

Chalkogenogallate

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201805239

Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201805239

Synthese und Charakterisierung von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) – Chalkogenogallate mit außergewöhnlichen polymeren AnionenDaniel Friedrich⁺, Dominik Greim⁺, Marc Schlosser, Renée Siegel, Jürgen Senker* und Arno Pfitzner*

Professor Bernt Krebs zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Durch kontrollierte thermische Zersetzung von CsN_3 in Gegenwart stöchiometrischer Mengen binärer Galliumchalkogenide und der elementaren Chalkogene wurden zwei neue ternäre Chalkogenogallate $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) gewonnen. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2). Das auffälligste Strukturmerkmal dieser Chalkogenogallate sind die ungewöhnlichen strangförmigen anionischen Dreier-Doppelketten ${}^{\infty}[\text{Ga}_6\text{Q}_{11}]^{4-}$ aus sechs ecken- und kantenverknüpften GaQ_4 -Tetraedern in der kleinsten Translationseinheit. ${}^{133}\text{Cs}$ -NMR-spektroskopische Messungen und Rechnungen auf DFT-Niveau zeigen einen ionischen Bindungscharakter der Caesiumteilstruktur. Die halbleitenden Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ ($E_g = 3.14 \text{ eV}$) und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ ($E_g = 2.41 \text{ eV}$) wurden weiterhin mittels UV/Vis-Spektroskopie und ergänzenden DFT-Rechnungen studiert. Die ${}^{133}\text{Cs}$ -MAS-NMR-Spektren sind charakteristisch für kationisches Caesium, und Schwingungsspektren zeigen zwei deutlich getrennte Bereiche, die jeweils den Ga-Q-Valenz- und Ga-Q-Deformationsschwingungen zugeordnet werden können.

Die Chalkogenide von Elementen der Gruppe 13 sind vor allem für ihre halbleitenden Eigenschaften bekannt.^[1] In Abhängigkeit von der Kombination mit weiteren Elementen resultieren in den Chalkogeniden $\text{M}_x\text{T}_y\text{Q}_z$ ($\text{M} = \text{Metall}$, $\text{T} = \text{Triel}$, $\text{Q} = \text{Chalkogen}$) verschiedene Bindungssituationen. Verbindungen mit den mäßig elektropositiven Übergangsmetallen führen meist zu ausgedehnten, dreidimensionalen Netzwerkstrukturen. In Kombination mit den stark elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetallen resultieren ionische Phasen mit polymeren, anionischen Strukturen, die in eine

kationische Alkalimetallteilstruktur eingebettet sind. Derartige Verbindungen werden allgemein als Chalkogenometallate bezeichnet. Die in der Literatur bekannten Chalkogenotriellate weisen eine sehr große Strukturvielfalt auf.^[2] Die kleinste Baueinheit in den anionischen Strukturen dieser Verbindungen sind TQ_4^{5-} -Tetraeder. Durch Kondensation dieser Tetraeder über gemeinsame Ecken und Kanten entstehen mehr oder weniger komplexe ein-, zwei- oder dreidimensionale Anionenteilstrukturen.^[2] Eine solche Kantenverknüpfung ist üblicherweise nur möglich, wenn das zentrale Kation eine relativ geringe Ladung trägt und die Anionen vergleichsweise groß und damit leicht polarisierbar sind. Aus diesem Grund sind für die komplexeren Chalkogenotriellate anionen ungewöhnliche Verknüpfungsmuster zu erwarten. Ein Blick auf das ternäre Phasendiagramm der Systeme Alkalimetall – Triel – Chalkogen (Abbildung 1) offenbart, dass die meisten der bekannten Phasen auf dem quasi-binären Schnitt $\text{M}_2\text{Q} - \text{T}_2\text{Q}_3$ zu finden sind. Ein genauerer Blick auf die Kristallstrukturen dieser ternären Verbindungen zeigt, wie schon in vergleichbaren Systemen beobachtet, dass die chemische Zusammensetzung einen großen Einfluss auf die Dimensionalität der Chalkogenotriellate anionen hat.^[3]

Dieser Einfluss der Elementanteile wird bei Betrachtung der resultierenden Kristallstrukturen der Verbindungen im binären Phasendiagramm $\text{M}_2\text{Q} - \text{T}_2\text{Q}_3$ deutlich. Aufgrund des

[*] Dr. D. Friedrich,^[†] Dr. M. Schlosser, Prof. Dr. A. Pfitzner
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: arno.pfitzner@chemie.uni-regensburg.de

D. Greim,^[†] Dr. R. Siegel, Prof. Dr. J. Senker
Lehrstuhl für Anorganische Chemie III
Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: juergen.senker@uni-bayreuth.de

[†] Diese Autoren trugen gleichermaßen zu der Arbeit bei.

 Hintergrundinformationen (experimenteller Teil und Details zu den
 Kristallstrukturen) und die Identifikationsnummern (ORCID) einiger
Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201805239> zu finden.

