

# **Chalkogenogermanate der Übergangselemente mit unedlen Metallen**

**I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n**

**zur**

**Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

**vorgelegt von**

**Markus Tampier**

**aus Menden**

**Düsseldorf**

**2002**

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. D. Johrendt

Korreferent: Prof. Dr. A. Mewis

Tag der mündlichen Prüfung: 16.012. 2002

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

M. Tampier, D. Johrendt

$\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$  und  $\text{SrCu}_2\text{GeSe}_4$  : Zwei neue Selenogermanate mit gleichem Anionengerüst

Posterbeitrag im Rahmen der GDCh-Tagung in Saarbrücken 1998.

M. Tampier, D. Johrendt

$\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  – Ein Selenogermanat(III) mit neuem  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$ -Anion

Z. Kristallogr. Suppelement Issue No. **16**, 65 (1999).

M. Tampier, D. Johrendt

Die Kristallstrukturen von  $\text{BaMnGeSe}_4$  und  $\text{Ba}_2\text{MnGeSe}_5$

Z. Kristallogr. Suppelement Issue No. **17**, 187 (2000).

D. Johrendt, M. Tampier

Strontium Selenogermanate (III) and Barium Selenogermanate (II, IV): Synthesis, Crystal Structures, and Chemical Bonding

Chem. Eur. J. **6**, No. **6**, 994-998 (2000).

M. Tampier, D. Johrendt

Neue azentrische Selenogermanate. I

Kristallstrukturen und chemische Bindung von  $\text{AM}_2\text{GeSe}_4$  (A = Sr, Ba; M = Cu, Ag)

Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 312-320 (2001).

M. Tampier, D. Johrendt

Structural Evidence for Ferroelectricity in  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$

J. Solid State Chem. **158**, 000 (2001).

M. Tampier, D. Johrendt, R. Pöttgen, G. Kotzyba, C. Rosenhahn, D. B. Mosel

Crystal Structures and Properties of  $\text{Eu}_2\text{GeSe}_4$  and  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$

Z. Naturforsch. **57 b**, 133-140 (2002).

M. Tampier, D. Johrendt, R. Pöttgen, G. Kotzyba, H. Trill, D. B. Mosel

Magnetism and  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer Spectra of  $\alpha$ - and  $\beta$ -  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$

Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1243-1245 (2002).

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von November 1997 bis April 2002 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. D. Johrendt durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Johrendt danke ich herzlich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit sowie für viele weiterführende Anregungen und Diskussionen. Herrn Prof. Dr. A. Mewis und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Dissertation.

## **Inhalt**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Arbeitsmethoden</b>	<b>4</b>
2.1	Darstellung der Präparate	4
2.2	Röntgenographische Methoden	5
2.2.1	Röntgenstrukturanalyse	7
2.3	Thermoanalyse	9
2.4	Röntgenfluoreszenzanalyse	10
2.5	Magnetische Messungen	10
2.6	Mössbauerspektroskopie	11
<b>3</b>	<b>Varianten des <math>\text{Sr}_2\text{GeS}_4</math>-Typs</b>	<b>12</b>
3.1	Vorbemerkungen	12
3.2	$\alpha\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$ und $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$	19
3.3	$\text{Eu}_2\text{GeSe}_4$	31
3.3.1	Physikalische Untersuchungen	37
3.4	$\alpha\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$	40
3.5	$\text{Sr}_{1.05}\text{Eu}_{0.95}\text{GeSe}_4$	44
3.6	$\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$	48

<b>4</b>	<b>Verbindungen mit Anionen aus verknüpften Tetraedern</b>	<b>57</b>
4.1	SrGeSe <sub>3</sub>	57
4.2	Sr <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> und Eu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	65
4.2.1	Physikalische Untersuchungen an Eu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	73
4.3	Ba <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	75
<b>5</b>	<b>Quaternäre Verbindungen mit Übergangsmetallen</b>	<b>81</b>
5.1	Vorbemerkungen	81
5.2	BaAg <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub> und Sr <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	83
5.3	Der BaZnGeSe <sub>4</sub> -Strukturtyp	97
5.4	Der SrCdGeS <sub>4</sub> -Strukturtyp	104
5.5	Der BaCdSnS <sub>4</sub> -Strukturtyp	120
5.6	Der SrMnGeSe <sub>4</sub> -Strukturtyp	126
5.7	Vergleich der AMGeQ <sub>4</sub> -Verbindungen als Varianten der TlSe-Struktur	133
5.8	Ba <sub>2</sub> MnGeSe <sub>5</sub>	139
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung:</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>Anhang A : Kristallographische Daten</b>	<b>150</b>
<b>8</b>	<b>Anhang B : Pulverdiagramme:</b>	<b>165</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>

## 1 Einleitung

Die Zahl der neuen Verbindungen auf dem Gebiet der anorganischen Festkörperchemie wächst ständig weiter an. Dies liegt nicht alleine an neuen oder verbesserten Darstellungstechniken der Festkörperchemiker, sondern auch an dem erheblichen Fortschritt im Bereich der röntgenographischen Untersuchungs- und Auswertemethoden. So können heute durch den Einsatz von Einkristalldiffraktometern mit IPDS- bzw. CCD-Technik (Flächenzähler) Kristalle untersucht werden, die noch vor wenigen Jahren als ungeeignet verworfen wurden. Desweiteren ermöglicht der Einsatz moderner leistungsfähiger Computer die Lösung komplexerer kristallographischer Probleme (Inkommensurable- bzw. Überstrukturen), die früher als unlösbar galten. Neben der Darstellung und der Kristallstrukturbestimmung neuer Verbindungen hat in jüngster Zeit auch die Untersuchung physikalischer Eigenschaften immer mehr an Interesse gewonnen, wobei die Eigenschaften der Materialien direkt von der Kristallstruktur und den darin vorliegenden Bindungsverhältnissen abhängen. Als Beispiele seien hier der nichtlineare optische Effekt bei Verbindungen ohne Inversionszentrum oder das Phänomen der Ferroelektrizität, welches nur in den polaren Kristallklassen auftritt, genannt.

Die Strukturen der ternären und quaternären Thio- bzw. Selenogermanate sind durch isolierte oder verknüpfte  $(\text{GeQ}_4)$ -Tetraeder ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) charakterisiert, die durch elektropositive Übergangsmetall- und / oder Hauptgruppenmetallkationen separiert werden. Diese Verbindungen können meist nach dem Zintl-Konzept [1] gedeutet werden. Zintl-Phasen sind Verbindungen aus einer elektropositiven kationischen Komponente (hier Ba, Sr, Eu) und einer anionischen Komponente aus Hauptgruppenelementen mit mäßig großer Elektronegativität. Die anionische Teilstruktur erfüllt das Konzept der Valenzverbindungen, wobei die  $\text{GeQ}_4$ -Tetraeder analog zu  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern als  $(\text{GeQ}_4)^{4-}$ -Einheiten betrachtet werden können. Somit gibt die unedle A-Komponente Elektronen an die kovalent gebundene  $\text{GeQ}_4$ -Baueinheit ab. Chalkogenogermanate sind formal die höheren Homologen der Silikate und so lassen sich eine Vielzahl von Strukturen durch Anordnen und Verknüpfen der Tetraeder im Raum bilden [2,3,4,5]. Trotz des gemeinsamen tetraedrischen Aufbaus der Anionen in den Silikaten und Thio- bzw. Selenogermanaten ist die Chemie dieser Verbindungen unterschiedlich. Der Grund dafür ist im wesentlichen in dem mehr kovalenten Cha-

rakter der Ge-S(Se)-Bindung im Gegensatz zu der Si-O-Bindung zu sehen. Beispielsweise bilden die Ortho-Verbindungen  $A_2GeQ_4$  ( $A =$  zweiwertiges Metall) mit isolierten Tetraedern die von den Silikaten bekannte Olivin-Struktur nur dann, wenn das A-Kation (Übergangsmetall, Mg und Ca) relativ klein ist [6,7]. Ansonsten werden eigene Strukturtypen gebildet, die bei den Silikaten nicht existieren [8]. Eckenverknüpfte Tetraeder findet man bei den Meta-Verbindungen mit  $^1_\infty[GeQ_3]^{2-}$ -Ketten. Beispiele dafür sind  $Na_2GeSe_3$ ,  $SnGeS_3$  [9,10] oder das selbst synthetisierte  $PdGeS_3$  [11]. Oligomere Anionen wie  $[Ge_2S_7]^{6-}$  (eckenverknüpft),  $[Ge_2S_6]^{4+}$  (kantenverknüpft) oder  $[Ge_4S_{10}]^{4+}$  (adamantanartig) sind ebenfalls bekannt [12,13,14,15]. Größere oligomere Anionen sind bei den Selenogallaten (III) des Cäsiums, wie  $Cs_{n+4}[Ga_nSe_{2n+2}]$  mit  $n = 2-6$  beobachtet worden [16,17]. Fast alle bekannten Verbindungen sind elektrovalent aufgebaut und enthalten  $Ge^{4+}$ . Als Beispiel seien hier nur  $(Mg^{2+})_2Ge^{4+}(S^{2-})_4$ ,  $Pd^{2+}Ge^{4+}(S^{2-})_3$  und  $(Ba^{2+})(Cu^{1+})_6(Ge^{4+})_2(S^{2-})_8$  genannt. Die Verbindungen sind meistens intensiv gefärbt und man erwartet, daß sie im Gegensatz zu den Silikaten halbleitend sind. Germaniumverbindungen mit tetraedrischer Chalkogenkoordination beinhalten ausschließlich  $Ge^{4+}$ . Die Stabilität der niedrigen Oxidationsstufen nimmt in der vierzehnten Gruppe vom Kohlenstoff zum Blei zu. Die Chalkogenide des Kohlenstoffs und des Silizium beinhalten  $C^{4+}$  und  $Si^{4+}$ , wohingegen bei Bleichalkogeniden nur  $Pb^{2+}$  gefunden wird. Vom Zinn sind sowohl  $Sn^{4+}$ , als auch  $Sn^{2+}$  Chalkogenide bekannt. Silizium und Germanium bevorzugen zwar die vierwertigen, aber auch geringere Oxidationsstufen sind möglich; Beispiele dafür sind die binären Verbindungen  $GeQ$  ( $Q = S, Se$ ) mit  $Ge^{2+}$  [18]. Bei  $Ge_2Q_3$  ( $Q = S, Se$ ) findet man homonukleare Ge-Ge-Bindungen die zu  $Ge^{3+}$  führen [19]. Außerdem wurde  $Ge^{3+}$  in dem zyklischen  $[(GeTe_2)_4Te_2]^{8-}$ -Anion von  $Na_8Ge_4Te_{10}$  beobachtet [20].

Obwohl bereits eine Anzahl Chalkogenogermanate untersucht worden sind, ist bis jetzt kein einheitliches Bauprinzip erkennbar. Speziell bei den Selenogermanaten ist das Datenmaterial in der Literatur noch nicht reichhaltig und sehr inhomogen. Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit neue Chalkogenogermanate, insbesondere Selenogermanate der unedlen Metalle dargestellt und röntgenographisch charakterisiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die bei  $A_2GeQ_4$ -Verbindungen vermuteten Phasenumwandlungen von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase zu untersuchen und den Mechanismus dieser Phasenumwandlung anhand von temperaturabhängigen Kristall-

strukturbestimmungen näher zu verfolgen. Dies ist von besonderem Interesse, da im Gegensatz zu den Alkalimetallhalogeniden und den gut untersuchten Oxiden mit Perowskit-Strukturen (Varianten des  $\text{BaTiO}_3$ ) bei den höheren Chalkogeniden ( $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) nur wenige Ferroelektrika bekannt [21,22] sind. Bei ferroelektrischen Substanzen können elektrische Felder größere Polarisierungen induzieren als bei nicht-ferroelektrischen Substanzen, aus diesem Grund haben die Ferroelektrika größere Dielektrizitätskonstanten. Sie werden deshalb benutzt, um Kondensatoren mit hoher Kapazität herzustellen.

## 2 Arbeitsmethoden

### 2.1 Darstellung der Präparate

Zur Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen ternären und quaternären Verbindungen wurden folgende Elemente verwendet:

Element	Gehalt (%)	Beschaffenheit	Hersteller
Barium	> 99.7	Stücke	Ventron
Cadmium	99.999	Stücke	Cerac
Eisen	99.999	Pulver	Aldrich
Europium	99.9	Stücke	Alfa-Aesar
Germanium	99.9999	Stücke	Aldrich
Mangan	99.999	Stücke	Cerac
Schwefel	99.999	Stücke	Chempur
Selen	99.999	Stücke	Alfa
Silber	99.999	Pulver	Heraeus
Strontium	> 99	Stücke	Ventron
Quecksilber	p.A.	flüssig	Roth
Zink	99.999	Pulver	Chempur

Die Erdalkalimetalle wurden vor der Verwendung im Hochvakuum destilliert. Die Lagerung der Elemente erfolgte mit Ausnahme von Schwefel und Quecksilber unter Argonatmosphäre in Schlenkrohren. Alle Arbeiten mit den Erdalkalimetallen und Europium wurden in einem Argon-Handschuhkasten durchgeführt.

Die Synthese der Präparate erfolgte entweder durch Erhitzen der Elementgemenge in entsprechenden Molverhältnissen, oder es wurden binäre Sulfide bzw. Selenide des A-Elements (A = Ba, Sr) eingesetzt. Im Falle der Europiumverbindungen erfolgte eine Vorreaktion des Germaniums mit den metallischen Komponenten, um eine zu starke exotherme Reaktion zu vermeiden. Dabei betrug die Gesamteinwaagen zwischen 500 mg und 1000 mg. Als Reaktionsgefäß wurden Korundfingertiegel verwendet, die auch bei höheren Temperaturen keine sichtbare Reaktion mit den eingesetzten Elementen zeigten. Die gefüllten Tiegel wurden unter Argonatmosphäre in Quarzampullen eingeschmolzen und in elektrischen Röhrenöfen erhitzt. Die Temperatur der Öfen wurde mit Pt/PtRh-Thermoelementen gemessen und mit programmierbaren Reglern der Firmen WEST und EURO THERM gesteuert. Um ein Zerspringen der Ampullen bei der Bildung binärer Sulfide und Selenide zu

vermeiden, wurden die Proben mit einer Heizrate von 30 °C/h auf die Endtemperatur von 750° C erwärmt. Nach der Vorreaktion wurden die Präparate grob zerkleinert und erneut in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Das anschließende Tempern erfolgte bei 750° C für 50 Stunden. Sowohl bei den Vorreaktionen als auch beim Tempern konnten keine Abdampfverluste der Elemente festgestellt werden. BaS und SrS wurden durch Umsetzung von BaCO<sub>3</sub> und SrCO<sub>3</sub> im H<sub>2</sub>S-Strom erzeugt. BaSe und SrSe wurden nach dem Verfahren von Berzelius [23] durch Reduktion von BaSeO<sub>3</sub> und SrSeO<sub>3</sub> im NH<sub>3</sub>-Strom dargestellt.

Die so erhaltenen Präparate fielen als farbige Pulver an, deren Farbe von hellgelb bis dunkelrot variierte. Die Verbindungen waren meist stabil gegen Luft und Feuchtigkeit und zeigten erst nach einigen Tagen (teilweise erst nach Wochen) Zersetzungsreaktionen. Zur Strukturbestimmung geeignete Einkristalle konnten direkt aus den Pulverpräparaten ausgelesen werden; dazu wurden Individuen mit möglichst glatten Bruchkanten ausgewählt.

## 2.2 Röntgenographische Methoden

Für die röntgenographische Phasenuntersuchung der Pulverpräparate wurden Pulverdiffraktogramme mit einem rechnergesteuerten Pulverdiffraktometer HUBER G600 (Durchstrahltechnik, CuK<sub>α1</sub>-Strahlung, Quarzmonochromator,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ , Si als externer Standard) mit GUINIER-Geometrie angefertigt. Auf diese Weise wurden die verschiedenen Phasen identifiziert, auf ihre Reinheit überprüft und Gitterkonstanten bestimmt.

Einkristalle zur Strukturbestimmung wurden mit Hilfe eines Stereomikroskops aus den Pulvern ausgelesen. Diese Kristalle wurden mit Schliffett oder Zweikomponentenkleber in ein Markröhrchen eingeklebt, bzw. bei Hochtemperaturmessungen in dem Markröhrchen verklemmt. Danach wurden die Markröhrchen abgeschmolzen und mit Wachs auf einem Goniometerkopf befestigt.

Für die Einkristalluntersuchungen standen WEISSENBERG-Kameras (HUBER, CuK<sub>α</sub>-Strahlung, Ni-Filter, mit und ohne Verstärkerfolie) und BUERGER-Präzessions-Goniometer (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Zr-Filter, mit und ohne Verstärkerfolie) zur Verfügung. Die Aufnahmen wurden entweder mit konventioneller Filmtechnik erstellt oder auf einer Image-Folie

(Image-Plate BAS-MS) aufgenommen und mit einem Scanner (FUJIFILM BAS-1800) ausgelesen.

Die Hochtemperaturmessungen wurden mit einem beheizbaren Goniometerkopf und dazugehörigem Steuergerät der Fa. ENRAF-NONIUS durchgeführt. Dabei wird der Kristall im Markröhrchen von heißer Luft umströmt, deren Temperatur sich bis auf  $\pm 5^\circ \text{C}$  genau regeln läßt.

Zur Kühlung bei den Tieftemperaturmessungen wurde ein aus flüssigem Stickstoff erzeugter Kaltgasstrom verwendet. Die Regelung erfolgte durch eine im Arbeitskreis selbst gebaute Apparatur, mit einer Genauigkeit von  $\pm 5^\circ \text{C}$ .

Die den Strukturrechnungen zugrunde liegenden Intensitätsmessungen wurden mit Vierkreisdiffraktometern P3/P2<sub>1</sub> der Firma SIEMENS, bzw. AED2 der Firma STOE (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega/\theta$ -scan bzw.  $\omega/2\theta$ -Scan) und einem IPDS Flächenzähler STOE IPDS (MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ,  $\phi$ -scan) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich  $3^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . Absorptionseffekte wurden teilweise durch  $\psi$ -Scans (Intensitätsmessung ausgesuchter Reflexe bei verschiedenen azimuthalen Stellungen) korrigiert, oder es erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur mit dem Programm X-RED [24], wobei die Kristallflächen mit einer CCD-Kamera und dem Programm FACELT-Video [25] indiziert wurden. Die Optimierung der Kristallflächen erfolgte mit dem Programm X-Shape[26].

### 2.2.1 Röntgenstrukturanalyse

Die Berechnungen zur Kristallstrukturbestimmung erfolgten auf einer VAX 2300-Workstation bzw. auf einem PC mit dem Programmsystem SHELXL 97 [27]. Die auf dem Vierkreisdiffraktometer gemessenen Reflexintensitäten wurden zunächst einer Untergrund- und Lorentz-Polarisationskorrektur unterzogen.

Vor der Datenreduktion wurde in einigen Fällen eine empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan), oder eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die so korrigierten Datensätze wurden mit dem Programm SHELXTL-PLUS [28] bzw. XRED [29] zu einem Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden zusammengefaßt.

Bei der Strukturrechnung wurden nur solche Reflexe berücksichtigt, welche der Bedingung

$$|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$$

$\sigma$  = Standardabweichung aus der Zählrohrstatistik

$F_0^2$  = beobachtetes Strukturfaktorquadrat

gehörten. Bei der Verfeinerung fanden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente Verwendung. Die freien Lageparameter wurden mittels least-squares Verfeinerungszyklen optimiert. Die Verfeinerung erfolgte zunächst mit isotropen Temperaturfaktoren, die anschließend anisotrop aufgespalten wurden:

isotrop:  $T = \exp [-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2]$

anisotrop:  $T = \exp [-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots)]$

Aus den anisotropen Temperaturfaktoren berechnen sich die äquivalenten Auslenkungsparameter ( $U_{eq}$ -Werte), als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Die mittleren Abweichungen der beobachteten und berechneten Strukturamplituden werden durch den konventionellen R-Wert  $R_1$  (ungewichtet)

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

bzw. den nach

$$w = 1 / [\sigma^2 (F_o^2) + (a P)^2 + b P]$$

$$P = [\max (F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2] / 3$$

gewichteten R-Wert  $w R_2$

$$w R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) [F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl)]^2}{\sum_{hkl} w(hkl) [F_o^2(hkl)]^2}}$$

$w$  = Wichtungsschema

$F_o$  = beobachteter Strukturfaktor

$F_c$  = berechneter Strukturfaktor

$F_o^2$  = beobachtetes Strukturfaktorquadrat

$F_c^2$  = berechnetes Strukturfaktorquadrat

angegeben.

Die Gitterkonstanten wurden auf den Vierkreisdiffraktometern aus 15-25 starken und zentrierten Reflexen im Bereich  $10-30^\circ 2\Theta$  bestimmt, oder bei phasenreinen Präparaten aus den Pulveraufnahmen ermittelt und mit dem Programm U-Fit [30] verfeinert. Um die Pulverdiagramme richtig zu indizieren, wurden anhand der Einkristalldaten die Pulverdiagramme mit dem Programm POWDERCELL [31] simuliert. Danach wurden die Lagen und die Intensitäten der Reflexe des gemessenen und des berechneten Diagramms miteinander verglichen, wodurch eine Indizierung der einzelnen Reflexe möglich wurde. Alle Strukturmodelle wurden mit dem Programm DIAMOND [32] erstellt.

### 2.3 Thermoanalyse

Bei einigen Verbindungen wurden zur Untersuchung von Phasenumwandlungen DSC-Messungen durchgeführt. Hierzu wurden die Substanzen in Quarzglasiegel gefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und gegen einen leeren Tiegel als Referenz vermessen. Die Tiegel zeigten auch bei höheren Temperaturen keine erkennbaren Reaktionen mit dem Proben. Die Messungen wurden mit einer DSC-Meßapparatur Mettler DSC 30 von Herrn S. König durchgeführt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlraten betragen  $10^\circ \text{C}/\text{min}$ ; die Messungen wurden jeweils mehrfach durchgeführt, um eventuell auftretende Effekte durch nicht vollständig umgesetzte Edukte ausschließen zu können.

## 2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Von ausgesuchten Kristallen wurden zur Bestimmung der Zusammensetzung EDX-Analysen (Energy-Dispersive Analysis with X-Ray) angefertigt. Bei diesem Analyseverfahren wird die zu untersuchende Probe mit beschleunigten Elektronen zur Röntgenfluoreszenz angeregt und das resultierende Emissionsspektrum aufgezeichnet. Die Wellenlänge und Intensität der emittierten Strahlung erlaubt eine qualitative und quantitative Analyse der in der Probe enthaltenen Elemente. Der Vorteil dieses Analyseverfahrens liegt in der zerstörungsfreien Analyse geringer Substanzmengen, so daß ein einzelner Kristall sowohl für die Strukturbestimmung als auch für die Analyse ausreicht. Die Genauigkeit der Methode ist von der Beschaffenheit der Probe abhängig. Da es sich um eine Oberflächenmethode handelt, wirkt sich eine glatte Probenoberfläche vorteilhaft aus. Der Fehler bei der quantitativen Analyse wird auf ca.  $\pm 10$  Atomprozent geschätzt [33].

Die Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem DS 130 ISI-Diffraktometer mit dem EDX-System EDAX-DX4 mit einer Anregungsenergie von 19-30 kV durchgeführt.

## 2.5 Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der Europiumverbindungen werden fast ausschließlich durch die Besetzung der 4f-Schale des Europiums ( $Xe 4f^7 6s^2$ ) bestimmt. Aus magnetischen Messungen sind somit Rückschlüsse auf den elektronischen Zustand des Europiums und damit auf seine Valenz möglich.

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster gemessen. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K und bei einer Feldstärke von bis zu 5.5 T.

## 2.6 Mössbauerspektroskopie

Von einigen Europiumverbindungen wurden Mössbauerspektren am Institut für Physikalische Chemie in der Universität Münster aufgenommen, um die Europiumvalenzen ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) zu bestimmen. Die beiden Valenzzustände besitzen aufgrund der unterschiedlichen Abschirmung des Kerns durch die f-Elektronen verschiedene effektive Kernpotentiale und damit unterschiedliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der s-Elektronen am Kern. Aus diesem Grund erwartet man bei Verbindungen mit zweiwertigem Europium eine Isomerieverschiebung zwischen  $-8$  und  $-12$  mm/s, während diese beim dreiwertigen Europium bei  $0$  bis  $+4.5$  mm/s liegt. Die Proben konnten mit einem Heliumcryostaten zwischen  $4.2$  K und  $300$  K mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.5$  K temperiert werden.

### 3 Varianten des $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typs

#### 3.1 Vorbemerkungen

Der zentrosymmetrische  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typ [34] und seine nichtzentrosymmetrische Variante, der  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$ -Typ [35] werden von einer Vielzahl von Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{MX}_4$  gebildet. Diese Verbindungen bauen sich aus unedlen Metallen (A), Nebengruppenelementen oder Elementen der vierten Hauptgruppe (M) und einem elektronegativen Halogen oder Chalkogen (X) auf. Letztere existieren nur mit Erdalkalielelementen oder Europium als unedle Komponente A und einem vierwertigem Element M (M = Si, Ge, Sn oder Ti) [36,37]. Bei den Halogeniden [38,39,40,41] ist A ein schweres Alkalimetall (A = K, Rb, Cs) oder Thallium und M ein Nebengruppenmetall aus der ersten Reihe (M = Mn, Co, Zn).  $\text{A}_2\text{MX}_4$ -Verbindungen kristallisieren praktisch in nur drei Strukturtypen. Ihr Existenzbereich hängt im wesentlichen vom Atomradius der A-Komponente  $r_A$ , bzw. dem Radienquotienten  $r_A/(r_M + r_X)$  ab. Für die Berechnung des Radienquotienten werden die Ionenradien nach Shanon [42] benutzt. Die Kationenradien werden für eine mittlere Koordinationszahl von  $\text{KZ} = 8.5$  interpoliert und die Anionenradien werden berechnet als Summe der Radien der Ionen, die das Anion aufbauen. Chalkogenide mit kleinen A-Kationen wie  $\text{Mg}_2\text{GeS}_4$  bilden den Olivin-Typ, bei dem das A-Element oktaedrisch von 6 S-Atomen koordiniert ist. Durch Einbau eines größeren A-Kations wird der  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typ gebildet, welcher sich durch eine sieben- bis achtfache Koordination des A-Elements in Form eines einfach- bzw zweifach überkappten trigonalen Prismas auszeichnet. Dieser Strukturtyp ist eng mit dem  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ verwandt, bei dem das Kation sowohl durch überkappte Oktaeder, als auch durch überkappte Prismen ( $\text{KZ} = 7\text{--}8$ ) koordiniert wird. Dieser Strukturtyp wird beim Einbau noch größerer A-Kationen wie in  $\text{Ba}_2\text{GeS}_4$  gebildet. Vom  $\text{Mg}_2\text{GeS}_4$  (0.462) über  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  (0.639) zum  $\text{Ba}_2\text{GeS}_4$  (0.711) nimmt der Radienquotient ständig zu. Da im Rahmen dieser Arbeit einige neue Chalkogenogermanate ( $\text{Eu}_2\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Sr}_{1.05}\text{Eu}_{0.95}\text{GeSe}_4$ ) im  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typ oder  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$ -Typ synthetisiert wurden, sollen diese beiden Strukturtypen hier explizit vorgestellt werden.

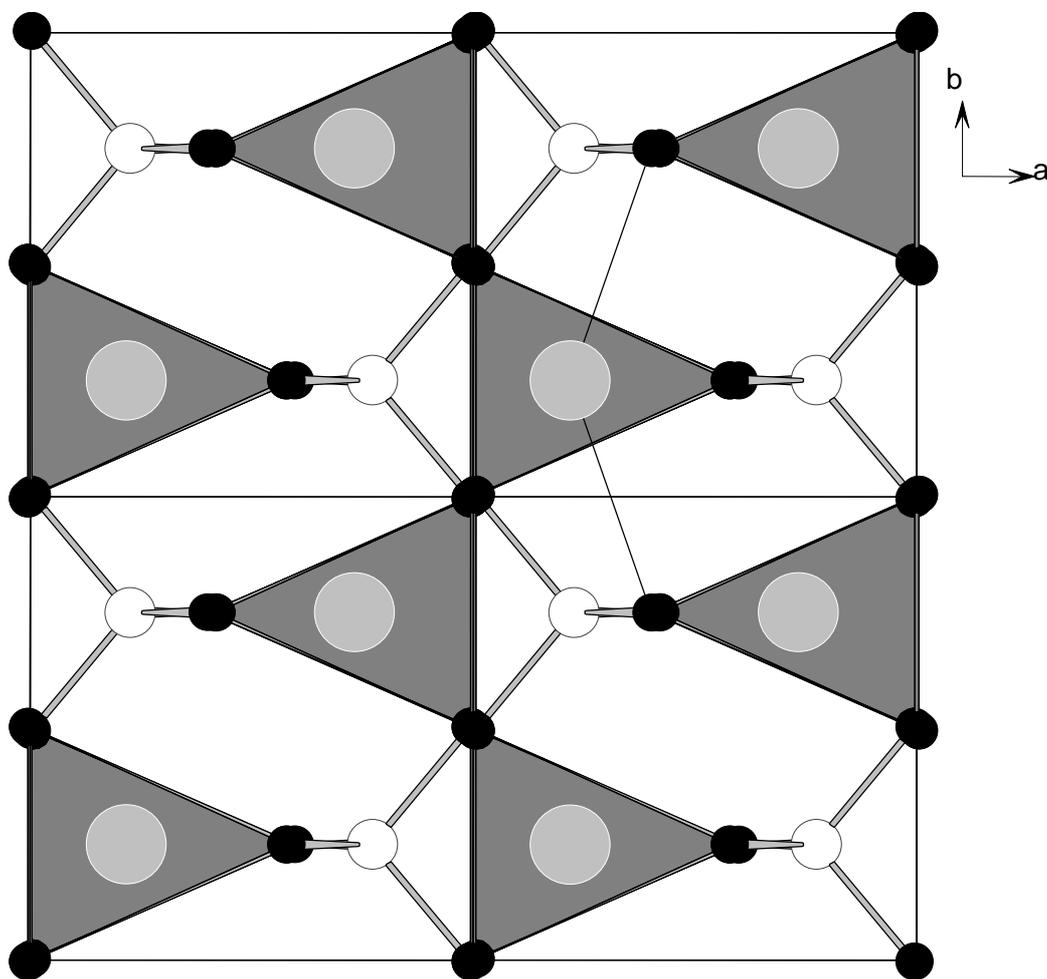
Strontiumthio germanat  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  kristallisiert zentrosymmetrisch in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Zu erkennen sind isolierte  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder, zwischen denen die Sr-Kationen eingelagert sind. Die Ge-S-Bindungen innerhalb der Tetraeder haben weitgehend kovalenten Charakter, wohingegen die Sr-S-Bindungen eher elektrostatischer Natur sind. Hierin unterscheiden sich die Chalkogenide signifikant von den Halogeniden, bei denen man deutlich weniger kovalente Bindungsanteile innerhalb der Tetraeder ( $\text{ZnBr}_4$ -Tetraeder in  $\text{K}_2\text{ZnBr}_4$ ) findet. Strontium ist in seiner ersten Koordinationssphäre von 6 (+ 2) S-Nachbarn umgeben. Die sechs S-Atome im Abstand von 2.97 Å bis 3.02 Å bilden nahezu unverzerrte trigonale Prismen, über deren Vierecksflächen in Richtung  $[010]$  und  $[0\bar{1}0]$  zwei weitere S-Atome im Abstand von 3.12 Å (dünne Bindungen in Abb. 3.1) liegen. Diese beiden S-Atome liegen ebenso wie die Sr-Atome und die Ge-Atome auf den Spiegelebenen in der Raumgruppe  $P2_1/m$  bei  $y = \frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  (Punktlage 2e: x,  $\frac{1}{4}$ , z). Die Prismen sind entlang der kristallographischen b-Achse über gemeinsame Kanten zu „Zickzack-Ketten“ und entlang der c-Achse über ihre Dreiecksflächen verknüpft. Sowohl die  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder als auch die  $\text{SrS}_{2/2}\text{S}_{4/4}$ -Prismen sind exakt parallel zur b-Achse ausgerichtet.

Die Stabilität der  $\text{A}_2\text{MX}_4$ -Verbindungen hängt wesentlich vom Atomradius der A-Komponente  $r_A$  bzw. dem Radienquotienten  $r_A/(r_M + r_x)$  ab. Bei einem Radienquotienten  $\leq 0.399$  bildet sich der Olivin-Typ, und zwischen 0.399 und 0.648 ist der  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typ stabil. Nimmt der Radienquotient einen Wert  $\geq 0.648$  an wird der  $\beta$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Typ gebildet. Der  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typ reagiert besonders empfindlich auf eine Änderung dieses Radienverhältnisses. So führt der Austausch der  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen ( $r = 1.26$  Å) gegen die nur minimal kleineren  $\text{Eu}^{2+}$ -Kationen ( $r = 1.17$  Å) [61] zu einer strukturellen Instabilität des  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typs. Durch kleine Verschiebungen der Atomkoordinaten geht die Inversionssymmetrie der Raumgruppe  $P2_1/m$  verloren. Die resultierende Struktur in der Raumgruppe  $P2_1$  wird von Europiumthio germanat bei Raumtemperatur gebildet. Wesentliche Ursache für die strukturelle Instabilität und die Bildung des  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$ -Strukturtyps ist der Koordinationsanspruch des Europiums. Das Eu-Atom erreicht eine Koordinationszahl größer sechs (trigonales Prisma), wenn sich die Eu-Atome und die S-Atome entlang der b-Achse zu entgegengesetzten Seiten verschieben. Auf diese Weise wird Europium im Gegensatz Strontium nicht von 6 (+ 2), sondern von sieben S-Atomen koordiniert. Die sechs S-Atome im Abstand von 2.95 Å

bis 3.13 Å bilden verzerrte trigonale Prismen, über deren Vierecksflächen in Richtung  $[0\bar{1}0]$  jetzt ein weiteres S-Atom im Abstand von 3.33 Å liegt. Während bei  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  alle Ionen mit Ausnahme von S3 in der Spiegelebene  $y = \frac{1}{4}$  liegen, sind die S1- und S2-Positionen in  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  zu größeren und die Eu-Atome zu kleineren y-Parametern verschoben. Durch diese Verschiebung geht die parallel zur b-Achse verlaufende Ausrichtung der Prismen und Tetraeder von  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  bei  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  verloren. Durch die Verschiebung von positiv ( $\text{Eu}^{2+}$ ) und negativ ( $\text{S}^{2-}$ ) geladenen Atomsorten in entgegengesetzte Richtungen entsteht eine permanente Polarisierung entlang der b-Achse. Desweiteren hat die Verschiebung der Eu-Atome zu kleineren y-Parametern als  $y = \frac{1}{4}$ , und der S1- und S2-Atome zu größeren y-Parametern zur Folge, daß die Spiegelebene senkrecht zur b-Achse und das Inversionszentrum verloren gehen.

Verbindungen im  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typ bzw. im  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$ -Typ sind besonders interessant, da es sich bei ihnen um potentielle Ferroelektrika handelt. Ferroelektrika sind Substanzen, die spontan polarisieren, wenn sie unter die Curie Temperatur  $T_C$  abgekühlt werden. Oberhalb von  $T_C$  verschwindet die Polarisierung, indem sich die Verbindungen in ihre paraelektrische Phase umwandeln. Ferroelektrizität basiert auf der entgegengesetzten Auslenkung von positiver und negativer Ladung um weniger als 0.2 Å und ist nur in polaren Kristallklassen möglich. 1985 berichtete Gesi [43,44] erstmals über ferroelektrische Eigenschaften von  $\text{Tl}_2\text{ZnI}_4$  mit  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Struktur. Unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  von 209 K zeigt die Verbindung spontane Polarisierung entlang  $[010]$  und wandelt sich in ihre ferroelektrische Phase mit  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$ -Struktur um. Weitere ferroelektrische Phasenumwandlungen der Art  $\text{P2}_1/\text{m} \rightarrow \text{P2}_1$  sind auch bei  $\text{K}_2\text{CoBr}_4$ ,  $\text{K}_2\text{ZnBr}_4$  und  $\text{K}_2\text{ZnI}_4$  beobachtet worden [38,45,46]. Im Gegensatz zu diesen Alkalimetallhalogeniden und den gut untersuchten Oxiden mit Perowskit-Strukturen (Varianten von  $\text{BaTiO}_3$ ) sind bei den höheren Chalkogeniden nur wenige Ferroelektrika bekannt [22]. Im Gegensatz zu den Oxiden von denen die meisten Isolatoren sind, haben die hier vorgestellten Verbindungen halbleitende Eigenschaften.

