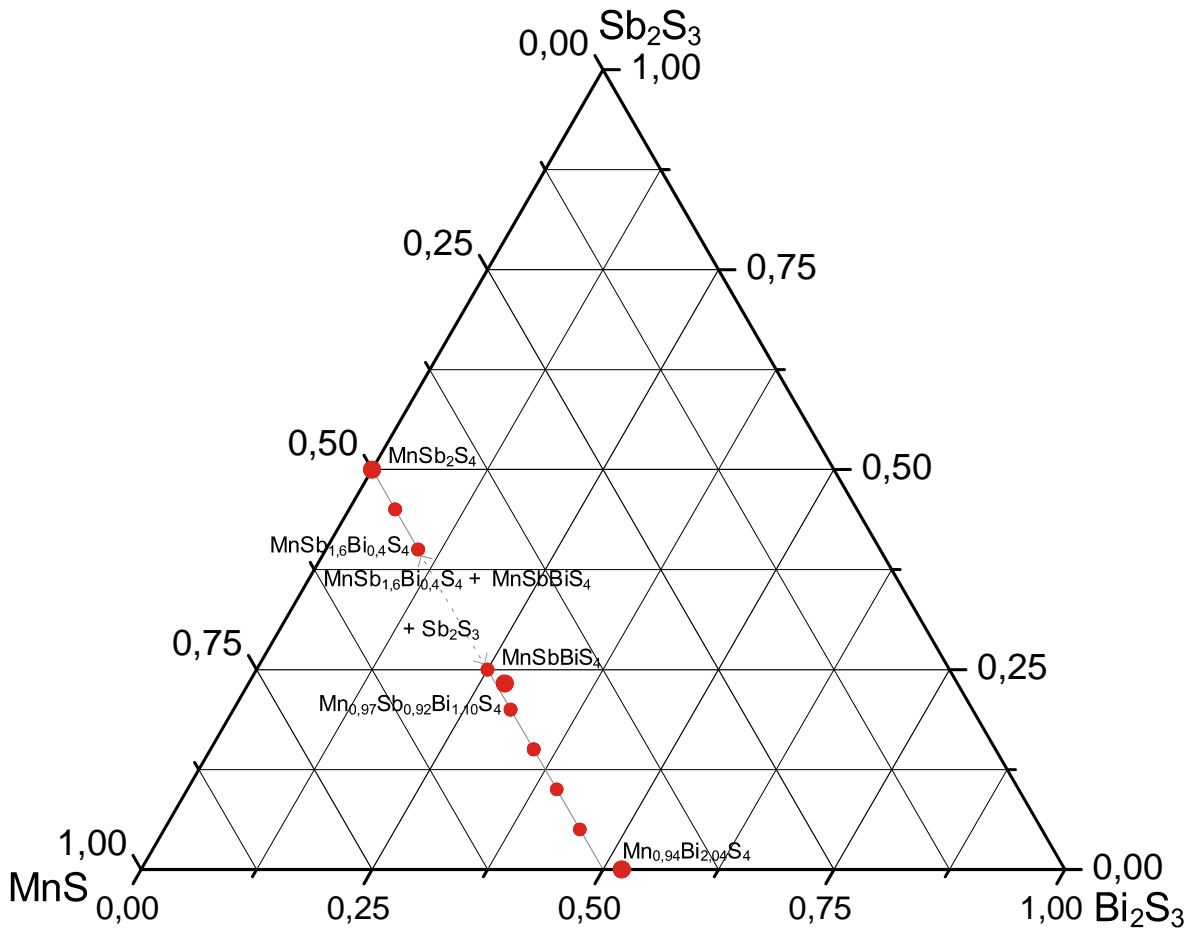
Im Gegensatz zu  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  weisen die beiden Verbindungen  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  und  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$  eine Mischbesetzung der Mn1-Lage durch Bismut auf, die durch Leerstellen in der Mn2-Lage kompensiert wird, sodass die Elektroneutralität insgesamt gewahrt bleibt. Aufgrund dieser Besetzungsunterschiede wächst auch die Volumendifferenz der enthaltenen  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder (Me: Mn, Sb und Bi) von  $0,13\ \text{Å}^3$  im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  über  $0,379\ \text{Å}^3$  im  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  bis auf  $0,472\ \text{Å}^3$  beim  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ . Dadurch kommt es auch zu einer Verringerung des Abstandes der in der  $ab$ -Ebene angeordneten Schichten von  $2,35(1)\ \text{Å}$  im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  über  $2,02(1)\ \text{Å}$  im  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$  bis zu  $1,97(1)\ \text{Å}$  im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ .

Die Bindungslängen in den enthaltenen Bi/Sb $\text{S}_6$ -Oktaedern und Bi/Sb $\text{S}_7$ -Polyedern nehmen durch die Substitution von Antimon durch Bismut innerhalb der Schichten zu, was vor allem an den Bindungen der Schweratome zu den Pyramidenspitzen von  $d(\text{Sb-S}) = 2,474(6)\ \text{Å}$  im

MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> über  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 2,575(5) \text{ \AA}$  und  $2,585(4) \text{ \AA}$  im Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> bis  $d(\text{Bi-S}) = 2,591(5) \text{ \AA}$  und  $2,633(5) \text{ \AA}$  im Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub> zu erkennen ist.

Im Gegensatz dazu verkürzen sich die Bi/Sb-S-Abstände zwischen den Schichten, was man vor allem an den entsprechenden Abständen der Bi/SbS<sub>7</sub>-Polyeder gut erkennen kann. Diese verkürzen sich ausgehend von  $d(\text{Sb-S}) = 3,590(6) \text{ \AA}$  im MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> über  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 3,503(4) \text{ \AA}$  im Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> bis zu  $d(\text{Bi-S}) = 3,439(5) \text{ \AA}$  im Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub>.

Aufgrund dieser Erkenntnisse lässt sich ein isothermer Ausschnitt (bei 620 °C) aus dem quasi ternären MnS - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Phasendiagramm erstellen, der in Abbildung 3.25 dargestellt wird. Darin ist der Übergang von MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> zu MnBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub> in der MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> Mischkristallreihe erkennbar, welcher durch die Substitution des Antimons durch Bismut erfolgt. Die hierbei betrachtete Konode wird etwas dicker und im Bereich der Mischungslücke gestrichelt dargestellt. Die synthetisierten Verbindungen werden durch rote Kreise gekennzeichnet.



**Abb. 3.25:** Isothermer Ausschnitt (bei 620 °C) aus dem quasi ternären MnS - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Phasendiagramm. Die Konode der MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> Serie ist etwas dicker und im Bereich der Mischungslücke gestrichelt dargestellt. In diesem Bereich treten MnSb<sub>1,6</sub>Bi<sub>0,4</sub>S<sub>4</sub> und MnSbBiS<sub>4</sub> als quaternäre Verbindungen sowie das Zersetzungsprodukt Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf. Die synthetisierten Verbindungen werden durch rote Kreise symbolisiert. Dabei sind die anhand von Einkristallen untersuchten Verbindungen MnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Mn<sub>0,97</sub>Sb<sub>0,92</sub>Bi<sub>1,10</sub>S<sub>4</sub> und Mn<sub>0,94</sub>Bi<sub>2,04</sub>S<sub>4</sub> größer dargestellt.

Da die beiden Randphasen MnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> und MnBi<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> der MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Se<sub>4</sub> Serie zueinander isotyp sind erfolgt in dieser Mischkristallreihe eine kontinuierliche Veränderung der Zellkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $\beta$ , wodurch auch die Zellvolumina entsprechend der Regel von *L. Vegard* [43] sukzessive wachsen. Somit ist in dieser Mischkristallreihe im Gegensatz zur MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>4</sub> Serie keine Mischungslücke enthalten.

Alle drei kristallographisch untersuchten Verbindungen Mn<sub>0,88</sub>Sb<sub>2,08</sub>Se<sub>4</sub>, Mn<sub>0,94</sub>Sb<sub>1,64</sub>Bi<sub>0,4</sub>Se<sub>4</sub> und Mn<sub>0,73</sub>Bi<sub>2,18</sub>Se<sub>4</sub> weisen eine Mischbesetzung der Mn1-Lage durch Antimon oder Bismut auf, die durch Leerstellen in der Mn2-Lage kompensiert wird.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Besetzung wächst auch die Volumendifferenz der enthaltenen  $\text{MeSe}_6$ -Oktaeder (Me: Mn, Sb, Bi) von  $0,57 \text{ \AA}^3$  im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  über  $0,56 \text{ \AA}^3$  im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  bis zu  $2,22 \text{ \AA}^3$  im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  sehr stark. Dadurch kommt es auch zu einer Verringerung des Abstandes der in der *ab*-Ebene angeordneten Schichten von  $1,92(1) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  über  $1,89(1) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  bis zu  $1,86(1) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$ .

Die Abstände in den enthaltenen  $\text{Bi/SbSe}_6$ -Oktaedern und  $\text{Bi/SbSe}_7$ -Polyedern entwickeln sich entsprechend zweier entgegengesetzter Tendenzen. Wenn man die  $\text{Bi/Sb-Se}$ -Bindungen innerhalb einer Schicht betrachtet so werden diese durch die Substitution von Antimon durch Bismut länger, was vor allem an den Bindungen der Schweratome zu den Pyramidenspitzen von  $d(\text{Sb-Se}) = 2,635(1) \text{ \AA}$  und  $2,607(4) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  über  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 2,672(2) \text{ \AA}$  und  $2,628(2) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,6}\text{Bi}_{0,44}\text{Se}_4$  bis zu  $d(\text{Bi-Se}) = 2,884(2) \text{ \AA}$  und  $2,708(4) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18} \text{Se}_4$  zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu verkürzen sich die Abstände zwischen den Schichten, was sehr gut an den entsprechenden Abständen der  $\text{Bi/SbSe}_7$ -Polyeder zu sehen ist. Diese nehmen ausgehend von  $d(\text{Sb-Se}) = 3,622(4) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$  über  $d(\text{Bi/Sb-Se}) = 3,604(2) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  bis zu  $d(\text{Bi-Se}) = 3,548(4) \text{ \AA}$  im  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  schrittweise ab.

**Tab. 3.10:** Übersicht über die in diesem Kapitel betrachteten Verbindungen mit den Volumina der enthaltenen (Mn/Hg)/(S/Se)<sub>6</sub>-Oktaedern.

Verbindung	Raumgruppe	Zellkonstanten/ Å, °		Formeleinheit pro Zelle Z; Zellvolumina $V/\text{Å}^3$	Mn/HgQ <sub>6</sub> -Volumina/ Å <sup>3</sup>	Literatur
HgBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 14,17(1)$ $c = 13,99(1)$	$b = 4,06(1)$ $\beta = 118,27(1)$	4; 708,85(4)	31,6(6); 33,0(7)	[6]
Mn <sub>0,695</sub> Bi <sub>2,2</sub> S <sub>3,95</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 12,869(2)$ $c = 14,771(2)$	$b = 3,9546(6)$ $\beta = 116,690(9)$	4; 671,63(3)	26,37(2); 24,58(7)	[29]
MnSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 12,7196(2)$ $c = 15,0457(3)$	$b = 3,7942(1)$ $\beta = 113,858(2)$	4; 664,08(2)	23,56(2); 23,69(4)	[1, 2]
Mn <sub>0,97</sub> Sb <sub>0,92</sub> Bi <sub>1,10</sub> S <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 12,7422(2)$ $c = 14,9028(2)$	$b = 3,8545(7)$ $\beta = 114,564(1)$	4; 665,70(1)	24,045(2); 23,666(8)	d. Arb.
Mn <sub>0,94</sub> Bi <sub>2,04</sub> S <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 12,7681(2)$ $c = 14,7543(3)$	$b = 3,9179(1)$ $\beta = 115,294(2)$	4; 667,32(2)	24,29(1); 23,818(9)	d. Arb.
Mn <sub>0,88</sub> Sb <sub>2,08</sub> Se <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 13,3388(3)$ $c = 15,3136(3)$	$b = 3,9733(1)$ $\beta = 115,775(2)$	4; 730,87(2)	27,52(1); 26,95(1)	d. Arb.
Mn <sub>0,94</sub> Sb <sub>1,64</sub> Bi <sub>0,4</sub> Se <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 13,3487(3)$ $c = 15,3012(3)$	$b = 3,9942(1)$ $\beta = 115,810(1)$	4; 734,44(2)	27,50(7); 26,94(1)	d. Arb.
Mn <sub>0,73</sub> Bi <sub>2,18</sub> Se <sub>4</sub>	<i>C2/m</i>	$a = 13,3841(3)$ $c = 15,2517(3)$	$b = 4,0712(1)$ $\beta = 115,926(2)$	4; 747,42(2)	29,31(1); 27,09(1)	d. Arb.

\* alle hier enthaltenen Oktaedervolumina wurden mit dem Programm IVTON [18] berechnet.

## IV Untersuchungen zur Mischkristallreihe

### $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$

#### 4.1 Motivation

Alle bisher untersuchten Verbindung mit der allgemeinen Summenformel  $\text{MPnQ}_2\text{X}$  (M: Mn, Fe, Cd; Pn: Sb, Bi; Q: S, Se; X: Cl, Br, I) weisen entweder eine orthorombische Kristallstruktur in den beiden Raugruppen *Pnma* (Nr. 62) und *Cmcm* (Nr. 63) oder eine monokline Kristallstruktur in der Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12) auf.

Die orthorhombischen Vertreter mit dieser Zusammensetzung, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind, leiten sich in ihrem schichtartigen Aufbau von  $\text{FeUS}_3$  ab, das von *H. Noël* und *J. Padiou* [45] synthetisiert und charakterisiert wurde. Dabei bestehen die zur *ab*-Ebene parallelen Schichten aus  $\text{MQ}_4\text{X}_2$ -Oktaeder, die entlang *a* durch gemeinsame Q-Ecken und entlang *b* über gemeinsame Q-X-Kanten miteinander verknüpft sind. Diese Schichten sind durch  $\text{PnQ}_5$ -Pyramiden in *c*-Richtung miteinander verbunden, sodass sich insgesamt eine dreidimensionale Netzwerkstruktur ergibt, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist.

Auch die monoklinen Varianten mit dieser Zusammensetzung lassen sich aufgrund ihrer aus Oktaedern aufgebauten Struktur auf das  $\text{FeUS}_3$  zurückführen, wie ebenfalls durch die Abbildung 4.3 gezeigt wird. Im Gegensatz zu den orthorhombischen Verbindungen liegen in den monoklinen Vertretern, die in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind, zwei verschiedene Sorten von M-zentrierten Oktaedern vor. Zum einen gibt es hier  $\text{MQ}_6$ -Oktaeder, an denen keine Halogenatome beteiligt sind, und zum anderen  $\text{MQ}_2\text{X}_4$ -Oktaeder, in denen vier Halogenatome auftreten. Diese Oktaeder bilden in *b*-Richtung über gemeinsame Q-Q- oder X-X-Kanten Stränge aus, die entlang *c* über gemeinsame Q-Atome miteinander eckenverknüpft sind. Bei dieser Eckenverknüpfung wechseln sich die beiden Oktaedertypen immer ab, sodass eine ABAB Stapelung auftritt. Dabei verbinden die enthaltenen  $\text{PnQ}_5$ -Pyramiden die  $\text{MQ}_6$ -Oktaeder zu Schichten parallel zur *ab*-Ebene.

Um zu erklären, warum einige dieser Substanzen orthorhombisch und andere monoklin kristallisieren entwickelte *L. Wang* et. al. [46] ein Klassifizierungskonzept. Demzufolge bestimmen ausschließlich die enthaltenen Chalkogenid- und Halogenidionen in welcher Kristallklasse die Struktur auftritt. Wenn die enthaltenen Chalkogen- und Halogenidionen der selben Periode entstammen, und daher einen sehr ähnlichen Ionenradius [44] besitzen, erfolgt

die Kristallisation in einer orthorhombisch Raumgruppe. Wenn die eingebauten Chalkogen- und Halogenidionen allerdings aus unterschiedlichen Perioden sind, und deshalb deutlich unterschiedliche Ionenradien [44] aufweisen, erfolgt die Kristallisation in einer monoklinen Raumgruppe.

Dieser strukturechemische Zusammenhang wird im folgenden Kapitel 4.2 anhand der Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $\text{FeUS}_3$  und  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  näher erläutert.

Die in dieser Arbeit beschriebene  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  Mischkristallreihe wurde in Zusammenarbeit mit *A. Pointner* [3] und *F. M. Bräu* [4] synthetisierte und mittels Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse untersucht, um so die Strukturchemie dieser Verbindungsklasse genauer zu untersuchen. Dafür erfolgte ausgehend von  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  eine schrittweise Substitution des Antimons durch Bismut, deren Auswirkungen auf die Zellkonstanten, Zellvolumina und Bindungsverhältnisse betrachtet wurden.

In den nun folgenden Abschnitten dieses Themenbereichs wird zunächst in Kapitel 4.2 die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $\text{FeUS}_3$  und  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  bzw.  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  näher betrachtet. Kapitel 4.3 beschreibt dann kurz die Synthesen und Charakterisierung der verwendeten binären und ternären Edukte. Im Anschluss daran behandelt Kapitel 4.4 die Synthese und Charakterisierung der  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  Mischkristallreihe, welche in Kapitel 4.5 noch einmal zusammengefasst wird.



**Tab. 4.1:** Systematischer Überblick über die orthorhombischen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $MPnQ_2X$  des  $MnSbS_2Cl$ -Typs und  $FeUS_3$  [46].

Verbindung	Raumgruppe	Zellkonstanten/ Å, °			Formeleinheit pro Zelle Z; Zellvolumina $V/ \text{Å}^3$	Literatur
$FeUS_3$	<i>Cmcm</i>	$a = 3,795(3)$	$b = 11,626(5)$	$c = 8,717(4)$	4; 384,60(6)	[45]
$FeSbS_2Cl$	<i>Cmcm</i>	$a = 3,731(8)$	$b = 12,371(2)$	$c = 9,897(2)$	4; 437,78(1)	[4, 47] *
$FeSbSe_2Br$	<i>Cmcm</i>	$a = 3,903(7)$	$b = 12,960(2)$	$c = 9,897(2)$	4; 500,57(2)	[4, 47] *
$MnSbS_2Cl$	<i>Pnma</i>	$a = 9,535(2)$	$b = 3,816(8)$	$c = 12,245(2)$	4; 445,53(3)	[48, 49]
$MnBiS_2Cl$	<i>Pnma</i>	$a = 9,502(2)$	$b = 3,8802(8)$	$c = 12,305(3)$	4; 453,7(2)	[49]
$\alpha$ - $MnSbSe_2Br$	<i>Pnma</i>	$a = 10,005(2)$	$b = 3,9720(8)$	$c = 12,871(3)$	4; 511,5(2)	[50] **
$\beta$ - $MnSbSe_2Br$	<i>Pbam</i>	$a = 10,046(2)$	$b = 25,994(5)$	$c = 3,9689(8)$	4; 1036,4(4)	[50] **
$MnBiSe_2Br$	<i>Pnma</i>	$a = 9,995(2)$	$b = 4,028(8)$	$c = 12,928(3)$	4; 520,4(2)	[50]
$CdSbS_2Cl$	<i>Pnma</i>	$a = 9,585(2)$	$b = 3,9910(8)$	$c = 12,443(3)$	4; 475,9(2)	[46]
$CdBiS_2Cl$	<i>Pnma</i>	$a = 9,541(2)$	$b = 3,9700(8)$	$c = 12,545(3)$	4; 475,2(2)	[46]
$CdBiSe_2Br$	<i>Pnma</i>	$a = 10,025(2)$	$b = 4,1190(8)$	$c = 13,143(3)$	4; 542,7(2)	[46]

\* Von den beiden Verbindungen  $FeSbS_2Cl$  und  $FeSbSe_2Br$  [4, 47] wurden nur die Basisstrukturen in diese Tabelle aufgenommen um die kristallographische Betrachtung zu vereinfachen, da die realen Strukturen inkommensurabel moduliert sind und in der Superraumgruppe *Cmcm*( $\alpha 00$ )*0ss* [4, 51] kristallisieren.

\*\*  $\alpha$ - $MnSbSe_2Br$  und  $\beta$ - $MnSbSe_2Br$  sind zwei Modifikationen der gleichen Verbindung [50], wobei  $\beta$ - $MnSbSe_2Br$  die Hochtemperaturvariante darstellt, die bei 600 °C unter Verwendung von Iod als Transportmittel zugänglich ist.

**Tab. 4.2:** Systematischer Überblick über die monoklinen Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $MPnQ_2X$  des  $MnSbSe_2I$ -Typs mit den Volumina der enthaltenen  $MQ_6$ - und  $MQ_2X_4$ -Oktaeder.

Verbindung	Raumgruppe	Zellkonstanten/ Å, °		Formeleinheit pro Zelle Z; Zellvolumina $V/ \text{Å}^3$	$MQ_6$ -/ $MQ_2X_4$ - Volumina/ $\text{Å}^3$	Literatur
MnSbS <sub>2</sub> Br	<i>C2/m</i>	$a = 12,669(3)$ $c = 9,585(2)$	$b = 3,8509(8)$ $\beta = 91,00(3)$	4; 467,5(2)	23,52(2); 24,82(2)	[50]
MnBiS <sub>2</sub> Br	<i>C2/m</i>	$a = 12,767(2)$ $c = 9,574(1)$	$b = 3,9468(4)$ $\beta = 90,87(2)$	4; 482,4(1)	24,189(9); 25,32(1)	[52]
MnSbSe <sub>2</sub> I	<i>C2/m</i>	$a = 13,319(3)$ $c = 10,105(2)$	$b = 4,0359(8)$ $\beta = 91,27(3)$	4; 543,1(2)	27,48(4); 29,73(1)	[53]
MnBiSe <sub>2</sub> I	<i>C2/m</i>	$a = 13,428(2)$ $c = 10,130(2)$	$b = 4,112(1)$ $\beta = 90,97(2)$	4; 559,3(1)	27,86(1); 30,07(2)	[54]
FeSbS <sub>2</sub> Br	<i>C2/m</i>	$a = 12,487(3)$ $c = 9,425(2)$	$b = 3,7868(7)$ $\beta = 91,48(2)$	4; 445,5(2)	22,24(2); 23,37(1)	[3, 4]
FeSb <sub>0,51</sub> Bi <sub>0,49</sub> S <sub>2</sub> Br	<i>C2/m</i>	$a = 12,488(1)$ $c = 9,3982(7)$	$b = 3,8319(4)$ $\beta = 91,371(5)$	4; 449,6(1)	21,955(9); 23,020(8)	d. Arb.
FeBiS <sub>2</sub> Br	<i>C2/m</i>	$a = 12,497(1)$ $c = 9,371(1)$	$b = 3,8807(3)$ $\beta = 91,253(8)$	4; 454,4(1)	22,26(1); 23,18(1)	[3, d. Arb.]
CdSbS <sub>2</sub> Br	<i>C2/m</i>	$a = 12,938(3)$ $c = 9,661(2)$	$b = 3,9310(8)$ $\beta = 91,11(3)$	4; 491,3(2)	25,79(5); 27,11(5)	[46]
CdBiS <sub>2</sub> Br	<i>C2/m</i>	$a = 12,977(3)$ $c = 9,584(2)$	$b = 4,0120(8)$ $\beta = 91,07(3)$	4; 498,9(2)	26,1(1); 27,3(1)	[46]
CdBiSe <sub>2</sub> I	<i>C2/m</i>	$a = 13,659(3)$ $c = 10,193(2)$	$b = 4,1920(8)$ $\beta = 90,88(3)$	4; 583,6(2)	30,25(6); 32,66(6)	[46]

\* alle hier enthaltenen Oktaedervolumina wurden mit dem Programm IVTON [18] berechnet.

## 4.2 Die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen $\text{FeUS}_3$ und $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$ bzw. $\text{FeSbS}_2\text{Br}$

Wie bereits von *O. Tougait* [53] erkannt wurde, stellen die Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MPnQ}_2\text{X}$  (M: Mn, Fe, Cd; Pn: Sb, Bi; Q: S, Se; X: Cl, Br, I) eine verzerrte und substituierte Variante des  $\text{FeUS}_3$  dar [45]. Allerdings bezieht er sich hierbei nur auf die von ihm synthetisierte Verbindung  $\text{MnSbSe}_2\text{I}$  und gibt keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung entsprechend des nach *H. Bärnighausen* [27] benannten Stammbaums an. Ein derartiger Symmetrie-Stammbaum ergibt sich, wenn man entsprechend den „International Tables for Crystallography“ [28] einen Symmetrieabbau von der Aristotypverbindung ausgehend durchführt, bis man bei der Struktur der niedersymmetrischen Zielverbindung angelangt ist. Hier wird nun ein derartiger Stammbaum zur Verbindung  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  als Vertreter der orthorhombischen Varianten der  $\text{MPnQ}_2\text{X}$ -Strukturen (1. Fall) und zur Verbindung  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  als Vertreter der monoklinen Varianten der  $\text{MPnQ}_2\text{X}$ -Strukturen (2. Fall) durchgeführt, wobei  $\text{FeUS}_3$  als Aristotyp für beide Gruppe-Untergruppe-Beziehungen verwendet wird.

Im ersten Fall findet ein Übergang von der Ausgangsverbindung  $\text{FeUS}_3$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Cmcm$  ( $C2/m2/c2_1/m$ , Nr. 63) zur Endverbindung  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  ( $P2_1/n2_1/m2_1/a$ , Nr. 62) statt. Hierbei erfolgt ein klassengleicher Übergang vom Index 2, bei dem eine Transformation der Zellachsen entsprechend  $a, b, c \rightarrow c, a, b$  auftritt. Da dadurch ebenfalls die Symmetrie abnimmt spaltet die durch Schwefel besetzte  $8f$ -Lage in zwei  $4c$ -Lagen im  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  auf.

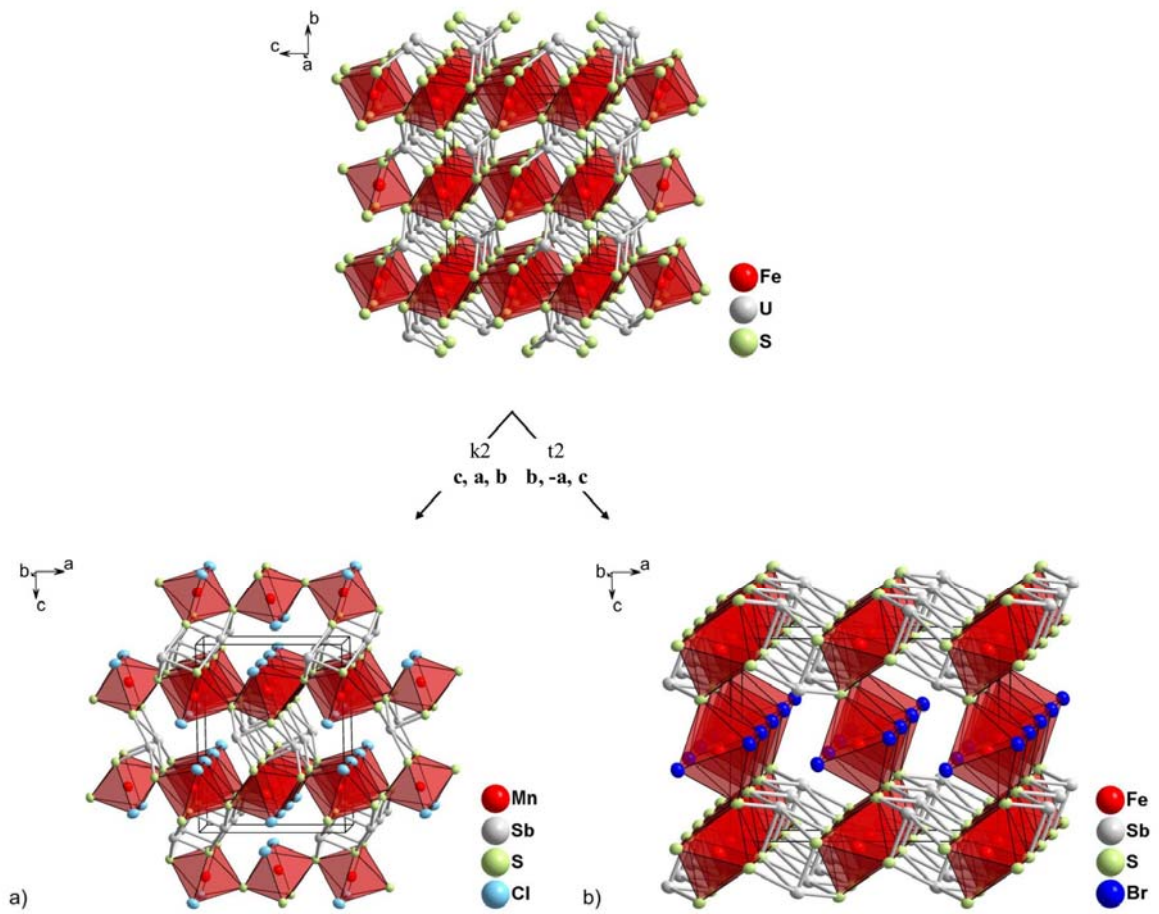
$C2/m2/c2_1/m$ $FeUS_3$	Fe: 4a	U: 4c	S1: 4c	S2: 8f	
	2/m..	m2/m	m2/m	m..	
	0	0	0	0	
	0	0,2445(1)	0,9173(4)	0,6417(3)	
	0	0,25	0,25	0,571(4)	
$k2$ $c, a, b$					
$P2_1/n2_1/m2_1/a$ $MnSbS_2Cl$	Mn: 4c	Sb: 4c	S1: 4c	S2: 4c	Cl: 4c
	.m.	.m.	.m.	.m.	.m.
	0,0046(1)	0,1892(1)	0,2534(2)	0,0486(2)	0,5662(2)
	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	0,2673(1)	0,4622(5)	0,1750(2)	0,8845(2)	0,8891(2)

**Abb. 4.1:** Symmetrie-Stammbaum für die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von  $FeUS_3$  zu  $MnSbS_2Cl$  nach *H. Bärnighausen* [27]. Die auftretenden Lagen im  $MnSbS_2Cl$  wurden der Publikation von *C. Doussier et al.* [48] entnommen.

Im zweiten Fall kristallisiert die Ausgangsverbindung  $FeUS_3$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Cmcm$  ( $C2/m2/c2_1/m$ , Nr. 63) und die Endverbindung  $FeSbS_2Br$  in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  ( $C12/m1$ , Nr. 12). Dabei erfolgt ein translationsgleicher Übergang vom Index 2, bei dem eine Transformation der Zellachsen entsprechend  $a, b, c \rightarrow b, -a, c$  auftritt. Da demzufolge auch die Symmetrie abnimmt spaltet sowohl die durch Eisen besetzte  $4a$ -Lage als auch die durch Schwefel besetzte  $8f$ -Lage in jeweils zwei neue Lagen im  $FeSbS_2Br$  auf.

$C2/m2/c2_1/m$ $FeUS_3$	Fe: 4a	U: 4c	S1: 4c	S2: 8f		
	2/m..	m2/m	m2/m	m..		
	0	0	0	0		
	0	0,2445(1)	0,9173(4)	0,6417(3)		
	0	0,25	0,25	0,571(4)		
$t2$ $b, -a, c$						
$C12/m1$ $FeSbS_2Br$	Fe1: 2a	Fe2: 2c	Sb: 4i	S1: 4i	S2: 4i	Br: 4i
	2/m	2/m	m	m	m	m
	0	0	0,2943(1)	0,9306(1)	0,6366(1)	0,3666(1)
	0	0	0	0	0	0
	0	0,5	0,3047(1)	0,2557(2)	0,0484(2)	0,0642(1)

**Abb. 4.2:** Symmetrie-Stammbaum für die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von  $FeUS_3$  zu  $FeSbS_2Br$  nach *H. Bärnighausen* [27]. Die im  $FeSbS_2Br$  auftretenden Lagen wurden der Dissertation von *M. F. Bräu* [4] entnommen.



**Abb. 4.3:** Veranschaulichung der Gruppe-Untergruppe-Beziehung von  $\text{FeUS}_3$  [45] zu a)  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  [48] und b)  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  [4]. Die entsprechenden Übergänge sind zum einen klassengleich und zum anderen translationsgleich [28].

### 4.3 Synthese und Charakterisierung der Edukte FeS, SbSBr und BiSBr

Zur Synthese der  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  Serie wurde das binäre Edukt FeS aus den Elementen sowie die ternären Edukte SbSBr und BiSBr aus den Verbindungen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $\text{BiBr}_3$  durch die Reaktion eines stöchiometrischen Verhältnisses in evakuierten Quarzampullen erhalten. Dabei erfolgte das Aufschmelzen bei Temperaturen von 300 °C bis 400 °C und das anschließende Tempern bei Temperaturen zwischen 250 °C und 350 °C. Um die dabei erhaltenen Proben auf ihre Phasenreinheit hin zu überprüfen und zu indizieren wurden die Pulverdiffraktogramme Nr. A.7.1 bis A.7.3 angefertigt.

**Tab. 4.3:** Vergleich der erhaltenen Zellkonstanten und Zellvolumina der synthetisierten Edukte mit den jeweiligen Literaturangaben.

Verbindung	Raumgruppe	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
FeS	$P6_3/mmc$	3,43(1)	---	5,79(1)	58,99(1)	[55]
	$P6_3/mmc$	3,44(1)	---	5,88(1)	60,26(1)	[56]
	$P6_3/mmc$	3,445(3)	---	5,875(5)	60,4(1)	d. Arb.
SbSBr	$Pnma$	8,20(1)	3,95(1)	9,70(1)	314,18(1)	[57]
	$Pnma$	8,212(1)	3,963(1)	9,72(1)	316,33(1)	[58]
	$Pnma$	8,212(5)	3,963(2)	9,720(5)	316,32(5)	[59]
	$Pnma$	8,245(2)	3,9674(7)	9,746(2)	318,80(3)	d. Arb.
BiSBr	$Pnma$	8,02(1)	4,01(1)	9,70(1)	311,95(1)	[57]
	$Pnma$	8,1666(9)	4,0492(6)	9,8532(9)	325,83(5)	[60]
	$Pnma$	8,1512(8)	4,0615(3)	9,853(1)	326,194(2)	d. Arb.

## 4.4 Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe

### $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$

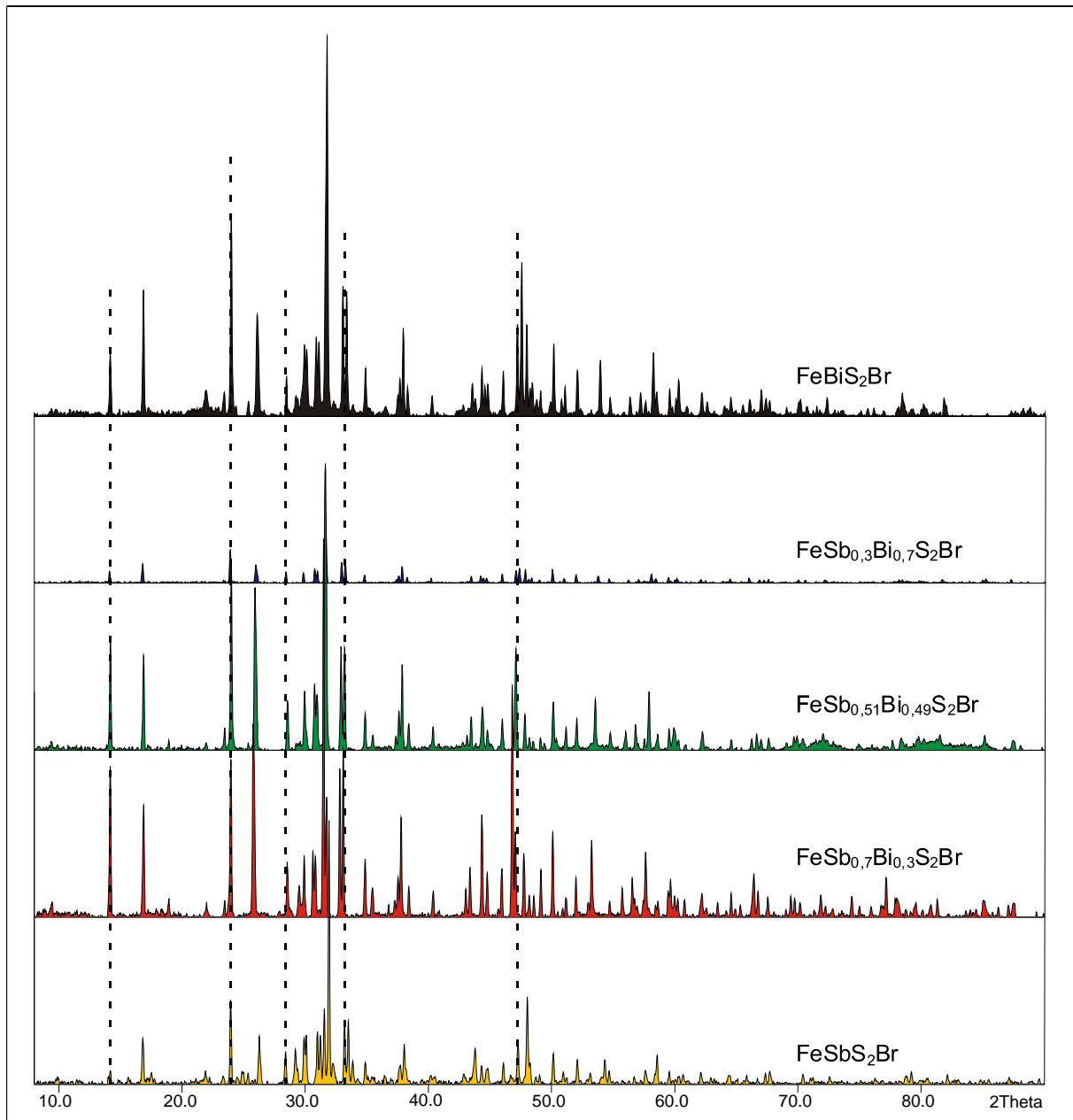
#### 4.4.1 Synthese der Mischkristallreihe $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$

Um den Einfluss der Substitution des Antimons durch Bismut auf die Struktur des  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  zu untersuchen, synthetisierte *A. Pointner* die Verbindungen  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ ,  $\text{FeSb}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{S}_2\text{Br}$ ,  $\text{FeSb}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{S}_2\text{Br}$  und  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$ , welche Teil der Mischkristallreihe  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  sind und charakterisierte diese anhand von Pulverdiffraktogrammen [3]. Hierbei verwendete er als Edukte die binären Verbindungen  $\text{FeS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{BiCl}_3$ , welche im stöchiometrischen Verhältnis in Quarzampullen eingewogen und zur Reaktion gebracht wurden. Nach dem Aufschmelzen erfolgte ein zweiwöchiges Tempern bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Von der Verbindung  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  bestimmte *M. F. Bräu* im Anschluss daran die Kristallstruktur [4]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde noch die Verbindung  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  hergestellt und durch Pulverdiffraktometrie und Kristallstrukturanalyse charakterisiert, sowie die Kristallstruktur von  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  ermittelt. Die Synthese von  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  erfolgte hierbei aus den Edukten  $\text{FeS}$ ,  $\text{SbSBr}$  und  $\text{BiSBr}$ , die im stöchiometrischen Verhältnis in Quarzampullen eingewogen und bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  zwei Wochen getempert wurden.

#### 4.4.2 Charakterisierung der Mischkristallreihe $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$ mittels

##### Pulverdiffraktometrie

Durch den Vergleich und die Indizierung der von den erhaltenen Proben gemessenen Pulverdiffraktogramme Nr. A.7.4 bis A.7.8 wurde überprüft, ob die Mischkristallreihe  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  eine lineare Zunahme der Zellvolumina nach *L. Vegard* [43] aufweist. Dabei konnten keine Nebenprodukte gefunden werden. Die Abbildung 4.4 gibt alle gemessenen Pulverdiffraktogramme entsprechend ihrer Probenzusammensetzung gestaffelt wieder.



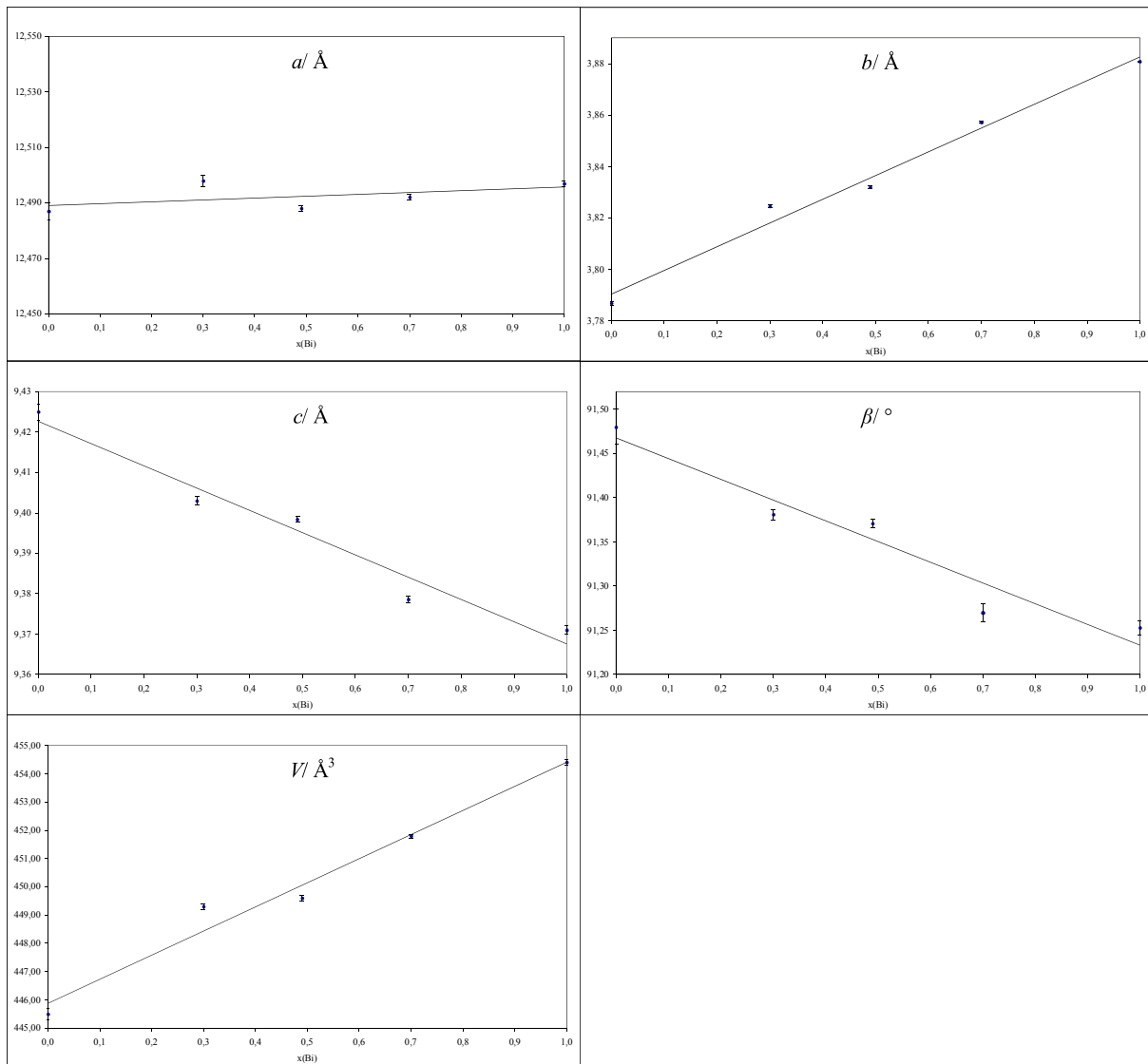
**Abb. 4.4:** Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme. Die gestrichelten Linien geben die Positionen der 200, 202, 003, 311 und 020 Reflexe von FeSbS<sub>2</sub>Br an.

**Tab. 4.4:** Die Zellkonstanten und Zellvolumina der Mischkristallreihe FeSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>S<sub>2</sub>Br

Verbindung	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$
FeSbS <sub>2</sub> Br	12,487(3)	3,7868(7)	9,425(2)	91,48(2)	445,5(2)
FeSb <sub>0,7</sub> Bi <sub>0,3</sub> S <sub>2</sub> Br	12,498(2)	3,8246(5)	9,403(1)	91,381(6)	449,3(1)
FeSb <sub>0,51</sub> Bi <sub>0,49</sub> S <sub>2</sub> Br	12,488(1)	3,8320(4)	9,3984(7)	91,371(5)	449,6(1)
FeSb <sub>0,3</sub> Bi <sub>0,7</sub> S <sub>2</sub> Br	12,492(1)	3,8571(5)	9,3786(9)	91,27(1)	451,79(7)
FeBiS <sub>2</sub> Br	12,497(1)	3,8807(3)	9,371(1)	91,253(8)	454,4(1)



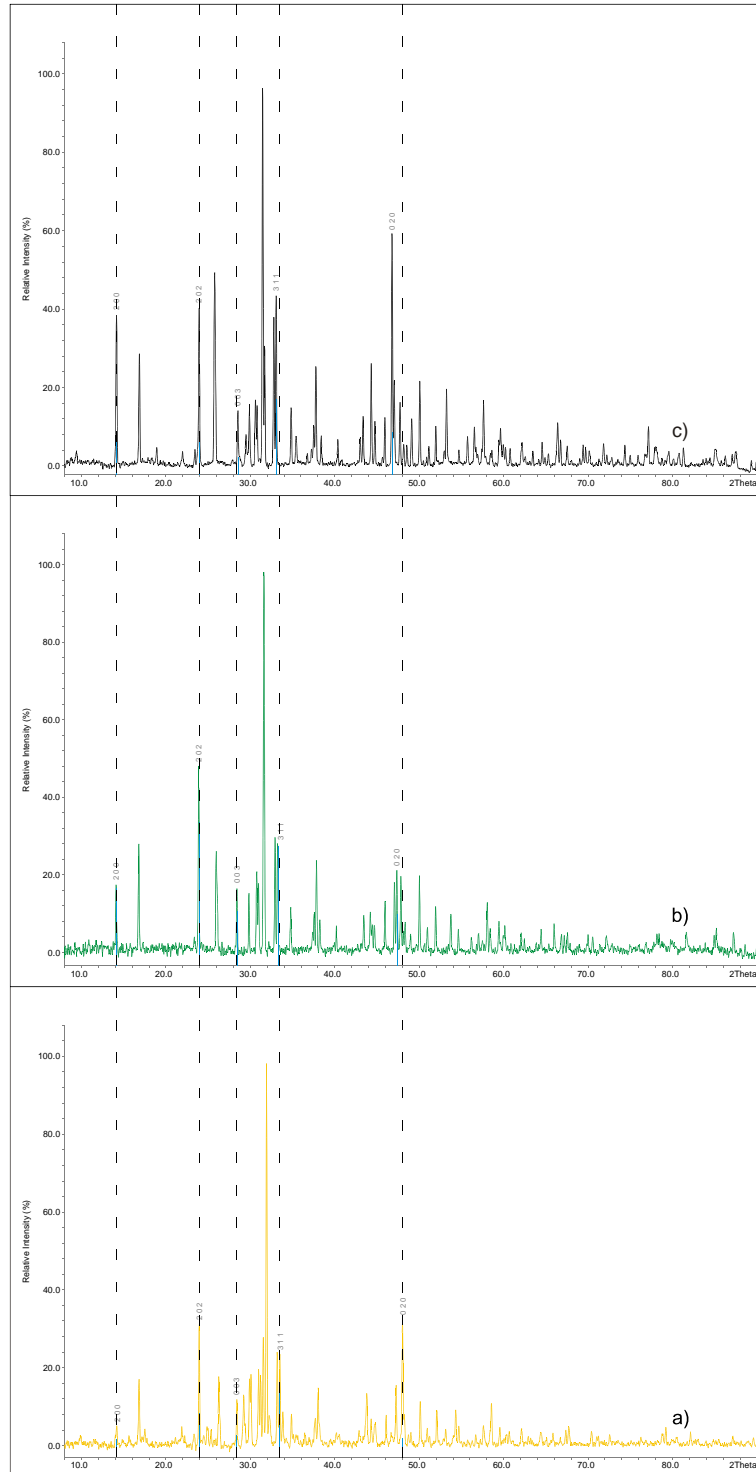
Durch die Auftragung der in dieser Tabelle enthaltenen Zellkonstanten und Zellvolumina mit ihren Fehlern erhält man die in folgender Abbildungen 4.5 dargestellten Verläufe. Daran ist vor allem zu erkennen, dass die Zellkonstanten  $a$  und  $b$  mit steigendem Bismutgehalt zunehmen und die Zellkonstante  $c$  sowie der monokline Winkel  $\beta$  abnehmen. Außerdem nehmen die Zellvolumina ebenfalls leicht zu, wobei der nahezu lineare Verlauf darauf hinweist, dass die Regel von *L. Vegard* [43] erfüllt wird.