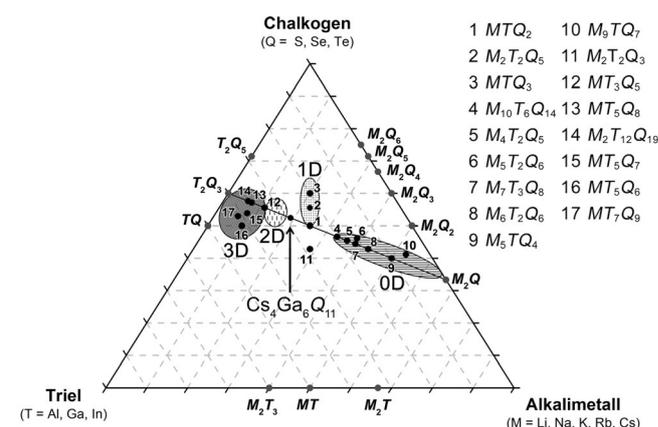


Abbildung 1. Ternäres Phasendiagramm der Systeme Alkalimetall – Triel – Chalkogen mit den bekannten ternären und binären Chalkogeniden und den wichtigsten intermetallischen Phasen. Der quasi-binäre Schnitt $\text{M}_2\text{Q} - \text{T}_2\text{Q}_3$ sowie Bereiche unterschiedlicher Dimensionalität der Anionenteilstrukturen sind ebenfalls abgebildet.

hohen Alkalimetallgehalts findet man in Verbindungen mit einem Anteil $M_2Q > 50\%$ ausschließlich molekulare Anionenteilstrukturen mit geringem Kondensationsgrad. In den Verbindungen M_5TQ_4 ^[4a-c] und $K_{12}In_2Se_9$ ^[4d] liegen aufgrund des hohen Alkalimetallgehalts lediglich isolierte TQ_4^{5-} -Tetraeder vor. Bei abnehmendem Alkalimetallgehalt bilden sich oligomere Anionen mit zunehmender Kettenlänge. In den Verbindungen $M_6T_2Q_6$ ^[5], $Cs_8Ga_4Se_{10}$ ^[6] und $Cs_{10}Ga_6Se_{14}$ ^[7] sind die TQ_4 -Tetraeder über gemeinsame Kanten zu dimeren, tetrameren bzw. hexameren Anionen kondensiert. Der hohe Trielanteil in Verbindungen mit einem Anteil $M_2Q < 50\%$ wirkt sich ebenfalls auf den Kondensationsgrad der Tetraederbaueinheiten aus. Ein hoher Trielanteil begünstigt demnach die Bildung zwei- und dreidimensionaler Strukturen mit komplexen Chalkogenotriellanionen. Neben den normalvalenten Verbindungen MT_3S_5 ($M = Rb, Cs$; $T = Ga, In$)^[8], $K_2In_{12}Se_{19}$ ^[9] und MT_5Q_8 ^[10] findet man weiterhin in den bezüglich Indium gemischtvalenten Verbindungen MT_5Q_6 , MIn_5S_7 ($M = K, Rb, Cs$)^[11] und MT_7Q_9 ^[12] Chalkogenotriellate mit Netzwerkstrukturen. In den Kristallstrukturen von Phasen mit relativ ähnlichen Anteilen der Elemente ($M_2Q \approx T_2Q_3$) werden wenig kondensierte ein- und zweidimensionale Anionenteilstrukturen beobachtet. Neben den kettenförmigen Anionen in $Rb_4T_2S_5$ ($T = Al, In$)^[5,13] liegen vor allem in $Cs_2Ga_2Q_5$ ^[14], $CsGaQ_3$ ^[15] ($Q = S, Se$) und diversen Boraten^[16] polymere Anionenketten mit Dichalkogenideinheiten vor. Eine Sonderstellung haben die Verbindungen der Zusammensetzung MTQ_2 ^[17,18]. In Abhängigkeit von den beteiligten Elementen kristallisieren sie in mehreren polymorphen Modifikationen unterschiedlicher Dimensionalität. Dies ist besonders bei $CsGaQ_2$ ^[18] auffällig, da sich die anionischen Schichten ${}^2_\infty[T_4Q_8]$ der Raumtemperaturmodifikation bei hohen Temperaturen in SiS_2 -analoge Ketten ${}^1_\infty[TQ_2]$ umwandeln.^[18] Ein entsprechender Zusammenhang zwischen der stöchiometrischen Zusammensetzung und der Dimensionalität der resultierenden Anionenstrukturen wurde auch in vergleichbaren Systemen wie den Nitrido- oder Oxonitridosilikaten und Phosphidosilikaten beobachtet.^[19] In Abbildung 1 sind weiterhin die verschiedenen Bereiche unterschiedlicher Dimensionalität der Anionenteilstrukturen in den Systemen $M_xT_yQ_z$ ($M = \text{Alkalimetall}$, $T = \text{Triel}$, $Q = \text{Chalkogen}$) dargestellt. Diese einzelnen Bereiche spiegeln jedoch nur die vorherrschenden Trends wieder, da es je nach Elementkombination (vor allem in Kombination mit den kleinen Alkalimetallen) auch zur Bildung von Verbindungen mit höherem Kondensationsgrad innerhalb der Anionenteilstruktur kommt. Weiterhin ist auf der trielreichen Seite des quasi-binären Schnittes $M_2Q - T_2Q_3$ eine deutliche Lücke zwischen den Zusammensetzungen MTQ_2 und MT_3Q_5 erkennbar. Vor allem in den Systemen $M_2Q - Ga_2Q_3$ sind bislang nur wenige galliumreiche Phasen strukturell charakterisiert worden. Dies lässt die Vermutung zu, dass im galliumreichen Teil der Phasendiagramme $M_2Q - Ga_2Q_3$ noch weitere Phasen mit potenziell exotischen Anionenstrukturen zu finden sind.