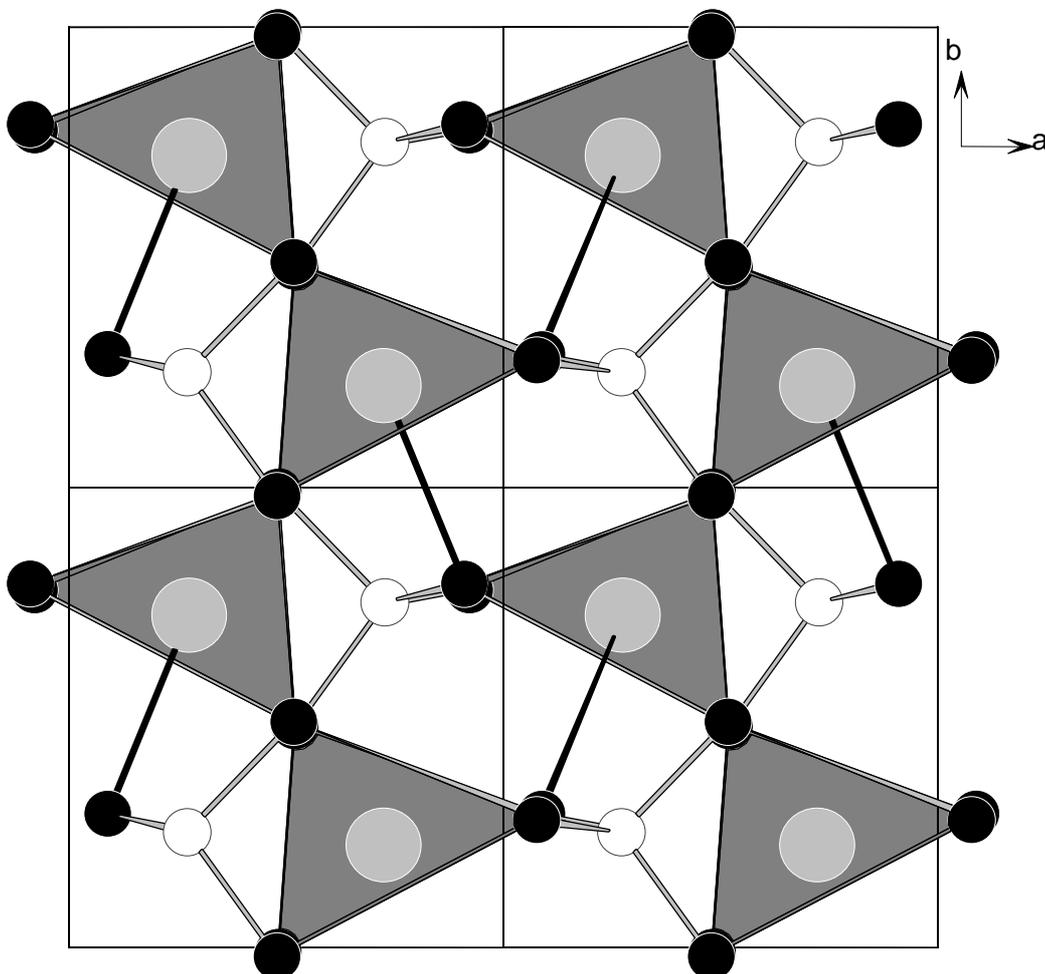
Abbildung 3.1:

*Struktur von  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$* 

*Schwarze Kugeln: S, graue Kugeln: Sr, schraffierte Kugeln: Ge*

*Verknüpfung der  $\text{SrS}_{2/2}\text{S}_{4/4}$ -Prismen mit den  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern, die dünn eingezeichneten Bindungen deuten die 6 (+2) –Koordination der Sr-Atome an*

Abbildung 3.2:

Struktur von  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$ 

Schwarze Kugeln: S, graue Kugeln: Eu, schraffierte Kugeln: Ge

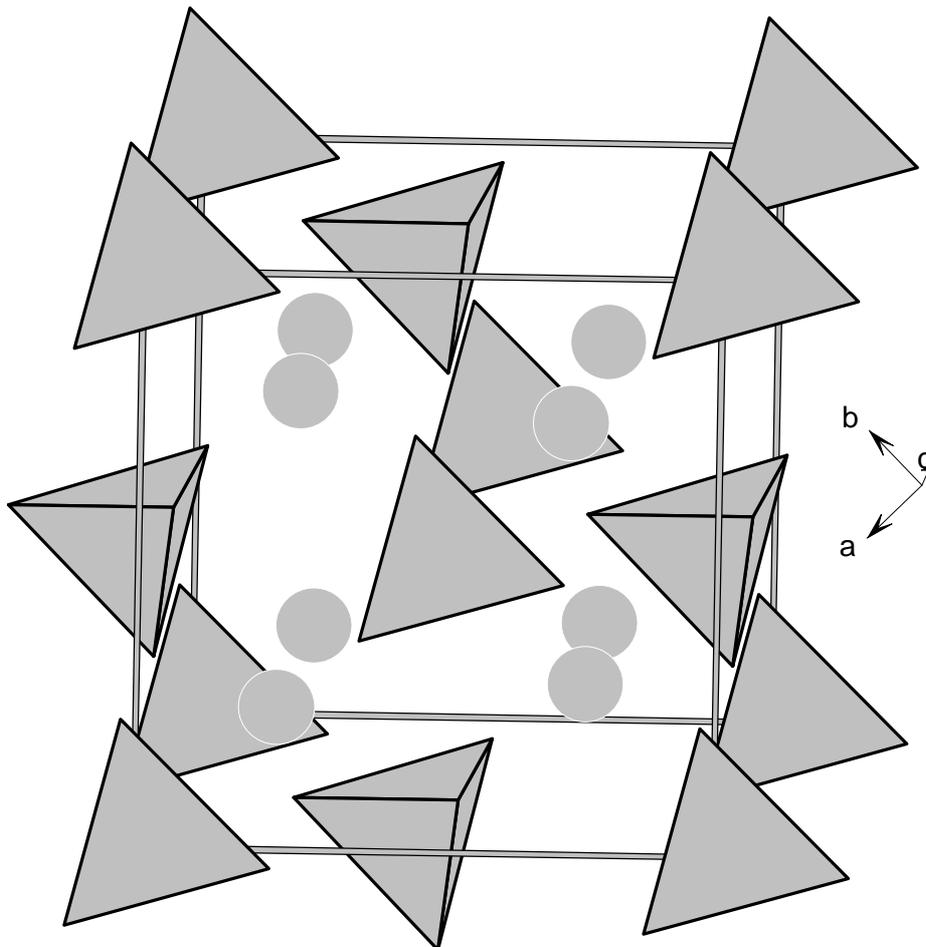
Verknüpfung der  $\text{EuS}_{2/2}\text{S}_{4/4}$ -Prismen mit den  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern, die schwarz eingezeichneten Bindungen zeigen die siebenfache Koordination der Eu-Atome

Ein alternatives Konzept zur Strukturbeschreibung ergibt sich, wenn die  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder als Pseudoteilchen behandelt werden. Dies ist möglich, da die Tetraeder annähernd regulär und die S-Ge-Bindungen kovalent sind, womit sich diese Einheiten von den wesentlich ionischer zu formulierenden Metall-Schwefel-Bindungen abgrenzen. Das Zusammenfassen kovalent gebundener Atome zu abgeschlossenen Strukturbausteinen ist für molekular aufgebaute Verbindungen ebenso selbstverständlich wie deren Abgrenzung nach Art der chemischen Bindung. In dicht gepackten Festkörpern mit kontinuierlichem Anionengerüst wie den hier beschriebenen Verbindungen heben sich solche Einheiten meist nicht so deutlich hervor, sind aber prinzipiell genauso vorhanden. In  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  und im  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  werden die strukturbildenden Eigenschaften der  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder deutlich, da die Anordnung der Tetraederschwerpunkte dem Motiv einer dichtesten Kugelpackung entspricht. In den vorliegenden Thiogermanaten bauen die Sekundärbausteine das Motiv einer kubisch-dichtesten Packung (Abb. 3.3.) auf. In den Lücken dieser verzerrten „Tetraederpackungen“ liegen die Sr- bzw. die Eu-Atome. Die Koordination der A-Elemente durch Schwefel wird aufgrund verschiedener räumlicher Orientierungen der vier „Koordinationsstellen“ der  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder erreicht. In  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ , und  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  besetzen Strontium bzw. Europium alle Tetraederlücken der kubisch-dichtesten Tetraederpackung (ccp). Mit den  $\text{GeS}_4$ -Tetraedern als Sekundärbausteine lassen sich beide Strukturtypen als  $\text{Sr}_8^{TL}(\text{GeS}_4)_4^{ccp}$  bzw.  $\text{Eu}_8^{TL}(\text{GeS}_4)_4^{ccp}$  formulieren. Die beiden Thiogermanate können somit als Varianten der anti- $\text{CaF}_2$  [47] Struktur dedeutet werden.

Das Konzept der aufgefüllten Tetraederpackungen läßt sich nicht nur auf die beiden beschriebenen ternären Thiogermanate anwenden, sondern auch auf eine Vielzahl von quaternären Chalkogenogermanaten mit isolierten  $\text{GeS}_4$ - bzw.  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern, die in späteren Kapiteln dieser Arbeit vorgestellt werden. Das Konzept der aufgefüllten Packungen ermöglicht es, komplexe Strukturen als Varianten einfacher binärer Strukturen zu verstehen. Auf diese Weise können auch Verbindungen mit sehr unterschiedlichem Aufbau miteinander verglichen werden. Dieses Konzept verdeutlicht, daß die Kristallstrukturen der Chalkogenogermanate als Kompromiß zwischen maximaler Raumerfüllung einerseits und gerichteten kovalenten Bindungen andererseits zu verstehen sind. Bei einfachen Sulfiden, bilden die Schwefelanionen oft dichteste Kugelpackungen, in denen die Metallkationen die Lücken besetzen. Aufgrund der starken kovalenten Bindungen innerhalb der  $\text{GeS}_4$ - bzw.

$\text{GeSe}_4$ -Tetraeder, wird bei den Chalkogenogermanaten dieses einfache Packungsprinzip durchbrochen. Zwar entspricht die Anordnung der Tetraederschwerpunkte dem Motiv einer dichtesten Packung, was aber nicht zwingend zur Folge hat, daß auch die Chalkogenanionen eine dichteste Packung bilden.

**Abbildung 3.3:**



*Struktur von  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$  bzw.  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$*

*Graue Tetraeder:  $\text{GeS}_4$ , graue Kugeln: Sr bzw. Eu. Die  $\text{GeS}_4$ -Tetraeder bilden das Motiv der kubisch-dichtesten Packung, in der alle Tetraederlücken mit Sr- bzw. Eu-Atomen besetzt sind.*

### 3.2 $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> und $\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>

Ein besonders aussichtsreiches Chalkogenid, hinsichtlich einer ferroelektrischen Phasenumwandlung, ist das bereits 1979 von *Bugli* et al. [35] beschriebene Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>. Die Kristallstruktur dieses Thiogermanats bei Raumtemperatur entspricht der ferroelektrischen Phase von K<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub> [45], welches sich oberhalb seiner Curie Temperatur T<sub>C</sub> von 155 K in seine paraelektrische Form umwandelt. Eine Phasenumwandlung der Art P2<sub>1</sub> → P2<sub>1</sub>/m wurde für Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> von *Fabry* [48] für unwahrscheinlich gehalten. Diese Annahme beruht jedoch auf einer Abschätzung der Umwandlungstemperatur T<sub>C</sub> gemäß der Formel  $T_C \approx K(\Delta y)^2$ , wobei  $\Delta y$  die größte Verschiebung der Atomkoordinaten darstellt [49]. An einem Beispiel läßt sich leicht zeigen, daß diese Art der Abschätzung von T<sub>C</sub> ungeeignet ist. *Abrahams* [50] hat mit dieser Methode das T<sub>C</sub> von K<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub> auf 151 K abgeschätzt, was gut mit dem experimentellen Wert von 155 K übereinstimmt. Aber die der Abschätzung zu grundlegenden Atomkoordinaten wurden nur 11 K unterhalb der Umwandlungstemperatur bestimmt. Benutzt man für die Vorhersage der Umwandlungstemperatur die von *Bärnighausen* [51] wesentlich genauer bestimmten Atomkoordinaten, so ermittelt man T<sub>C</sub> zu 245 K, und erhält somit ein um 100 K zu hohes Ergebnis. Um hier Klarheit zu schaffen, wurde Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> erneut dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Die Verbindung fällt als oranges Pulver an, das mehrere Wochen gegen Luft und Feuchtigkeit stabil ist. Das dazugehörige Pulverdiffraktogramm läßt sich mit den Einkristalldaten widerspruchsfrei indizieren. Aus dem Pulver wurde ein geeigneter Kristall ausgelesen und zwecks späterer Hochtemperaturuntersuchungen in einem Quarzglasmarkröhrchen verklemmt. Eine Untersuchung des Kristalls auf einem Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur lieferte 1092 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -scan) und der Symmetriereduktion 899 Strukturamplituden mit  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Die Punktlagen für die Strukturverfeinerung konnten aus der Literatur [35] entnommen werden. Die Rechnung konvergierte mit diesen Startwerten nach wenigen Zyklen bei einem konventionellen R-Wert von 3.2 %. Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Tabelle 3.1 wiedergegeben, Tabelle 3.2 zeigt die wichtigsten Atomabstände und Winkel von Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>.

**Tabelle 3.1:** Strukturdaten von  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> und  $\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>

	$\alpha$ -Eu <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub>	$\beta$ -Eu <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub>
Empirische Formel:	Eu <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub>	Eu <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub>
Temperatur:	298 K	380 K
Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)	P2 <sub>1</sub> /m (Nr.11)
Gitterkonstanten [Å]:	a = 6.639(1) b = 6.674(1) $\beta$ = 108.19(4) <sup>°</sup> c = 8.146(1)	a = 6.643(2) b = 6.674(2) $\beta$ = 108.19(4) <sup>°</sup> c = 8.162(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 342.9(2)	V = 343.7(3)
Formeleinheiten pro Ez.:	2	2
Dichte (theo.) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	4.89	4.88
Meßgerät:	AED	AED
Meßbereich:	3 ° ≤ 2 $\theta$ ≤ 60 °	3 ° ≤ 2 $\theta$ ≤ 60 °
hkl-Bereich:	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -11 ≤ l ≤ 11	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -11 ≤ l ≤ 11
Anzahl der Reflexe:		
gemessen:	1092	1099
R <sub>int</sub> :	0.056	0.055
symmetrieunabhängige:	899	1099
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	899	815
Absorptionskorrektur:	$\psi$ -scan	$\psi$ -scan
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	23.50	23.50
T <sub>min</sub> :	0.352	0.352
T <sub>max</sub> :	0.858	0.858
R <sub>1</sub> :	0.032	0.041
w R <sub>2</sub> :	0.041	0.048

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] von  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> und

$\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>

Besetzte Punktlage bei  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>: 2a: (x, y, z), bei  $\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> 4f: (x, y, z), 2e: (x, 1/4, z)

$\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> grau unterlegt

	Eu1 auf 2a	Eu2 auf 2a	Ge auf 2a	S1 auf 2a	S2 auf 2a	S3 auf 2a	S4 auf 2a
	Eu1 auf 2e	Eu2 auf 2e	Ge auf 2e	S1 auf 2e	S2 auf 2e	S3 auf 4f	
x	0.7185(1)	0.7674(1)	0.2734(1)	0.0975(4)	0.0785(4)	0.4866(9)	0.5031(8)
	0.7182(1)	0.7681(1)	0.2738(1)	0.0996(4)	0.0789(4)	0.4949(2)	
y	0.2371(4)	0.2355(4)	¼*	0.2671(9)	0.2613(9)	0.9895(8)	0.4973(8)
	¼	¼	¼	¼	¼	0.9961(2)	
z	0.0521(1)	0.5678(1)	0.2006(1)	0.9235(3)	0.3731(3)	0.2589(9)	0.2628(9)
	0.0516(1)	0.5678(1)	0.2008(1)	0.9245(3)	0.3734(2)	0.2610(2)	
U <sub>11</sub>	147(2)	165(2)	119(4)	191(10)	151(9)	197(23)	136(21)
	207(2)	228(2)	158(4)	272(11)	230(10)	232(6)	
U <sub>22</sub>	234(3)	249(3)	108(5)	401(27)	385(25)	91(17)	125(18)
	340(3)	350(3)	153(4)	401(17)	570(17)	150(6)	
U <sub>33</sub>	116(2)	124(3)	124(3)	113(9)	142(9)	186(27)	148(25)
	160(2)	171(2)	168(4)	145(9)	177(9)	232(6)	
U <sub>23</sub>	-2(1)	14(5)	3(8)	6(14)	-36(16)	-3(13)	2(14)
	0	0	0	0	0	3(5)	
U <sub>13</sub>	66(1)	79(1)	69(3)	54(7)	96(7)	99(19)	57(16)
	92(2)	109(2)	89(3)	79(8)	133(8)	106(6)	
U <sub>12</sub>	-4(5)	-7(5)	8(8)	-38(14)	-23(15)	19(13)	-13(13)
	0	0	0	0	0	24(5)	

\* Ge auf y = ¼ fixiert

**Tabelle 3.2:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> und  $\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>

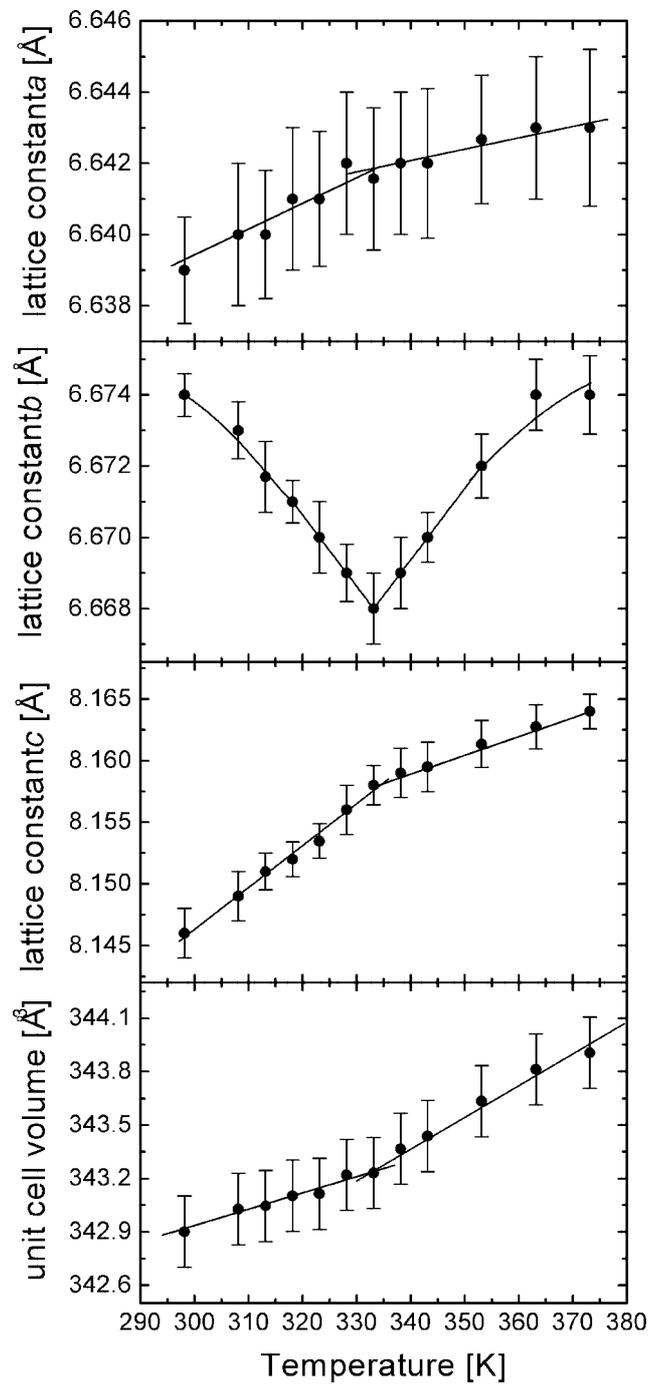
Eu1	S2	2.945(3)	Eu2	S2	2.976(2)	S3 - Ge - S4	101.0(1)
	S3	2.993(6)		S4	3.034(6)	S1 - Ge - S2	115.3(1)
	S4	2.991(6)		S3	3.033(6)	S1 - Ge - S4	107.9(2)
	S1	3.018(3)		S1	3.046(3)	S1 - Ge - S3	111.3(2)
	S3	3.092(6)		S4	3.096(6)	S2 - Ge - S3	111.0(3)
	S4	3.089(6)		S3	3.094(6)	S2 - Ge - S4	109.4(2)
	S1	3.350(5)		S2	3.314(6)		
	S1	3.727(5)		S2	3.645(6)		
Ge	S1	2.196(3)		S3	2.198(6)		
	S2	2.189(2)		S4	2.196(6)		

 $\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>

Eu1	S2	2.951(3)	Eu2	S2	2.973(2)	S3 - Ge - S3	101.0(1)
	2 S3	2.993(2)		2 S3	3.036(2)	S1 - Ge - S2	115.7(1)
	S1	3.022(3)		S1	3.052(3)	S1 - Ge - S3 2x	109.4(1)
	2 S3	3.094(2)		2 S3	3.099(2)	S2 - Ge - S3 2x	110.2(1)
	2 S1	3.533(1)		2 S2	3.477(2)		
Ge	S1	2.196(3)		S3	2.198(6)		
	S2	2.189(2)		S4	2.196(6)		

Nach dieser ersten Strukturanalyse sollte sowohl der Gang der Gitterkonstanten als auch der Verlauf der thermischen Auslenkungsparameter mit der Temperatur bestimmt werden, um die Phasenumwandlung möglichst genau zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden die Gitterkonstanten von  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  zwischen 298 K und 378 K mit einer Schrittweite von 5 K bzw. 10 K auf einem Vierkreisdiffraktometer mit je 39 starken Reflexen ( $15^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ ) bestimmt. Um Justagefehler des Kristalls zu korrigieren, wurde jeder Reflex auf einer Position  $\pm 2\theta$  gemessen. Die Gitterkonstanten wurden mit einer Genauigkeit besser als  $10^{-3}$  Å nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Bei Temperaturen mit  $T = 185, 240, 285, 295, 310, 315, 320, 325, 330, 350, 380$  und 410 K wurden einzelne Datensätze gesammelt. Diese wurden einer numerischen Adsorptionskorrektur unterzogen, wobei die Kristallflächen durch  $\psi$ -Scans (X-shape [26]) optimiert wurden. Die Strukturrechnungen konvergierten mit diesen Daten in allen Fällen nach wenigen Zyklen bei R-Werten von 3 – 4 %. Aus diesen Messungen wurden die mittleren quadratischen Auslenkungen (MSD) bestimmt, die in Abbildung 3.6 aufgetragen sind. Die MSD werden durch diagonalisieren der  $U_{ij}$ -Matrix ermittelt. Auf diese Weise erhält man eine reale physikalische Größe [ $\text{pm}^2$ ], die die Auslenkung der Teilchen aus ihrer Ruhelage beschreibt. In Abbildung 3.4 sind die Gitterkonstanten und das Zellvolumen gegen die Temperatur aufgetragen. Auf dieser Abbildung erkennt man, wie sich die Neigung der Kurven  $a(T)$  und  $c(T)$  bei  $T \approx 335$  K ändert, wohingegen  $b(T)$  bei dieser Temperatur ein signifikantes Minimum durchläuft. Der monokline Winkel  $\beta$  zeigt keine Veränderung mit der Temperatur und ist aus diesem Grund nicht in Abb. 3.4 aufgetragen. Aufgrund des Verlaufs der Gitterkonstanten zeigt auch das Zellvolumen bei  $T \approx 335$  K einen Knick in der Neigung der Kurve  $V_{EZ}(T)$ . Der Verlauf der Gitterkonstanten ist vergleichbar mit denen von  $\text{K}_2\text{ZnBr}_4$  [51], weist aber einige Unterschiede auf. So ist die Umwandlungstemperatur von  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  höher, und die Kurve  $b(T)$  des Kaliumtetrabromozinkats zeigt kein Minimum. Der letzte Effekt wurde auch bei dem gut untersuchten ferroelektrischen Triglycerinsulfat [52] beobachtet, welches sich ebenfalls von  $P2_1$  zu  $P2_1/m$  in seine paraelektrische Phase umwandelt.

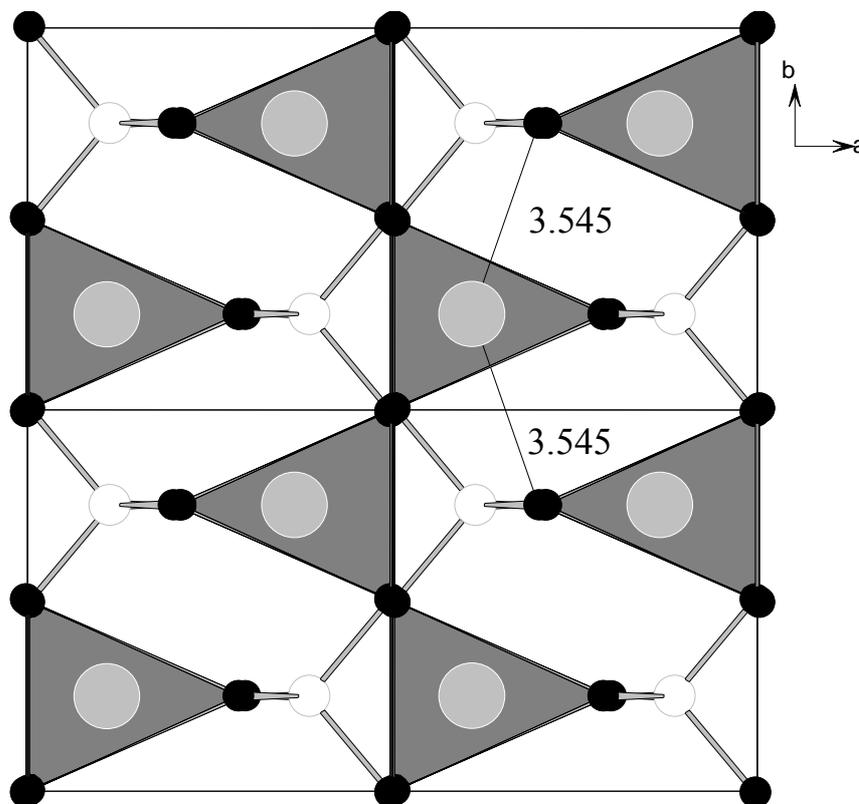
Abbildung 3.4:



*Gitterkonstanten und Zellvolumen von  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  gegen die Temperatur*

Im weiteren Verlauf wird  $\alpha\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$  für die Modifikation unter 335 K und  $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$  für die Phase oberhalb 335 K verwendet. Die Struktur der Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$  wurde bei 380 K bestimmt. Verfeinert man bei dieser Temperatur die Lageparameter in der Raumgruppe  $P2_1$ , so konvergieren die  $y$ -Parameter der Atome Eu1, Eu2, S1 und S2 innerhalb ihrer Standardabweichung bei  $y = \frac{1}{4}$ , was der speziellen Punktlage  $2e$  ( $x, \frac{1}{4}, z$ ) in der Raumgruppe  $P2_1/m$  entspricht. Aus diesem Grund ist die Struktur nun in der Raumgruppe  $P2_1/m$ , wo diese Atome auf den Spiegelebenen  $y = \frac{1}{4}$  und  $y = \frac{3}{4}$  lokalisiert sind, zu beschreiben. Wie man auch in Tabelle 3.2 sehen kann, hat diese Phasenumwandlung zur Folge, daß sich auch die Koordinationszahl der Eu-Atome von 7 auf 6 (+2) verändert (dünne Bindungen in Abb. 3.5), da die Eu-S-Abstände (der die Prismen überkappenden S-Atome) nun gleichlang sind. Damit verschwindet auch die permanente Polarisierung der ferroelektrischen Phase  $\alpha\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$  und die paraelektrische Modifikation  $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$  (Abb. 3.5) wird gebildet, welche isotyp zu dem  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typ (Abb. 3.1) ist.

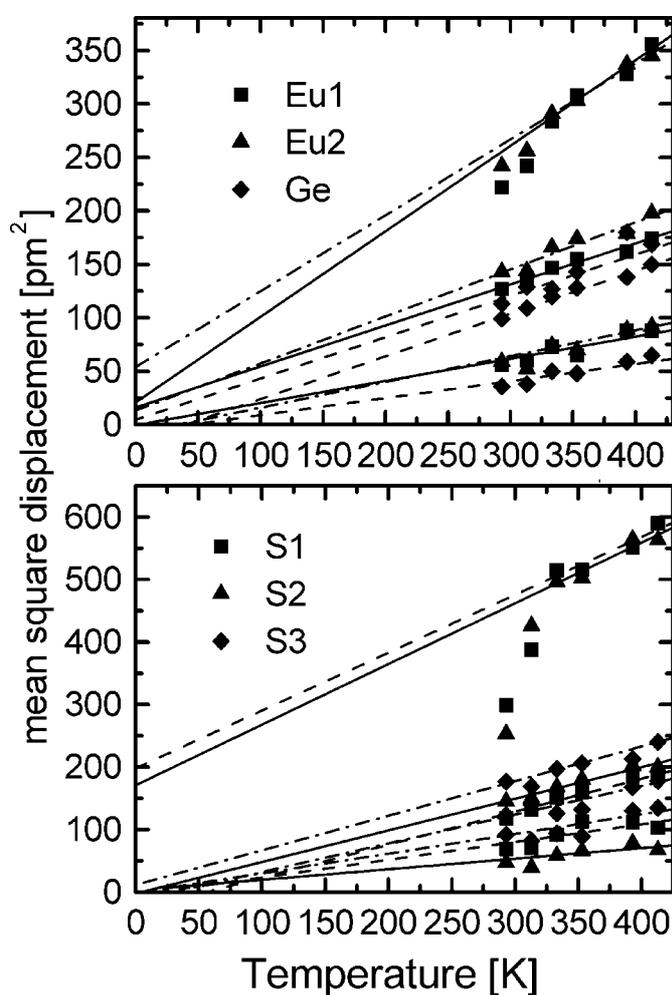
**Abbildung 3.5:**



*Struktur von  $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$  in der Raumgruppe  $P2_1/m$*

Bei der Strukturverfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/m$  fallen die großen anisotropen Auslenkungsparameter  $U_{22}$  (siehe Tabelle 3.1) für die Atome auf der Spiegelebene  $y = 1/4$  auf. Die großen Auslenkungsparameter deuten auf eine Fehlordnung dieser Positionen hin. Statische Auslenkungen können von thermischen Schwingungen unterschieden werden, wenn man die Abhängigkeit der mittleren quadratischen Auslenkungsparameter (MSD) von der Temperatur analysiert. In Abbildung 3.6 sind die MSD von  $\beta\text{-Eu}_2\text{GeS}_4$  gegen die absolute Temperatur aufgetragen.

**Abbildung 3.6:**



*Mittlere quadratische Auslenkungen von  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  aufgetragen gegen die Temperatur und auf den absoluten Nullpunkt extrapoliert*

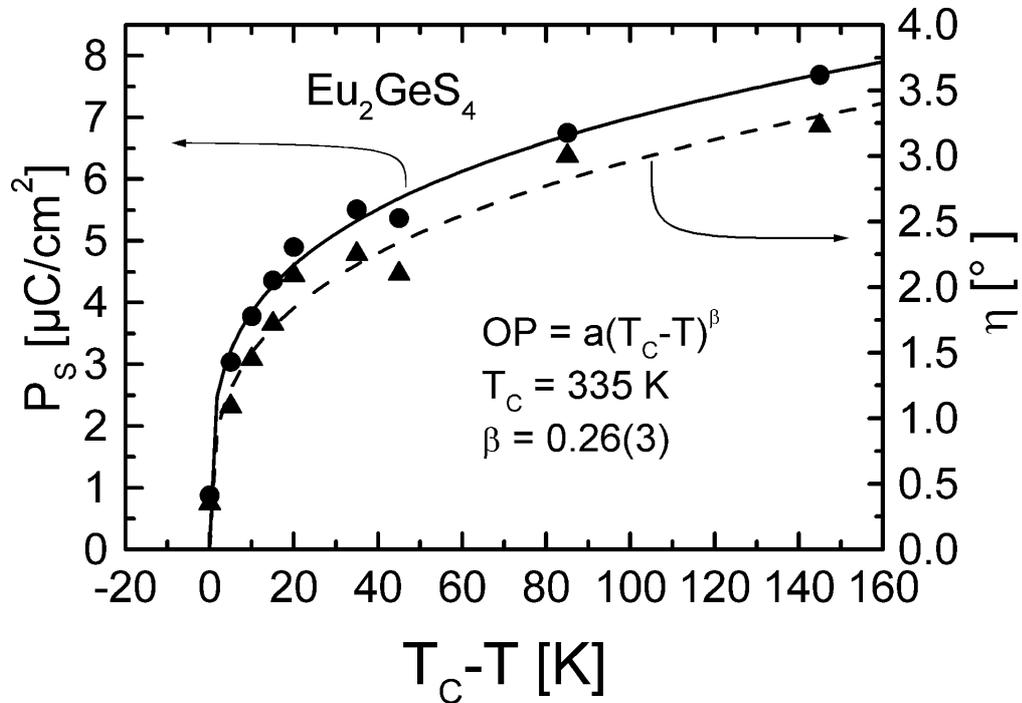
Die auffallend hohen Werte in beiden Diagrammen korrelieren mit den großen Auslenkungen der Eu- und der S1- bzw. S2-Atome senkrecht zu der Spiegelebene in P2<sub>1</sub>/m. Durch Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt lassen sich statische von thermischen Auslenkungen unterscheiden. Eine thermische Schwingung sollte bei T = 0 K verschwinden, wohingegen eine statische Verschiebung auch am absoluten Nullpunkt noch vorhanden ist. Diese Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt ergibt für die S1- und S2-Atome eine statische Auslenkung von  $\approx 200 \pm 50 \text{ pm}^2$  oder  $\approx 0.14 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Dieses Ergebnis deckt sich gut mit der in der ferroelektrischen Phase beobachteten Verschiebung dieser Atome entlang der kristallographischen b-Achse (siehe Tab. 3.1). Im Gegensatz dazu liefert die Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt bei den Eu-Atomen nur eine Auslenkung von  $\approx 0 \pm 50 \text{ pm}^2$ . Daraus folgt, daß die hohen Auslenkungsparameter der Eu-Atome auf thermischer Schwingung beruhen, wohingegen die S1- und die S2-Atome statisch fehlgeordnet sind. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, daß der komplexe Mechanismus der Phasenumwandlung in Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> von P2<sub>1</sub> zu P2<sub>1</sub>/m dem entspricht, der für K<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub> vorgeschlagen wurde. Die Umwandlung ist teilweise displaziv in Bezug auf die geringe Verschiebung der Eu-Atome ( $y = \frac{1}{4}$  zu  $y = 0.243$ ) und teilweise eine Ordnungs-Unordnungsumwandlung in Bezug auf die S1- und S2-Atome. Die Atomkoordinaten der ausgelenkten Atome transformieren gemäß der irreduziblen Darstellung A<sub>u</sub> der Punktgruppe C<sub>2h</sub>. Die Phasenumwandlung entspricht somit dem Einfrieren eines optischen Phonons mit A<sub>u</sub>-Symmetrie, wenn sich die Temperatur der Umwandlungstemperatur T<sub>C</sub> nähert. Dieses läßt sich chemisch wie folgt beschreiben: Im vorliegenden Fall erzeugt das Phonon eine schwache Schwingung (des optischen Astes mit einer Frequenz nahe null), wodurch periodisch wechselnde Eu1-S1- und Eu2-S2- Abstände im β-Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> entstehen. In diesem Fall ist der Gewinn an Bindungsenergie, wenn die Bindung kürzer wird ( $3.53 \text{ \AA} \rightarrow 3.35 \text{ \AA}$ ), größer als der Bindungsenergieverlust bei der Bindungsverlängerung ( $3.53 \text{ \AA} \rightarrow 3.75 \text{ \AA}$ ). Deswegen können bei sinkender Temperatur die Kristallgitterkräfte in β-Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> den Gewinn an Bindungsenergie nicht mehr kompensieren und die Frequenz fällt auf null bei T<sub>C</sub>. Aus diesem Grund ordnet sich die Struktur in ihre dann stabilere Modifikation (α-Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>) um. Die Polarisationsvektoren dieser Normalschwingung bei Nullfrequenz beschreiben präzise die beobachtete Verzerrung des Kristallgitters. Während der Phasenumwandlung bleiben die Form der GeS<sub>4</sub>-Tetraeder und die Position des zentralen Ge-Atoms

nahezu unverändert. Den Hauptbeitrag zum Strukturwechsel liefert ein kooperatives Verkippen der GeS<sub>4</sub>-Tetraeder entlang der kristallographischen c-Achse. Der Neigungswinkel  $\eta$ , bestimmt aus den Atomkoordinaten [53], hat die richtige Symmetrie ( $A_u$ ), um als Ordnungsparameter für die Phasenumwandlung zu dienen. Das Gleiche gilt für den Polarisierungsvektor  $P_S$ . Bis jetzt war es nicht möglich, den Polarisierungsvektor direkt zu messen, da keine genügend großen Kristalle gezüchtet werden konnten. Betrachtet man die Verbindung als ionisch, so erlaubt es ein Punktladungsmodell, den Polarisationsvektor  $P_S$  aus den Atompositionen (bestimmt aus Röntgenstrukturanalysen) anzunähern:

$$P_S = \frac{2b}{V} \sum_{i=1}^7 q_i (y_i - y_{Ge})$$

Damit ergibt sich für die Strukturbestimmung bei 298 K für den Polarisationsvektor der relativ hohe Wert  $P_S = 4.9 \mu\text{Ccm}^{-2}$  ( $P_S = 2.7 \mu\text{Ccm}^{-2}$  bei K<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub> [51]), wenn man die ionischen Ladungen  $q = 2+$  für die Eu-Atome und  $q = -1$  für die S-Atome in den [GeS<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> annimmt. Betrachtet man die Auslenkung der Atome als eindimensional, liefert das Punktladungsmodell niedrigere Werte für  $P_S$ , als man sie experimentell findet. Die Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter  $P_S$  und  $\eta$  wurde aus mehreren Strukturbestimmungen des  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> unterhalb von  $T_C$  abgeleitet. Wie aus Abbildung 3.7 zu ersehen ist, zeigen die Ordnungsparameter (OP) den typischen Verlauf einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung, da die OP bei der Übergangstemperatur stetig gegen null gehen.

Abbildung 3.7:



#### Temperaturabhängigkeit der Ordnungsparameter $P_s$ und $\eta$ in $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$

Die durchgezogene und die gestrichelte Linie zeigen die Anpassung der Messpunkte an das Potenzgesetz  $OP = a(T_C - T)^\beta$  und als Ergebnis daraus den kritischen Exponent  $\beta = 0.26 \pm 0.03 \approx 1/4$ . Dieser Wert untermauert die Aussage, daß der Umwandlungsmechanismus komplex ist, da der Term vierter Ordnung in der Landauschen freien Energiedichte [53] nun gegenüber dem Term sechster Ordnung vernachlässigt werden kann:

$$\hat{F}(P, E) = -EP + \frac{1}{2}g_2P^2 + \frac{1}{4}g_4P^4 + \frac{1}{6}g_6P^6 + \dots$$

Die Koeffizienten  $g_i$  sind temperaturabhängig und die Gleichgewichtspolarisation ergibt sich zu:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P} = 0 = -E + g_2P + g_6P^5$$

Um einen ferroelektrischen Zustand ( $P \neq 0$ ) zu erhalten, muß der Koeffizient  $g_2$  bei einer bestimmten Temperatur  $T_0$  den Wert null durchlaufen:

$$g_2 = \gamma(T - T_0)$$

Ohne äußeres Feld ( $E = 0$ ) gilt für die Temperaturabhängigkeit der Polarisation  $P$ :

$$|P| = \left( \frac{\gamma}{g} \right)^{1/4} (T_0 - T)^{1/4}$$

Der Exponent  $1/4$  ist aufgrund der geringen Anzahl von Messpunkten nicht sehr genau bestimmt, deckt sich aber gut mit dem theoretischen Modell. Dieses Ergebnis zeigt erneut die Ähnlichkeit des Phasenübergangs von Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> zu dem von K<sub>2</sub>ZnBr<sub>4</sub> ( $\beta = 0.27 \pm 0.02$ ) [54]. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> unterhalb von  $T_C = 335$  K ferroelektrisch ist und sich oberhalb dieser Temperatur in seine paraelektrische Phase umwandelt. Es gibt jedoch einige wichtige Unterschiede zu den isostrukturellen ferroelektrischen Halogeniden [55]: Die Curie-Temperatur der Chalkogenide ist höher und ihre Polarisation  $P_S$  ist vermutlich größer. Die Gitterkonstante  $b$  durchläuft in der Auftragung  $b(T)$  ein Minimum bei  $T_C$ . Weiterhin sind die Chalkogenide luft- und feuchtigkeitsstabil und haben eine größere Leitfähigkeit als die Halogenide.

Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> ist das erste Chalkogenid, bei dem eine solche Phasenumwandlung detailliert beobachtet wurde. Die gleiche Umwandlung zeigt auch die isostrukturelle Verbindung Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> ( $T_C \approx 620$  K), die im nächsten Kapitel beschrieben wird. Messungen an weiteren Chalkogeniden anderer Zusammensetzung sollen zu einem späteren Zeitpunkt die Untersuchungen ergänzen.