**Abb. 4.5:** Auftragung der verfeinerten Zellkonstanten  $a/\text{Å}$ ,  $b/\text{Å}$ ,  $c/\text{Å}$  und  $\beta/^\circ$  sowie der Zellvolumina  $V/\text{Å}^3$  der Mischkristallreihe  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  in Abhängigkeit vom Bismutgehalt ( $x$ ). Die Ausgleichsgeraden wurden durch lineare Regression bestimmt.

Da diese Mischkristallreihe nur aus isotypen Verbindungen besteht erfolgt in ihrem Verlauf keine Entmischung, weshalb auch keine Mischungslücke auftritt.

Als Abschluss dieser Auswertungen erfolgt in der folgenden Abbildung 4.6 ein Vergleich der Pulverdiffraktogramme von  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ ,  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  und  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.



**Abb. 4.6:** Vergleichende Darstellung der Pulverdiffraktogramme von a)  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ , b)  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  und c)  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$ . Die gestrichelten Linien sollen die Verschiebungen der blau gefärbten Reflexe 200, 202, 003, 311 und 020 veranschaulichen.

### 4.4.3 Charakterisierung einzelner Verbindungen der $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$ Serie durch Einkristallstrukturanalyse

Für die genauere Untersuchung der Strukturchemie der  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  Mischkristallreihe dienten Einkristalle, welche aus den synthetisierten Proben präpariert und auf einem entsprechenden Diffraktometer vermessen wurden. Die Resultate der auf diesen Messungen beruhenden Strukturrechnungen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt und zusammengefasst.

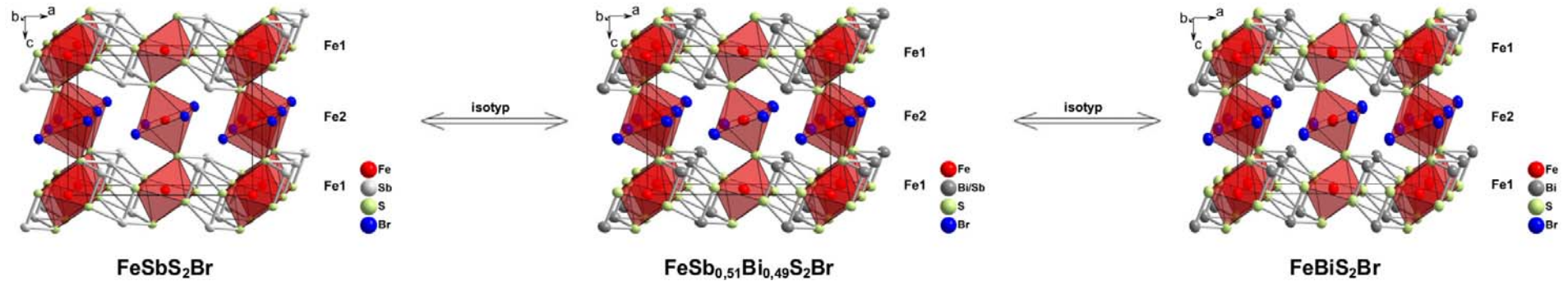
#### 4.4.3.1 Die Verbindung $\text{FeSbS}_2\text{Br}$

In dem von *A. Pointner* [3] und *M. F. Bräu* [4] synthetisierten und charakterisierten  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  besetzten Eisen und Schwefel zwei unabhängige Lagen und Antimon genau wie Brom eine unabhängige Lage. Hierbei sitzt das Eisen im Zentrum zweier verschiedener Oktaeder. Die  $\text{FeS}_6$ -Oktaeder mit Fe1 im Zentrum weisen Fe-S-Bindungen mit einer Länge von  $d(\text{Fe-S}) = 2,500(2) \text{ \AA}$  und  $2,596(6) \text{ \AA}$  auf, wodurch sich ein mit IVTON [18] berechnetes Volumen von  $22,24(2) \text{ \AA}^3$  ergibt. Diese Oktaeder sind über gemeinsame Schwefelkanten zu Strängen entlang *b* miteinander verknüpft, welche ihrerseits durch  $\text{SbS}_5$ -Pyramiden in *a*-Richtung verbunden sind, sodass sich Schichten parallel zur *ab*-Ebene ergeben. Fe2 befindet sich im Zentrum der  $\text{FeS}_2\text{Br}_4$ -Oktaeder, welche ein mit IVTON [18] berechnetes Volumen von  $23,37(1) \text{ \AA}^3$  aufweisen. Diese Oktaeder bilden ebenfalls Stränge entlang *b*, welche durch gemeinsame Bromkanten zustande kommen. Hierin ist Brom mit  $d(\text{Fe-Br}) = 2,620(8) \text{ \AA}$  und Schwefel mit  $d(\text{Fe-S}) = 2,558(2) \text{ \AA}$  vom Eisen entfernt. Beide Oktaedertypen sind über gemeinsame Schwefelecken miteinander verknüpft, wodurch sich eine ABAB Stapelung entlang *c* ergibt. Die  $\text{SbS}_5$ -Pyramiden, in denen Antimon eine 1+2+2 Koordination durch Schwefel erfährt, weisen Bindungslängen von  $d(\text{Sb-S}) = 2,494(2) \text{ \AA}$  bis  $3,058(2) \text{ \AA}$  auf, wobei die Pyramidenspitzen mit nur  $2,494(2) \text{ \AA}$  den kürzesten Abstand zum Antimon aufweisen.

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  und  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  weisen entsprechend ihrer kristallographischen Daten A.4.1 und A.4.2 äquivalente Strukturen auf, welche aufgrund ihrer Isotypie zu  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  aber nicht explizit erläutert werden. Diese Strukturen dienen aber als Grundlage des strukturchemischen Vergleichs im folgenden Kapitel 4.4.4.

#### 4.4.4 Ein strukturemischer Vergleich der untersuchten Verbindungen

##### 4.4.4.1 Die strukturemische Verwandtschaft zwischen $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ , $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$ und $\text{FeBiS}_2\text{Br}$



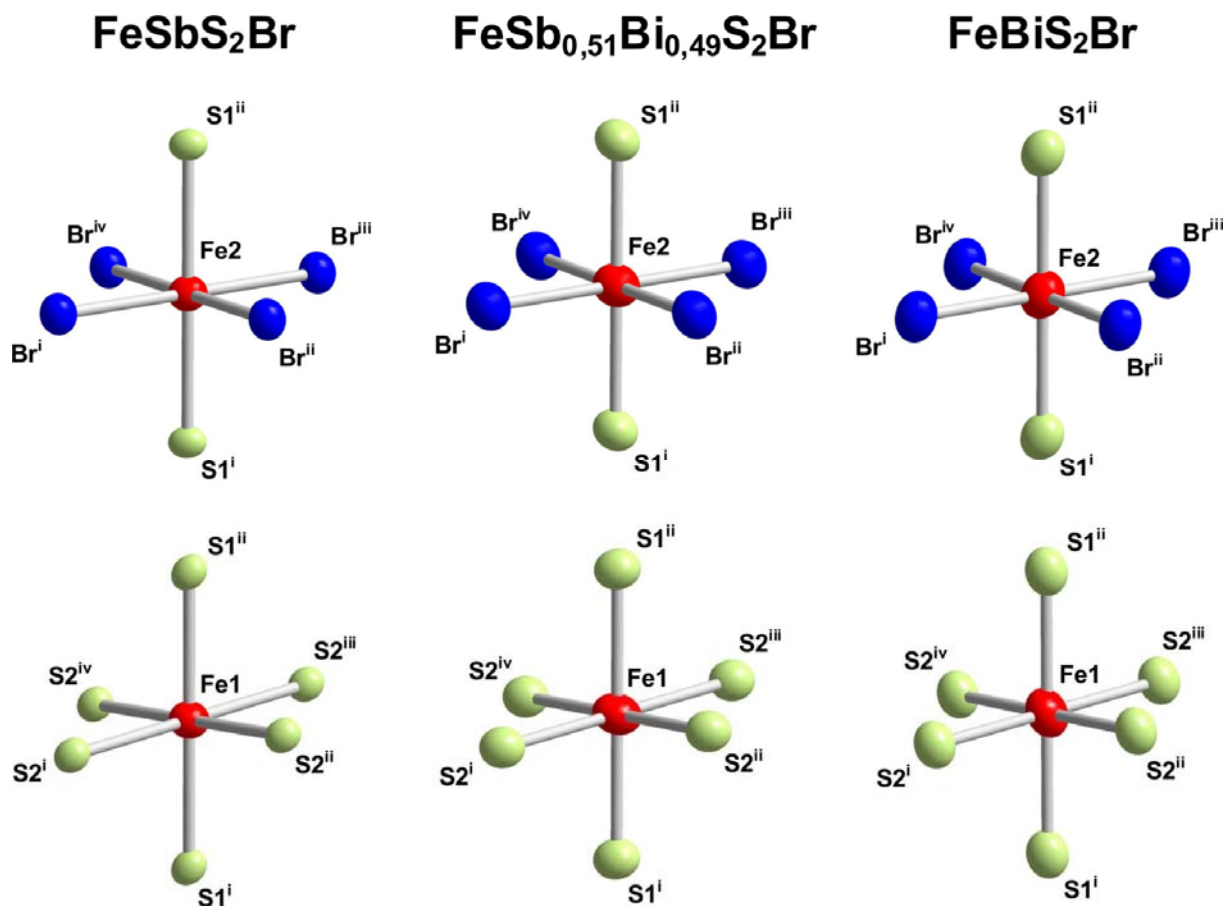
**Abb.4.7:** Die Kristallstrukturen von  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ ,  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  und  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  im Vergleich. Deutlich erkennbar ist hierbei die Isotypie dieser drei Verbindungen. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

#### 4.4.4.2 Die Bindungsverhältnisse und Volumina in den FeS<sub>6</sub>- und FeS<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Oktaedern

Die Volumina der in diesen Verbindungen enthaltenen FeS<sub>6</sub>- und FeS<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Oktaeder sind verschieden groß, da das Bromidion, mit einem Radius von 1,96 Å [44], etwas größer ist als das Sulfidion, mit einem Radius von 1,84 Å [44]. Insgesamt bleibt ihr Volumen über die drei Verbindungen FeSbS<sub>2</sub>Br, FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br und FeBiS<sub>2</sub>Br betrachtet aber nahezu konstant. Das Volumen der FeS<sub>6</sub>-Oktaeder variiert von  $V(\text{Fe1S}_6) = 22,24(2) \text{ \AA}^3$  im FeSbS<sub>2</sub>Br über  $V(\text{Fe1S}_6) = 21,955(9) \text{ \AA}^3$  im FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br bis zu  $V(\text{Fe1S}_6) = 22,26(1) \text{ \AA}^3$  im FeBiS<sub>2</sub>Br leicht, genau so wie das Volumen der FeS<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Oktaeder, welches ausgehend von  $V(\text{Fe2S}_2\text{Br}_4) = 23,37(1) \text{ \AA}^3$  im FeSbS<sub>2</sub>Br über  $V(\text{Fe2S}_2\text{Br}_4) = 23,020(8) \text{ \AA}^3$  im FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br bis auf  $V(\text{Fe2S}_2\text{Br}_4) = 23,18(1) \text{ \AA}^3$  im FeBiS<sub>2</sub>Br etwas schwankt.

**Table 4.5:** Die Bindungslängen, Volumina und Volumendifferenzen der in den Verbindungen FeSbS<sub>2</sub>Br, FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br und FeBiS<sub>2</sub>Br enthaltenen FeS<sub>6</sub>- und FeS<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>-Oktaeder.

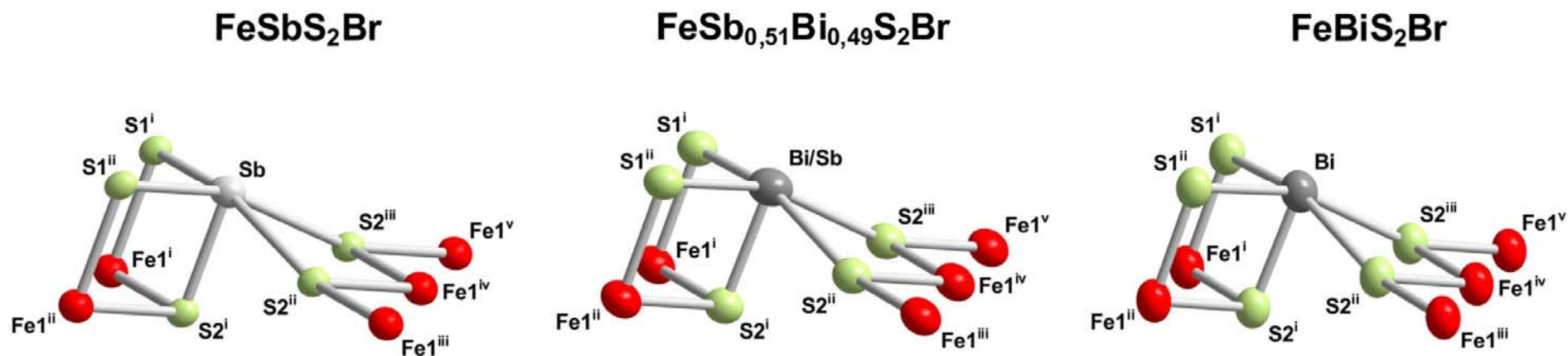
	FeSbS <sub>2</sub> Br		FeSb <sub>0,51</sub> Bi <sub>0,49</sub> S <sub>2</sub> Br		FeBiS <sub>2</sub> Br	
	Fe1S <sub>6</sub>	Fe2S <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	Fe1S <sub>6</sub>	Fe2S <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	Fe1S <sub>6</sub>	Fe2S <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>
$d(\text{Fe-S/Br})/\text{\AA}$	2,596(6)	2,620(8)	2,591(2)	2,620(2)	2,605(2)	2,642(3)
äquatorial						
$d(\text{Fe-S})/\text{\AA}$	2,500(2)	2,558(2)	2,479(5)	2,522(5)	2,478(6)	2,502(6)
axial						
$V/\text{\AA}^3$	22,24(2)	23,37(1)	22,26(1)	23,020(8)	22,26(1)	23,18(1)
$\Delta V/\text{\AA}^3$		1,13		0,76		0,92



**Abb. 4.8:** Überblick über die in den Verbindungen  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ ,  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  und  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  enthaltenen  $\text{FeS}_6$ - und  $\text{FeS}_2\text{Br}_4$ -Oktaeder. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

#### 4.4.4.3 Die Bindungsverhältnisse in den Bi/SbS<sub>5</sub>-Pyramiden

Da in der  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  Mischkristallreihe eine Substitution der Antimonlage durch Bismut erfolgt vergrößern sich die Bindungslängen in den enthaltenen Bi/SbS<sub>5</sub>-Pyramiden. Dies sieht man an den Bindungen zwischen den Schweratomen und den Pyramidenspitzen besonders deutlich. Hier sind die entsprechenden Abstände im  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  mit  $d(\text{Sb-S}) = 2,494(2) \text{ \AA}$  noch recht kurz und nehmen über  $d(\text{Bi/Sb-S}) = 2,537(5) \text{ \AA}$  im  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  bis auf  $d(\text{Bi-S}) = 2,582(7) \text{ \AA}$  im  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  linear zu. Somit kommt es bei diesen Bindungen zu einer Verlängerung von  $0,088 \text{ \AA}$ .



**Abb. 4.9:** Die Bindungsverhältnisse in den Bi/SbS<sub>5</sub>-Pyramiden der Verbindungen FeSbS<sub>2</sub>Br, FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br und FeBiS<sub>2</sub>Br. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Die dargestellten Abstände des FeSbS<sub>2</sub>Br betragen in Å:  $d(\text{Sb-S1}^{\text{i}}) = 2,596(6)$ ,  $d(\text{Sb-S1}^{\text{ii}}) = 2,596(6)$ ,  $d(\text{Sb-S2}^{\text{i}}) = 2,494(2)$ ,  $d(\text{Sb-S2}^{\text{ii}}) = 3,058(2)$ ,  $d(\text{Sb-S2}^{\text{iii}}) = 3,058(2)$ .

Die dargestellten Abstände des FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br betragen in Å:  $d(\text{Bi/Sb-S1}^{\text{i}}) = 2,635(2)$ ,  $d(\text{Bi/Sb-S1}^{\text{ii}}) = 2,635(2)$ ,  $d(\text{Bi/Sb-S2}^{\text{i}}) = 2,537(5)$ ,  $d(\text{Bi/Sb-S2}^{\text{ii}}) = 3,042(5)$ ,  $d(\text{Bi/Sb-S2}^{\text{iii}}) = 3,042(5)$ .

Die dargestellten Abstände des FeBiS<sub>2</sub>Br betragen in Å:  $d(\text{Bi-S1}^{\text{i}}) = 2,679(2)$ ,  $d(\text{Bi-S1}^{\text{ii}}) = 2,679(2)$ ,  $d(\text{Bi-S2}^{\text{i}}) = 2,582(7)$ ,  $d(\text{Bi-S2}^{\text{ii}}) = 3,050(7)$ ,  $d(\text{Bi-S2}^{\text{iii}}) = 3,050(7)$ .

## 4.5 Zusammenfassung

In der Mischkristallreihe  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  findet ausgehend von  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  eine kontinuierliche Veränderung der Zellkonstanten statt, wobei  $a$  und  $b$  länger werden und  $\beta$  sowie  $c$  abnehmen. Daraus folgt eine nahezu lineare Zunahme der Zellvolumina gemäß der Regel von *L. Vegard* [43], ohne dass eine Mischungslücke oder Zersetzung auftritt.

Ausgehend vom  $\text{FeUS}_3$  [45] lässt sich für das  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ , genauso wie für die anderen Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{MPnQ}_2\text{X}$ , eine Gruppe-Untergruppe Beziehung herleiten, die mit Hilfe eines Bärnighausen-Stammbaums [27] veranschaulicht werden kann. Hierin wird der Symmetrieabbau ausgehend von der orthorhombischen Aristotypverbindung bis zur monoklinen Zielverbindung aufgezeigt.

Die Volumina der in den kristallographisch untersuchten Verbindungen  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ ,  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  und  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  enthaltenen  $\text{FeS}_2\text{Br}_4$ -Oktaeder sind etwas größer als die der ebenfalls enthaltenen  $\text{FeS}_6$ -Oktaeder, wobei die Volumina beider Polyeder nur geringfügig variieren.

In den  $\text{Bi/SbS}_5$ -Pyramiden nehmen die enthaltenen Bindungslängen durch die Substitution von Antimon durch Bismut erkennbar zu, wobei vor allem die Abstände der Schweratome zu den Pyramidenspitzen von  $2,494(2) \text{ \AA}$  im  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  über  $2,537(5) \text{ \AA}$  im  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  bis  $2,582(7) \text{ \AA}$  im  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  wachsen.



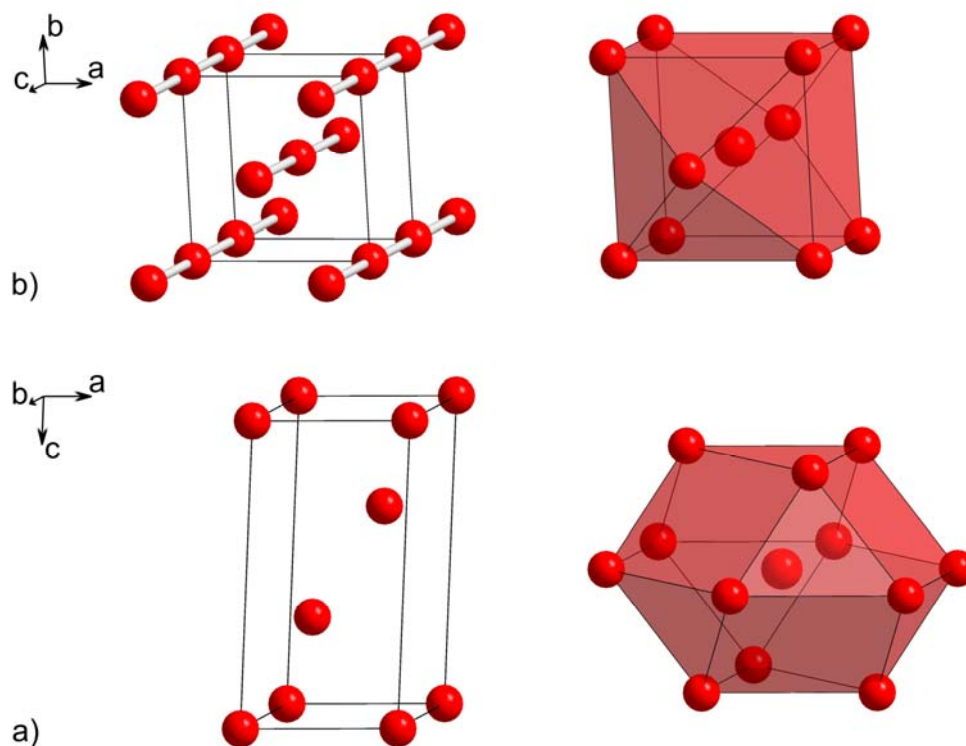
# V Quecksilber-Chalkogenometallate und Quecksilber-Chalkogenidhalogenide

## 5.1 Motivation

Metallisches Quecksilber ist eine bei Raumtemperatur silbrig glänzende Substanz mit einer für Flüssigkeiten außergewöhnlich hohen Dichte von  $13,534 \text{ g/cm}^3$ , die bei  $357^\circ\text{C}$  siedet und bei  $-33,86^\circ\text{C}$  erstarrt. Im flüssigen Quecksilber weisen die Atome einen Abstand von  $d(\text{Hg-Hg}) = 3,10(1) \text{ \AA}$  zueinander auf. Flüssiges Quecksilber verfügt bei Raumtemperatur über einen Dampfdruck von  $0,0013 \text{ bar}$ , weshalb eine mit Quecksilberdampf gesättigte Luft  $15 \text{ mg}$  Quecksilber pro  $\text{m}^3$  beinhaltet [61, 62].

Bereits 1922 gelang *L. W. McKeehan* und *P. P. Cioffi* [63] die Strukturbestimmung des unterhalb von  $-33,86^\circ\text{C}$  auftretenden  $\alpha$ -Hg, das in der rhomboedrischen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166) mit den Zellkonstanten  $a = 3,458(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,684(1) \text{ \AA}$  und  $Z = 3$  in einem Volumen von  $V = 69,22(1) \text{ \AA}^3$  kristallisiert [64]. Hierin ist jedes Quecksilber von sechs nahen Hg-Atomen im Abstand von  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,992(1) \text{ \AA}$  und von sechs fernen Hg-Atomen im Abstand von  $d(\text{Hg-Hg}) = 3,458(1) \text{ \AA}$  umgeben, sodass sich zunächst ein trigonales Antiprisma ergibt, welches zu einem Kuboktaeder erweitert wird.

Unterhalb von  $-194^\circ\text{C}$  wandelt sich dieses  $\alpha$ -Hg in  $\beta$ -Hg um, welches mit den Zellkonstanten  $a = 3,995(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 2,825(3) \text{ \AA}$  und  $Z = 2$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139) kristallisiert und dabei ein Volumen von  $V = 45,09(8) \text{ \AA}^3$  einnimmt [65]. In dieser innenzentrierten Modifikation liegen Quecksilberstränge vor, die sich in einem Abstand von  $3,158(2) \text{ \AA}$  entlang  $c$  durch den Kristall ziehen. Dabei ist die Hg-Hg-Bindung in diesen Strängen  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,825(3) \text{ \AA}$  lang. Da jedes Hg-Atom acht weitere Hg-Atome im Abstand von  $d(\text{Hg-Hg}) = 3,158(2) \text{ \AA}$  um sich hat ergibt sich eine Koordinationssphäre in Form eines zweifach überkappten Würfels.

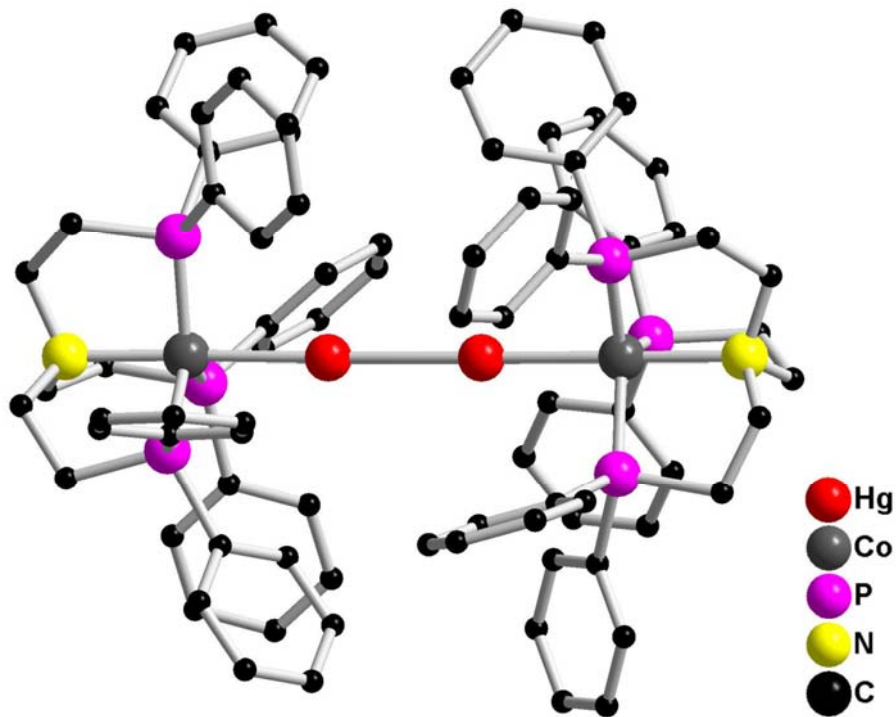


**Abb. 5.1:** Ausschnitte aus den Elementarzellen des a)  $\alpha$ -Hg mit einem Kuboktaeder [63, 64] und des b)  $\beta$ -Hg mit einem zweifach überkappten Würfel als Umgebung eines zentralen Quecksilberatoms [65].

Da Quecksilber mit nahezu jedem anderen Element des Periodensystems reagieren kann und seine Tendenz zur Ausbildung von Hg-Hg-Bindungen stark ausgeprägt ist gehört die Strukturchemie des Quecksilbers zu den umfangreichsten überhaupt. Hierbei tritt es überwiegend in den Oxidationsstufen +1, mit  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Hanteln, und +2 sowohl ionischen wie auch kovalent gebunden in seinen Verbindungen auf.

Entsprechend den Betrachtungen von *D. Grdenic* [66] unterscheidet man bei den Quecksilberverbindungen zwischen einer charakteristischen und einer effektiven Koordinationssphäre, wobei erstere linear, trigonal oder tetraedrisch ist und durch die nächsten Nachbarn erzeugt wird und letztere meist tetraedrisch oder oktaedrisch ist und durch die Berücksichtigung zusätzlicher Liganden in größerem Abstand zustande kommt.

Alle Quecksilber(I)-Verbindungen haben eine L-Hg-Hg-L Struktur mit einer charakteristischen Koordinationszahl von zwei, die sowohl in organischen als auch anorganischen Verbindungen auftritt. So gibt es eine Vielzahl von Verbindungen in denen die  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Hantel mit dreibindigem oder vierbindigem Stickstoff, Phosphor, Chalkogenen oder Halogenen verknüpft sind [61, 62, 66]. Auch Bindungen des einwertigen Quecksilbers zu anderen Metallen wie z. B. Arsen, Antimon, Zinn und Cobalt sind bekannt [62, 67, 68].



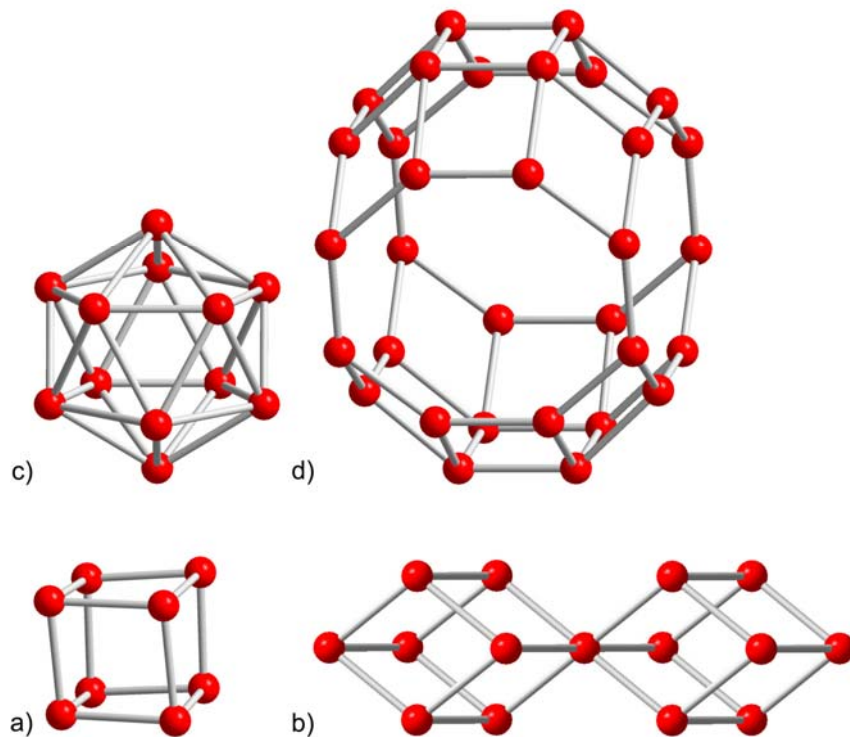
**Abb. 5.2:** In der Struktur des  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]_2\text{Co}_2(\mu\text{-Hg}_2)$  sind zwei metallorganische Liganden über Cobaltatome an eine zentrale  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Hantel gebunden [68].

$\text{HgF}_2$ , welches in der Calciumfluoridstruktur auskristallisiert, ist streng genommen das einzige Salz des Quecksilbers überhaupt, wohingegen in allen anderen Verbindungen das Quecksilber kovalente Bindungen ausbildet [61, 69]. In den bekanntesten Quecksilber(II)-Verbindungen tritt das Quecksilber mit Stickstoff, Chalkogenen oder Halogenen in Kontakt. Außerdem fällt die hohe Affinität des zweiwertigen Quecksilbers zu Schwefel auf, genauso wie seine Fähigkeit auch mit Kohlenstoff kovalente Bindungen auszubilden [61, 62].

Tritt elementares oder zweiwertiges Quecksilber in Kontakt mit anderen Metallen, so kommt es in den meisten Fällen zur Bildung von Amalgamen, welche flüssige oder feste und leicht verformbare Legierungen des Metalls mit Quecksilber darstellen [61]. Bei diesen meist exothermen Prozessen kommt es zu deutlichen Volumenreduktionen der verwendeten Edukte, wie man z. B. bei der Bildung des  $\text{CsHg}$  aus Cäsium und Quecksilber sieht, in dessen Verlauf beide Metalle eine Volumenkontraktion um 29 % erfahren [70]. Ein merklicher Unterschied der Quecksilberlegierungen zu vielen anderen intermetallischen Verbindungen besteht darin, dass hier oft keine großen Phasenbreiten wie z. B. bei Kupferlegierungen auftreten, sondern quasi diskrete Verbindungen mit einem genauen stöchiometrischen Verhältnis gebildet werden. So enthält das Na-Hg-Phasendiagramm die Verbindungen  $\text{Na}_3\text{Hg}$ ,  $\text{Na}_8\text{Hg}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}_2$ ,

NaHg, NaHg<sub>2</sub> und NaHg<sub>4</sub>. Dieses Verhalten beruht natürlich auch auf der starken Tendenz des Quecksilbers zur Ausbildung von Hg-Hg-Bindungen welches dazu führt, dass in diesen Legierungen Hg<sub>4</sub>- und Hg<sub>8</sub>-Cluster enthalten sind [70, 71].

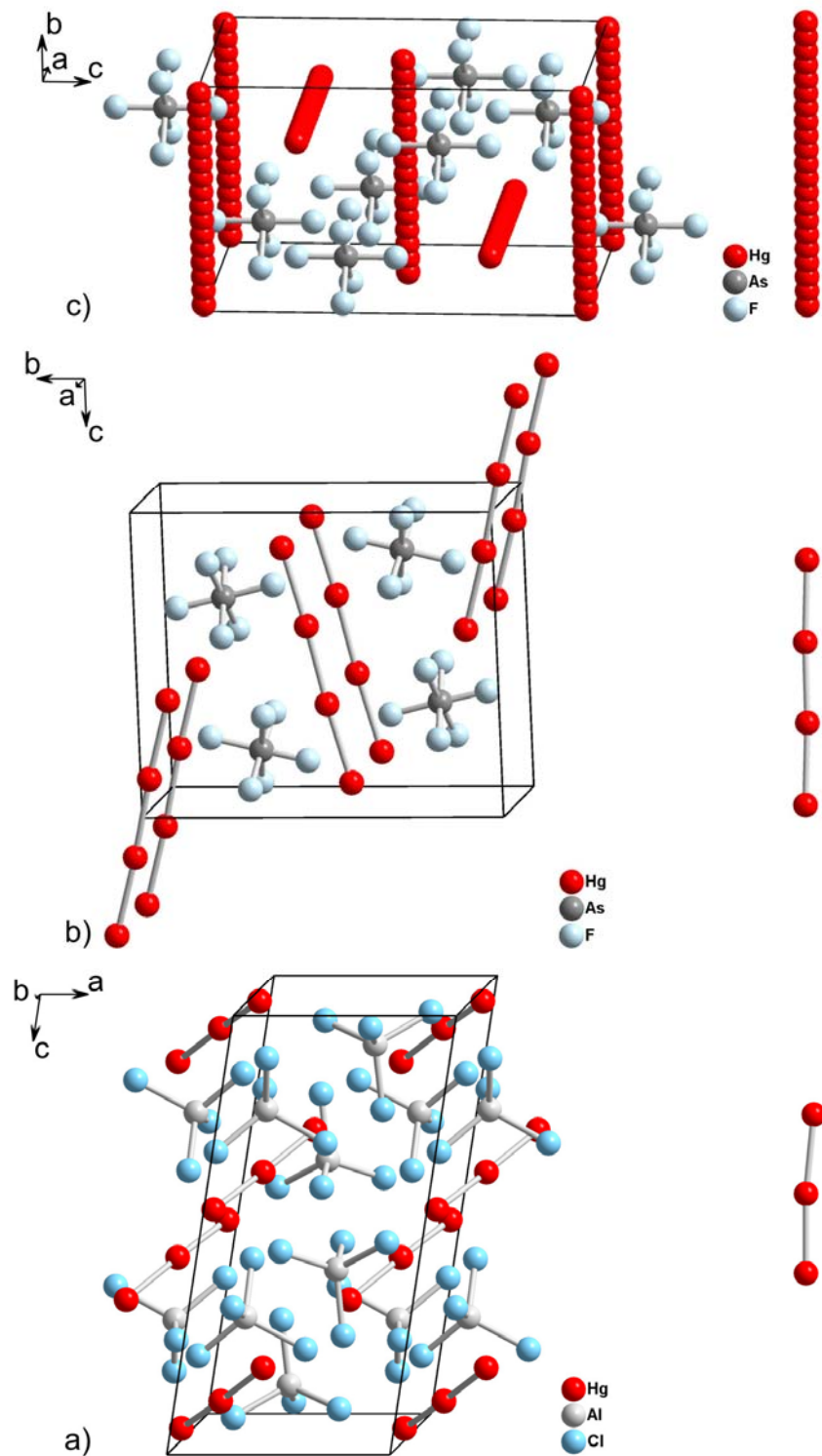
Weitere Quecksilbercluster finden sich in den Zintl-Phasen des Quecksilbers, in denen man z. B. auch Stränge von eckenverknüpften Hg<sub>8</sub>-Würfeln wie im K<sub>2</sub>Hg<sub>7</sub>, Hg<sub>12</sub>-Ikosaeder wie im NaK<sub>29</sub>Hg<sub>48</sub> oder Hg<sub>32</sub>-Käfige wie im Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Hg<sub>22</sub> finden kann [61, 72-74].



**Abb. 5.3:** Ausschnitte aus den Strukturen des a) Rb<sub>16</sub>Hg<sub>18</sub> [71] mit Hg<sub>8</sub>-Käfigen, des b) K<sub>2</sub>Hg<sub>7</sub> [72] mit Strängen aus eckenverknüpften Hg<sub>8</sub>-Würfeln, des c) NaK<sub>29</sub>Hg<sub>48</sub> [73] mit Hg<sub>12</sub>-Ikosaedern und des d) Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Hg<sub>22</sub> [74] mit Hg<sub>32</sub>-Käfigen.

Die Fähigkeit des Quecksilbers Hg-Hg-Bindungen zu knüpfen findet man nicht nur in diesen Quecksilberclustern und in den Quecksilber(I)-Verbindungen, sondern auch in einer Reihe anderer Substanzen in denen Quecksilberstränge ähnlich denen im  $\beta$ -Hg vorliegen. Diese sind entweder in Hg<sub>3</sub><sup>2+</sup> - bzw. Hg<sub>4</sub><sup>2+</sup> -Fragmente zerstückelt, oder verlaufen als Band aus fehlgeordneten und unterbesetzten Hg-Positionen durch den gesamten Kristall und bewirken so eine eindimensionale metallische Leitfähigkeit. Beispiele hierfür sind die Verbindungen Hg<sub>3</sub>[AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub> [75], Hg<sub>3</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [76], Hg<sub>3</sub>[TaF<sub>5</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [77] und Hg<sub>3</sub>[NdF<sub>5</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [77] mit Hg<sub>3</sub><sup>2+</sup> -Einheiten, Hg<sub>4</sub>[AsF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [78] und Hg<sub>4</sub>[Ta<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sub>2</sub> [77] mit Hg<sub>4</sub><sup>2+</sup> -Strängen sowie das entsprechend

seiner Farbe, als „Alchemisten-Gold“ bezeichnete  $\text{Hg}_{2,86}[\text{AsF}_6]$  [79] welches  $^1\text{Hg}$ -Bänder aus fehlgeordneten und unterbesetzten Hg-Lagen beinhaltet.



**Abb. 5.4:** Ausschnitte aus den Elementarzellen des a)  $\text{Hg}_3[\text{AlCl}_4]_2$  mit  $\text{Hg}_3^{2+}$ -Einheiten [75], b)  $\text{Hg}_4[\text{AsF}_6]_2$  mit  $\text{Hg}_4^{2+}$ -Strängen [78] und c)  $\text{Hg}_{2,86}[\text{AsF}_6]$  mit  $^1\text{Hg}$ -Bändern aus fehlgeordneten und unterbesetzten Hg-Lagen [79].

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen sollen dazu dienen die Strukturchemie des Quecksilbers mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur zu erweitern. Dazu wurden die Verbindungen  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ ,  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ ,  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  und  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  hergestellt und durch Pulverdiffraktometrie, Einkristallstrukturanalyse und UV/VIS- sowie Raman-Spektroskopie untersucht. Die Verifizierung einiger dabei gewonnener Erkenntnisse erfolgte an Hand von Bandstruktur- und DOS-Rechnungen.

In den nun folgenden Abschnitten dieses Themenbereichs werden zunächst in Kapitel 5.2 die bei den Synthesen verwendeten binären Quecksilberverbindungen charakterisiert. Im Anschluss daran erfolgt in den Kapiteln 5.3 bis 5.7 die Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten und näher betrachteten Verbindungen, die im Kapitel 5.8 noch einmal zusammengefasst wird.

## 5.2 Charakterisierung der Edukte HgS, HgSe, HgTe, HgCl<sub>2</sub> und Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Die verwendeten binären Edukte HgS, HgSe, HgTe, HgCl<sub>2</sub> und Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden käuflich erworben. Die Pulverdiffraktogramme Nr. A.8.1 bis A.8.5 dienen zur Überprüfung ihrer Phasenreinheit und Indizierung. Die Synthese und Charakterisierung der ebenfalls verwendeten Edukte Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> wird in Kapitel 3.2 beschrieben.

**Tab. 5.1:** Vergleich der erhaltenen Zellkonstanten und Zellvolumina der synthetisierten Edukte mit den jeweiligen Literaturangaben.

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	Literatur
HgS	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 2	4,16(1)	---	9,54(1)	142,98(1)	[80]
	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 2	4,146(1)	---	9,497(1)	141,36(1)	[81]
	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 2	4,145(2)	---	9,496(2)	141,2(2)	[82]
	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 2	4,1489(2)	---	9,4947(5)	141,54(2)	[83]
	<i>P</i> 3 <sub>1</sub> 2	4,1463(4)	---	9,4902(8)	141,30(1)	d. Arb.
HgSe	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	6,05(1)	---	---	221,45(1)	[84]
	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	6,083(1)	---	---	225,09(1)	[85]
	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	6,0850(2)	---	---	225,311(8)	d. Arb.
HgTe	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	6,43(1)	---	---	265,85(1)	[84]
	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	6,463(1)	---	---	269,96(1)	[85]
	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	6,38(1)	---	---	259,69(1)	[86]
	<i>F</i> $\bar{4}$ 3 <i>m</i>	6,4583(2)	---	---	269,372(2)	d. Arb.
HgCl <sub>2</sub>	<i>Pnma</i>	12,667(1)	5,936(1)	4,307(1)	322,85(1)	[87]
	<i>Pnma</i>	12,735(5)	5,963(5)	4,325(5)	328,44(1)	[88]
	<i>Pnma</i>	12,765(6)	5,972(3)	4,330(2)	330,09(4)	[89]
	<i>Pnma</i>	12,755(2)	5,9728(7)	4,3293(6)	329,82(8)	d. Arb.
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	4,47(1)	---	10,89(1)	217,59(1)	[90]
	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	4,4795(5)	---	10,9054(9)	218,83(8)	[91]
	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	4,4842(8)	---	10,912(2)	219,42(3)	d. Arb.

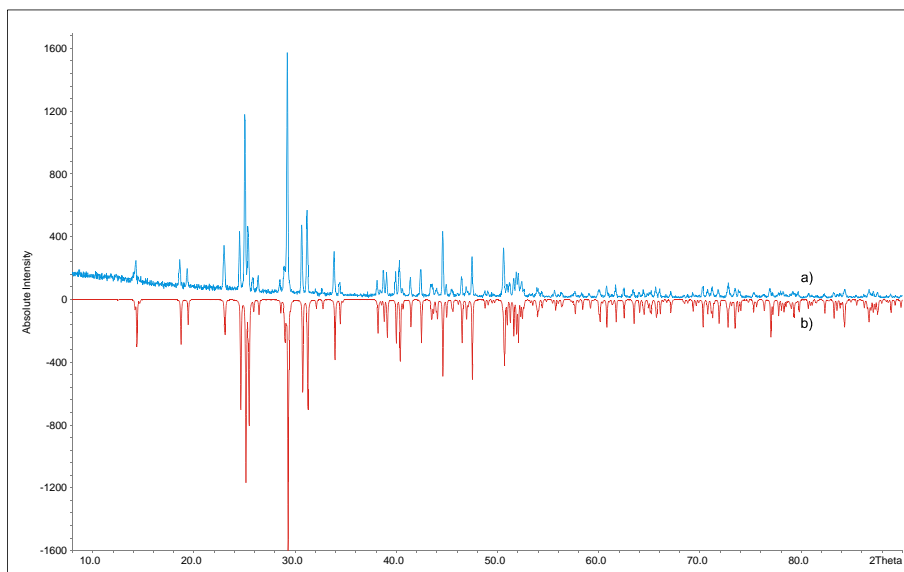
## 5.3 Synthese und Charakterisierung von $\text{HgBi}_2\text{S}_4$

### 5.3.1 Synthese von $\text{HgBi}_2\text{S}_4$

Die Synthese von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  erfolgte entsprechend der Anleitung von *W. S. Brower* et al. [5] aus  $\text{HgS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Ein stöchiometrisches Verhältnis dieser Edukte wurde dafür in einem Achatmörser verrieben und in Quarzampullen überführt, die nach ihrer Evakuierung abgeschmolzen wurden. Nach einer zweiwöchigen Reaktion bei  $650\text{ }^\circ\text{C}$  entstand ein graues feinkörniges Pulver mit einigen grauen Nadeln.

### 5.3.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie

Zur Analyse der erhaltenen Proben wurde ein Pulverdiffraktogramm angefertigt und mit einem aus Einkristalldaten [6] berechneten Pulverdiffraktogramm verglichen.



**Abb. 5.5:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  a) mit einem aus Einkristalldaten [6] berechneten b).

Die Indizierung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms ergibt eine monokline Elementarzelle mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten. Diese stimmen sehr gut mit den Literaturangaben [6] überein.

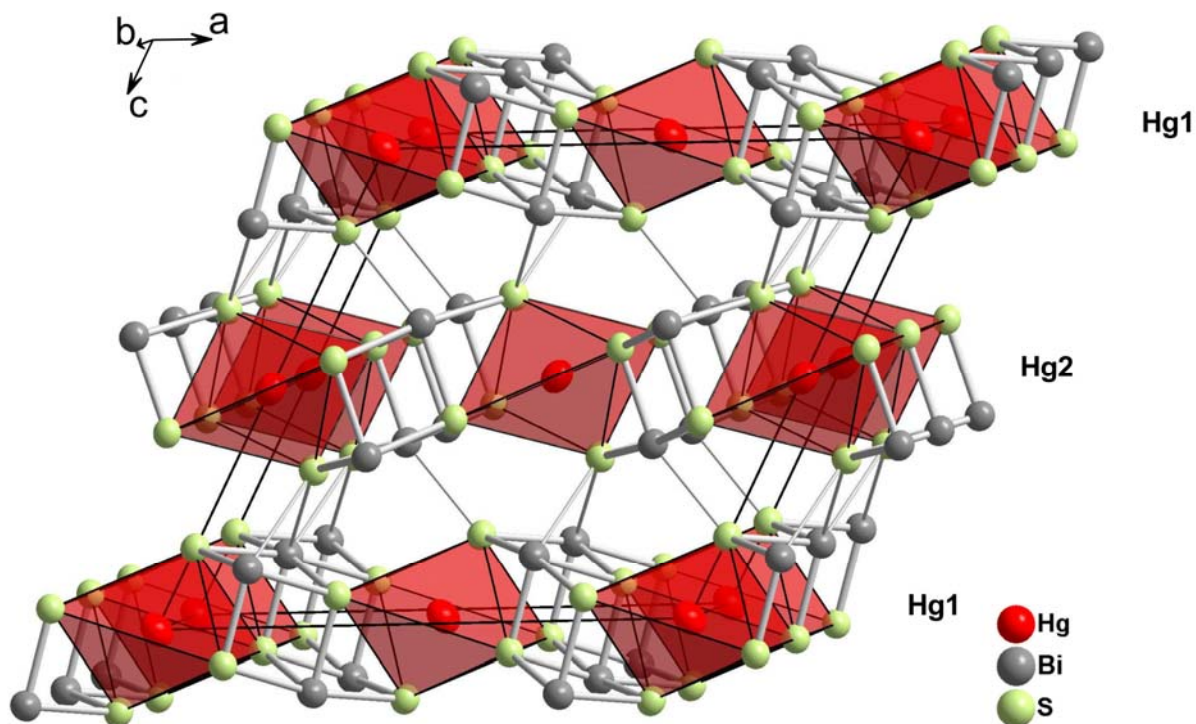


**Tab. 5.2:** Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  aus [6] mit den in dieser Arbeit ermittelten.

$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
14,17(1)	4,06(1)	13,99(1)	118,27(1)	708,85(4)	[6]
14,168(3)	4,0530(7)	13,972(2)	118,26(1)	706,7(3)	d. Arb.