Unsere gezielten Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung neuer Chalkogenogallate in diesem bislang wenig erforschten Teil der Phasendiagramme $Cs_2Q - Ga_2Q_3$ führte zu den Verbindungen $Cs_4Ga_6Q_{11}$ ($Q = S, Se$). Ein

analoges Tellurid konnte bisher nicht isoliert werden. Die Anionenteilstruktur der Titelverbindungen unterscheidet sich deutlich von allen bereits bekannten kettenförmigen Anionen der Hauptgruppenchalkogenide. Durch stärkere Kondensation der Tetraeder innerhalb des Chalkogenogallatations entstehen komplexe Doppelstränge, die als Übergangsglied zwischen den bislang bekannten, einfachen anionischen Ketten und zweidimensionalen Schichten angesehen werden können. Derartige Doppelstränge sind unter den rein anorganischen Hauptgruppenchalkogeniden bislang lediglich für Silikate bekannt.^[20] Nach unserem Kenntnisstand konnten derartige Hauptgruppenchalkogenometallate bislang ausschließlich durch den Einsatz strukturdirigierender Kationen, z. B. in $[C_{13}H_{27}N_2][In_4Te_8]$ ^[21] und einigen Selenoindaten,^[22] isoliert werden. Im Bereich der Nebengruppenchalkogenide sind lediglich die Thioferratstränge ${}^1_\infty[Fe_2S_3^{2-}]$ in $BaFe_2S_3$ ^[23] und $Cs_7[FeS_2]_2[Fe_2S_3]_2$ ^[24] bekannt.

Die beiden Titelverbindungen $Cs_4Ga_6S_{11}$ und $Cs_4Ga_6Se_{11}$ kristallisieren isotyp im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit je zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.^[25,26] Die sechs kristallographisch unabhängigen Galliumlagen sind tetraedrisch von Chalkogenidanionen umgeben (siehe Tabellen S1–S6 der Hintergrundinformationen). Diese Tetraeder sind untereinander zu charakteristischen, anionischen Strängen ${}^1_\infty[Ga_6Q_{11}^{4-}]$ ($Q = S, Se$) entlang $[1\bar{1}0]$ verknüpft. Aufgrund des komplexen Verknüpfungsmusters innerhalb dieser Anionen ist es praktikabel, zur Diskussion der Struktur die Doppelstränge in zwei Einzelketten aufzuspalten (Abbildung 2). Eine Kette ${}^1_\infty[Ga_3Q_8^{7-}]$ besteht aus

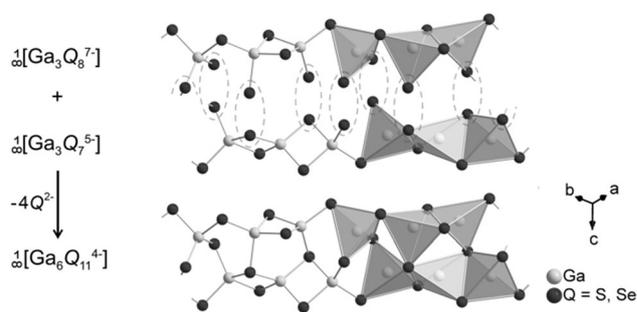


Abbildung 2. Kondensation der beiden Dreier-Einzelketten zu den komplexen polymeren Dreier-Doppelketten der Anionenstrukturen von $Cs_4Ga_6Q_{11}$ ($Q = S, Se$).

GaQ_4 -Tetraedern und Ga_2Q_6 -Doppeltetraedern, die abwechselnd über eine gemeinsame Ecke verbunden sind. Die zweite Kette ${}^1_\infty[Ga_3Q_7^{5-}]$ wird aus *trans*-eckenverknüpften Tetraedertripeln gebildet. Über vier gemeinsame Chalkogenidecken sind diese Ketten zu einem Dreier-Doppelstrang ${}^1_\infty[Ga_6Q_{11}^{4-}]$ kondensiert (Bezeichnung der Stränge entsprechend der Silikatnomenklatur nach F. Liebau).^[20]

Die Ga-Q-Abstände reichen von $d(Ga-S) = 2.235(2)$ Å bis $d(Ga-S) = 2.381(3)$ sowie von $d(Ga-Se) = 2.355(2)$ Å bis $d(Ga-Se) = 2.502(2)$ Å mit einer mittleren Bindungslänge von $\bar{d}(Ga-S) = 2.291$ Å bzw. $\bar{d}(Ga-Se) = 2.415$ Å. Diese Werte sind geringfügig kleiner als die Summe der Ionenradien, was ein Indiz für kovalente Bindungsanteile ist. Die Winkel $Q-$