### 3.3 Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Die Verbindung Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> entsteht durch Erhitzen der Elemente im Verhältnis 2:1:4 unter den in Kap. 2.1 angegebenen Bedingungen als dunkelrotes Pulver, das gegen Luft und Feuchtigkeit stabil ist. Aus dem Pulver wurden rote, transparente Kristalle ausgelesen und mittels Schwenkaufnahmen auf ihre Qualität hin überprüft. Die Bestimmung der Zellmetrik eines geeigneten Kristalls auf einem Vierkreisdiffraktometer lieferte eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 6.922(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.054(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.367(4) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel  $\beta = 107.82(3)^\circ$ . Dies deutet darauf hin, daß die Verbindung ebenfalls im Strontiumthio germanat- oder Europiumthio germanat-Typ [34,35] kristallisiert. Die Messung der Intensitäten auf einem Vierkreisdiffraktometer lieferte 4388 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -scan) und der Symmetriereduktion 899 Strukturamplituden mit  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Die Punktlagen für eine erste Strukturverfeinerung wurden von der vermutlich isotypen Verbindung Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> abgeleitet. Die Rechnungen konvergierten mit diesen Startwerten nach wenigen Zyklen bei einem konventionellen R-Wert von 4.1 %. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tabelle 3.3 zusammengefaßt, Atomabstände und Winkel von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

**Tabelle 3.3:** Strukturdaten von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Empirische Formel:	Eu <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)
Gitterkonstanten [Å]:	a = 6.922(3) b = 7.054(4) β = 108.82(3)° c = 8.367(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 386.7(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	2
Dichte (theoretisch) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.91
Meßgerät:	AED
Meßbereich:	3 ° ≤ 2θ ≤ 55 °
hkl-Bereich:	-9 ≤ h ≤ 8 -4 ≤ k ≤ 9 -5 ≤ l ≤ 10
Anzahl der Reflexe:	
gemessen:	4388
R <sub>int</sub> :	0.053
symmetrieunabhängige:	1092
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	899
Absorptionskorrektur:	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	32.63
T <sub>min</sub> :	0.458
T <sub>max</sub> :	0.739
R <sub>1</sub> :	0.041
w R <sub>2</sub> :	0.084

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Besetzte Punktlage: 2a: (x, y, z)

	Eu1	Eu2	Ge	Se1	Se2	Se3	Se4
x	0.7237(2)	0.7561(2)	0.2722(4)	0.0894(4)	0.0787(4)	0.4792(5)	0.5181(1)
y	0.2219(5)	0.2127(5)	¼ *	0.2895(6)	0.2757(7)	0.9795(6)	0.4895(6)
z	0.0553(1)	0.5645(2)	0.1970(3)	0.9139(3)	0.3815(3)	0.2523(4)	0.2641(4)
U <sub>11</sub>	148(6)	166(7)	126(12)	179(14)	135(12)	151(15)	131(16)
U <sub>22</sub>	173(8)	221(10)	104(15)	237(17)	358(21)	97(15)	98(17)
U <sub>33</sub>	104(6)	114(6)	85(10)	129(13)	147(12)	153(19)	142(19)
U <sub>23</sub>	-20(8)	-4(8)	35(15)	14(14)	-29(16)	17(13)	20(14)
U <sub>13</sub>	79(5)	87(5)	70(8)	64(10)	116(10)	92(12)	59(12)
U <sub>12</sub>	0(8)	-14(8)	21(13)	-42(12)	-66(13)	8(12)	-2(12)

\* Ge auf y = ¼ fixiert

**Tabelle 3.4:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Eu1	Se2	3.087(3)	Eu2	Se2	3.101(3)	Se2 – Ge – Se1	114.7(1)
	Se3	3.112(4)		Se4	3.131(4)	Se4 – Ge – Se1	106.6(2)
	Se1	3.142(3)		Se1	3.168(3)	Se4 – Ge – Se2	107.9(2)
	Se4	3.146(4)		Se3	3.174(4)	Se3 – Ge – Se1	114.0(2)
	Se4	3.188(4)		Se3	3.184(4)	Se3 – Ge – Se2	111.8(2)
	Se3	3.196(4)		Se4	3.211(4)	Se3 – Ge – Se4	100.6(1)
	Se1	3.292(4)		Se2	3.271(4)		
Ge	Se1	2.336(4)		Se4	2.341(4)		
	Se2	2.340(4)		Se3	2.346(4)		

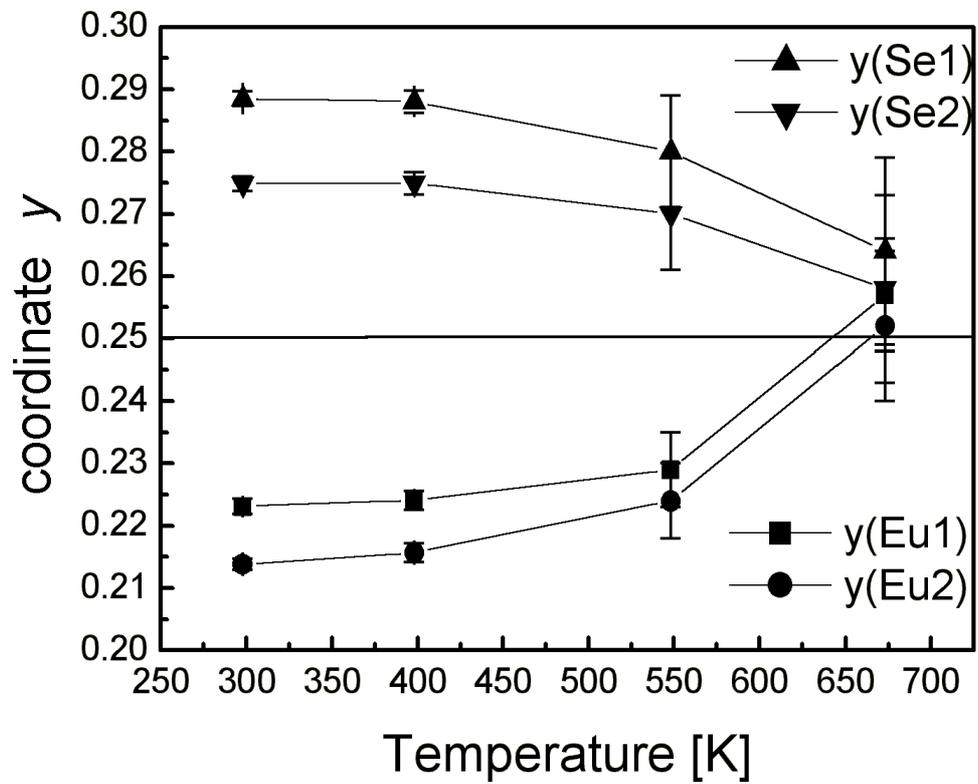
Wie die Strukturanalyse belegt, kristallisiert Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> bei Raumtemperatur ebenfalls im Europiumthio germanat-Typ (Abb. 3.2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Durch mehrmaliges Tempern läßt sich ein phasenreines dunkelrotes Pulverpräparat darstellen. Das Pulverdiffraktogramm von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> läßt sich mit den Einkristalldaten widerspruchsfrei indizieren.

Die Struktur des Europiumselenogermanates leitet sich durch Austausch der S-Atome durch Se-Atome von dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> ab. Wie erwartet, sind aufgrund der Ionenradien [61] sowohl die Atomabstände als auch die Gitterkonstanten von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> etwas größer als die von Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> (Se<sup>2-</sup> = 1.98 Å, S<sup>2-</sup> = 1.84 Å). Bei Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> betragen die mittleren Eu-S-Abstände 3.034 Å, bei Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> betragen die mittleren Eu-Se-Abstände aufgrund des größeren Anions 3.154 Å. Da die Struktur von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> bei Raumtemperatur der von α-Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> entspricht, lag es nahe, auch Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> auf eine Phasenumwandlung von P2<sub>1</sub> zu P2<sub>1</sub>/m hin zu untersuchen. Oberhalb von T<sub>C</sub> sollten auch bei Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> das Se1- und das Se2-Atom, sowie die Eu-Atome auf der Spiegelebene y = ¼ liegen. Dadurch würde aus der allgemeinen Lage 2a (x, y, z) in der Raumgruppe P2<sub>1</sub> die spezielle Lage 2e (x, 1/4, z) in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/m werden. Das Europiumselenogermanat-

nat ließe sich dann ebenfalls im zentrosymmetrischen Strontiumthio germanat-Typ beschreiben.

Um die Umwandlungstemperatur  $T_C$  von  $\text{Eu}_2\text{GeSe}_4$  zu bestimmen wurden temperaturabhängige Einkristallstrukturanalysen durchgeführt und bei Temperaturen mit  $T = 298, 373, 523$  und  $673$  K wurden jeweils einzelne Datensätze gesammelt. Abbildung 3.8 zeigt den Verlauf der  $y$ -Parameter der Eu-Atome und der Se1- und Se2-Atome mit der Temperatur. Mit steigender Temperatur nähern sich diese Atome immer weiter an  $y = \frac{1}{4}$  an. Ab  $620$  K lassen sich die Eu-Atome und Se1- und Se2-Atome auf der Position  $2e (x, \frac{1}{4}, z)$  und damit in der Raumgruppe  $P2_1/m$  beschreiben. Es ließ sich die ungefähre Umwandlungstemperatur zu ( $620$  K) ermitteln. Die Strukturbestimmung in der Raumgruppe  $P2_1/m$  bei  $673$  K konvergierte bei einem konventionellen  $R$ -Wert von  $5\%$ , jedoch sind die anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{22}$  mit Werten zwischen  $600$  und  $1200 \text{ pm}^2$  für die von der Umwandlung betroffenen Atome physikalisch nicht sinnvoll. Aus diesem Grund sind weder die Strukturdaten noch die Atomkoordinaten und die anisotropen Auslenkungsparameter für die Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Eu}_2\text{GeSe}_4$  hier aufgeführt. Wie die Auftragung der  $y$ -Koordinaten gegen die Temperatur (Abb. 3.8) belegt, scheint die Phasenumwandlung bei Temperaturen  $> 620$  K abgeschlossen zu sein. Um den genauen Mechanismus dieser Phasenumwandlung zu verstehen, wären bessere Einkristalldaten nötig.

Abbildung 3.8:

*y-Parameter von  $\text{Eu}_2\text{GeSe}_4$  gegen die Temperatur*

### 3.3.1 Physikalische Untersuchungen

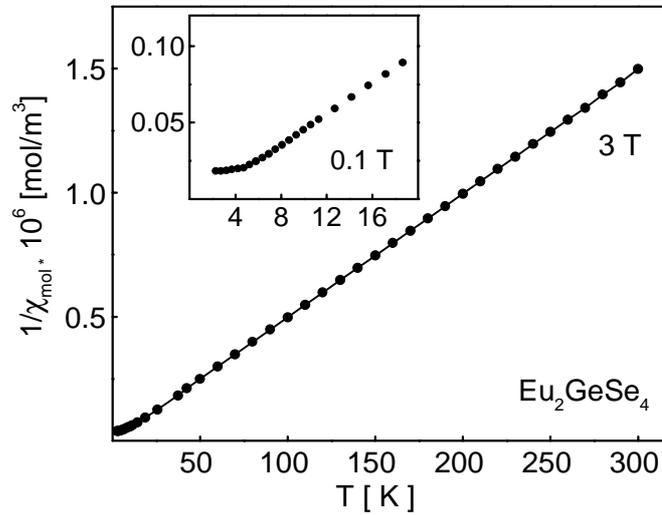
#### Magnetische Eigenschaften und Mössbauerspektroskopie

Die Verbindung Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> fällt in Form roter, transparenter Kristalle an; dies läßt vermuten, daß die Verbindung elektrovalent gemäß (Eu<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>Ge<sup>4+</sup>(Se<sup>2-</sup>)<sub>4</sub> aufgebaut ist, Europium sollte demnach zweiwertig vorliegen. Um diese Aussage zu untermauern, wurde Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> auf sein magnetisches Verhalten hin untersucht und ergänzend hierzu wurde der Valenzzustand des Europiums mittels Mössbauerspektroskopie bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 3.9 wiedergegeben. Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> zeigt Curie Verhalten oberhalb von 20 K, mit einem experimentellen magnetischem Moment von 8.00(5) μ<sub>B</sub>/Eu. Dieser Wert liegt sehr nahe am theoretischen Wert für ein freies Eu<sup>2+</sup>-Ion (Eu<sup>2+</sup> = 7.94 μ<sub>B</sub>). Das Verhalten des Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> unter 20 K (kleines Fenster in Abb. 3.9) deutet auf eine ferromagnetische Ordnung hin. Abbildung 3.10 zeigt die magnetische Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen und kleinem äußeren Feld von 0.002 T. Die genaue Curie-Temperatur von 5.8(2) K wurde durch die Ableitung der magnetischen Suszeptibilität nach der Temperatur dχ/dT (Fenster Abb. 3.10) ermittelt. Zur weiteren Absicherung der Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen wurden von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> Mössbauerspektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abb. 3.11). Dabei beobachtet man oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 78 K ein einzelnes Signal und eine Isomeriewerschiebung von δ = -12.43(4) mm/s. Die experimentelle Linienbreite liegt mit Γ = 2.4(2) mm/s nahe an der natürlichen Linienbreite von Γ = 2.3 mm/s für <sup>151</sup>Eu. Eine solche Isomeriewerschiebung ist typisch für Verbindungen mit zweiwertigem Europium. In dem Spektrum wird ein Anteil von Eu<sup>III</sup> (15 %) gefunden, der höchstwahrscheinlich auf eine partielle Oxidation der Probe während der Messung zurückzuführen ist. Diese Verunreinigung tritt bei einer Isomeriewerschiebung von ungefähr 1 mm/s auf und wurde beim Anpassen der Meßkurven mit berücksichtigt. Das Spektrum von Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> bei 4.2 K ist sehr komplex. Da das Spektrum nur knapp unter der Curie-Temperatur von 5.8 K aufgenommen wurde, ist die Hyperfeinaufspaltung der Europiumkerne noch klein. Bei tieferen Temperaturen wird eine größere Hyperfeinaufspaltung erwartet. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen eindeutig, daß Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> Europium in

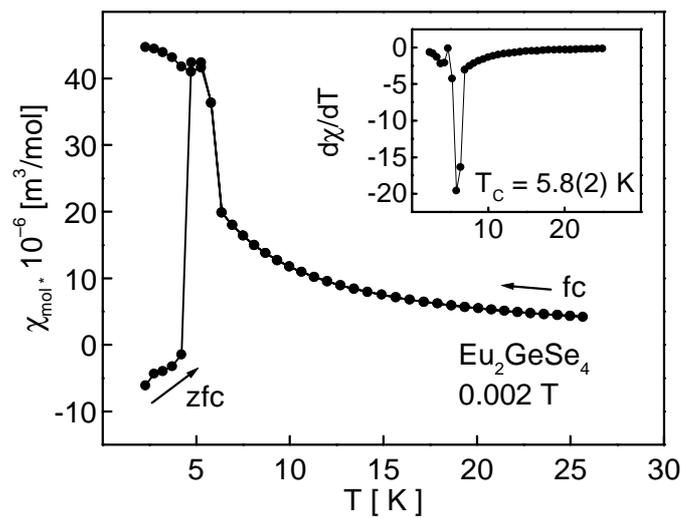
der Oxidationsstufe 2+ enthält. Damit ist die elektronenpräzise Formulierung gemäß (Eu<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>Ge<sup>4+</sup>(Se<sup>2-</sup>)<sub>4</sub> zutreffend.

**Abbildung 3.9:**



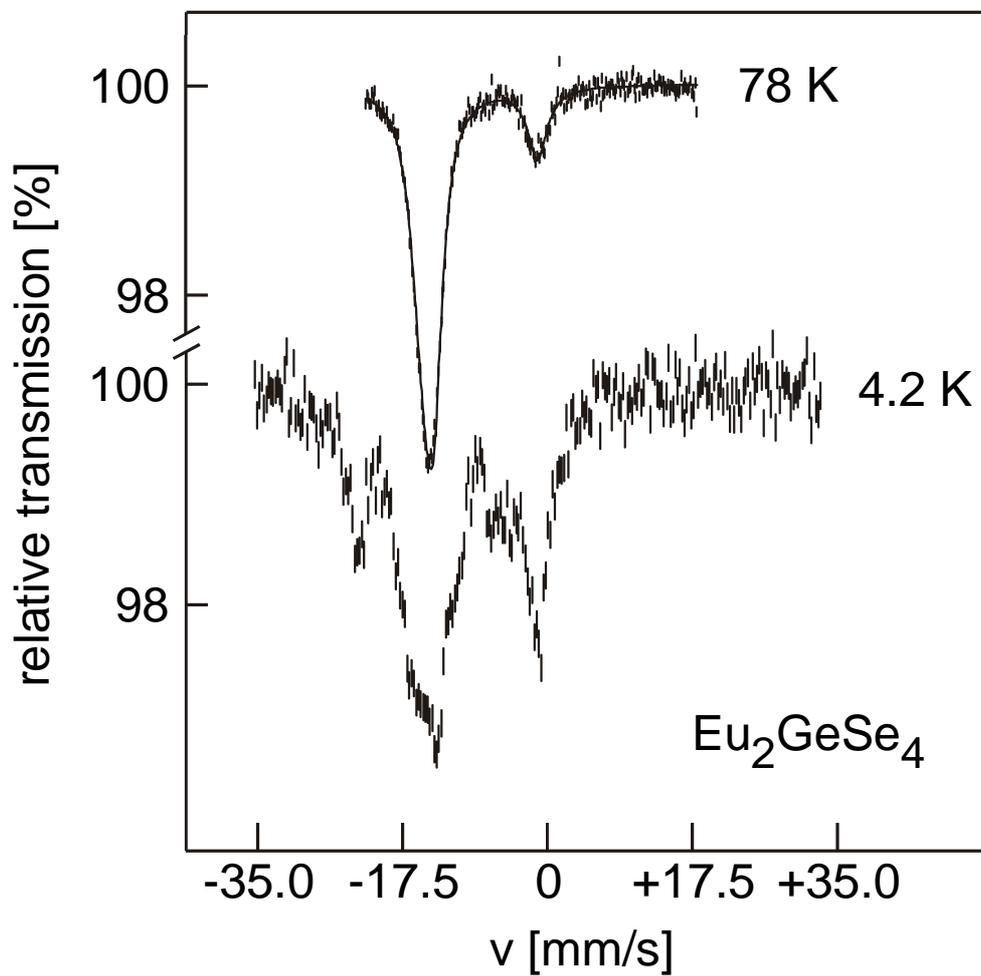
*Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität des Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>*

**Abbildung 3.10:**



*Magnetische Suszeptibilität bei tiefer Temperatur (ZFC = zero field cooling, FC = field cooling)*

Abbildung 3.11:

*Mössbauerspektren von  $\text{Eu}_2\text{GeSe}_4$  bei 78 und 4.2 K*

### 3.4 $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Ein Erdalkaliselenogermanat der Zusammensetzung Ba<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> wurde bereits im Rahmen der Diplomarbeit [56] dargestellt und dem Sr<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>-Typ (P2<sub>1</sub>/m) zugeordnet. Um zu untersuchen, wie sich der Austausch von Ba<sup>2+</sup>- durch die kleineren Sr<sup>2+</sup>-Ionen auswirkt, sollte auch Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> synthetisiert und röntgenographisch aufgeklärt werden. Dies ist in sofern von Interesse, da der Einbau kleiner A-Elemente zu den in Kap. 3.1 beschriebenen Strukturumwandlungen führen kann. Durch Erhitzen eines stöchiometrischen Gemenges aus SrSe, Ge und Se, entsteht ein gelbgefärbtes Präparat, aus dem sich ebenfalls gelbe, transparente Kristalle auslesen lassen.

Ein gelber plättchenförmiger Kristall wurde auf dem IPDS-Diffraktometer untersucht. Es ergab sich eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 7.034(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.040(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.848(7) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel  $\beta = 108.65(5)^\circ$ . Dies ließ bereits vor der Strukturbestimmung vermuten, daß eine Isotypie zum Sr<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>-Typ vorliegt. Die Messung der Intensitäten auf dem Flächenzähler lieferte 5647 Reflexe, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 676 Strukturamplituden  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Aus der Auslöschungsbedingung  $0k0 : k = 2n$  resultiert das Beugungssymbol  $2/mP-2_1-$ . Damit sind die Raumgruppen P2<sub>1</sub> und P2<sub>1</sub>/m möglich. In letzterer kristallisiert auch Ba<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>, so daß die Punktlagen für eine erste Strukturverfeinerung von dieser Verbindung abgeleitet wurden. Die Rechnungen führten in dieser Raumgruppe nicht zum Erfolg, da die thermischen Auslenkungsparameter  $U_{22}$  der Sr-Atome und der Se1- und Se2-Atome physikalisch nicht sinnvoll waren. Aus diesem Grund wurde das Modell in die Raumgruppe P2<sub>1</sub> überführt, da in dieser Raumgruppe aufgrund der fehlenden Inversionssymmetrie die y-Koordinaten frei verfeinert werden können. Damit konvergierten die Verfeinerungszyklen bei einem konventionellen R-Wert von 3.9 %. Die abschließenden kristallographischen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Tabelle 3.13 zeigt die wichtigsten Atomabstände und Winkel von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>.

**Tabelle 3.12:** Strukturdaten von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Empirische Formel:	Sr <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)
Gitterkonstanten [Å]:	a = 7.037(1) b = 7.089(1), $\beta$ = 108.46(3) <sup>°</sup> c = 8.714(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 412.3(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 2
Dichte (theoretisch) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	$\rho_{R\ddot{o}}$ = 4.65
Meßgerät:	IPDS
Meßbereich:	3° ≤ 2 $\theta$ ≤ 60°
hkl-Bereich:	-10 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der Reflexe:	
gemessen:	5647
R <sub>int</sub> :	0.11
symmetrieunabhängige:	1206
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4 $\sigma$ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	676
Absorptionskorrektur:	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	33.90
T <sub>min</sub> :	0.060
T <sub>max</sub> :	0.295
R <sub>1</sub> :	0.039
w R <sub>2</sub> :	0.094

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] für  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Besetzte Punktlage: 2a: (x, y, z)

	Sr1	Sr2	Ge	Se1	Se2	Se3	Se4
x	0.7239(3)	0.7579(3)	0.2627(5)	0.0908(3)	0.0799(3)	0.4777(4)	0.5167(3)
y	0.2202(8)	0.2117(7)	¼ *	0.2883(7)	0.2747(8)	0.9813(7)	0.4901(6)
z	0.0547(3)	0.5651(3)	0.1974(3)	0.9163(3)	0.3794(3)	0.2524(4)	0.2641(4)
U <sub>11</sub>	175(9)	195(10)	151(10)	198(10)	191(10)	171(12)	166(12)
U <sub>22</sub>	251(20)	305(20)	154(16)	356(26)	439(28)	154(22)	138(22)
U <sub>33</sub>	210(11)	227(12)	218(12)	206(12)	266(13)	269(19)	239(18)
U <sub>23</sub>	-14(14)	15(14)	-1(16)	3(15)	-42(17)	-6(15)	-4(15)
U <sub>13</sub>	63(8)	77(9)	67(9)	38(9)	109(9)	62(12)	70(11)
U <sub>12</sub>	-10(10)	-4(13)	-1(10)	-62(10)	-71(12)	6(12)	-14(13)

\* Ge auf y = ¼ fixiert

**Tabelle 3.13:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Sr1	Se2	3.122(4)	Sr2	Se2	3.158(3)
	Se3	3.158(5)		Se4	3.164(4)
	Se4	3.168(4)		Se1	3.218(4)
	Se1	3.176(3)		Se3	3.222(4)
	Se3	3.234(5)		Se3	3.222(5)
	Se4	3.247(4)		Se4	3.263(4)
	Se1	3.312(5)		Se2	3.290(6)

---

Ge	Se3	2.348(4)	Se1 – Ge – Se3	113.8(2)
	Se1	2.351(4)	Se2 – Ge – Se3	111.7(2)
	Se2	2.352(3)	Se2 – Ge – Se1	114.7(1)
	Se4	2.358(4)	Se4 – Ge – Se3	100.7(1)
			Se4 – Ge – Se1	106.6(2)
			Se4 – Ge – Se2	108.0(2)

---

Die Struktur von Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> ist isotyp zu der Struktur des  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> (Abb. 3.2) und wird im Folgenden als  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> bezeichnet. Sowohl die Atomabstände als auch die Gitterkonstanten von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> sind erwartungsgemäß aufgrund der Ionenradien [61] etwas größer als die von Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> (Sr<sup>2+</sup> = 1.26 Å, Eu<sup>2+</sup> = 1.17 Å, Se<sup>2-</sup> = 1.98 Å, S<sup>2-</sup> = 1.84 Å). Bei kritischer Betrachtung der Strukturparameter fallen die relativ hohen thermischen Auslenkungsparameter U<sub>22</sub> der Se1-, Se2- und der Sr-Atome auf. Dies deutet auf eine geringe Fehlordnung der betreffenden Atome hin. Die y-Koordinaten weichen mit ~ 0.21 und ~ 0.28 deutlich von 1/4 (Idealposition 2e in Sr<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>) ab. Dennoch ist es möglich, daß sich diese Auslenkungen bei höheren Temperaturen verringern und die Verbindung eine zu Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> analoge Phasenumwandlung durchläuft. Oberhalb einer kritischen Temperatur T<sub>C</sub> ist dann die zentrosymmetrische Form des Sr<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>-Typs (P2<sub>1</sub>/m),  $\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> zu erwarten. Da diese Umwandlung in Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> bei T<sub>C</sub> = 620 K abgeschlossen ist, läßt sich die kritische Temperatur für die Phasenumwandlung  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> zu  $\beta$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> aufgrund des etwas größeren Radienquotienten (0.601 anstelle von 0.597) auf ~ 600 K abschätzen.

### 3.5 Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub>

Da in Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> bzw. in Sr<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> zwei Punktlagen für die Eu- bzw. Sr-Atome zu Verfügung stehen und Europium und Strontium sich kristallchemisch sehr ähnlich verhalten, lag es nahe, auch in dem System Sr-Eu-Ge-Se nach der Existenz neuer Phasen zu suchen. Versuche, die Verbindung SrEuGeSe<sub>4</sub> durch Erhitzen der entsprechenden Elementgemenge auf 750° C darzustellen, ergaben orange bis gelb leuchtende Pulver. Aus den mäßig gegen Laborluft beständigen Präparaten konnte ein gelber durchscheinender Kristall ausgelesen werden. Die Qualität des Kristalls wurde mittels Schwenkaufnahmen auf einer Weissenbergkamera überprüft. Eine anschließende Untersuchung auf dem IPDS-Flächenzähler lieferte eine monokline Metrik mit den Gitterkonstanten  $a = 6.982(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.092(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.458(3) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel  $\beta = 108.18(3)^\circ$ . Dies ließ vermuten, daß die Verbindung isotyp zu Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> kristallisiert. Die Messung der Intensitäten lieferte 5141 Reflexe, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 1184 Strukturamplituden mit  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Die Atompositionen für eine erste Strukturverfeinerung wurden von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> (Raumgruppe P2<sub>1</sub>) abgeleitet.

Der Versuch, Strontium und Europium auf den kristallographisch unterschiedlichen Punktlagen zu verfeinern, führte nicht zum Erfolg. Erst nachdem die Strontiumpositionen mit Europium gemischt besetzt verfeinert wurden, konvergierten die Rechnungen bei einem R-Wert von 6.4 %. Das Ergebnis der Strukturrechnung zeigt eine etwas abweichende Stöchiometrie von der Einwaage. Die neue Verbindung hat die Zusammensetzung Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub>. Es wurden mehrere Einwaagen in dem molaren Verhältnis Strontium zu Europium 1 zu 1 vorgenommen und aus den jeweiligen Präparaten wurden ausgesuchte Kristalle auf den Diffraktometern untersucht. Es entstand jedoch immer mit einer geringen Abweichung die Phase Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub>. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tabelle 3.14 zusammengefaßt, die wichtigsten Atomabstände und Winkel von Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub> sind in Tabelle 3.15 aufgelistet.

**Tabelle 3.14:** Strukturdaten von Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub>

Empirische Formel:	Sr <sub>1.05</sub> Eu <sub>0.95</sub> GeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> (Nr. 4)
Gitterkonstanten [Å]:	a = 6.982(3) b = 7.092(2), β = 108.18(3)° c = 8.458(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 397.9(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	2
Dichte (theoretisch) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.24
Meßgerät:	IPDS
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 65°
hkl-Bereich:	-10 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 10 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der Reflexe:	
gemessen:	5141
R <sub>int</sub> :	0.13
symmetrieunabhängige:	1567
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	1184
Absorptionskorrektur:	numerisch
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	30.00
T <sub>min</sub> :	0.374
T <sub>max</sub> :	0.758
R <sub>1</sub> :	0.064
w R <sub>2</sub> :	0.15

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] von Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub>

Besetzte Punktlage: 2a: (x, y, z)

	Sr1 / Eu1	Sr2 / Eu2	Ge	Se1	Se2	Se3	Se4
Besetz.	0.97(1)	1.12(1)	2	2	2	2	2
	1.03(1)	0.88(1)					
x	0.7235(2)	0.7571(2)	0.2729(2)	0.0906(3)	0.0801(3)	0.4789(3)	0.5180(3)
y	0.2221(4)	0.2127(4)	¼ *	0.2895(5)	0.2749(5)	0.9805(2)	0.4903(3)
z	0.0548(1)	0.5650(1)	0.1970(2)	0.9150(2)	0.3808(2)	0.2517(2)	0.2642(2)
U <sub>11</sub>	142(5)	156(6)	103(7)	174(8)	145(7)	141(7)	127(7)
U <sub>22</sub>	214(70)	246(8)	126(9)	302(11)	395(14)	122(8)	117(8)
U <sub>33</sub>	157(5)	159(5)	171(7)	160(7)	191(7)	201(8)	185(8)
U <sub>23</sub>	-5(5)	13(5)	1(7)	0(8)	-40(9)	2(6)	10(7)
U <sub>13</sub>	32(3)	36(4)	20(6)	13(6)	68(6)	27(6)	23(6)
U <sub>12</sub>	3(5)	0(5)	6(7)	-65(6)	-81(7)	5(6)	-4(6)

\* Ge auf y = ¼ fixiert

**Tabelle 3.15:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub>

Sr1 / Eu1	Se2	3.108(3)	Sr2 / Eu2	Se2	3.147(2)	Ge	Se1	2.343(3)
	Se3	3.128(3)		Se4	3.162(2)		Se3	2.350(3)
	Se4	3.160(2)		Se1	3.190(3)		Se4	2.356(3)
	Se1	3.176(3)		S3	3.209(3)		Se2	2.359(3)
	Se3	3.225(3)		Se3	3.213(3)			
	Se4	3.325(2)		Se45	3.238(2)			
	Se1	3.311(3)		Se2	3.298(3)			
Se3 - Ge - Se1		113.7(1)	Se2 - Ge - Se1			114.9(1)		
Se4 - Ge - Se1		106.4(1)	Se2 - Ge - Se3			111.8(1)		
Se4 - Ge - Se3		100.7(1)	Se2 - Ge - Se4			107.9(1)		

Wie die Strukturanalyse zeigt, ist auch Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub> isotyp zu dem in Kapitel 3.2 beschriebenen  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>-Typ (Abb. 3.2). Die Gitterkonstanten von Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub> sind erwartungsgemäß etwas kleiner als die von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>, da der Atomradius des Europiums ein wenig kleiner als der des Strontiums ist. Besonders auffällig ist, daß eine Volumenverkleinerung von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> zum Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub> fast ausschließlich durch eine Verkürzung der c-Achse (8.714 Å → 8.458 Å) zu stande kommt. Das gleiche Phänomen tritt auch bei Ba<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> auf: Auch in diesem Fall wird die Volumenvergrößerung im Verhältnis zum  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> fast ausschließlich durch eine Verlängerung der c-Achse (8.717 Å → 9.171 Å) realisiert. Da bei Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub> die y-Parameter der Se1- und Se2-Atome bei y = 0.28 – 0.29 Å und die der Sr- bzw. Eu-Atome bei y = 0.21 – 0.22 Å liegen, ist anzunehmen, daß sich auch diese Verbindung bei Temperaturen um 630 K in ihre paraelektrische Form (P<sub>21</sub>/m) umwandelt. Die läßt sich aus dem Radienquotient ( $r_{\text{Kat.}} / r_{\text{An.}}$ ) abschätzen, der sich für Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub> zu 0.599 ergibt. Da die Umwandlungstemperatur invers proportional zum Radienquotienten ist, sollte die Umwandlungstemperatur von Sr<sub>1.05</sub>Eu<sub>0.95</sub>GeSe<sub>4</sub> höher sein als die von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> (~600 K) und kleiner als die von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> (650 K).

### 3.6 $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Bei Versuchen zur Präparation von Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> aus den Elementen, zersprangen häufig die verwendeten Korundtiegel, vermutlich aufgrund von stark exothermen Reaktionen zwischen dem unedlen metallischen Strontium und Selen. Das in Kap. 3.4 beschriebene monokline Strontiumselenogermanat wurde daher durch Umsetzung von SrSe mit GeSe<sub>2</sub> dargestellt. In den zersprungenen Korundtiegeln hatte sich jedoch ein dunkelroter Schmelzkuchen gebildet, aus dem sich nach vorsichtigem Zerdrücken ebenfalls dunkelrote Kristalle auslesen ließen. Da monoklin kristallisierendes Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> gelb gefärbt ist, wurde ein solcher roter Kristall röntgenographisch untersucht. Weitere präparative Arbeiten zeigten, daß diese rote Form einphasig darzustellen ist, indem zunächst Strontiummetall mit Germanium erhitzt wird und das Produkt anschließend mit der stöchiometrischen Menge Selen zu Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> umgesetzt wird. Aus diesem Präparat wurde ein säulenförmiger, rot-transparenter Kristall ausgewählt und auf einem Flächenzähler untersucht. Die Untersuchung auf dem Diffraktometer lieferte ein C-zentriertes Gitter und eine orthorhombische Zellmetrik mit  $a = 10.284(2)$  Å,  $b = 10.543(2)$  Å und  $c = 7.411(2)$  Å. Die Messung der Reflexintensitäten lieferte 4481 Reflexe, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 879 Reflexe der Bedingung  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  gehorchten. Neben der C-Zentrierung ( $hkl: h+k = 2n$ ) wurde die Auslöschungsbedingung  $h0l: h, l = 2n$  beobachtet, was zu dem Beugungssymbol  $mmmC$ -c- führt. Damit sind die Raumgruppen  $C2cm$ ,  $Cmcm$  und  $Cmc2_1$  möglich. Versuche zur Strukturlösung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Cmcm$  und auch in  $Cmc2_1$  führten nicht zum Erfolg. Die Strukturlösung gelang schließlich in der Raumgruppe  $C2cm$ . Die Standardaufstellung dieser Raumgruppe ist  $Ama2$ , dementsprechend wurden für die abschließenden Rechnungen die a- und die c-Achse vertauscht. Es gelang, dieses Modell bis zu einem konventionellen R-Wert von 6.7 % zu verfeinern. Um die neue Modifikation von Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>, von der monoklinen Raumtemperatur- ( $\alpha$ ) und einer wahrscheinlich existierenden Hochtemperaturmodifikation ( $\beta$ ) abzugrenzen, wird die Verbindung im folgenden als  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> bezeichnet. Die Strukturdaten sind in Tabelle 3.16 aufgeführt, in Tabelle 3.17 sind die wichtigsten Abstände und Winkel von  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> zu finden.

**Tabelle 3.16:** Strukturdaten von  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

Empirische Formel:	Sr <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	Ama2 (Nr. 40)
Gitterkonstanten [Å]:	a = 10.284(2) b = 10.543(2) c = 7.411(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 803.5(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 4
Dichte (theoretisch) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	$\rho_{R\ddot{o}} = 4.572$
Meßgerät:	IPDS
Meßbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$
hkl-Bereich:	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-9 \leq l \leq 10$
Anzahl der Reflexe:	
gemessen:	4481
R <sub>int</sub> :	0.063
symmetrieunabhängige:	707
$ F_0^2  > 4\sigma(F_0^2)$ :	879
Absorptionskorrektur:	numerisch
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	34.17
T <sub>min</sub> :	0.022
T <sub>max</sub> :	0.127
R <sub>1</sub> :	0.067
w R <sub>2</sub> :	0.17

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$

Besetzte Punktlagen: 8c: (x,y,z), 4a: (0,0,z) und 4b: (1/4,y,z)

	Sr1 auf 4a	Sr2 auf 4b	Ge auf 4b	Se1 auf 8c	Se2 auf 4b	Se3 auf 4b
x	0	1/4	1/4	0.5619(3)	1/4	1/4
y	0	0.1895(4)	0.2746(4)	0.2182(3)	0.0761(4)	0.4298(4)
z	0*	0.5494(5)	0.0351(5)	0.3551(3)	0.1856(4)	0.2633(5)
Ueq	344(9)	380(9)	257(8)	318(7)	296(9)	283(8)

\*im Ursprung fixiert

**Tabelle 3.17:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$

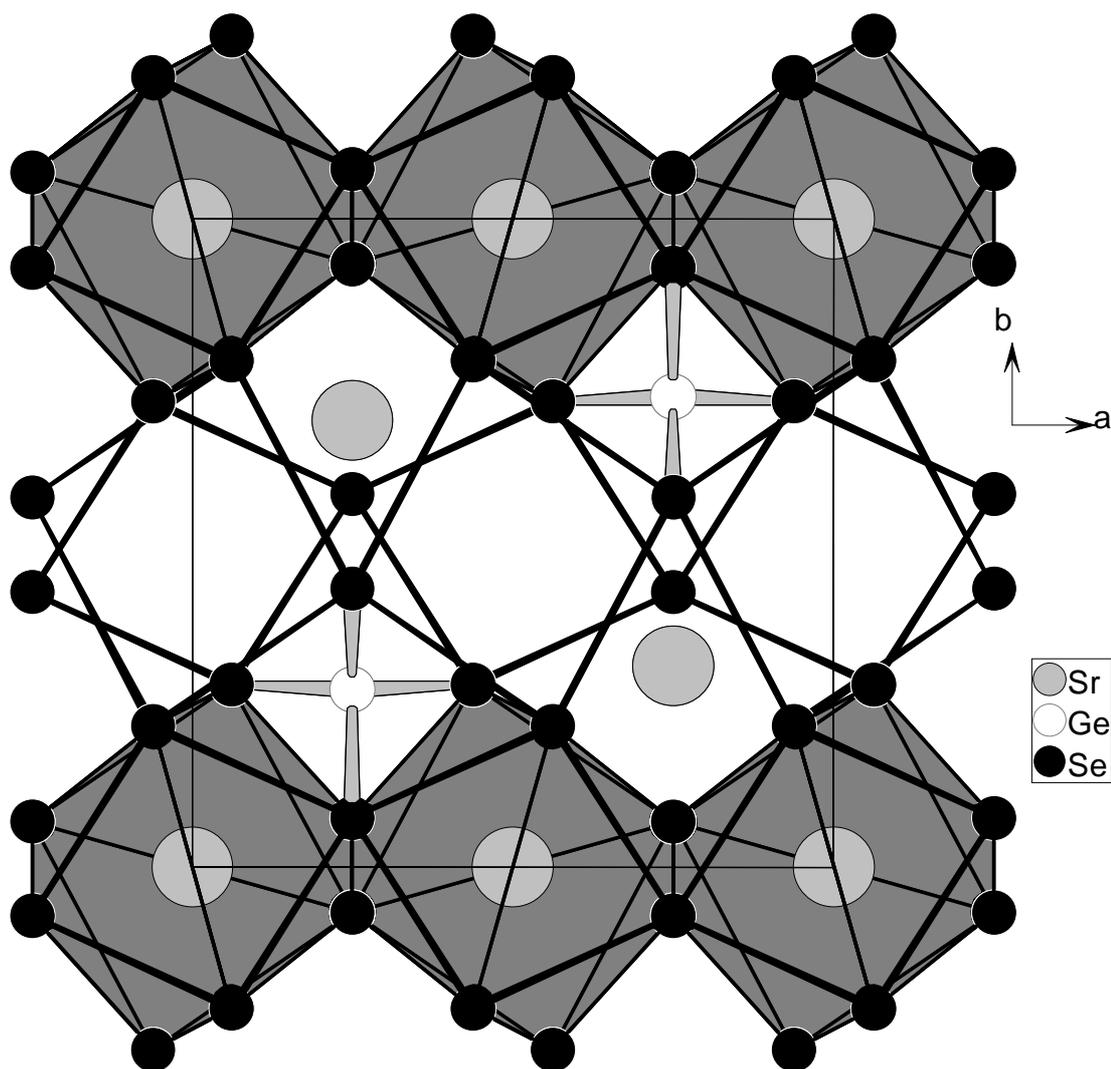
Sr1	2x Se2	3.055(2)	Sr2	Se2	2.969(5)
	2x Se3	3.212(3)		2x Se1	3.156(4)
	2x Se1	3.232(3)		Se3	3.180(6)
	2x Se1	3.589(4)		Se3	3.322(6)
				2x Se1	3.555(3)
			Se2	4.218(5)	
Ge	Se3	2.34(1)	Se1 – Ge – Se3	111.5(1) 2x	
	2x Se1	2.338(6)	Se1 – Ge – Se1	109.2(1)	
	Se2	2.35(1)	Se2 – Ge – Se3	107.7(1)	
			Se2 – Ge – Se1	111.5(1) 2x	

$\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  kristallisiert in einem neuen orthorhombischen Strukturtyp (Abb. 3.12) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Pulverdiagramm der Verbindung ist mit den Einkristalldaten widerspruchsfrei indizierbar. Wie auch bei  $\alpha\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  ist das Germanium tetraedrisch von vier Se-Atomen koordiniert. Die Ge-Se-Abstände betragen 2.367 Å bis 2.383 Å und sind gegenüber der Summe der kovalenten Einfachbindungsradien nach Pauling [61] von 2.39 Å nur wenig verkürzt. Die Se-Ge-Se-Winkel variieren zwischen  $106^\circ$  und  $113^\circ$  und weichen somit nur ca. 3-4 % vom idealen Tetraederwinkel von  $109.4^\circ$  ab. Die Verbindung enthält zwei kristallographisch unterschiedliche Strontiumatome. Sr1 ist von acht Se-Atomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Sr2 ist von sieben Se-Atomen in Form einer pentagonalen Bipyramide (Abb. 3.13) umgeben. Die Prismen und Bipyramiden sind über gemeinsame Kanten miteinander und über gemeinsame Kanten mit den  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern verknüpft. Im Vergleich mit  $\alpha\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  fällt bei  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  vor allem die Umgebung der Sr-Atome auf. Im  $\alpha\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  sind die Sr-Atome von sieben Se-Nachbarn in Form eines überkappten trigonalen Prismas umgeben, im Gegensatz zu der acht- bzw. siebenfachen Selenkoordination (quadratisches Antiprismas, pentagonale Bipyramide) im  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$ . Durch die unterschiedlichen Verknüpfungsmuster der Koordinationspolyeder (trigonale Prismen, quadratische Antiprismen, pentagonale Pyramiden und Tetraeder) im  $\alpha$ - und  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  zu dreidimensionalen Gerüsten verschiedener Topologien entstehen völlig unterschiedliche Strukturen.  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  stellt einen neuen Strukturtyp in der Familie der  $\text{A}_2\text{MX}_4$ -Verbindungen dar, letztere kristallisieren sonst praktisch im Olivin-,  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ - oder dem  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ. Wie bereits in Kap. 3.1, beschrieben hängt die Bildung der einzelnen Typen im wesentlichen vom Radienquotienten  $r_A/(r_M + r_X)$  ab.  $\alpha$ - bzw.  $\beta\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  sind Verbindungen mit sehr kleinem Radienquotienten (0.601), bei den  $\text{A}_2\text{MX}_4$ -Verbindungen, die noch im  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ - bzw. im  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$ -Typ kristallisieren. Es gelang nicht, Verbindungen mit deutlich kleinerem Radienquotienten ( $\text{Ca}_2\text{GeSe}_4$ ,  $\text{Mg}_2\text{GeSe}_4$ ) zu synthetisieren. Damit liegt die Vermutung nahe, daß das Strontiumselenogermat im Bereich der unteren Stabilitätsgrenze des  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typs liegt. Dies scheint der Grund dafür zu sein, daß  $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$  je nach Präparationsbedingungen in verschiedenen Strukturtypen kristallisiert. Aufgrund des völlig unterschiedlichen Aufbaus der verschiedenen Strontiumselenogermate ist es nicht anzunehmen, daß sich die Verbindungen in einan-

der umwandeln lassen, denn dazu müßten zu viele Bindungen aufgebrochen bzw. neu aufgebaut werden.