### 5.3.3 Die Kristallstruktur von $\text{HgBi}_2\text{S}_4$

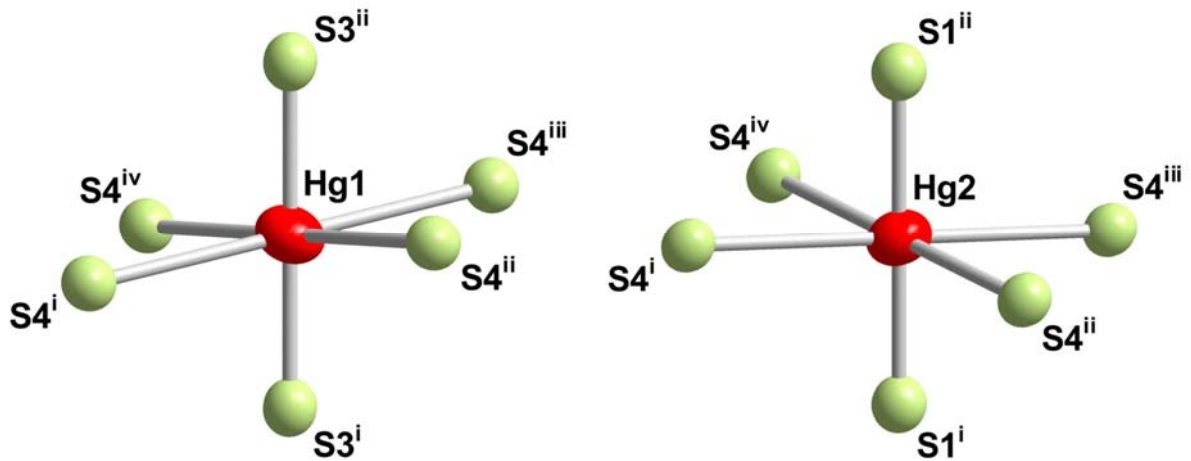
Das von *W. S. Brower* et al. [5] erstmals synthetisierte und von *W. G. Mumme* und *J. A. Watts* [6] charakterisierte  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$ . Es verfügt über eine Struktur mit zwei unabhängigen Quecksilber- und Bismut- sowie vier unabhängigen Schwefel-Lagen, was auch aus den kristallographischen Daten A.5.1 hervorgeht. Die darin enthaltenen Schichten sind parallel zur  $ab$ -Ebene im Abstand von 1,93(1) Å angeordnet. Sie bestehen aus  $\text{HgS}_6$ -Oktaedern, die entlang  $b$  über gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft sind, die durch  $\text{BiS}_5$ -Pyramiden miteinander verbunden werden. Dabei betragen die Bindungslängen in den  $\text{Hg1S}_6$ -Oktaedern  $d(\text{Hg-S}) = 2,370(3)$  Å und  $3,130(7)$  Å sowie  $d(\text{Hg-S}) = 2,36(2)$  Å und  $3,159(6)$  Å in den  $\text{Hg2S}_6$ -Oktaedern. Demzufolge ergibt sich ein mit IVTON [18] berechnetes Volumen von  $31,6(6)$  Å<sup>3</sup> für die  $\text{Hg1S}_6$ -Oktaeder sowie ein Volumen von  $33,0(7)$  Å<sup>3</sup> für die  $\text{Hg2S}_6$ -Oktaeder. Die Bindungslängen in den  $\text{BiS}_5$ -Pyramiden liegen zwischen  $d(\text{Bi-S}) = 2,63(2)$  Å und  $2,863(4)$  Å für die  $\text{Bi1S}_5$ -Pyramiden und zwischen  $d(\text{Bi-S}) = 2,586(6)$  Å und  $2,862(8)$  Å in den  $\text{Bi2S}_5$ -Pyramiden. Bei einer Vergrößerung der Koordinationssphäre des  $\text{Bi1}$  gelangt man zu einer 3+2+1 Umgebung entsprechend eines verzerrten und gestreckten  $\text{Bi1S}_6$ -Oktaeders mit einem maximalen Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 3,071(3)$  Å. Für  $\text{Bi2}$  erhält man bei dieser Betrachtung eine 3+2+2 Umgebung in Gestalt eines  $\text{BiS}_7$ -Polyeders mit einem maximalen Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 3,376(3)$  Å. Die in diesen Polyedern enthaltenen weitesten Bi-S-Abstände bestehen zwischen den Schichten.



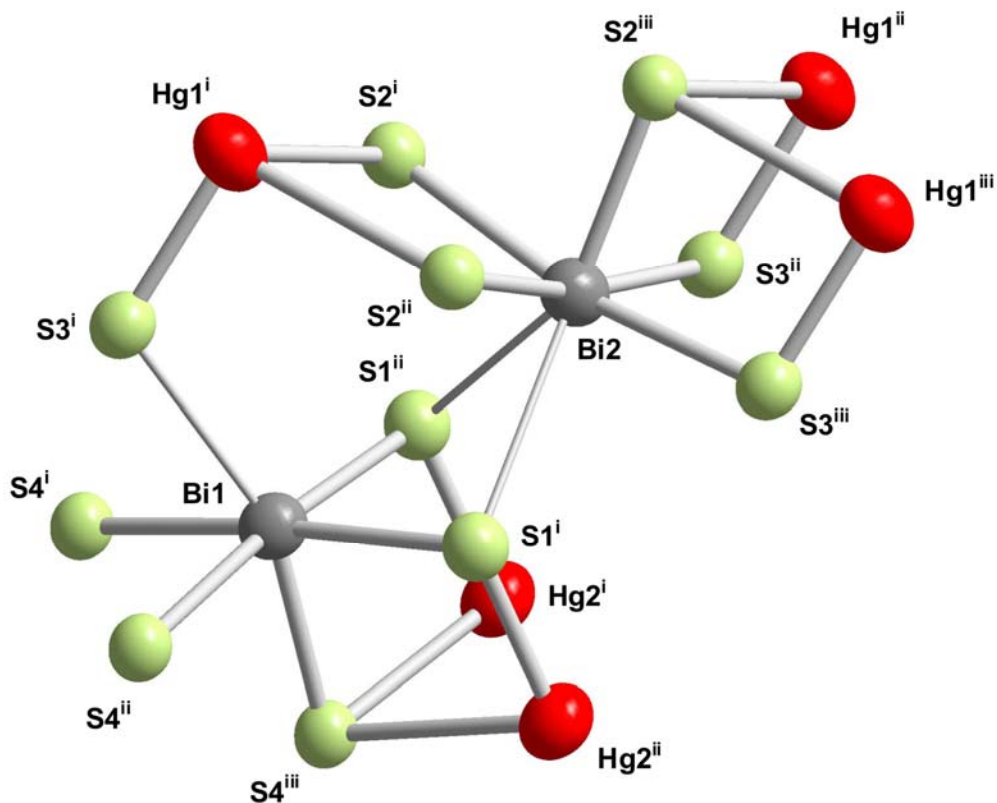
**Abb. 5.6:** Die Elementarzelle von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  entlang  $b$ . Charakteristisch ist der schichtartige Aufbau aus  $\text{HgS}_6$ -Oktaedern und  $\text{BiS}_5$ -Pyramiden. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

**Table 5.3:** Die Bindungslängen, Volumina und Volumendifferenzen der im  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  enthaltenen  $\text{HgS}_6$ -Oktaeder.

	$\text{HgBi}_2\text{S}_4$	
	Hg1	Hg2
$d(\text{Hg-S})/\text{\AA}$ äquatorial	3,130(7)	3,159(6)
$d(\text{Hg-S})/\text{\AA}$ axial	2,370(3)	2,358(2)
$V/\text{\AA}^3$	31,6(6)	33,0(7)
$\Delta V/\text{\AA}^3$		1,4



**Abb. 5.7:** Überblick über die im  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  enthaltenen  $\text{HgS}_6$ -Oktaeder. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

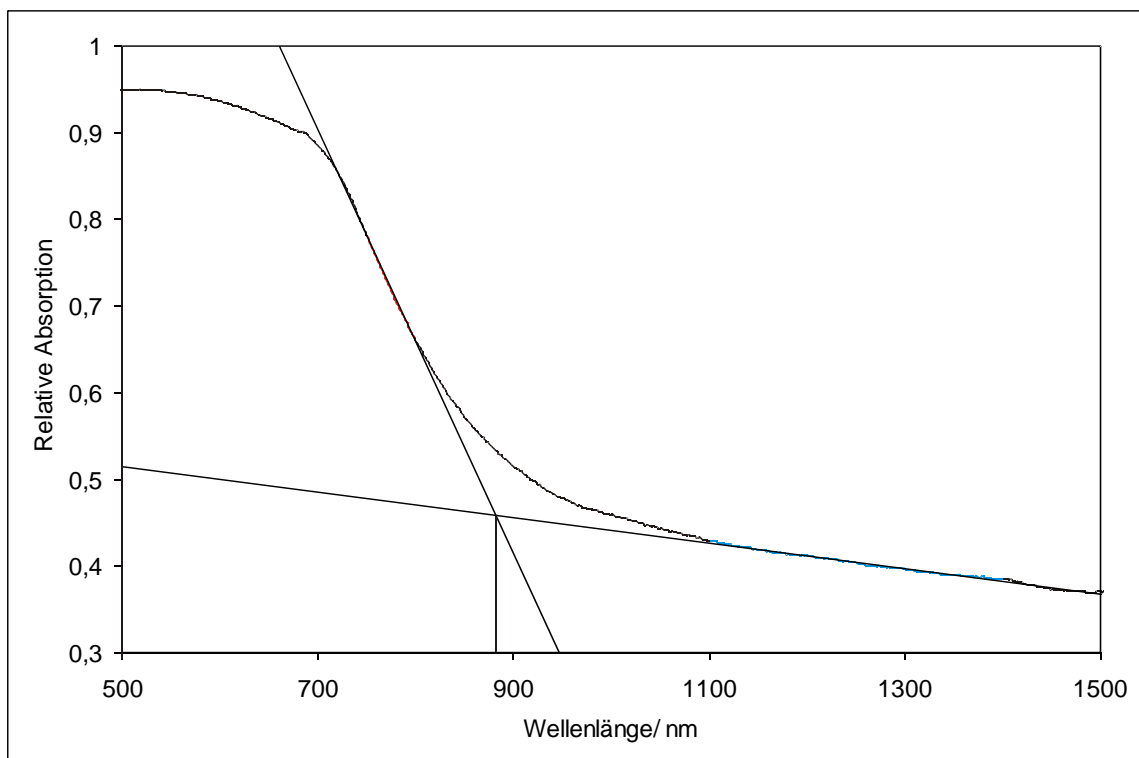


**Abb. 5.8:** Die Bindungsverhältnisse in den  $\text{BiS}_6$ -Oktaedern und  $\text{BiS}_7$ -Polyedern des  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ . Die Bi-S-Abstände zwischen den Schichten sind dünner gezeichnet. Die verwendeten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

Die dargestellten Abstände des  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  betragen in Å:  $d(\text{Bi1-S1}^i) = 2,863(4)$ ,  $d(\text{Bi1-S1}^{ii}) = 2,863(4)$ ,  $d(\text{Bi1-S3}^i) = 3,071(3)$ ,  $d(\text{Bi1-S4}^i) = 2,818(4)$ ,  $d(\text{Bi1-S4}^{ii}) = 2,818(4)$ ,  $d(\text{Bi1-S4}^{iii}) = 2,625(2)$ ,  $d(\text{Bi2-S1}^i) = 3,376(3)$ ,  $d(\text{Bi2-S1}^{ii}) = 3,376(3)$ ,  $d(\text{Bi2-S2}^i) = 2,862(8)$ ,  $d(\text{Bi2-S2}^{ii}) = 2,862(8)$ ,  $d(\text{Bi2-S2}^{iii}) = 2,586(6)$ ,  $d(\text{Bi2-S3}^{ii}) = 2,819(4)$ ,  $d(\text{Bi2-S3}^{iii}) = 2,819(4)$ .

### 5.3.4 Bestimmung der optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie

Die Bestimmung der optischen Bandlücke des pulverförmigen grauen  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  wurde mit Hilfe eines Zweistrahlphotometers durchgeführt. Aus den erhaltenen Daten wurde entsprechend der Kubelka-Munk-Theorie [23] ein Absorptionsspektrum erstellt, woraus sich die optische Bandlücke durch eine lineare Interpolation auf die Basislinie entsprechend des Tauc-Plots [24] zu 882 nm oder 1,41 eV ermitteln lässt. Deshalb ist diese Substanz als Halbleiter einzustufen.

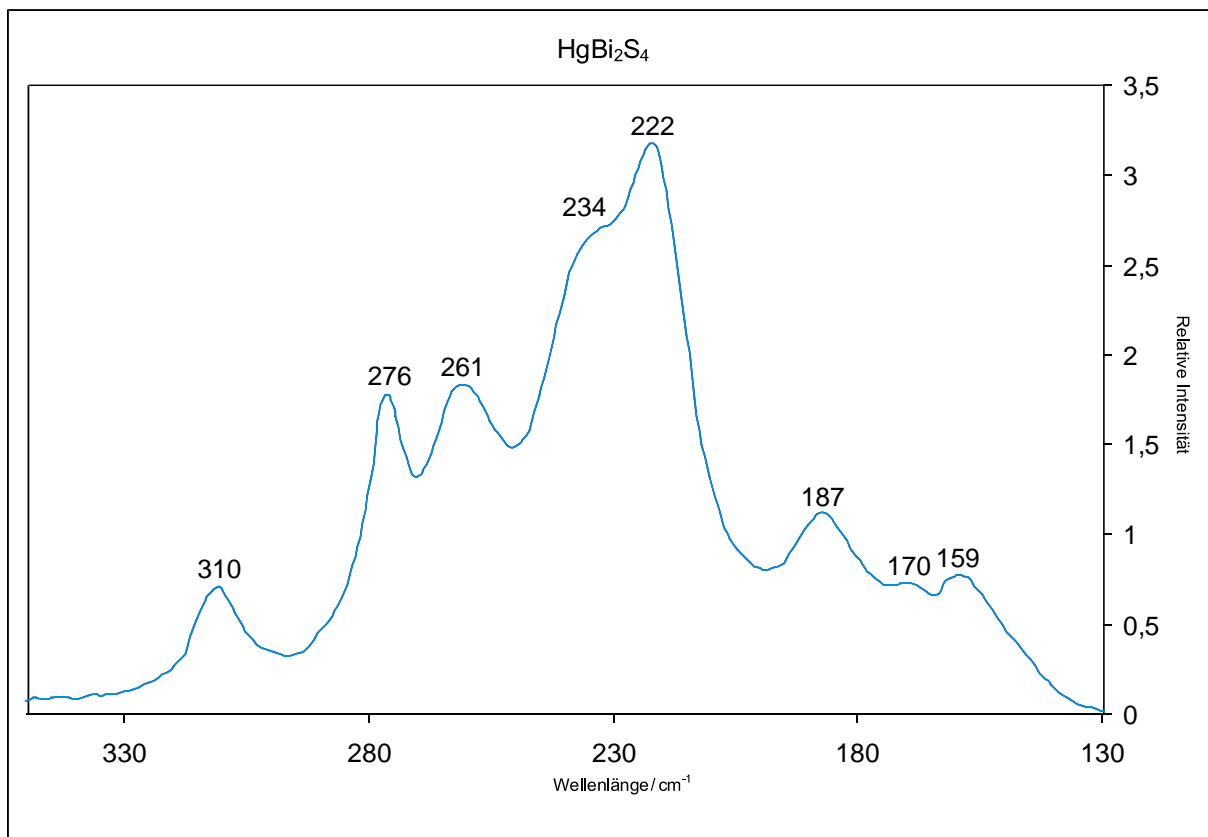


**Abb. 5.9:** Das UV/VIS-Spektrum von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ . Eingezeichnet sind auch die Geraden, welche zur Bestimmung der optischen Bandlücke entsprechend des Tauc-Plots [24] benötigt werden.

### 5.3.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Für die weitere Analyse der Bindungsverhältnisse im  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  wurde ein Raman-Spektrum verwendet, welches in Abbildung 5.10 dargestellt ist. Die darin auftretenden Intensitätsmaxima lassen sich den Schwingungen der enthaltenen Hg-S- und Bi-S-Bindungen zuordnen und liegen in Bereichen der für HgS [92-94] und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [95, 96] publizierten Werte. Dabei haben die Hg-S-Schwingungen Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_1 = 159 \text{ cm}^{-1}$  (HgS:  $150 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_2 = 222 \text{ cm}^{-1}$  (HgS:  $215 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_3 = 261 \text{ cm}^{-1}$  (HgS:  $255 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\tilde{\nu}_4 = 310 \text{ cm}^{-1}$  (HgS:  $310 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Wellenzahlen der Bi-S-Schwingungen betragen ihrerseits  $\tilde{\nu}_1 = 170 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :  $170 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_2$

=  $187 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :  $185 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_3 = 234 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :  $236 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\tilde{\nu}_4 = 276 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :  $279 \text{ cm}^{-1}$ ). Die hier zu beobachtenden Übereinstimmungen treten auf, da in den  $\text{HgS}_6$ -Oktaedern des  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  ähnliche Schwingungen wie in den Hg-S-Strängen des HgS möglich sind. Auch die strukturellen Verwandtschaften der  $\text{BiS}_5$ -Pyramiden bzw.  $\text{BiS}_6$ -Oktaeder und  $\text{BiS}_7$ -Polyeder zu den im  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  enthaltenen Baueinheiten ermöglichen äquivalente Schwingungen.

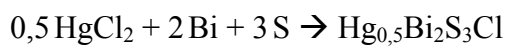


**Abb. 5.10:** Das Raman-Spektrum von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  im Bereich von  $130 \text{ cm}^{-1}$  bis  $350 \text{ cm}^{-1}$  mit den ermittelten Schwingungswellenzahlen.

## 5.4 Synthese und Charakterisierung von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$

### 5.4.1 Synthese von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$

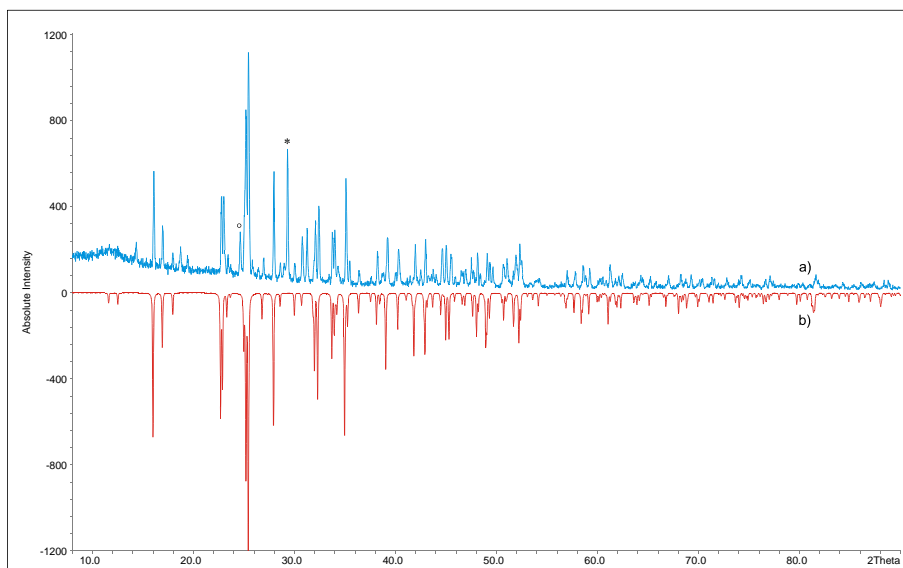
Die Synthese von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  erfolgte aus den Edukten  $\text{HgCl}_2$ , Bismut und Schwefel in ausgeheizten und evakuierten Quarzampullen bei  $370\text{ °C}$  über einen Zeitraum von zwei Wochen. Dabei entstand aber nicht nur das gewünschte Produkt in Form von dunkelroten Nadeln, sondern auch die beiden Nebenprodukte  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  und  $\text{BiSCl}$ . Die Bildung des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  erfolgte entsprechend der Reaktionsgleichung:



Syntheseversuche die unter anderen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden führten zu deutlich schlechteren Ausbeuten hinsichtlich des gewünschten Produkts und waren deshalb ungünstiger. Aufgrund des hohen Anteils an Nebenprodukten muss aber trotzdem davon ausgegangen werden, dass die gewählten Reaktionsbedingungen nicht optimal waren.

### 5.4.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie

An einem Pulverdiffraktogramm dieser Probe lassen sich alle entstehenden Produkte indizieren und man kann anhand der wichtigsten Reflexe abschätzen, dass etwa 40 % der eingesetzten Reaktionsmenge zu Nebenprodukten umgesetzt wird. Der Grund für diesen hohen Anteil an den Nebenprodukten  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  [5, 6] und  $\text{BiSCl}$  [97] liegt wahrscheinlich an der enormen thermodynamischen Stabilität dieser schon länger bekannten Verbindungen.



**Abb. 5.11:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  a) mit einem aus Einkristalldaten berechneten b). Die beiden wichtigsten Reflexe der Nebenprodukte  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  (\*) und  $\text{BiSCl}$  (o) dienen zur Abschätzung ihres Anteils am Reaktionsprodukt.

Die Indizierung und Verfeinerung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms ergab für  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  eine monokline Elementarzelle mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten. Das erste Nebenprodukt  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  kristallisiert entsprechend den Literaturangaben [6] ebenfalls in einer monoklinen Elementarzelle.  $\text{BiSCl}$  als zweites Nebenprodukt besitzt laut Literaturangaben [97] eine orthorhombische Elementarzelle.

**Tab. 5.4:** Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ ,  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  und  $\text{BiSCl}$  aus bisherigen Arbeiten [6, 99] zu den in dieser Arbeit ermittelten.

Verbindung	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$	7,843(5)	4,022(3)	10,804(6)	104,87(4)	329,4(5)	d. Arb.
$\text{HgBi}_2\text{S}_4$	14,17(1)	4,06(1)	13,99(1)	118,27(1)	708,85(4)	[6]
$\text{HgBi}_2\text{S}_4$	14,16(1)	4,047(3)	13,989(7)	118,19(8)	706,6(6)	d. Arb.
$\text{BiSCl}$	7,751(2)	3,9955(5)	9,9920(5)	---	309,44(8)	[97]
$\text{BiSCl}$	7,787(4)	3,998(3)	9,984(7)	---	310,8(2)	d. Arb.

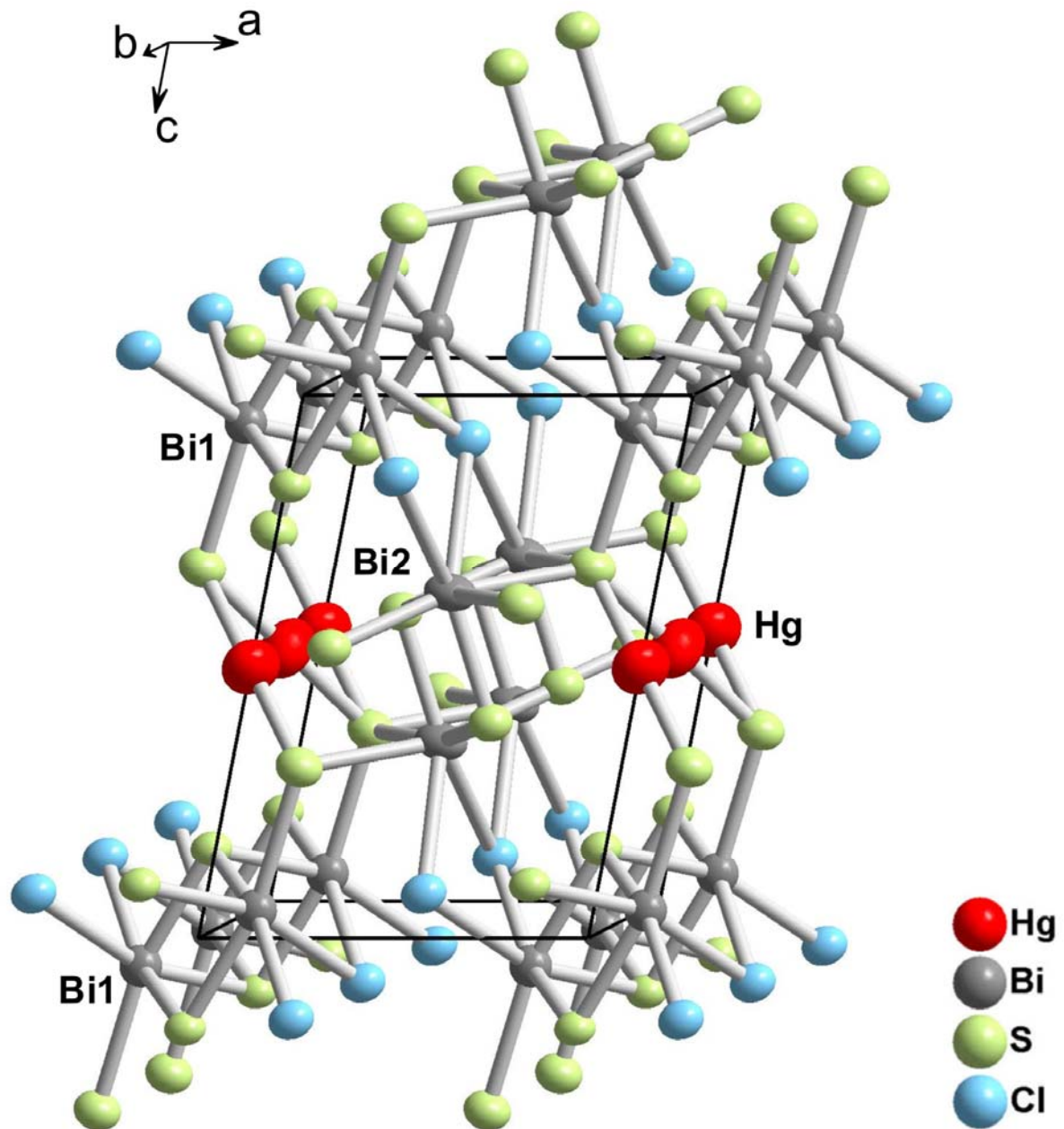
### 5.4.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$

#### 5.4.3.1 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$

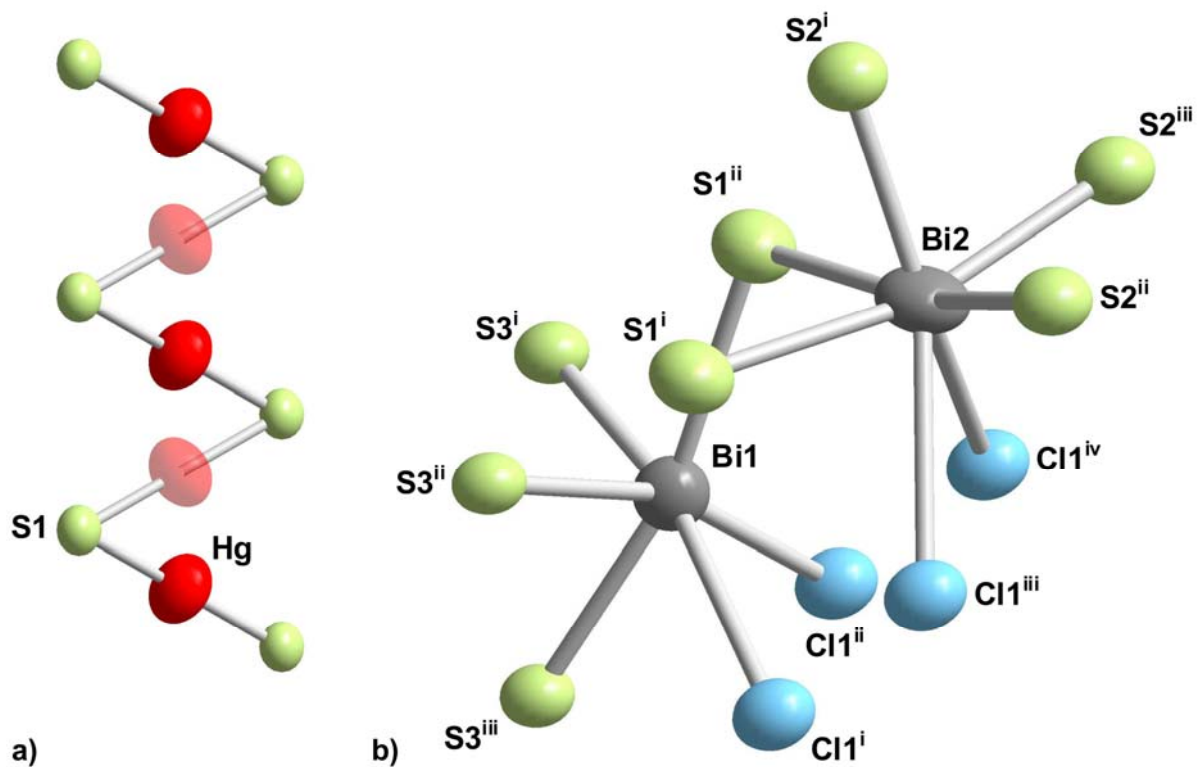
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr.11). In seiner Struktur besetzt Quecksilber genau wie Chlor eine, Bismut zwei und Schwefel drei unabhängige

Lagen, wie den kristallographischen Daten A.5.2 entnommen werden kann. Die Gesamtstruktur besteht aus einem  $[\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}]^-$ -Netzwerk in dessen Hohlräumen  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen eingebettet sind. In diesem  $[\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}]^-$ -Netzwerk hat Bi1 eine 3+1+2 Umgebung in Form eines verzerrten Oktaeders, der von drei nahen Schwefel im Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 2,681(2) \text{ \AA}$  bis  $2,752(3) \text{ \AA}$ , einem fernen Schwefel im Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 2,971(4) \text{ \AA}$ , sowie zwei fernen Chlor im Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 2,971(4) \text{ \AA}$  aufgebaut wird. Bi2 besitzt im Gegensatz dazu eine 1+4+2 Umgebung in Form eines überkappten Oktaeders, der aus einem nahen Schwefel im Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 2,583(5) \text{ \AA}$ , vier fernen Schwefel im Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 2,768(2) \text{ \AA}$  und  $2,939(5) \text{ \AA}$ , sowie zwei fernen Chlor im Abstand von  $d(\text{Bi-S}) = 3,279(3) \text{ \AA}$  besteht. Sowohl die  $\text{BiS}_4\text{Cl}_2$ -Oktaeder als auch die überkappten  $\text{Bi}_5\text{Cl}_2$ -Oktaeder sind mit Polyedern der gleichen Sorte entlang  $b$  verbunden. Dabei erfolgt diese Verknüpfung bei den  $\text{BiS}_4\text{Cl}_2$ -Oktaedern über gemeinsame  $\text{SCl}$ -Kanten und bei den  $\text{Bi}_5\text{Cl}_2$ -Polyedern über gemeinsame  $\text{S}_2\text{Cl}$ -Fächen. Die dreidimensionale Struktur kommt dadurch zustande, dass die  $\text{BiS}_4\text{Cl}_2$ -Oktaeder und die überkappten  $\text{Bi}_5\text{Cl}_2$ -Oktaeder entlang  $c$  gemeinsame S-Ecken aufweisen. In den hierin auftretenden Hohlräumen sitzen  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen, welche einer nur zu 50 % besetzten Hg-Lage zuzuordnen sind, weshalb sich für diese Verbindung die Summenformel  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  ergibt. Dieses Quecksilber besitzt Bindungen zu dem benachbarten Schwefel im Abstand von  $d(\text{Hg-S}) = 2,355(5) \text{ \AA}$ . Unterbesetzte Hg-Lagen wie im  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  treten zwar nicht häufig auf, konnten aber auch schon in den Verbindungen  $\text{Hg}_{2,8}[\text{AsF}_6]_{0,94}$ ,  $\text{Hg}_{2,86}[\text{AsF}_6]$ ,  $\text{Hg}_{2,86}[\text{SbF}_6]$ ,  $\text{Hg}_{2,9}[\text{SbF}_6]$ ,  $\text{Hg}_{2,88}[\text{NbF}_6]$ ,  $\text{Hg}_{2,86}[\text{TaF}_6]$  und  $\text{Hg}_{2,88}[\text{TaF}_6]$  gefunden werden [79, 98-101]. Der Abstand zwischen den einzelnen Hg-Lagen beträgt hier zwischen  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,617(1) \text{ \AA}$  im  $\text{Hg}_{2,86}[\text{SbF}_6]$  und  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,674(4) \text{ \AA}$  im  $\text{Hg}_{2,86}[\text{TaF}_6]$ , welcher um etwa  $0,6 \text{ \AA}$  länger ist als der Abstand zwischen den Hg-Lagen von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ , der mit  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,011(2) \text{ \AA}$  sehr kurz ausfällt. Auf die möglichen Ursachen für diesen sehr geringen Hg-Hg-Abstand wird im folgenden Abschnitt 5.4.3.2 näher eingegangen.





**Abb. 5.12:** Die Elementarzelle des  $\text{Hg}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  entlang  $b$ . Charakteristisch ist das  $[\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}]^-$ -Netzwerk aus  $\text{BiS}_4\text{Cl}_2$ -Oktaedern und  $\text{Bi}_5\text{Cl}_2$ -Polyedern in das  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen eingebettet sind. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.



**Abb. 5.13:** Ausschnitte aus der Kristallstruktur des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  mit a) der unterbesetzten Hg-Lage und dem daran gebundenen Schwefel sowie b) den  $\text{BiS}_4\text{Cl}_2$ -Oktaedern und  $\text{BiS}_5\text{Cl}_2$ -Polyedern. Die verwendeten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Die dargestellten Abstände des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  betragen in Å:  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,011(2)$ ,  $d(\text{Hg-S1}) = 2,355(5)$ ,  $d(\text{Bi1-S1}^{\text{ii}}) = 2,962(1)$ ,  $d(\text{Bi1-S3}^{\text{i}}) = 2,681(2)$ ,  $d(\text{Bi1-S3}^{\text{ii}}) = 2,681(2)$ ,  $d(\text{Bi1-S3}^{\text{iii}}) = 2,752(3)$ ,  $d(\text{Bi1-Cl1}^{\text{i}}) = 2,971(4)$ ,  $d(\text{Bi1-Cl1}^{\text{ii}}) = 2,971(4)$ ,  $d(\text{Bi2-S1}^{\text{i}}) = 2,939(5)$ ,  $d(\text{Bi2-S1}^{\text{ii}}) = 2,939(5)$ ,  $d(\text{Bi2-S2}^{\text{i}}) = 2,583(5)$ ,  $d(\text{Bi2-S2}^{\text{ii}}) = 2,768(2)$ ,  $d(\text{Bi2-S2}^{\text{iii}}) = 2,768(2)$ ,  $d(\text{Bi2-Cl1}^{\text{iii}}) = 3,279(3)$ ,  $d(\text{Bi2-Cl1}^{\text{iv}}) = 3,279(3)$ .

#### 5.4.3.2 Ein Vergleich der Kristallstruktur von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ mit den Kristallstrukturen der beiden isotypen Verbindungen $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ und $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$

Wenn man die  $[\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}]^-$ -Teilstruktur des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  als Ausgangspunkt wählt und nach strukturechemisch verwandten Verbindungen sucht gelangt man sofort zu den beiden von *M. Ruck* synthetisierten und charakterisierten Verbindungen  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  [102]. Diese besitzen aber nicht nur eine quasi äquivalente  $[\text{Bi}_2\text{Q}_3\text{Cl}]^-$ -Teilstruktur (Q: S, Se), sondern kristallisieren auch in der gleichen monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) mit nahezu gleichen Zellkonstanten und Zellvolumina.

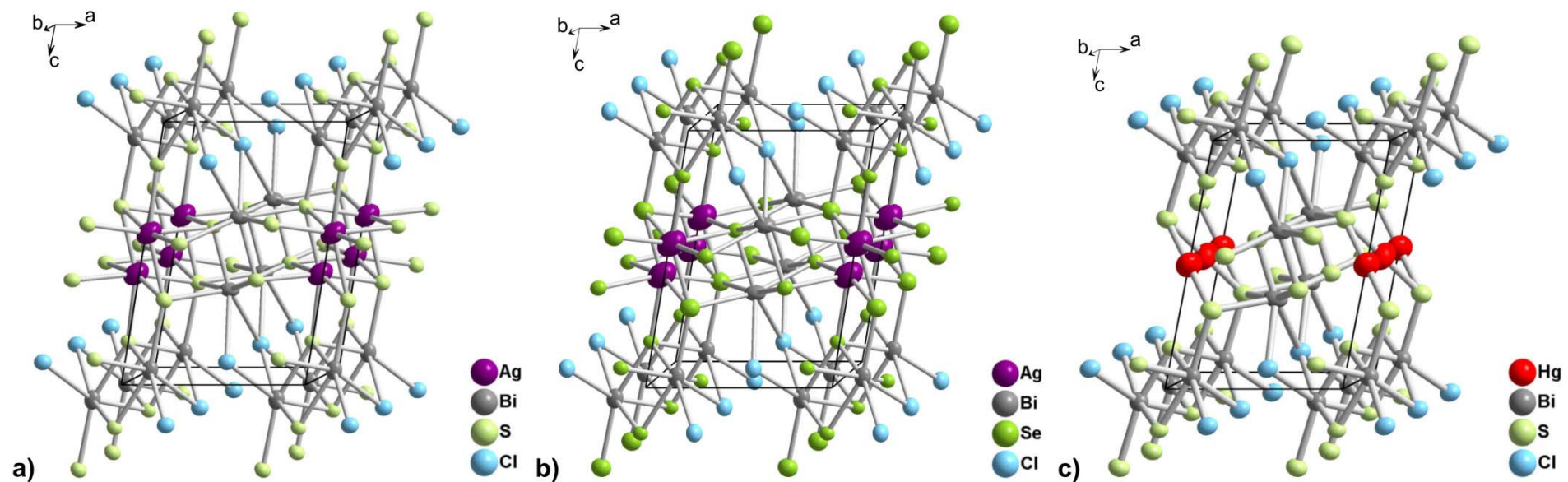
**Tab. 5.5:** Vergleich der Zellkonstanten und Zellvolumina von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  aus dieser Arbeit mit denjenigen von  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  [102].

Verbindung	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$	7,843(5)	4,022(3)	10,804(6)	104,87(4)	329,4(5)	d. Arb.
$\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$	7,765(3)	3,999(1)	10,829(5)	103,18(4)	327,4(2)	[102]
$\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$	7,9738(8)	4,1067(2)	11,135(1)	104,17(1)	353,53(5)	[102]

Wie auch aus der folgenden Tabelle 5.6 und der anschließenden Abbildung 5.14 hervorgeht, besteht der einzige gewichtige strukturelle Unterschied zwischen diesen Verbindungen und dem  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  in der Position und Besetzung der Hg- bzw. Ag-Lagen.

**Tab. 5.6:** Vergleich der Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ ,  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ .

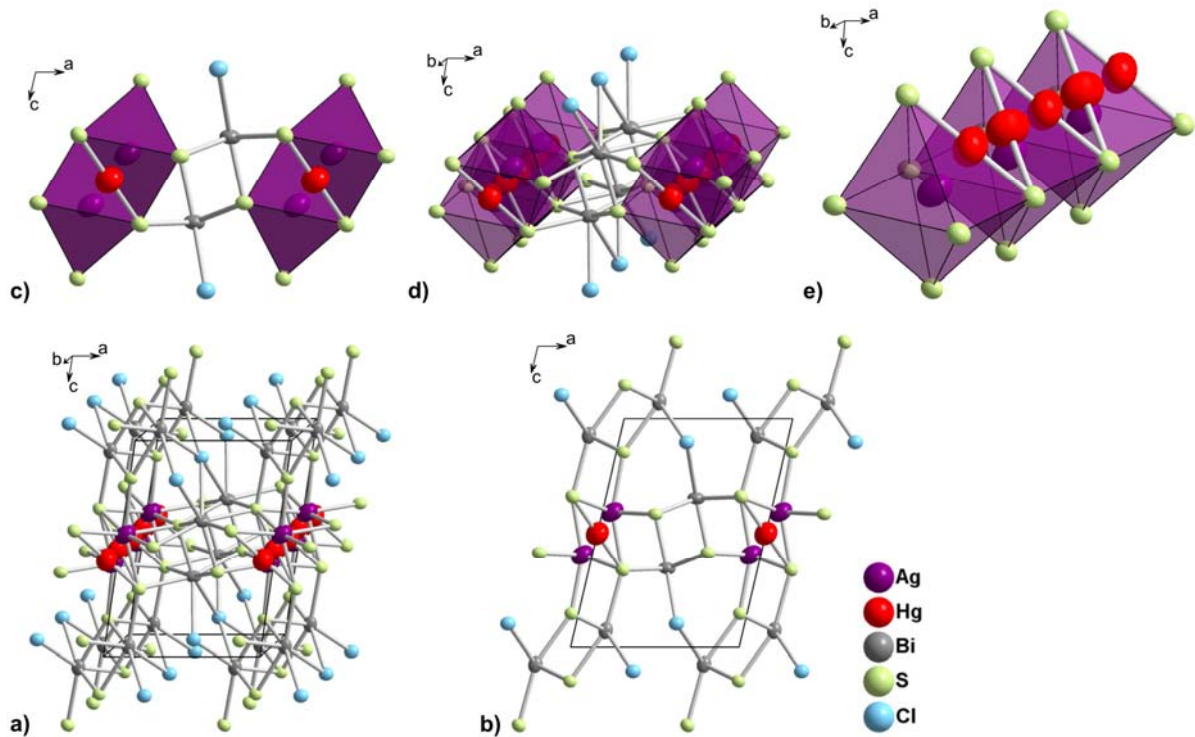
Verbindung	Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$	Hg(1)	$2c$	0,5	0	0,5	0,5	0,051(1)
	Bi(1)	$2e$	1,0	0,1751(1)	0,25	0,9321(1)	0,024(1)
	Bi(2)	$2e$	1,0	0,5166(1)	0,25	0,3451(1)	0,031(1)
	S(1)	$2e$	1,0	0,2152(6)	0,25	0,6668(5)	0,029(1)
	S(2)	$2e$	1,0	0,6839(6)	0,25	0,5854(4)	0,026(1)
	S(3)	$2e$	1,0	0,0522(6)	0,25	0,1488(4)	0,022(1)
	Cl(1)	$2e$	1,0	0,5973(6)	0,25	0,9012(4)	0,026(1)
$\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$	Ag(1)	$2e$	1,0	0,0592(1)	0,25	0,4058(1)	0,038(1)
	Bi(1)	$2e$	1,0	0,1854(1)	0,25	0,9271(1)	0,018(1)
	Bi(2)	$2e$	1,0	0,5380(1)	0,25	0,3455(1)	0,020(1)
	S(1)	$2e$	1,0	0,1993(2)	0,25	0,6608(1)	0,017(1)
	S(2)	$2e$	1,0	0,6827(2)	0,25	0,5852(1)	0,015(1)
	S(3)	$2e$	1,0	0,0425(2)	0,25	0,1465(1)	0,013(1)
	Cl(1)	$2e$	1,0	0,5958(2)	0,25	0,8966(1)	0,018(1)
$\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$	Ag(1)	$2e$	1,0	0,0471(2)	0,25	0,4137(1)	0,051(1)
	Bi(1)	$2e$	1,0	0,1892(1)	0,25	0,9326(1)	0,020(1)
	Bi(2)	$2e$	1,0	0,5302(1)	0,25	0,3434(1)	0,025(2)
	Se(1)	$2e$	1,0	0,2015(2)	0,25	0,6638(1)	0,024(1)
	Se(2)	$2e$	1,0	0,6932(2)	0,25	0,5870(1)	0,016(1)
	Se(3)	$2e$	1,0	0,0473(2)	0,25	0,1522(1)	0,014(1)
	Cl(1)	$2e$	1,0	0,5955(4)	0,25	0,8998(3)	0,022(1)



**Abb.5.14:** Die Elementarzellen von a)  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ , b)  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  und c)  $\text{Hg}_{0.5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  im Vergleich. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Dabei nimmt das Quecksilber im  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  die Wyckoff-Position Hg1:  $2c (0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  ein, wohingegen das Silber im  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  mit Ag1:  $2e (0,0592(1) \frac{1}{4} 0,4058(1))$  und im  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  mit Ag1:  $2e (0,0471(2) \frac{1}{4} 0,4137(1))$  von dieser Position erheblich vor allem in  $c$ -Richtung nach unten bzw. oben abweicht. Somit liegt das Quecksilber des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  nicht im Zentrum von  $\text{MeQ}_6$ -Oktaedern (Me: Hg, Ag; Q: S, Se), wie das beim Silber des  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  der Fall ist, sondern auf den Kantenmitten der entsprechenden  $\text{Q}_6$ -Oktaeder. Dies ist deshalb etwas erstaunlich, da diese  $\text{MeQ}_6$ -Oktaeder im  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  mit einem anhand von IVTON [18] berechneten Volumen von  $29,8(8) \text{ \AA}^3$  sogar größer wären als im  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ , wo sie laut IVTON [18] ein Volumen von  $28,5(5) \text{ \AA}^3$  einnehmen. Hierfür kann man sich verschiedene Ursachen überlegen. Ein Argument das für die aufzufindende Hg-Lage spricht ist die dadurch möglich werdende mit  $d(\text{Hg-S}) = 2,355(5) \text{ \AA}$  sehr kurze lineare Bindung des Quecksilbers zu Schwefel. Ein weiterer Grund der die eingenommene Hg-Lage begünstigt ist der dadurch auftretende mit  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,011(2) \text{ \AA}$  sehr kurze Abstand zwischen den einzelnen halbbesetzten Hg-Positionen. Dieses letzte Argument ist vor allem deshalb sehr bedeutend, da bei den Hg-Atomen des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  wohl eine Lagefehlordnung dicht benachbarter Positionen auftritt, wie sie auch für die Ag-Atome in den beiden Verbindungen  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  von *M. Ruck* angenommen wird. Dafür sprechen auch die mit  $U_{\text{eq}}(\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}) = 0,051(1)$ ,  $U_{\text{eq}}(\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}) = 0,038(1)$  und  $U_{\text{eq}}(\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}) = 0,051(1)$  großen Temperaturfaktoren der Hg- und Ag-Lagen in den genannten Verbindungen.

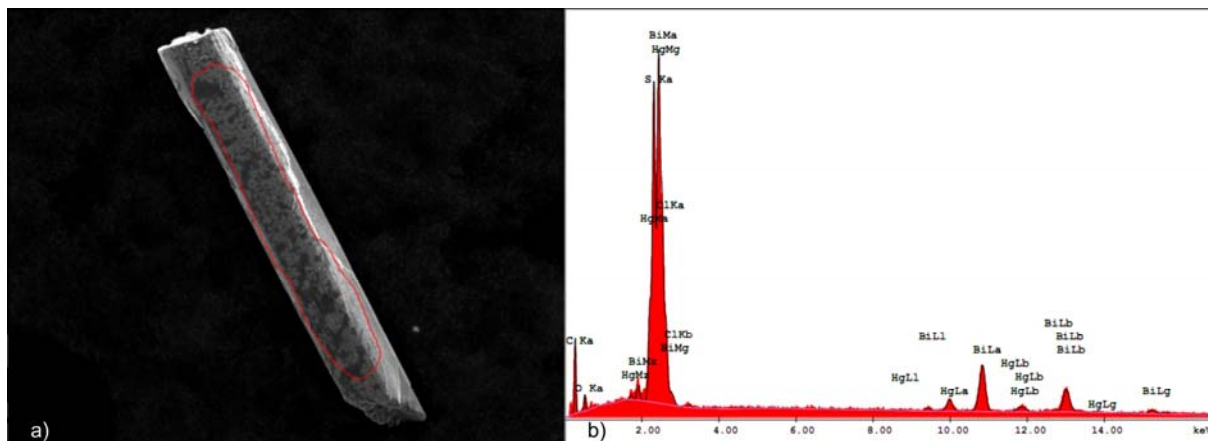
Zur Veranschaulichung der hier diskutierten Argumente, welche für die aufgefundene Hg-Lage sprechen, dient die folgende Abbildung 5.15. Darin werden Ausschnitte aus der  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  Struktur gezeigt, in welche die im  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  enthaltene Ag-Lage eingefügt wurde.



**Abb.5.15:** Die Elementarzelle des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ , worin die Ag-Lage von  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  eingefügt wurde a) und b). Verschiedene Betrachtungsvarianten der sich dadurch ergebenden  $\text{AgS}_6$ -Oktaeder mit der Hg-Lage des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  auf den jeweiligen Kantenmitten dieser  $\text{AgS}_6$ -Oktaeder c, d und e). Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

#### 5.4.4 Charakterisierung durch Rasterelektronenmikroskopie

Zur Überprüfung der aus Einkristalldaten berechneten Summenformel wurde ein Kristall für die Elementaranalyse mittels EDX ausgewählt. Abbildung 5.16 zeigt eine REM-Aufnahme dieses Kristalls, sowie das Messprofil der durchgeführten Elementaranalyse. Aus dieser Messung ergibt sich eine Zusammensetzung von 7% Hg, 37% Bi, 41% S und 15% Cl, die zu einer rechnerischen Summenformel von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_{2,61}\text{S}_{2,75}\text{Cl}$  führt. In Anbetracht der Messgenauigkeit dieses Verfahren liegt diese hypothetische Summenformel aber sehr nahe an der aus Einkristalldaten ermittelten Summenformel von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ , wodurch diese bestätigt wird.