Ga- Q reichen von $92.1(1)^\circ$ bis $125.1(1)^\circ$ in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ und von $92.99(5)^\circ$ bis $125.54(7)^\circ$ in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$. Trotz dieses großen Schwankungsbereichs weicht die Mehrheit der auftretenden Winkel nicht stark vom idealen Tetraederwinkel ab (siehe Tabellen S3 und S6). Die Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit denen vergleichbarer Verbindungen.^[6,7,8a,14,15,18] Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der $\text{Ga}Q_4$ -Tetraeder weichen wegen des komplexen Verknüpfungsmusters teilweise signifikant von den Werten im idealen Tetraeder ab. Bei intensiver Betrachtung der Struktur fällt auf, dass der Tetraeder um Ga1, vermutlich wegen der reinen Eckenverknüpfung, am wenigsten, dagegen der Tetraeder um Ga5 am stärksten deformiert ist. Alle vier kristallographisch unabhängigen Caesiumlagen sind in einer Sphäre von 5.0 \AA unregelmäßig zehnfach von Chalkogenid-anionen koordiniert. Die Abstände der zentralen Cs-Atome zu den Liganden S^{2-} und Se^{2-} reichen von $d(\text{Cs-S}) = 3.427(3)$ bis $d(\text{Cs-S}) = 4.796(3) \text{ \AA}$ bzw. $d(\text{Cs-Se}) = 3.578(2) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-Se}) = 4.952(2) \text{ \AA}$ mit mittleren Bindungslängen von $\bar{d}(\text{Cs-S}) = 3.789 \text{ \AA}$ und $\bar{d}(\text{Cs-Se}) = 3.919 \text{ \AA}$. Untereinander bilden die Cs-Atome ein komplexes kationisches Netzwerk mit Cs-Cs-Abständen im Bereich von $d(\text{Cs-Cs}) = 4.647(1) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-Cs}) = 5.433(1) \text{ \AA}$ in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ und $d(\text{Cs-Cs}) = 4.842(2) \text{ \AA}$ bis $d(\text{Cs-Cs}) = 5.587(2) \text{ \AA}$ in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$. Aus der Topologie der Caesiumteilstruktur resultiert für die darin eingebetteten Anionenstränge eine hexagonale Stabpackung. Die interatomaren Abstände und Winkel sind in guter Übereinstimmung mit denen vergleichbarer Chalkogenogallate wie CsGa_3S_5 , CsGa_2Q_2 , $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$ und CsGaQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$).^[8a,14,15,18]

Die ^{133}Cs -Magic-Angle-Spinning (MAS)-Festkörper (FK)-NMR-Spektren von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (Abbildung 3) zeigen vier bzw. fünf Signale mit Intensitätsverhältnissen von 1.0:1.0:0.84:1.1 ($\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$) und 1.0:1.94:0.63:0.14:0.29 ($\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$) im Bereich $\delta = 240\text{--}280$ ($\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$) bzw. $140\text{--}310$ ppm ($\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$). Die Entfaltungen (siehe Abbildung S1) belegen zudem, dass die quadrupolaren Kopplungen (C_q) der ^{133}Cs -Kerne sehr klein sind und keinen Einfluss auf die Linienform haben. Für $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ entspricht die Zahl der Signale und deren Intensitätsverhältnis der kristallographischen Struktur mit vier Cs-Atomen auf allgemeinen Lagen. Die größeren Halbwertsbreiten im Fall des Selenids deuten auf eine geringere Kristallinität hin. Zudem ergibt die Entfaltung der beiden Signale bei $\delta = 311$ und 285 ppm drei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1.0:0.98:0.96, während die drei verbleibenden Signale ($\delta = 264, 237$ und 140 ppm) zusammen eine relative Intensität von 1.06 ergeben. Dies passt zur Kristallstrukturlösung, wenn man berücksichtigt, dass vorwiegend eine Cs-Lage durch Defekte in der Selenid-Teilstruktur hochfeldverschoben ist (siehe Tabelle S13, S14; Abbildung S2).

Bei beiden neuen Chalkogenogallaten handelt es sich um direkte Halbleiter. Die mittels diffuser Reflexionsspektroskopie ermittelten optischen Bandlücken von 3.14 eV für $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ und 2.41 eV für $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (siehe Abbildung S5) passen trotz der mit den DFT-Rechnungen einhergehenden Unsicherheiten für die Bestimmung der Bandlücke („band-gap problem“)^[27] gut zu den berechneten Werten von 3.38 und 2.55 eV bzw. 3.18 und 2.61 eV für die verwendeten Funktionale LDA und PBE (Abbildungen S6 und S7). Die