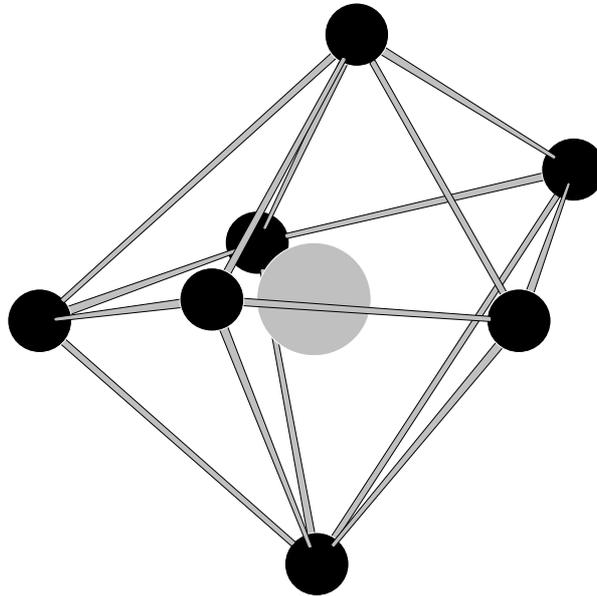
Die folgende Abbildung zeigt die Anordnung der Koordinationspolyeder und des Selengerüsts in der Elementarzelle.

**Abbildung 3.12:**



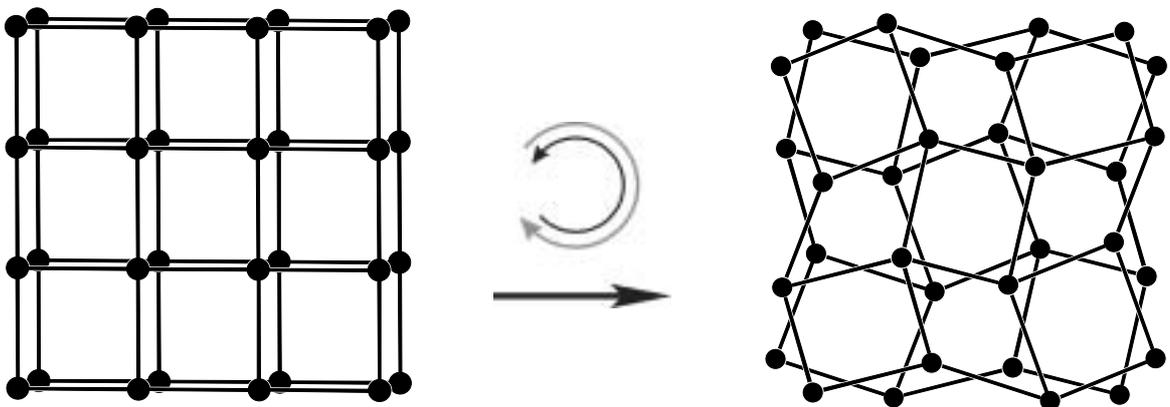
*Abbildung der Elementarzelle von  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$*

*Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist entlang der  $c$ -Achse nur eine halbe Translationsperiode dargestellt*

**Abbildung 3.13:**

*Strontium<sup>2+</sup> im Zentrum einer verzerrten pentagonalen Bipyramide aus Selen*

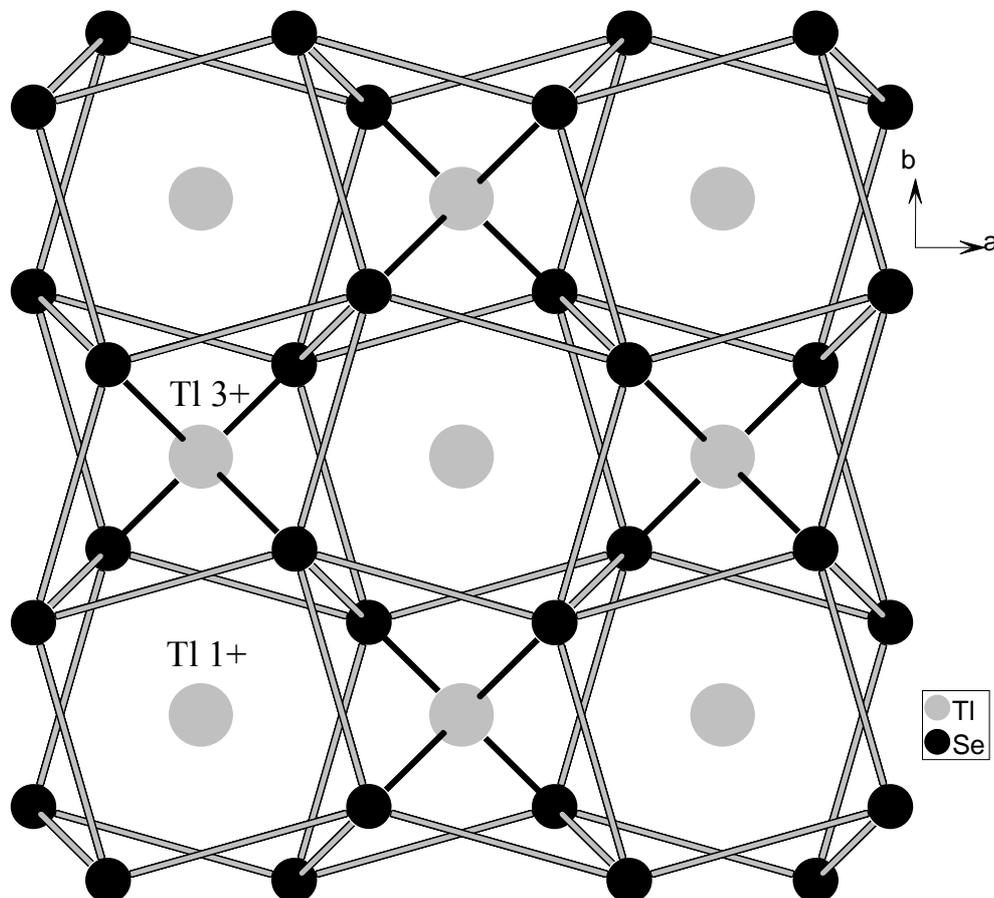
Die Anordnung der Se-Atome entspricht der Anordnung der Al-Atome in  $\text{CuAl}_2$  [57] und leitet sich vom kubisch-primitiven  $\alpha$ -Po- oder A19-Typ [58] ab. Verdreht man die Deck- und Basisfläche der regulären Würfel des  $\alpha$ -Poloniums, so erzeugt man quadratische Antiprismen und Tetraeder, die denen in  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  entsprechen (Abb. 3.14).

**Abbildung 3.14:**

*Anordnung der Atome im  $\alpha$ -Po-Typ (links) und der Se-Atome in  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$*

Die gleiche Anordnung der Teilchen findet man auch bei  $\text{TlSe}$  (Abb. 3.15). In diesem Selenid [59] sind die Se-Atome genauso angeordnet wie die Al-Atome im  $\text{CuAl}_2$  und die Tl-Atome sitzen in Abhängigkeit von ihrer Ladung entweder in den tetraedrischen ( $\text{Tl}^{3+}$ ) oder quadratisch-antiprismatischen ( $\text{Tl}^{1+}$ ) Lücken. Im  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  besetzen die  $\text{Ge}^{4+}$ -Ionen die gleichen Lücken wie die  $\text{Tl}^{3+}$ -Ionen (allerdings nur die Hälfte der Lücken) und die  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen sind in den gleichen Koordinationspolyedern wie die  $\text{Tl}^{1+}$ -Ionen zu finden. Es werden zwar in dem Strontiumselenogermanat die gleichen Koordinationspolyeder wie im  $\text{TlSe}$  besetzt, aber ihre Anordnung im Se-Gerüst ist eine andere. Zudem sind in  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  nur  $\frac{1}{2}$  der tetragonal-antiprismatisch koordinierten Positionen mit Sr besetzt, während in  $\text{TlSe}$  alle diese Lagen mit  $\text{Tl}^{1+}$  belegt werden. Aus diesem Grund kristallisiert  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  orthorhombisch in der Raumgruppe  $\text{Ama}2$  und  $\text{TlSe}$  in der tetragonalen Raumgruppe  $\text{I4/mcm}$ .  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  läßt sich somit als ternäre Variante der  $\text{TlSe}$ -Struktur verstehen.

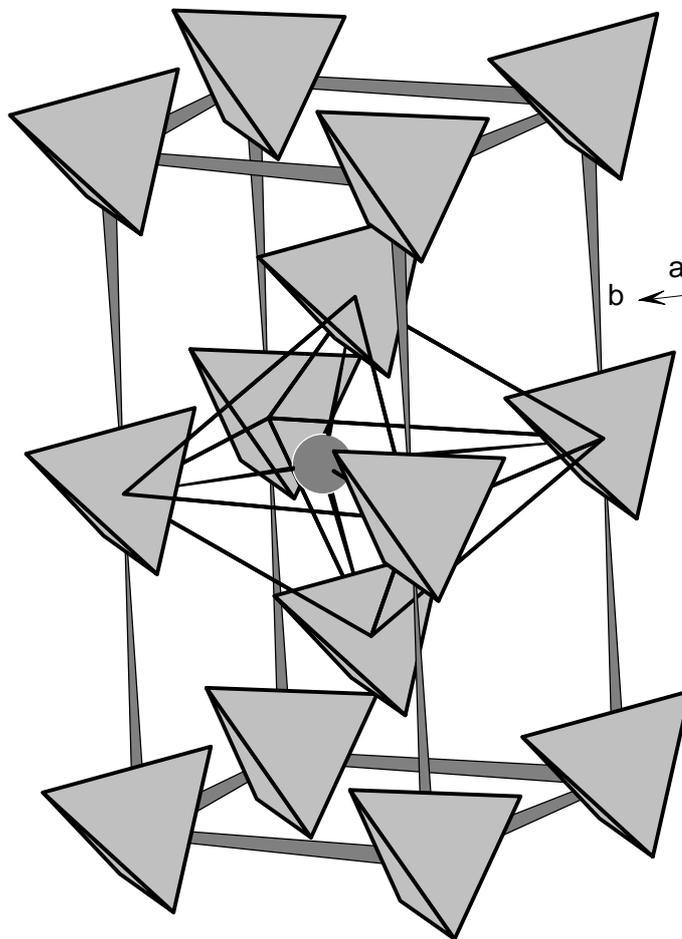
Abbildung 3.15:

*Struktur von TlSe*

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt lassen sich kovalent gebundene Atomgruppen zu abgeschlossenen Strukturbausteinen zusammenfassen. Dies gilt auch für die nahezu unverzerrten  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder in  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$ . In dem vorliegendem Selenogermanat bauen die Tetraederschwerpunkte das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Packung (Abb. 3.16) auf. In den Lücken dieser verzerrten „Tetraederpackung“ liegen die Sr-Atome. Ihre Koordination durch Selen wird aufgrund verschiedener räumlicher Orientierungen der vier „Koordinationsstellen“ der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder erreicht. In  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  besetzen die Sr-zentrierten Polyeder  $2/3$  der Oktaederlücken der kubisch-raumzentrierten Tetraederpackung (bcc). Mit den  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern als Sekundärbaustein läßt sich das neue Selenogermanat als

$\text{Sr}_4^{(2/3\text{OL})}(\text{GeSe}_4)_2^{(\text{bcc})}$  formulieren. Mit dem Strukturprinzip der aufgefüllten „Tetraederpackungen“ lassen sich nun die unterschiedlichen Modifikationen von  $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$  auf der Grundlage eines relativ einfachen Modells vergleichen. In  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ - $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$  besetzen die Sr-Atome alle Tetraederlücken der kubisch-dichtesten Tetraederpackung, wohingegen die Sr-Atome im  $\gamma$ - $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$  2/3 der Oktaederlücken der kubisch-raumzentrierten Packung besetzen. Durch den andersartigen Aufbau der Packungen aus den  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern und durch die Besetzung verschiedener Lücken entstehen zwei unterschiedliche Modifikationen von  $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$ .

**Abbildung 3.16:**



*Struktur von  $\gamma$ - $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$*

*Die  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder (grau) bilden das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Anordnung, in der 2/3 der Oktaederlücken mit Strontium (dunkelgrau) besetzt sind.*

## 4 Verbindungen mit Anionen aus verknüpften Tetraedern

### 4.1 SrGeSe<sub>3</sub>

Bei den präparativen Arbeiten in den Systemen Sr-Eu-Ge-Se wurde neben der gesuchten Phase SrEuGeSe<sub>4</sub> auch noch eine neue ternäre Verbindung gefunden. Einer der Ansätze enthielt neben gelborangen Pulver auch einige nahezu transparente Kristalle. Diese Kristalle waren spröde und gegen Laborluft beständig. Es wurde ein plättchenförmiger Kristall ausgewählt und auf einem IPDS Flächenzähler untersucht. Dies ergab eine monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 6.708(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.476(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.326(3) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel von  $92.31(2)^\circ$ . Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Flächenzähler lieferte 23298 Reflexe, von denen nach Symmetriereduktion 3099 Strukturamplituden mit  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Aus den Auslöschungsbedingungen  $h0l$ , nur vorhanden mit  $h+l = 2n$  und  $0k0$  mit  $k = 2n$ , resultierte das Beugungssymbol  $2/mP-2_1/n-$ . Damit ist nur die Raumgruppe  $P2_1/n$  möglich. Eine Strukturverfeinerung wurde in dieser Raumgruppe durchgeführt, wobei die Punktlagen eines ersten Modells mit den direkten Methoden lokalisiert wurden. Die Rechnungen konvergierten nach wenigen Zyklen bei einem konventionellen R-Wert von 7 %. Die Strukturrechnung zeigte, daß ein neues Selenogermanat der Zusammensetzung SrGeSe<sub>3</sub> entstanden war. Nachdem die Stöchiometrie der neuen Verbindung bekannt war, gelang es auch SrGeSe<sub>3</sub> bei 750° C aus den Elementen zu synthetisieren. Die Verbindung fällt als einheitlich blaßgelbes Pulver an. Das dazugehörige Pulverdiagramm läßt sich mit den Einkristalldaten widerspruchsfrei indizieren. In Tabelle 4.1 sind die Strukturdaten von SrGeSe<sub>3</sub> aufgeführt, Tabelle 4.2 zeigt Atomabstände und Winkel der Verbindung.

**Tabelle 4.1:** Strukturdaten von SrGeSe<sub>3</sub>

Empirische Formel:	SrGeSe <sub>3</sub>		
Raumgruppe:	P2 <sub>1</sub> /n (14)		
Gitterkonstanten [Å]:	a = 6.708(2)	b = 17.476(4)	c = 14.326(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 1678.1(3)		
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	12		
Dichte (theoretisch) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	4.650		
Meßgerät:	IPDS		
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 65°		
hkl-Bereich:	-10 ≤ h ≤ 10		
	-26 ≤ k ≤ 26		
	-21 ≤ l ≤ 21		
Anzahl der Reflexe:			
gemessen:	23298		
R <sub>int</sub> :	0.132		
symmetrieunabhängige:	6483		
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	3099		
Absorptionskorrektur:	numerisch		
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	11.26		
T <sub>min</sub> :	0.503		
T <sub>max</sub> :	0.871		
R <sub>1</sub> :	0.07		
w R <sub>2</sub> :	0.17		

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{SrGeSe}_3$ 

Besetzte Punktlage: 4e: (x, y, z)

	x	y	z	Ueq
Sr1	0.2974(3)	0.1202(1)	0.8232(1)	233(4)
Sr2	0.7004(3)	0.2044(1)	0.5670(1)	233(4)
Sr3	0.2946(3)	0.0754(1)	0.2608(1)	278(4)
Ge1	0.7758(3)	0.2249(1)	0.8827(1)	205(4)
Ge2	0.1277(3)	0.0390(1)	0.5847(1)	203(4)
Ge3	0.6233(3)	0.1207(1)	0.0566(1)	209(4)
Se1	0.9270(3)	0.0886(1)	0.6984(1)	223(4)
Se2	0.5514(3)	0.2622(1)	0.7654(1)	227(4)
Se3	0.7594(3)	0.0879(1)	0.9081(1)	226(4)
Se4	0.0754(3)	0.2815(1)	0.8547(2)	249(4)
Se5	0.2756(3)	0.1153(1)	0.0443(1)	247(4)
Se6	0.2474(3)	0.9407(1)	0.8148(1)	264(4)
Se7	0.4627(3)	0.0547(1)	0.6207(1)	224(4)
Se8	0.2068(3)	0.2456(1)	0.5452(1)	233(4)
Se9	0.9913(3)	0.0898(1)	0.4390(1)	210(4)

**Tabelle 4.2:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{SrGeSe}_3$ 

Sr1	Se1	3.069(3)	Sr2	Se1	3.131(3)	Sr3	Se5	3.118(3)
	Se2	3.157(3)		Se4	3.140(3)		Se7	3.252(3)
	Se6	3.173(3)		Se7	3.190(3)		Se2	3.294(3)
	Se5	3.184(3)		Se2	3.222(3)		Se1	3.309(3)
	Se4	3.246(3)		Se5	3.227(3)		Se6	3.330(3)
	Se3	3.352(3)		Se9	3.402(3)		Se9	3.350(3)
	Se7	3.359(3)		Se8	3.414(3)		Se4	3.394(3)
Ge1	Se4	2.305(3)	Ge2	Se7	2.317(3)	Ge3	Se6	2.282(3)
	Se2	2.314(3)		Se1	2.332(3)		Se5	2.350(3)
	Se3	2.438(3)		Se9	2.420(3)		Se8	2.422(3)
	Se8	2.453(3)		Se9	2.423(3)		Se3	2.425(3)
Se2 - Ge1 - Se4	107.7(1)		Se1 - Ge2 - Se7	112.9(1)		Se5 - Ge3 - Se6	113.0(1)	
Se3 - Ge1 - Se4	119.9(1)		Se9 - Ge2 - Se7	117.3(1)		Se8 - Ge3 - Se6	115.5(1)	
Se3 - Ge1 - Se2	110.9(1)		Se9 - Ge2 - Se1	104.4(1)		Se8 - Ge3 - Se5	105.6(1)	
Se8 - Ge1 - Se4	106.0(1)		Se9 - Ge2 - Se7	118.9(1)		Se3 - Ge3 - Se6	116.9(1)	
Se8 - Ge1 - Se2	119.2(1)		Se9 - Ge2 - Se1	104.8(1)		Se3 - Ge3 - Se5	106.7(1)	
Se8 - Ge1 - Se3	93.1(1)		Se9 - Ge2 - Se9	96.4(1)		Se3 - Ge3 - Se8	94.2(1)	

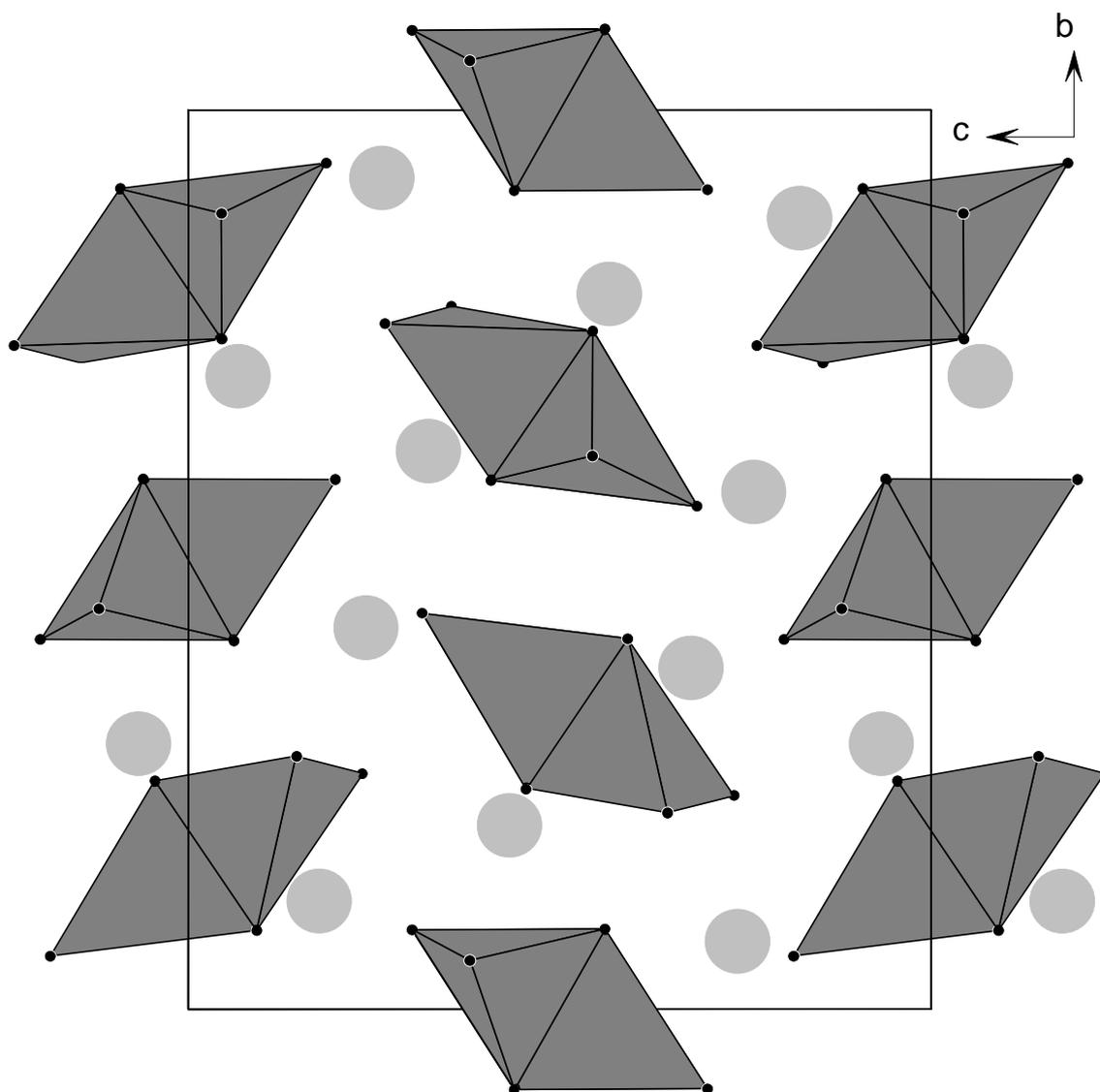
$\text{SrGeSe}_3$  ist das erste röntgenographisch charakterisierte Selenodigermanat eines zweiwertigen A-Elements (A = Erdalkali bzw. Seltenerdmetall). Es sind zwar die Verbindungen  $\text{BaGeSe}_3$  und  $\text{BaSnSe}_3$  [60] in der Literatur erwähnt, jedoch sind ihre Strukturen bisher nicht geklärt.  $\text{SrGeSe}_3$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (Abb. 4.1), in dem je zwei kantenverknüpfte  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder ein Hexaselenodigermanat-Anion bilden (Abb. 4.2). Da die Verbindung drei kristallographisch unterschiedliche Ge-Atome enthält, resultieren aufgrund der Symmetrie zwei unterschiedliche Sorten von Tetraederdoppeln. Das eine Tetraederdoppel wird durch Kantenverknüpfung des  $\text{Ge}_1\text{Se}_4$ - mit dem  $\text{Ge}_3\text{Se}_4$ -Tetraeder gebildet, das zweite Tetraederdoppel wird durch Kantenverknüpfung zweier  $\text{Ge}_2\text{Se}_4$ -Tetraeder erzeugt. Da die beiden Tetraederdoppel nahezu gleich sind, ist in Abb. 4.2 nur ein Hexaselenodigermanat-Anion detailliert gezeigt. Die Abweichung von der idealen  $D_{2h}$  ( $mmm$ )-Symmetrie eines kantenverknüpften Tetraederdoppels ist bei beiden Anionen nur gering und wird vermutlich durch Packungseffekte sowie durch die Bildung eines gespannten Vierrings verursacht. Bereits 1972 sind von *Krebs* [13]  $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$  - bzw.  $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$  - Anionen untersucht worden. Auch diese Anionen weisen keine ideale  $D_{2h}$ -Symmetrie auf, was sich auf Selenodigermanate übertragen wie folgt erklären läßt. Der Ge-Se-Ge-Se-Ring ist ein Grund für die deutliche Verzerrung der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder. Se-Ge-Se-Bindungswinkeln von  $93 - 96^\circ$  im Ring stehen Werte von  $107 - 113^\circ$  zwischen den sich stark abstoßenden formal einfach negativ geladenen endständigen Se-Atomen gegenüber. Dem entsprechen höhere p-Anteile der bindenden Orbitale für die  $\sigma$ -Bindungen innerhalb des Ringes, gegenüber höheren s-Anteilen in den endständigen Bindungen. Bei dem dimeren Tetraederanion sind die verbrückenden Ge-Se-Bindungen mit einem Mittelwert von  $2.43 \text{ \AA}$  gegenüber der Summe der Kovalenzradien verlängert, während die endständigen Bindungen mit einem Mittelwert von  $2.32 \text{ \AA}$  gegenüber diesem Wert verkürzt sind (Summe der Kovalenzradien nach Pauling  $2.39 \text{ \AA}$  [61]). Diese Unterschiede sind zumindest zum Teil auf Differenzen in den  $\sigma$ -Bindungsstärken als Folge unterschiedlicher Überlappung zurückzuführen. Daneben ist in den endständigen Bindungen auch noch mit  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Bindungsanteilen zu rechnen.

Die Anordnung zweier über eine Kante verknüpfter Tetraeder wie in  $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$  ist zwar in der Literatur [13,15,62,63] bereits bekannt, dennoch treten in dieser Verbindung neue strukturelle Aspekte auf. Im Gegensatz zu dem Thiogermanat  $\text{Na}_4\text{Ge}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  bzw.

dem Thiostannat  $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{S}_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , die beide mit Kristallwasser kristallisieren, wird bei  $\text{SrGeSe}_3$  das Kation direkt von den Selenatomen koordiniert, die an die Tetraederdoppel gebunden sind und nicht von sechs Sauerstoffatomen des Kristallwassers in Form eines Oktaeders. Vergleicht man  $\text{SrGeSe}_3$  mit dem wasserfreien Selenogermanat  $\text{K}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$ , fällt die Koordination des Kation auf [20]. Das Kalium wird von sechs Se-Atomen in Form eines Oktaeders koordiniert, während das Strontium von sieben Se-Atomen in Form eines stark verzerrten, einfach überkappten trigonalen Prismas koordiniert wird. Dies ist besonders auffällig, da der Ionenradius [61] des  $\text{K}^{1+}$  (1.38 Å) deutlich größer ist als der des  $\text{Sr}^{2+}$  (1.22 Å).

Obwohl sich die Silikate und die Chalkogenogermanate im Bezug auf ihren Aufbau sehr ähnlich verhalten, sind bei den Silikaten keine  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ -Einheiten bekannt. Der Grund hierfür sind die kurzen Si-O-Abstände in den  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. Die Kantenverknüpfung zweier  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu einem dem Hexaselenodigermanatanion analogen Tetraederdoppel, hätte zur Folge, daß sich die  $\text{Si}^{4+}$ -Kationen zu nahe kämen. Das Motiv der kantenverknüpften  $\text{SiQ}_4$ -Tetraeder (Q = Chalkogen) wird erst bei den höheren Homologen des Sauerstoffs beobachtet, beispielsweise baut sich  $\text{SiS}_2$  [64] aus Ketten kantenverknüpfter  $\text{SiS}_4$ -Tetraeder auf.

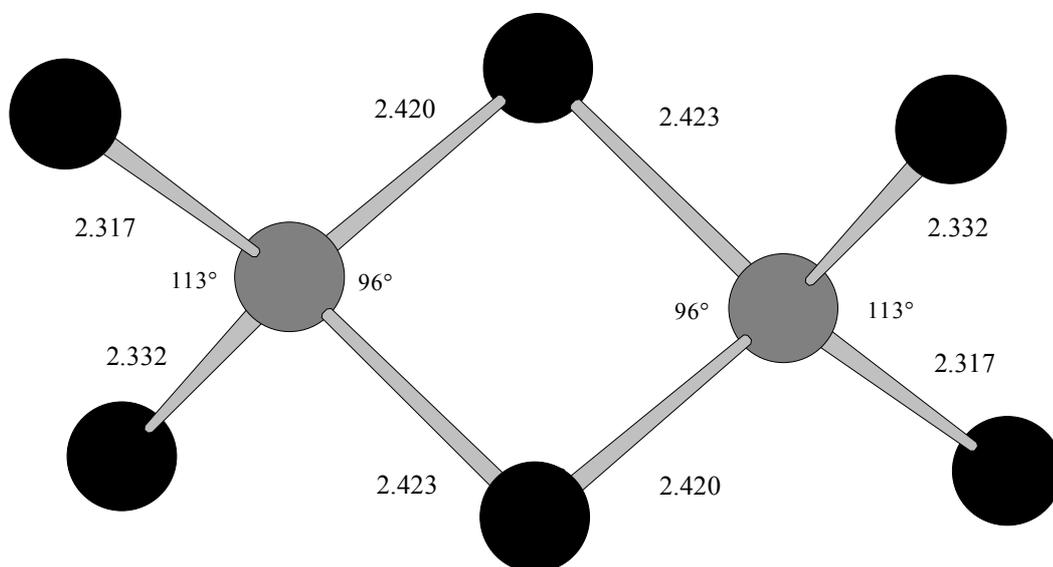
Abbildung 4.1:



*Kristallstruktur von SrGeSe<sub>3</sub>*

*Ge<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-Tetraederdoppel dunkelgrau, Sr-Atome hellgrau*

Abbildung 4.2:



*Hexaselenodigermantanion:*

*Schwarze Kugeln Selen, graue Kugeln Germanium, Abstände in Å*

## 4.2 $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ und $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$

Die neuen Selenogermanate  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  wurden durch Erhitzen stöchiometrischer Gemenge aus Strontiumselenid bzw. Europiumgermanid und den Elementen auf  $750^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Verbindungen fallen als transparente orange (Sr) und rubinrote (Eu) Pulver an und zeigen auch nach Wochen keine Veränderungen an der Luft. Erste Pulverdiagramme der Präparate konnten keinen bisher bekannten ternären oder binären Verbindungen in dem System A-Ge-Se (A = Sr, Eu) zugeordnet werden.  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  zeigen sehr ähnliche Reflexmuster. Dies ließ bereits vor der Strukturanalyse vermuten, daß die Europium- und die Strontiumverbindung im gleichen Strukturtyp kristallisieren. Aus den Präparaten wurden plättchen- bzw. quaderförmige Kristalle ausgelesen und auf dem AED bzw. dem IPDS untersucht. Die Untersuchungen lieferten in beiden Fällen primitive Kristallgitter und folgende Gitterkonstanten:

$$\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5: a = 8.421(4) \text{ \AA}, b = 12.235(4) \text{ \AA}, c = 9.127(3) \text{ \AA}, \beta = 93.67(4)^\circ$$

$$\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5: a = 8.450(7) \text{ \AA}, b = 12.291(6) \text{ \AA}, c = 9.178(6) \text{ \AA}, \beta = 93.71(7)^\circ$$

Die Messung der Reflexintensitäten lieferte im Fall von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  7707 Reflexe und im Fall von  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  8079 Reflexe, von denen nach der Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 999 bzw. 1794 Reflexe der Bedingung  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  gehorchten. Dabei wurden die Auslöschungsbedingungen  $h0l : h+l = 2n$  und  $0k0$  mit  $k = 2n$  gefunden. Daraus resultiert das Beugungssymbol  $2/mP-2_1/n-$ . Mit diesem Beugungssymbol ist nur die Raumgruppe  $P2_1/n$  verträglich. Die Punktlagen für die Strukturverfeinerung konnten mit den direkten Methoden in der Raumgruppe  $P2_1/n$  ermittelt werden. Die Rechnungen konvergierten im Falle von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  bei einem konventionellen R-Wert von 6.2 %, bei  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  betrug der R-Wert 5.7 %. Die Strukturdaten der Selenogermanate sind in Tabelle 4.3 aufgelistet, Tabelle 4.4 zeigt die wichtigsten Atomabstände und Winkel von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ .