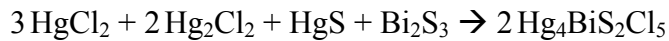


**Abb. 5.16:** REM-Aufnahme eines  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  Kristalls a) und das Messprofil der daran durchgeführten Elementaranalyse b).

## 5.5 Synthese und Charakterisierung von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$

### 5.5.1 Synthese von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$

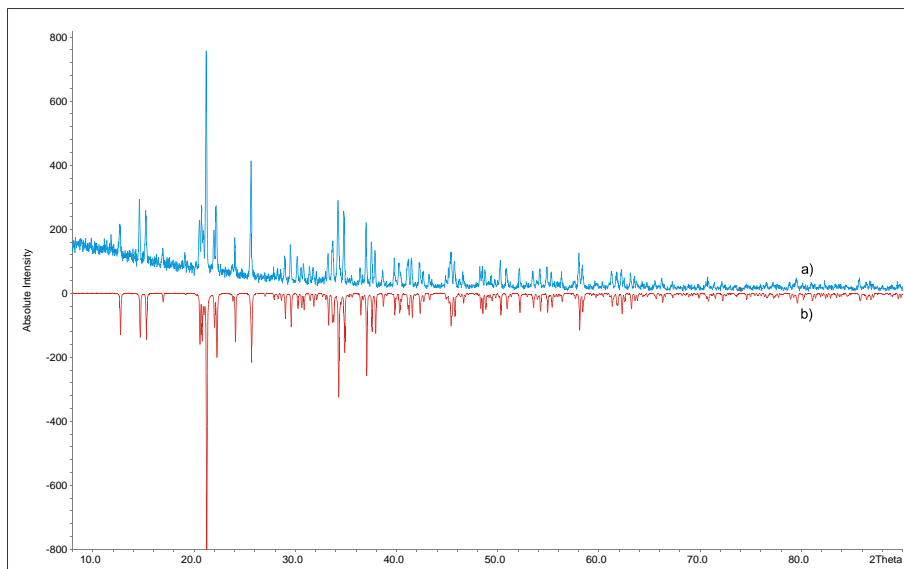
Die Synthese von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  erfolgte aus den binären Edukten  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  entsprechen der Reaktionsgleichung:



Die Umsetzung erfolgte in evakuierten Quarzampullen bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von zwei Wochen. Das erhaltene Produkt liegt als gelbes Pulver oder in Form von transparenten gelben Kristallen vor, wobei kein Kristallhabitus bevorzugt auftritt.

### 5.5.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie

Zur Analyse und Charakterisierung der erhaltenen Proben wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und mit einem aus Einkristalldaten berechneten verglichen.



**Abb. 5.17:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  a) mit einem aus Einkristalldaten berechneten b).

Die Indizierung und Verfeinerung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms ergab eine monokline Elementarzelle mit den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten.



**Tab. 5.7:** Zusammenstellung der Zellkonstanten und des Zellvolumens von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ .

$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
$a = 8,015(2)$	$b = 10,457(3)$	$c = 8,753(2)$	$\beta = 112,780(1)$	$676,3(3)$	d. Arb.

### 5.5.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$

Entsprechend den kristallographischen Daten A.5.3 kristallisiert  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4). Es lässt sich wegen der räumlichen Anordnung der enthaltenen Strukturelemente gut als Interkalationsverbindung beschreiben.

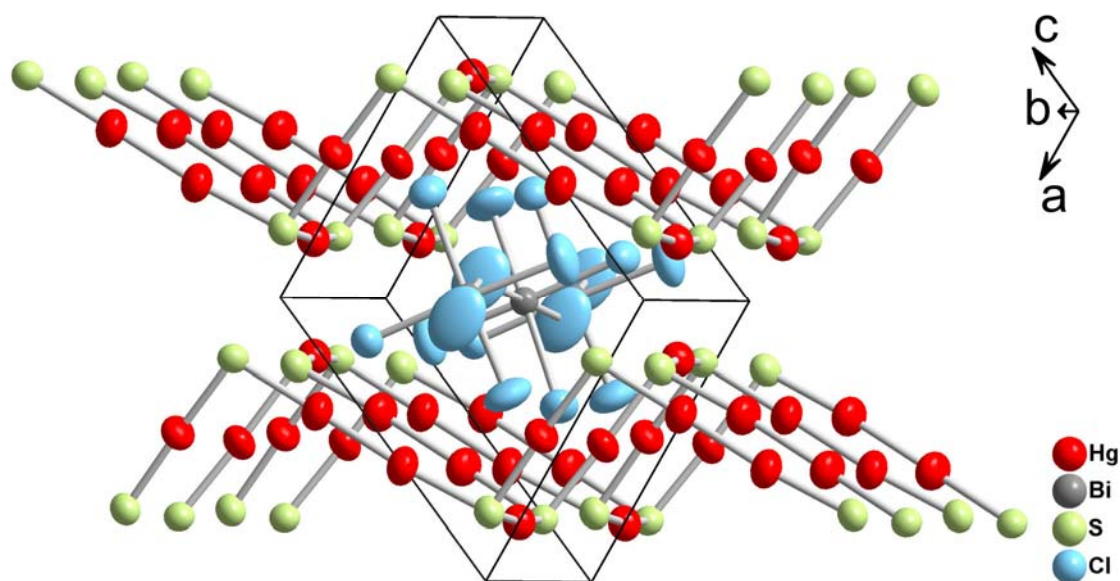
#### 5.5.3.1 Die ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur

Die  ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur mit vier unabhängigen Quecksilber- und zwei unabhängigen Schwefel-Lagen besteht aus gefalteten Schichten, die parallel zur [111]-Ebene im Abstand von  $2,76(1)\text{Å}$  verlaufen. Jede Schicht besteht aus  $\text{Hg}_8\text{S}_6$ -Ringen, die von sich abwechselnden  $\text{Hg}_3\text{S}$ -Pyramiden und  $\text{Hg}_2$ -Hanteln gebildet werden. Hierbei haben die Hg-S-Bindungen eine Länge von  $d(\text{Hg-S}) = 2,398(1)\text{Å}$  bis  $2,469(1)\text{Å}$ , welche etwas länger sind als im Zinnober mit  $d(\text{Hg-S}) = 2,377(2)\text{Å}$  [80-83] und im Bereich der vergleichbaren Verbindungen  $\delta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  [4],  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Br}_2$  [103],  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2[\text{SiF}_6]$  [104],  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{ZrCl}_6]$  [105] und  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{ClI}$  [106] liegen. Auch die Hg-Hg-Bindungen mit einer Länge von  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,549(1)\text{Å}$  stimmen gut mit den Hg-Hg-Abständen der Quecksilber(I)-halogenide  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  [107, 108],  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [90, 91],  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  [90, 108, 109] und  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  [90, 110, 111] überein. Die Faltung der  ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Schichten ist eine Folge der Hg-S-Hg-Winkel von  $96,51(1)^\circ$  und  $98,72(1)^\circ$ . Diese  ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur unterscheidet sich von allen bisher untersuchten Quecksilbersulfiden hauptsächlich dadurch, dass sie die erste Verbindung ist in der die beiden für das Quecksilber häufigsten Oxidationszahlen +1 und +2 gleichermaßen auftreten und den enthaltenen Quecksilberlagen eindeutig zugeordnet werden können. Diese gemischte Valenz tritt auch bei  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  auf, welches im folgenden Kapitel 5.6 charakterisiert wird.

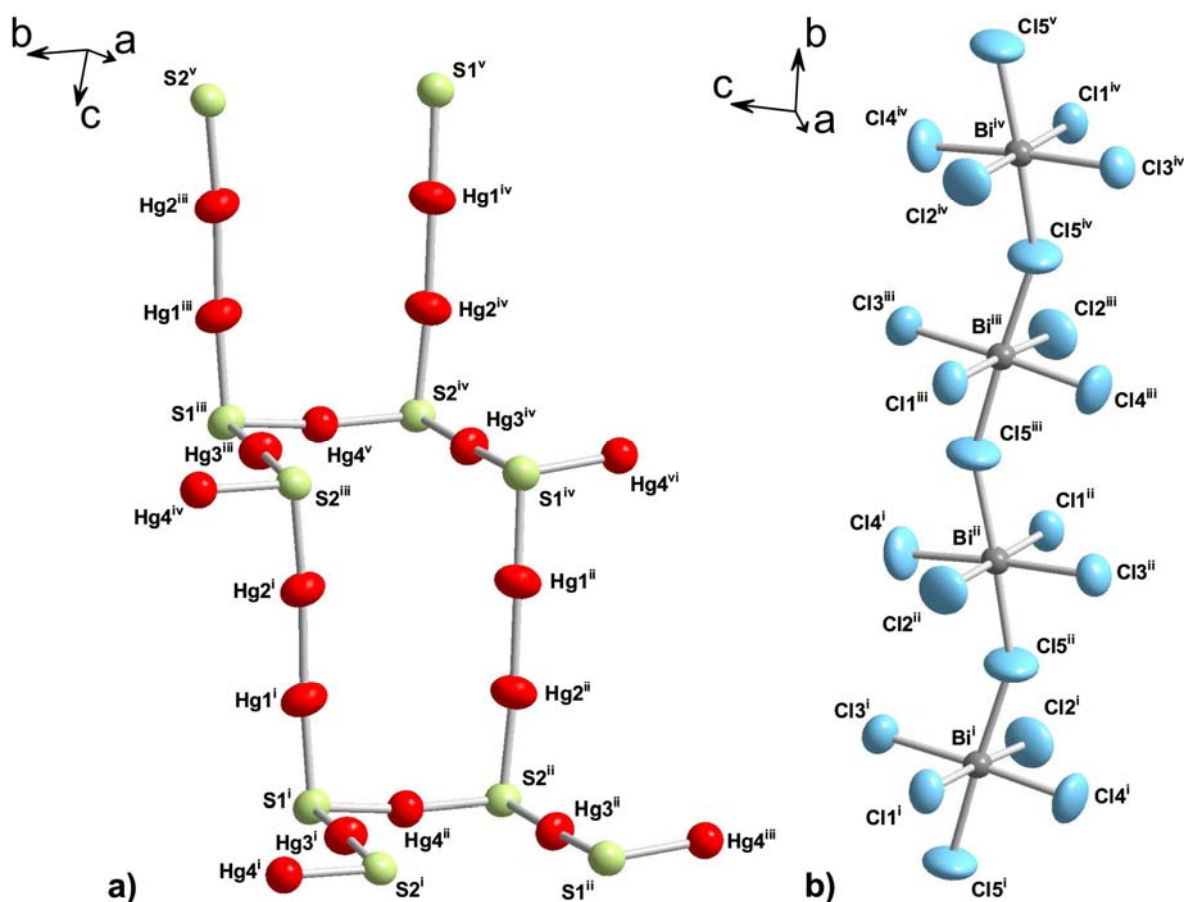
#### 5.5.3.2 Die ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur

Die  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur aus einer Bismut- und fünf Chlor-Lagen besteht aus  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern, die über gemeinsame Ecken zu Ketten entlang  $b$  verknüpft sind. Diese Ketten sind zwischen den  ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Schichten eingebettet, wobei hier ein Hg-Cl-Abstand von  $d(\text{Hg-Cl})$

= 2,897(5) Å und 2,970(3) Å auftritt. Die Bi-Cl-Abstände sind mit  $d(\text{Bi-Cl}) = 2,613(2)$  Å bis 2,767(8) Å deutlich länger als im  $\text{BiCl}_3$  [112-114] mit  $d(\text{Bi-Cl}) = 2,464(4)$  Å bis 2,528(3) Å, aber vergleichbar mit denen von  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$  [115],  $\text{CsK}_2[\text{BiCl}_6]$  [116],  $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{BiCl}_6]$  [116, 117] und  $\text{Hg}_6\text{As}_4[\text{BiCl}_6]\text{Cl}$  [118]. Da die Cl-Bi-Cl-Winkel entlang der Verlaufsrichtung nur  $153,32(1)^\circ$  betragen weisen die Ketten der  ${}^1_\infty[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur eine zickzackförmige Gestalt auf. Im Gegensatz zu allen bisher synthetisierten Verbindungen mit einer anionischen Teilstruktur aus  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern liegen im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ , sowie auch in dem in Kapitel 5.6 näher beschriebenen  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ , ausschließlich  ${}^1_\infty[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Stränge aus eckenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern vor. Im Gegensatz dazu wurden bisher nur isolierte  $\text{BiCl}_6$ -Oktaeder [115-124],  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}]^{5-}$ -Einheiten aus zwei eckenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern [125],  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ -Einheiten aus zwei kantenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern [126],  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Einheiten aus zwei flächenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern [127],  ${}^1_\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Stränge aus kantenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern [128] oder  ${}^2_\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ -Schichten aus eckenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern synthetisiert [127, 129-132].



**Abb. 5.18:** Die Elementarzelle des  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  entlang  $b$  aus  ${}^2_\infty[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Schichten und darin eingebetteten  ${}^1_\infty[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Strängen. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.



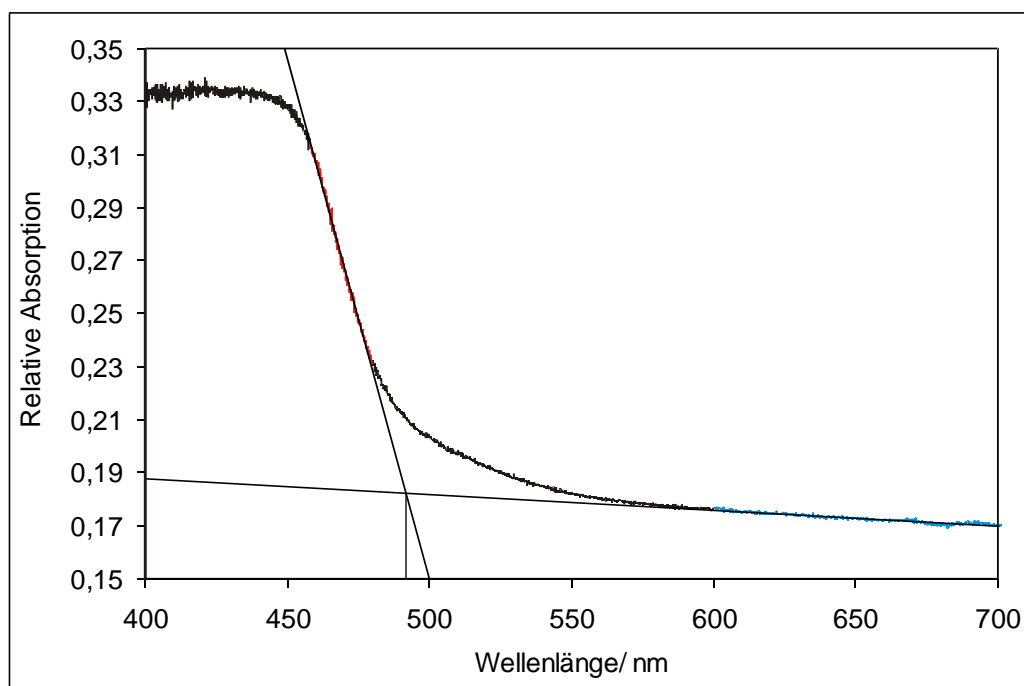
**Abb. 5.19:** Ausschnitte aus a) der schichtartigen  ${}^2_{\infty} [\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur aus gewinkelten  $\text{Hg}_8\text{S}_6$ -Ringen und b) der kettenförmigen  ${}^1_{\infty} [\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur aus eckenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern. Die verwendeten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

Die dargestellten Abstände des  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  betragen in Å:  $d(\text{Hg}4^{\text{ii}}-\text{S}1^{\text{i}}) = 2,398(1)$ ,  $d(\text{Hg}4^{\text{ii}}-\text{S}2^{\text{ii}}) = 2,393(1)$ ,  $d(\text{Hg}1^{\text{i}}-\text{S}1^{\text{i}}) = 2,456(1)$ ,  $d(\text{Hg}2^{\text{ii}}-\text{S}2^{\text{ii}}) = 2,469(1)$ ,  $d(\text{Hg}1^{\text{i}}-\text{Hg}2^{\text{i}}) = 2,549(1)$ ,  $d(\text{Hg}1^{\text{ii}}-\text{Hg}2^{\text{ii}}) = 2,549(1)$ ,  $d(\text{Hg}2^{\text{i}}-\text{S}2^{\text{iii}}) = 2,469(1)$ ,  $d(\text{Hg}1^{\text{ii}}-\text{S}1^{\text{iv}}) = 2,456(1)$ ,  $d(\text{Hg}3^{\text{iii}}-\text{S}2^{\text{iii}}) = 2,357(4)$ ,  $d(\text{Hg}3^{\text{iv}}-\text{S}1^{\text{iv}}) = 2,354(3)$ ,  $d(\text{Hg}3^{\text{iii}}-\text{S}1^{\text{iii}}) = 2,354(3)$ ,  $d(\text{Hg}3^{\text{iv}}-\text{S}2^{\text{iv}}) = 2,357(4)$ ,  $d(\text{Hg}4^{\text{v}}-\text{S}1^{\text{iii}}) = 2,398(1)$ ,  $d(\text{Hg}4^{\text{v}}-\text{S}2^{\text{iv}}) = 2,393(1)$ ,  $d(\text{Bi}^{\text{i}}-\text{Cl}1^{\text{i}}) = 2,759(2)$ ,  $d(\text{Bi}^{\text{i}}-\text{Cl}2^{\text{i}}) = 2,613(2)$ ,  $d(\text{Bi}^{\text{i}}-\text{Cl}3^{\text{i}}) = 2,767(8)$ ,  $d(\text{Bi}^{\text{i}}-\text{Cl}4^{\text{i}}) = 2,613(7)$ ,  $d(\text{Bi}^{\text{i}}-\text{Cl}5^{\text{i}}) = 2,638(1)$ ,  $d(\text{Bi}^{\text{i}}-\text{Cl}5^{\text{ii}}) = 2,737(1)$ .

#### 5.5.4 Bestimmung der optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie

Die optische Bandlücke des gelben  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  wurde mit einem Zweistrahlphotometer bestimmt. Nach der Umwandlung der erhaltenen Daten entsprechend der Kubelka-Munk-

Theorie [23] in ein Absorptionsspektrum konnte daraus die optische Bandlücke mit Hilfe einer linearen Interpolation auf die Basislinie ähnlich dem Tauc-Plot [24] berechnet werden. Sie ergibt sich für  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  zu 492 nm oder 2,52 eV, was der Komplementärfarbe Blau entspricht und eine Einordnung als Halbleiter nahelegt.

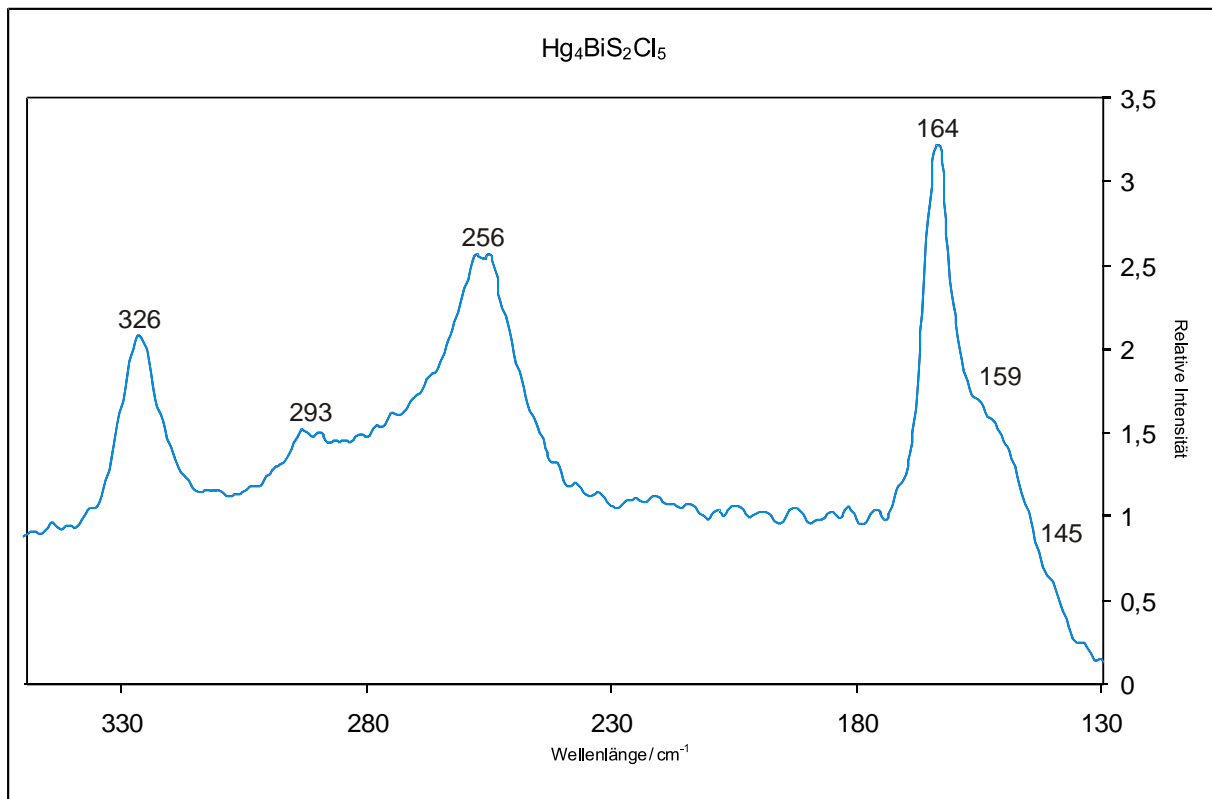


**Abb. 5.20:** Das UV/VIS-Spektrum von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  mit den zur Bestimmung der optischen Bandlücke entsprechend des Tauc-Plots [24] benötigten Geraden.

### 5.5.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Auch von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  wurde ein Raman-Spektrum zur näheren Betrachtung der Bindungsverhältnisse aufgenommen, welches in Abbildung 5.21 dargestellt ist. Die darin auftretenden Intensitätsmaxima lassen sich entsprechend ihrer Wellenzahlen den Schwingungen der enthaltenen Hg-Hg-, Hg-S- und Bi-Cl-Bindungen zuordnen und liegen in Bereichen der für  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [133-135], HgS [92-94] und  $\text{BiCl}_3$  [136] publizierten Werte. Dabei hat die Hg-Hg-Schwingung eine Wellenzahl von  $\tilde{\nu}_1 = 164 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :  $167 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Hg-S-Schwingungen befinden sich bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_1 = 159 \text{ cm}^{-1}$  (HgS:  $150 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_2 = 256 \text{ cm}^{-1}$  (HgS:  $255 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\tilde{\nu}_3 = 293 \text{ cm}^{-1}$  (HgS:  $310 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Bi-Cl-Schwingungen liegen bei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_1 = 145 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BiCl}_3$ :  $141 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\tilde{\nu}_2 = 326 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BiCl}_3$ :  $322 \text{ cm}^{-1}$ ). Die hier auftretenden Übereinstimmungen liegen daran, dass in der  $\infty [\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur des  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  sowohl Hg-Hg-Bindungen wie im  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  als auch Hg-S-Bindungen wie im HgS

enthalten sind und äquivalente Schwingungen zeigen. Auch die  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur dieser Verbindung weist zum Teil ähnliche Bindungsverhältnisse wie im  $\text{BiCl}_3$  auf.

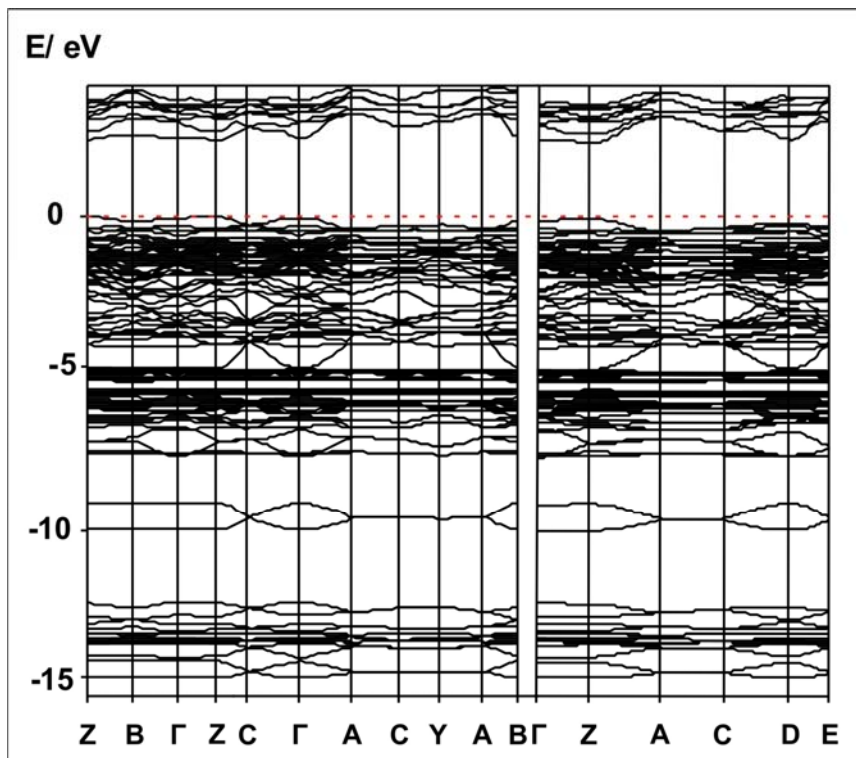


**Abb. 5.21:** Das Raman-Spektrum von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  im Bereich von  $130\text{ cm}^{-1}$  bis  $350\text{ cm}^{-1}$  mit den ermittelten Schwingungswellenzahlen.

## 5.5.6 Bandstruktur- und DOS- Rechnungen zu $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$

### 5.5.6.1 Die Bandstruktur von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$

Die Bandstruktur von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  wurde mit CRYSTAL06 [26] berechnet und ergibt entsprechend der Abbildung 5.22 eine direkter Bandlücke von 2,46 eV, welche gut mit dem experimentellen Ergebnis von 2,52 eV aus der UV/VIS-Spektroskopie übereinstimmt.

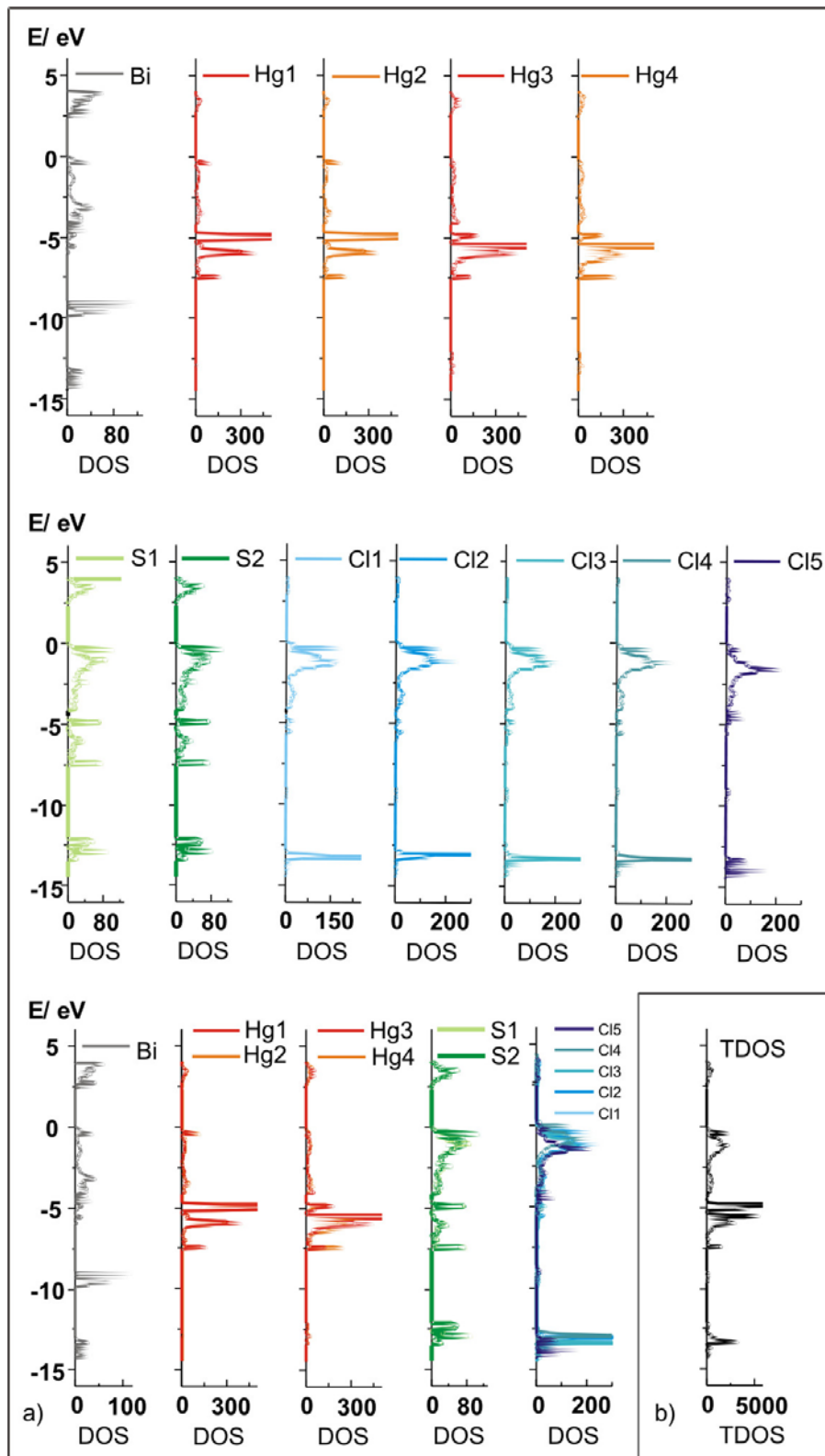


**Abb. 5.22:** Die Bandstruktur von Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> entsprechend einer Rechnung mit CRYSTAL06 [26]. Die Fermie-Energie ist durch eine gestrichelte rote Linie gekennzeichnet. Hieraus ergibt sich eine direkte Bandlücke von 2,46 eV.

#### 5.5.6.2 Die verschiedenen DOS und die TDOS von Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>

Die verschiedenen DOS und die TDOS von Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, welche in Abbildung 5.23 zu sehen sind, wurden aus den Valenzorbitalen der beteiligten Atome berechnet (für S: 3sp, für Cl: 3sp, für Hg: 5d6sp und für Bi: 6sp, um die Bandstruktur und Bindungsverhältnisse näher zu analysieren. Diese Berechnungen führen ebenfalls zu einer Bandlücke von etwa 2,5 eV. Das Leitungsband wird dabei von antibindenden Bi-S-Zuständen gebildet, wohingegen das stark lokalisierte Valenzband aus S- und Cl-Orbitalen besteht, welches aber auch geringe Anteile von Hg und Bi beinhaltet. Eine Ursache hierfür sind die schwachen kovalenten Bindungen zwischen Hg und S sowie Bi und Cl. Zwischen -1 eV und -4 eV finden sich die p-Orbitale der freien Elektronenpaare von S und Cl. Die darunter liegenden Maxima der DOS des S im Bereich von -4 eV bis -7,5 eV weisen auf dessen Bindungen zu Hg hin. In diesem Bereich, vor allem zwischen -6 eV und -7,5 eV zeigen nämlich auch die Hg-Atome erhöhte Zustandsdichten. Dabei unterscheiden sich Hg1 und Hg2 deutlich von Hg3 und Hg4 in den Maxima bei -5 eV, da bei Hg1 und Hg2 dieses Maximum aufgrund der Hg-Hg-Bindungen stark

angehoben wird. Die niedrigsten Energien von -12 eV bis -15 eV werden von den 3s- und 3p-Orbitalen des S und Cl eingenommen.

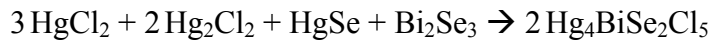


**Abb. 5.23:** Die verschiedenen DOS a) und die TDOS b) von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  entsprechend einer Rechnung mit CRYSTAL06 [26]. Hieraus ergibt sich unter anderem auch eine direkte Bandlücke von etwa 2,5 eV.

## 5.6 Synthese und Charakterisierung von $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$

### 5.6.1 Synthese von $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$

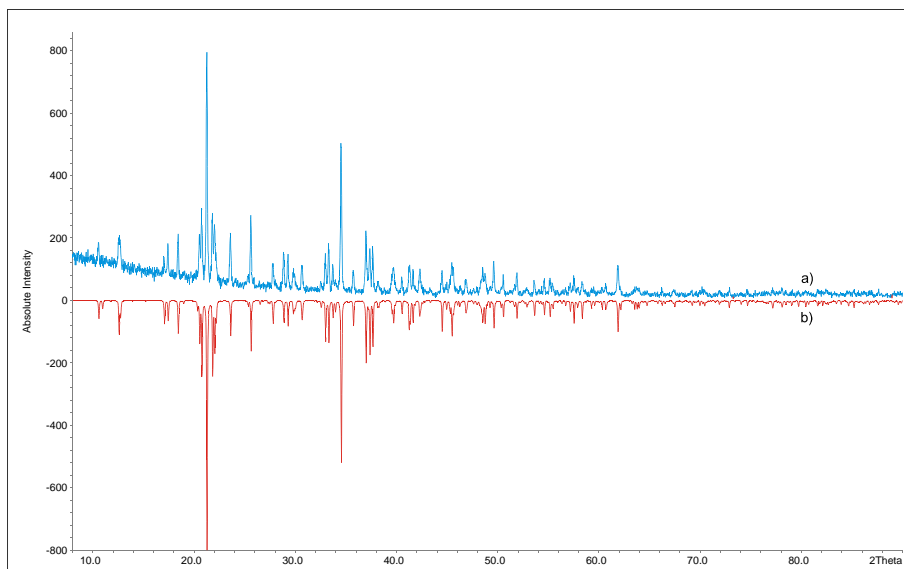
Die Synthese von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  erfolgte analog zu der des  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  aus den binären Edukten  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{HgSe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  entsprechen der Reaktionsgleichung:



Die Umsetzung erfolgte in evakuierten Quarzampullen bei  $360\text{ }^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von zwei Wochen. Das erhaltene Produkt ist ein gelbes Pulver in dem transparente gelbe Kristalle zu finden sind, wobei auch hier kein Kristallhabitus bevorzugt wird.

### 5.6.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung und Analyse der erhaltenen Proben erfolgte mit Hilfe eines aufgenommenen Pulverdiffraktogramms, das mit einem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm verglichen wurde.



**Abb. 5.24:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  a) mit einem aus Einkristalldaten berechneten b).

Indiziert und verfeinert wurde dieses Pulverdiffraktogramm mit einer monoklinen Elementarzelle. Dabei ergaben sich die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten.



**Tab. 5.8:** Zusammenstellung der Zellkonstanten und des Zellvolumens von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ .

$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
$a=9,371(3)$	$b=10,374(3)$	$c=14,082(5)$	$\beta=94,24(2)$	$1365,2(1)$	d. Arb.

### 5.6.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$

$\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14), was auch aus den kristallographischen Daten A.5.4 hervorgeht. Diese Verbindung lässt sich genau wie das  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  als Interkalationsverbindung beschreiben.

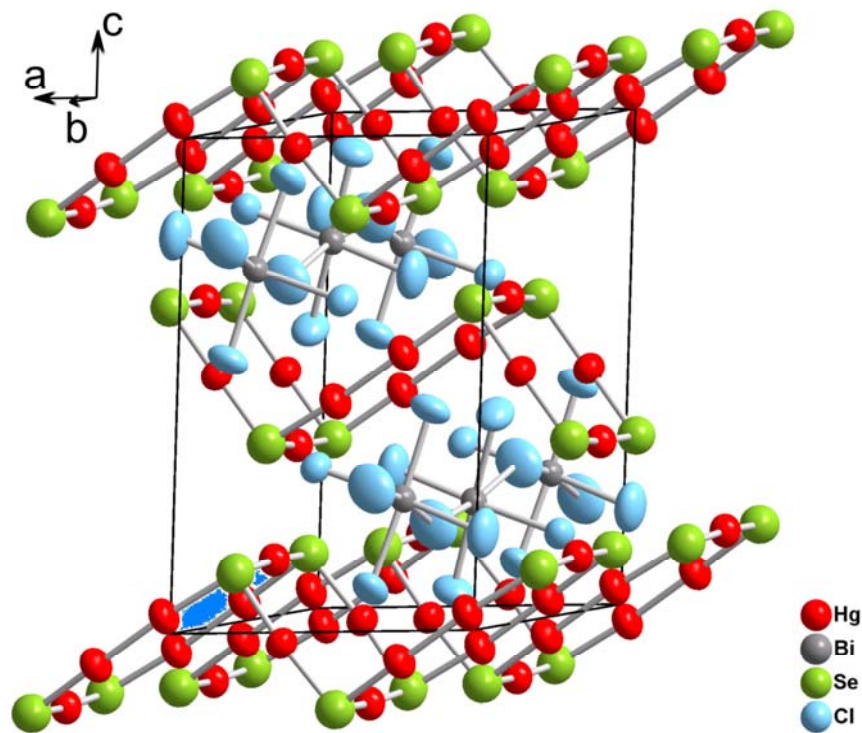
#### 5.6.3.1 Die ${}^1[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur

Vier unabhängige Quecksilber- und zwei unabhängigen Selen-Lagen bilden die gefalteten Doppelstränge der  ${}^1[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur. Diese Doppelstränge verlaufen parallel zu  $a$  in einem Abstand von  $5,10(1)\text{Å}$  in  $b$ -Richtung und einem Abstand von  $3,08(1)\text{Å}$  in  $c$ -Richtung, was einer Verschiebung um die halbe Flächendiagonalen der  $bc$ -Ebene entspricht. Ihre Struktur wird durch sich abwechselnde  $\text{Hg}_6\text{Se}_4$ - und  $\text{Hg}_4\text{Se}_4$ -Ringe aufgebaut. Die  $\text{Hg}_6\text{Se}_4$ -Ringe unterscheiden sich von den  $\text{Hg}_4\text{Se}_4$ -Ringen dadurch, dass hier entlang  $a$   $\text{Hg}_2$ -Hanteln anstelle von einzelnen Quecksilberatomen enthalten sind. Die Hg-Se-Bindungen sind mit einer Länge von  $d(\text{Hg-Se}) = 2,426(2)\text{Å}$  bis  $2,525(2)\text{Å}$  etwas kürzer als im  $\text{HgSe}$  mit  $d(\text{Hg-Se}) = 2,634(1)\text{Å}$  [84, 85] aber im Bereich der Hg-Se-Bindungslängen in der vergleichbaren Verbindung  $\alpha\text{-Hg}_3\text{Se}_2\text{I}_2$  [137, 138]. Auch die Hg-Hg-Bindungen mit einer Länge von  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,550(2)\text{Å}$  stimmen gut mit den Hg-Hg-Abständen der Quecksilber(I)-halogenide  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  [109, 110],  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [90, 91],  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  [90, 108, 109] und  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  [90, 110, 111] überein. Die Faltung der  ${}^1[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Doppelstränge resultiert aus den Hg-Se-Hg-Winkeln von  $94,7(1)^\circ$  und  $96,73(1)^\circ$ . Ähnlich den  ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Schichten im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  treten auch in den  ${}^1[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Doppelsträngen die beiden für das Quecksilber geläufigsten Oxidationszahlen +1 und +2 gleichermaßen auf und lassen sich den enthaltenen Quecksilberlagen eindeutig zuordnen, weshalb das  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  die erste gemischtvalente Quecksilber-Selenid-Verbindung ist.

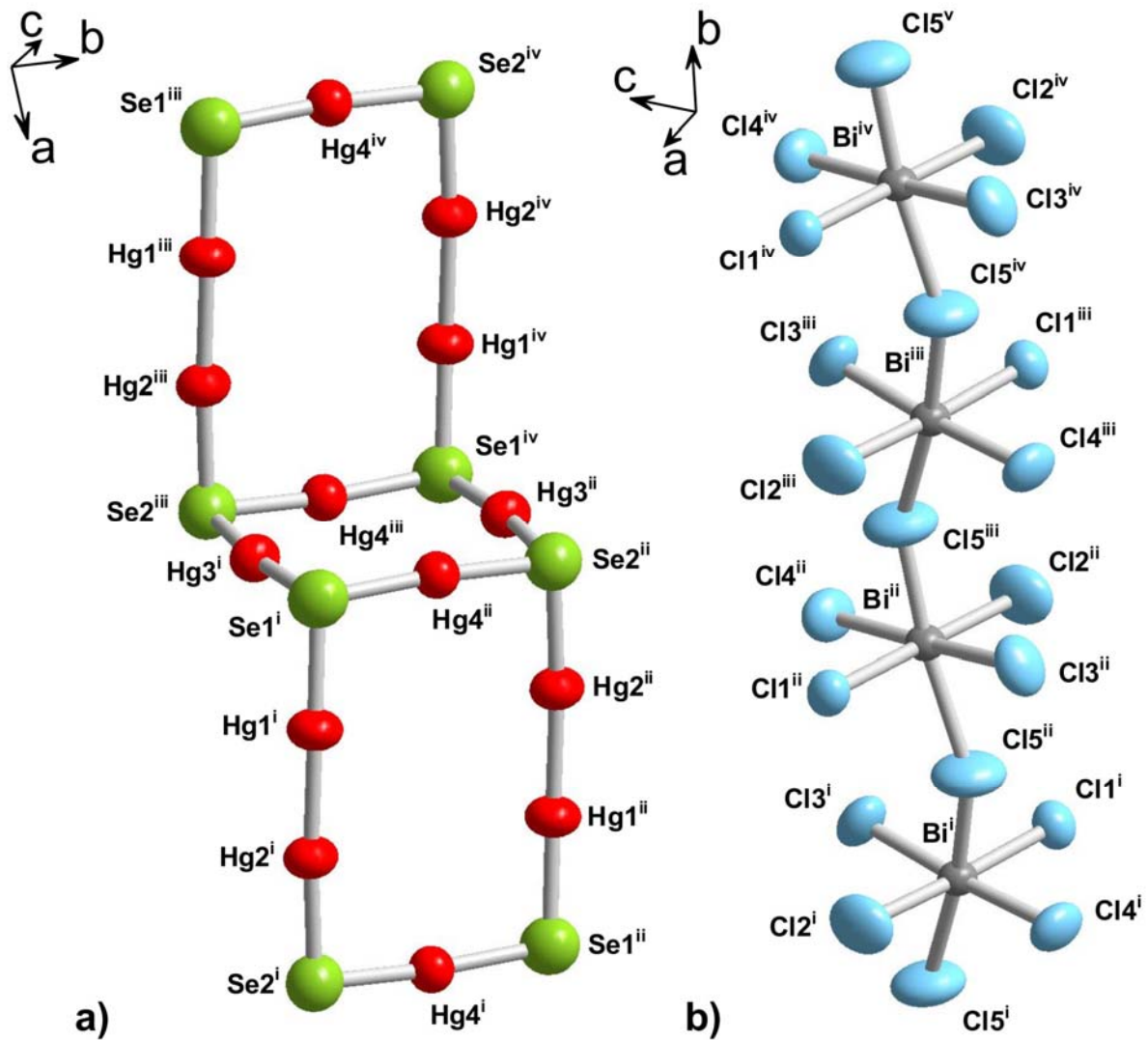
#### 5.6.3.2 Die ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur

Genauso wie im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  besteht die  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur im  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  aus einer Bismut- und fünf Chlor-Lagen. Diese bilden  $\text{BiCl}_6$ -Oktaeder aus, die über gemeinsame Cl-

Ecken zu Ketten entlang  $b$  miteinander verknüpft sind. Bei der Einbettung dieser  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Ketten zwischen den  ${}^\infty[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Doppelsträngen tritt ein Hg-Cl-Abstand von  $d(\text{Hg-Cl}) = 2,947(2) \text{ \AA}$  auf. Die Bi-Cl-Bindungen unterscheiden sich mit einer Länge von  $d(\text{Bi-Cl}) = 2,567(6) \text{ \AA}$  bis  $2,832(7) \text{ \AA}$  kaum von denen im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$ . Sie sind deutlich länger als die Bi-Cl-Bindungen im  $\text{BiCl}_3$  [112-114] mit  $d(\text{Bi-Cl}) = 2,464(4) \text{ \AA}$  bis  $2,528(3) \text{ \AA}$  aber vergleichbar mit denen von  $\text{Cs}_3[\text{BiCl}_6]$  [115],  $\text{CsK}_2[\text{BiCl}_6]$  [115],  $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{BiCl}_6]$  [116, 117] und  $\text{Hg}_6\text{As}_4[\text{BiCl}_6]\text{Cl}$  [118]. Der Bindungswinkel in diesen  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Ketten beträgt entlang der Verlaufsrichtung nur  $149,3(3)^\circ$ , weshalb sie zickzackförmige sind. Im Gegensatz zu allen bisher synthetisierten Verbindungen, die eine anionische Teilstruktur aus  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern enthalten [115-132], liegen im  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  sowie auch im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  ausschließlich  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Ketten aus eckenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern vor.



**Abb. 5.25:** Die Elementarzelle des  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  entlang  $b$  aus  ${}^\infty[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Doppelsträngen und darin eingebetteten  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Ketten. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

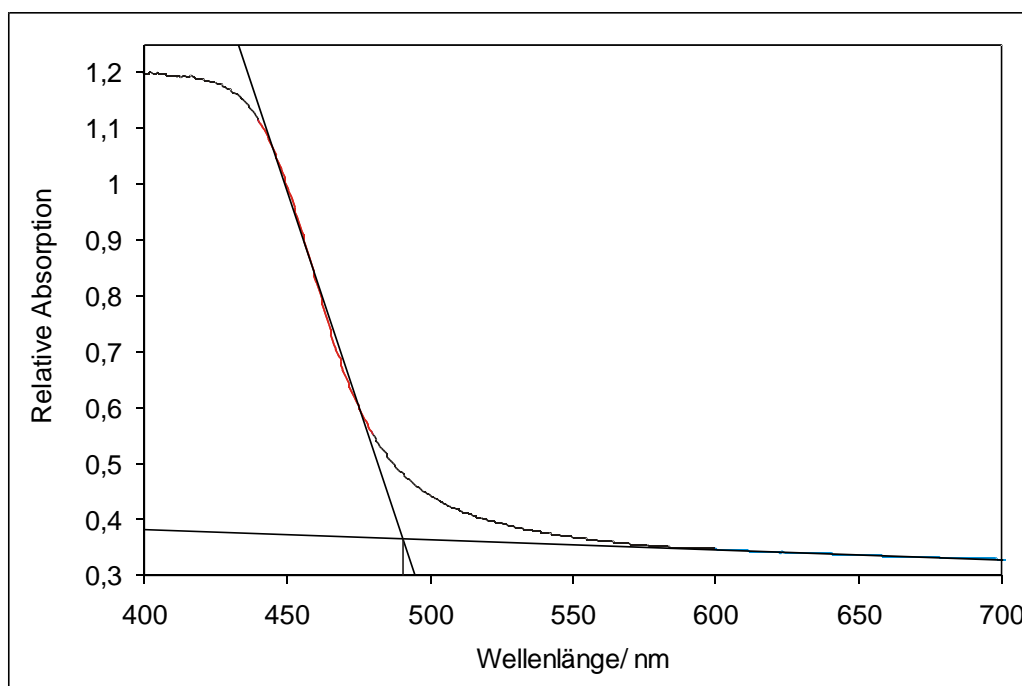


**Abb. 5.26:** Ausschnitte aus a) der doppelsträngigen  ${}^1_2[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur aus  $\text{Hg}_6\text{Se}_4$ - und  $\text{Hg}_4\text{Se}_4$ -Ringen und b) der kettenförmigen  ${}^1_2[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur aus eckenverknüpften  $\text{BiCl}_6$ -Oktaedern. Die verwendeten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Die dargestellten Abstände des  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  betragen in Å:  $d(\text{Hg4}^i\text{-Se2}^i) = 2,472(3)$ ,  $d(\text{Hg4}^i\text{-Se1}^{ii}) = 2,470(3)$ ,  $d(\text{Hg2}^i\text{-Se2}^i) = 2,525(2)$ ,  $d(\text{Hg1}^{ii}\text{-Se1}^{ii}) = 2,523(2)$ ,  $d(\text{Hg1}^i\text{-Hg2}^i) = 2,550(2)$ ,  $d(\text{Hg1}^{ii}\text{-Hg2}^{ii}) = 2,550(2)$ ,  $d(\text{Hg1}^i\text{-Se1}^i) = 2,523(2)$ ,  $d(\text{Hg2}^{ii}\text{-Se2}^{ii}) = 2,525(2)$ ,  $d(\text{Hg4}^{ii}\text{-Se1}^i) = 2,470(3)$ ,  $d(\text{Hg4}^{ii}\text{-Se2}^{ii}) = 2,472(3)$ ,  $d(\text{Hg3}^i\text{-Se1}^i) = 2,431(2)$ ,  $d(\text{Hg3}^{ii}\text{-Se2}^{ii}) = 2,426(2)$ ,  $d(\text{Hg3}^i\text{-Se2}^{iii}) = 2,426(2)$ ,  $d(\text{Hg3}^{ii}\text{-Se1}^{iv}) = 2,431(2)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl1}^i) = 2,779(2)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl2}^i) = 2,635(2)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl3}^i) = 2,711(1)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl4}^i) = 2,681(1)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl5}^i) = 2,832(7)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl5}^{ii}) = 2,567(6)$ .