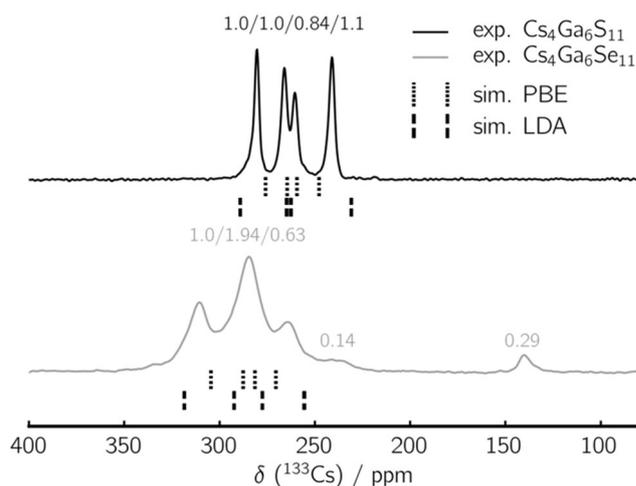


Abbildung 3. ^{133}Cs -MAS-FK-NMR-Spektren von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ (20 kHz) und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ (40 kHz). Die vier bzw. drei Signale und integrale Entfaltungen (siehe Abbildung S1) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten isotropen chemischen Verschiebungen der Caesiumatome der DFT-Rechnungen bei Verwendung des PBE- bzw. LDA-Funktional.

Unterschiede in der Vorhersage der Bandlücke halten wir vor diesem Hintergrund für nicht signifikant. Interessanterweise liegen die optischen Bandlücken von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) in beiden Fällen zwischen den Werten, die üblicherweise für ein- und zweidimensionale Chalkogenogallate ermittelt wurden. Diese Beobachtung bestätigt zusätzlich, dass die Verbindungen als Übergang von ein- zu zweidimensionalen Chalkogenogallatanionen betrachtet werden können. Dabei hat bereits ein geringfügig höherer Kondensationsgrad einen massiven Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften derartiger niederdimensionaler, polymerer Anionen. Wie bereits in vorherigen Untersuchungen an $\text{Cs}_2\text{Ga}_2\text{Q}_5$,^[14,18c] MGA_2Q_2 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; Q = \text{S}, \text{Se}$)^[28] und analogen Aluminaten^[29] gezeigt werden konnte, kommt es auch in $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$, infolge von Ga- Q -Wechselwirkungen innerhalb der $\text{Ga}Q_4$ -Tetraeder, zur Aufspaltung der elektronischen Zustände in Valenz- und Leitungsband (siehe Abbildungen S7 und S6). Die Zustände ober- und unterhalb des Fermi-Niveaus werden hauptsächlich von Ga-4s, Ga-4p und den entsprechenden p-Zuständen der Chalkogene (S-3p bzw. Se-4p) dominiert. Die Bindungssituation des Caesiums ist überwiegend ionisch, was aus den nicht besetzten Cs-6s-Orbitalen geschlossen werden kann. Dies passt gut zu den beobachteten ^{133}Cs -chemischen Verschiebungen für beide Verbindungen, die auf einen vorrangig ionischen Bindungscharakter, z. B. in Caesiumhalogeniden, wie CsCl ($\delta = 223.2$ ppm) oder CsBr ($\delta = 258.2$ ppm), schließen lassen.^[30] Dementsprechend trägt Caesium auch nicht zur Bandlücke bei, da die höchsten besetzten Zustände (Cs-5p) bei Energien unterhalb von -7 eV zu finden sind. Entsprechend dieser Erkenntnisse beobachtet man in den Schwingungsspektren der Titelverbindungen ausschließlich Ga- Q -Schwingungen. In den Raman-Spektren der beiden Chalkogenogallate sind jeweils zwei deutlich getrennte Bereiche der Schwingungsbanden erkennbar (siehe Abbildung S8), wobei die Banden mit höherer Raman-Verschiebung aus Ga- Q -Valenzschwingungen und Banden mit geringerer Verschie-

bung aus Ga- Q -Deformationsschwingungen oder Gitterschwingungen resultieren.