**Tabelle 4.3:** Strukturdaten von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 

Empirische Formel:	$\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$	$\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$
Raumgruppe:	$P2_1/n$ (Nr. 14)	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]:	$a = 8.421(4)$ $b = 12.235(4)$ $c = 9.127(3)$ $\beta = 93.67(4)^\circ$	$a = 8.445(2)$ $b = 12.302(2)$ $c = 9.179(2)$ $\beta = 93.75(3)^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]:	$V = 938.4(4)$	$V = 951.6(4)$
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	4	4
Dichte (theoretisch) [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]:	5.96	4.99
Meßgerät:	IPDS	AED
Meßbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$
hkl-Bereich:	$-11 \leq h \leq 11$ $-17 \leq k \leq 17$ $-12 \leq l \leq 12$	$-13 \leq h \leq 13$ $-11 \leq k \leq 19$ $0 \leq l \leq 14$
Anzahl der Reflexe:		
gemessen:	7707	8079
$R_{\text{int}}$ :	0.131	0.057
symmetrieunabhängige:	2757	4360
$ F_0^2  > 4\sigma(F_0^2)$ :	999	1794
Absorptionskorrektur:	numerisch	$\psi$ -scan
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]:	38.30	25.13
$T_{\text{min}}$ :	0.168	0.293
$T_{\text{max}}$ :	0.560	0.746
$R_1$ :	6.2	5.7
$wR_2$ :	14.4	7.6

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ (grau unterlegt) und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ . Besetzte Punktlage 4e

	x	y	z	Ueq
Eu1	0.0432(3)	0.1627(2)	0.0304(3)	236(5)
Sr1	0.0448(3)	0.1627(1)	0.0323(2)	142(5)
Eu2	0.5587(3)	0.3042(2)	0.0206(3)	243(5)
Sr2	0.5605(3)	0.3032(2)	0.0218(2)	148(5)
Ge1	0.4932(5)	0.0503(4)	0.3351(5)	187(9)
Ge1	0.4951(3)	0.0505(2)	0.3358(3)	97(5)
Ge2	0.8002(5)	0.4797(4)	0.3133(5)	178(9)
Ge2	0.7996(3)	0.4809(2)	0.3192(2)	0.0093(5)
Se1	0.2030(5)	0.4419(4)	0.4553(5)	214(9)
Se1	0.2032(3)	0.4427(2)	0.4567(3)	132(5)
Se2	0.5363(5)	0.5074(4)	0.2159(5)	218(9)
Se2	0.5380(2)	0.5082(2)	0.2145(2)	119(5)
Se3	0.3141(5)	0.2133(4)	0.7922(5)	211(9)
Se3	0.3144(3)	0.2118(2)	0.7937(2)	120(5)
Se4	0.1593(5)	0.4106(4)	0.0595(5)	216(9)
Se4	0.1583(2)	0.4118(2)	0.0602(2)	123(5)
Se5	0.3431(5)	0.2059(4)	0.2782(5)	202(9)
Se5	0.3449(3)	0.2050(2)	0.2797(2)	118(5)

**Tabelle 4.4:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 

<b><math>\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5</math></b>							
Eu1	Se2	3.104(5)	Eu2	Se3	3.045(5)	Se4 – Ge1 – Se5	112.3(2)
	Se1	3.118(5)		Se2	3.074(5)	Ge2 – Ge1 – Se5	124.3(2)
	Se4	3.194(5)		Se3	3.184(5)	Ge2 – Ge1 – Se4	113.3(2)
	Se5	3.199(5)		Se2	3.225(5)	Se4 – Ge1 – Se2	107.4(2)
	Se3	3.313(5)		Se5	3.293(5)	Se4 – Ge1 – Se3	95.5(2)
	Se5	3.323(5)		Se1	3.316(5)	Se4 – Ge1 – Se1	98.4(2)
	Se1	3.443(5)		Se5	3.369(5)		
	Se3	3.515(5)		Se4	3.646(5)	Se2 – Ge2 – Se1	102.5(2)
						Se3 – Ge2 – Se1	119.3(2)
Ge1	Se5	2.326(6)	Ge2	Se1	2.324(6)	Se3 – Ge2 – Se2	99.3(2)
	Se4	2.378(6)		Se2	2.364(6)	Ge1 – Ge2 – Se5	114.3(2)
	Se4	2.453(6)		Se3	2.373(6)	Ge1 – Ge2 – Se6	115.3(2)
	Ge2	2.433(6)		Ge1	2.433(6)	Ge1 – Ge2 – Se4	105.5(2)
<b><math>\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5</math></b>							
Sr1	Se2	3.117(3)	Sr2	Se3	3.065(3)	Se5 – Ge1 – Se4	117.8(1)
	Se1	3.197(3)		Se2	3.094(3)	Se5 – Ge1 – Ge2	124.2(1)
	Se4	3.217(3)		Se3	3.188(3)	Se5 – Ge1 – Se4	107.5(1)
	Se5	3.220(3)		Se2	3.247(3)	Se4 – Ge1 – Ge2	113.6(1)
	Se3	3.316(3)		Se5	3.308(3)	Se4 – Ge1 – Ge2	99.0(1)
	Se5	3.331(3)		Se1	3.325(3)	Se4 – Ge1 – Se4	95.2(1)
	Se1	3.440(3)		Se5	3.379(3)		

---

	Se3	3.541(3)		Se4	3.688(3)		
Ge1	Se5	2.324(3)	Ge2	Se1	2.316(3)	Se1 – Ge2 – Se2	103.1(1)
	Se4	2.380(3)		Se2	2.355(3)	Se1 – Ge2 – Se3	118.4(1)
	Se4	2.446(3)		Se3	2.381(3)	Se1 – Ge2 – Ge1	114.8(1)
	Ge2	2.432(3)	Ge1	2.432(3)		Se2 – Ge2 – Se3	99.6(1)
						Se2 – Ge2 – Ge1	114.8(1)
						Se3 – Ge2 – Ge1	105.5(1)

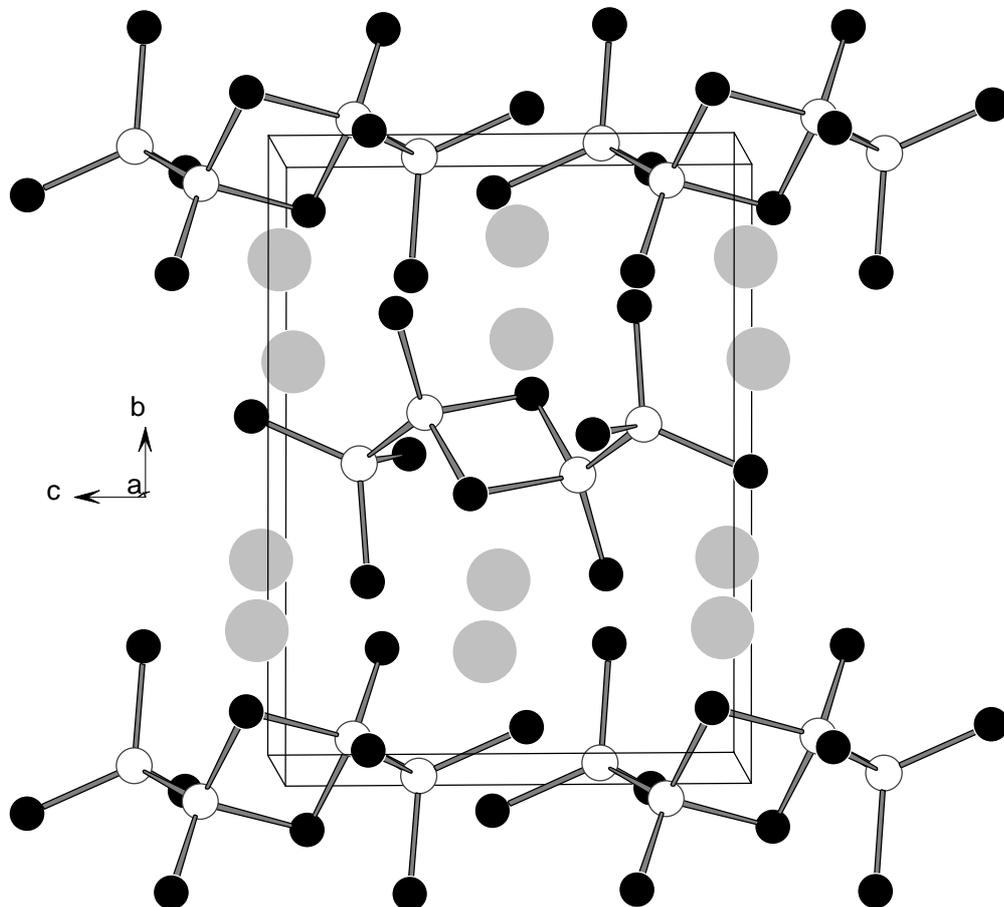
---

Die isotypen Verbindungen  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  kristallisieren in einem neuen monoklinen Strukturtyp mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die dazugehörigen Pulverdiagramme lassen sich mit den Einkristalldaten widerspruchsfrei indizieren. Das auffälligste Merkmal der neuen Struktur (Abb. 4.3) sind isolierte  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$ -Anionen, die etwa entlang  $[101]$  orientiert sind. Ihre Ladung wird durch  $\text{Eu}^{2+}$  bzw.  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen ausgeglichen. Eu1 (Sr1) wird von acht Se-Atomen in Form eines verzerrten und zweifach überkappten trigonalen Prismas koordiniert. Eu2 (Sr2) hat eine quadratisch-antiprismatische Koordinationssphäre aus Se-Atomen. Germanium ist vierfach koordiniert: drei Se-Atome und ein Ge-Atom bilden ein verzerrtes Tetraeder mit einer homonuklearen Ge-Ge-Bindung. Abbildung 4.4 zeigt geometrische Details des  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$ -Anions. Im Gegensatz zu den nichtzentrosymmetrischen  $[\text{GeSe}_4]^{4-}$ -Tetraedern in  $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$  ist das  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$ -Anion zentrosymmetrisch aufgebaut. Die Ge-Se-Bindungen werden von der Ge-Ge-Bindung nicht beeinflusst und betragen 2.32 Å bis 2.45 Å. Sie liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die Summe der kovalenten Radien von Germanium und Selen (2.36 Å) [61]. Ähnliche Se-Ge-Bindungslängen sind auch bei anderen Chalkogenogermanaten gefunden worden [65]. Die beiden Ge-Ge-Hanteln ( $d_{\text{Ge-Ge}} = 2.43$  Å) sind über zwei Se-Atome verbrückt, so daß ein verzerrter Vierring gebildet wird. Das  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$ -Anion ist vergleichbar mit zwei ethananalogen  $\text{Se}_3\text{Ge-GeSeSe}_{2/2}$ -Fragmenten, die sich zwei Se-Atome teilen. Einzelne  $[\text{Ge}_2\text{Se}_6]^{6-}$ -Anionen sind bereits bei  $\text{K}_6\text{Ge}_2\text{Se}_6$  [20] beobachtet worden. Darin nehmen die  $\text{Se}_3\text{Ge-GeSe}_3$ -Gruppen eine „staggered“ Konformation ein, was aus Gründen der Abstoßung der freien Elektronenpaare plausibel erscheint. Im Gegensatz dazu

ist die Konformation der  $\text{Se}_3\text{Ge-GeSeSe}_{2/2}$ -Gruppen in  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  „eclipsed“, mit einem Se2-Se4-Abstand von 4.74 Å. Dieser Abstand beträgt mehr als das Zweifache des van der Waals Radius des Selens (2.0 Å) [61]. Wäre die terminale  $\text{GeSe}_3$ -Gruppe um  $180^\circ$  um die Ge-Ge-Bindung gedreht, um eine „staggered“ Konformation zu erreichen, würde der Abstand zu dem terminalen Se4-Atom der benachbarten  $\text{GeSeSe}_{2/2}$ -Gruppe nur 4.38 Å betragen. Aus diesem Grund wäre eine „staggered“ Konformation im vorliegenden Fall energetisch ungünstiger. Zu bedenken ist hier jedoch, daß es sich hier nicht um freie Ionen handelt, sondern um Baueinheiten in einem dicht gepackten Festkörper. Es ist daher davon auszugehen, daß die hier gefundene Anordnung wesentlich den Packungseffekten und dem Koordinationsanspruch des  $\text{Eu}^{2+}$ - bzw. des  $\text{Sr}^{2+}$ -Kations Rechnung trägt.

Unter Berücksichtigung der Ge-Ge-Bindungen in  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  hat Germanium die formale Oxidationsstufe  $\text{Ge}^{3+}$ . Somit lassen sich die Verbindungen elektronenpräzise als  $(\text{Eu}^{2+})_2(\text{Ge}^{3+})_2(\text{Se}^{2-})_5$  und  $(\text{Sr}^{2+})_2(\text{Ge}^{3+})_2(\text{Se}^{2-})_5$  formulieren, worin sich auch die Farblosigkeit und Transparenz der Verbindungen widerspiegelt. Bisher wurde  $\text{Ge}^{3+}$  nur bei binären Verbindungen wie dem glasartigen  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  [19] und ternären Phasen der Zusammensetzung  $\text{A}_6\text{Ge}_2\text{Q}_6$  (A = Na, K, Q = S, Se, Te) beobachtet. Diese Verbindungen enthalten  $[\text{Ge}_2\text{Q}_6]^{6-}$ -Gruppen mit kovalenten Ge-Ge-Bindungen [20]. Die homologen Tellurosilikate(III)  $\text{K}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$  und Tellurostannate(III)  $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$  sind ebenfalls bekannt [66,67].

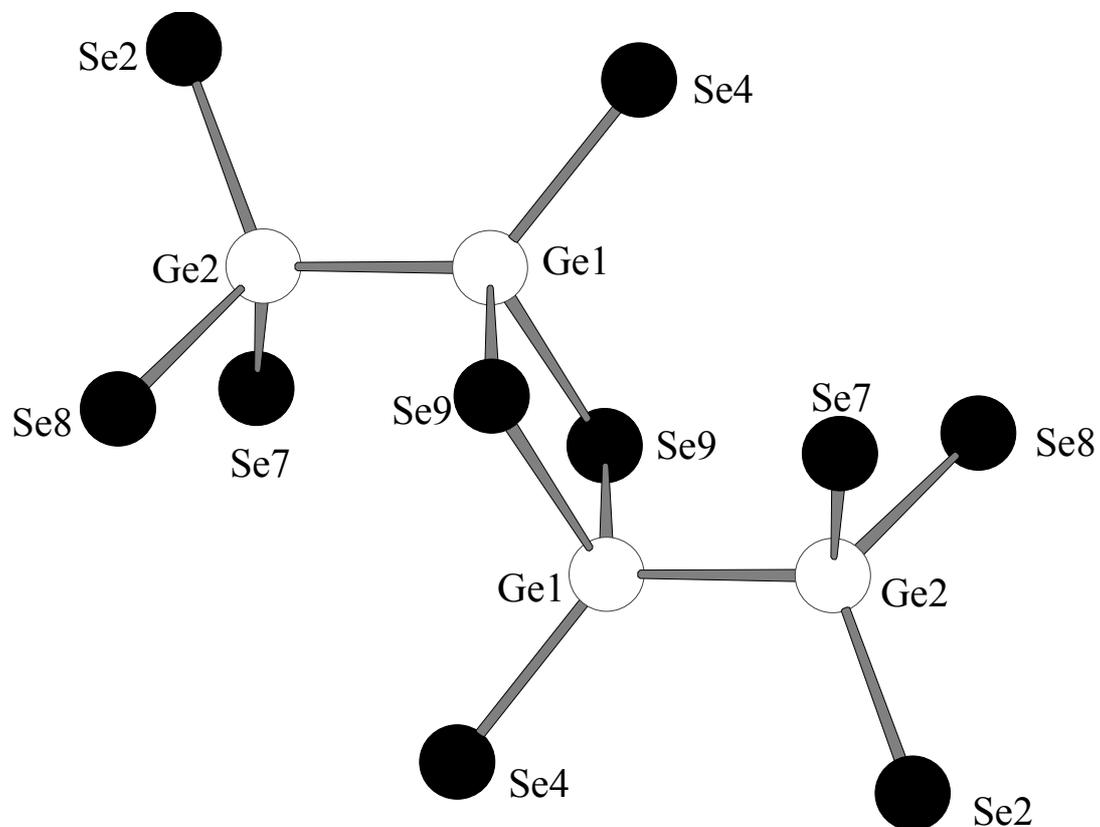
Abbildung 4.3:



*Kristallstruktur von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  bzw.  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$*

*Schwarze Kugeln: Se, graue Kugeln: Eu bzw. Sr, grauschraffierte Kugeln Ge*

Abbildung 4.4:



$[Ge_4Se_{10}]^{8-}$ -Anion der Verbindungen  $Eu_2Ge_2Se_5$  und  $Sr_2Ge_2Se_5$

#### 4.2.1 Physikalische Untersuchungen an $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$

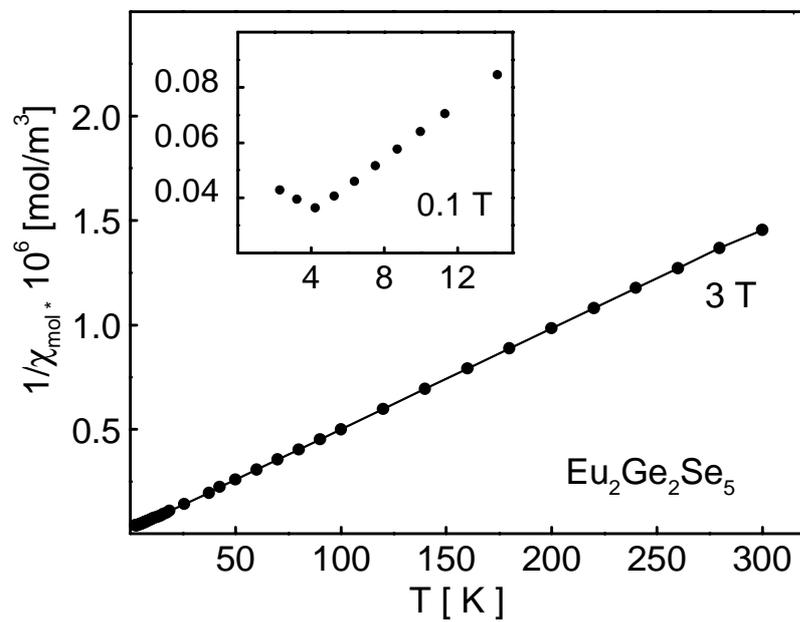
##### Magnetische Eigenschaften und Mössbauerspektroskopie

Das magnetische Verhalten von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  wurde untersucht und ergänzend hierzu wurde der Valenzzustand des Europiums mittels Mössbauerspektroskopie bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 4.5 wiedergegeben. Eine leichte Krümmung weist auf einen kleinen temperaturunabhängigen Anteil hin, deshalb wurde die Kurve oberhalb von 20 K mit einem modifizierten Curie-Weiss Ausdruck ( $\chi = \chi_0 + C/(T-\Theta)$ ) angepaßt. Daraus resultierte eine paramagnetische Curie-Temperatur von  $-4(1)$  K mit einem experimentellen magnetischen Moment von  $8.10(5) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$  und einem temperaturunabhängigen Anteil von  $\chi_0 = 1.1(1) \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Das ermittelte magnetische Moment von  $8.10(5) \mu_{\text{B}}/\text{Eu}$  entspricht fast dem Wert des freien  $\text{Eu}^{2+}$ -Ions ( $7.94 \mu_{\text{B}}$ ); dies belegt nochmals die elektrovalente Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ . Im äußeren Feld von 0.1 T ordnet die Verbindung antiferromagnetisch bei  $T_{\text{N}} = 4.2$  K (Fenster in Abb. 4.5).

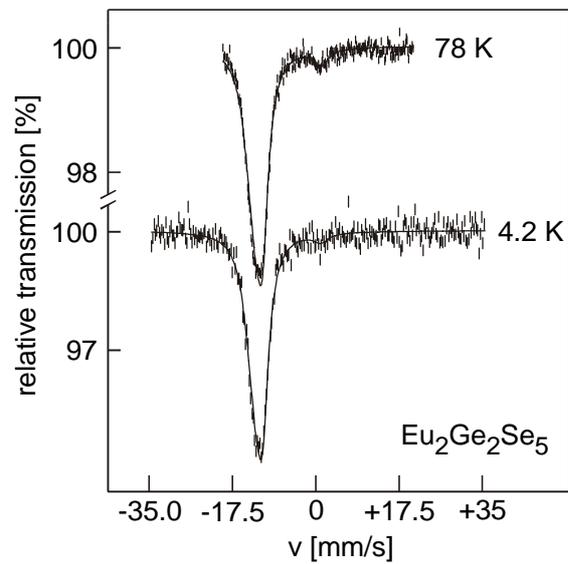
Zur weiteren Absicherung der experimentellen Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen wurden von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$   $^{151}\text{Eu}$ -Mössbauerspektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Abb. 4.6). Dabei beobachtet man oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 78 K ein einzelnes Signal bei einer Isomeriewerschiebung von  $-12.69(5)$  mm/s. Die experimentelle Linienbreite liegt mit  $\Gamma = 2.9(2)$  mm/s nahe an der natürlichen Linienbreite von  $\Gamma = 2.3$  mm/s. Eine solche Isomeriewerschiebung ist typisch für Verbindungen mit zweiwertigem Europium. In dem Spektrum wird ein geringer Anteil an  $\text{Eu}^{3+}$  (4 %) gefunden, der höchstwahrscheinlich auf eine partielle Oxidation der Probe während der Messung zurückzuführen ist. Diese Verunreinigung tritt bei einer Isomeriewerschiebung von 1 mm/s auf und wurde bei der Anpassung der Messkurven mit berücksichtigt. Bei der Néel-Temperatur von 4.2 K erkennt man im  $^{151}\text{Eu}$ -Spektrum von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  eine kleine Aufweitung der Linienbreite auf  $3.1(5)$  mm/s, was auf eine beginnende Hyperfeinaufspaltung hindeutet. Bei noch tieferen Temperaturen, die mit dem verwendeten Mössbauer-spektrometer nicht möglich waren, ist eine größere Hyperfeinaufspaltung zu erwarten.

Abbildung 4.5:



*Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität des  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$*

Abbildung 4.6:



*$^{151}\text{Eu}$  Mössbauerspektrum des  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$*

### 4.3 Ba<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

Eu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> und Sr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> bilden einen neuen Strukturtyp mit bisher unbekanntem [Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]<sup>8-</sup>-Anionen. Die Isotypie der Eu- und Sr-Verbindung ist aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien plausibel. Anschließend sollte überprüft werden, ob der Austausch von Sr<sup>2+</sup>-Ionen durch die deutlich größeren Ba<sup>2+</sup>-Ionen unter Erhalt der Struktur möglich ist. Die Umsetzung eines stöchiometrischen Gemenges von BaSe, Ge und Se bei 750° C und mehrmaliges Tempern bei derselben Temperatur, ergab ein rotes homogenes Pulver, welches auch nach Wochen keine Veränderungen an der Luft zeigte. Das Röntgenpulverdiagramm zeigte nicht das Reflexmuster der Verbindungen des Sr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>-Strukturtyps. Aus dem Präparat wurde ein transparenter roter Kristall ausgelesen und nach vorheriger Überprüfung durch Schwenkaufnahmen auf dem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Dies ergab ein orthorhombisch-primitives Gitter, mit  $a = 12.594(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.174(6) \text{ \AA}$  und  $c = 9.160(3) \text{ \AA}$ . Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Diffraktometer lieferte 4406 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scan) und der Symmetriereduktion 1337 Reflexe der Bedingung  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  gehorchten. Aus den Auslöschungsbedingungen  $0kl : k+l = 2n$  und  $h0l : h = 2n$  resultiert das Beugungssymbol  $mmmPn-a$ . Damit sind die Raumgruppen  $Pn2_1a$  und  $Pnma$  möglich. Mit Hilfe der direkten Methoden konnten die Positionen aller Atome lokalisiert und in  $Pnma$  beschrieben werden. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tabelle 4.5 zusammengefasst, wichtige Atomabstände und Winkel der Verbindung sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

**Tabelle 4.5:** Strukturdaten von Ba<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

Empirische Formel:	Ba <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>
Raumgruppe:	Pnma (Nr. 62)
Gitterkonstanten [Å]:	a = 12.594(3) b = 9.174(2) c = 9.160(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 1058.3(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	4
Dichte (theoretisch) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.11
Meßgerät:	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 65°
hkl-Bereich:	0 ≤ h ≤ 19 -13 ≤ k ≤ 0 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der Reflexe:	
gemessen:	4406
R <sub>int</sub> :	0.077
symmetrieunabhängige:	2203
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	1346
Absorptionskorrektur:	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	23.09
T <sub>min</sub> :	0.205
T <sub>max</sub> :	0.741
R <sub>1</sub> :	0.041
w R <sub>2</sub> :	0.102

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] für  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 

Besetzte Punktlagen: 8d: (x, y, z); 4c: (x, 1/4, z)

	Ba auf 8d	Ge1 auf 4c	Ge2 auf 4c	Se1 auf 4c	Se2 auf 8d	Se3 auf 4c	Se4 auf 4c
x	0.3223(1)	0.4030(1)	0.9661(1)	0.2225(1)	0.4422(1)	0.2836(1)	0.0059(1)
y	0.9950(1)	¼	¼	¼	0.0436(1)	¼	¼
z	0.3790(1)	0.6821(2)	0.4711(2)	0.6149(2)	0.8258(1)	0.1193(2)	0.0287(2)
$U_{\text{eq}}$	122(2)	95(3)	156(4)	117(3)	133(2)	129(3)	121(3)

**Tabelle 4.6:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 

Ba	Se1	3.350(1)	Ge1	Se4	2.325(2)	Se4 – Ge1 – Se1	108.7(1)
	Se3	3.371(1)		Se1	2.356(2)	Se4 – Ge1 – Se2	110.3(1)
	Se2	3.385(2)		Se2 2x	2.359(1)	Se4 – Ge1 – Se2	110.3(1)
	Se4	3.394(1)				Se1 – Ge1 – Se2	110.4(1)
	Se4	3.408(1)				Se1 – Ge1 – Se2	110.4(1)
	Se3	3.417(1)	Ge2	Se3	2.443(3)	Se2 – Ge1 – Se2	106.8(1)
	Se1	3.424(1)		Se2 2x	2.672(2)		
	Se2	3.527(1)				Se3 – Ge2 – Se2	97.5(1)
						Se3 – Ge2 – Se2	97.5(1)
						Se2 – Ge2 – Se2	90.3(1)

Wie das Ergebnis der Strukturbestimmung zeigt, kristallisiert  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  in einem neuen Strukturtyp mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Mit den Einkristalldaten läßt sich das Pulverdiagramm der Verbindung vollständig indizieren. Im Gegensatz zu der Strontium- und Europiumverbindungen gleichen Formeltyps werden in  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  (Abb. 4.7) wiederum neuartige  $(\text{Ge}_2\text{Se}_5)^{4-}$ -Anionen aufgebaut. Die  $(\text{Ge}_2\text{Se}_5)^{4-}$ -Gruppen sind entlang [001] ausgerichtet und treten entlang [100] nach jeder halben Translationsperiode auf, wobei sie um  $180^\circ$  um die kristallographische a-Achse gedreht und entlang [010] um eine halbe Translationsperiode verschoben sind.

Details des  $(\text{Ge}_2\text{Se}_5)^{4-}$ -Anions zeigt Abbildung 4.8. Es leitet sich von einem kantenverknüpften  $\text{Ge}_2\text{Se}_6$ -Tetraederdoppel ab, in dem ein Se-Atom formal durch das einsame Elektronenpaar eines  $\text{Ge}^{\text{II}}$  ersetzt ist. Verbindungen, in denen  $\text{Ge}^{2+}$  neben  $\text{Ge}^{4+}$  vorliegt sind zwar in der Literatur bekannt [68], aber bisher sehr selten beobachtet worden. Die Se- $\text{Ge}^{2+}$ -Bindungen sind aufgeweitet gegenüber den Se- $\text{Ge}^{4+}$ -Bindungen. Ursache dafür ist die niedrigere Oxidationsstufe des  $\text{Ge}^{2+}$  und die somit geringere Anziehung der formal negativ geladenen Se-Atome, sowie der größere Ionenradius von  $\text{Ge}^{2+}$ . Verglichen mit den Se-Ge-Bindungen im binären GeSe ( $2.56 \text{ \AA} - 2.57 \text{ \AA}$ ) [18] findet man eine kürzere Se- $\text{Ge}^{2+}$ -Bindung ( $2.44 \text{ \AA}$ ) zu dem terminalen Se-Atom und längere Bindungen ( $2.67 \text{ \AA}$ ) zu den verbrückenden Se-Atomen. Die  $\text{Ge}^{4+}$ -Se-Bindungen ( $2.33 \text{ \AA} - 2.36 \text{ \AA}$ ) liegen im Bereich der Summe der kovalenten Radien von Germanium und Selen ( $2.36 \text{ \AA}$ ) [61]. Die Se- $\text{Ge}^{2+}$ -Se-Winkel am  $\text{Ge}^{2+}$  liegen zwischen  $90^\circ$  und  $98^\circ$  und weichen damit über 15 % vom idealen Tetraederwinkel ab. Erwartungsgemäß werden die sonst so „starren“  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder mit ihren kovalenten Ge-Se-Bindungen stark verzerrt, sobald ein Se-Atom fehlt und formal durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist.  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  ist eine statisch gemischtvalente Verbindung. Innerhalb des komplexen Anions koexistieren zweiwertiges  $\text{Ge}^{2+}$  und vierwertiges  $\text{Ge}^{4+}$  nebeneinander, was außerordentlich bemerkenswert ist wenn man bedenkt, daß diese Substanz bei Temperaturen um  $750^\circ \text{ C}$  entsteht, ohne daß  $\text{Ge}^{2+}$  von Se zu  $\text{Ge}^{4+}$  oxidiert wird. Die Koexistenz von  $\text{Ge}^{2+}$  und  $\text{Ge}^{4+}$  wurde auch in  $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_4$  beobachtet, wobei  ${}^1[\text{Ge}_2^{\text{II}}\text{Ge}^{\text{IV}}\text{S}_8]^{4-}$ -Ketten gebildet werden [68]. Im Einklang mit der Transparenz und Farblosigkeit läßt sich  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  elektronenpräzise als  $(\text{Ba}^{2+})_2\text{Ge}^{2+}\text{Ge}^{4+}(\text{Se}^{2-})_5$  formulieren.

Abbildung 4.7:

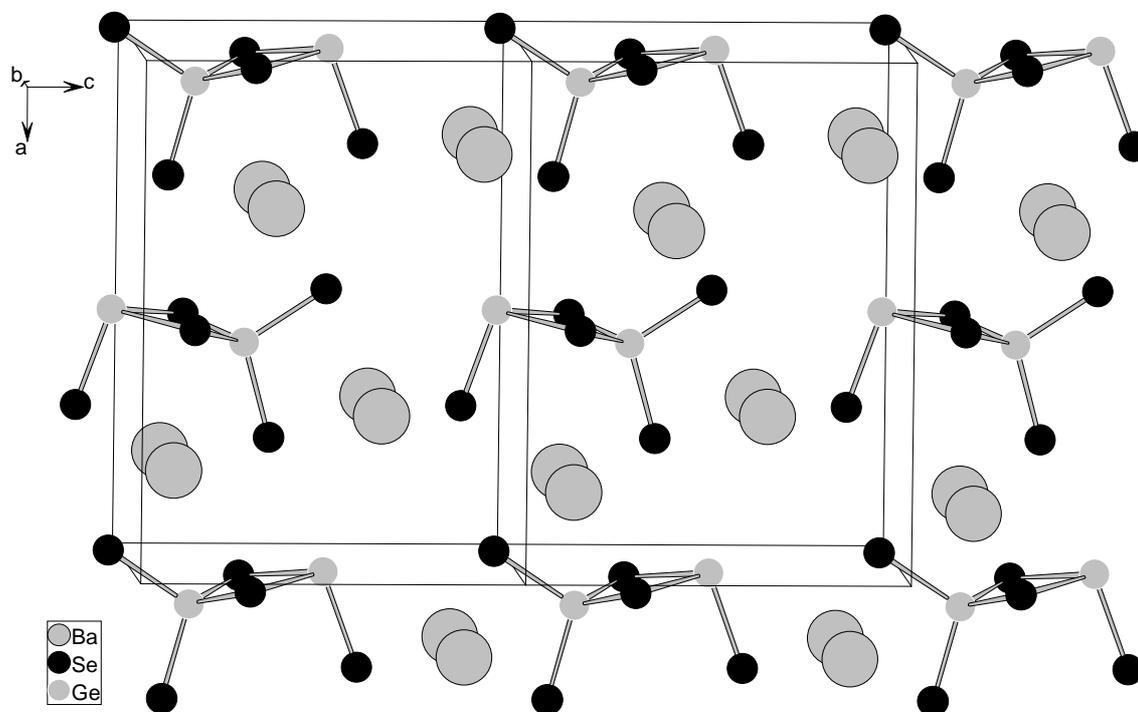
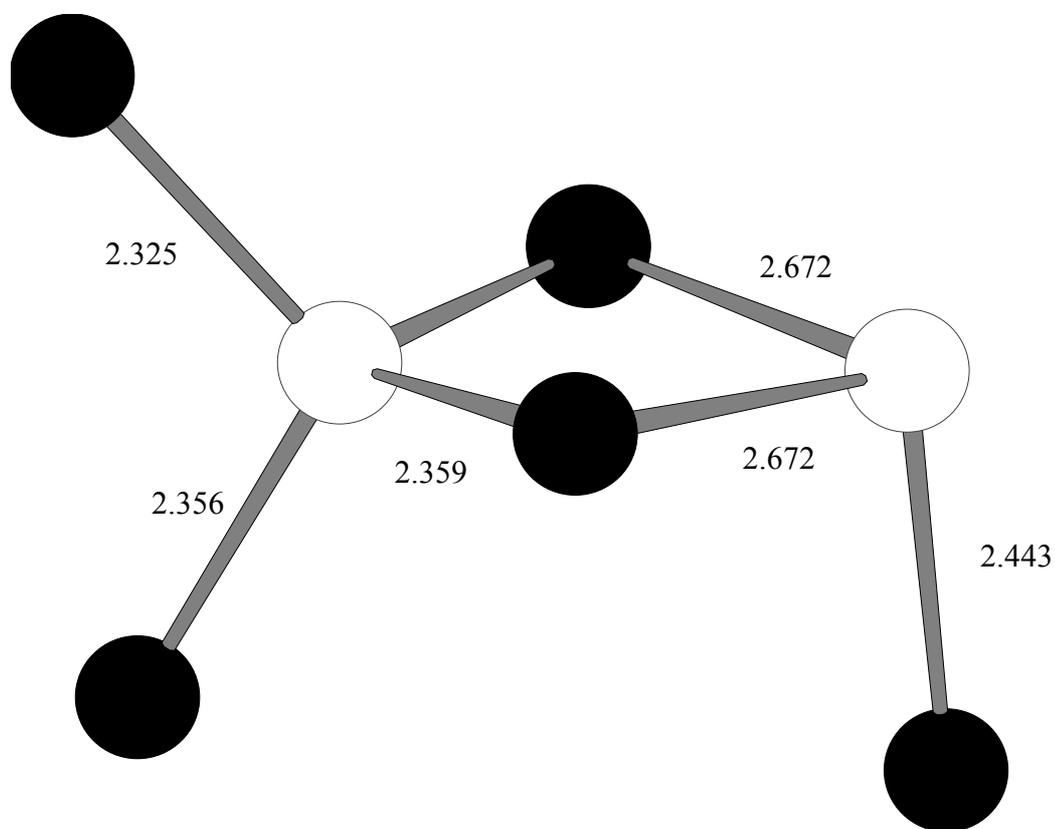
*Kristallstruktur von  $Ba_2Ge_2Se_5$*

Abbildung 4.8:



$(\text{Ge}_2\text{Se}_5)^{4-}$ -Anion: schwarze Kugeln Se, grauschraffierte Kugeln Ge

## 5 Quaternäre Verbindungen mit Übergangsmetallen

### 5.1 Vorbemerkungen

Die bisher vorgestellten ternären Verbindungen der Zusammensetzung  $A_2GeQ_4$  bauen sich aus isolierten  $(GeS_4)^{4-}$ - bzw.  $(GeSe_4)^{4-}$ -Anionen und dazwischen eingelagerten  $A^{2+}$ -Kationen ( $A^{2+} = Ba^{2+}, Sr^{2+}$  und  $Eu^{2+}$ ) auf. Es lag die Vermutung nahe, daß es gelingen sollte, einen Teil der A-Elemente in diesen Verbindungen durch einwertige bzw. zweiwertige Nebengruppenelemente zu ersetzen. Durch den Ersatz eines A-Elements gegen ein zweiwertiges Nebengruppenmetallkation würde so zwar die Ladungsbilanz einer neuen Verbindung  $[A^{2+}M^{2+}(GeQ_4)^{4-}]$  unbeeinträchtigt bleiben, jedoch sollten sich aufgrund des geringeren Koordinationsbedarfs des Nebengruppenmetallkations gegenüber dem A-Element neue Strukturen bilden. Noch deutlicher sollte sich der Einbau von zwei einwertigen Nebengruppenmetallkationen anstelle eines A-Elements auswirken, da nun zwei kleinere Teilchen unter Erhalt der Ladungsbilanz in den Kristallverband eingebaut werden müssen. Solche Verbindungen sind von den Stannaten und einigen Thiogermanaten [2,3,69,70,71] bereits bekannt. Erwähnt seien hier die von *Teske* synthetisierten Thiogermanate  $BaAg_2GeS_4$  und  $SrCu_2GeS_4$  [72,73]. Bei diesen Verbindungen ist das Erdalkalmetallatom quadratisch-antiprismatisch und das Nebengruppenelement tetraedrisch bzw. verzerrt tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Germanium und Schwefel bilden nahezu ideale und kovalent gebundene  $GeS_4$ -Tetraeder. Auch Verbindungen mit zweiwertigen Nebengruppenelementen wie  $BaCdGeS_4$  sind bekannt [80]. Die Koordination der Ba- und Ge-Atome ist identisch mit der in  $BaAg_2GeS_4$ . Die Cd-Atome sind ebenfalls tetraedrisch von Schwefel umgeben, jedoch wird in diesem Fall nur eine statt zwei Tetraederlücken im Kristallverband besetzt. Hieraus resultiert ein anderes Verknüpfungsmuster der einzelnen Koordinationspolyeder, welches zu einer anderen Struktur führt. Dennoch ist bis heute nicht geklärt, welche Bedingungen für das Auftreten der verschiedenen Strukturmuster entscheidend sind. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Chalkogogermanate der unedlen Metalle mit Nebengruppenelementen dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Die allgemeine Zusammensetzung dieser Chalkogogermanate lautet  $A_xM_yGeQ_4$  ( $A$  = Erdalkalimetall bzw. Seltenerdmetall,  $M$  = Nebengruppenmetall,  $Q$  = Chalkogen). Charakteristisch für diese Verbindungsklasse sind  $GeQ_4$ -Einheiten,

die mit den Koordinationspolyedern der A- und M-Atome in vielfacherweise verknüpft sind, wobei meist dreidimensionale Gerüste aus  $MQ_n$  und  $GeQ_4$ -Baueinheiten entstehen, zwischen denen die A-Elemente eingelagert sind. Durch den Einbau der „großen“ A-Elemente werden die für Chalkopyrite typischen Baumotive „tetraedrischer Strukturen“ [74] durchbrochen. Diese Verbindungen können nach dem Zintl-Konzept [1] gedeutet werden. Zintl-Phasen sind Verbindungen aus einer elektropositiven kationischen Komponente (hier: Ba, Sr, Eu) und einer anionischen Komponente aus Hauptgruppenelementen mit mäßig großer Elektronegativität. Die anionische Teilstruktur erfüllt das Konzept der Valenzverbindungen, hier in Form von  $(GeQ_4)^{4-}$ -Einheiten. Somit gibt die unedle A-Komponente Elektronen an die kovalent gebundene  $GeQ_4$ -Baueinheit ab. Entsprechend ihrem elektrovalenten Aufbau sind die Verbindungen meist farbig, transparent und halbleitend.

Die Verbindungen in diesem Kapitel sind sowohl nach den Nebengruppenelementen (Silberverbindungen), als auch nach Strukturtypen ( $BaZnGeSe_4$ -,  $SrCdGeS_4$ -,  $BaCdSnS_4$ - und  $SrMnGeS_4$ -Strukturtyp) geordnet. Auch hier sind die  $GeQ_4$ -Tetraeder formal als quasi molekulare Bausteine oder Pseudoteilchen anzusehen. Ihre Anordnung entsprechen in den meisten Strukturen den Motiven dichtester Kugelpackungen. In den Tetraederlücken (TL) und Oktaederlücken (OL) dieser Tetraederpackungen liegen die Metallatome, so daß sich die quaternären Chalkogenogermanate strukturechemisch auch als quasiternäre Varianten von  $Li_3Bi$  [75] bzw.  $Ni_2In$  [76] gemäß  $Li^{OL}Li_2^{TL}Bi^{ccp}$  bzw.  $Ni^{OL}Ni^{1/2TL}In^{hcp}$  beschreiben lassen. Dieses Konzept der Tetraederpackungen fand bereits in Kapitel 3 Anwendung und wird im folgendem weiter zur Strukturbeschreibung der quaternären Verbindungen benutzt.

## 5.2 BaAg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> und Sr<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>

Bei Versuchen, die neuen Selenogermanate BaAg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> und SrAg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> aus den Elementen bei 1023 K zu synthetisieren, entstanden nach mehrmaligem Tempern einheitliche tiefrote Pulver. Die Pulverdiffraktogramme zeigten sehr unterschiedliche Reflexmuster, so daß bereits vor einer Strukturbestimmung davon ausgegangen werden konnte, daß zwei unterschiedliche Strukturen entstanden waren. Aus den Pulverpräparaten konnten transparente rote Kristalle ausgelesen werden. Die Farbtiefe der Kristalle variierte extrem stark mit der Schichtdicke der einzelnen Individuen, so erscheinen dünne Plattchen hellrot und sind beinahe durchsichtig, wohingegen kleine Quader schwarzmetallisch wirken. Die Qualität der ausgelesenen Kristalle wurde mittels Schwenkaufnahmen auf einer Weissenberg-Kamera überprüft. Zwei geeignete Kristalle wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Im Falle von BaAg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> ergab sich ein orthorhombisch-raumzentriertes Gitter mit  $a = 7.058(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.263(2) \text{ \AA}$  und  $c = 8.253(2) \text{ \AA}$ . Die Messung der Intensitäten lieferte 1066 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scan) und der Symmetriereduktion 464 Strukturamplituden mit  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Aus der Auslöschungsbedingung  $h+k+l = 2n$  resultiert das Beugungssymbol  $mmmI---$ . Damit stehen für eine Strukturlösung die Raumgruppen  $I222$ ,  $I2_12_12_1$ ,  $Imm2$  und  $Immm$  zur Verfügung. Die gefundene Metrik ließ eine Isotypie zu BaAg<sub>2</sub>SnS<sub>4</sub> [70] vermuten. Mit den Punktlagen und der Raumgruppe  $I222$  des Thiostannats als Startwerte für die Strukturverfeinerung konvergierte die Rechnung nach wenigen Zyklen bei einem konventionellen R-Wert von 5 %. Die Ergebnisse der Strukturrechnung sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt, Atomabstände und Winkel von BaAg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Die Untersuchung der Strontiumverbindung ergab ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit  $a = 14.690(2) \text{ \AA}$ . Es wurden 1279 Reflexe gemessen, von denen nach einer numerischen Absorptionskorrektur und der Symmetriereduktion 331 Strukturamplituden mit  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Es wurden nur solche Reflexe beobachtet, die den Auslöschungsbedingungen  $h+k+l = 2n$ ,  $k+l = 2n$  und  $2h+l = 4n, l$  genügen. Daraus ergibt sich das Beugungssymbol  $m\bar{3}mI--d$ , mit dem nur die Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  verträglich ist. Mit den direkten Methoden wurde ein erstes Modell für die Verteilung der

Atome in der Elementarzelle gefunden, welches bis zu einem konventionellen R-Wert von 5.5 % verfeinert werden konnte. Wie die Strukturanalyse zeigte, ist nicht  $\text{SrAg}_2\text{GeSe}_4$ , sondern eine neue Verbindung  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  entstanden.  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  läßt sich gezielt aus den Elementen darstellen, wohingegen es bisher nicht möglich war,  $\text{SrAg}_2\text{GeSe}_4$  zu synthetisieren. Die Ergebnisse dieser Strukturrechnung sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgelistet, Atomabstände und Winkel von  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  sind in Tabelle 5.2 zusammengefaßt. Die Pulverdiffraktogramme der Silberverbindungen lassen sich mit den Einkristalldaten vollständig indizieren.