#### 5.6.4 Bestimmung der optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie

Die Bestimmung der optischen Bandlücke wurde mit einem Zweistrahlphotometer durchgeführt. Nach der Transformation der erhaltenen Daten entsprechend der Kubelka-Munk-Theorie [23] in ein Absorptionsspektrum konnte daraus die optische Bandlücke durch eine lineare Interpolation auf die Basislinie ähnlich dem Tauc-Plot [24] zu 491 nm oder 2,53 eV berechnet werden, was der Komplementärfarbe Blau entspricht. Somit besitzt  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  eine optische Bandlücke die derjenigen von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  mit 2,52 eV entspricht. Deshalb kann auch diese Verbindung als Halbleiter betrachtet werden.

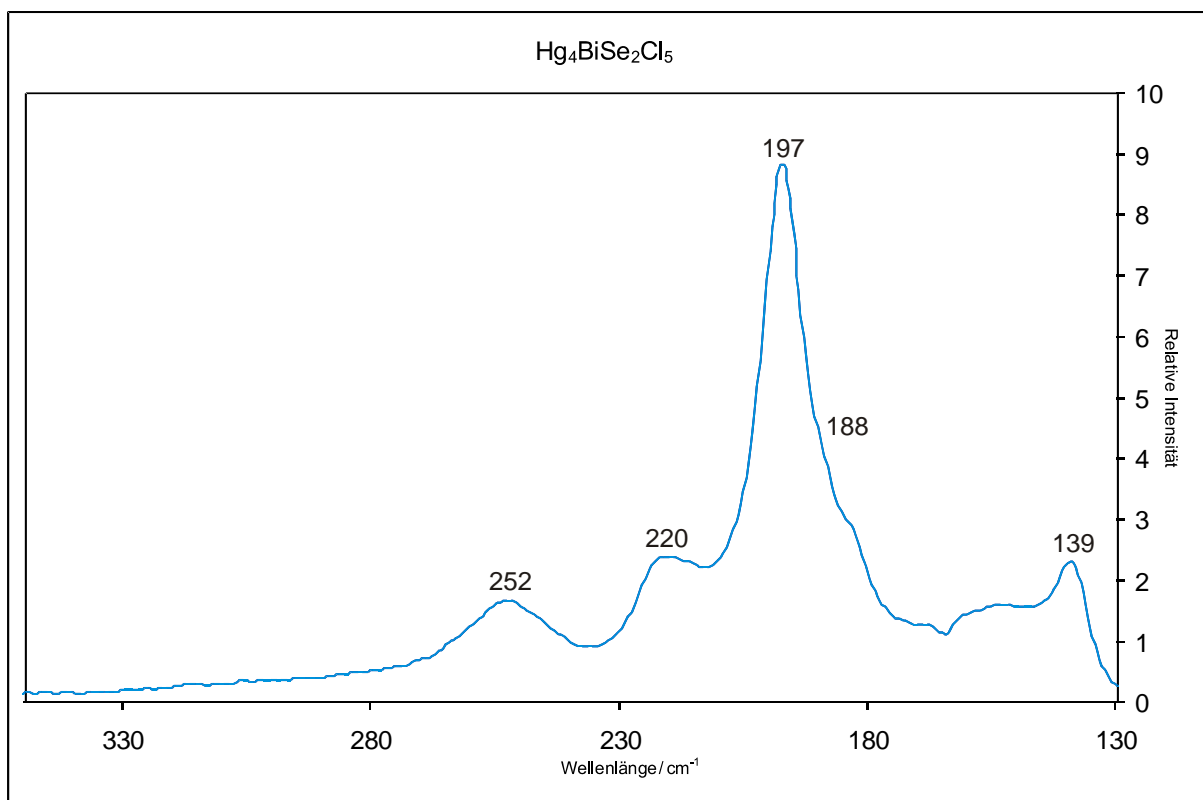


**Abb. 5.27:** Das UV/VIS-Spektrum von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ . Eingezeichnet sind auch die zur Berechnung der optischen Bandlücke entsprechend des Tauc-Plots [24] benötigten Geraden.

#### 5.6.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  wurde das Raman-Spektrum in Abbildung 5.28 zur Analyse der Bindungsverhältnisse aufgenommen. Die darin auftretenden Intensitätsmaxima lassen sich den Schwingungen der enthaltenen Hg-Hg-, Hg-Se- und Bi-Cl-Bindungen zuordnen und liegen im Bereich der für  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  [134], HgSe [139] und  $\text{BiCl}_3$  [136] publizierten Werte. Für die Hg-Hg-Schwingung findet sich dabei eine Wellenzahl von  $\tilde{\nu}_1 = 139 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ :  $136 \text{ cm}^{-1}$ ), für die Hg-Se-Schwingungen liegen die Wellenzahlen bei  $\tilde{\nu}_1 = 197 \text{ cm}^{-1}$  (HgSe:  $210 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie

$\tilde{\nu}_2 = 252 \text{ cm}^{-1}$  (HgSe:  $260 \text{ cm}^{-1}$ ) und für die Bi-Cl-Schwingungen findet man Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_1 = 188 \text{ cm}^{-1}$  (BiCl<sub>3</sub>:  $180 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $\tilde{\nu}_2 = 220 \text{ cm}^{-1}$  (BiCl<sub>3</sub>:  $225 \text{ cm}^{-1}$ ). Die hier zu beobachtenden Übereinstimmungen liegen daran, dass in der  ${}^{\infty}[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur des Hg<sub>4</sub>BiSe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> sowohl Hg-Hg-Bindungen wie im Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> als auch Hg-Se-Bindungen wie im HgSe enthalten sind und äquivalente Schwingungen zeigen. Auch die  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur dieser Verbindung weist zum Teil ähnliche Bindungsverhältnisse wie im BiCl<sub>3</sub> auf. Die im Vergleich zum Spektrum des Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> auffallende Wellenzahlenverschiebung der Hg-Hg-Schwingung (Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>:  $164 \text{ cm}^{-1}$ ) resultiert vermutlich aus der hier enthaltenen Bindung dieser Quecksilberatome zum schwereren Selen, die zu einer Verringerung der Wellenzahl führt. Den gleichen Effekt findet man auch bei den Hg-Hg-Schwingungen der Quecksilberhalogenide Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, in denen die Wellenzahlen der Hg-Hg-Schwingung von  $\tilde{\nu}_1 = 186 \text{ cm}^{-1}$  (Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) über  $\tilde{\nu}_2 = 167 \text{ cm}^{-1}$  (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und  $\tilde{\nu}_3 = 136 \text{ cm}^{-1}$  (Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) bis auf  $\tilde{\nu}_4 = 113 \text{ cm}^{-1}$  (Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) schrittweise abnehmen [133-135].



**Abb. 5.28:** Das Raman-Spektrum von Hg<sub>4</sub>BiSe<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> im Bereich von  $130 \text{ cm}^{-1}$  bis  $350 \text{ cm}^{-1}$  mit den ermittelten Schwingungswellenzahlen.

## 5.7 Synthese und Charakterisierung von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$

### 5.7.1 Synthese von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$

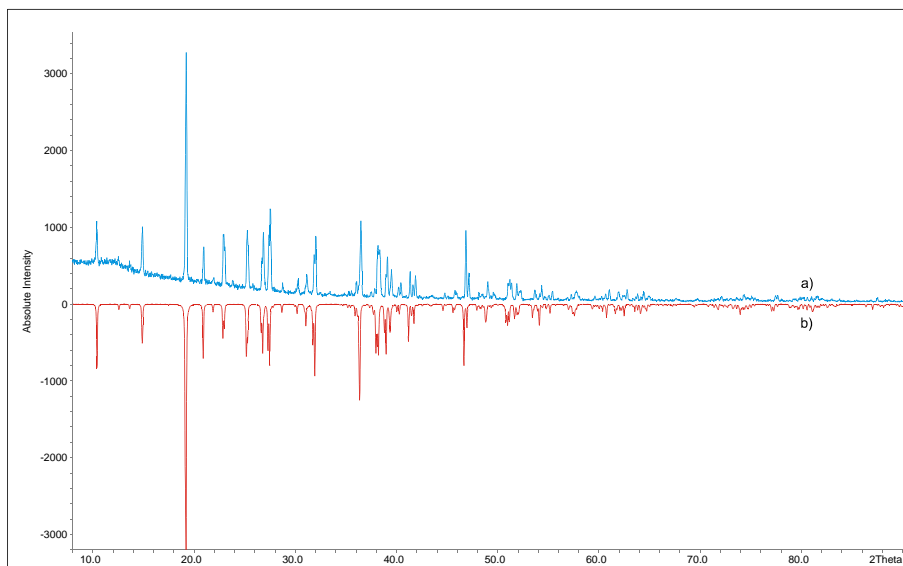
Die Synthese von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  erfolgte aus den binären Edukten  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgTe}$  und  $\text{BiCl}_3$  entsprechend der Reaktionsgleichung:



Dabei wurden die Ansätze in evakuierten Quarzampullen über einen Zeitraum von zwei Wochen bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Das Abwiegen der Edukte erfolgte dabei in einer Handschuhbox, die mit Argon als Schutzgas gefüllt war, da das eingesetzte  $\text{BiCl}_3$  sehr hygroskopisch ist. Nach erfolgter Reaktion erhält man ein gelbes Pulver und transparente gelbe Kristalle, die keinen speziellen Kristallhabitus bevorzugen.

### 5.7.2 Charakterisierung mittels Pulverdiffraktometrie

Die Analyse und Charakterisierung der erhaltenen Proben erfolgte mit einem aufgenommenen Pulverdiffraktogramm, dass mit einem aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramm verglichen wurde.



**Abb. 5.29:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  a) mit einem aus Einkristalldaten berechneten b).

Die Indizierung und Verfeinerung des aufgenommenen Pulverdiffraktogramms erfolgte mit einer monoklinen Elementarzelle. Dabei wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten Zellkonstanten erhalten.

**Tab. 5.9:** Zusammenstellung der Zellkonstanten und des Zellvolumens von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$ .

$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{Å}^3$	Literatur
$a = 17,494(1)$	$b = 7,7339(4)$	$c = 13,5410(9)$	$\beta = 104,129(5)$	$1776,7(1)$	d. Arb.

### 5.7.3 Die Kristallstruktur von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$

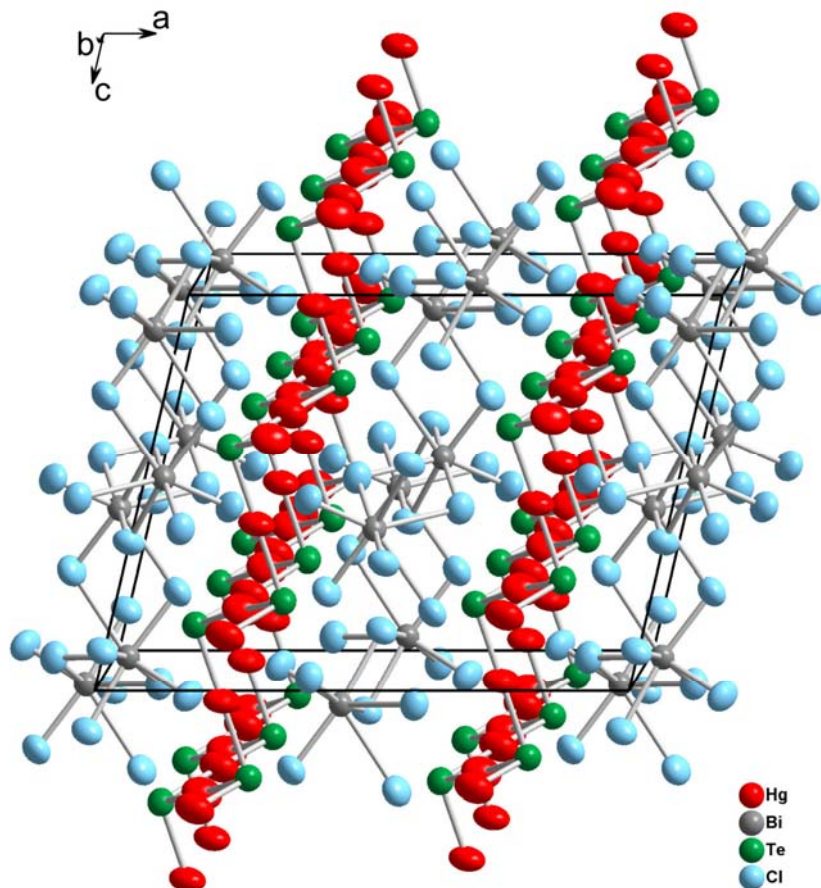
Entsprechend den kristallographischen Daten A.5.5 besteht die Struktur des in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) auskristallisierenden  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  aus zickzackförmigen  $\infty[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ - und gefalteten  $\infty[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten, die parallel zur  $bc$ -Ebene in einem Abstand von  $1,04(1)\text{Å}$  angeordnet sind.

#### 5.7.3.1 Die $\infty[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schichten

Zwei unabhängige Quecksilberlagen und eine unabhängigen Tellurlage bilden die zickzackförmigen  $\infty[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schichten aus. Diese Schichten bestehen aus  $\text{Hg}_6\text{Te}_6$ -Ringen, welche von sechs miteinander verknüpften  $\text{Hg}_3\text{Te}$ -Pyramiden gebildet werden. Hierbei sind die enthaltenen Hg-Te-Bindungen zwischen  $d(\text{Hg-Te}) = 2,654(1)\text{Å}$  und  $2,658(4)\text{Å}$  lang und somit etwas kürzer als im  $\text{HgTe}$  mit  $d(\text{Hg-Te}) = 2,799(1)\text{Å}$  [84-86], aber im Bereich anderer Quecksilbertelluride wie  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{BrI}$  [140] und  $\text{Rb}_2\text{Hg}_3\text{Te}_4$  [141]. Die Faltung der  $\infty[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schichten ist eine Folge der Hg-Te-Hg-Winkel von  $93,08(1)^\circ$  und  $95,44(1)^\circ$ . Die nahezu lineare Koordination des Quecksilbers mit Tellur ist eine Besonderheit des  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  und lässt sich, außer in der von 1,6 GPa bis 8 GPa stabilen zinnerartigen Hochdruckmodifikation des  $\text{HgTe}$  [142, 143], in keiner weiteren bisher untersuchten Quecksilber-Tellur-Verbindung finden. Zickzackförmige  $\infty[\text{Hg}_3\text{Q}_2]^{2+}$ -Schichten aus  $\text{Hg}_6\text{Q}_6$ -Ringen finden sich auch in den vergleichbaren Verbindungen  $\beta\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Hg}_3\text{S}_2[\text{ZrCl}_6]$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2[\text{HfCl}_6]$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2[\text{ZrCl}_6]$  und  $\text{Hg}_3\text{Se}_2[\text{ZrBr}_6]$  [104, 105].

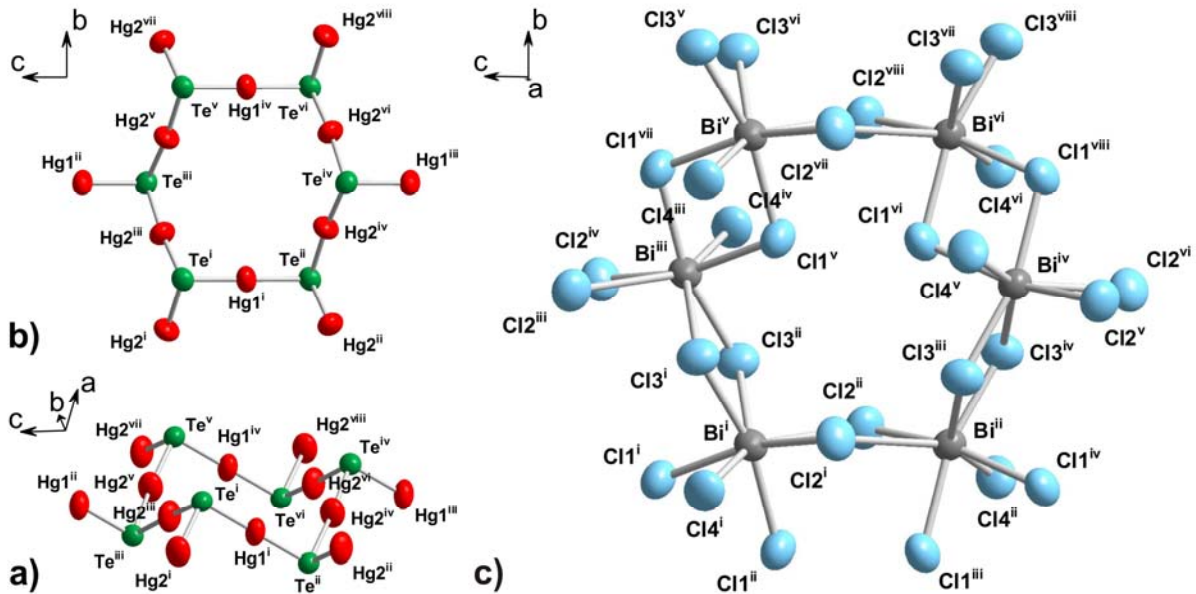
### 5.7.3.2 Die ${}^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten

Die  ${}^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten werden von einer Bismutlage und vier Chlorlagen erzeugt. Dabei ordnen sich um das enthaltene Bismut fünf nahe Chlor in Abständen von  $d(\text{Bi}-\text{Cl}) = 2,534(3)$  Å bis  $2,810(2)$  Å an, sodass eine leicht verzerrte  $\text{BiCl}_5$ -Pyramide entsteht. Die zweite Koordinationssphäre um das Bismut wird von zwei weiteren Chlor gebildet, die vom Schweratom  $d(\text{Bi}-\text{Cl}) = 3,255(8)$  Å und  $3,329(6)$  Å entfernt sind, woraus sich eine 5+2 Umgebung für das Bismut in Form eines  $\text{BiCl}_7$ -Polyeder ergibt. Jedes dieser  $\text{BiCl}_7$ -Polyeder ist über gemeinsame Kanten mit drei weiteren  $\text{BiCl}_7$ -Polyedern verbunden, wodurch sich die  ${}^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten ergeben. Ähnliche  $\text{BiCl}_5$ -Pyramiden und  $\text{BiCl}_7$ -Polyeder wie in dieser Struktur finden sich auch in den Verbindungen  $\text{AuBiCl}_6$ ,  $\text{Mo}_6\text{BiCl}_{15}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Se}_8\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Se}_4\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Bi}_5\text{Se}_{10}\text{Cl}_{17}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_{14}\text{Cl}_{16}$ ,  $\text{PdBi}_{16}\text{Cl}_{22}$ ,  $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$  und  $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_{14}$  [144-151].



**Abb. 5.30:** Die Elementarzelle des  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  entlang  $b$  aus parallelen  ${}^2[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ - und  ${}^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten. Die dargestellten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.



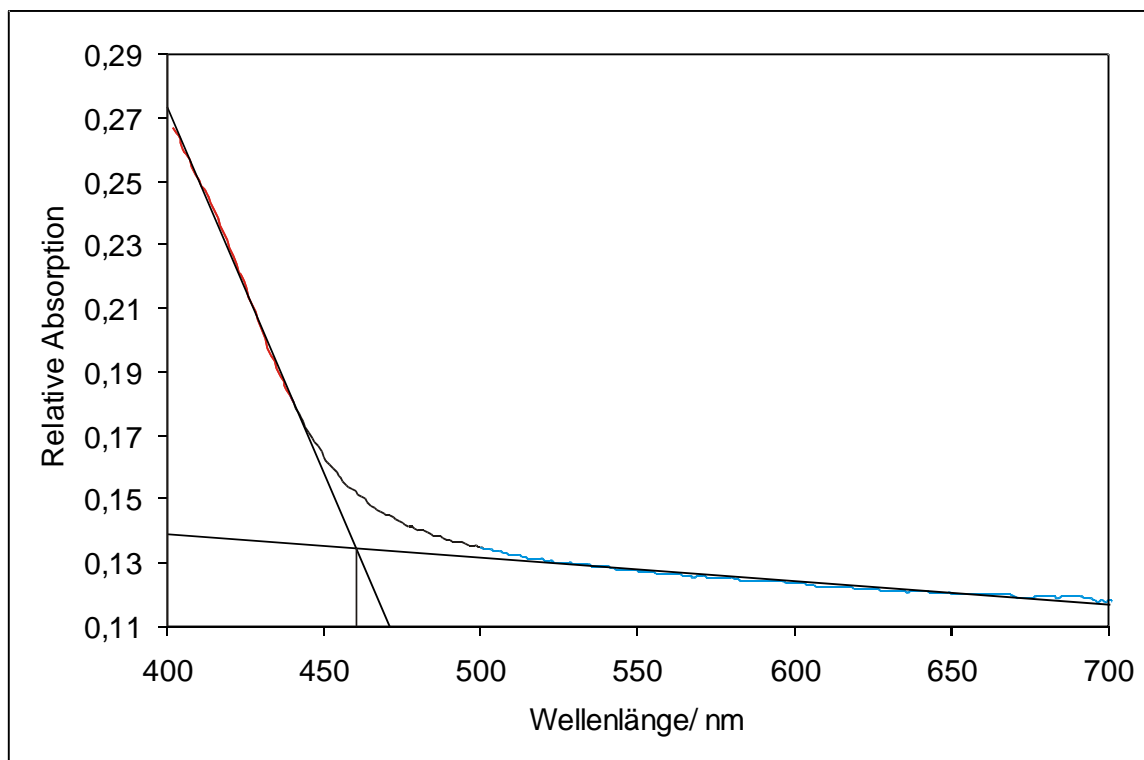


**Abb. 5.31:** Ausschnitte aus der  ${}^2_{\infty}[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schicht mit  $\text{Hg}_6\text{Te}_6$ -Ringen in Sesselkonformation a) und b) sowie der  ${}^2_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schicht aus kantenverknüpften  $\text{BiCl}_7$ -Polyedern c). Die verwendeten Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

Die dargestellten Abstände von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  betragen in Å:  $d(\text{Hg}1^i\text{-Te}^i) = 2,658(4)$ ,  $d(\text{Hg}1^i\text{-Te}^{ii}) = 2,658(4)$ ,  $d(\text{Hg}2^{iii}\text{-Te}^i) = 2,654(1)$ ,  $d(\text{Hg}2^{iv}\text{-Te}^{ii}) = 2,655(1)$ ,  $d(\text{Hg}2^{iii}\text{-Te}^{iii}) = 2,655(1)$ ,  $d(\text{Hg}2^{iv}\text{-Te}^{iv}) = 2,654(1)$ ,  $d(\text{Hg}2^v\text{-Te}^{iii}) = 2,654(1)$ ,  $d(\text{Hg}2^v\text{-Te}^{iv}) = 2,655(1)$ ,  $d(\text{Hg}1^{iv}\text{-Te}^v) = 2,658(4)$ ,  $d(\text{Hg}1^{iv}\text{-Te}^{vi}) = 2,658(4)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl}1^i) = 2,810(2)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl}1^{ii}) = 2,778(5)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl}2^i) = 3,329(6)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl}3^i) = 2,710(2)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl}3^{ii}) = 3,255(8)$ ,  $d(\text{Bi}^i\text{-Cl}4^i) = 2,534(3)$ .

#### 5.7.4 Bestimmung der Optischen Bandlücke durch UV/VIS-Spektroskopie

Die optische Bandlücke des gelben  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  wurde mit einem Zweistrahlphotometer bestimmt. Nach der Umwandlung der erhaltenen Daten entsprechend der Kubelka-Munk-Theorie [23] konnte aus dem erhaltenen Absorptionsspektrum die optische Bandlücke mit Hilfe einer linearen Interpolation auf die Basislinie gemäß dem Tauc-Plot [24] berechnet werden. Hieraus ergibt sich eine optische Bandlücke von 461 nm oder 2,69 eV, was der Komplementärfarbe Blau entspricht und eine Zuordnung zu den Halbleitern erlaubt.

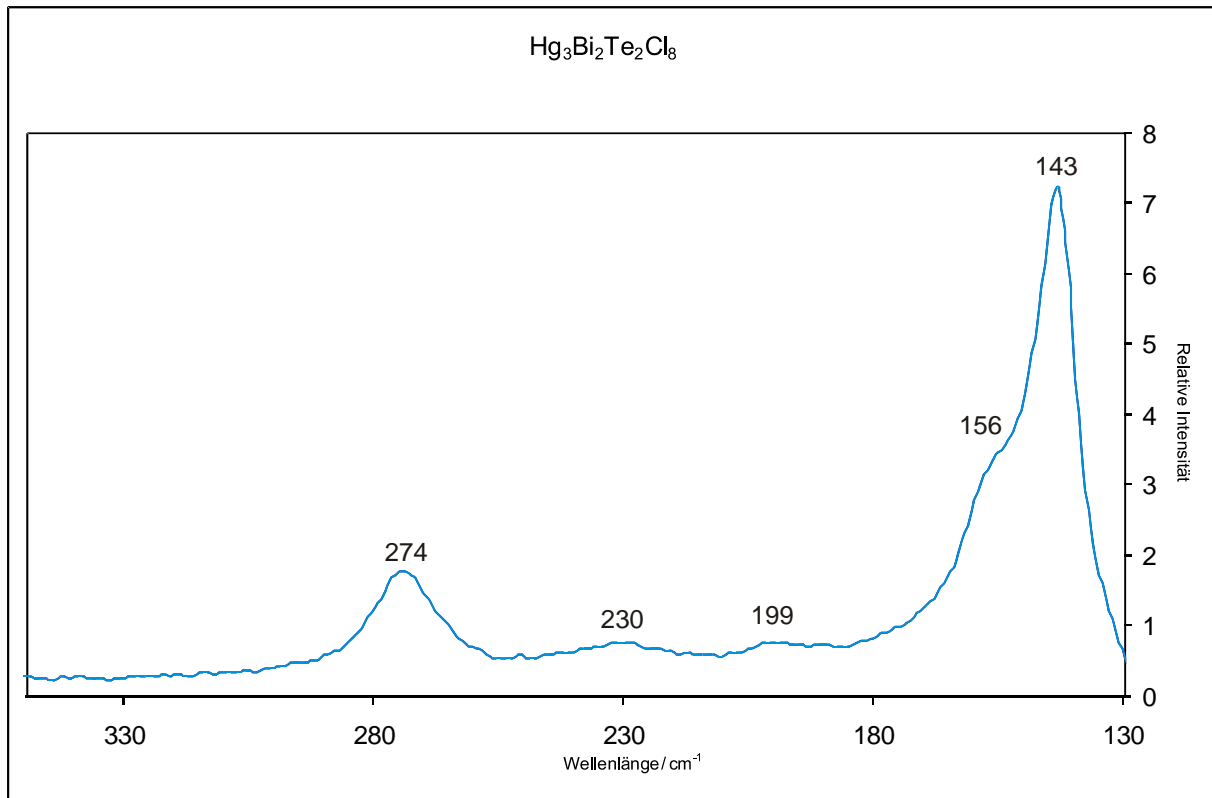


**Abb. 5.32:** Das UV/VIS-Spektrum von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  mit den zur Bestimmung der optischen Bandlücke entsprechend des Tauc-Plots [24] benötigten Geraden.

### 5.7.5 Charakterisierung durch Raman-Spektroskopie

Auch von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  wurde ein Raman-Spektrum zur Analyse der Bindungsverhältnisse aufgenommen, welches in Abbildung 5.33 dargestellt ist. Die in dieser Verbindung enthaltenen Hg-Te- und Bi-Cl-Bindungen erzeugen hierin verschiedene Schwingungsbanden, welche im Bereich der für HgTe [152, 153] und  $\text{BiCl}_3$  [136] publizierten Werte liegen. Für die Hg-Te-Schwingungen finden sich dabei Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_1 = 156 \text{ cm}^{-1}$  (HgTe:  $156 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $\tilde{\nu}_2 = 274 \text{ cm}^{-1}$  (HgTe:  $277 \text{ cm}^{-1}$ ) und für die Bi-Cl-Schwingungen findet man Wellenzahlen von  $\tilde{\nu}_1 = 143 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BiCl}_3$ :  $141 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_2 = 199 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BiCl}_3$ :  $180 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $\tilde{\nu}_3 = 230 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BiCl}_3$ :  $225 \text{ cm}^{-1}$ ). Die hierbei auftretenden Übereinstimmungen mit den Literaturwerten liegen daran, dass in der  ${}^2[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schicht auch Hg-Te-Bindungen wie im HgTe enthalten sind und äquivalente Schwingungen zeigen. Auch die  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur dieser Verbindung weist zum Teil ähnliche Bindungsverhältnisse wie im  $\text{BiCl}_3$  auf. Die im Vergleich zum Spektrum von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  erkennbaren Wellenzahlenverschiebungen einer Bi-Cl-Schwingung ( $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ :  $188 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$ :  $199 \text{ cm}^{-1}$ ) lässt sich vermutlich auf die unterschiedlichen Bindungswinkeln an den verbrückenden Cl-Atomen zurückführen. So

beträgt dieser Bindungswinkel in der  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur des  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$   $149,28(3)^\circ$ , wohingegen die entsprechenden Bindungswinkel in der  ${}^2[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schicht des  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  nur  $102,57(6)^\circ$ ,  $107,74(5)^\circ$  und  $108,79(7)^\circ$  betragen.



**Abb. 5.33:** Das Raman-Spektrum von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  im Bereich von  $130\text{ cm}^{-1}$  bis  $350\text{ cm}^{-1}$  mit den ermittelten Schwingungswellenzahlen.

## 5.8 Zusammenfassung

Das  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  aus Kapitel 5.3 wurde von *W. S. Brower* et al. [5] erstmals synthetisiert und von *W. G. Mumme* und *J. A. Watts* [6] röntgenographisch charakterisiert. In seiner Struktur befindet sich das Quecksilber im Zentrum von  $\text{HgS}_6$ -Oktaedern, die über gemeinsame Kanten Stränge entlang  $b$  ausbilden, welche durch  $\text{BiS}_5$ -Pyramiden zu Schichten in der  $ab$ -Ebene miteinander verknüpft sind. Diese Schichten sind durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden. Die optische Bandlücke dieser grauen Verbindung konnte an Hand eines UV/VIS-Spektrums zu 882 nm oder 1,41 eV bestimmt werden.

Die Struktur des  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  aus Kapitel 5.4 besteht aus einem  $[\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}]^-$ -Netzwerk in dessen Hohlräumen  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen eingebettet sind. Diese  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen besitzen kovalente Bindungen zum benachbarten Schwefel und lassen sich einer nur zu 50 % besetzten Hg-Lage zuordnen. Zwar gibt es neben  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  noch einige Verbindungen die unterbesetzte Hg-Lagen enthalten [79, 98-101], aber ungewöhnlich an dieser Substanz ist der mit  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,011(2)$  Å sehr geringe Abstand dieser Quecksilberpositionen. Dieser Befund lässt sich hauptsächlich durch eine Lagefehlordnung erklären, wie sie auch schon für die Ag-Lagen der beiden strukturell sehr ähnlichen Verbindungen  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  von *M. Ruck* [102] angenommen wurde.

Das in Kapitel 5.5 behandelte  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  lässt sich gut als Interkalationsverbindung beschreiben. Die enthaltene  ${}^2_{\infty}[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur besteht aus gefalteten Schichten, die parallel zur [111]-Ebene angeordnet sind. Diese Schichten bestehen aus  $\text{Hg}_8\text{S}_6$ -Ringen, die von sich abwechselnden  $\text{Hg}_3\text{S}$ -Pyramiden und  $\text{Hg}_2$ -Hanteln gebildet werden. Somit ist das  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  die erste Verbindung in dessen Quecksilber-Sulfid-Teilstruktur beide für das Quecksilber häufigsten Oxidationsstufen +1 und +2 gleichermaßen enthalten sind und den jeweiligen Hg-Lagen eindeutig zugeordnet werden können. Die  ${}^1_{\infty}[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur wird durch  $\text{BiCl}_6$ -Oktaeder aufgebaut, die über gemeinsame Ecken zu Ketten entlang  $b$  verknüpft sind.  $\text{BiCl}_6$ -Oktaeder finden sich zwar auch in einigen anderen Verbindungen [115-132], aber nur im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  und  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  bilden diese Ketten aus, die durch eine Eckenverknüpfung dieser Oktaeder entstehen. Von dieser gelben Verbindung wurde ebenfalls mittels einer UV/VIS-Messung die optische Bandlücke bestimmt und durch Bandstruktur- und DOS-Rechnungen betätigt. Sie beträgt 492 nm oder 2,52 eV, wonach auch das  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  ein Halbleiter ist.

Genauso wie das  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  kann auch das in Kapitel 5.6 charakterisierte  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  als Interkalationsverbindung betrachtet werden. Seine  ${}^1_{\infty}[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur besteht aus parallel zueinander entlang  $a$  verlaufenen Doppelsträngen, die durch sich abwechselnde  $\text{Hg}_6\text{Se}_4$ - und  $\text{Hg}_4\text{Se}_4$ -Ringe aufgebaut werden. In den  $\text{Hg}_6\text{Se}_4$ -Ringen sind im Gegensatz zu den  $\text{Hg}_4\text{Se}_4$ -Ringen  $\text{Hg}_2$ -Hanteln enthalten. Wie in den  ${}^2_{\infty}[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Schichten des  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  treten auch in diesen  ${}^1_{\infty}[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Doppelsträngen des  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  die beiden für das Quecksilber geläufigsten Oxidationszahlen +1 und +2 gleichermaßen auf und lassen sich den enthaltenen Hg-Lagen eindeutig zuordnen, was außer in dieser Verbindung bisher noch in keiner Quecksilber-Selen-Verbindung gefunden wurde. Die  ${}^1_{\infty}[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Teilstruktur des  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  wird genauso wie im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  durch  $\text{BiCl}_6$ -Oktaeder gebildet, die über gemeinsame Ecken zu Ketten entlang  $b$  miteinander verknüpft sind, was auch ein charakteristisches Strukturmerkmal beider Verbindungen darstellt. Die optische Bandlücke dieser Verbindung wurde an Hand eines UV/VIS-Spektrums zu 491 nm oder 2,53 eV bestimmt. Demzufolge ist auch das ebenfalls gelbe  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  zu den Halbleitern zu rechnen.

Der Hauptunterschied in diesen  $[\text{Hg}_4\text{Q}_2]^{2+}$ -Teilstrukturen besteht darin, dass im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  die Hg4-Lage eine Vernetzung der  $\text{Hg}_8\text{S}_6$ -Ringe entlang  $b$  bewirkt, wodurch die vorliegende schichtartige Struktur resultiert. Im Gegensatz dazu führt die Hg4-Lage im  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  keine Vernetzung entlang  $b$  durch, weshalb hier  $\text{Hg}_6\text{Se}_4$ - und  $\text{Hg}_4\text{Se}_4$ -Ringe enthalten sind, die zu Doppelsträngen verbunden sind.

Die Struktur des  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$ , das in Kapitel 5.7 vorgestellt wird, besteht aus zickzackförmigen  ${}^2_{\infty}[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ - und gefalteten  ${}^2_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten, die parallel zur  $bc$ -Ebene angeordnet sind. Die  ${}^2_{\infty}[\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schichten bestehen aus  $\text{Hg}_6\text{Te}_6$ -Ringen, die eine dem Cyclohexan äquivalente Sesselkonformation aufweisen und von sechs miteinander verknüpften  $\text{Hg}_3\text{Te}$ -Pyramiden gebildet werden. Die darin auftretende nahezu lineare Koordination des Quecksilbers mit Tellur ist eine Besonderheit des  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  und findet sich, außer in einer zinnoberartigen Hochdruckmodifikation des  $\text{HgTe}$  [142, 143], in keiner weiteren bisher untersuchten Quecksilber-Tellur-Verbindung. Die  ${}^2_{\infty}[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten werden durch kantenverknüpfte  $\text{BiCl}_7$ -Polyeder aufgebaut. Mit Hilfe eines UV/VIS-Spektrums wurde auch die optische Bandlücke des  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  zu 461 nm oder 2,69 eV ermittelt, weshalb auch diese gelbe Verbindung ein Halbleiter ist.

## VI Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat drei Themenbereiche der anorganischen Chemie als wesentlichen Inhalt, nämlich die in Kapitel 3 beschriebenen Mischkristallreihen  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  und  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ , die in Kapitel 4 betrachtete  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  Mischkristallreihe und die in Kapitel 5 behandelten Quecksilber-Chalkogenometallate und Quecksilber-Chalkogenidhalogenide. Dabei liegt der Schwerpunkt der Arbeit eindeutig auf der Synthese und röntgenographischen Charakterisierung der hergestellten Substanzen. Die ebenfalls durchgeführten Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften mancher Verbindungen dienen hierbei lediglich der etwas genaueren Betrachtungen und können als Ausgangspunkt tiefergehender Studien aufgefasst werden.

Der erste Themenbereich ergab sich dabei als logische Konsequenz aus der von *D. Kurowski* durchgeführten Synthese und röntgenographischen Charakterisierung der ternären Verbindungen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  [1, 2], welche am selben Lehrstuhl erfolgte. In dieser Arbeit wird unter anderem die strukturelle Verwandtschaft zwischen  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  und den anderen drei genannten Verbindungen untersucht. So findet sich in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Serie im Bereich von  $x = 0,4$  bis  $x = 1,0$  eine Mischungslücke, was durch die Bestimmung der Zellkonstanten und Zellvolumina aufgezeigt wurde, wohingegen in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  Serie ein durchweg linearer Verlauf der Zellkonstanten und Zellvolumina entsprechen der Regel von *L. Vegard* [43] auftritt. Diese strukturell sehr verschiedenen Verläufe ergeben sich hauptsächlich aus der unterschiedlichen Position der Manganlagen. Denn im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ , welches isotyp zu  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  [6] ist, besetzt das Mangan die Wyckoff-Positionen Mn1:  $2a (0\ 0\ 0)$  und Mn2:  $2c (0\ 0\ \frac{1}{2})$ , wohingegen in den Verbindungen  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$ , welche isotyp zu  $\text{FeSb}_2\text{Se}_4$  [3, 30] kristallisieren, das Mangan die Wyckoff-Positionen Mn1:  $2a (0\ 0\ 0)$  und Mn2:  $2d (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$  einnimmt. Dadurch kommt es zu einer Strukturvariation, die im  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  eine Verschiebung der Mn2-enthaltenden Schichten um  $a/2$  gegenüber den entsprechenden Schichten im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  zur Folge hat, wie in den Abbildungen 3.1, 3.8 und 3.9 gezeigt wird. Ermöglicht wird diese abweichende Schichtstapelung auch dadurch, dass diese Schichten nur durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

Die Ursache für diesen strukturellen Übergang ist darin zu sehen, dass sich die *c*-Achse im Verlauf der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe deutlich verkürzt, weshalb es zu einer Annäherung der enthaltenen Schichten kommt. Dies führt in den zum  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  isotypen Verbindungen zu einer direkten Übereinanderlagerung der enthaltenen  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder (Me: Hg, Mn, Bi), wie aus den Abbildungen 3.1, 3.8 und 3.9 ebenfalls hervorgeht. In einem Bereich von  $x = 0$  bis  $x = 0,4$  ist dies noch möglich da hier die Schichten mit etwa  $2,35(1) \text{ \AA}$  (Schichtabstand im  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ ) noch recht weit voneinander entfernt sind, wohingegen sich die Schichten im Bereich von  $x = 1,0$  bis  $x = 2,0$  mit einem Abstand von etwa  $1,97(1) \text{ \AA}$  (Schichtabstand im  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ ) dafür bereits zu nahe kommen, weshalb hier eine zu  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  isotype Struktur angenommen wird, in der die  $\text{MeS}_6$ -Oktaeder quasi auf Lücke sitzen.

Außerdem enthalten diese Verbindungen, abgesehen vom  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$ , auch noch eine statistische Mn/Sb- bzw. Mn/Bi-Mischbesetzungen, welche schon durch *D. Kurowski* [1] und *S. Lee et al.* [29] aufgefunden wurde und die anhand der Verbindungen  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ ,  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  und  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$  mittels Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden konnte. Dabei ist diese Mischbesetzung in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  Serie deutlich stärker ausgeprägt als in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Serie, was mit Hilfe der Abbildungen A.3.11 und A.3.22 veranschaulicht wird, weshalb die in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$  Mischkristallreihe vorgefundenen  $\text{MeQ}_6$ -Oktaeder (Me: Mn, Sb und Bi; Q: S, Se) stärkere Volumendifferenzen zwischen mischbesetzten und unterbesetzten  $\text{MeQ}_6$ -Oktaedern aufweisen als das in der  $\text{MnSb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{S}_4$  Mischkristallreihe der Fall ist.

Im zweiten Themenbereich ist die  $\text{FeSb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{S}_2\text{Br}$  Serie Gegenstand der Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit *A. Pointner* [3] und *M. F. Bräu* [4] entstand. Hier findet im Verlauf der Mischkristallreihe eine kontinuierliche Veränderung der Zellkonstanten und Zellvolumina gemäß der Regel von *L. Vegard* [43] statt, ohne dass eine Mischungslücke oder Zersetzung auftritt. Dieser Befund lässt sich auch anhand der dargestellten und mittels Einkristallstrukturanalyse untersuchten Verbindungen  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$ ,  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  und  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  bekräftigen. Ausgehend vom  $\text{FeUS}_3$  [45] werden hier auch zwei Gruppe-Untergruppe-Beziehung anhand der jeweiligen Bärnighausen-Stammbäume [27] aufgestellt, welche den strukturellen Übergang von  $\text{FeUS}_3$  zu zwei Verbindungen der allgemeinen Summenformel  $\text{MPnQ}_2\text{X}$  (M: Mn, Fe, Cd; Pn: Sb, Bi; Q: S, Se; X: Cl, Br, I) erläutern, die eine verzerrte und substituierte Variante des  $\text{FeUS}_3$  darstellen. Dabei ergibt sich für das in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) auftretende  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  [48, 49] ein klassengleicher Übergang 2.

Ordnung, bei dem eine Transformation der Zellachsen entsprechend  $a, b, c \rightarrow c, a, b$  auftritt. Beim  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  [3, 4] hingegen, das in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) kristallisiert, liegt ein translationsgleicher Übergang 2. Ordnung vor, der eine Transformation der Zellachsen entsprechend  $a, b, c \rightarrow b, -a, c$  beinhaltet. Zusammenfassend werden diese Übergänge in Abbildung 4.3 veranschaulicht.

Die Erweiterung der Strukturchemie des Quecksilbers stand im Zentrum des dritten Themenbereichs.

Dafür wurde zunächst die von *W. S. Brower et al.* [5] erstmals synthetisierte und von *W. G. Mumme* und *J. A. Watts* [6] röntgenographisch charakterisierte Verbindung  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  synthetisiert und ebenfalls röntgenographisch aber auch spektrometrisch untersucht.

Das im Anschluss daran beschriebene  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  wird durch ein  $[\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}]^-$ -Netzwerk aufgebaut in dessen Hohlräumen  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen über kovalente Hg-S-Bindungen eingebettet sind. Diese  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen werden von einer nur zu 50 % besetzten Hg-Lage erzeugt. Dabei ist der Abstand dieser  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen zueinander mit  $d(\text{Hg-Hg}) = 2,011(2) \text{ \AA}$  sehr gering, was eine Lagefehlordnung dieser dicht benachbarter Hg-Positionen nahelegt, wie sie auch schon für die Ag-Lagen der beiden strukturchemisch sehr ähnlichen Verbindungen  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$  von *M. Ruck* [102] angenommen wurde.

Die beiden Substanzen  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  und  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  lassen sich gut als Interkalationsverbindungen beschreiben, in denen  ${}^1[\text{BiCl}_5]^{2-}$ -Ketten aus eckenverknüpften  $\text{BiCl}_6^-$ -Oktaedern in eine  $[\text{Hg}_4\text{Q}_2]^{2+}$ -Teilstruktur (Q: S, Se) eingebettet sind. Im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  besteht diese  ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur aus gefalteten Schichten, welche aus  $\text{Hg}_8\text{S}_6$ -Ringen bestehen die ihrerseits von sich abwechselnden  $\text{Hg}_3\text{S}$ -Pyramiden und  $\text{Hg}_2$ -Hanteln gebildet werden. Im Gegensatz dazu besteht die  ${}^1[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur des  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  aus Doppelsträngen, die von sich abwechselnden  $\text{Hg}_6\text{Se}_4^-$ - und  $\text{Hg}_4\text{Se}_4^-$ -Ringen aufgebaut werden, wobei in den  $\text{Hg}_6\text{Se}_4^-$ -Ringen  $\text{Hg}_2$ -Hanteln enthalten sind.

Diese  $[\text{Hg}_4\text{Q}_2]^{2+}$ -Teilstrukturen von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  und  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  unterscheiden sich in erster Linie durch die unterschiedliche Vernetzung der enthaltenen  $\text{Hg}_8\text{S}_6^-$ ,  $\text{Hg}_6\text{Se}_4^-$  und  $\text{Hg}_4\text{Se}_4^-$ -Ringe, welche durch die Hg4-Lage bewirkt wird. So erzeugt diese Hg4-Lage im  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  aus den  $\text{Hg}_8\text{S}_6^-$ -Ringen eine schichtartige  ${}^2[\text{Hg}_4\text{S}_2]^{2+}$ -Teilstruktur, wohingegen im  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  durch eine fehlende Verknüpfung entlang  $b$  eine  ${}^1[\text{Hg}_4\text{Se}_2]^{2+}$ -Teilstruktur in Form von Doppelsträngen resultiert.



Diese beiden Substanzen stellen außerdem die ersten Vertreter von gemischtvalenten Quecksilber-Sulfid- bzw. Quecksilber-Selenid-Verbindungen dar, in denen die beiden für das Quecksilber häufigsten Oxidationszahlen +1 und +2 gleichermaßen auftreten und sich den enthaltenen Hg-Lagen eindeutig zuordnen lassen.

Die Struktur des zuletzt beschriebenen  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  besteht aus zickzackförmigen  $\infty^2 [\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ - und gefalteten  $\infty^2 [\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten, die parallel zur *bc*-Ebene angeordnet sind. Dabei werden die  $\infty^2 [\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schichten von  $\text{Hg}_6\text{Te}_6$ -Ringen aufgebaut, die eine dem Cyclohexan äquivalente Sesselkonformation aufweisen und aus miteinander verknüpften  $\text{Hg}_3\text{Te}$ -Pyramiden bestehen. Die  $\infty^2 [\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ -Schichten werden ihrerseits durch kantenverknüpfte  $\text{BiCl}_7$ -Polyeder aufgebaut. In den  $\infty^2 [\text{Hg}_3\text{Te}_2]^{2+}$ -Schichten wird das Quecksilber nahezu linear durch Tellur koordiniert, was vorher nur in einer Hochdruckmodifikation des  $\text{HgTe}$  [142, 143] gefunden werden konnte.

Somit konnte durch diese Arbeit auch das Strukturchemische Spektrum des Quecksilbers durch eine Reihe neu gefundener sowie der Verifizierung bereits bekannter Strukturelemente bestätigt und zum Teil deutlich erweitert werden, was dem Verständnis der Quecksilberchemie zu gute kommt.