Um eine Zuordnung der ^{133}Cs -MAS-NMR-Signale zu ermöglichen, wurden außer den Bandstrukturen auch die NMR-Parameter beider Verbindungen mit relativistischer Korrektur berechnet. Da wenig Erfahrung für die Berechnung von NMR-Daten derart schwerer Elemente vorliegt, wurden Funktionale, die auf der lokalen Dichtenäherung und der Gradienten-Technik beruhen, miteinander verglichen. Die Geometrieoptimierungen der beiden defektfreien Sulfid- und Selenidstrukturen zeigen nur geringe Änderung für beide Funktionale (siehe Tabelle S8). Bemerkenswerterweise ergibt sich für PBE eine Vergrößerung der Zelle; die Bindungslängen werden also überschätzt, während das Zellvolumen mit LDA kleiner als das experimentell bestimmte Volumen ist. Für beide Funktionale (PBE und LDA) liegen die Abweichungen der Ga- Q -Bindungslängen größtenteils unter einem Prozent, während die Cs- Q -Abstände im niedrigen einstelligen Prozentbereich differieren (siehe Tabellen S9–S12). Aus den Rechnungen ergeben sich für die vier kristallographischen Cs-Lagen klar getrennte isotrope chemische Verschiebungen (δ_{iso}) für die ^{133}Cs -NMR-Signale. Nach interner Referenzierung liegen die maximalen Abweichungen zwischen Berechnung und Experiment für beide Verbindungen und Funktionale unter 10 ppm (siehe Tabellen S13 und S14), was eine eindeutige Zuordnung ermöglicht. Die Berechnung durch das PBE-Funktional führt infolge längerer Bindungen insgesamt zu einer schwächeren Aufspaltung der Signale. Die Vorhersage der Aufspaltung mit dem LDA-Funktional liegt für beide Proben sehr nah an den experimentellen Daten. C_q liegt für die Vorhersage durch beide Funktionale und für jede kristallographische Lage unter 0.5 MHz und ist daher, wie auch in den experimentellen Spektren zu beobachten, zu schwach, um aufgelöst zu werden. Weiterhin wurden für die Selenverbindung Simulationen mit ein und zwei Defekten pro Elementarzelle durchgeführt (siehe Abbildung S2). Diese deuten darauf hin, dass die beiden Signale bei $\delta = 139$ und 238 ppm den Defektstrukturen zugeordnet werden können. Hierbei wird im Wesentlichen δ_{iso} der Lage Cs4 beeinflusst, obwohl die Cs-Atome auf dieser Position den größten Abstand zum Se-Defekt aufweisen. Die DFT-Rechnungen für die sechs kristallographisch verschiedenen Ga-Positionen führen für beide Verbindungen zu einem Verschiebungsbereich von rund 30 ppm und C_q -Werten zwischen 5 und 17 MHz für die ^{71}Ga -Signale (siehe Tabelle S15). Die gemessenen ^{71}Ga -QCPMG-MAS-Spektren stimmen qualitativ gut mit den Simulationen überein (siehe Abbildungen S3 und S4, Tabelle S15). Bei den verwendeten Magnetfeldstärken von bis zu 14.1 T und Rotationsfrequenzen bis zu 65 kHz war es lediglich möglich, vier der sechs kristallographischen Ga-Positionen aufzulösen.

Thermische Analysen von $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{S}_{11}$ und $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Se}_{11}$ zeigten thermische Effekte bei ca. 700 °C. Entgegen anfänglichen Vermutungen handelt es sich dabei jedoch nicht um den Schmelzpunkt der Verbindungen. In-situ-Analysen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ergaben, dass die Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ bei Temperaturen etwas oberhalb von 700 °C unter Abspaltung eines Äquivalents T_2Q_3 peritektisch zu $\text{CsGaQ}_2\text{-mC16}$ ($Q = \text{S, Se}$) zerfallen (siehe Abbil-

dung S10). Da es sich bei den Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ um eine neue stöchiometrische Zusammensetzung in den ternären Systemen $M\text{-T-Q}$ handelt, konnte das 1983 von Deiseroth und Han erstellte quasi-binäre Phasendiagramm $\text{Cs}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ ^[31] ergänzt und ein neues Phasendiagramm für das analoge Sulfidsystem erstellt werden (siehe Abbildung S11).

Diese aktualisierten Phasendiagramme verdeutlichen abermals, dass im bislang wenig erforschten trielreicheren Teil dieser Systeme durchaus noch weitere, bislang nicht isolierte Verbindungen existieren können, die potentiell neue exotische Struktur motive und interessante physikalische Eigenschaften aufweisen. Die Analyse der Verbindungen $\text{Cs}_4\text{Ga}_6\text{Q}_{11}$ zeigt, dass bereits die Erhöhung des Koordinationsgrades innerhalb der eindimensionalen Anionen einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur der halbleitenden Verbindungen hat. Als Folge dessen liegen die Bandlücken der eindimensionalen Doppelstränge in einem Bereich zwischen einfachen eindimensionalen polymeren Anionen und denen von Schichten. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass es auch in reinen Hauptgruppenelementchalkogenotrielen möglich ist, den Kondensationsgrad der einfachen Tetraeder deutlich über das bisher bekannte Maß zu steigern. Der kovalente Bindungscharakter in den anionischen Teilstrukturen ist wohl eine wichtige Voraussetzung dafür. Bisher wurden im Wesentlichen die nichtlinear-optischen und ionenleitenden Eigenschaften einiger Lithiumchalkogenotrielen genauer untersucht.^[32] Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen aber eine mögliche Route zu neuen physikalisch interessanten halbleitenden Chalkogeniden auf. Eine (partielle) Substitution der Alkalimetalle hat zwar, wie die Untersuchungen an $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{GaQ}_2\text{-mC16/mC64}$ ($M = \text{K, Rb}$; $Q = \text{S, Se}$; $x = 0\text{--}1$)^[28b] gezeigt haben, keinen Einfluss auf die optischen Bandlücken dieser Halbleiter. Dennoch bietet eine Alkalimetallsubstitution großes strukturdirigierendes Potential. Da die mögliche Ausrichtung der Chalkogenotrielenanionen innerhalb der Strukturen von der kationischen Alkalimetallteilstruktur vorgegeben wird, könnte eine Steuerung der kationischen Teilstruktur durch Kombination verschiedener Alkalimetalle zur Bildung analoger stärker kondensierter polymerer Anionen führen. Besonders die Kombination stark unterschiedlicher Alkalimetalle kann die Bildung unregelmäßiger eindimensionaler Chalkogenotrielen und deren Kristallisation in azentrischen Raumgruppen begünstigen. Solche Verbindungen wären vor allem im Bereich der nichtlinearen Optik von großem Interesse, da sie nichtlinear-optisch aktiv sind und zudem das Potential zur Kontrolle der optischen Bandlücke aufweisen. Zur Realisierung dieser Annahmen sind noch weitere Untersuchungen nötig, vor allem um die Reaktionsführung zur Herstellung dieser Verbindungen zu optimieren.