**Tabelle 5.1:** Strukturdaten von BaAg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> und Sr<sub>3</sub>Ag<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>8</sub>

Empirische Formel:	BaAg <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>	Sr <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>
Raumgruppe:	I222 (Nr.23)	I $\bar{4}$ 3d (Nr.220)
Gitterkonstanten [Å]:	a = 7.058(2)	a = 14.690(2)
	b = 7.263(2)	
	c = 8.253(2)	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 423.1(2)	V = 3170.0(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle:	Z = 2	Z = 8
Dichte (theoretisch) [g • cm <sup>-3</sup> ]:	$\rho_{R\bar{o}} = 5.821$	$\rho_{R\bar{o}} = 5.798$
Meßgerät:	P2 <sub>1</sub>	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 70°	3° ≤ 2θ ≤ 70°
hkl-Bereich:	0 ≤ h ≤ 11	0 ≤ h ≤ 16
	0 ≤ k ≤ 11	0 ≤ k ≤ 16
	-13 ≤ l ≤ 13	0 ≤ l ≤ 23
Anzahl der Reflexe:		
gemessen:	1066	1279
R <sub>int</sub> :	0.136	0.227
Symmetrieunabhängige:	464	640
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	773	331
Absorptionskorrektur:	ψ-scan	Numerisch
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	31.74	33.62
T <sub>min</sub> :	0.439	0.146
T <sub>max</sub> :	0.873	0.522
R <sub>1</sub> :	0.052	0.055
w R <sub>2</sub> :	0.117	0.126

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] von  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$

Besetzte Punktlagen: 2a: (0, 0, 0); 2c: (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ); 4j: (0,  $\frac{1}{2}$ , z), 8k: (x, y, z)

	Ba auf 2a	Ge auf 2c	Ag auf 4j	Se auf 8k
x	0	0	0	0.1930(2)
y	0	0	$\frac{1}{2}$	0.1910(2)
z	0	$\frac{1}{2}$	0.2092(3)	0.6603(2)
$U_{11}$	94(8)	24(10)	116(9)	44(5)
$U_{22}$	137(7)	96(11)	352(10)	128(6)
$U_{33}$	106(7)	101(10)	720(10)	147(6)
$U_{12}$	0	0	81(10)	-24(6)
$U_{13}$	0	0	0	-6(5)
$U_{23}$	0	0	0	-15(5)

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] von  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$

Besetzte Punktlagen: 48e: (x, y, z); 24d: (x, 0,  $\frac{1}{4}$ ); 16c: (x, x, x), 12a: ( $\frac{3}{8}$ , 0,  $\frac{1}{4}$ )

Die Punktlage von Ag1 ist zu 27.5 % (6.61 Ag1) und die Punktlage von Ag2 zu 78.2 % (9.39 Ag2) besetzt.

	Sr auf 24d	Ag1 auf 24d	Ag2 auf 12a	Ge auf 16c	Se1 auf 48e	Se2 auf 16c
sof.	0.5	0.276	0.784(5)	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{1}{3}$
x	0.0204(2)	0.267(2)	$\frac{3}{8}$	0.2345(1)	0.0986(1)	0.1430(1)
y	0	0	0	x	0.1024(1)	x
z	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	x	0.4312(1)	x
$U_{11}$	312(18)	2537(414)	855(65)	124(7)	147(10)	217(9)
$U_{22}$	348(13)	307(71)	270(19)	$U_{11}$	152(10)	$U_{11}$
$U_{33}$	133(13)	1062(207)	270(19)	$U_{11}$	169(10)	$U_{11}$
$U_{12}$	0	0	0	-8(8)	-25(8)	-50(9)
$U_{13}$	0	0	0	-8(8)	-5(9)	$U_{12}$
$U_{23}$	18(14)	-536(112)	0	-8(8))	18(14)	$U_{12}$

**Tabelle 5.2:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  **$\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$** 

Ba	4Se	3.389(2)	Ag	2Se	2.605(2)
	4Se	3.412(2)		2Se	2.838(2)
Ge	4Se	2.335(1)	Se – Ag – Se	162.1(1)	
				92.1(1) 2x	
Se – Ge – Se	111.5(1) 2x			94.6(1) 2x	
Se – Ge – Se	109.2(1) 2x			135.5(1)	
Se – Ge – Se	107.7(1) 2x				

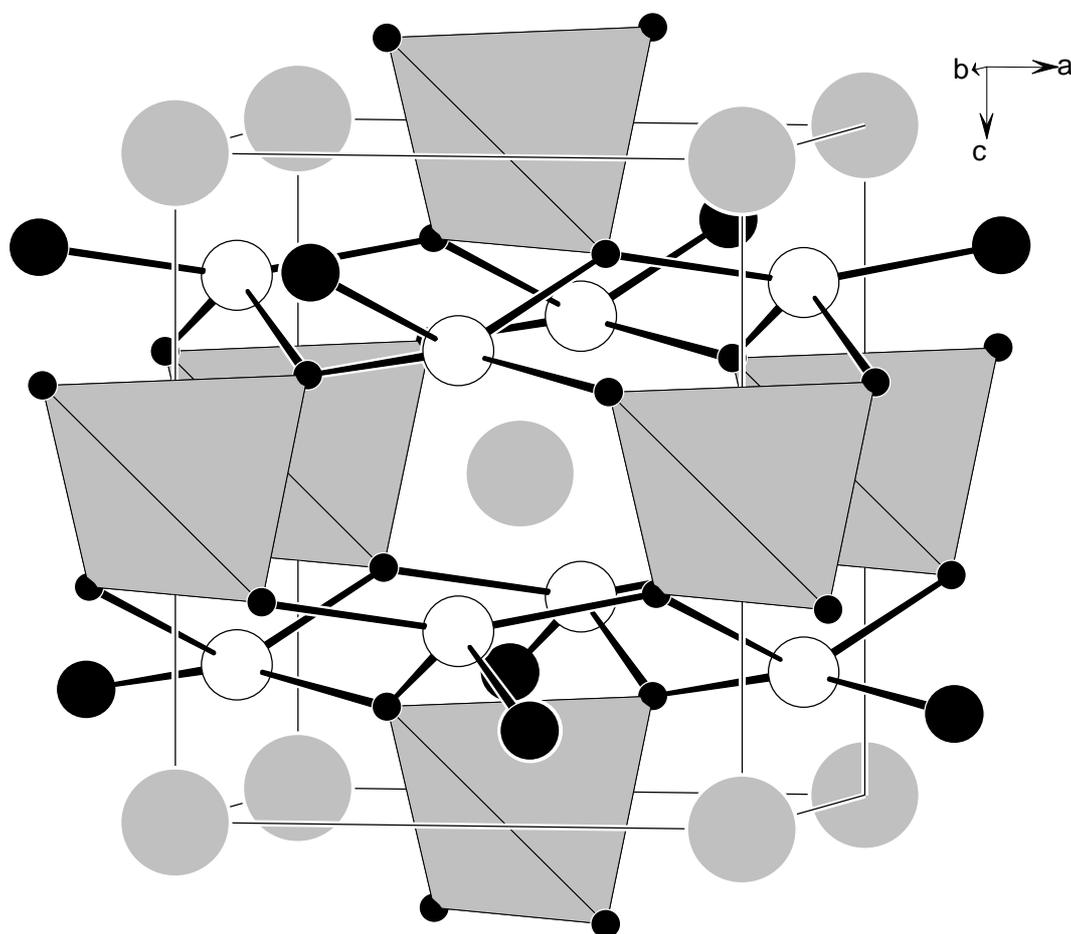
 **$\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$** 

Sr	2Se1	3.135(3)	Ag1	2Se1	2.65(1)
	2Se2	3.183(2)		2Se1	3.19(2)
	2Se1	3.223(2)			
	2Se1	3.558(3)	Ag2	4Se1	2.667(2)
Se1 – Ag1 – Se1	95.5(3) 4x		Ge	Se2	2.329(5)
Se1 – Ag1 – Se1	143.9(1) 2x			3Se1	2.355(2)
Se1 – Ag2 – Se1	95.5(1) 4x		Se1 – Ge – Se2	111.6(1) 3x	
Se1 – Ag2 – Se1	143.9(1) 2x		Se1 – Ge – Se1	107.2(1) 3x	

Wie die Strukturanalyse zeigt, baut sich die Struktur von  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  (Abb. 5.1) aus  $\text{GeSe}_4$ - und  $\text{AgSe}_4$ -Koordinationspolyedern auf. Die  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder sind nahezu unverzerrt, und alle vier Ge-Se-Abstände sind gleichlang. Die Ge-Se-Winkel variieren zwischen  $107.7^\circ$  und  $111.5^\circ$  und weichen somit nur ca  $2^\circ$  vom idealen Tetraederwinkel von  $109.4^\circ$  ab. Die Silberatome liegen in stark abgeflachten Tetraedern, aus deren Zentren sie dazu noch stark ausgelenkt sind. Dadurch entstehen zwei längere ( $2.838 \text{ \AA}$ ) und zwei kürzere ( $2.605 \text{ \AA}$ ) Ag-Se-Abstände. Letztere weisen einen Se-Ag-Se-Winkel von  $162.1^\circ$  auf, was eher einer Zweifach- (linear) als einer Tetraederkoordination des Silbers nahe kommt. Diese unsymmetrische Ag-Koordination wurde auch bei  $\text{BaAg}_2\text{SnS}_4$  [70] beobachtet, während die Ag-Atome in dem (tetragonalen) Thiogermanat  $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$  [73] im Zentrum eines abgeflachten Tetraeders liegen und vier gleiche Ag-S-Abstände aufweisen. Die Koordinationspolyeder um das Germanium und um das Silber sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, in das die Ba-Atome eingelagert sind. Auf diese Weise werden die Bariumatome von acht Se-Atomen koordiniert, die ihrerseits Bestandteil der beiden anderen Koordinationspolyeder sind. Gemeinsam ist den drei homologen Silberverbindungen die anomale hohe Anisotropie der thermischen Auslenkungsparameter der Ag-Atome. Im Fall von  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  weist die längste Hauptachse mit  $U_{33} = 720 \text{ pm}^2$  in Richtung der Verbindungsstrecke zwischen Ober- und Unterkante des abgeflachten Selentetraeders. Auch lang belichtete Precession-Aufnahmen ergaben keinen Hinweis auf eine geordnete Überstruktur; Verfeinerungen einer Splitlage der Ag-Atome mit verschiedenen z-Parametern waren divergent. Denkbar wäre auch eine Verfälschung der Intensitäten durch eine Zwillingsbildung, die aus einer möglichen Phasenumwandlung einer höhersymmetrischen Modifikation in der Raumgruppe  $I\bar{4}2m$  hervorgeht, in der  $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$  kristallisiert ( $I\bar{4}2m \xrightarrow{t^2} I222$ ). Eine Zwillingsverfeinerung mit Vertauschung von a- und b-Achse als Zwillingsoperation führte jedoch nicht zu einem verbesserten Ergebnis, was aufgrund der nicht erfolgreichen Splitlagenverfeinerung auch nicht zu erwarten war. Ob es sich hier um einen dynamischen Effekt oder statische Fehlordnung handelt, konnte nicht festgestellt werden. Dazu wären temperaturabhängige Strukturbestimmungen erforderlich gewesen. Große thermische Auslenkungsparameter sind von zahlreichen sulfidischen Ag-Verbindungen [77,78] bekannt, was die Beispiele der Verbindungen vom Agyrodit-Typ [79] wie  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  belegen.

$\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  läßt sich auch als Variante des  $\text{TlSe}$ -Typs [59] beschreiben, was für Thiostannate des Typs  $\text{BaMSnS}_4$  ( $M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Mn}$ ) vorgeschlagen wurde [80,81]. In diesen Verbindungen entspricht die Anordnung der Se-Atome derjenigen von  $\text{TlSe}$ , so daß sich die verschiedenen Strukturen durch Variation der Besetzung von tetraedrisch und quadratisch-antiprismatisch koordinierten Positionen ergeben. Allerdings weist der bei  $\text{AM}_2\text{GeS}_4$ -Verbindungen häufigste Strukturtyp ( $\text{SrCu}_2\text{SnS}_4$ ) [69] nicht die  $\text{TlSe}$ -Anordnung der Chalkogenatome auf. Dies gilt auch für vergleichbare Thiogermanate wie  $\text{BaCu}_6\text{Ge}_2\text{S}_8$  [4], so daß die Mehrzahl der Verbindungen trotz sehr ähnlicher Strukturbausteine keine  $\text{TlSe}$ -Varianten darstellen.

**Abbildung 5.1:**



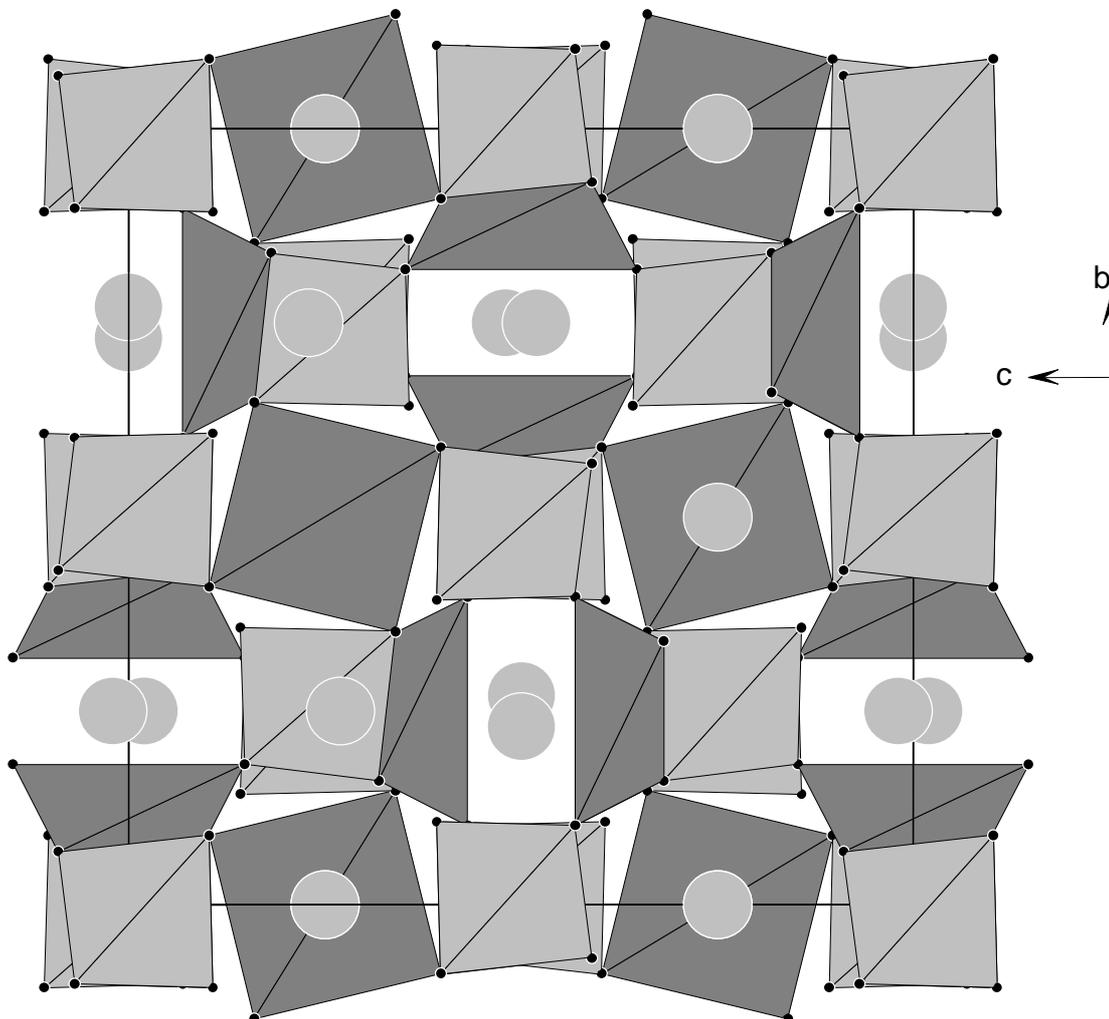
*Elementarzelle von  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$*

*Graue Kugeln: Ba, weiße Kugeln: Ag, schwarze Kugeln: Se, Ge in den grauen Tetraedern*

Auch die Struktur von  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$ , deren Elementarzelle in Abbildung 5.2 gezeigt ist, wird aus den zuvor beschriebenen Koordinationspolyedern aufgebaut. Die Silberatome verteilen sich statistisch auf zwei Punktlagen, von denen eine (Ag1) als Splitlage verfeinert werden mußte (Abb. 5.3). Ag2 befindet sich im Zentrum eines stark abgeflachten Tetraeders mit vier gleichlangen Ag2-Se-Abständen von ca. 2.67 Å und Se-Ag2-Se-Winkeln, die zwischen 95.5° und 139.9° variieren. Diese Koordination wurde auch bei dem schon erwähnten  $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$  [73] gefunden. Ag1 hingegen hat zwei Selenachbarn in einem Abstand von 2.65 Å, und zwei Selenachbarn im Abstand von 3.19 Å. Ag1 befindet sich somit ebenfalls in einem Tetraeder aus Selenatomen, der aber „zu groß“ für das Silberatom ist. Aus diesem Grund ist Ag1 nicht im Zentrum des Tetraeders lokalisiert, sondern zu jeweils einer Kante des Tetraeders verschoben. Die unterschiedlichen Lagen der Ag1-Atome sind statistisch verteilt und röntgenographisch nicht aufgelöst, was sich in den extrem hohen Auslenkungsparametern widerspiegelt (Tab. 5.1). Der Winkel zwischen Se-Ag1-Se beträgt 146.7°, was auf den Übergang zu einer linearen Koordination hindeutet. Ein ähnliches Phänomen wird auch bei  $\text{KAg}_3\text{Se}_2$  [82] beobachtet. Dieses Kaliumdiselenotriargentat enthält drei kristallographisch unterschiedliche Ag-Atome, von denen zwei trigonal planar von Selen koordiniert sind, und eins von zwei Se-Atomen umgeben ist. Der Se-Ag-Se-Winkel des zweifach koordinierten Silbers beträgt bei dieser Verbindung 112°.  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  ist somit ein weiterer Vertreter in der Reihe der Silberverbindungen mit unsymmetrischer Silberkoordination. Während sich in  $\text{BaAg}_2\text{GeS}_4$  das Silber im Zentrum eines abgeflachten Tetraeders befindet, deutet sich bei  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  bereits eine Zweifachkoordination des Silbers an. Bei  $\text{KAg}_3\text{Se}_2$  ist bereits keine Tetraederkoordination des Silbers mehr zu erkennen. Die Koordination der Ag-Atome erinnert an  $\text{AgSe}_4$ -Tetraeder, bei dem eins bzw. zwei der Ligandenatome entfernt wurden. Bei  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  ist nun mit einem Se-Ag1-Se-Winkel von 146.7° eine Zwischenstufe aus linearer Koordination (180°) und Tetraeder (Tetraederwinkel 109.4°) des Silbers realisiert. Wie bei den bekannten Silberverbindungen weist auch  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  eine anomal hohe Anisotropie der thermischen Auslenkungsparameter auf. Die längsten Hauptachsen der Schwingungselipsoide um Ag1, ergeben sich aus einem Mittel aus vier möglichen Positionen in dem „zu großen“ Se-Tetraeder. Die Ag-Atome sind nicht in der Mitte des Tetraeders lokalisiert, sondern zu einer der vier Kanten verschoben. Die durch Ag1 überkappten  $\text{Ag}(2)\text{Se}_4$ -Tetraeder (Abb.

5.3) sind mit den  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft. Das Strontium wird auf diese Weise von acht Selen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert.  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  läßt sich genauso wie  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  als Variante des TlSe-Typs beschreiben. In dieser Verbindung entspricht die Anordnung der Se-Atome derjenigen von TlSe, so daß sich die neue Struktur durch die geordnete Besetzung der tetraedrischen und quadratisch-antiprismatisch koordinierten Positionen ergibt. Allerdings ist das TlSe-Gerüst in diesem Fall merklich verzerrt. In dieser Struktur stehen den Silberatomen drei Positionen innerhalb des Selengerüstes zur Verfügung. Die Verteilung des Silbers ist statistisch, so daß ca 43 % der Ag-Atome auf der Position des Ag1 und ca 57 % der Silberatome auf der Position des Ag2 zu finden sind, wobei immer nur eine der drei möglichen Positionen der Silberatome im Se-Gerüst besetzt ist.

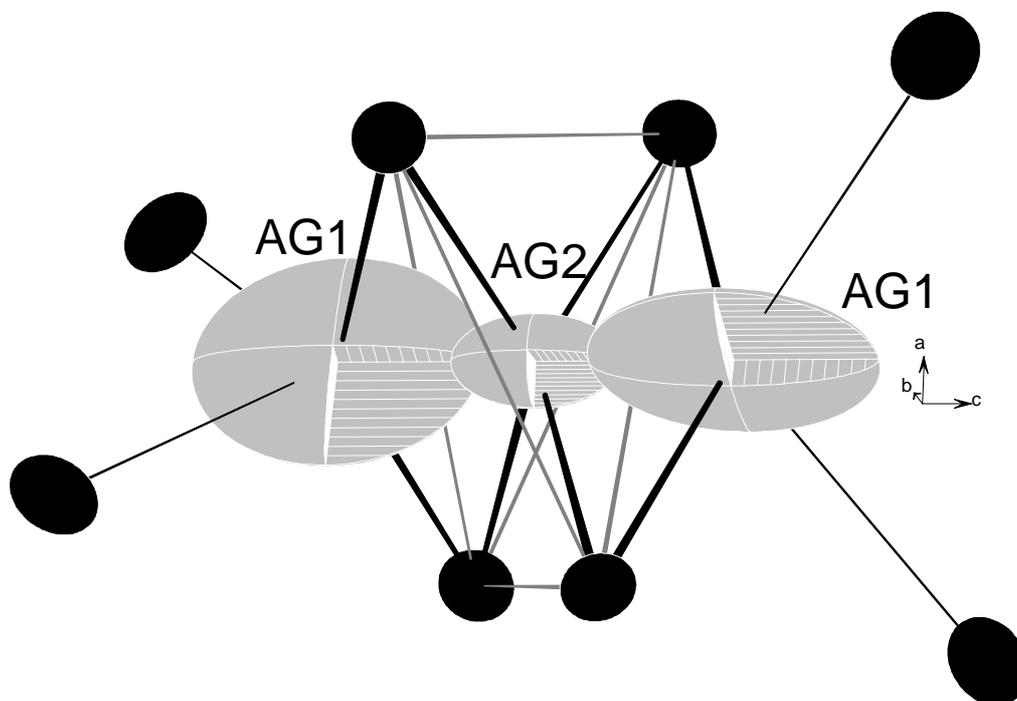
Abbildung 5.2:

*Struktur von  $Sr_3Ag_2Ge_2Se_8$* 

*Hellgraue Tetraeder:  $GeSe_4$ , dunkelgraue Tetraeder (abgeflacht):  $AgSe_4$ , graue Kugeln Sr*

*Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ag1-Atome, die die  $Ag_2Se_4$ -Tetraeder überkappen nicht gezeigt.*

Abbildung 5.3:



### *Koordinationspolyeder der Silberatome*

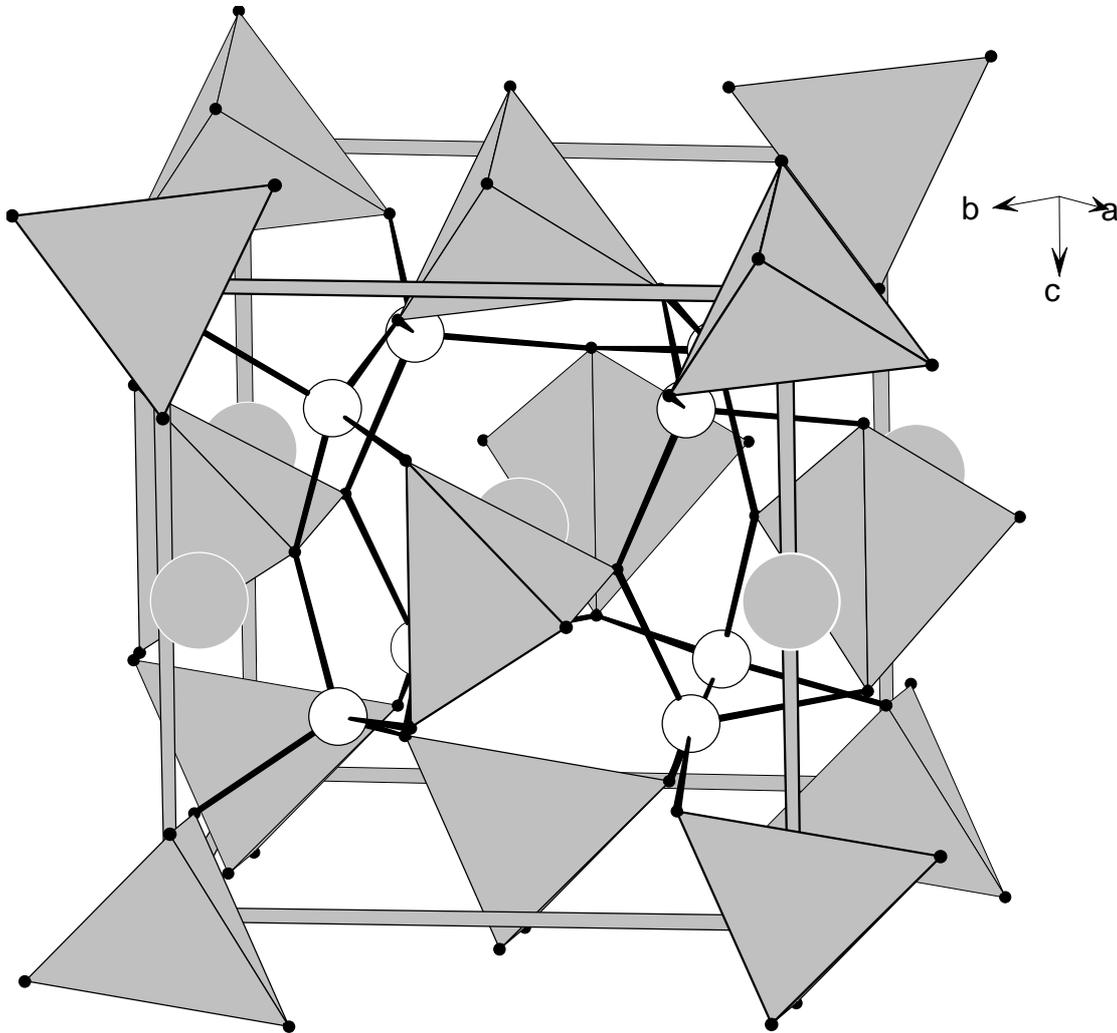
*Die dick in schwarz eingezeichneten Bindungen sind ca 2.6 Å lang, die Länge der dünn eingezeichneten Bindungen beträgt ca 3.2 Å. Schwingungsellipsoide mit 85 % Wahrscheinlichkeit.*

Eine alternative Strukturbeschreibung von  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  wird mit dem Modell der „Tetraederpackungen“ möglich. Wie bereits in Kapitel 3.1, beschrieben lassen sich die kovalent gebundenen  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder als quasi molekulare Bausteine oder Pseudoteilchen auffassen. Bei den hier beschriebenen Selenogermanaten bilden die Tetraederschwerpunkte das Motiv einer kubisch-dichtesten bzw. einer kubisch-raumzentrierten Packung. In den Lücken dieser verzerrten „Tetraederpackungen“ liegen die Metallatome. Aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der vier Koordinationsstellen der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder erhalten die Metallatome ihre Metall-Selen-Koordination.

Abbildung 5.4 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$ , in dem das Motiv der kubisch-dichtesten (ccp) Packung der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder zu erkennen ist. Die Bariumatome besetzen alle Oktaederlücken (OL), die Tetraederlücken (TL) werden vollständig von den Silberatomen besetzt.  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  ist auf diese Weise als quasi ternäre Variante der  $\text{Li}_3\text{Bi}$ -Struktur ( $\text{Li}^{\text{OL}}\text{Li}_2^{\text{TL}}\text{Bi}$ ) gemäß  $\text{Ba}^{\text{OL}}\text{Ag}_2^{\text{TL}}(\text{GeSe}_4)^{\text{ccp}}$  zu verstehen.

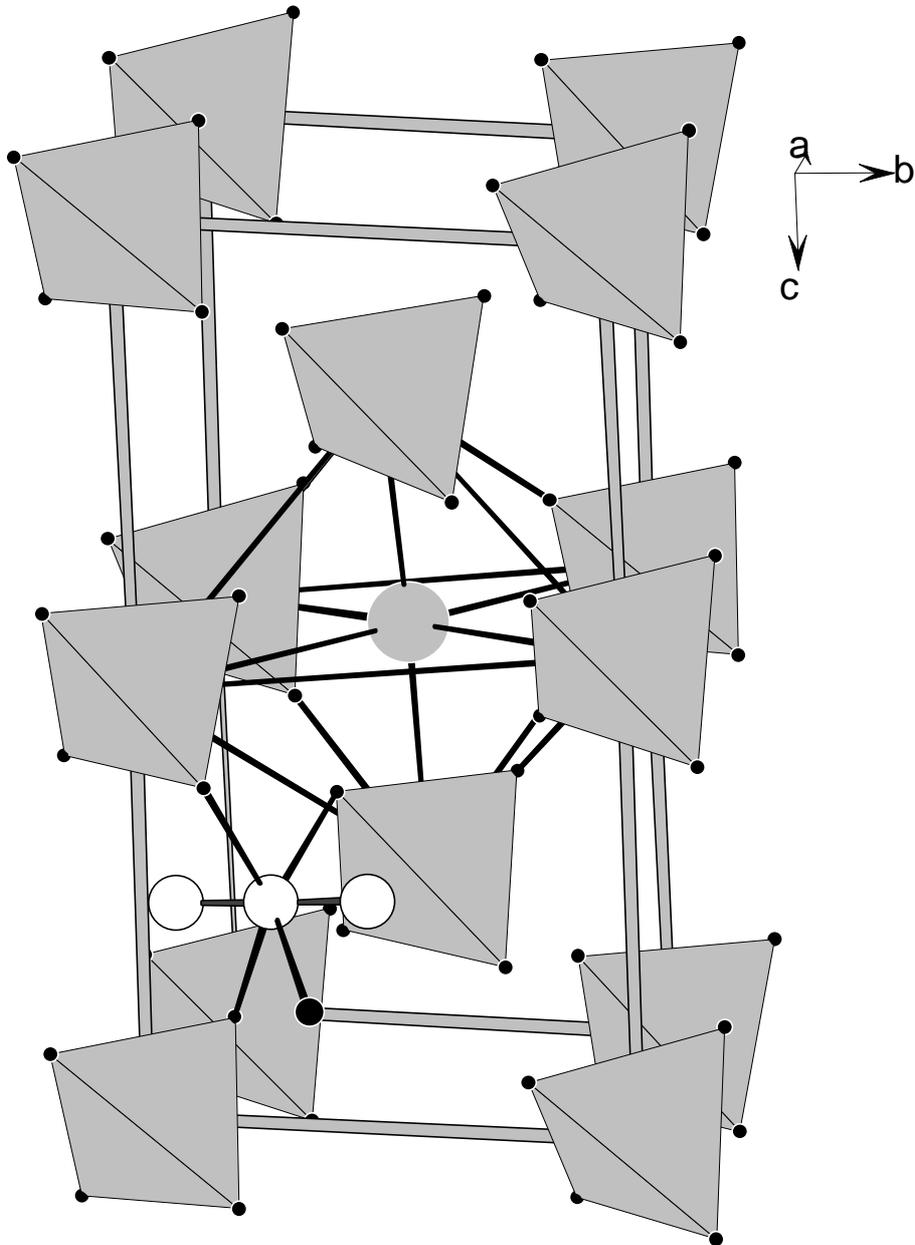
Ein Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  zeigt die Abbildung 5.5. Hier bauen die Schwerpunkte der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder das Motiv einer kubisch-raumzentrierten (bcc) Packung auf. Die Strontiumatome besetzen die Hälfte aller Oktaederlücken (OL) und die Silberatome werden von den Selenatomen der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder zwei- bzw. vierfach koordiniert. Mit den  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern als Sekundärbaustein läßt sich  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  als  $\text{Sr}_6^{1/2\text{OL}}\text{Ag}_4(\text{GeSe}_4)_4^{\text{bcc}}$  verstehen. Die strukturellen Unterschiede der beiden Silberverbindungen ergeben sich sowohl aus der anderen Ausrichtung der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder, als auch aus den verschiedenen Zusammensetzung der Verbindungen und sind als Folge des geänderten Platzbedarfs von Barium im Vergleich zum Strontium zu verstehen.

Abbildung 5.4:



*Struktur von  $BaAg_2GeSe_4$ . Die grauen  $GeSe_4$ -Tetraeder bilden das Motiv der kubisch-dichtesten Packung. Die Tetraederlücken sind mit den Ag-Atomen aufgefüllt, und Barium besetzt alle Oktaederlücken (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Ba-Atome eingezeichnet).*

Abbildung 5.5:



Struktur von  $Sr_3Ag_2Ge_2Se_8$ . Die grauen  $GeSe_4$ -Tetraeder bilden das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Anordnung, wobei die Hälfte aller Oktaederlücken mit Sr-Atomen (graue Kugeln) besetzt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Sr- und Ag-Atome (weiße Kugeln) eingezeichnet.

### 5.3 Der BaZnGeSe<sub>4</sub>-Strukturtyp

Nachdem ausgehend von A<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> ein Teil der A-Elemente durch Silber ersetzt wurde, sollten weitere Untersuchungen mit anderen Nebengruppenmetallen durchgeführt werden. Wie bereits in den Vorbemerkungen (Kap. 5.1) erwähnt, sollten auf diese Weise andere Strukturen als bei den Silberverbindungen entstehen, da nun anstelle zwei einwertiger Silberkationen ein zweiwertiges Nebengruppenmetallkation in den Kristallverband eingebaut werden muß. Im Rahmen der weiteren Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall (oder Europium) - Übergangsmetall - Chalkogenogermanat wurden insgesamt 19 neue quaternäre Verbindungen der Stöchiometrie AMGeQ<sub>4</sub> gefunden und röntgenographisch charakterisiert. Diese lassen sich grob in vier Klassen einteilen: Verbindungen im BaZnGeSe<sub>4</sub>-, SrCdGeS<sub>4</sub>-, BaCdSnS<sub>4</sub>- und SrMnGeSe<sub>4</sub>-Strukturtyp. Zunächst soll der BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ beschrieben werden. Zur Zeit ist BaZnGeSe<sub>4</sub> die einzige bekannte Verbindung, die in diesem Strukturtyp kristallisiert. Das Selenogermanat läßt sich unter den im Kapitel 2.1 beschriebenen Bedingungen darstellen. Um zu heftige exotherme Reaktionen zu vermeiden, wurde Bariumselenid als Ausgangskomponente benutzt. Das entstandene Gemenge wurde dann mit der stöchiometrischen Menge Se umgesetzt und mehrfach getempert. Auf diese Weise entstand ein homogenes oranges Pulver, das mehrere Wochen gegen Luft und Feuchtigkeit stabil ist. Aus dem Präparat konnte direkt ein einzelner Kristall ausgelesen werden, der für eine Strukturbestimmung geeignet war. Die Untersuchung des Kristalls auf dem Vierkreisdiffraktometer lieferte orthorhombische Metrik und die Auslöschungsbedingungen hkl:  $h+k = 2n$  und  $h0l : h, l = 2n$ . Damit ergibt sich das Auslöschungssymbol  $mmmC-c-$ , mit dem die Raumgruppen C2cm, Cmcm und Cmc2<sub>1</sub> verträglich sind. Die Punktlagen für eine erste Strukturlösung in C2cm wurden mit den direkten Methoden bestimmt und anschließend bis zur Konvergenz verfeinert. Da die Standardaufstellung dieser Raumgruppe Ama2 ist, wurden für die abschließenden Rechnungen die a- und die c-Achse vertauscht. Die Ergebnisse der Strukturrechnung sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt. Die wichtigsten Atomabstände und Winkel der Verbindung BaZnGeSe<sub>4</sub>, sind in Tabelle 5.4 aufgelistet.