## VII Literaturverzeichnis

- [1] *D. Kurowski*:  
Mangan-Chalkogenmetallate der 15. Gruppe und binäre Kupfertelluride  
Dissertation, Universität Regensburg, **2003**.
- [2] *A. Pfitzner und D. Kurowski*:  
A new Modification of  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  crystallizing in the  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  Structure Type.  
*Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 373-376.
- [3] *A. Pointner*:  
Die quaternären partiell halogenierten Mangan- und Eisensulfosalze: Synthese und  
Charakterisierung  
Zulassungsarbeit, Universität Regensburg, **2006**.
- [4] *M. F. Bräu*:  
Gruppe 11 und 12 Halogenide als Präparatives Hilfsmittel  
Dissertation, Universität Regensburg, **2007**.
- [5] *W. S. Brower, H. S. Parker und R. S. Roth*:  
Synthesis of mercury bismuth sulfide ( $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ ).  
*Mater. Res. Bull.* **1973**, *8*, 859-862.
- [6] *W. G. Mumme und J. A. Watts*:  
Mercury bismuth sulfide ( $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ ): crystal structure and relationship with the pavonite  
homologous series.  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, *B36*, 1300-1304.
- [7] *G. Brauer*:  
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden  
Erster Band, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1975**.
- [8] STOE WinXPOW, Version 1.08, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [9] X-Area Softwarepaket, Version 1.35, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2006**.
- [10] XPREP - DATA PREPARATION & SPACE EXPLORATION Ver. 5.1/NT  
Bruker Analytical X-ray Systems, **1997**.
- [11] X-RED32, Version 1.31, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [12] X-SHAPE, Version 2.07, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [13] *G. Sheldrick*:  
SHELX97 Programs for the solution and refinement of crystal structures, University of  
Göttingen, **1997**.
- [14] *L. J. Farrugia*:  
WINGX, Version 1.70.01.  
*J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.

- [15] *A. L. Spek*:  
PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, University of Utrecht, 2005.  
*J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.
- [16] *S. C. Abrahams* und *E. T. Keve*:  
Normal probability plot analysis of error in measured and derived quantities and standard deviations.  
*Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1971**, *A27*, 157-165.
- [17] *E. Parthé* und *L. M. Gelato*:  
The standardization of inorganic crystal-structure data.  
*Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1984**, *A40*, 169-183.
- [18] *T. Balic Zunic* und *I. Vickovic*:  
IVTON - program for the calculation of geometrical aspects of crystal structures and some crystal chemical applications.  
*J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 305-306.
- [19] *K. Brandenburg* und *H. Putz*:  
Endeavour, Version 1.2c, Crystal Impact GbR, **2000-2008**.
- [20] EDAX, Genesis, Version 4.52, **2005**.
- [21] Setsoft, Version 1.5, SETARAM Engineering, **2000**.
- [22] Bruins Instruments, Omega software, Version 3.3 **2006**.
- [23] *P. Kubelka* und *F. Munk*:  
Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche.  
*Z. tech. Phys.* **1931**, *1*, 593-601.
- [24] *J. Tauc*; *R. Grigorovici* und *A. Vancu*:  
Optical properties and electronic structure of amorphous germanium.  
*Phys. Status Solidi* **1966**, *15*, 627-637.
- [25] Resolution Pro software, Version 4.1.0.101, Varian Inc., **2006**.
- [26] *R. Dovesi*; *V. R. Saunders*; *C. Roetti*; *R. Orlando*; *C. M. Zicovich-Wilson*; *F. Pascale*; *B. Civalleri*; *K. Doll*; *N. M. Harrison*; *I. J. Bush*; *Ph. D' Arco* und *M. Llunell*:  
CRYSTAL06, user's guide Turin **2006**.
- [27] *H. Bärnighausen*:  
Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry.  
*Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139-175.
- [28] *T. Hahn*:  
International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry; Fifth Edition.  
Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [29] *S. Lee*; *E. Fischer*; *J. Czerniak* und *N. Nagasundaram*:  
Synthesis and structure of two phases with both extended and point defects:  
 $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{S}_4$  and  $\text{Mn}_{1-x}\text{Bi}_{2+y}\text{Se}_4$ .  
*J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 1-5.

- [30] *H. Djieutedjeu; P. F. P. Poudeu; N. J. Takas; J. P. A. Makongo; A. Rotaru; K. G. S. Ranmohotti; C. J. Anglin; L. Spinu und J. B. Wiley:*  
Structural-Distortion-Driven Cooperative Magnetic and Semiconductor-to-Insulator Transitions in Ferromagnetic FeSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>.  
Angew. Chem. Inter. Ed. **2010**, *49*, 10173-10177.
- [31] *H. Ott:*  
Die Strukturen von MnO, MnS, AgF, NiS, SnI<sub>4</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>,  
Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide.  
Z. Kristallogr. **1926**, *63*, 222-230.
- [32] *H. Franzen und C. Sterner:*  
The X-ray photoelectron spectra of MnS, MnSe, and MnTe  
J. Solid State Chem. **1978**, *25*, 227-230.
- [33] *V. M. Goldschmidt:*  
Geochemical distribution laws of the elements. VIII. Researches on the structure and properties of crystals.  
Matemat.-Naturv. Klasse **1927**, *8*, 7-156.
- [34] *W. Hofmann:*  
Die Struktur der Minerale der Antimonitgruppe.  
Z. Kristallogr. **1933**, *86*, 225-245.
- [35] *D. O. McKee und J. T. McMullan:*  
Comment on the structure of antimony trisulfide.  
Z. Kristallogr. **1975**, *142*, 447-449.
- [36] *E. Dönges:*  
Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. II. Über Selenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon(III)-selenide. Mit 2 Abbildungen.  
Z. Anorg. Allg. Chem. **1950**, *263*, 280-291.
- [37] *G. P. Voutsas; A. G. Papazoglou und P. J. Rentzeperis:*  
The crystal structure of antimony selenide, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.  
Z. Kristallogr. **1985**, *171*, 261-268.
- [38] *R. Caracas und X. Gonze:*  
First-principles study of the electronic properties of A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> minerals, with A= Bi, Sb and B= S, Se.  
Phys. Chem. Min. **2005**, *32*, 295-300.
- [39] *K. Lukaszewicz; J. Stepien-Damm; A. Pietraszko; A. Kajokas und J. Grigas:*  
Crystal structure, thermal expansion, dielectric permittivity and phase transitions of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.  
Pol. J. Chem. **1999**, *73*, 541-546.
- [40] *K. Schubert; K. Anderko; M. Kluge; H. Beeskow; M. Ilshner; E. Dorre und P. Esslinger:*  
Strukturuntersuchungen der Legierungsphasen Cu<sub>2</sub>Te, CuTe, Cu<sub>3</sub>Sb, InTe, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Pb<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> und Pb<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>.  
Naturwiss. **1953**, *40*, 269.

- [41] *E. Ya. Atabaeva; S. A. Mashkov und S. V. Popova:*  
Crystal structure of a new modification of bismuth selenide II.  
*Kristallografiya* **1973**, *18*, 173-174.
- [42] *S. Nakajima:*  
The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .  
*Phys. Chem. Solid* **1963**, *24*, 479-485.
- [43] *L. Vegard:*  
Die Konstruktion der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome.  
*Z. Phys.* **1921**, *5*, 17-26.
- [44] *R. D. Shannon:*  
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.  
*Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751-767.
- [45] *H. Noël und J. Padiou:*  
Crystal structure of iron uranium sulfide ( $\text{FeUS}_3$ ).  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1976**, *B32*, 1593-1595.
- [46] *L. Wang; Yi-C. Hung; S.-J. Hwu; H.-J. Koo und M.-H. Whangbo:*  
Synthesis, Structure, and Properties of a New Family of Mixed-Framework Chalcogenide Semiconductors:  $\text{CdSbS}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{CdBiS}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), and  $\text{CdBiSe}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ).  
*Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1219-1225.
- [47] *M. F. Bräu; F. Rau und A. Pfitzner:*  
Die inkommensurabel modulierten Strukturen  $\text{FeSbS}_2\text{Cl}$  und  $\text{FeSbSe}_2\text{Br}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2119.
- [48] *C. Doussier; P. Léone und Y. Moëlo:*  
Single crystal structure and magnetic properties of  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$ .  
*Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1387-1391.
- [49] *C. Doussier; G. André; P. Léone; E. Janod und Y. Moëlo:*  
Magnetic study of two isotopic manganese chloro-sulfides:  $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$  and the new compound  $\text{MnBiS}_2\text{Cl}$ .  
*J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 486-491.
- [50] *C. Doussier; Y. Moëlo und P. Léone:*  
Synthesis and crystal structures of four new bromo-chalcogenides:  $\text{MnSbS}_2\text{Br}$ ,  $\text{MnBiSe}_2\text{Br}$  and two allotropic forms of  $\text{MnSbSe}_2\text{Br}$ . Crystal chemistry of the  $\text{MnPnQ}_2\text{X}$  family ( $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).  
*Solid State Sci.* **2006**, *8*, 652-659.
- [51] *A. Yamamoto:*  
Crystallography of quasiperiodic crystals.  
*Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1996**, *A52*, 509-560.
- [52] *A. Pfitzner; M. Zabel und F. Rau:*  
Preparation and Crystal Structure of  $\text{MnBiS}_2\text{Br}$ .  
*Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 1977-1983.

- [53] *O. Tougait; J. A. Ibers und A. Mar:*  
Manganese antimony diselenide iodide, MnSbSe<sub>2</sub>I.  
Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. **2003**, C59, i77-i78.
- [54] *A. Pfitzner; M. Zabel und F. Rau:*  
Preparation and crystal structure of MnBiSe<sub>2</sub>I.  
Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, 631, 1439-1441.
- [55] *N. Alsen:*  
Röntgenographische Untersuchungen der Kristallstrukturen von Magnetkies, Breithauptit, Pentlandit, Millerit und verwandten Verbindungen.  
Geolog. Foerening. Stockholm **1925**, 47, 19-73.
- [56] *F. Xu und A. Navrotsky:*  
Enthalpies of formation of pyrrhotite Fe<sub>1-0.125x</sub>S (0≤x≤1) solid solutions  
Am. Mineral. **2010**, 95, 717-723.
- [57] *E. Dönges:*  
Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. I. Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts.  
Z. Anorg. Chem. **1950**, 263, 112-132.
- [58] *D. Siapkas; A. Bartzokas; G. P. Voutsas und P.J. Rentzeperis:*  
Crystal structure and optical lattice vibrations of SbSBr crystals.  
Z. Kristallogr. **1986**, 175, 305-315.
- [59] *T. Inushima:*  
X-ray study of crystal structure and diffuse scattering spectra of ferroelectric SbSBr having pseudo-Jahn-Teller phase transition.  
J. Phys. Chem. Solids **1999**, 60, 587-598.
- [60] *G. P. Voutsas und P. J. Rentzeperis:*  
The crystal structure of bismuth sulfide bromide, BiSBr.  
Z. Kristallogr. **1984**, 166, 153-158.
- [61] *A. F. Holleman; E. Wieberg und N. Wieberg:*  
Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage  
Walter de Gruyter Verlag Berlin und New York **2007**
- [62] *K. Brodersen:*  
Quecksilber – ein giftiges, nützliches und ungewöhnliches Edelmetall.  
Chem. uns. Zeit **1982**, 16, 23-31.
- [63] *L. W. McKeehan und P. P. Cioffi:*  
The crystal structure of mercury.  
Phys. Rev. **1922**, 19, 444-446.
- [64] *R. St. Amand und B. C. Giessen:*  
On the metastable system mercury-thallium.  
J. Less-Common Metals **1978**, 58, 161-172.
- [65] *J. E. Schirber:*  
Some properties of β-Hg  
Dissertation, Universität Iowa, **1961**.

- [66] *D. Grdenic*:  
The structural chemistry of mercury.  
Quart. Rev. **1965**, *19*, 303-328.
- [67] *K. Brodersen*:  
Dimercury(I)-Nitrogen Compounds and Other Addition Complexes of the  $^+Hg-Hg^+$  ion.  
Comments Inorg. Chem. **1981**, *1*, 207-225.
- [68] *C. A. Ghilardi; S. Midollini und S. Moneti*:  
X-ray crystal structure of  $[N(CH_2CH_2PPh_2)_3]_2Co_2(\mu-Hg_2)$ : the dimeric  $Hg_2^{2+}$  ion forms a linear bridge between the two cobalt atoms.  
Chem. Commun. **1981**, *16*, 865-866.
- [69] *F. Ebert und H. Woitinek*:  
Kristallstrukturen von Fluoriden. II.  $HgF$ ,  $HgF_2$ ,  $CuF$  and  $CuF_2$ .  
Z. Anorg. Allg. Chem. **1933**, *210*, 269-272.
- [70] *H. J. Deiseroth*:  
Alkalimetall-Amalgame.  
Chem. uns. Zeit **1991**, *25*, 83-86.
- [71] *H. J. Deiseroth und A. Strunck*:  
 $Hg_8$ -Cluster ("Mercuban") in  $Rb_{16}Hg_{18}$ .  
Angew. Chem. **1989**, *101*, 1286-1287.
- [72] *E. Biehl und H.-J. Deiseroth*:  
 $K_2Hg_7$  und  $Rb_2Hg_7$ , zwei Vertreter eines neuen Strukturtyps binärer intermetallischer Verbindungen.  
Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, *625*, 1337-1342.
- [73] *H.-J. Deiseroth und E. Biehl*:  
 $NaK_{29}Hg_{48}$ : A Contradiction to or an Extension of Theoretical Concepts to Rationalize the Structures of Complex Intermetallics?  
J. Solid State Chem. **1999**, *147*, 177-184.
- [74] *I.-C. Hwang; T. Drews und K. Seppelt*:  
 $Mg(NH_3)_6Hg_{22}$ , a Mercury Intercalation Compound.  
J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 8486-8489.
- [75] *R. D. Ellison; H. A. Levy und K. W. Fung*:  
Crystal and molecular structure of trimercury chloroaluminate,  $Hg_3(AlCl_4)_2$ .  
Inorg. Chem. **1972**, *11*, 833-836.
- [76] *B. D. Cutforth; C. G. Davies; P. A. W. Dean; R. J. Gillespie; P. R. Ireland und P. K. Ummat*:  
Preparation and Raman spectra of compounds of the trimercury( $^{2+}$ ) cation. Crystal structure of trimercury bis(hexafluoroarsenate(V))  $Hg_3(AsF_6)_2$ .  
Inorg. Chem. **1973**, *12*, 1343-1347.
- [77] *I. D. Brown; R. J. Gillespie; K. R. Morgan; J. F. Sawyer; K. J. Schmidt; Z. Tun; P. K. Ummat und J. E. Vekris*:  
Preparation and crystal structure of  $Hg_3(NbF_5)_2SO_4$ ,  $Hg_3(TaF_5)_2SO_4$ , and  $Hg_4(Ta_2F_{11})_2$ .  
Inorg. Chem. **1987**, *26*, 689-693.

- [78] *B. D. Cutforth; R. J. Gillespie; P. Ireland; J. F. Sawyer und P. K. Ummat:*  
Preparation and crystal structure of tetramercury bis(hexafluoroarsenate)  $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ .  
*Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1344-1347.
- [79] *I. D. Brown; B. D. Cutforth; C. G. Davies; R. J. Gillespie; P. R. Ireland und J. E. Vekris:*  
Alchemists' gold, mercury gold fluoride ( $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$ ). X-ray crystallographic study of a  
novel disordered mercury compound containing metallicity bonded infinite cations.  
*Can. J. Chem.* **1974**, 52, 791-793.
- [80] *H. E. Buckley und W. S. Vernon:*  
The crystal structures of the sulfides of mercury.  
*Min. Mag.* **1925**, 20, 382-392.
- [81] *K. L. Aurivillius:*  
Crystal structure of cinnabar.  
*Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 1413-1436.
- [82] *P. Auvray und F. Genet:*  
Refining the crystal structure of cinnabar,  $\alpha$ -mercury(II) sulfide.  
*Bull. Soc. fr. de Minéral. Cristallogr.* **1973**, 96, 218-219.
- [83] *T. Schleid; P. Lauxmann und C. Schneck:*  
Röntgenographische Einkristalluntersuchungen an  $\alpha$ -(HgS) (Zinnober).  
*Z. Kristallogr., Supp. Issue.* **1999**, 16, 95.
- [84] *W. F. de Jong:*  
Die Struktur des Tiemannit und Koloradoit.  
*Z. Kristallogr.* **1926**, 63, 466-472.
- [85] *S. Yu. Paranchich; L. D. Paranchich; V. N. Makogonenko und V. B. Lototskii:*  
Structural, electric, and thermal properties of  $\text{Fe}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ .  
*Inorg. Mater.* **1989**, 25, 198-201.
- [86] *W. Palosz und H. Wiedemeier:*  
Mass flux, Crystal composition and Solid solubility studies of the  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te} - \text{HgI}_2$   
vapor transport system.  
*J. Less-Common Metals* **1989**, 156, 299-324.
- [87] *I. H. Brækken und L. Harang:*  
Die Kristallstruktur einiger orthorhombischer Verbindungen des Typs  $\text{MX}_2$ .  
*Z. Kristallogr.* **1928**, 68, 123-138.
- [88] *H. Brækken und W. Scholten:*  
Die Kristallstruktur des Quecksilberchlorids  $\text{HgCl}_2$ .  
*Z. Kristallogr.* **1934**, 89, 448-455.
- [89] *V. Subramanian und K. Seff:*  
Mercuric chloride, a redetermination.  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1980**, B36, 2132-2135.
- [90] *R. J. Havighurst:*  
Crystal structure of the mercurous halides.  
*Am. J. Sci.* **1925**, 10, 15-28.



- [91] *N. J. Calos; C. H. L. Kennard und R. L. Davis:*  
The structure of calomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , derived from neutron powder data.  
*Z. Kristallogr.* **1989**, *187*, 305-307.
- [92] *M. A. Nusimovici und A. Meskaoui:*  
Raman Scattering by  $\alpha$ -HgS (Cinnabar).  
*Phys. Stat. Sol. B:* **1973**, *58*, 121-125.
- [93] *W. Imano; C. T. Simpson; W. M. Becker und A. K. Ramdas:*  
Resonant Raman effect in cinnabar.  
*Phys. Rev. B:* **1980**, *21*, 634-642.
- [94] *S. V. Gotoshia und L. V. Gotoshia:*  
Laser Raman and resonance Raman spectroscopies of natural semiconductor mineral cinnabar,  $\alpha$ -HgS, from various mines.  
*J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 115406/1-115406/6.
- [95] *K. Trentelman:*  
A note on the characterization of bismuth black by Raman microscopy.  
*J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 585-589.
- [96] *S. Kharbish; E. Libowitzky und A. Beran:*  
Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal  $\text{XS}_3$  groups ( $\text{X} = \text{Sb, Bi}$ ) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite, and bournonite.  
*J. Miner.* **2009**, *21*, 325-333.
- [97] *G. P. Voutsas und P. J. Rentzeperis:*  
The crystal structure of the paraelectric bismuth thiochloride,  $\text{BiSCl}$ .  
*Z. Kristallogr.* **1980**, *152*, 109-118.
- [98] *A. J. Schultz; J. M. Williams; N. D. Miro; A. G. MacDiarmid und A. J. Heeger:*  
A neutron diffraction investigation of the crystal and molecular structure of the anisotropic superconductor  $\text{Hg}_3\text{AsF}_6$ .  
*Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 646-649.
- [99] *Z. Tun und I. D. Brown:*  
The low-temperature structures of mercury hexafluoroantimonate ( $\text{Hg}_{3-\delta}\text{SbF}_6$ ) and mercury hexafluorotantalate ( $\text{Hg}_{3-\delta}\text{TaF}_6$ ).  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1986**, *B42*, 209-213.
- [100] *Z. Tun und I. D. Brown:*  
The structure of mercury hexafluoroantimonate  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{SbF}_6$ .  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *B38*, 2321-2324.
- [101] *Z. Tun; I. D. Brown und P. K. Ummat:*  
The room-temperature structures of mercury niobium fluoride,  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{NbF}_6$ , and mercury tantalum fluoride,  $\text{Hg}_{3-\delta}\text{TaF}_6$ .  
*Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1984**, *C40*, 1301-1303.
- [102] *M. Ruck:*  
Synthese und Kristallstrukturen der quaternären Chalkogenidchloride  $\text{AgBi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  und  $\text{AgBi}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1537-1540.

- [103] *Yu. V. Voroshilov; V. A. Khudolii; V. V. Pan'ko und Yu. V. Minets:*  
Phase equilibria in the HgS-HgTe-HgBr<sub>2</sub> system and crystal structure of Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> and Hg<sub>3</sub>TeBr<sub>4</sub>.  
Inorg. Mater. **1996**, 32, 1281-1286.
- [104] *H. Puff; G. Lorbacher und D. Heine:*  
Quecksilberchalkogen-Fluorosilicate.  
Naturwiss. **1969**, 56, 461.
- [105] *J. Beck und S. Hedderich:*  
Expanded polycationic mercury-chalcogen networks in the layered compounds Hg<sub>3</sub>E<sub>2</sub>[MX<sub>6</sub>] (E = S, Se; M = Zr, Hf; X = Cl, Br).  
J. Solid State Chem. **2003**, 172, 12-16.
- [106] *N. V. Pervukhina; S. V. Borisov; S. A. Magarill; D. Yu. Naumov und V. I. Vasiliev:*  
Crystal structure of the synthetic analog of radtkeite Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
J. Struct. Chem. **2004**, 45, 720-723.
- [107] *D. Grdenic und C. Djordjevic:*  
The mercury-mercury bond length in the mercurous ion. II. The crystal structure of mercurous fluoride.  
J. Chem. Soc. **1956**, 1956, 1316-1319.
- [108] *E. Dorm:*  
Crystal chemistry of the mercurous ion and of mercurous salts.  
Chem. Commun., Univ. Stockholm **1970**, 1970, 1-25.
- [109] *E. Hylleraas:*  
Die Anordnung der Atome in den tetragonalen Kristallen der einwertigen Quecksilberhalogenide Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>.  
Berechnung der optischen Doppelbrechung von Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
Z. Phys. **1926**, 36, 859-896.
- [110] *R. J. Havighurst:*  
Parameters in crystal structure. The mercurous halides.  
J. Am. Chem. Soc. **1926**, 48, 2113-2125.
- [111] *M. L. Huggins und P. L. Magill:*  
The crystal structures of mercuric and mercurous iodides.  
J. Am. Chem. Soc. **1927**, 49, 2357-2367.
- [112] *S. C. Nyburg; G. A. Ozin und J. T. Szymanski:*  
Crystal and molecular structure of bismuth trichloride.  
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **1971**, B27, 2298-2304.
- [113] *S. C. Nyburg; G. A. Ozin und J. T. Szymanski:*  
Crystal and molecular structure of bismuth trichloride. Erratum.  
Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. **1972**, B28, 2885.
- [114] *H. Bartl:*  
Meßzeitersparnis durch Profilauswertung bei der Registrierung von Neutroneneinkristallreflexen. Die Kristallstruktur von Wismuttrichlorid, BiCl<sub>3</sub>.  
Fresenius Z. Anal. Chem. **1982**, 312, 17-18.

- [115] *F. Benachenhou; G. Mairesse; G. Nowogrocki und D. Thomas:*  
Structural studies cesium-potassium-bismuth mixed chlorides relation to the crystal structures of  $A_2BMX_6$ ,  $A_3MX_6$ , and  $A_2MX_6$ .  
*J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 13-26.
- [116] *L. R. Morss und W. R. Robinson:*  
Crystal structure of cesium sodium bismuth hexachloride  $Cs_2NaBiCl_6$ .  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, *B28*, 653-654.
- [117] *G. Meyer; S. J. Hwu und J. D. Corbett:*  
Low-temperature crystal growth of  $Cs_2LiLuCl_8$ -II and  $Cs_2KScCl_8$  under reducing conditions and their structural refinement.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 208-212.
- [118] *J. Beck; S. Hedderich und U. Neisel:*  
Synthesis and Crystal Structures of  $Hg_6Sb_5Br_7$ ,  $Hg_6As_4BiCl_7$ , and  $Hg_6Sb_4BiBr_7$ , Built of a Polycationic Mercury-Pnictide Framework with Trapped Anions.  
*J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 350-355.
- [119] *A. A. Udovenko; R. L. Davidovich; M. A. Medkov; R. G. Gerr und Yu. T. Struchkov:*  
Crystal structure of the ternary salt tripotassium hexachlorobismuthate · 2 potassium chloride · potassium hydrogen fluoride ( $KH_3F_4$ ).  
*Koordinats Khim* **1987**, *13*, 274-278.
- [120] *A. A. Udovenko und R. L. Davidovich:*  
Crystal structure of ternary salt  $K_3BiCl_{6,2}KClKH_3F_4$  at 103 K.  
*Koordinats Khim* **1991**, *17*, 1545-1546.
- [121] *M. Atoji und T. Watanabe:*  
X-ray investigation of  $Co(NH_3)_6PbCl_6$  and  $Co(NH_3)_6BiCl_6$ .  
*J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1045-1046.
- [122] *K. Prassides; P. Day und A. K. Cheetham:*  
Crystal structures of mixed-valency and mixed-metal salts  $A_2MIII_{0,5}SbV_{0,5}X_6$  ( $A = Rb, Cs$ ;  $M = Sb, Bi, In, Tl, Fe, Rh$ ;  $X = Cl, Br$ ). A powder neutron diffraction study.  
*Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 545-552.
- [123] *I. Belkhal; R. Mokhlisse; B. Tanouti; K.-F. Hesse und W. Depmeier:*  
Crystal structure of  $(NH_4)_3BiCl_6$ .  
*Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1997**, *34*, 1085-1091.
- [124] *E. Herdtweck und U. Kreusel:*  
Structure of tetrakis(dimethylammonium) chloride hexachlorobismuthate(III),  $\{(C H_3)_2NH_2\}^+_4Cl[BiCl_6]^{3-}$ .  
*Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *C49*, 318-320.
- [125] *J. Lefebvre; P. Carpenter und R. Jakubas:*  
Structures and phase transition in the ferroelectric crystal of pentakis(methylammonium) undecachlorodibismuthate(III):  $[NH_3(CH_3)]_5Bi_2Cl_{11}$ .  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *B47*, 228-234.
- [126] *S. Jarraya; R. B. Hassen; A. Daoud und T. Jouini:*  
Dimethylammonium pentachlorobismuthate(III).  
*Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *C51*, 2537-2578.

- [127] *H. Ishihara; K. Yamada; T. Okuda und A. Weiss:*  
The structures of  $M_2X_9^{3-}$  ( $M = Bi$ ;  $X = Cl, Br$ ) ions determined by Rietveld analysis of x-ray powder diffraction data.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 380-383.
- [128] *B. Kruss und M. L. Ziegler:*  
Crystal and molecular structure of thiotriithiazyl tetrachlorobismuthate,  $(S_4N_3)BiCl_4$ .  
*Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1972**, *27b*, 1282-1283.
- [129] *K. Kihara und T. Sudo:*  
Crystal structures of  $\beta$ - $Cs_3Sb_2Cl_9$  and  $Cs_3Bi_2Cl_9$ .  
*Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1974**, *B30*, 1088-1093.
- [130] *G. Meyer und A. Schönemund:*  
Zur Kenntnis der Hochtemperatur-Phasenumwandlung bei  $Cs_3Bi_2Cl_9$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *468*, 185-192.
- [131] *I. Belkhal; R. Mokhlisse; B. Tanouti; K. F. Hesse und W. Depmeier:*  
Crystal structure of tris(mono-methylammonium)nonachloro-dibismuthate(III),  $(CH_3NH_3)_3Bi_2Cl_9$ .  
*Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 139-140.
- [132] *M. Wojtas; G. Bator; R. Jakubas; J. Zaleski; B. Kosturek und J. Baran:*  
Crystal structure, phase transitions and ferroelastic properties of  $[(CH_3)_2NH_2]_3[Bi_2Cl_9]$ .  
*J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 425-434.
- [133] *H. Stammreich und T. T. Sans:*  
Hg-Hg stretching frequencies and bond length in mercurous compounds.  
*J. Mol. Struct.* **1967**, *1*, 55-60.
- [134] *J. R. Durig; K. K. Lau; G. Nagarajan; M. Walker und J. Bragin:*  
Vibrational Spectra and Molecular Potential Fields of Mercurous Chloride, Bromide, and Iodide.  
*J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 2130-2139.
- [135] *T. Osaka:*  
Far-Infrared Absorption Spectra of Mercurous Halides.  
*J. Chem. Phys.* **1970**, *54*, 863-867.
- [136] *E. Denchik; S. C. Nyburg; G. A. Ozin und J. T. Szymanski:*  
Raman Spectra of Gaseous and Solid Bismuth Trichloride. Resonance Fluorescence Spectra of gaseous  $BiCl$  and  $BiBr$ .  
*Inorg. Phys. Theor.* **1971**, *20*, 3157-3159.
- [137] *H. Puff und R. Kohlschmidt:*  
Die Kristallstruktur von  $Hg_3S_2Cl_2$ .  
*Naturwiss.* **1962**, *49*, 299-300.
- [138] *J. Beck und S. Hedderich:*  
Synthesis and Crystal Structure of  $Hg_3S_2I_2$  and  $Hg_3Se_2I_2$ , New Members of the  $Hg_3E_2X_2$  Family.  
*J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 73-76.
- [139] *K. Kumazaki:*  
Dielectric Constant in  $Zn_xHg_{1-x}Se$  Determined by Raman Scattering.  
*Phys. Stat. Sol. B:* **1990**, *160*, K173-K176.

- [140] *Yu. V. Minets; Yu. V. Voroshilov und V. V. Pan'ko:*  
The structures of mercury chalcogenhalogenides  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Hal}_2$ .  
*J. Alloys Compd.* **2004**, *367*, 109-114.
- [141] *J. Li; Z. Chen; K.-C. Lam; S. Mulley und D. M. Proserpio:*  
 $\text{Rb}_2\text{Hg}_3\text{Te}_4$ : A New Layered Compound Synthesized from Solvothermal Reactions.  
*Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 684-687.
- [142] *N. G. Wright; M. I. McMahon; R. J. Nelmes und A. San-Miguel:*  
Crystal structure of the cinnabar phase of mercury telluride ( $\text{HgTe}$ ).  
*Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *48*, 13111-13114.
- [143] *A. San-Miguel; N. G. Wright; M. I. McMahon und R. J. Nelmes:*  
Pressure evolution of the cinnabar phase of  $\text{HgTe}$ .  
*Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1995**, *51*, 8731-8736.
- [144] *J. Beck und St. Wagner:*  
Lewis-Säure-Base-Reaktionen von Goldtrihalogeniden mit Bismuttrihalogeniden - Synthese und  
Kristallstrukturen von  $\text{AuBiX}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1810-1814.
- [145] *J. Beck und M. Hengstmann:*  
Das Addukt von  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ :  $[\text{BiCl}]$ -Hanteln in der Struktur von  $[\text{BiCl}][\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 433-437.
- [146] *A. Baumann; J. Beck und T. Hilbert:*  
Octachalcogen cations  $\text{Te}_8^{2+}$ ,  $\text{Se}_8^{2+}$ , and mixed  $(\text{Te}_{8-x}\text{Se}_x)_8^{2+}$  stabilized by  
chlorometallates of Bi, Zr, and Hf: synthesis and crystal structures of  $\text{Se}_8[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$  and  
 $\text{E}_8[\text{MCl}_6]$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ).  
*Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1999**, *54*, 1253-1259.
- [147] *J. Beck und T. Hilbert:*  
Selen-Polykationen stabilisiert durch polymere Chlorobismutat-Anionen: Synthesen und  
Kristallstrukturen von  $\text{Se}_4[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$  und  $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_5\text{Cl}_{17}]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 837-844.
- [148] *J. Beck; A. Fischer und A. Stankowski:*  
Polymere, bandförmige Tellurkationen in den Strukturen des Chloroberyllats  $\text{Te}_7[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$  und  
des Chlorobismutats  $(\text{Te}_4)(\text{Te}_{10})[\text{Bi}_4\text{Cl}_{16}]$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2542-2548.
- [149] *V. Dubenskyy und M. Ruck:*  
Das Subchlorid  $\text{Bi}_{16}\text{PdCl}_{22}$ :  $\text{Pd}@\text{Bi}_{10}^{4+}$ -Polykationen in einem Raumnetzwerk aus  
Chlorobismutat(III)-Anionen.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2458-2462.
- [150] *S. Hampel; P. Schmidt und M. Ruck:*  
Synthese, thermochemische Eigenschaften und Kristallstruktur von  $\text{Bi}_7\text{Cl}_{10}$ .  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 272-283.
- [151] *R. M. Friedman und J. D. Corbett:*  
Synthesis and crystal structure of dodecabismuth tetradecachloride,  $\text{Bi}_{12}\text{Cl}_{14}$ .  
*Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 525-527.

- [152] *K. K. Tiong; P. M. Amirtharaj; P. Parayanthal und F. H. Pollak:*  
Raman Scattering from  $(1\bar{1}0)$   $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}$ .  
*Solid State Commun.* **1984**, *50*, 891-894.
- [153] *Z. C. Feng und S. Perkowitz:*  
Raman and resonant Raman scattering from the HgTe/CdTe superlattice.  
*Phys. Rev. B:* **1990**, *41*, 6057.

# A Anhang

## A.1 Übersicht der Publikationen und Posterbeiträge

Zur Wahrung der Priorität wurden folgende Publikationen und Tagungsbeiträge vor Abschluss diese Dissertation veröffentlicht:

### Veröffentlichungen

*A. E. Voinescu; D. Touraud; A. Lecker; A. Pfitzner; W. Kunz und B. W. Ninham:*  
Mineralization of CaCO<sub>3</sub> in the presence of egg white lysozyme.  
Langmuir **2007**, 23(24), 12269-12274.

*A. E. Voinescu; D. Touraud; A. Lecker; A. Pfitzner; L. Kienle und W. Kunz:*  
Initiation of Vaterite-Aragonite CaCO<sub>3</sub> Particles from Silicate-Casein Sols.  
J. Phys. Chem. C **2008**, 112(45), 17499-17506.

*D. Weinzierl; D. Touraud; A. Lecker; A. Pfitzner und W. Kunz:*  
Controlled preparation of hollow zinc oxide microspheres from aqueous solution using hexamethylenetetramine and cysteine.  
Mater. Res. Bull. C **2008**, 43(1), 62-67.

### Tagungsbeiträge

20.-23. September 2006 13. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Aachen  
A. Lecker, D. Kurowski, A. Pfitzner  
Synthese und Charakterisierung der Mischkristallreihe  
MnSb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Se<sub>4</sub>

24.-26. September 2008 14. Vortragstagung der GDCh Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Bayreuth  
A. Lecker, A. Pfitzner  
Synthese und Charakterisierung der Verbindung Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>

20.-23. September 2009 European Conference on Solid State Chemistry ECSSC XII, Münster  
A. Lecker, A. Pfitzner  
Synthesis and Crystal Structure of Hg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>

## A.2 Definitionen

### A.2.1 Definitionen zur Einkristallstrukturanalyse

Maßzahl für die Übereinstimmung Symmetrieäquivalenter Reflexe  $R_{\text{int}}$ :

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum ||F_0|^2 - |\overline{F_0}|^2|}{\sum |F_0|^2}$$

Gütefaktoren der least-squares-Verfeinerung  $R_1$ ,  $wR_2$  und  $Goof$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}; wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]}}; Goof = \sqrt{\frac{[w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{n - p}}$$

$n$  = Anzahl der Reflexe,  $p$  = Anzahl der Parameter

$$w = \frac{1}{(\sigma^2(F_0^2) + (0,01 \cdot u \cdot F_0^2)^2)}$$

$U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Die Koeffizienten  $U_{ij}$  des Tensors des anisotropen Temperaturfaktors besitzt folgende Form:

$$-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U_{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot a^* \cdot b^* \cdot U_{12} + \dots)$$

### A.2.2 Definitionen zur Pulverdiffraktometrie

$$R_p = \frac{\sum |y_0 - y_c|}{\sum y_0}; wR_p = \sqrt{\frac{\sum w(y_0 - y_c)^2}{\sum w y_0^2}}; R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum |I_0|}$$

$y_0, y_c$ : beobachtete und berechnete Einzelzählrate im Pulverdiffraktogramm

$w$ : Gewichtung einer Zählrate  $w = \frac{1}{y_0}$

$I_0, I_c$ : beobachtete und berechnete Intensität (Integrierte Fläche unter den Bragg-Peaks)



## A.3 Die kristallographischen Daten von Kapitel 3

### A.3.1 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$

**Table A.3.1:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$

Verbindung	$\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$
Molmasse / g/mol	523,29
Kristallfarbe	dunkelgrau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 12,7422(2)$ $b = 3,8545(7)$ $c = 14,9028(2)$ $\beta = 114,564(1)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	665,70(1), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	5,232
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	35,826
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2)
Θ-Bereich / °	3,01 - 25,33
<i>hkl</i> -Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -4 \leq k \leq 4, -17 \leq l \leq 17$
gesammelte Reflexe	2506
unabhängige Reflexe	638
Absorptionskorrektur	numerisch
Vollständigkeit	90,1 %
<i>Goof</i>	1,015
Parameter	49
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0400; 0,0308
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma]$	0,0420; 0,1084
$R_1, wR_2$ [alle Reflexe]	0,0465; 0,1105
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+1,303; -1,724

**Table A.3.2:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotrope

Auslenkungsparameter von  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$

Atom	Wyckofflagen	Besetzung	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mn(1)	2 <i>a</i>	0,96(1)	0	0	0	0,044(2)
Bi(3)	2 <i>a</i>	0,04(1)	0	0	0	0,044(2)
Mn(2)	2 <i>d</i>	0,98(1)	0	0,5	0,5	0,043(2)
Bi(1)	4 <i>i</i>	0,56(3)	0,3558(1)	0	0,1296(1)	0,043(1)
Sb(1)	4 <i>i</i>	0,44(3)	0,3558(1)	0	0,1296(1)	0,043(1)
Bi(2)	4 <i>i</i>	0,52(3)	0,2811(1)	0	0,6358(1)	0,039(1)
Sb(2)	4 <i>i</i>	0,48(3)	0,2811(1)	0	0,6358(1)	0,039(1)
S(1)	4 <i>i</i>	1,0	0,3363(5)	0	0,3275(3)	0,044(1)
S(2)	4 <i>i</i>	1,0	0,6552(5)	0	0,0469(3)	0,041(1)
S(3)	4 <i>i</i>	1,0	0,0121(4)	0	0,1782(3)	0,043(1)
S(4)	4 <i>i</i>	1,0	0,1167(4)	0	0,4601(3)	0,038(1)

**Table A.3.3:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Mn}_{0,97}\text{Sb}_{0,92}\text{Bi}_{1,10}\text{S}_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn(1)/Bi(3)	0,041(3)	0,031(2)	0,062(2)	0	0,025(2)	0
Mn(2)	0,036(3)	0,036(2)	0,056(2)	0	0,020(2)	0
Bi(1)/Sb(1)	0,044(1)	0,033(1)	0,053(1)	0	0,022(1)	0
Bi(2)/Sb(2)	0,043(1)	0,035(1)	0,055(1)	0	0,022(1)	0
S(1)	0,041(3)	0,039(2)	0,053(2)	0	0,022(2)	0
S(2)	0,040(3)	0,033(2)	0,052(2)	0	0,021(2)	0
S(3)	0,041(3)	0,034(2)	0,053(2)	0	0,019(2)	0
S(4)	0,034(3)	0,032(2)	0,049(2)	0	0,018(2)	0

**A.3.2** Die kristallographischen Daten von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ **Table A.3.4:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ 

Verbindung	$\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$
Molmasse / g/mol	606,20
Kristallfarbe	dunkelgrau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 12,7681(2)$ $b = 3,9179(1)$ $c = 14,7544(3)$ $\beta = 115,295(2)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	667,31(2), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	6,034
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	56,536
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	3,05 - 28,08
<i>hkl</i> -Bereich	$-16 \leq h \leq 16, -4 \leq k \leq 4, -19 \leq l \leq 19$
gesammelte Reflexe	2706
unabhängige Reflexe	877
Vollständigkeit	93,7%
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,074
Parameter	47
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0717; 0,0522
$R_1; wR_2 [I > 2\sigma]$	0,0346; 0,0858
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0390; 0,0879
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+2,525; -1,830

**Table A.3.5:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotropeAuslenkungsparameter von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ 

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Mn(1)	$2a$	0,92(1)	0	0	0	0,024(1)
Bi(3)	$2a$	0,08(1)	0	0	0	0,024(1)
Mn(2)	$2d$	0,96(1)	0	0,5	0,5	0,026(1)
Bi(1)	$4i$	1,0	0,3532(1)	0	0,1307(1)	0,024(1)
Bi(2)	$4i$	1,0	0,2844(1)	0	0,6381(1)	0,026(1)
S(1)	$4i$	1,0	0,3378(3)	0	0,3269(3)	0,022(1)
S(2)	$4i$	1,0	0,6555(3)	0	0,0509(3)	0,021(1)
S(3)	$4i$	1,0	0,0126(3)	0	0,1797(3)	0,023(1)
S(4)	$4i$	1,0	0,1164(3)	0	0,4595(3)	0,021(1)

**Table A.3.6:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Bi}_{2,04}\text{S}_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn(1)/Bi(3)	0,020(2)	0,022(2)	0,032(2)	0	0,012(1)	0
Mn(2)	0,018(1)	0,028(2)	0,029(2)	0	0,008(1)	0
Bi(1)	0,022(1)	0,023(1)	0,027(1)	0	0,010(1)	0
Bi(2)	0,022(1)	0,026(1)	0,030(1)	0	0,009(1)	0
S(1)	0,020(2)	0,024(2)	0,025(2)	0	0,012(1)	0
S(2)	0,018(2)	0,021(2)	0,025(2)	0	0,010(1)	0
S(3)	0,016(2)	0,021(2)	0,028(2)	0	0,005(1)	0
S(4)	0,017(2)	0,021(2)	0,025(2)	0	0,010(1)	0

### A.3.3 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$

**Table A.3.7:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$

Verbindung	$\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$
Molmasse / g/mol	617,43
Kristallfarbe	dunkelgrau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 13,3388(3)$ $b = 3,9733(1)$ $c = 15,3136(3)$ $\beta = 115,775(2)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	730,87(2), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	5,611
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	28,934
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	2,95 - 25,68
<i>hkl</i> -Bereich	$-16 \leq h \leq 16, -4 \leq k \leq 4, -18 \leq l \leq 18$
gesammelte Reflexe	2952
unabhängige Reflexe	792
Vollständigkeit	98,4%
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,090
Parameter	47
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0382; 0,0241
$R_1; wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0318; 0,0804
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0346; 0,0816
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+1,208; -1,430

**Table A.3.8:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotrope

Auslenkungsparameter von  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mn(1)	$2a$	0,84(1)	0	0	0	0,040(1)
Sb(3)	$2d$	0,16(1)	0	0	0	0,040(1)
Mn(2)	$2d$	0,92(1)	0	0,5	0,5	0,030(1)
Sb(1)	$4i$	1,0	0,3576(1)	0	0,1243(1)	0,035(1)
Sb(2)	$4i$	1,0	0,2739(1)	0	0,6336(1)	0,034(1)
Se(1)	$4i$	1,0	0,6589(1)	0	0,0535(1)	0,032(1)
Se(2)	$4i$	1,0	0,1161(1)	0	0,4569(1)	0,030(1)
Se(3)	$4i$	1,0	0,0114(1)	0	0,1815(1)	0,036(1)
Se(4)	$4i$	1,0	0,3363(1)	0	0,3227(1)	0,032(1)

**Table A.3.9:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Mn}_{0,88}\text{Sb}_{2,08}\text{Se}_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn(1)/Sb(3)	0,036(1)	0,031(1)	0,052(1)	0	0,019(1)	0
Mn(2)	0,024(1)	0,025(1)	0,039(1)	0	0,012(1)	0
Sb(1)	0,038(1)	0,030(1)	0,038(1)	0	0,017(1)	0
Sb(2)	0,031(1)	0,029(1)	0,040(1)	0	0,013(1)	0
Se(1)	0,032(1)	0,028(1)	0,037(1)	0	0,018(1)	0
Se(2)	0,027(1)	0,025(1)	0,037(1)	0	0,014(1)	0
Se(3)	0,034(1)	0,029(1)	0,039(1)	0	0,011(1)	0
Se(4)	0,033(1)	0,028(1)	0,038(1)	0	0,018(1)	0

**A.3.4** Die kristallographischen Daten von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ **Table A.3.10:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ 

Verbindung	$\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$
Molmasse / g/mol	650,75
Kristallfarbe	dunkelgrau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 13,3487(3)$ $b = 3,9942(1)$ $c = 15,3012(3)$ $\beta = 115,810(1)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	734,44(2), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	5,885
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	36,848
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	2,96 - 25,06
<i>hkl</i> -Bereich	$-15 \leq h \leq 15, -4 \leq k \leq 4, -18 \leq l \leq 18$
gesammelte Reflexe	2811
unabhängige Reflexe	721
Vollständigkeit	95,6%
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,148
Parameter	49
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0493; 0,0373
$R_1; wR_2 [I > 2\sigma]$	0,0371; 0,0912
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0413; 0,0926
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+1,645; -1,141

**Table A.3.11:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotropeAuslenkungsparameter von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ 

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Mn(1)	$2a$	0,92(2)	0	0	0	0,036(1)
Sb(3)	$2a$	0,08(2)	0	0	0	0,036(1)
Mn(2)	$2d$	0,96(1)	0	0,5	0,5	0,036(1)
Sb(1)	$4i$	0,80(1)	0,2756(1)	0	0,6342(1)	0,039(1)
Bi(1)	$4i$	0,20(1)	0,2756(1)	0	0,6342(1)	0,039(1)
Sb(2)	$4i$	0,80(1)	0,3563(1)	0	0,1258(1)	0,036(1)
Bi(2)	$4i$	0,20(1)	0,3563(1)	0	0,1258(1)	0,036(1)
Se(1)	$4i$	1,0	0,3373(1)	0	0,3233(1)	0,036(1)
Se(2)	$4i$	1,0	0,6579(1)	0	0,0539(1)	0,034(1)
Se(3)	$4i$	1,0	0,0121(1)	0	0,1820(1)	0,037(1)
Se(4)	$4i$	1,0	0,1156(1)	0	0,4563(1)	0,033(1)

**Table A.3.12:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Mn}_{0,94}\text{Sb}_{1,64}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn(1)/Sb(3)	0,030(2)	0,035(2)	0,040(2)	0	0,013(1)	0
Mn(2)	0,029(1)	0,038(2)	0,038(2)	0	0,011(1)	0
Bi(1)/Sb(1)	0,034(1)	0,039(1)	0,037(1)	0	0,010(1)	0
Bi(2)/Sb(2)	0,034(1)	0,036(1)	0,034(1)	0	0,012(1)	0
Se(1)	0,035(1)	0,039(1)	0,034(1)	0	0,015(1)	0
Se(2)	0,029(1)	0,036(1)	0,034(1)	0	0,012(1)	0
Se(3)	0,031(1)	0,037(1)	0,035(1)	0	0,007(1)	0
Se(4)	0,028(1)	0,035(1)	0,034(1)	0	0,011(1)	0

### A.3.5 Die kristallographischen Daten von $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$

**Table A.3.13:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$

Verbindung	$\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$
Molmasse / g/mol	811,52
Kristallfarbe	dunkelgrau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 13,3841(3)$ $b = 4,0712(1)$ $c = 15,2517(3)$ $\beta = 115,926(2)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	747,42(2), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	7,212
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	71,782
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	2,97 - 25,28
<i>hkl</i> -Bereich	$-16 \leq h \leq 16, -4 \leq k \leq 4, -18 \leq l \leq 18$
gesammelte Reflexe	3059
unabhängige Reflexe	772
Vollständigkeit	98,8%
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,142
Parameter	47
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0467; 0,0308
$R_1; wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0394; 0,0941
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0446; 0,0955
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+3,930; -3,184

**Table A.3.14:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotrope

Auslenkungsparameter von  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Mn(1)	$2a$	0,64(1)	0	0	0	0,032(1)
Bi(3)	$2a$	0,36(1)	0	0	0	0,032(1)
Mn(2)	$2d$	0,82(1)	0	0,5	0,5	0,025(1)
Bi(1)	$4i$	1,0	0,2816(1)	0	0,6381(1)	0,033(1)
Bi(2)	$4i$	1,0	0,3499(1)	0	0,1307(1)	0,035(1)
Se(1)	$4i$	1,0	0,3421(2)	0	0,3245(1)	0,029(1)
Se(2)	$4i$	1,0	0,6607(1)	0	0,0623(1)	0,029(1)
Se(3)	$4i$	1,0	0,0092(2)	0	0,1866(1)	0,033(1)
Se(4)	$4i$	1,0	0,1145(1)	0	0,4551(1)	0,025(1)