Danksagung

Wir danken Prof. Dr. Richard Wehrich (Universität Augsburg) für hilfreiche Diskussionen zu den DFT-Rechnungen, Prof. Dr. Manfred Scheer (Universität Regensburg) für die Raman-spektroskopischen Messungen und der Rockwood

Lithium GmbH für eine großzügige Spende von Caesium-carbonat.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Azidroute · Chalkogenogallate · Halbleiter · NMR-Spektroskopie · Quantenchemische Rechnungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16210–16214
Angew. Chem. **2018**, *130*, 16442–16447

- [1] M. Afzaal, P. O'Brien, *J. Chem. Mater.* **2006**, *16*, 1597–1602.
- [2] B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 113–134; *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113–134.
- [3] a) A. A. Axtell, J. H. Kiao, Z. Pikramenou, M. G. Kanatzidis, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 656–666; b) J. Androulakis, S. C. Peter, H. Li, C. D. Malliakas, J. A. Peters, Z. Liu, W. Wessels, J. H. Song, H. Kin, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4163–4167.
- [4] a) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 163–164; b) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 169–170; c) B. Eisenmann, A. Hofmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 8–14; d) J. Heine, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2303–2308.
- [5] a) H. J. Deiseroth, H. Fu-Son, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 181–182; b) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 139–140; c) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 141–142; d) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 143–144; e) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 145–146; f) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 147–148; g) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 149–150; h) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 151–152; i) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 153–154; j) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 155–156; k) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 157–158; l) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 161–162; m) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 173–174; n) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 253–254; o) H. J. Deiseroth, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 953–958.
- [6] H. J. Deiseroth, *Z. Kristallogr.* **1984**, *166*, 283–295.
- [7] H. J. Deiseroth, H. Fu-Son, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 962–963; *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1011–1012.
- [8] a) M. Schlosser, V. Frettlöh, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 94–98; b) H. J. Deiseroth, C. Reiner, M. Schlosser, L. Kienle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1641–1647; c) H. Y. Zeng, M. J. Zhang, B. W. Liu, N. Ye, Z. Y. Zhao, F. K. Zheng, G. C. Guo, J. S. Huang, *J. Alloys Compd.* **2015**, *624*, 279–283; d) L. Kienle, V. Duppe, A. Simon, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 443–453.
- [9] M. Schlosser, C. Reiner, H. J. Deiseroth, L. Kienle, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2241–2247.
- [10] a) D. Carré, M. P. Pardo, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 822–824; b) H. J. Deiseroth, *Z. Kristallogr.* **1986**, *177*, 307–314.
- [11] H. J. Deiseroth, C. Reiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1839–1845.
- [12] a) C. Reiner, H. J. Deiseroth, *Z. Kristallogr.* **1999**, *214*, 13; b) C. Reiner, H. J. Deiseroth, M. Schlosser, L. Kienle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 249–257.
- [13] V. Winkler, M. Schlosser, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 549–556.
- [14] a) D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 826–829; b) D. Friedrich, F. Pielhofer, M. Schlosser, R. Weihrich, A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1811–1817.
- [15] a) M. Suseela Devi, K. Vidyasagar, *J. Chem. Doc.* **2002**, 4751–4754; b) J. Do, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 621–624.
- [16] a) A. Lindemann, J. Küper, W. Hamann, J. Kuchinke, C. Köster, B. Krebs, *J. Solid State Chem.* **2001**, *157*, 206–212; b) A. Hammerschmidt, J. Küper, L. Stork, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1898–1904; c) A. Lindemann, J. Küper, C. Jansen, J. Kuchinke, C. Köster, A. Hammerschmidt, M. Döch, T. Pruß, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 419–425; d) C. Püttmann, F. Hiltmann, W. Hamann, C. Brendel, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 109–116.
- [17] a) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 171–172; b) J. Kim, T. Hughbank, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 242–251; c) P. Lemoine, D. Carre, M. Guittard, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 910–912; d) B. Eisenmann, A. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 318; e) P. Wang, X. Y. Huang, Y. L. Liu, J. Li, H. Y. Guo, *Huaxue Xuebao* **2000**, *58*, 1005–1008; f) S. J. Ewing, D. I. Woodward, A. V. Powell, P. Vaqueiro, *J. Solid State Chem.* **2013**, *204*, 159–165; g) H. Lin, J. N. Shen, L. Chen, L. M. Wu, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10726–10728; h) R. Hoppe, W. Lidecke, F. C. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 49–54; i) H. J. Beister, S. Ves, W. Hönle, K. Syassen, G. Kühn, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 9635–9642; j) A. Kumari, K. Vidyasagar, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, i193–i195; k) E. J. Qu, M. A. Pell, T. M. Fuelberth, J. A. Ibers, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 91; l) H. Q. Zeng, F. K. Zheng, R. P. Chen, Z. C. Dong, G. C. Guo, J. S. Huang, *J. Alloys Compd.* **2007**, *432*, 69–73; m) J. Kim, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3092–3097; n) W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *532*, 150–156; o) E. E. Hellstrom, R. A. Huggins, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 881–889; p) J. Leal-Gonzalez, S. A. Melibary, A. J. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 2017–2019; q) K. Kuriyama, T. Nozaki, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 6441–6443; r) T. Kamijoh, K. Kuriyama, *J. Cryst. Growth* **1979**, *46*, 801–803; s) W. Hönle, G. Kühn, H. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 161–168; t) L. Isaenko, P. Krirtsin, V. Vedenyapin, A. Yeliseyev, A. Merkulov, J. J. Zondy, V. Petrov, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1325–1329.
- [18] a) D. Schmitz, W. Bronger, *Z. Naturforsch. B* **1975**, *30*, 491–493; b) D. Friedrich, M. Schlosser, A. Pfitzner, *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 3983–3992; c) D. Friedrich, M. Schlosser, R. Weihrich, A. Pfitzner, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 393–400.
- [19] a) M. Zeuner, S. Pagano, W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7754–7775; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7898–7920; b) H. Eickhoff, L. Toffoletti, W. Klein, G. Raudaschl-Sieber, T. Fässler, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 6688–6694; c) D. Johrendt, A. Haffner, A. K. Hatz, I. Moudrakovski, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6155–6160; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6263–6268.
- [20] F. Liebau in *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Heidelberg, New York, Tokyo, **1985**.
- [21] J. Heine, S. Santer, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4424–4430.
- [22] a) P. Vaqueiro, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4150–4156; b) P. Vaqueiro, M. L. Romero, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, m1700; c) P. Vaqueiro, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 302–307; d) J. Zhou, G. Q. Bian, Y. Zhand, Q. Y. Zhu, C. Y. Li, J. Dai, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6347–6352; e) H. G. Yao, M. Ji, S. H. Ji, Y. L. An, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 683–687; f) X. Zhang, Z. X. Lei, W. Luo, W. Q. Mu, X. Zhang, Q. Y. Zhu, J. Dai, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10872–10877; g) S. J. Ewing, P. Vaqueiro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1592–1600.
- [23] H. Y. Hong, H. Steinfink, *J. Solid State Sci.* **1972**, *5*, 93–104.