**Tabelle 5.3:** Strukturdaten von BaZnGeSe<sub>4</sub>

Emp. Formel:	BaZnGeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	Ama2 (40)
Gitterkonst. [Å]:	a = 11.349(1) b = 11.275(2) c = 6.390(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 817.7(3)
Formeleinh. / EZ:	4
Dichte ρ <sub>rö</sub> [g • cm <sup>-3</sup> ]:	4.80
Meßgerät:	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60°
hkl-Bereich:	0 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 8
Anz. Reflexe:	
symmetrieunabh.:	695
gemessen:	1335
R <sub>int</sub> :	0.037
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	680
Abs.-Korrektur:	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	29.02
T <sub>min</sub> :	0.187
T <sub>max</sub> :	0.738
R <sub>1</sub> :	0.034
w R <sub>2</sub> :	0.11

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] von BaZnGeSe<sub>4</sub>

Besetzte Punktlagen : 8c: (x, y, z), 4a: (0, 0, z) und 4b: (¼, y, z)

Zn	auf 4b	y	0.2433(2)	Se1	auf 8c	x	0.5869(1)
		z	0.5086(5)			y	0.2446(2)
		U <sub>eq</sub>	170(5)			z	0.2714(5)
Ba	auf 4a	z	0 *			U <sub>eq</sub>	132(3)
		U <sub>eq</sub>	148(3)	Se2	auf 4b	y	0.0911(2)
Ge	auf 4b	y	0.2612(2)			z	0.2298(5)
		z	0.0057(5)			U <sub>eq</sub>	121(6)
		U <sub>eq</sub>	104(4)	Se3	auf 4b	y	0.4176(2)
						z	0.2520(5)
						U <sub>eq</sub>	135(7)

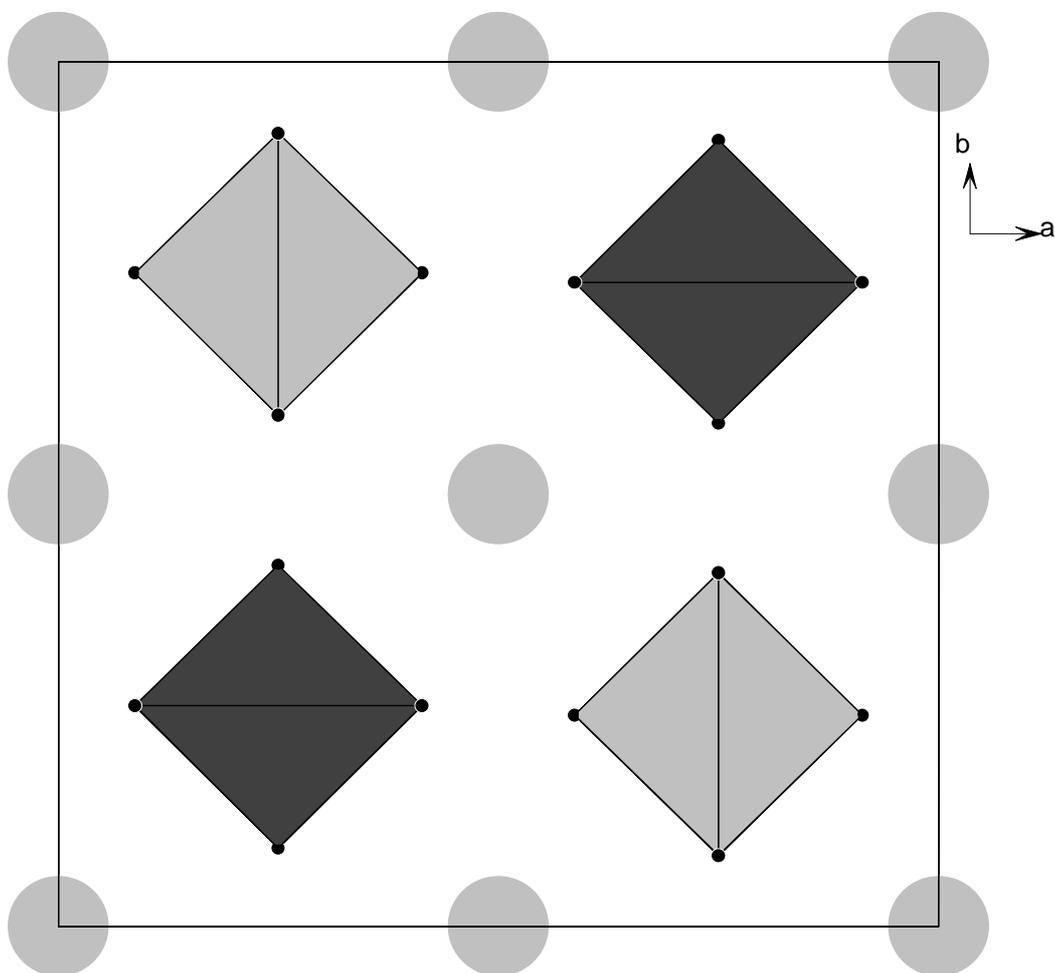
\* Ba im Ursprung fixiert

**Tabelle 5.4:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von BaZnGeSe<sub>4</sub>

Ba	2 x Se2	3.356(2)	Ge	Se3	2.364(3)
	2 x Se3	3.376(2)		2 x Se1	2.382(2)
	2 x Se1	3.380(2)		Se2	2.394(3)
	2 x Se1	3.404(2)	Zn	Se2	2.473(4)
				2 x Se1	2.503(3)
				Se 3	2.560(4)
Se1 – Ge – Se3	116.0(1) 2x		Se1 – Zn – Se2	121.4(1) 2x	
Se1 – Ge – Se1	102.0(1)		Se1 – Zn – Se1	95.4(1)	
Se2 – Ge – Se3	101.5(1)		Se3 – Zn – Se2	94.1(1)	
Se2 – Ge – Se1	110.7(1) 2x		Se3 – Zn – Se1	112.8(1) 2x	

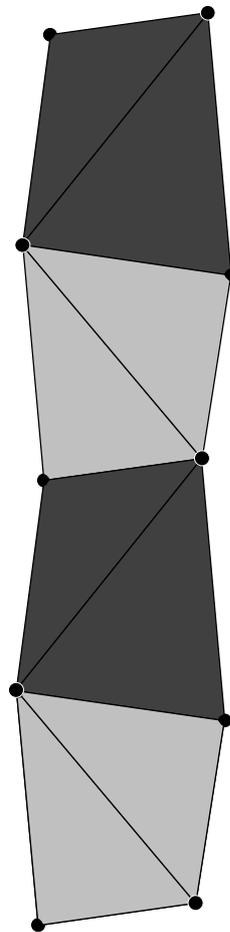
Nach den Ergebnissen der Einkristallstrukturbestimmung kristallisiert BaZnGeSe<sub>4</sub> in einem neuen Strukturtyp (Abb. 5.6), der sich vom  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>-Typ (Kap. 3.6) ableitet und im folgenden als BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ bezeichnet wird. Bei diesem Selenogermanat ersetzt das Zn-Atom formal eine der Sr-Positionen im  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>. Aufgrund der geringeren Größe des Zinks, befindet sich dieses in einem Tetraeder aus Chalkogenatomen. Die Struktur von BaZnGeSe<sub>4</sub> baut sich aus nahezu unverzerrten GeSe<sub>4</sub>-Tetraedern, die mit den leicht verzerrten Tetraedern (Tetraederwinkel 94° - 121°) um das Zink verknüpft sind auf. Die Ge-Se-Abstände liegen im Bereich der Einfachbindungsradien nach Pauling [61], und die Se-Ge-Se-Winkel weichen nur ca. 7 % vom idealen Tetraederwinkel ab. In BaZnGeSe<sub>4</sub> werden die GeSe<sub>4</sub>- mit den ZnSe<sub>4</sub>-Tetraedern nur über gemeinsame Kanten verknüpft (Abb. 5.7). Auf diese Weise entstehen quasi eindimensionale  $^1_{\infty}[\text{GeSe}_{4/2}\text{ZnSe}_{4/2}]^{4-}$ -Ketten, die parallel zur c-Achse verlaufen. Zwischen diesen Polyanionen befinden sich die achtfach von Se koordinierten Ba-Atome. So erhält das Barium eine quadratisch-antiprismatische Koordination durch die Selenatome, die der von Sr1 in  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> entspricht. Wie auch bei den Silberverbindungen ist das Anionengerüst bei der hier vorliegenden Struktur identisch mit dem von TlSe (Abb. 3.15). Die A-Elemente besetzen einen Teil der quadratisch-antiprismatischen Lücken des Se-Gerüsts, in denen beim TlSe die Tl<sup>1+</sup>-Kationen liegen und die Ge- bzw. Zn-Atome besetzen die Tetraederlücken der Tl<sup>3+</sup>-Kationen. Ein genauerer Vergleich des BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typs mit der TlSe-Struktur bzw. den anderen Verbindungen der Zusammensetzung AMGeQ<sub>4</sub> folgt in Kapitel 5.7.

Abbildung 5.6:



*Kristallstruktur der Verbindung BaZnGeSe<sub>4</sub>*

*Graue Kugeln Barium, schwarze Kugeln Selen, Ge in den hellgrauen Tetraedern, Zink in den dunkelgrauen Tetraedern.*

**Abbildung 5.7:**

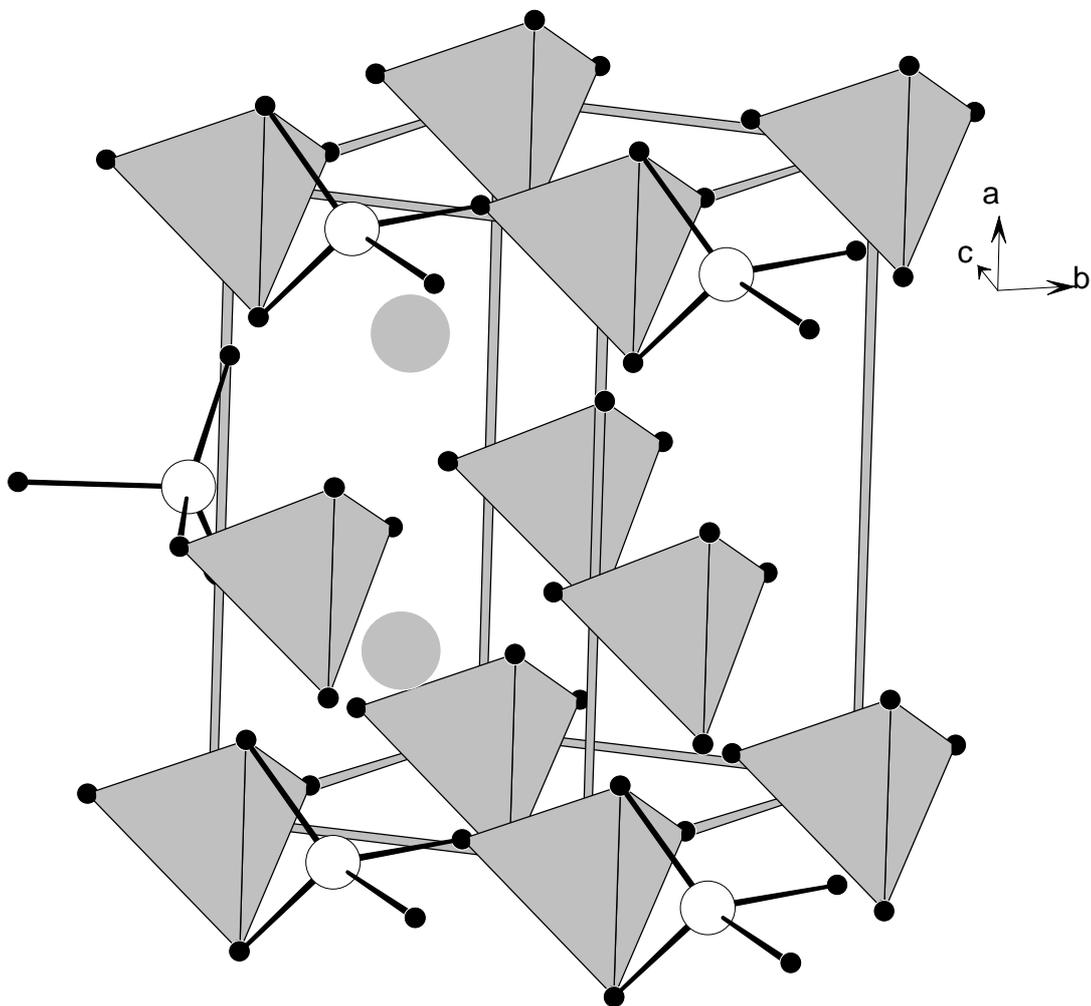
*Kantenverknüpfung der GeSe<sub>4</sub>-Tetraeder mit den ZnSe<sub>4</sub>-Tetraedern im BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ*

*Hellgraue Tetraeder GeSe<sub>4</sub>, dunkelgraue Tetraeder ZnSe<sub>4</sub>*

Auch BaZnGeSe<sub>4</sub> lässt sich nach dem Prinzip der „Tetraederpackungen“ deuten. Bei der hier vorliegenden Verbindungen bilden die kovalent gebundenen GeSe<sub>4</sub>-Tetraeder das Motiv einer hexagonal-dichtesten Packung, in den Oktaeder- und Tetraederlücken dieser Packung liegen die Ba- bzw. die Zn-Atome. Durch die Koordinationsstellen der GeSe<sub>4</sub>-Tetraeder erhalten die Bariumatome eine quadratisch-antiprismatische Chalkogenkoordination und die Zn-Atome eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre.

Abbildung 5.8 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von BaZnGeSe<sub>4</sub>, in dem das Motiv der hexagonal-dichtesten (hcp) Packung der GeSe<sub>4</sub>-Tetraeder zu erkennen ist. Die Ba-Atome besetzen alle Oktaederlücken (OL), die Hälfte aller Tetraederlücken (TL) wird von den Zn-Atomen besetzt. Die Verbindung BaZnGeSe<sub>4</sub> läßt sich auf diese Weise als quaternäre Variante der Ni<sub>2</sub>In-Struktur ( $\text{Ni}^{\text{OL}}\text{Ni}^{1/2\text{TL}}\text{In}^{\text{hcp}}$ ) gemäß  $\text{Ba}^{\text{OL}}\text{Zn}^{1/2\text{TL}}(\text{GeSe}_4)^{\text{hcp}}$  verstehen [76].

**Abbildung 5.8:**



*Ausschnitt aus der Struktur von BaZnGeSe<sub>4</sub>. Die grauen GeSe<sub>4</sub>-Tetraeder bilden das Motiv einer hexagonal-dichtesten Packung, in der die Oktaederlücken mit den Ba- und die Hälfte der Tetraederlücken mit den Zn-Atomen besetzt ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle Ba- und Zn-Positionen eingezeichnet.*

#### 5.4 Der SrCdGeS<sub>4</sub>-Strukturtyp

Im folgenden soll der SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ beschrieben werden, in dem auch EuCdGeSe<sub>4</sub> kristallisiert. Analog zu BaZnGeSe<sub>4</sub> lassen sich auch diese beiden Chalkogenogermanate unter den im Kapitel 2.1 beschriebenen Bedingungen darstellen. Um zu heftige exotherme Reaktionen zu vermeiden, wurden in diesen Fällen zuerst Vorreaktionen zwischen dem A-Element, Cd und Ge bei 800° C durchgeführt. Die entstandenen Gemenge wurden dann mit den stöchiometrischen Mengen S bzw. Se umgesetzt und mehrfach getempert. Auf diese Weise entstanden homogene farbige Pulver, die zum Teil mehrere Wochen gegen Luft und Feuchtigkeit stabil waren. Die Farbe der Pulver variierte von gelb (SrCdGeS<sub>4</sub>) bis rot (EuCdGeSe<sub>4</sub>) und ist auch bei diesen Verbindungen stark von der Schichtdicke der einzelnen Kristallite abhängig. Aus den jeweiligen Präparaten konnten direkt einzelne Kristalle ausgelesen werden, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die Untersuchungen der Kristalle auf dem Vierkreisdiffraktometer lieferten in beiden Fällen die Auslöschungsbedingungen hkl:  $h+k = 2n$  und  $h0l : h, l = 2n$ . Damit ergibt sich das Auslöschungssymbol  $mmmC-c-$ , mit dem die Raumgruppen  $C2cm$ ,  $Cmcm$  und  $Cmc2_1$  verträglich sind. Die Punktlagen für eine erste Strukturlösung in  $C2cm$  wurden von der ähnlich aufgebauten Verbindungen BaZnGeSe<sub>4</sub> abgeleitet. Auch in diesem Fall wurden für die abschließenden Rechnungen die a- und die c-Achse vertauscht, um die Standardaufstellung  $Ama2$  zu erhalten. Die Ergebnisse der Strukturrechnungen sind in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Die wichtigsten Atomabstände und Winkel der Verbindungen SrCdGeS<sub>4</sub> und EuCdGeSe<sub>4</sub> sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

**Tabelle 5.5:** Strukturdaten von ACdGeQ<sub>4</sub> (A= Sr, Eu; Q = Se, S)

Emp. Formel:	EuCdGeSe <sub>4</sub>	SrCdGeS <sub>4</sub>
Raumgruppe:	Ama2 (40)	Ama2 (40)
Gitterkonst. [Å]:	a = 10.731(2)	a = 10.345(2)
	b = 10.594(2)	b = 10.244(2)
	c = 6.677(1)	c = 6.450(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 759.1(2)	V = 683.5(3)
Formeleinh. / EZ:	4	4
Dichte ρ <sub>rö</sub> [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.71	3.90
Meßgerät:	AED	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 80°	3° ≤ 2θ ≤ 60°
Hkl-Bereich:	0 ≤ h ≤ 19	0 ≤ h ≤ 14
	-19 ≤ k ≤ 0	-14 ≤ k ≤ 0
	0 ≤ l ≤ 12	0 ≤ l ≤ 9
Anz. Reflexe:		
gemessen:	4997	4949
R <sub>int</sub> :	0.086	0.108
symmetrieunabh.:	1352	602
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	1005	553
Abs.-Korrektur:	ψ-scan	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	33.94	16.32
T <sub>min</sub> :	0.363	0.518
T <sub>max</sub> :	0.859	0.853
R <sub>1</sub> :	0.042	0.021
w R <sub>2</sub> :	0.11	0.051

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] von EuCdGeSe<sub>4</sub> und SrCdGeS<sub>4</sub>

Besetzte Punktlagen: 8c: (x, y, z), 4a: (0, 0, z) und 4b: (¼, y, z)

			EuCdGeSe <sub>4</sub>	SrCdGeS <sub>4</sub>
M	auf 4b	y	0.1687(2)	0.1690(1)
		z	0.5621(3)	0.5589(2)
		U <sub>eq</sub>	251(4)	236(2)
A	auf 4a	z	0 *	0 *
		U <sub>eq</sub>	127(2)	149(2)
Ge	auf 4b	y	0.2801(2)	0.2827(1)
		z	0.0133(4)	0.0132(2)
		U <sub>eq</sub>	82(3)	109(2)
Q1	auf 8c	x	0.5746(1)	0.5797(1)
		y	0.2304(1)	0.2289(1)
		z	0.2993(3)	0.3068(3)
		U <sub>eq</sub>	130(3)	148(3)
Q2	auf 4b	y	0.0887(2)	0.0960(2)
		z	0.1969(4)	0.1976(4)
		U <sub>eq</sub>	102(3)	124(4)
Q3	auf 4b	y	0.4367(2)	0.4377(2)
		z	0.2555(4)	0.2508(4)
		U <sub>eq</sub>	134(4)	297(4)

\* A im Ursprung fixiert

**Tabelle 5.6:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von EuCdGeSe<sub>4</sub> und SrCdGeS<sub>4</sub>

Abstände		EuCdGeSe <sub>4</sub>	SrCdGeS <sub>4</sub>
A	2 x Q2	3.132(1)	3.047(1)
	2 x Q3	3.211(12)	3.111(1)
	2 x Q1	3.254(2)	3.154(2)
	2 x Q1	3.255(2)	3.177(2)
M1	Q2	2.581(3)	2.447(2)
	2 x Q1	2.682(2)	2.600(2)
	Q3	2.777(3)	2.673(2)
Ge1	Q3	2.316(3)	2.207(2)
	2 x Q1	2.366(2)	2.211(2)
	Q2	2.370(3)	2.252(2)

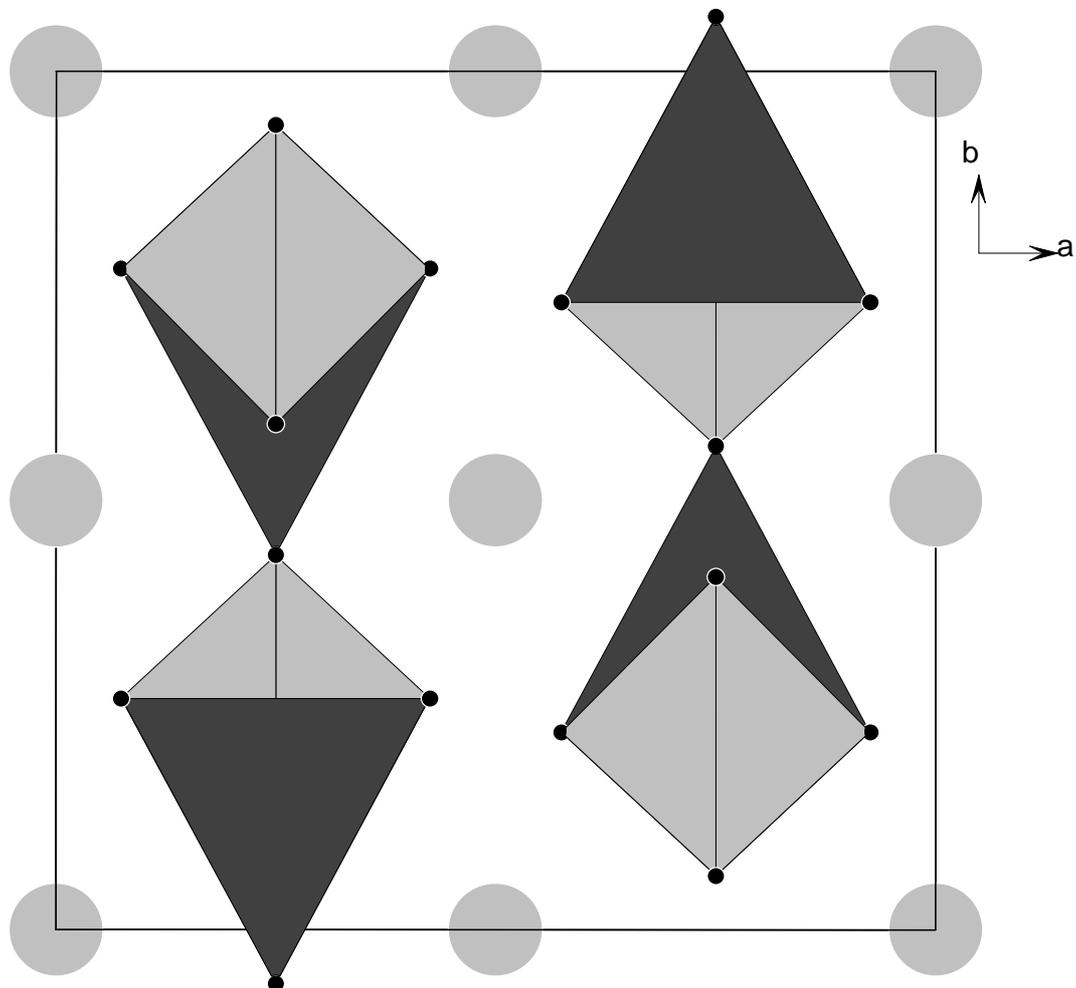
EuCdGeSe <sub>4</sub>			
Se1 – Ge – Se3	117.1(1) 2x	Se1 – Cd – Se2	133.5(1) 2x
Se1 – Ge – Se1	105.4(1)	Se1 – Cd – Se1	89.2(1)
Se2 – Ge – Se3	104.6(1)	Se3 – Cd – Se2	98.5(1)
Se2 – Ge – Se1	105.8(1) 2x	Se3 – Cd – Se1	94.5(1) 2x

SrCdGeS <sub>4</sub>			
S1 – Ge – S3	117.2(1) 2x	S1 – Cd – S2	133.1(1) 2x
S1 – Ge – S1	105.7(1)	S1 – Cd – S1	85.3(1)
S2 – Ge – S3	104.1(1)	S3 – Cd – S2	99.8(1)
S2 – Ge – S1	105.8(1) 2x	S3 – Cd – S1	94.1(1) 2x

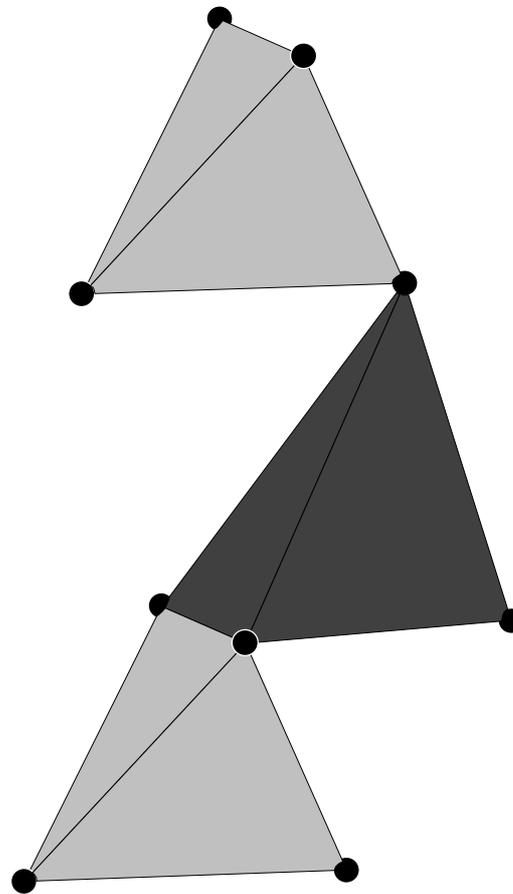
Nach den Ergebnissen der Einkristallstrukturbestimmungen kristallisieren die beiden Chalkogenogermanate (Abb. 5.9) in einem neuen Strukturtyp (SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ), der eng verwandt mit dem BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ ist. Beide Typen kristallisieren in der Raumgruppe Ama2 (Nr. 40) und besetzen innerhalb dieser Raumgruppe dieselben Punktlagen. Lediglich in der Punktlage 4b ( $\frac{1}{4}$ , y, z), auf der das Nebengruppenmetall lokalisiert ist, unterscheiden sich die beiden Typen. Beim BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ ist das Zink auf  $y \approx 0.24$  und  $z \approx 0.51$  lokalisiert, wohingegen beim SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ die Cadmiumatome auf  $y \approx 0.17$  und  $z \approx 0.56$  zu finden sind. Durch die unterschiedlichen y- und z-Parameter besetzen die Cadmiumatome im SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ andere tetraedrische Lücken als die Zinkatome im BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ. Wie auch bei der Zinkverbindung bauen sich die Strukturen der neuen Verbindungen aus GeQ<sub>4</sub>-Tetraedern auf, die mit den CdQ<sub>4</sub>-Tetraedern (Abb. 5.10) verknüpft sind. Allerdings werden im SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ die GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder mit denen um das Nebengruppenmetall sowohl über gemeinsame Kanten, als auch über Ecken verknüpft, im Gegensatz zum BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ, bei dem nur Kantenverknüpfung der Tetraeder auftritt. Die A-Elemente erhalten auch bei diesem Strukturtyp eine quadratisch–antiprismatische Koordination durch die Chalkogenatome. Auch bei den hier vorliegenden Verbindungen sind die GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder nahezu regulär, wohingegen die Tetraeder um die Nebengruppenmetallatome leicht verzerrt sind. Die Cd-Q-Abstände liegen zwar noch im Bereich der Einfachbindungsradien nach Pauling [61], aber die Q-Cd-Q-Winkel variieren zwischen 85° und 133°. Wie auch beim BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ, ist das Anionengerüst bei den hier vorliegenden Strukturen identisch mit dem von TlSe (Abb. 3.15). Die A-Elemente besetzen die quadratisch–antiprismatischen Lücken des Se-Gerüsts, in denen beim TlSe die Tl<sup>1+</sup>-Kationen liegen und die Ge- bzw. Cd-Atome besetzen die Tetraederlücken der Tl<sup>3+</sup>-Kationen. Ein genauerer Vergleich des SrCdGeS<sub>4</sub>-Typs mit der TlSe-Struktur bzw. den anderen Verbindungen der Zusammensetzung AM-GeQ<sub>4</sub> folgt in Kapitel 5.7.

Abbildung 5.9:



*Kristallstruktur der Verbindungen SrCdGeS<sub>4</sub> und EuCdGeSe<sub>4</sub>*

*Graue Kugeln A-Element, schwarze Kugeln Chalkogen, Ge in den hellgrauen Tetraedern,  
Cadmium in den dunkelgrauen Tetraedern*

**Abbildung 5.10:**

*Strang aus ecken- bzw kantenverknüpften GeQ<sub>4</sub>- und CdQ<sub>4</sub>-Tetraedern*

*Hellgraue Tetraeder GeQ<sub>4</sub>, dunkelgraue Tetraeder CdQ<sub>4</sub>*

Analog zu der Zinkverbindung bauen die kovalent gebundenen GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder auch im SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ das Motiv einer hexagonal dichtesten Packung (vergleiche Abb. 5.8) auf. In den Oktaeder- und Tetraederlücken dieser Packung liegen die A-Elemente bzw. die Cd-Atome, die durch die Koordinationsstellen der GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder ihre Chalkogenkoordination erhalten. Die A-Elemente besetzen alle Oktaederlücken (OL) und die Cadmiumatome besetzen die Hälfte der Tetraederlücken dieser hexagonal-dichtesten „Tetraederpackung“. Die Verbindungen ACdGeQ<sub>4</sub> lassen sich somit als A<sup>OL</sup>Cd<sup>1/2TL</sup>(GeQ<sub>4</sub>)<sup>hcp</sup> beschreiben und damit als quasi ternäre Variante der Ni<sub>2</sub>In-Struktur (Ni<sup>OL</sup>Ni<sup>1/2TL</sup>In<sup>hcp</sup>) interpretieren [76].

In einer Variante des SrCdGeS<sub>4</sub>-Typs kristallisieren fünf weitere neue Chalkogenogermanate des Quecksilbers: BaHgGeS<sub>4</sub>, BaHgGeSe<sub>4</sub>, SrHgGeS<sub>4</sub>, SrHgGeSe<sub>4</sub> und EuHgGeSe<sub>4</sub>, die sich analog zu den bereits beschriebenen Verbindungen darstellen lassen. Die Verbindungen fielen zunächst als inhomogene Gemenge an, die bereits einige farbige Kristallite enthielten. Nach mehrmaligem Tempern entstanden phasenreine Präparate, deren Pulverdiagramme im Anhang aufgeführt sind. Die Farbe der Pulver variierte von gelb bei den Schwefelverbindungen bis dunkelorange bei den Selenverbindungen. Auch bei den Quecksilberverbindungen ist die Farbtiefe einzelner Kristallite stark von der Schichtdicke der Individuen abhängig. So erscheinen dünne Plättchen beinahe durchsichtig und wenig gefärbt, wohingegen mit steigender Schichtdicke eine intensive Farbvertiefung zu beobachten ist. Alle Pulverdiagramme zeigten sehr ähnliche Reflexmuster, so daß bereits vor der Strukturbestimmung die Vermutung nahe lag, daß diese Verbindungen im gleichen Strukturtyp kristallisieren. Aus den einzelnen Präparaten wurden jeweils Kristallite in Form dünner Plättchen ausgelesen und mittels Schwenkaufnahmen auf einer Weißenberg Kamera auf ihre Qualität hin überprüft. Von jeder Verbindung wurde ein geeigneter Kristall auf einem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Die Untersuchungen lieferten in allen Fällen ein orthorhombisches Gitter mit einer C-Zentrierung. Bei allen Verbindungen wurden die Auslöschungsbedingungen  $hkl: h+k = 2n$  und  $h0l: h, l = 2n$  beobachtet, was zu dem Beugungssymbol  $mmmC-c$  führt. Damit sind die Raumgruppen  $C2cm$ ,  $Cmcm$  und  $Cmc2_1$  möglich. Ein erstes Modell für eine Strukturlösung in  $C2cm$  konnte von den zuvor beschriebenen Cadmiumverbindungen abgeleitet werden. Die Standardaufstellung dieser Raumgruppe ist  $Ama2$ , dementsprechend wurden für die abschließenden Rechnungen die  $a$ - und die  $c$ -Achse vertauscht. Bei den Strukturverfeinerungen traten extrem hohe thermische Auslenkungsparameter für die Hg-Atome auf. Außerdem zeigte die Fourieranalyse eine signifikante Restelektronendichte in der Nähe der Quecksilberpositionen. Aus diesem Grund wurden die Hg-Atome nicht auf der Position  $4b$  ( $\frac{1}{4}, y, z$ ), sondern auf der Position  $8c$  ( $x, y, z$  mit  $x \approx 0.23$ ) als Splitlage verfeinert. Die so resultierenden thermischen Auslenkungsparameter sind vergleichbar mit denen bereits bekannter Quecksilberverbindungen [83,84,85,86]. Mit den so verfeinerten Modellen konvergierten die Strukturrechnungen nach wenigen Zyklen bei konventionellen R-Werten von 3.3 % bis 6.3 %. Die Ergebnisse der Strukturrechnungen sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt. Die wichtigsten Atomabstän-

de und Winkel der Verbindungen BaHgGeS<sub>4</sub>, BaHgGeSe<sub>4</sub>, SrHgGeS<sub>4</sub>, SrHgGeSe<sub>4</sub> und EuHgGeSe<sub>4</sub> sind in Tabelle 5.8 aufgelistet.

**Tabelle 5.7:** Strukturdaten von AHgGeQ<sub>4</sub> (A= Ba, Sr, Eu und Q = Se, S)

Emp. Formel:	BaHgGeSe <sub>4</sub>	BaHgGeS <sub>4</sub>	SrHgGeSe <sub>4</sub>	SrHgGeS <sub>4</sub>	EuHgGeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	Ama2 (40)	Ama2 (40)	Ama2 (40)	Ama2 (40)	Ama2 (40)
Gitterkonst. [Å]:	a = 11.245(2)	a = 10.805(2)	a = 10.823(2)	a = 10.345(2)	a = 10.759(6)
	b = 11.046(2)	b = 10.597(2)	b = 10.750(2)	b = 10.261(2)	b = 10.691(5)
	c = 6.677(1)	c = 6.462(1)	c = 6.658(1)	c = 6.411(1)	c = 6.643(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 829.4(3)	V = 740.0(6)	V = 792.6(3)	V = 680.5(3)	V = 763.5(2)
Formeleinh. / EZ:	4	4	4	4	4
Dichte ρ <sub>r0</sub> [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.82	4.84	5.80	4.77	6.43
Meßgerät:	P2 <sub>1</sub>	AED	AED	AED	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 70°	3° ≤ 2θ ≤ 60°	3° ≤ 2θ ≤ 70°	3° ≤ 2θ ≤ 60°	3° ≤ 2θ ≤ 70°
Hkl-Bereich:	-18 ≤ h ≤ 18	0 ≤ h ≤ 15	-17 ≤ h ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14	0 ≤ h ≤ 17
	-17 ≤ k ≤ 0	-14 ≤ k ≤ 0	-17 ≤ k ≤ 16	-14 ≤ k ≤ 14	-17 ≤ k ≤ 0
	0 ≤ l ≤ 10	0 ≤ l ≤ 9	0 ≤ l ≤ 10	0 ≤ l ≤ 9	0 ≤ l ≤ 10
Anz. Reflexe:					
gemessen:	2056	1398	1795	2293	984
R <sub>int</sub> :	0.086	0.066	0.125	0.147	0.087
symmetrieunabh.:	1027	615	555	574	942
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	680	550	553	504	809
Abs.-Korrektur:	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan	numerisch	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	42.21	31.01	49.17	35.80	50.91
T <sub>min</sub> :	0.432	0.503	0.486	0.160	0.369
T <sub>max</sub> :	0.764	0.994	0.893	0.798	0.739
R <sub>1</sub> :	0.044	0.033	0.063	0.041	0.050
w R <sub>2</sub> :	0.096	0.086	0.11	0.10	0.14

Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] von AHgGeQ<sub>4</sub>

(A= Ba, Sr, Eu und Q = Se, S)

Besetzte Punktlagen: 8c: (x, y, z), 4a: (0, 0, z) z auf 0 fixiert und 4b: ( $\frac{1}{4}$ , y, z); die Quecksilberpositionen sind nur halbbesetzt.

			BaHgGeSe <sub>4</sub>	BaHgGeS <sub>4</sub>	SrHgGeSe <sub>4</sub>	SrHgGeS <sub>4</sub>	EuHgGeSe <sub>4</sub>
Hg	auf 8c	x	0.2321(2)	0.2267(2)	0.2354(3)	0.2287(1)	0.2351(2)
		y	0.1708(2)	0.1744(1)	0.1672(3)	0.1704(1)	0.1676(2)
		z	0.5596(3)	0.5499(3)	0.5597(3)	0.5487(4)	0.5560(3)
		U <sub>11</sub>	300(12)	463(14)	287(55)	302(10)	270(11)
		U <sub>22</sub>	396(8)	342(5)	354(12)	233(5)	358(7)
		U <sub>33</sub>	156(5)	142(4)	166(7)	215(5)	165(5)
		U <sub>23</sub>	-93(6)	-60(4)	-100(10)	-40(4)	-75(5)
		U <sub>13</sub>	22(7)	69(6)	41(13)	27(5)	43(7)
		U <sub>12</sub>	0(9)	-8(2)	-4(12)	10(5)	8(7)
A	auf 4a	z	0	0	0	0	0
		U <sub>11</sub>	150(6)	104(4)	123(12)	117(7)	80(4)
		U <sub>22</sub>	94(6)	162(4)	98(18)	129(9)	138(4)
		U <sub>33</sub>	1(8)	199(6)	231(18)	246(11)	215(5)
		U <sub>23</sub>	0	0	0	0	0
		U <sub>13</sub>	0	0	0	0	0
		U <sub>12</sub>	-11(6)	-18(4)	-20(13)	-24(6)	-15(4)
Ge	auf 4b	y	0.2835(2)	0.2875(2)	0.2824(3)	0.2850(2)	0.2815(2)
		z	0.0190(5)	0.0170(3)	0.0142(4)	0.0168(4)	0.0150(5)
		U <sub>11</sub>	140(12)	107(8)	116(20)	130(7)	73(9)
		U <sub>22</sub>	80(11)	150(7)	88(24)	86(8)	102(8)
		U <sub>33</sub>	97(13)	107(10)	109(26)	162(12)	143(12)
		U <sub>23</sub>	3(11)	-26(8)	-12(22)	-7(9)	-6(9)
		U <sub>13</sub>	0	0	0	0	0
		U <sub>12</sub>	0	0	0	0	0

		BaHgGeSe <sub>4</sub>	BaHgGeS <sub>4</sub>	SrHgGeSe <sub>4</sub>	SrHgGeS <sub>4</sub>	EuHgGeSe <sub>4</sub>	
Q1	auf 8c	x	0.5833(2)	0.5872(3)	0.5757(3)	0.5804(3)	0.5750(2)
		y	0.2289(2)	0.2266(3)	0.2312(4)	0.2277(4)	0.2298(2)
		z	0.3038(4)	0.3122(6)	0.2998(10)	0.3104(7)	0.3013(4)
		U <sub>11</sub>	159(8)	145(15)	109(13)	126(14)	72(6)
		U <sub>22</sub>	138(9)	196(13)	129(18)	144(16)	160(7)
		U <sub>33</sub>	155(8)	150(14)	153(15)	204(17)	183(8)
		U <sub>23</sub>	-35(7)	-38(12)	-32(15)	-9(14)	-32(6)
		U <sub>13</sub>	-34(7)	-26(12)	30(12)	-16(11)	-33(6)
		U <sub>12</sub>	-17(7)	9(13)	4(13)	-1(12)	-5(5)
Q2	auf 4b	y	0.0999(2)	0.1072(4)	0.0900(5)	0.0968(5)	0.0893(2)
		z	0.2052(4)	0.2051(8)	0.1992(11)	0.2006(9)	0.1993(4)
		U <sub>11</sub>	153(12)	187(24)	163(19)	126(19)	94(10)
		U <sub>22</sub>	109(12)	128(16)	108(24)	78(20)	102(8)
		U <sub>33</sub>	91(11)	116(18)	125(21)	175(22)	130(10)
		U <sub>23</sub>	-6(9)	34(18)	-2(16)	9(18)	-3(8)
		U <sub>13</sub>	0	0	0	0	0
	U <sub>12</sub>	0	0	0	0		
Q3	auf 4b	y	0.4388(2)	0.4407(4)	0.4357(5)	0.4373(5)	0.4360(2)
		z	0.2510(5)	0.2454(8)	0.2585(9)	0.2572(5)	0.2616(5)
		U <sub>11</sub>	211(14)	152(23)	112(21)	134(21)	112(10)
		U <sub>22</sub>	95(12)	161(19)	114(24)	102(23)	112(9)
		U <sub>33</sub>	142(13)	177(22)	164(26)	205(27)	161(11)
		U <sub>23</sub>	-52(11)	-52(19)	-46(21)	-16(20)	-38(9)
		U <sub>13</sub>	0	0	0	0	0
	U <sub>12</sub>	0	0	0	0	0	

**Tabelle 5.8:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von AHgGeQ<sub>4</sub>

(A= Ba, Sr, Eu und Q = Se, S)

Abstände		BaHgGeSe <sub>4</sub>	BaHgGeS <sub>4</sub>	SrHgGeSe <sub>4</sub>	SrHgGeS <sub>4</sub>	EuHgGeSe <sub>4</sub>
A	2 x Q2	3.316(2)	3.216(3)	3.151(4)	3.054(3)	3.148(2)
	2 x Q3	3.335(2)	3.225(3)	3.208(4)	3.086(3)	3.198(2)
	2 x Q1	3.374(2)	3.275(4)	3.302(5)	3.159(4)	3.272(2)
	2 x Q1	3.400(2)	3.280(4)	3.303(5)	3.180(4)	3.276(2)
Hg	Q2	2.500(3)	2.353(5)	2.544(4)	2.366(6)	2.525(3)
	Q1	2.586(2)	2.499(4)	2.551(6)	2.502(4)	2.615(2)
	Q3	2.863(3)	2.792(5)	2.843(6)	2.749(5)	2.832(3)
	Q1	2.870(3)	2.831(4)	2.861(4)	2.794(4)	2.837(2)
Ge	Q3	2.311(4)	2.194(5)	2.323(7)	2.331(4)	2.328(4)
	2 x Q1	2.366(2)	2.206(4)	2.360(4)	2.362(3)	2.364(3)
	Q2	2.379(4)	2.265(5)	2.420(7)	2.393(4)	2.392(3)

BaHgGeSe<sub>4</sub>

Se1 – Ge – Se3	103.4(1)	Se1 – Hg – Se2	133.9(1)
Se1 – Ge – Se3	103.4(1)	Se1 – Hg – Se2	133.9(1)
Se1 – Ge – Se1	104.9(1)	Se1 – Hg – Se1	87.6(1)
Se2 – Ge – Se3	106.3(1)	Se3 – Hg – Se2	98.0(1)
Se2 – Ge – Se1	105.6(1)	Se3 – Hg – Se1	96.0(1)
Se2 – Ge – Se1	105.6(1)	Se3 – Hg – Se1	96.0(1)