**Table A.3.15:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Mn}_{0,73}\text{Bi}_{2,18}\text{Se}_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mn(1)/Bi(3)	0,025(1)	0,028(2)	0,044(1)	0	0,014(1)	0
Mn(2)	0,017(2)	0,025(3)	0,030(2)	0	0,007(2)	0
Bi(1)	0,026(1)	0,029(1)	0,037(1)	0	0,007(1)	0
Bi(2)	0,031(1)	0,031(1)	0,041(1)	0	0,012(1)	0
Se(1)	0,029(1)	0,026(1)	0,035(1)	0	0,017(1)	0
Se(2)	0,023(1)	0,029(1)	0,033(1)	0	0,012(1)	0
Se(3)	0,024(1)	0,026(1)	0,038(1)	0	0,004(1)	0
Se(4)	0,021(1)	0,024(1)	0,030(1)	0	0,012(1)	0



## A.4 Die kristallographischen Daten von Kapitel 4

### A.4.1 Die kristallographischen Daten von FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br

**Tab. A.4.1:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br

Verbindung	FeSb <sub>0,51</sub> Bi <sub>0,49</sub> S <sub>2</sub> Br
Molmasse / g/mol	364,38
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i> (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	<i>a</i> = 12,488(1) <i>b</i> = 3,8320(4) <i>c</i> = 9,3984(7) $\beta$ = 91,371(5)
Volumen / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	449,6(1), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	5,389
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	35,210
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ- Bereich / °	2,17 - 27,79
<i>hkl</i> -Bereich	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	3797
unabhängige Reflexe	605
Vollständigkeit	99,2 %
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,116
Parameter	35
<i>R</i> <sub>int</sub> ; <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,0611; 0,0249
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ]	0,0238; 0,0567
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Reflexe]	0,0263; 0,0578
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+1,834; -0,870

**Tab. A.4.2:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotrope

Auslenkungsparameter von FeSb<sub>0,51</sub>Bi<sub>0,49</sub>S<sub>2</sub>Br

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Fe(1)	<i>2a</i>	1,0	0	0	0	0,023(1)
Fe(2)	<i>2c</i>	1,0	0	0	0,5	0,023(1)
Sb(1)	<i>4i</i>	0,51(1)	0,2901(1)	0	0,1992(1)	0,025(1)
Bi(1)	<i>4i</i>	0,49(1)	0,2901(1)	0	0,1992(1)	0,025(1)
S(1)	<i>4i</i>	1,0	0,6354(1)	0	0,0496(2)	0,021(1)
S(2)	<i>4i</i>	1,0	0,0685(1)	0	0,7546(2)	0,021(1)
Br(1)	<i>4i</i>	1,0	0,3662(1)	0	0,5633(1)	0,024(1)

**Tab. A.4.3:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	0,025(1)	0,021(1)	0,022(1)	0	0,005(1)	0
Fe(2)	0,027(1)	0,019(1)	0,022(1)	0	0,001(1)	0
Bi(1)/Sb(1)	0,032(1)	0,020(1)	0,024(1)	0	0,003(1)	0
S(1)	0,023(1)	0,018(1)	0,020(1)	0	0,002(1)	0
S(2)	0,025(1)	0,020(1)	0,019(1)	0	0,001(1)	0
Br(1)	0,026(1)	0,020(1)	0,025(1)	0	0,004(1)	0

**A.4.2** Die kristallographischen Daten von  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$ **Tab. A.4.4:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$ 

Verbindung	$\text{FeBiS}_2\text{Br}$
Molmasse / g/mol	408,86
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 12,497(1)$ $b = 3,8807(3)$ $c = 9,371(1)$ $\beta = 91,253(8)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	454,4(1), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	5,977
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	51,374
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	3,26 – 25,23
<i>hkl</i> -Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -4 \leq k \leq 4, -11 \leq l \leq 11$
gesammelte Reflexe	3004
unabhängige Reflexe	469
Vollständigkeit	98,1 %
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,300
Parameter	34
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0386; 0,0214
$R_1; wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0307; 0,0720
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0328; 0,0726
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+2,435; -1,820

**Tab. A.4.5:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotropeAuslenkungsparameter von FeBiS<sub>2</sub>Br

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Fe(1)	$2a$	1,0	0	0	0	0,018(1)
Fe(2)	$2c$	1,0	0	0	0,5	0,017(1)
Bi(1)	$4i$	1,0	0,2878(1)	0	0,2016(1)	0,018(1)
S(1)	$4i$	1,0	0,6347(2)	0	0,0522(4)	0,016(1)
S(2)	$4i$	1,0	0,0674(3)	0	0,7534(3)	0,016(1)
Br (1)	$4i$	1,0	0,3657(1)	0	0,5628(1)	0,018(1)

**Tab. A.4.6:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von FeBiS<sub>2</sub>Br

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe(1)	0,017(1)	0,019(2)	0,018(1)	0	0,001(1)	0
Fe(2)	0,019(1)	0,016(2)	0,016(1)	0	-0,002(1)	0
Bi(1)	0,020(1)	0,016(1)	0,017(1)	0	0,002(1)	0
S(1)	0,015(2)	0,017(2)	0,016(2)	0	0,000(1)	0
S(2)	0,017(2)	0,015(2)	0,015(2)	0	-0,001(1)	0
Br (1)	0,018(1)	0,018(1)	0,020(1)	0	0,002(1)	0

## A.5 Die kristallographischen Daten von Kapitel 5

### A.5.1 Die kristallographischen Daten von HgBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

**Tab. A.5.1:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von HgBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Verbindung	HgBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Molmasse / g/mol	746,79
Kristallfarbe	mattgrau
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i> (Nr. 12)
Zellkonstanten / Å; °	<i>a</i> = 14,168(3) <i>b</i> = 4,0530(7) <i>c</i> = 13,972(2) $\beta$ = 118,26(1)
Volumen / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	706,7(3), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	7,019
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	72,407
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
$\Theta$ -Bereich / °	2,88 - 27,86
<i>hkl</i> -Bereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
gesammelte Reflexe	6046
unabhängige Reflexe	953
Vollständigkeit	98,7%
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,237
Parameter	46
<i>R</i> <sub>int</sub> ; <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,0806; 0,0332
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ]	0,0308; 0,0669
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Reflexe]	0,0328; 0,0678
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+3,818; -2,4531

**Tab. A.5.2:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotrope Auslenkungsparameter von HgBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Hg(1)	<i>2a</i>	1,0	0	0	0	0,031(1)
Hg(2)	<i>2c</i>	1,0	0	0	0,5	0,030(1)
Bi(1)	<i>4i</i>	1,0	0,2256(1)	0	0,3680(1)	0,024(1)
Bi(2)	<i>4i</i>	1,0	0,3505(1)	0	0,1376(1)	0,025(1)
S(1)	<i>4i</i>	1,0	0,1543(2)	0	0,6715(2)	0,024(1)
S(2)	<i>4i</i>	1,0	0,6886(2)	0	0,0629(2)	0,022(1)
S(3)	<i>4i</i>	1,0	0,0011(2)	0	0,1702(2)	0,023(1)
S(4)	<i>4i</i>	1,0	0,3745(2)	0	0,5722(2)	0,022(1)

**Tab. A.5.3:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg(1)	0,036(1)	0,032(1)	0,032(1)	0	0,021(1)	0
Hg(2)	0,024(1)	0,030(1)	0,031(1)	0	0,010(1)	0
Bi(1)	0,024(1)	0,021(1)	0,025(1)	0	0,011(1)	0
Bi(2)	0,026(1)	0,025(1)	0,026(1)	0	0,013(1)	0
S(1)	0,025(1)	0,023(1)	0,026(1)	0	0,013(1)	0
S(2)	0,022(1)	0,021(1)	0,023(1)	0	0,011(1)	0
S(3)	0,021(1)	0,023(1)	0,024(1)	0	0,010(1)	0
S(4)	0,021(1)	0,020(1)	0,025(1)	0	0,011(1)	0

**A.5.2** Die kristallographischen Daten von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ **Tab. A.5.4:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ 

Verbindung	$\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$
Molmasse / g/mol	649,89
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 7,843(5)$ $b = 4,022(3)$ $c = 10,804(6)$ $\beta = 104,87(4)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	329,4(4), 2
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	6,552
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	66,166
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	2,69 - 25,09
hkl-Bereich	$-9 \leq h \leq 9, -4 \leq k \leq 4, -12 \leq l \leq 12$
gesammelte Reflexe	3737
unabhängige Reflexe	677
Vollständigkeit	99,9%
Absorptionskorrektur	numerisch
$GooF$	1,079
Parameter	44
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0442; 0,0265
$R_1; wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0351; 0,0921
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0403; 0,0942
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+1,788; -3,036

**Tab. A.5.5:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotropeAuslenkungsparameter von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ 

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	$2c$	0,5	0	0,5	0,5	0,051(1)
Bi(1)	$2e$	1,0	0,1751(1)	0,25	0,9321(1)	0,024(1)
Bi(2)	$2e$	1,0	0,5166(1)	0,25	0,3451(1)	0,031(1)
S(1)	$2e$	1,0	0,2152(6)	0,25	0,6668(5)	0,029(1)
S(2)	$2e$	1,0	0,6839(6)	0,25	0,5854(4)	0,026(1)
S(3)	$2e$	1,0	0,0522(6)	0,25	0,1488(4)	0,022(1)
Cl(1)	$2e$	1,0	0,5973(6)	0,25	0,9012(4)	0,026(1)

**Tab. A.5.6:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg(1)	0,043(1)	0,059(1)	0,048(1)	0,011(1)	0,005(1)	0,004(1)
Bi(1)	0,027(1)	0,020(1)	0,027(1)	0	0,006(1)	0
Bi(2)	0,042(1)	0,030(1)	0,021(1)	0	0,010(1)	0
S(1)	0,033(2)	0,031(3)	0,024(2)	0	0,009(2)	0
S(2)	0,028(2)	0,027(3)	0,021(2)	0	0,005(2)	0
S(3)	0,024(2)	0,023(2)	0,017(2)	0	0,004(2)	0
Cl(1)	0,029(2)	0,024(3)	0,023(2)	0	0,003(2)	0

### A.5.3 Die kristallographischen Daten von Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>

**Tab. A.5.7:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>

Verbindung	Hg <sub>4</sub> BiS <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>
Molmasse / g/mol	1252,71
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 4)
Zellkonstanten / Å; °	<i>a</i> = 8,015(2) <i>b</i> = 10,457(3) <i>c</i> = 8,753(2) <i>β</i> = 112,780(1)
Volumen / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	675,3(3), 2
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	6,158
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	59,519
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	2,52 - 27,77
<i>hkl</i> -Bereich	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
gesammelte Reflexe	11570
unabhängige Reflexe	3172
Vollständigkeit	99,6%
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	1,043
Flack- <i>x</i> -Parameter	0,239(2)
Parameter	111
<i>R</i> <sub>int</sub> ; <i>R</i> <sub>σ</sub>	0,0535; 0,0414
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ]	0,0269; 0,0565
<i>R</i> <sub>1</sub> ; <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Reflexe]	0,0318; 0,0576
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+2,920; -2,387

**Tab. A.5.8:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotrope

Auslenkungsparameter von Hg<sub>4</sub>BiS<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> <sub>eq</sub>
Hg(1)	2 <i>a</i>	1,0	0,0742(1)	0,1790(1)	0,6707(1)	0,036(1)
Hg(2)	2 <i>a</i>	1,0	0,0498(1)	0,6725(1)	0,6450(1)	0,038(1)
Hg(3)	2 <i>a</i>	1,0	0,5031(1)	0,1804(1)	0,0189(1)	0,031(1)
Hg(4)	2 <i>a</i>	1,0	0,1896(1)	0,4317(1)	0,9802(1)	0,029(1)
Bi(1)	2 <i>a</i>	1,0	0,4967(1)	0,4322(1)	0,4906(1)	0,020(1)
S(1)	2 <i>a</i>	1,0	0,1950(4)	0,2029(4)	0,9751(4)	0,024(1)
S(2)	2 <i>a</i>	1,0	0,8075(3)	0,1593(5)	0,0514(4)	0,027(1)
Cl(1)	2 <i>a</i>	1,0	0,1630(4)	0,9230(8)	0,3077(5)	0,052(1)
Cl(2)	2 <i>a</i>	1,0	0,1335(3)	0,4358(7)	0,2878(3)	0,034(1)
Cl(3)	2 <i>a</i>	1,0	0,6061(4)	0,4514(4)	0,2279(4)	0,036(1)
Cl(4)	2 <i>a</i>	1,0	0,4049(5)	0,4000(5)	0,7438(5)	0,051(1)
Cl(5)	2 <i>a</i>	1,0	0,5003(8)	0,1854(5)	0,4292(7)	0,073(1)

**Tab. A.5.9:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg(1)	0,035(1)	0,044(1)	0,026(1)	-0,006(1)	0,008(1)	-0,004(1)
Hg(2)	0,036(1)	0,047(1)	0,026(1)	0,007(1)	0,007(1)	0,003(1)
Hg(3)	0,023(1)	0,037(1)	0,032(1)	0,000(1)	0,009(1)	0,005(1)
Hg(4)	0,028(1)	0,028(1)	0,029(1)	0,001(1)	0,009(1)	0,000(1)
Bi(1)	0,021(1)	0,019(1)	0,020(1)	0,001(1)	0,007(1)	0,000(1)
S(1)	0,023(1)	0,028(1)	0,023(1)	0,002(1)	0,010(1)	0,000(1)
S(2)	0,023(1)	0,030(2)	0,027(1)	-0,002(1)	0,008(1)	-0,001(1)
Cl(1)	0,027(1)	0,046(2)	0,030(1)	0,002(2)	0,010(1)	0,005(2)
Cl(2)	0,030(1)	0,061(3)	0,049(2)	0,001(3)	-0,004(1)	-0,005(2)
Cl(3)	0,037(1)	0,042(3)	0,033(2)	0,003(2)	0,017(1)	-0,004(1)
Cl(4)	0,062(2)	0,066(4)	0,038(2)	0,007(2)	0,032(2)	-0,006(2)
Cl(5)	0,120(4)	0,020(2)	0,074(3)	-0,002(3)	0,032(3)	-0,003(2)

**A.5.4** Die kristallographischen Daten von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ **Tab. A.5.10:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ 

Verbindung	$\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$
Molmasse / g/mol	1346,51
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.: 14)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 9,371(3)$ $b = 10,374(3)$ $c = 14,082(5)$ $\beta = 94,24(2)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	1365,2(1), 2
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	6,551
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	63,933
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	2,44 - 25,09
$hkl$ -Bereich	$-11 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 16$
gesammelte Reflexe	15361
unabhängige Reflexe	2310
Vollständigkeit	95,0%
Absorptionskorrektur	numerisch
$Goof$	0,968
Parameter	110
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0677; 0,0362
$R_1; wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0427; 0,1130
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0622; 0,1211
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+2,190; -4,503



**Tab. A.5.11:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzung und isotropeAuslenkungsparameter von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ 

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	4e	1,0	0,4015(1)	0,2503(1)	0,5468(1)	0,040(1)
Hg(2)	4e	1,0	0,6209(1)	0,2504(1)	0,4500(1)	0,039(1)
Hg(3)	4e	1,0	0,0094(1)	0,2468(1)	0,4900(1)	0,035(1)
Hg(4)	4e	1,0	0,6611(1)	0,0056(1)	0,1463(1)	0,033(1)
Bi(1)	4e	1,0	0,2535(1)	0,4992(1)	0,2340(1)	0,023(1)
Se(1)	4e	1,0	0,1737(3)	0,2575(3)	0,6316(2)	0,051(1)
Se(2)	4e	1,0	0,3369(3)	0,2327(3)	0,8536(2)	0,050(1)
Cl(1)	4e	1,0	0,5337(5)	0,0029(5)	0,3314(3)	0,034(1)
Cl(2)	4e	1,0	0,9781(6)	0,0006(8)	0,1956(6)	0,058(2)
Cl(3)	4e	1,0	0,3265(7)	0,0366(6)	0,0869(4)	0,045(1)
Cl(4)	4e	1,0	0,3243(7)	0,4756(5)	0,0538(4)	0,043(1)
Cl(5)	4e	1,0	0,2329(9)	0,2420(6)	0,2992(5)	0,064(3)

**Tab. A.5.12:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$ 

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg(1)	0,030(1)	0,047(1)	0,043(1)	-0,001(1)	0,010(1)	0,002(1)
Hg(2)	0,031(1)	0,046(1)	0,042(1)	-0,001(1)	0,010(1)	-0,002(1)
Hg(3)	0,031(1)	0,040(1)	0,032(1)	-0,001(1)	-0,001(1)	0,000(1)
Hg(4)	0,033(1)	0,030(1)	0,037(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,000(1)
Bi(1)	0,023(1)	0,021(1)	0,026(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,000(1)
Se(1)	0,049(1)	0,050(1)	0,053(1)	0,004(1)	0,002(1)	0,002(1)
Se(2)	0,049(1)	0,051(1)	0,048(1)	0,001(1)	0,003(1)	0,003(1)
Cl(1)	0,030(3)	0,039(2)	0,033(2)	-0,004(2)	0,000(2)	0,001(2)
Cl(2)	0,028(3)	0,063(4)	0,080(4)	-0,001(3)	-0,003(3)	0,000(3)
Cl(3)	0,044(3)	0,054(3)	0,037(2)	0,018(2)	0,006(2)	-0,004(2)
Cl(4)	0,057(4)	0,043(3)	0,031(2)	-0,007(2)	0,015(2)	0,002(2)
Cl(5)	0,083(5)	0,027(3)	0,083(4)	-0,003(3)	0,018(4)	-0,001(3)

### A.5.5 Die kristallographischen Daten von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$

**Tab. A.5.13:** Die kristallographischen Daten und Messparameter von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$

Verbindung	$\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$
Molmasse / g/mol	1558,53
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$ (Nr. 15)
Zellkonstanten / Å; °	$a = 17,494(1)$ $b = 7,7339(4)$ $c = 13,5410(9)$ $\beta = 104,129(5)$
Volumen / Å <sup>3</sup> , Z	1776,7(1), 4
Dichte / g/cm <sup>3</sup>	5,835
Absorptionskoeffizient / mm <sup>-1</sup>	50,037
Diffraktometer	STOE IPDS I
Wellenlänge / Å	0,71073
Messtemperatur / K	293(2) K
Θ-Bereich / °	2,40 - 24,99
<i>hkl</i> -Bereich	$-20 \leq h \leq 20, -8 \leq k \leq 8, -16 \leq l \leq 16$
gesammelte Reflexe	9312
unabhängige Reflexe	1554
Vollständigkeit	99,0%
Absorptionskorrektur	numerisch
<i>Goof</i>	0,985
Parameter	71
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0,0430; 0,0229
$R_1; wR_2$ [ $I > 2\sigma$ ]	0,0203; 0,0458
$R_1; wR_2$ [alle Reflexe]	0,0230; 0,0466
Restelektronendichte / e·Å <sup>-3</sup>	+1,054; -0,911

**Tab. A.5.14:** Die Atomkoordinaten, Wyckofflagen, Besetzungen und isotrope

Auslenkungsparameter von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$

Atom	Wyckofflagen	Besetzungen	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Hg(1)	4 <i>c</i>	1,0	0,25	0,25	0	0,044(1)
Hg(2)	8 <i>f</i>	1,0	0,2466(1)	0,0144(1)	0,2568(1)	0,049(1)
Bi(1)	8 <i>f</i>	1,0	0,0408(1)	0,2322(1)	0,4374(1)	0,027(1)
Te(1)	8 <i>f</i>	1,0	0,3335(1)	0,2508(1)	0,1942(1)	0,034(1)
Cl(1)	8 <i>f</i>	1,0	0,0008(1)	0,1091(2)	0,6134(1)	0,037(1)
Cl(2)	8 <i>f</i>	1,0	0,1033(1)	0,2696(2)	0,2760(1)	0,041(1)
Cl(3)	8 <i>f</i>	1,0	0,1038(1)	0,4761(2)	0,0364(1)	0,039(1)
Cl(4)	8 <i>f</i>	1,0	0,1744(1)	0,1068(3)	0,5242(1)	0,042(1)

**Tab. A.5.15:** Die anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$ 

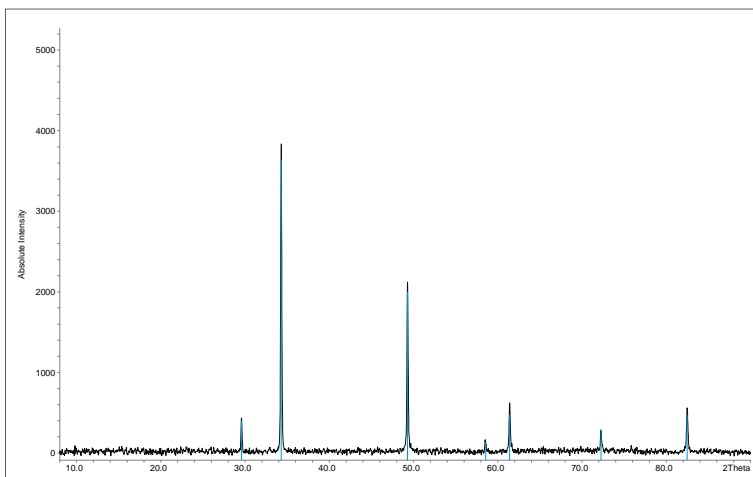
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Hg(1)	0,060(1)	0,046(1)	0,027(1)	-0,001(1)	0,011(1)	-0,008(1)
Hg(2)	0,072(1)	0,035(1)	0,043(1)	0,007(1)	0,019(1)	-0,006(1)
Bi(1)	0,026(1)	0,026(1)	0,028(1)	0,002(1)	0,008(1)	0,000(1)
Te(1)	0,032(1)	0,038(1)	0,032(1)	-0,003(1)	0,007(1)	-0,002(1)
Cl(1)	0,045(1)	0,038(1)	0,031(1)	-0,006(1)	0,014(1)	-0,005(1)
Cl(2)	0,039(1)	0,048(2)	0,039(1)	0,003(1)	0,016(1)	-0,006(1)
Cl(3)	0,035(1)	0,034(1)	0,046(1)	0,002(1)	0,009(1)	0,003(1)
Cl(4)	0,034(1)	0,045(1)	0,041(1)	0,000(1)	0,003(1)	0,013(1)

## A.6 Auswertung der Pulverdiffraktogramme von Kapitel 3

In diesem Abschnitt werden nur diejenigen Pulverdiffraktogramme dargestellt, die in Kapitel 3 noch nicht einzeln abgebildet sind. Des weiteren finden sich hier Angaben zu den durchgeführten Auswertungen aller in Kapitel 3 behandelten Pulverdiffraktogramme.

### A.6.1 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnS

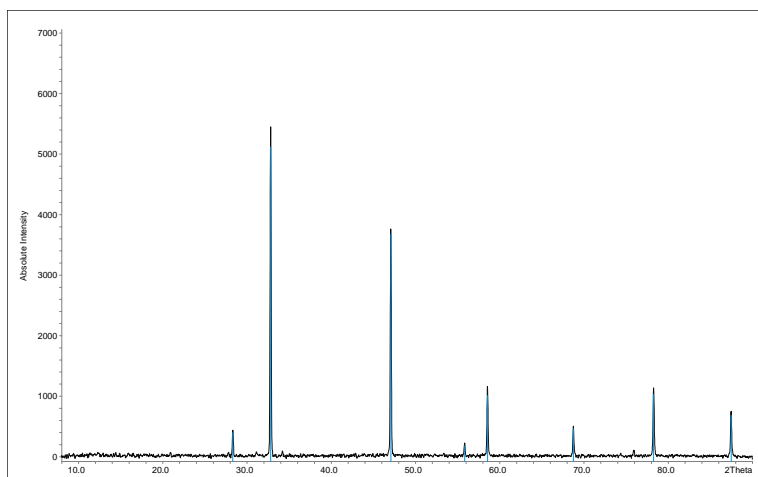
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnS erfolgte anhand von 7 Reflexen, die alle einzeln indizierbar sind in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225). Ihre Zellkonstante wurde zu  $a = 5,226(2) \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $V = 142,70(8) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 74,8.



**Abb. A.6.1:** Pulverdiffraktogramm von MnS mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.2 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSe

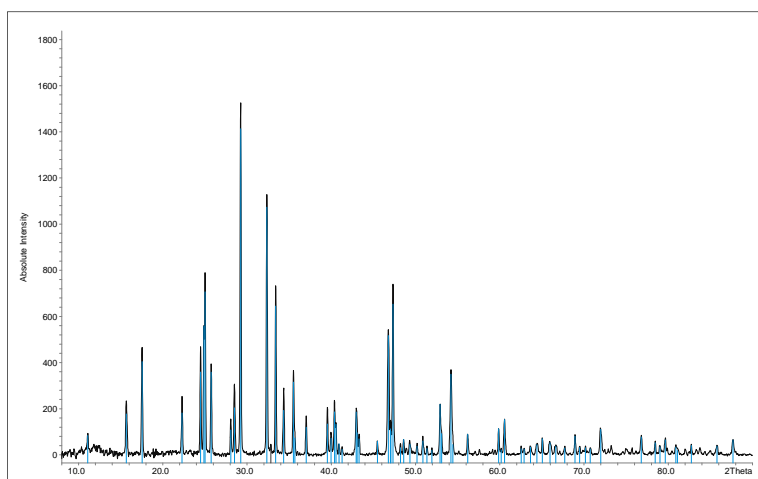
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von MnSe erfolgte anhand von 8 Reflexen, die alle einzeln indizierbar sind in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225). Ihre Zellkonstante wurde zu  $a = 5,4600(3) \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $V = 162,77(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 250,0.



**Abb. A.6.2:** Pulverdiffraktogramm von MnSe mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.3 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

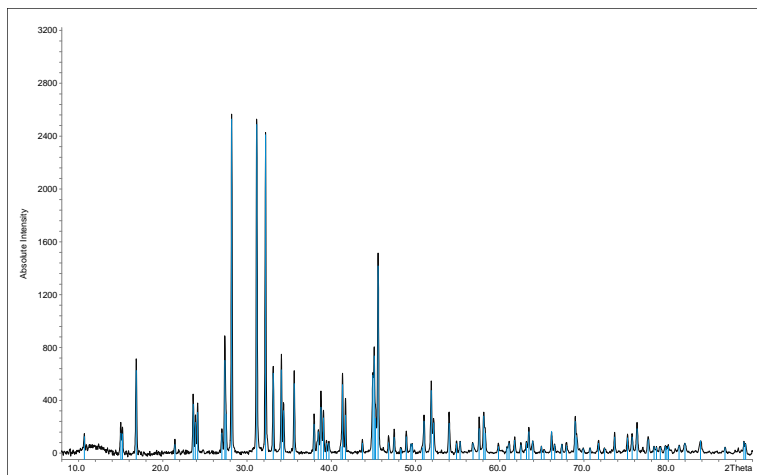
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> erfolgte anhand von 69 Reflexen, von denen 48 einzeln indizierbar sind in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 11,313(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8383(6) \text{ \AA}$  und  $c = 11,231(1) \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $V = 487,66(8) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 73,6.



**Abb. A.6.3:** Pulverdiffraktogramm von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.4 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

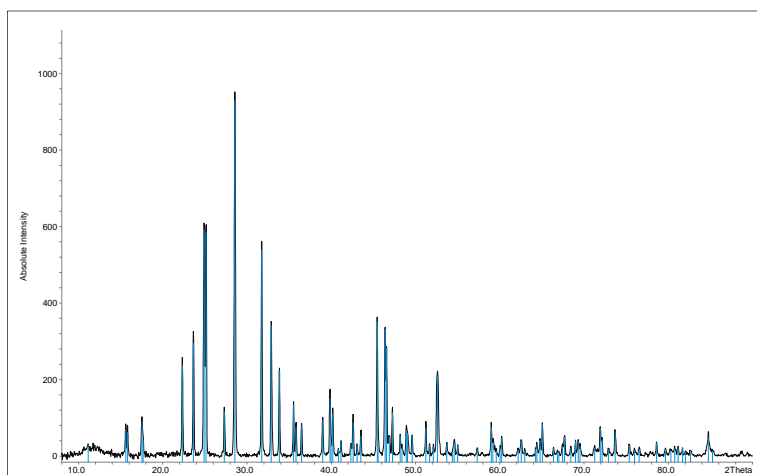
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> erfolgte anhand von 87 Reflexen, von denen 69 einzeln indizierbar sind in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 11,782(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9785(4) \text{ \AA}$  und  $c = 11,635(1) \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $V = 545,4(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 112,0.



**Abb. A.6.4:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.5 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  erfolgte anhand von 86 Reflexen, von denen 57 einzeln indizierbar sind in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 11,307(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9831(5) \text{ \AA}$  und  $c = 11,156(1) \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $V = 502,4(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 76,3.

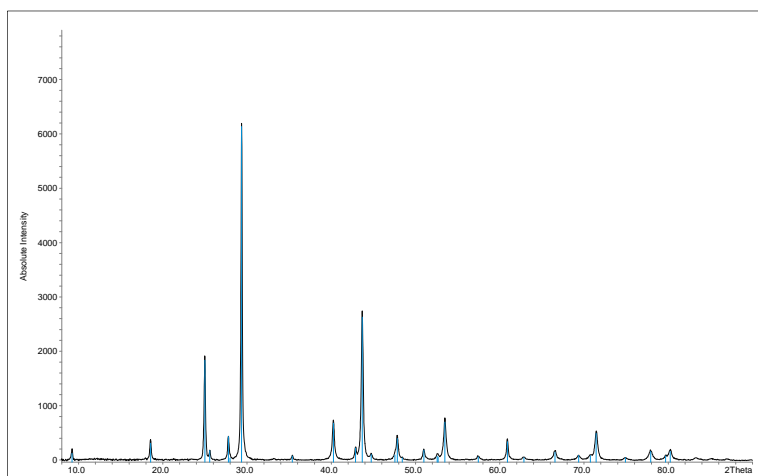


**Abb. A.6.5:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.6 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  erfolgte anhand von 30 Reflexen, von denen 29 einzeln indizierbar sind in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nr. 166). Ihre

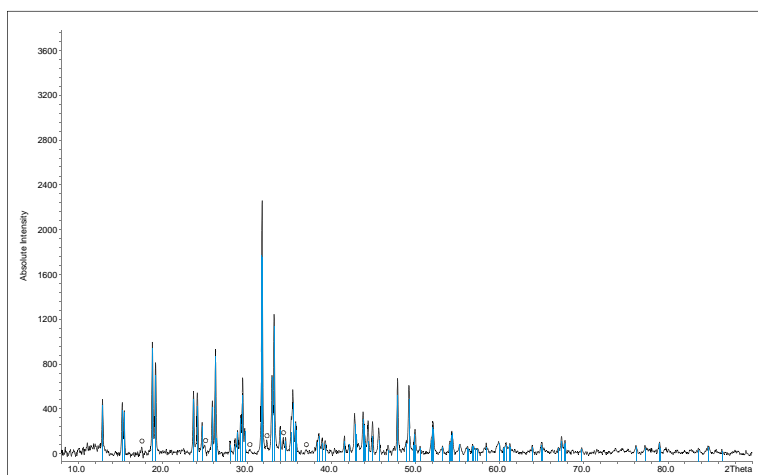
Zellkonstanten wurden zu  $a = 4,1397(5) \text{ \AA}$  und  $c = 28,642(3) \text{ \AA}$  mit einem Zellvolumen von  $V = 425,07(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 78,5.



**Abb. A.6.6:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

#### A.6.7 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_2\text{S}_4$

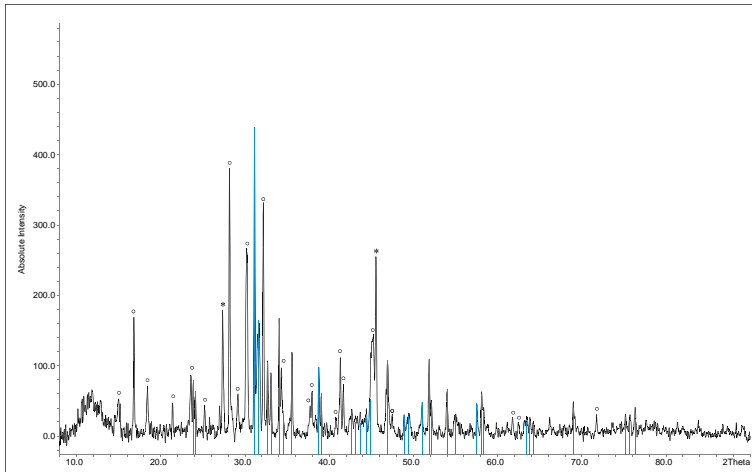
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  erfolgte anhand von 103 Reflexen, von denen 97 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7196(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,7942(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,0457(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 113,858(2)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 664,08(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 186,9. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch 6 Reflexe des Edukts  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.7:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan) und nicht umgesetzten  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

### A.6.8 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von $\text{MnSb}_2\text{S}_4$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  erfolgte anhand von 34 Reflexen, von denen 24 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,72(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,790(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,99(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,29(4)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 658,4(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 4,3. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe der enthaltenen Zersetzungsprodukte  $\text{MnS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.

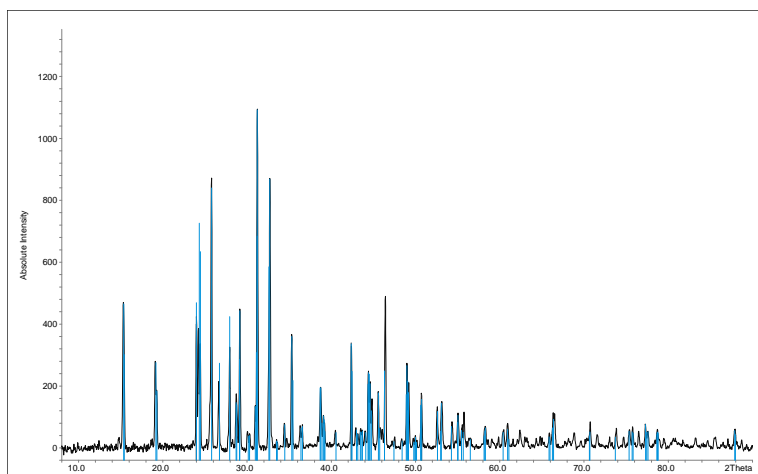


**Abb. A.6.8:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_2\text{S}_4$  nach der DTA mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte sind  $\text{MnS}$  (\*) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

### A.6.9 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnBi}_2\text{S}_4$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  erfolgte anhand von 104 Reflexen, von denen 101 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7681(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9179(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,7544(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,295(2)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 667,31(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 222,2.

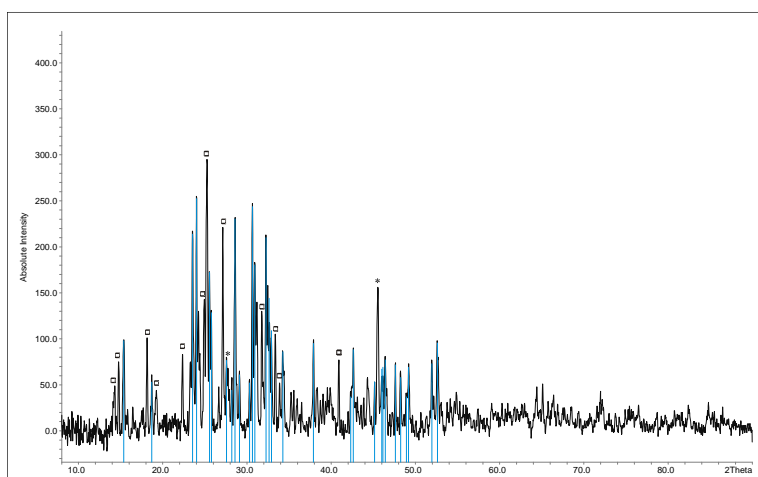




**Abb. A.6.9:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

#### A.6.10 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von $\text{MnBi}_2\text{S}_4$

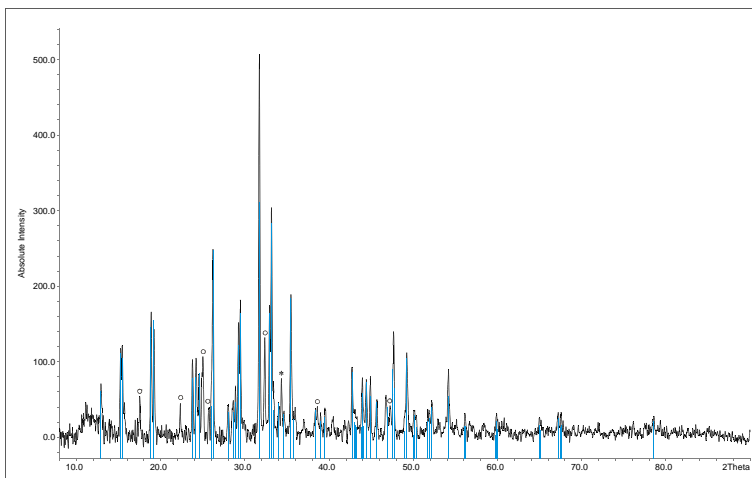
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  erfolgte anhand von 50 Reflexen, von denen 18 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,02(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,956(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,39(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 116,1(1)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 712,1(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 5,8. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe der enthaltenen Zersetzungsprodukte  $\text{MnS}$  und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.10:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnBi}_2\text{S}_4$  nach der DTA mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte sind  $\text{MnS}$  (\*) und  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (□).

### A.6.11 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{S}_4$

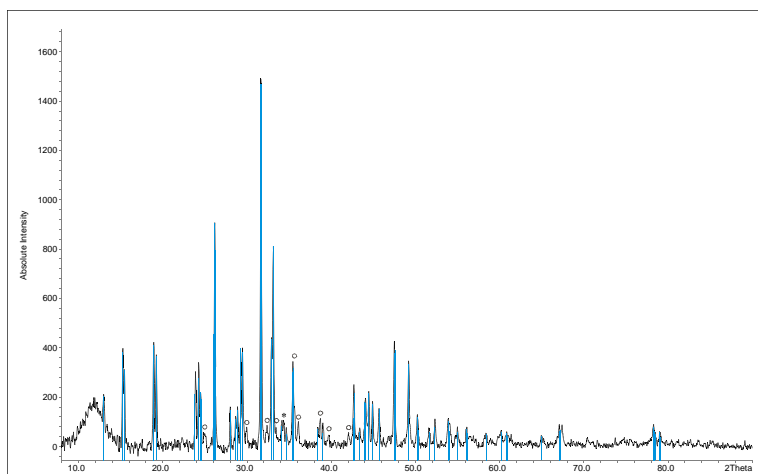
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 68 Reflexen, von denen 67 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7245(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8066(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,0163(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,007(2)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 664,44(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 192,6. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von MnS und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.11:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltene Zersetzungsprodukte sind MnS (\*) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

### A.6.12 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$

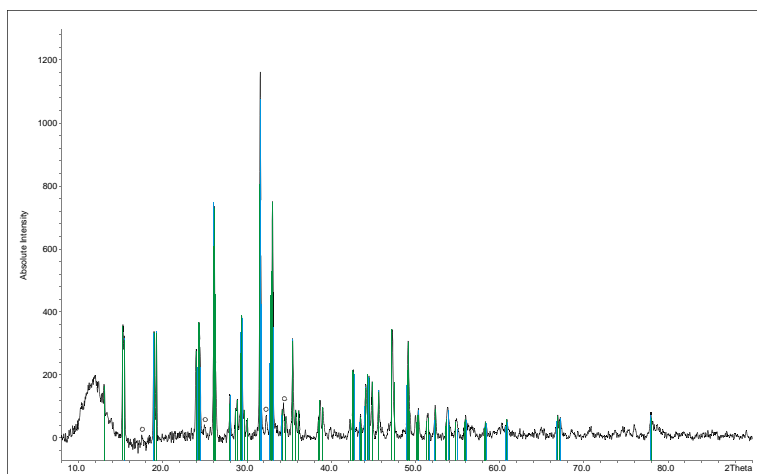
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 76 Reflexen, von denen 72 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7285(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8185(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,9863(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,136(3)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 664,72(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 134,4. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von MnS und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.12:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte sind  $\text{MnS}$  (\*) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

### A.6.13 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{S}_4$

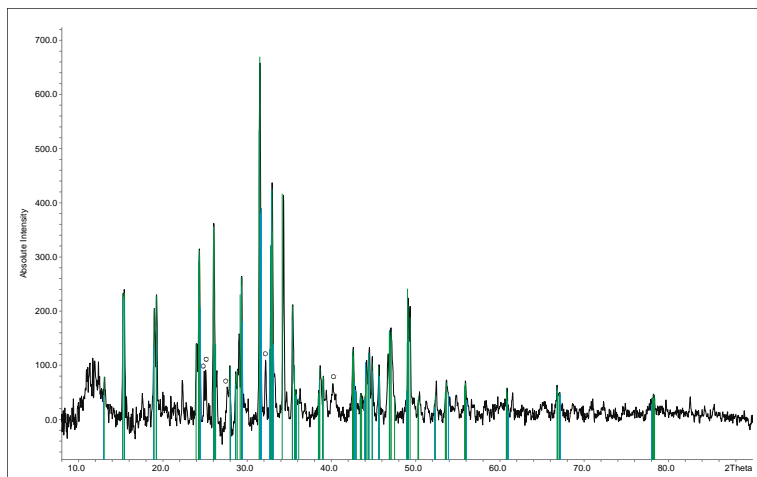
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{S}_4$  zeigte, dass in dieser Probe die beiden Verbindungen  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  und  $\text{MnSbBiS}_4$  enthalten sind. Die Verfeinerung von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 57 Reflexen, von denen 54 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7296(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8187(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,9865(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,136(4)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 664,82(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 113,1. Die Verfeinerung von  $\text{MnSbBiS}_4$  erfolgte anhand von 70 Reflexen, von denen alle einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7440(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8541(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,9017(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,574(3)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 665,64(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 161,0. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.13:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  (grün) und  $\text{MnSbBiS}_4$  (cyan) verwendeten Reflexen. Das darin enthaltenen Zersetzungsprodukte ist  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

#### A.6.14 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{S}_4$

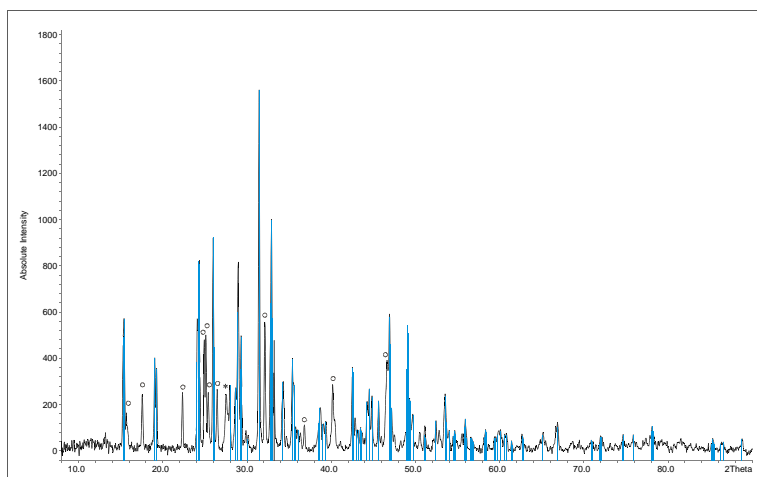
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,6}\text{S}_4$  zeigte, dass in dieser Probe die beiden Verbindungen  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  und  $\text{MnSbBiS}_4$  enthalten sind. Die Verfeinerung von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 56 Reflexen, von denen 53 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7296(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8182(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,9870(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,148(3)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 664,82(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 126,1. Die Verfeinerung von  $\text{MnSbBiS}_4$  erfolgte anhand von 77 Reflexen, von denen alle einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7430(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8544(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,9012(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,561(2)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 665,67(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 178,3. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.14:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  (grün) und  $\text{MnSbBiS}_4$  (cyan) verwendeten Reflexen. Das darin enthaltene Zersetzungsprodukt ist  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

#### A.6.15 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSbBiS}_4$

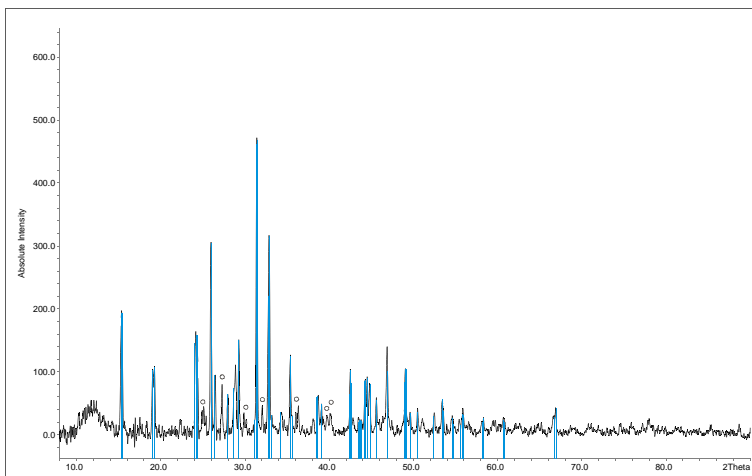
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSbBiS}_4$  erfolgte anhand von 125 Reflexen, von denen 122 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten entsprechen denen von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{S}_4$  und wurden zu  $a = 12,7422(2)$  Å,  $b = 3,8545(7)$  Å,  $c = 14,9028(2)$  Å und  $\beta = 114,564(1)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 665,70(1)$  Å<sup>3</sup> bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 210,6. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von MnS und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.15:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSbBiS}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte sind MnS (\*) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

### A.6.16 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{S}_4$

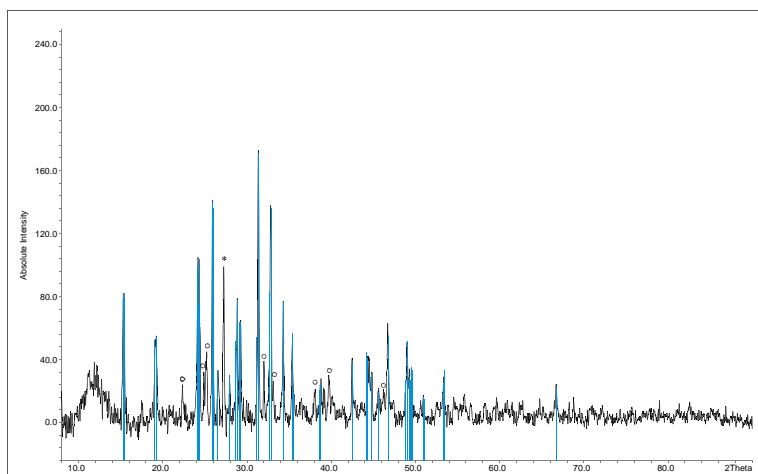
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 59 Reflexen, von denen 58 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7473(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8670(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,8706(7) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,698(3)^\circ$  mit einem Zellvolumen von  $V = 665,97(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 140,2. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.16:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Das darin enthaltene Zerfallsprodukt ist  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

### A.6.17 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,4}\text{S}_4$

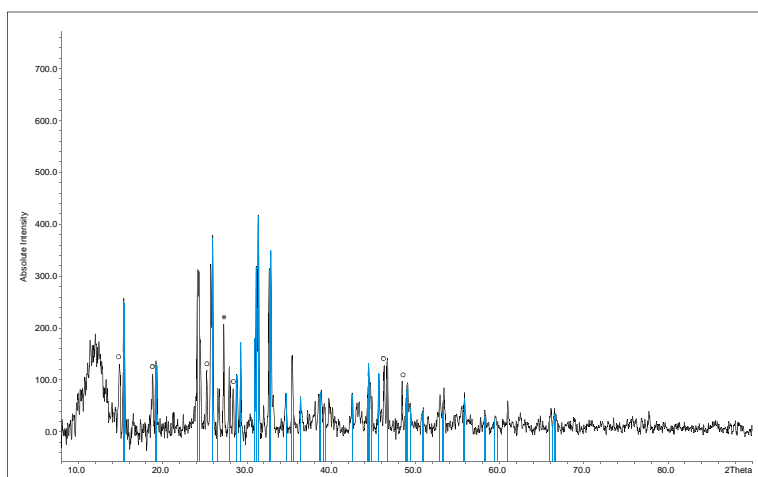
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,4}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 49 Reflexen, von denen 48 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7538(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8796(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,8405(7) \text{ \AA}$  und  $\beta = 114,856(4)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 666,28(4) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 139,1. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von  $\text{MnS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.17:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,2}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltene Zersetzungsprodukte sind  $\text{MnS}$  (\*) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

#### A.6.18 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{S}_4$

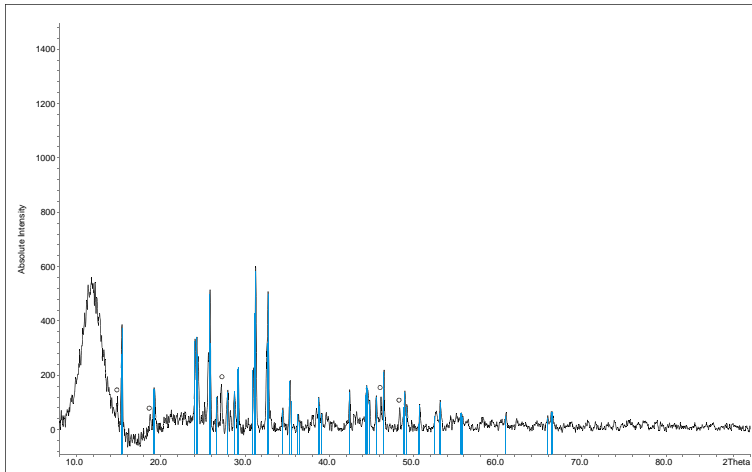
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 55 Reflexen, von denen 54 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7588(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8925(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,8138(6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,005(3)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 666,75(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 139,7. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von  $\text{MnS}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.