- [24] M. Schwarz, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1053–1060.
- [25] Details zur Einkristallstrukturanalyse von Cs₄Ga₆S₁₁ finden sich in den Hintergrundinformationen und können zudem beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (+49)7247–808-666; E-mail: crysd-ata@fiz-karlsruhe.de) unter der Nummer CSD-434534 erhalten werden (cif-Datei).
- [26] Details zur Einkristallstrukturanalyse von Cs₄Ga₆Se₁₁ finden sich in den Hintergrundinformationen und können zudem beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (+49)7247–808-666; E-mail: crysd-ata@fiz-karlsruhe.de) unter der Nummer CSD-434535 erhalten werden (cif-Datei).
- [27] D. Bagayoko, *AIP Adv.* **2014**, *4*, 127104.
- [28] a) K. Feng, D. Mei, L. Bai, Z. Lin, J. Yao, Y. Wu, *Solid State Sci.* **2012**, *14*, 1152–1156; b) D. Friedrich, M. Schlosser, M. Etter, A. Pfitzner, *Crystals* **2017**, *7*, 379.
- [29] A. Benmakhlouf, A. Bentabet, A. Bouhemadou, S. Mabed, R. Khenata, S. Bin-Omran, *Solid State Sci.* **2015**, *48*, 72–81.
- [30] K. J. D. MacKenzie, M. E. Smith in *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*, Pergamon, Oxford, **2002**.
- [31] H. J. Deiseroth, F. S. Han, *Stud. Inorg. Chem.* **1983**, *18*, 655–658.
- [32] a) L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, A. Titov, V. Prtrov, J.-J. Zondy, P. Krinitsin, M. Merkulov, V. Vedenyapin, J. Smirnova, *Cryst. Res. Technol.* **2003**, *38*, 379–387; b) J.-J. Zondy, F. Bielsa, A. Douillet, L. Hilico, O. Acef, V. Petrov, A. Yelisseyev, L. Isaenko, P. Krinitsin, *Opt. Lett.* **2007**, *32*, 1722–1724; c) A. H. Reshak, S. Auluck, I. V. Kityk, Y. Al-Douri, R. Khenata, A. Bouhemadou, *Appl. Phys. A* **2009**, *94*, 315–320.

Manuskript erhalten: 4. Mai 2018

Veränderte Fassung erhalten: 8. August 2018

Akzeptierte Fassung online: 30. August 2018

Endgültige Fassung online: 11. November 2018