**Abb. A.6.18:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte sind  $\text{MnS}$  (\*) und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

#### A.6.19 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{S}_4$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{S}_4$  erfolgte anhand von 52 Reflexen, von denen 50 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,7612(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9050(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,7854(7) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,137(3)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 667,01(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 197,8. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  auf.

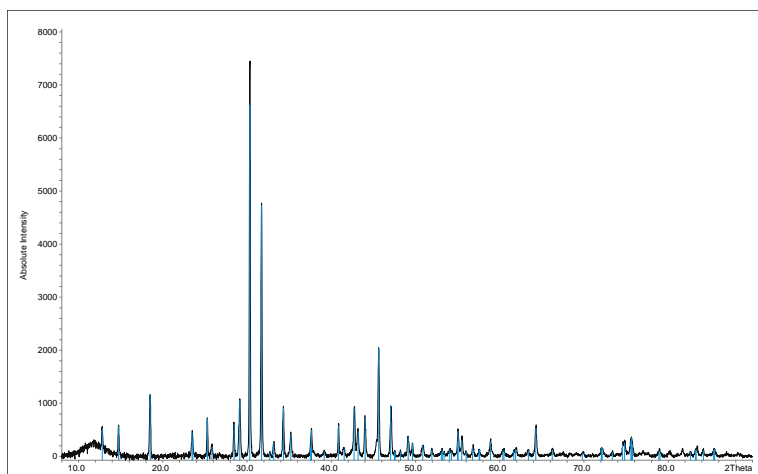


**Abb. A.6.19:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Das darin enthaltene Zersetzungsprodukt ist  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (o).

#### A.6.20 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 70 Reflexen, von denen 54 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3388(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9733(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,3136(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,775(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 730,87(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 90,2.

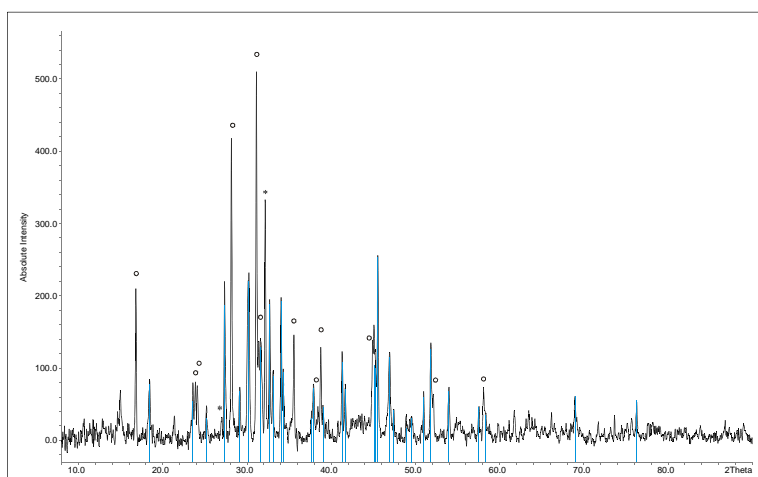




**Abb. A.6.20:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

#### A.6.21 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$

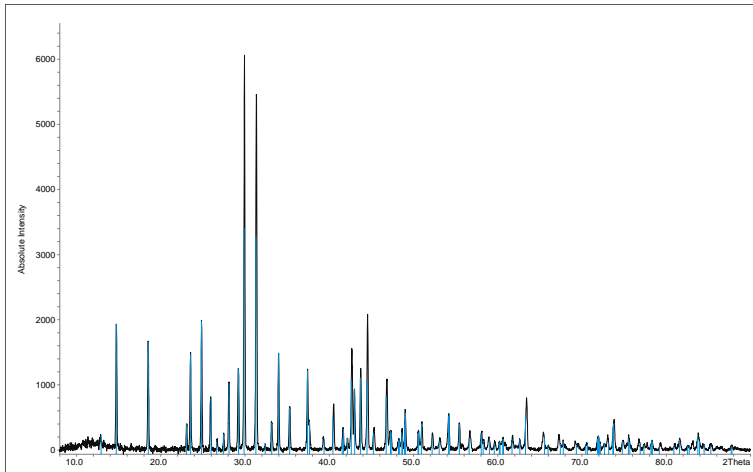
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 30 Reflexen, von denen 14 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,32(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,983(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,38(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 116,21(8)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 731,9(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 2,6. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe der enthaltenen Zersetzungsprodukte  $\text{MnSe}$  und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  auf.



**Abb. A.6.21:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  nach der DTA mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte sind  $\text{MnSe}$  (\*) und  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (o).

### A.6.22 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$

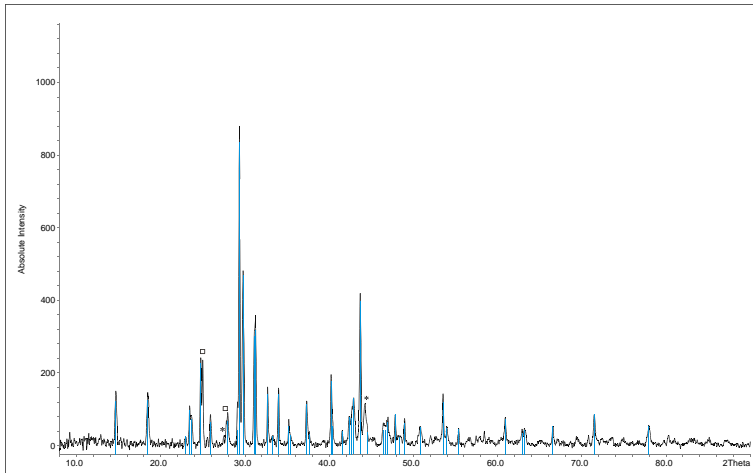
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 92 Reflexen, von denen 83 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3841(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0712(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2517(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,926(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 747,42(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 95,2.



**Abb. A.6.22:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.23 Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$

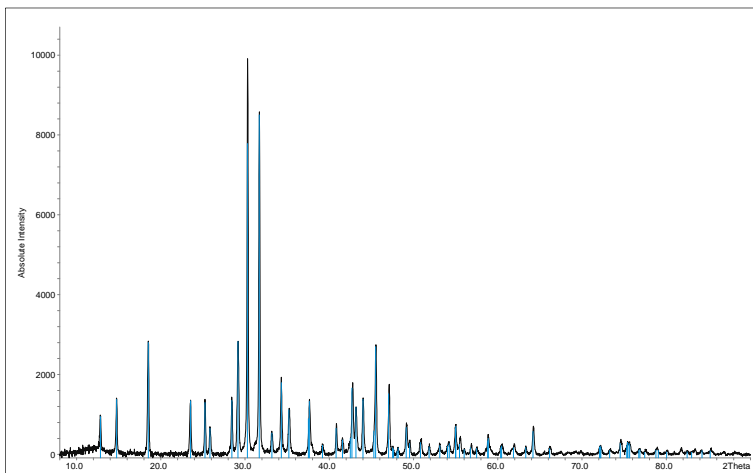
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms der DTA Probe von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 44 Reflexen, von denen 20 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,46(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,077(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,34(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 116,62(7)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 752,3(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 10,3. In diesem Pulverdiffraktogramm treten auch Reflexe der enthaltenen Zersetzungsprodukte  $\text{MnSe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  auf.



**Abb. A.6.23:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  nach der DTA mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Zersetzungsprodukte sind  $\text{MnSe}$  (\*) und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (□).

#### A.6.24 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Se}_4$

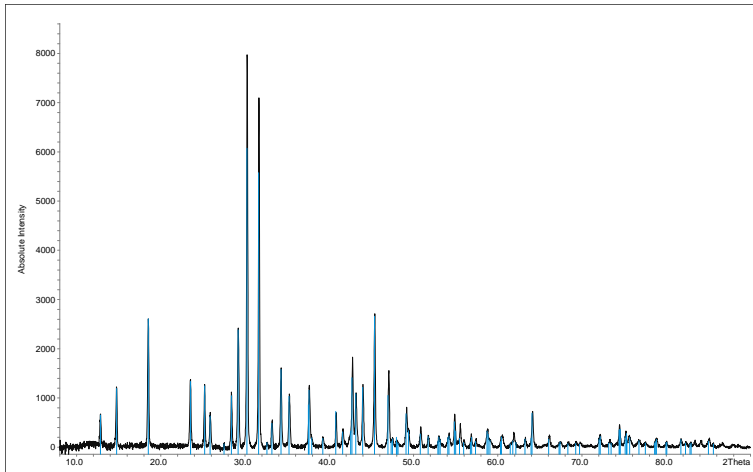
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 69 Reflexen, von denen 55 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3423(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9823(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,3078(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,796(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 732,29(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 89,7.



**Abb. A.6.24:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,8}\text{Bi}_{0,2}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.25 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$

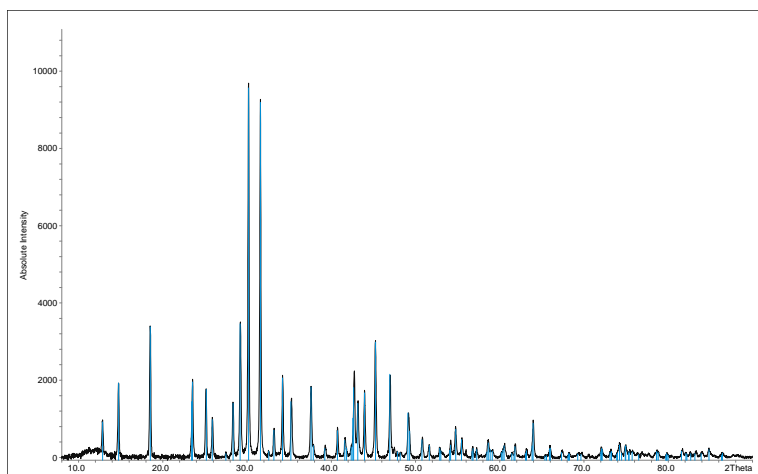
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 89 Reflexen, von denen 74 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3487(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9942(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,3012(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,810(1)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 734,44(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 107,8.



**Abb. A.6.25:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,6}\text{Bi}_{0,4}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.26 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{Se}_4$

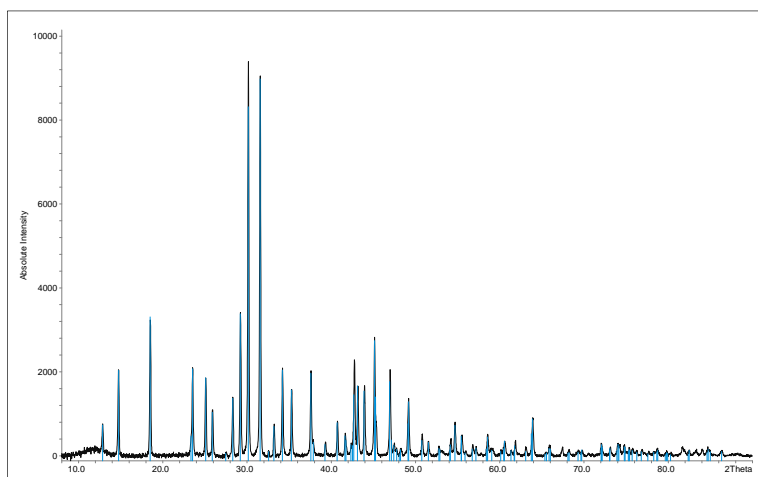
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 99 Reflexen, von denen 85 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3521(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0034(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2944(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,824(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 735,89(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 90,2.



**Abb. A.6.26:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,4}\text{Bi}_{0,6}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

#### A.6.27 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{Se}_4$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 100 Reflexen, von denen 82 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3564(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0130(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2871(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,836(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 737,48(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 96,1.

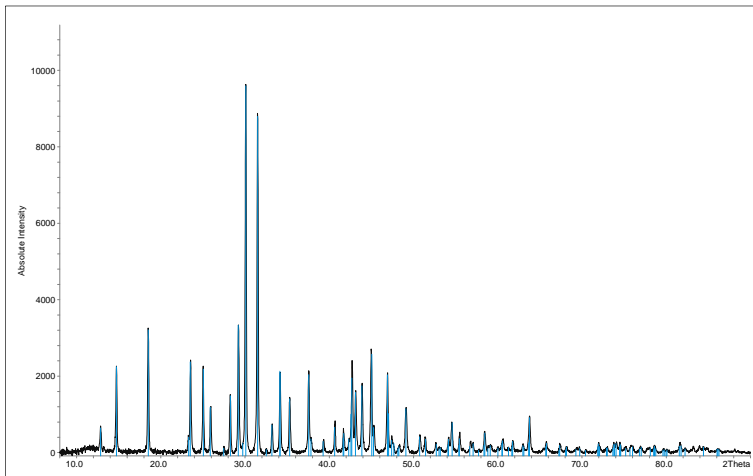


**Abb. A.6.27:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{1,2}\text{Bi}_{0,8}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

#### A.6.28 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSbBiSe}_4$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSbBiSe}_4$  erfolgte anhand von 106 Reflexen, von denen 83 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr.

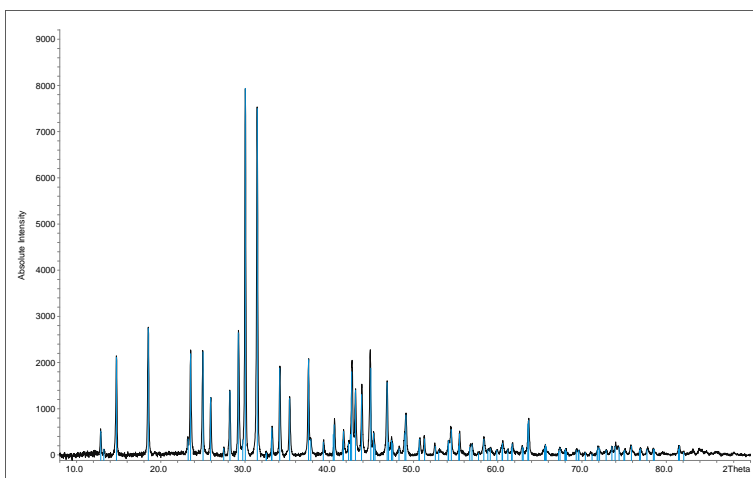
12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3627(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0221(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2830(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,857(1)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 739,17(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 119,2.



**Abb. A.6.28:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSbBiSe}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

#### A.6.29 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Se}_4$

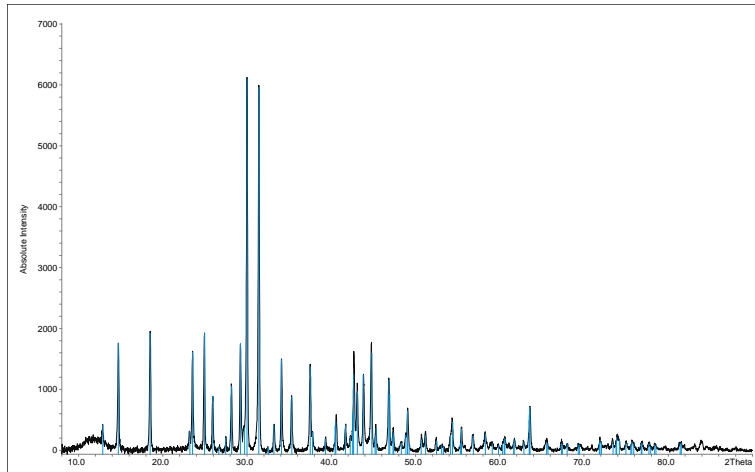
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 99 Reflexen, von denen 88 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3655(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0325(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2768(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,870(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 740,85(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 114,0.



**Abb. A.6.29:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,8}\text{Bi}_{1,2}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.30 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,4}\text{Se}_4$

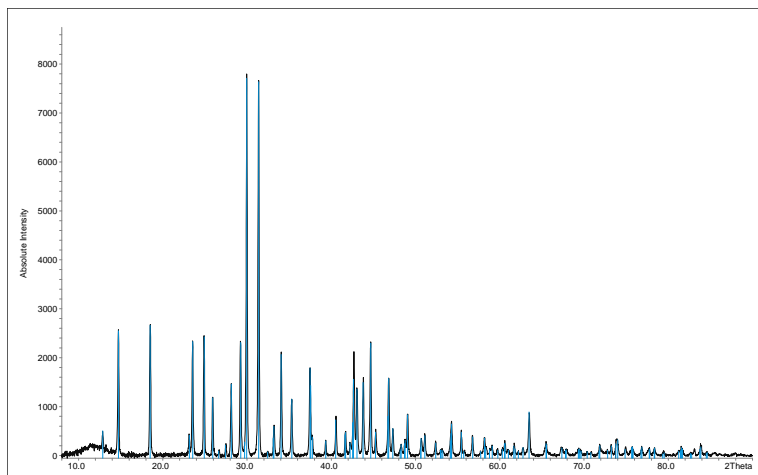
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,4}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 91 Reflexen, von denen 79 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3701(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0414(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2718(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,888(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 742,38(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 99,5.



**Abb. A.6.30:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,6}\text{Bi}_{1,4}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.31 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{Se}_4$

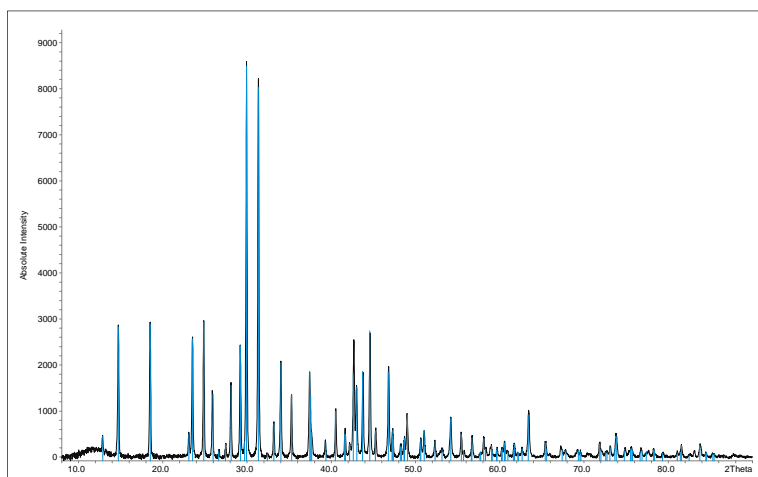
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 109 Reflexen, von denen 98 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3746(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0519(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2635(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,900(1)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 744,09(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 117,1.



**Abb. A.6.31:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.6.32 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Se}_4$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Se}_4$  erfolgte anhand von 102 Reflexen, von denen 88 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 13,3797(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0617(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,2583(3) \text{ \AA}$  und  $\beta = 115,915(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 745,82(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 121,7.



**Abb. A.6.32:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{MnSb}_{0,2}\text{Bi}_{1,8}\text{Se}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

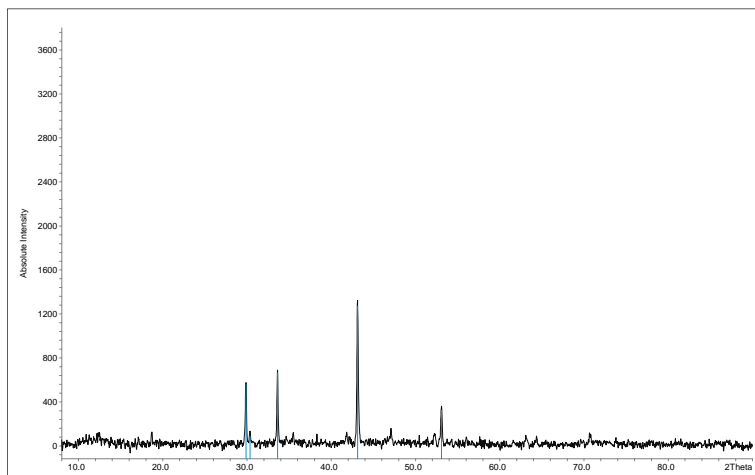


## A.7 Auswertung der Pulverdiffraktogramme von Kapitel 4

In diesem Abschnitt werden nur diejenigen Pulverdiffraktogramme dargestellt, die in Kapitel 4 behandelt werden. Des weiteren finden sich hier Angaben zu den durchgeführten Auswertungen aller in Kapitel 4 verwendeten Pulverdiffraktogramme. Diese Auswertungen wurden vorwiegend von *A. Pointner* durchgeführt und sind seiner Zulassungsarbeit [3] entnommen.

### A.7.1 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeS

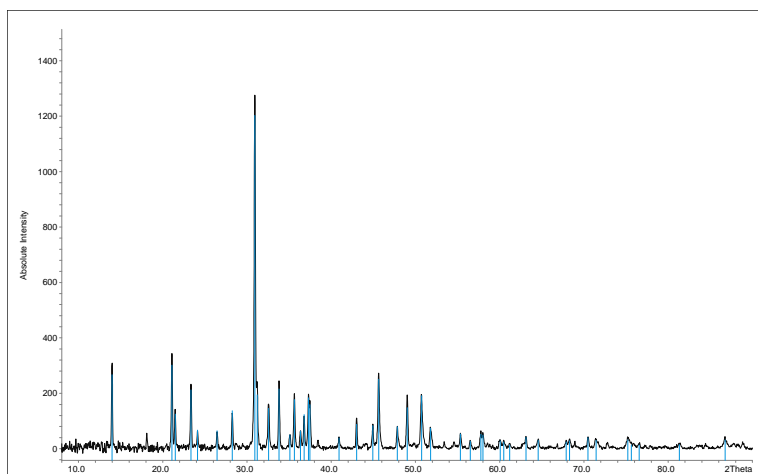
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeS erfolgte anhand von 5 Reflexen, von denen alle einzeln indizierbar sind in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 3,445(3) \text{ \AA}$  und  $c = 5,875(5) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 60,4(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 189,1.



**Abb. A.7.1:** Pulverdiffraktogramm von FeS mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.7.2 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von SbSBr

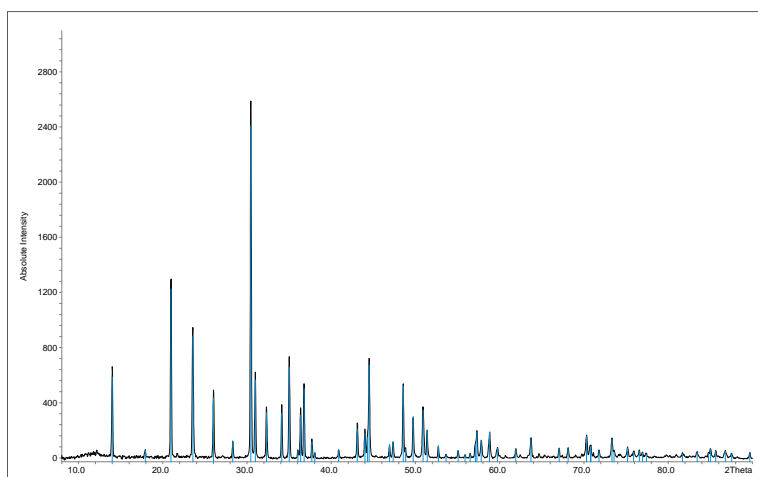
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von SbSBr erfolgte anhand von 43 Reflexen, von denen 33 einzeln indizierbar sind in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 8,245(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9674(7) \text{ \AA}$  und  $c = 9,746(2) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 318,8(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 47,8.



**Abb. A.7.2:** Pulverdiffraktogramm von SbSBr mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.7.3 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von BiSBr

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von BiSBr erfolgte anhand von 61 Reflexen, von denen 46 einzeln indizierbar sind in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 8,1512(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0615(3) \text{ \AA}$  und  $c = 9,853(1) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 326,21(7) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 138,0.

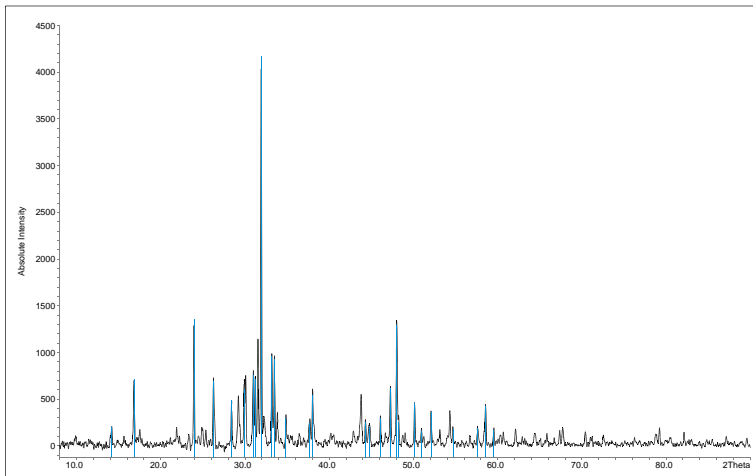


**Abb. A.7.3:** Pulverdiffraktogramm von BiSBr mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.7.4 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeSbS<sub>2</sub>Br

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von FeSbS<sub>2</sub>Br erfolgte anhand von 27 Reflexen, von denen 25 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe *C2/m* (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,487(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,7868(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,425(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 91,48(2)^\circ$

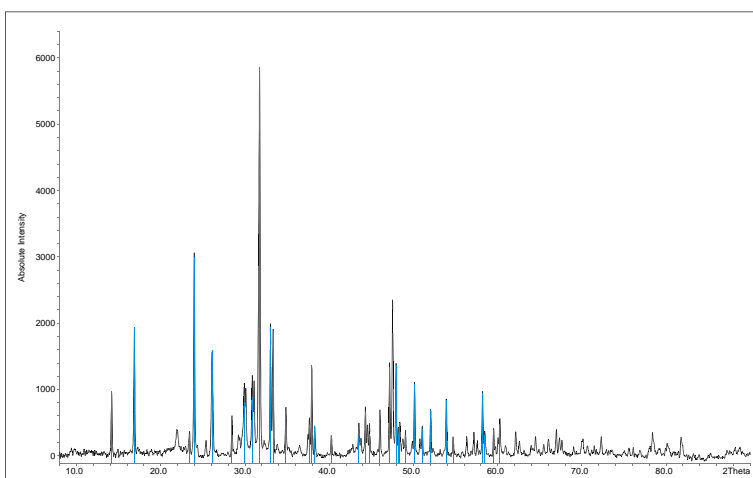
mit einem Volumen von  $V = 445,5(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 38,3.



**Abb. A.7.4:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{FeSbS}_2\text{Br}$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen [3].

#### A.7.5 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{FeSb}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{S}_2\text{Br}$

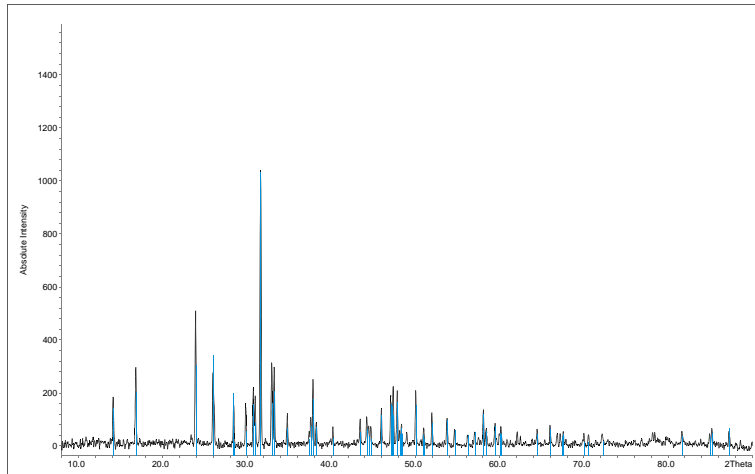
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{FeSb}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{S}_2\text{Br}$  erfolgte anhand von 34 Reflexen, von denen 33 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,498(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8246(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,403(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 91,381(6)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 449,3(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 76,1.



**Abb. A.7.5:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{FeSb}_{0,7}\text{Bi}_{0,3}\text{S}_2\text{Br}$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen [3].

### A.7.6 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$

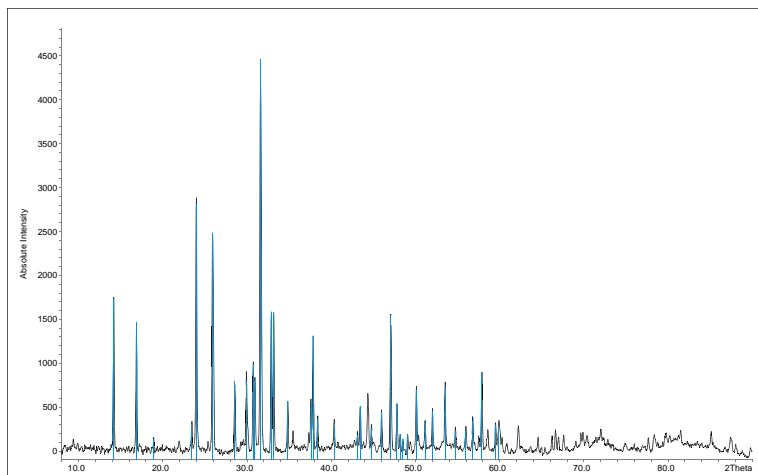
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  erfolgte anhand von 56 Reflexen, von denen 52 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,488(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8320(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,3984(7) \text{ \AA}$  und  $\beta = 91,371(5)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 449,6(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 72,2.



**Abb. A.7.6:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{FeSb}_{0,51}\text{Bi}_{0,49}\text{S}_2\text{Br}$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.7.7 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{FeSb}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{S}_2\text{Br}$

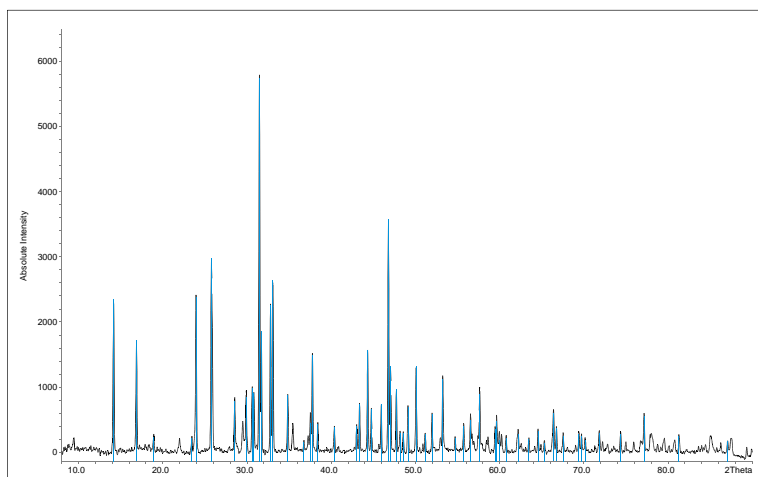
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{FeSb}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{S}_2\text{Br}$  erfolgte anhand von 38 Reflexen, von denen 33 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,492(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8571(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,3786(9) \text{ \AA}$  und  $\beta = 91,27(1)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 451,79(7) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 56,6.



**Abb. A.7.7:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{FeSb}_{0,3}\text{Bi}_{0,7}\text{S}_2\text{Br}$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen [3].

### A.7.8 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{FeBiS}_2\text{Br}$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  erfolgte anhand von 61 Reflexen, von denen 51 einzeln und 3 nicht indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,497(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,8807(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,371(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 91,253(8)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 454,4(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 54,7.



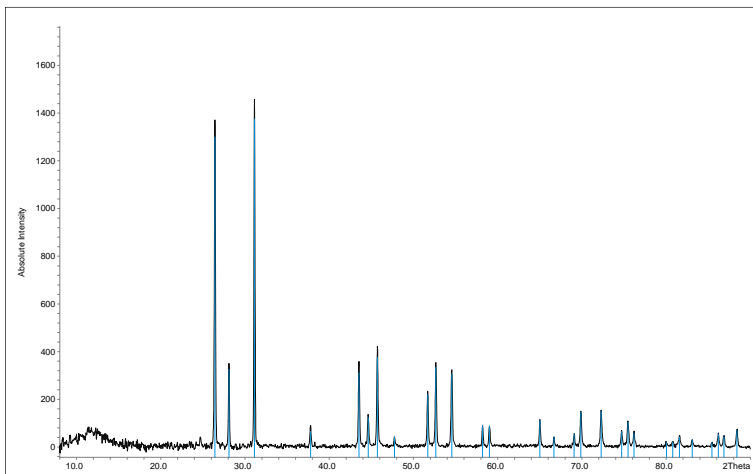
**Abb. A.7.8:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{FeBiS}_2\text{Br}$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen [3].

## A.8 Auswertung der Pulverdiffraktogramme von Kapitel 5

In diesem Abschnitt werden nur die Pulverdiffraktogramme dargestellt, die in Kapitel 5 behandelt werden. Des weiteren finden sich hier Angaben zu den durchgeführten Auswertungen aller in Kapitel 5 verwendeten Pulverdiffraktogramme.

### A.8.1 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgS

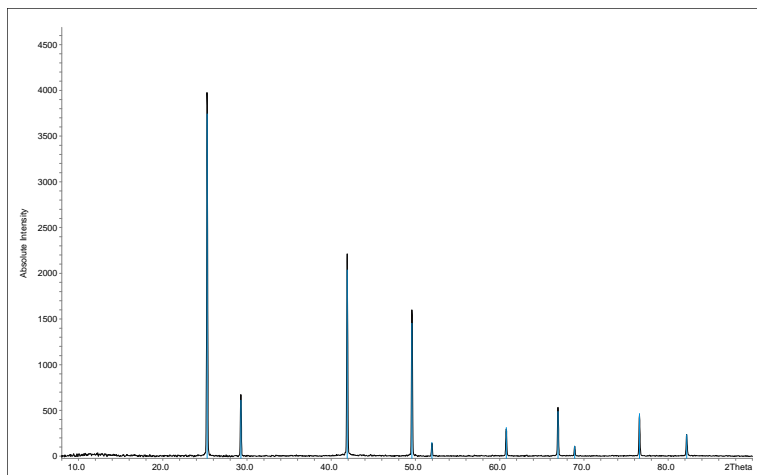
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgS erfolgte anhand von 29 Reflexen, von denen 28 einzeln indizierbar sind in der trigonalen Raumgruppe  $P3_121$  (Nr. 152). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 4,1463(4) \text{ \AA}$  und  $c = 9,4902(8) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 141,30(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 131,7.



**Abb. A.8.1:** Pulverdiffraktogramm von HgS mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.8.2 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgSe

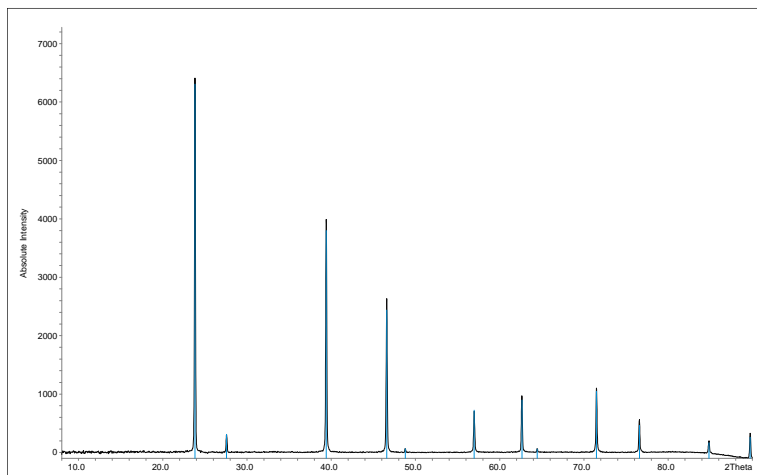
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgSe erfolgte anhand von 10 Reflexen, von denen alle einzeln indizierbar sind in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216). Ihre Zellkonstante wurde zu  $a = 6,0850(2) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 225,31(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 644,7.



**Abb. A.8.2:** Pulverdiffraktogramm von HgSe mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.8.3 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgTe

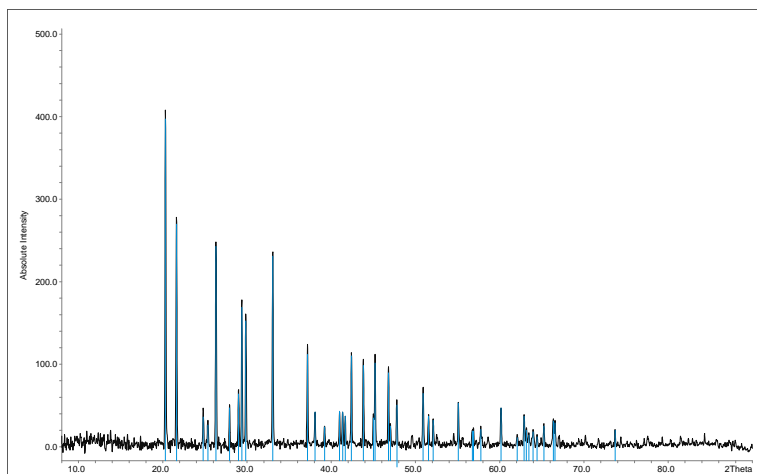
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgTe erfolgte anhand von 12 Reflexen, von denen alle einzeln indizierbar sind in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216). Ihre Zellkonstante wurde zu  $a = 6,4583(2) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 269,37(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 479,3.



**Abb. A.8.3:** Pulverdiffraktogramm von HgTe mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.8.4 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgCl<sub>2</sub>

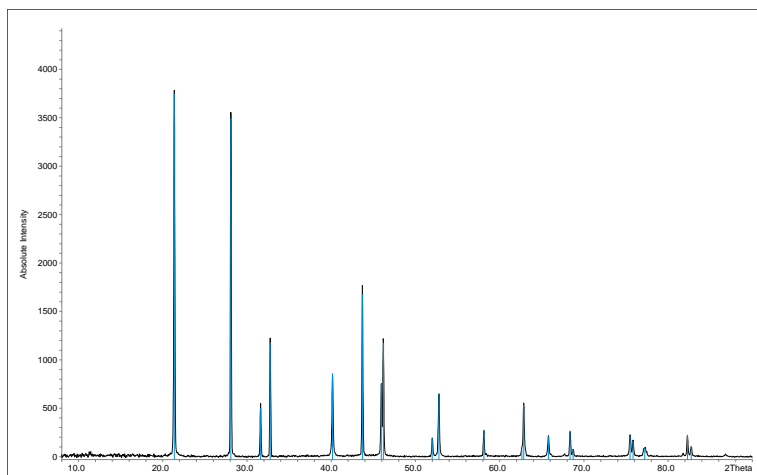
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von HgCl<sub>2</sub> erfolgte anhand von 41 Reflexen, von denen 36 einzeln indizierbar sind in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 12,755(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,9728(7) \text{ \AA}$  und  $c = 4,3293(6) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 329,8(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 104,2.



**Abb. A.8.4:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{HgCl}_2$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.8.5 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  erfolgte anhand von 21 Reflexen, von denen alle einzeln indizierbar sind in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$  (Nr. 139). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 4,4842(8) \text{ \AA}$   $c = 10,912(2) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 219,42(8) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 70,8.

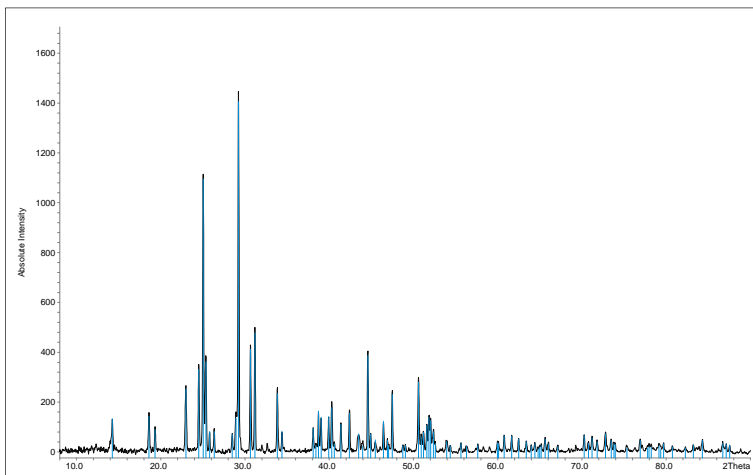


**Abb. A.8.5:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.



### A.8.6 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{HgBi}_2\text{S}_4$

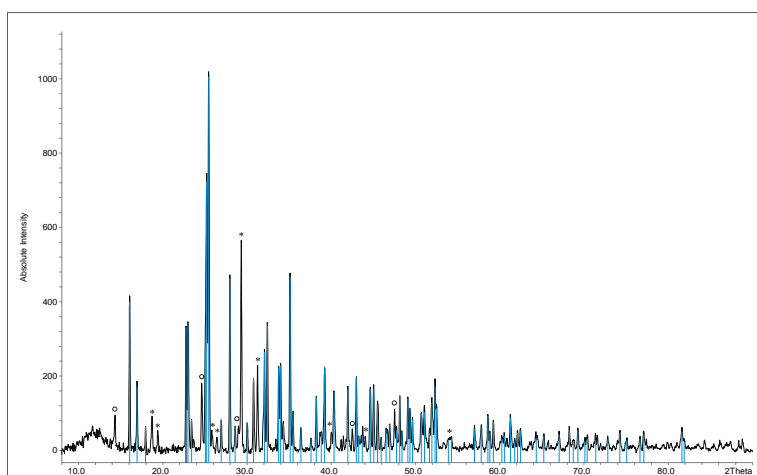
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  erfolgte anhand von 86 Reflexen, von denen 46 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 14,168(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,0530(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,972(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 118,26(1)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 706,7(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 29,7.



**Abb. A.8.6:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.8.7 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$

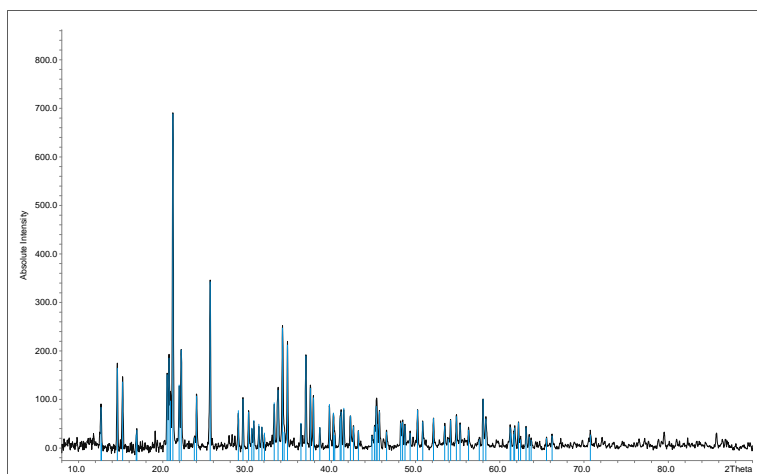
Das Hauptprodukt  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  konnte anhand von 78 Reflexen, von denen 37 einzeln indizierbar sind, in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) verfeinert werden. Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 7,843(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,022(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,804(6) \text{ \AA}$  und  $\beta = 104,87(4)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 329,4(5) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 40,0. Das erste Nebenprodukt dieser Probe  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  konnte anhand von 62 Reflexen, von denen 25 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) verfeinert werden. Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 14,16(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,047(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,989(7) \text{ \AA}$  und  $\beta = 118,19(8)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 706,6(6) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 12,6. Das zweite Nebenprodukt dieser Probe  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  konnte anhand von 39 Reflexen, von denen 30 einzeln indizierbar waren in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) verfeinert werden. Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 7,787(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,998(3) \text{ \AA}$  und  $c = 9,984(7) \text{ \AA}$  mit einem Volumen von  $V = 310,8(2) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 7,4.



**Abb. A.8.7:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Hg}_{0,5}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{Cl}$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen (cyan). Die darin enthaltenen Nebenprodukte sind  $\text{HgBi}_2\text{S}_4$  (\*) und  $\text{BiSCl}$  (o).

#### A.8.8 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$

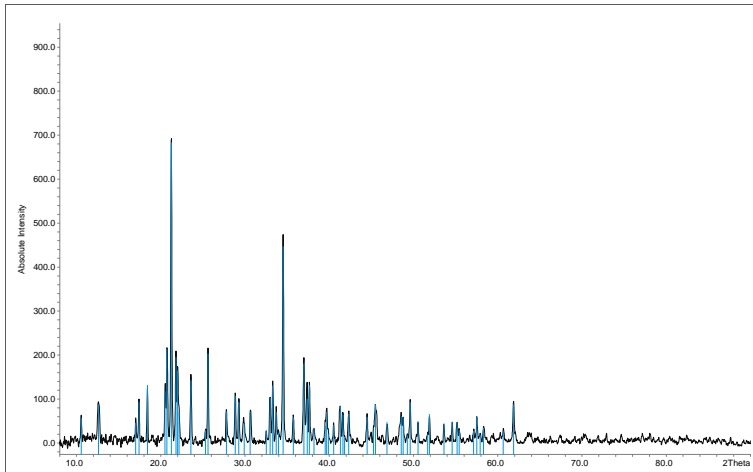
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  erfolgte anhand von 76 Reflexen, von denen 41 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 8,015(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,457(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,753(2) \text{ \AA}$  und  $\beta = 112,780(1)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 676,3(3) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 41,5.



**Abb. A.8.8:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Hg}_4\text{BiS}_2\text{Cl}_5$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.8.9 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$

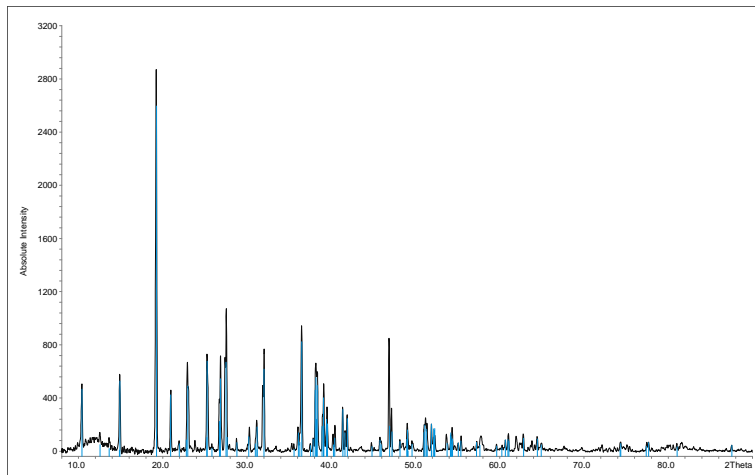
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  erfolgte anhand von 59 Reflexen, von denen 27 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 9,371(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,374(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,082(5) \text{ \AA}$  und  $\beta = 94,24(2)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 1365,2(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 25,4.



**Abb. A.8.9:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Hg}_4\text{BiSe}_2\text{Cl}_5$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.

### A.8.10 Auswertung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  erfolgte anhand von 87 Reflexen, von denen 79 einzeln indizierbar sind in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15). Ihre Zellkonstanten wurden zu  $a = 17,494(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,7339(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,5410(9) \text{ \AA}$  und  $\beta = 104,129(5)^\circ$  mit einem Volumen von  $V = 1776,7(1) \text{ \AA}^3$  bestimmt. Der Figure of Merit dieser Indizierung beträgt 43,1.



**Abb. A.8.10:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Hg}_3\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Cl}_8$  mit den zur Indizierung verwendeten Reflexen.