BaHgGeS<sub>4</sub>

S1 – Ge – S3	117.0(1)	S1 – Hg – S2	146.5(1)
S1 – Ge – S3	117.0(1)	S3 – Hg – S2	98.6(1)
S1 – Ge – S1	105.7(2)	S3 – Hg – S1	96.9(1)
S2 – Ge – S3	105.3(2)	S1 – Hg – S2	127.1(1)
S2 – Ge – S1	105.7(1)	S1 – Hg – S1	82.3(2)
S2 – Ge – S1	105.4(1)	S1 – Hg – S3	89.7(1)

SrHgGeSe<sub>4</sub>

Se1 – Ge – Se3	117.9(2)	Se2 – Hg – Se1	142.3(1)
Se1 – Ge – Se3	117.9(2)	Se3 – Hg – Se1	98.1(2)
Se1 – Ge – Se1	105.1(3)	Se3 – Hg – Se2	98.2(2)
Se2 – Ge – Se3	105.0(3)	Se1 – Hg – Se1	87.6(2)
Se2 – Ge – Se1	104.7(2)	Se1 – Hg – Se2	125.8(1)
Se2 – Ge – Se1	104.7(2)	Se1 – Hg – Se3	91.1(1)

SrHgGeS<sub>4</sub>

S1 – Ge – S3	117.7(1)	S1 – Hg – S2	145.4(1)
S1 – Ge – S3	117.7(1)	S3 – Hg – S2	100.0(2)
S1 – Ge – S1	105.7(2)	S3 – Hg – S1	95.0(1)
S2 – Ge – S3	104.0(2)	S1 – Hg – S2	128.3(1)
S2 – Ge – S1	105.2(1)	S1 – Hg – S1	82.8(2)
S2 – Ge – S1	105.2(1)	S1 – Hg – S3	88.7(1)

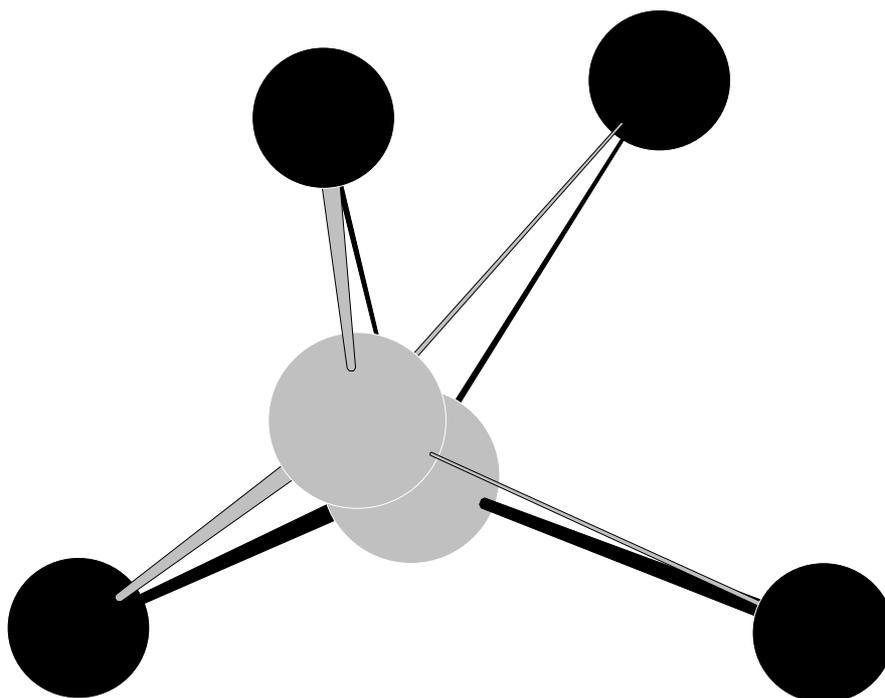
EuHgGeSe<sub>4</sub>

Se1 – Ge – Se3	117.5(1)	Se1 – Hg – Se2	140.3(1)
Se1 – Ge – Se3	117.5(1)	Se3 – Hg – Se2	99.3(1)
Se1 – Ge – Se1	105.6(2)	Se3 – Hg – Se1	95.8(1)
Se2 – Ge – Se3	104.2(2)	Se1 – Hg – Se2	128.6(1)
Se2 – Ge – Se1	105.4(1)	Se1 – Hg – Se1	87.3(1)
Se2 – Ge – Se1	105.4(1)	Se1 – Hg – Se3	91.0(1)

Die fünf isotypen Quecksilberverbindungen BaHgGeS<sub>4</sub>, BaHgGeSe<sub>4</sub>, SrHgGeS<sub>4</sub>, SrHgGeSe<sub>4</sub> und EuHgGeSe<sub>4</sub> kristallisieren in einer ungeordneten Variante des SrCdGeS<sub>4</sub>-Strukturtyps (Abb. 5.9). Die Hg-Atome ersetzen formal die Cd-Atome in SrCdGeS<sub>4</sub>. Wie die Strukturrechnungen zeigen, ließen sich die Hg-Atome jedoch nicht auf der Position 4b ( $\frac{1}{4}, y, z$ ) lokalisieren, sondern mußten auf der Position 8c ( $x, y, z$  mit  $x \approx 0.23$ ) als Splitlage verfeinert werden. Damit befinden sich die Hg-Atome zwar in denselben tetraedrischen Lücken wie die Cadmiunatome, sind aber aus deren Zentren ausgelenkt. Desweiteren verteilen sich die Quecksilberatome statistisch auf die beiden Positionen, die durch die Splitlagenverfeinerung entstanden sind. Die Strukturen der Quecksilberverbindungen bauen sich aus nahezu unverzerrten GeQ<sub>4</sub>-Tetraedern, die mit den verzerrten Tetraedern um das Nebengruppenmetall verknüpft sind auf. Die Quecksilberatome liegen in stark abgeflachten Tetraedern (Abb. 5.11), aus deren Zentren sie dazu noch ausgelenkt sind. Dadurch entstehen zwei längere (um 2.8 Å) und zwei kürzere (um 2.4 Å) Hg-Q-Abstände. Letztere weisen einen Q-Hg-Q-Winkel von 142° auf, was einer Zwischenstufe aus linearer (180°) und Tetraederkoordination (109.4°) des Quecksilbers entspricht. Ein ähnlicher Effekt wurde auch bei den zuvor beschriebenen Silberverbindungen beobachtet. Auch bei der Verbindung BaHgSnS<sub>4</sub> [83] tritt eine unsymmetrische Hg-Koordination auf, die von *Teske* in diesem Fall als eine 3+1 Koordination gedeutet wird. Hierin kommt die bekannte Tendenz des Quecksilbers zu niedrigeren Koordinationszahlen [84,87,88] zum Ausdruck, so daß die kristallchemischen Eigenschaften von Quecksilber, entsprechend der nahen Beziehung im Periodensystem, derjenigen des Silbers ähneln. Wie auch im SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ sind die GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder mit den stark verzerrten HgQ<sub>4</sub>-Tetraedern über gemeinsame Kanten und Ecken zu Strängen (Abb. 5.10) verknüpft, zwischen die die A-Elemente eingelagert sind. Auf diese Weise werden die unedlen Metalle von acht Chalkogenatomen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas koordiniert. Gemeinsam ist den fünf isotypen Verbindungen die hohe Anisotropie der thermischen Auslenkungsparameter der Hg-Atome. Eine der längsten Hauptachsen U<sub>11</sub> weist somit in die Richtung der Auslenkung ( $x = \frac{1}{4} \rightarrow x \approx 0.23$ ), die für das Auftreten der Splitlage verantwortlich ist. Auch lang belichtete Achsphotos lieferten keinen Hinweis auf eine geordnete Überstruktur. Ob es sich in diesem Fall um einen dynamischen Effekt oder eine statistische Fehlordnung handelt, konnte nicht festgestellt werden. Dazu wären temperaturabhängige Strukturbestimmungen erforderlich. Nur mit der

Auftragung der Lageparameter gegen die Temperatur und deren Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt hätte man eine Unterscheidung zwischen einem dynamischen und einem statistischen Problem treffen können. Die Verbindungen BaHgGeS<sub>4</sub>, BaHgGeSe<sub>4</sub>, SrHgGeS<sub>4</sub>, SrHgGeSe<sub>4</sub> und EuHgGeSe<sub>4</sub> lassen sich analog zu den Cadmiumverbindungen als Varianten des TlSe-Typs beschreiben. In diesem Fall besetzen die Ge-Atome die tetraedrischen Lücken und die A-Elemente sitzen in den quadratisch-antiprismatischen Lücken. Auch die Hg-Atome befinden sich in den tetraedrischen Lücken, sind aber aus deren Zentren ausgelenkt.

**Abbildung 5.11:**



*Verzerrte HgQ<sub>4</sub>-Tetraeder in AHgGeQ<sub>4</sub>, es sind beide Hg-Atome der Splitlage eingezeichnet. Die dünn eingezeichneten Bindungen sind ca 2,8 Å lang, die dicker gezeichneten Bindungen sind ca 2,4 Å lang und deuten den Übergang zu einer linearen Koordination an.*

Analog zu den Cadmiumverbindungen bauen die kovalent gebundenen GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder auch in den AHgGeQ<sub>4</sub>-Verbindungen das Motiv einer hexagonal dichtesten Packung (vergleiche Abb. 5.8) auf. In den Oktaeder- und Tetraederlücken dieser Packung liegen die A-Elemente bzw. die Hg-Atome, die durch die Koordinationsstellen der GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder ihre Chalkogenkoordination erhalten. Die A-Elemente besetzen alle Oktaederlücken (OL) und die Quecksilberatome besetzen die Hälfte der Tetraederlücken dieser hexagonal-dichtesten „Tetraederpackung“. Die Verbindungen AHgGeQ<sub>4</sub> lassen sich somit als  $A^{OL}Hg^{1/2Tl}(GeQ_4)^{hcp}$  beschreiben und damit als quasi ternäre Variante der Ni<sub>2</sub>In-Struktur ( $Ni^{OL}Ni^{1/2Tl}In^{hcp}$ ) interpretieren [76].

### 5.5 Der BaCdSnS<sub>4</sub>-Strukturtyp

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß bei AMGeQ<sub>4</sub>-Verbindungen in Abhängigkeit von den A- und M-Komponenten verschiedene Strukturtypen auftreten können, die sich hauptsächlich in der Anordnung der Übergangsmetallatome innerhalb einer TlSe- analogen Basisstruktur unterscheiden. Die weitaus meisten Verbindungen bilden den BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ, der im folgenden beschrieben wird. Die einzelnen Phasen wurden unter den in Kapitel 2.1 beschriebenen Bedingungen dargestellt, wobei entweder Erdalkaliselenide als Ausgangskomponenten dienten oder eine Vorreaktion zwischen den metallischen Komponenten stattfand, um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden. Die Farbe der Präparate variierte von gelb (S-Verbindungen) bis dunkelrot (Se-Verbindungen), und auch bei diesen Substanzen ist eine starke Farbvertiefung in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Kristalle zu beobachten. Aus den jeweiligen Präparaten konnten direkt einzelne Kristallite in Form kleiner Quader oder dünner Plättchen ausgelesen werden. Nach einer weiteren Qualitätsüberprüfung auf einer Weissenberg-Kamera wurden diese Kristalle auf den Diffraktometern untersucht. Die Untersuchungen lieferten in allen Fällen F-zentrierte Bravais-Gitter mit einer orthorhombischen Metrik. Die Messung der Reflexe auf den Diffraktometern lieferten nur Strukturamplituden, die den Auslöschungsbedingungen  $hkl : h + k, h + l, k + l = 2n$ ;  $0kl : k + l = 4n$  mit  $k, l = 2n$  und  $h0l : h + l = 4n$  mit  $h, l = 2n$  gehorchten. Damit resultierte für alle Verbindungen das Auslöschungssymbol  $mmmFdd$ -, mit dem nur die Raumgruppe  $Fdd2$  verträglich ist. Mit den direkten Methoden konnte in dieser Raumgruppe ein erstes Modell für die Strukturlösung gefunden werden. Die Strukturrechnungen konvergierten nach einigen Zyklen bei konventionellen R-Werten zwischen 3 und 8 %. Die folgende Tabelle gibt die Strukturdaten der neun Chalkogenogermanate wieder.

**Tabelle 5.9:** Strukturdaten von AMGeQ<sub>4</sub> (A= Ba, Sr, Eu; M = Cd, Fe, Mn, Zn; Q = S, Se)

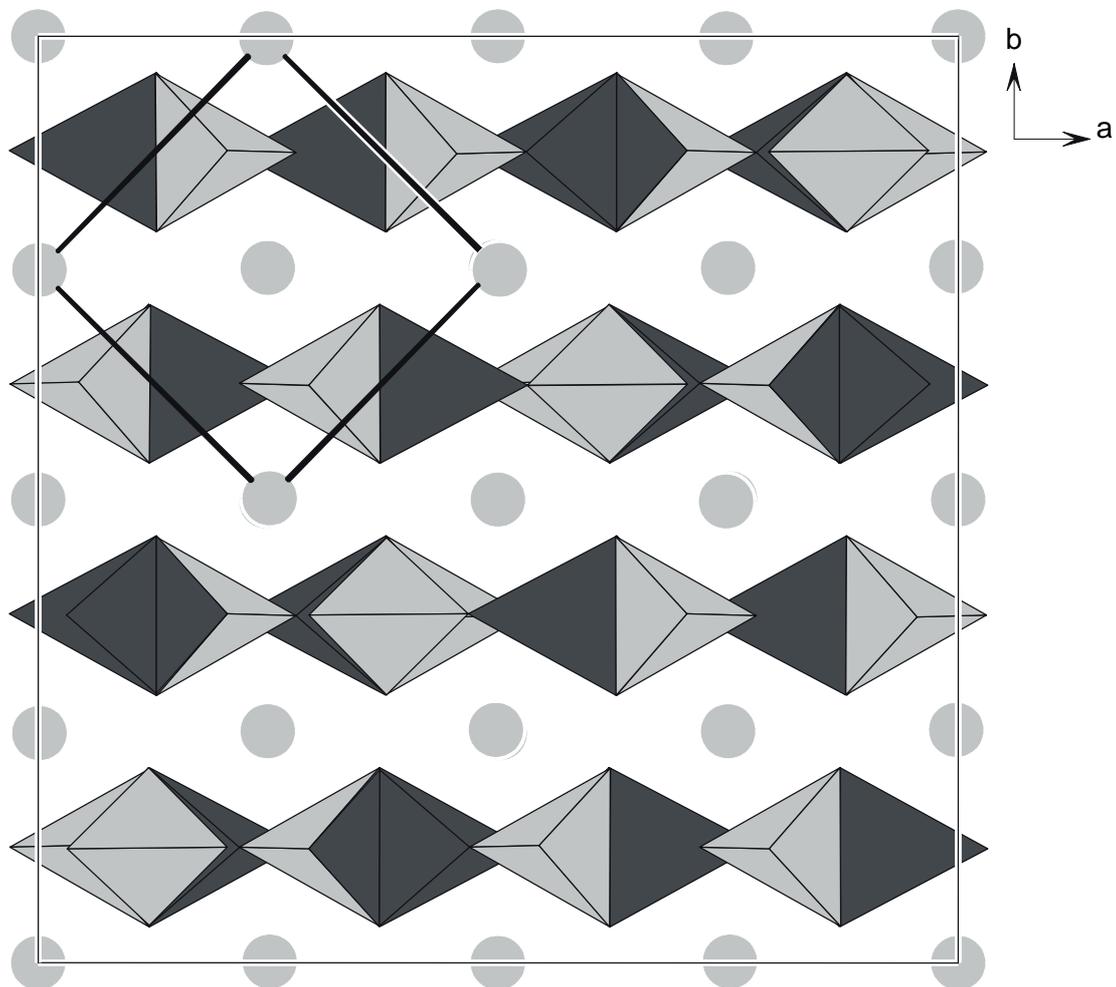
Emp. Formel:	BaCdGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeS <sub>4</sub>	BaZnGeS <sub>4</sub>	EuFeGeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	Fdd2 (43)				
Gitterkonst. [Å]:	a = 21.369(3) b = 21.685(3) c = 12.864(2)	a = 22.166(3) b = 22.649(3) c = 13.022(2)	a = 21.067(3) b = 21.379(3) c = 12.693(2)	a = 21.023(3) b = 21.807(3) c = 12.305(2)	a = 21.265(4) b = 21.540(4) c = 12.859(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 5961.4(3)	V = 6357.7(3)	V = 5716.5(3)	V = 5641.2(3)	V = 5890.0(4)
Formeleinh. / EZ:	32	32	32	32	32
Dichte ρ <sub>r0</sub> [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.69	4.72	3.65	3.80	5.38
Meßgerät:	P2 <sub>1</sub>	IPDS	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60°	3° ≤ 2θ ≤ 56°	3° ≤ 2θ ≤ 60°	3° ≤ 2θ ≤ 70°	3° ≤ 2θ ≤ 60°
Hkl-Bereich:	0 ≤ h ≤ 31 -31 ≤ k ≤ 30 -18 ≤ l ≤ 0	-29 ≤ h ≤ 29 -29 ≤ k ≤ 29 -16 ≤ l ≤ 16	0 ≤ h ≤ 29 -30 ≤ k ≤ 30 -17 ≤ l ≤ 0	0 ≤ h ≤ 34 -35 ≤ k ≤ 35 -19 ≤ l ≤ 0	0 ≤ h ≤ 29 0 ≤ k ≤ 30 0 ≤ l ≤ 18
Anz. Reflexe:					
gemessen:	5205	12719	4420	6641	2407
R <sub>int</sub> :	0.103	0.099	0.064	0.059	0.161
symmetrieunabh.:	2529	3871	2163	3250	2353
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	1266	986	1120	1335	975
Abs.-Korrektur:	ψ-scan	numerisch	ψ-scan	ψ-scan	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	31.48	27.65	12.41	14.19	34.07
T <sub>min</sub> :	0.268	0.421	0.301	0.405	0.484
T <sub>max</sub> :	0.789	0.855	0.936	0.894	0.886
R <sub>1</sub> :	0.067	0.129	0.033	0.032	0.072
w R <sub>2</sub> :	0.185	0.387	0.112	0.068	0.123

Emp. Formel:	EuMnGeSe <sub>4</sub>	EuZnGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeS <sub>4</sub>
Raumgruppe:	Fdd2 (43)	Fdd2 (43)	Fdd2 (43)	Fdd2 (43)
Gitterkonst. [Å]:	a = 21.349(4) b = 21.611(4) c = 13.150(3)	A = 21.295(6) b = 21.598(5) c = 12.785(4)	a = 21.369(3) b = 21.685(3) c = 12.864(2)	a = 20.482(3) b = 20.745(3) c = 12.325(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 6067.1(4)	V = 5890.0(4)	V = 5961.0(3)	V = 5236.9(4)
Formeleinh. / EZ:	32	32	32	32
Dichte ρ <sub>r0</sub> [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.21	4.72	4.74	3.49
Meßgerät:	IPDS	AED	IPDS	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 60°	3° ≤ 2θ ≤ 60°	3° ≤ 2θ ≤ 50°	3° ≤ 2θ ≤ 60°
Hkl-Bereich:	-30 ≤ h ≤ 30 -30 ≤ k ≤ 30 -16 ≤ l ≤ 18	-29 ≤ h ≤ 0 -30 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 17	-24 ≤ h ≤ 24 -24 ≤ k ≤ 24 -14 ≤ l ≤ 14	-28 ≤ h ≤ 28 29 ≤ k ≤ 29 0 ≤ l ≤ 17
Anz. Reflexe:				
gemessen:	16161	2345	9564	6297
R <sub>int</sub> :	0.111	—	0.115	0.126
symmetrieunabh.:	2275	1983	1251	1995
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	784	1168	588	933
Abs.-Korrektur:	numerisch	ψ-scan	keine	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	33.27	35.36	32.48	16.01
T <sub>min</sub> :	0.035	0.490		0.427
T <sub>max</sub> :	0.191	0.739		0.739
R <sub>1</sub> :	0.031	0.053	0.045	0.038
w R <sub>2</sub> :	0.073	0.119	0.122	0.100

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die weiteren kristallographischen Daten der AM-GeQ<sub>4</sub>-Verbindungen wie Atomkoordinaten, äquivalente Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>], Atomabstände [Å] und Winkel [°] im Anhang 7A in den Tabellen 7.1 und 7.2 aufgelistet.

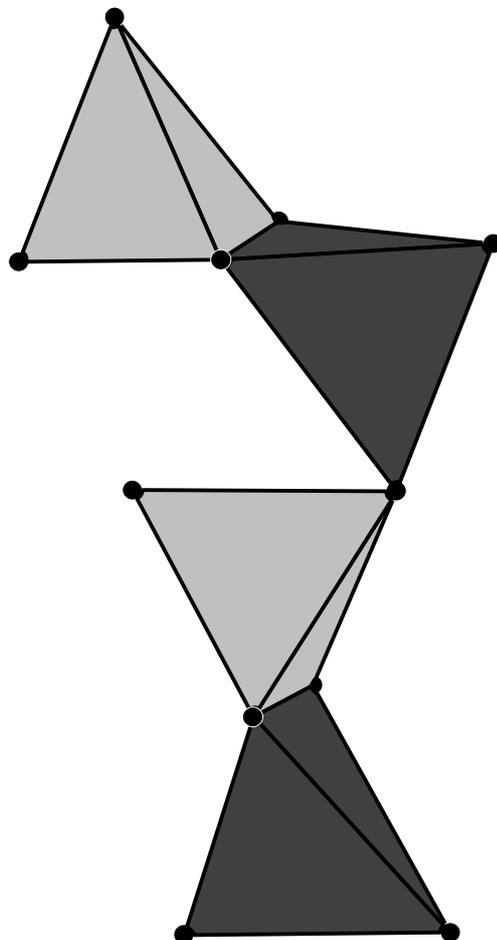
Nach den Strukturanalysen kristallisieren die neun neuen Chalkogenogermante (Abb. 5.12) im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ [81] mit 32 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Mit den Einkristalldaten lassen sich die dazugehörigen Pulverdiagramme vollständig indizieren. Die BaCdSnS<sub>4</sub>-Struktur ist eine weitere Variante der zuvor beschriebenen Strukturen, die sich durch einen andersartigen geordneten Einbau der Ge- und Übergangsmetallatome (Abb. 5.13) in das TlSe- analoge Anionengerüst ergibt. Die Verknüpfung der GeQ<sub>4</sub>- und MQ<sub>4</sub>-Tetraeder erfolgt immer derart, daß zwei kantenverknüpfte Tetraederdoppel über eine gemeinsame Ecke verbunden sind. Durch diese Verknüpfung über gemeinsame Kanten und Ecken entstehen Tetraederstränge, zwischen die die A-Elemente eingelagert sind. Die A-Elemente werden so von acht Chalkogenatomen in Form eines quadratischen Antiprismas koordiniert. Bereits 1980 wurde von *Teske* [80] das Thiogermanat BaCdGeS<sub>4</sub> beschrieben, welches in der Raumgruppe Fdd2 kristallisiert. Sowohl dieses Thiogermanat, als auch die hier beschriebenen isotypen Verbindungen, ergeben sich durch Verdopplung der a-, b-, und c-Achsen der zuvor beschriebenen Verbindungen in der Raumgruppe Ama2, welche ausschließlich aus der geordneten Verteilung von Ge- und M-Atomen in den Tetraederlücken beruht. Daraus resultiert das sechzehnfache Volumen bezogen auf den TlSe-Typ. Ein detaillierter Vergleich des BaCdSnS<sub>4</sub>-Typs mit der Struktur des TlSe und den Strukturen des BaZnGeSe<sub>4</sub>-, SrCdGeS<sub>4</sub>- und SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typs folgt in Kapitel 5.7.

Abbildung 5.12:



*Struktur von  $AMGeQ_4$  im  $BaCdSnS_4$ -Typ*

*Graue Kugeln A-Elemente, Ge in den hellgrauen Tetraedern, M-Elemente in den dunkelgrauen Tetraedern, die Elementarzelle von  $TlSe$  ist schwarz eingezeichnet*

**Abbildung 5.13:**

*Verknüpfung der GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder mit den MQ<sub>4</sub>-Tetraedern im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ*

*Hellgraue Tetraeder GeQ<sub>4</sub>, dunkelgraue Tetraeder MQ<sub>4</sub>*

Analog zu BaZnGeSe<sub>4</sub> und den Verbindungen, die im SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ kristallisieren, bauen auch im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ die kovalent gebundenen GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder das Motiv einer hexagonal dichtesten Packung (vergleiche Abb. 5.8) auf. In den Oktaeder- und Tetraederlücken dieser Packung liegen die A- bzw. die M-Elemente, die durch die Koordinationsstellen der GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder ihre Chalkogenkoordination erhalten. Die A-Elemente besetzen alle Oktaederlücken (OL) und die M-Elemente besetzen die Hälfte der Tetraederlücken dieser hexagonal-dichtesten „Tetraederpackung“. Somit lassen sich auch die Strukturen der Verbindungen im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ, als  $A^{OL}M^{1/2Tl}(GeQ_4)^{hcp}$  beschreiben und damit als quasi ternäre Variante der Ni<sub>2</sub>In-Struktur ( $Ni^{OL}Ni^{1/2Tl}In^{hcp}$ ) interpretieren [76].

## 5.6 Der SrMnGeSe<sub>4</sub>-Strukturtyp

Bei den Untersuchungen im Existenzbereich der AMGeQ<sub>4</sub>-Verbindungen wurde neben den bereits beschriebenen ein weiterer neuer Strukturtyp gefunden. Dieser wird im folgenden als SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typ bezeichnet und wird ebenfalls von SrCdGeSe<sub>4</sub> gebildet. Beide Verbindungen lassen sich unter den im Kapitel 2.1 beschriebenen Bedingungen darstellen. Auf diese Weise entstanden homogene farbige Pulver, die mehrere Wochen gegen Luft und Feuchtigkeit stabil waren. Aus den jeweiligen Präparaten konnten direkt einzelne Kristallite ausgelesen werden, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren. Die Untersuchungen der Kristalle auf dem Vierkreisdiffraktometer lieferten in beiden Fällen C-zentrierte orthorhombische Bravaisgitter und die Auslöschungsbedingungen hkl:  $h+k = 2n$  und  $h0l : h, l = 2n$ . Damit ergibt sich das Auslöschungssymbol  $mmmC-c$ -, mit dem die Raumgruppen  $C2cm$ ,  $Cmcm$  und  $Cmc2_1$  verträglich sind. Auch die Gitterkonstanten ( $a \approx 10.8 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 10.7 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 6 \text{ \AA}$ ) erinnerten an den zuvor beschriebenen SrCdGeSe<sub>4</sub>-Typ. Die Punktlagen für eine erste Strukturlösung in der Raumgruppe  $C2cm$  wurden von diesem Typ abgeleitet. Auch in diesem Fall wurden für die abschließenden Rechnungen die a- und die c-Achse vertauscht, um die Standardaufstellung  $Ama2$  zu erhalten. Im Gegensatz zu den Verbindungen im SrCdGeSe<sub>4</sub>-Typ, die sich geordnet in der Raumgruppe  $Ama2$  beschreiben lassen, müssen bei SrCdGeSe<sub>4</sub> und SrMnGeSe<sub>4</sub> die Positionen der Ge- und der Nebengruppenelemente über Splitlagen beschrieben werden, damit die Strukturrechnungen bei sinnvollen R-Werten konvergieren. Mit diesem modifizierten Modell lassen sich die Strukturrechnungen bis zu konventionellen R-Werten von 5 - 6 % verfeinern. Die Ergebnisse der Strukturrechnungen sind in Tabelle 5.10 zusammengefaßt. Die wichtigsten Atomabstände und Winkel der Verbindungen SrMnGeSe<sub>4</sub> und SrCdGeSe<sub>4</sub> sind in Tabelle 5.11 aufgelistet.

**Tabelle 5.10:** Strukturdaten von SrMnGeSe<sub>4</sub> und SrCdGeSe<sub>4</sub>

Emp. Formel:	SrMnGeSe <sub>4</sub>	SrCdGeSe <sub>4</sub>
Raumgruppe:	Ama2 (40)	Ama2 (40)
Gitterkonst. [Å]:	a = 10.834(2)	a = 10.848(2)
	b = 10.699(2)	b = 10.762(2)
	c = 6.539(1)	c = 6.612(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 758.0(2)	V = 772.0(2)
Formeleinh. / EZ:	4	4
Dichte ρ <sub>rö</sub> [g • cm <sup>-3</sup> ]:	4.65	5.06
Meßgerät:	AED	AED
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 80°	3° ≤ 2θ ≤ 80°
hkl-Bereich:	-19 ≤ h ≤ 19	-19 ≤ h ≤ 0
	-19 ≤ k ≤ 19	0 ≤ k ≤ 19
	-11 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ l ≤ 11
Anz. Reflexe:		
gemessen:	5296	2691
R <sub>int</sub> :	0.158	0.094
symmetrieunabh.:	1325	1346
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	839	815
Abs.-Korrektur:	ψ-scan	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	31.69	32.23
T <sub>min</sub> :	0.648	0.309
T <sub>max</sub> :	0.989	0.562
R <sub>1</sub> :	0.059	0.053
w R <sub>2</sub> :	0.12	0.10

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] von SrCdGeSe<sub>4</sub> und SrMnGeSe<sub>4</sub>

Besetzte Punktlagen : 8c: (x, y, z), 4a: (0, 0, z) und 4b: ( $\frac{1}{4}$ , y, z); die Mn- bzw. Cd- und Ge-Positionen sind halbbesetzt.

			SrCdGeSe <sub>4</sub>	SrMnGeSe <sub>4</sub>
M1	auf 4b	y	0.1518(3)	0.1520(7)
		z	0.5675(5)	0.5728(1)
		U <sub>eq</sub>	205(5)	211(3)
M2	auf 4b	y	0.2241(3)	0.2240(7)
		z	0.5125(5)	0.5163(1)
		U <sub>eq</sub>	245(5)	191(4)
A	auf 4a	z	0 *	0 *
		U <sub>eq</sub>	186(3)	153(3)
Ge1	auf 4b	y	0.2752(3)	0.2723(3)
		z	0.0080(6)	0.0054(7)
		U <sub>eq</sub>	82(5)	73(6)
Ge2	auf 4b	y	0.3657(3)	0.3637(3)
		z	0.9265(6)	0.9197(6)
		U <sub>eq</sub>	158(7)	103(7)
Se1	auf 8c	x	0.5759(1)	0.5774(1)
		y	0.2352(1)	0.2389(1)
		z	0.2924(4)	0.2836(4)
		U <sub>eq</sub>	155(2)	132(3)

			SrCdGeSe <sub>4</sub>	SrMnGeSe <sub>4</sub>
Se2	auf 4b	y	0.0724(2)	0.0719(2)
		z	0.2127(5)	0.2224(5)
		U <sub>eq</sub>	328(6)	286(6)
Se3	auf 4b	y	0.4267(2)	0.4245(2)
		z	0.2588(4)	0.2582(4)
		U <sub>eq</sub>	164(4)	172(5)

---

\* A im Ursprung fixiert

**Tabelle 5.11:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von SrMnGeSe<sub>4</sub> und SrCdGeSe<sub>4</sub>

Abstände von M2 bzw. Ge2 sind grauunterlegt

Abstände		SrMnGeSe <sub>4</sub>	SrCdGeSe <sub>4</sub>
A	2 x Q2	3.167(2)	3.153(1)
	2 x Q3	3.239(1)	3.244(1)
	2 x Q1	3.242(2)	3.269(1)
	2 x Q1	3.267(2)	3.290(2)
M1	Q2	2.443(7)	2.497(3)
M2	Q2	2.515(7)	2.568(4)
	2 x Q1	2.602(5)	2.694(2)
	2 x Q1	2.593(5)	2.680(2)
	Q3	2.673(2)	2.733(3)
	Q3	2.723(7)	2.751(4)

Abstände		SrMnGeSe <sub>4</sub>	SrCdGeSe <sub>4</sub>
Ge1	Q3	2.320(4)	2.207(2)
<b>Ge2</b>	<b>Q3</b>	<b>2.307(4)</b>	<b>2.3125(3)</b>
	2 x Q1	2.370(3)	2.211(2)
	<b>2 x Q1</b>	<b>2.344(3)</b>	<b>2.369(2)</b>
	Q2	2.571(5)	2.252(2)
	<b>Q2</b>	<b>2.575(4)</b>	<b>2.568(5)</b>

SrMnGeSe<sub>4</sub>

Se1 – Ge1 – Se3	118.1(1) 2x	Se1 – Ge2 – Se3	119.8(1) 2x
Se1 – Ge1 – Se1	104.4(2)	Se1 – Ge2 – Se1	105.8(2)
Se2 – Ge1 – Se3	101.1(2)	Se2 – Ge2 – Se3	103.7(1)
Se2 – Ge1 – Se1	107.2(1) 2x	Se2 – Ge2 – Se1	102.4(1) 2x
Se1 – Mn1 – Se2	130.9(1) 2x	Se1 – Mn2 – Se2	127.9(2) 2x
Se1 – Mn1 – Se1	91.9(2)	Se1 – Mn2 – Se1	92.3(2)
Se3 – Mn1 – Se2	92.0(2)	Se3 – Mn2 – Se2	92.2(2)
Se3 – Mn1 – Se1	99.4(2) 2x	Se3 – Mn2 – Se1	107.3(2) 2x

SrCdGeSe<sub>4</sub>

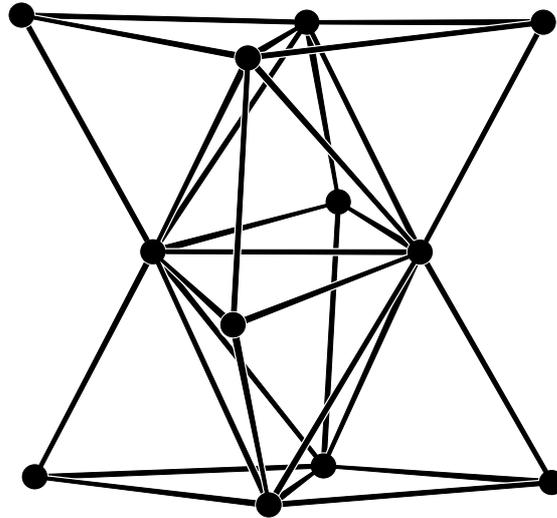
Se1 – Ge1 – Se3	117.5(1) 2x	Se1 – Ge2 – Se3	118.8(1) 2x
Se1 – Ge1 – Se1	105.7(1)	Se1 – Ge2 – Se1	107.6(2)
Se2 – Ge1 – Se3	102.7(1)	Se2 – Ge2 – Se3	105.5(1)
Se2 – Ge1 – Se1	106.1(1) 2x	Se2 – Ge2 – Se1	101.6(1) 2x
Se1 – Cd1 – Se2	132.3(1) 2x	Se1 – Cd2 – Se2	129.6(1) 2x
Se1 – Cd1 – Se1	89.0(1)	Se1 – Cd2 – Se1	89.6(1)
Se3 – Cd1 – Se2	97.6(1)	Se3 – Cd2 – Se2	91.9(1)
Se3 – Cd1 – Se1	98.3(1) 2x	Se3 – Cd2 – Se1	106.9(1) 2x

Nach den Einkristallbestimmungen kristallisieren die beiden Selenogogermanate in einem neuen Strukturtyp (SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typ), der eng verwandt mit dem SrCdGeSe<sub>4</sub>-Typ ist. Beide Strukturtypen sind in der Raumgruppe Ama2 (Nr. 40) zu beschreiben wobei im SrCdGeSe<sub>4</sub>-Typ die Nebengruppenmetall- und das Germanium-Atome auf verschiedenen Positionen der Punktlagen 4b (1/4, y, z) lokalisiert sind. Im Gegensatz dazu besetzen diese Atome im SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typ statistisch je zwei Positionen der Punktlage 4b, die jeweils nur halbbesetzt sind. Wie auch bei SrCdGeSe<sub>4</sub> bauen sich die Strukturen der neuen Verbindungen aus GeQ<sub>4</sub>-Tetraedern auf, die mit den MQ<sub>4</sub>-Tetraedern über gemeinsame Kanten bzw. Ecken verknüpft sind. Die Verknüpfung der GeQ<sub>4</sub>- mit den MQ<sub>4</sub>-Tetraedern entspricht derjenigen im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ (Abb. 5.13), nur sind im SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typ die Tetraeder statistisch mit Germanium bzw. dem Nebengruppenmetall besetzt. Aufgrund der statistischen Besetzung in diesem Strukturtyp werden zwar die gleichen Lücken wie im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ besetzt, aber der Einbau von Germanium und dem M-Element erfolgt nicht geordnet. Wie auch bei den bereits beschriebenen Verbindungen ist das Selengerüst der beiden neuen Verbindungen eine verzerrte Anordnung der Se-Atome im TlSe (Abb. 3.15). Die A-Elemente besetzen die Hälfte der quadratisch-antiprismatischen Lücken des Se-Gerüsts, in denen beim TlSe die Tl<sup>1+</sup>-Kationen liegen und die Ge- bzw. M-Atome besetzen die Te-

traederlücken der Tl<sup>3+</sup>-Kationen. Bei SrMnGeSe<sub>4</sub> und SrCdGeSe<sub>4</sub> sind die Positionen von Ge- und M-Atomen im TlSe-Gerüst statistisch besetzt. Aus diesem ungeordneten Einbau resultiert die „kleine“ C-zentrierte Elementarzelle des SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typs im Gegensatz zu der „großen“ F-zentrierten Zelle des BaCdSnS<sub>4</sub>-Typs.

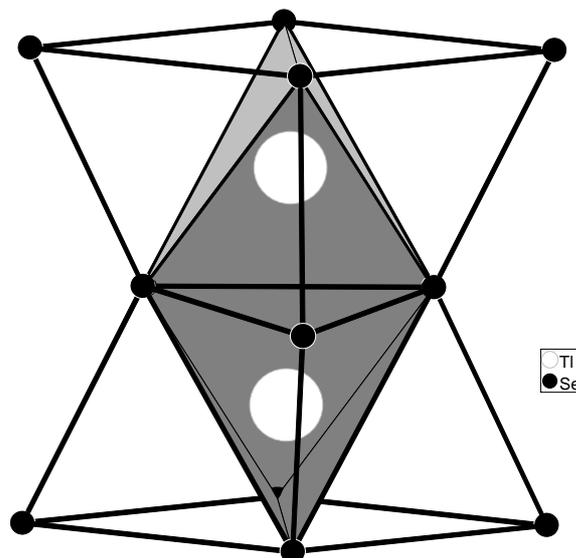
### 5.7 Vergleich der AMGeQ<sub>4</sub>-Verbindungen als Varianten der TlSe-Struktur

Die in Kapitel 5 beschriebenen Verbindungen im BaZnGeSe<sub>4</sub>-, SrCdGeS<sub>4</sub>-, BaCdSnS<sub>4</sub>- und SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typ sind Varianten der TlSe-Struktur. Wie bereits in Kapitel 3 erläutert, leitet sich die Anordnung der Se-Atome im TlSe (Abb. 3.15) von der des  $\alpha$ -Poloniums, das heißt von einer einfach kubisch-primitiven Anordnung ab. Durch gegenseitiges Verdrehen der Deck- und der Basisflächen der regulären Würfel im  $\alpha$ -Po entstehen quadratische Antiprismen und Tetraeder, die denen im Thalliumselenid entsprechen. Bei den vier Strukturtypen der Zusammensetzung AMGeQ<sub>4</sub> (mit M = zweiwertiges Nebengruppenmetallkation) zeigen die Chalkogenatome, von geringfügigen Verzerrungen abgesehen, das gleiche Gerüst wie die Se-Atome im TlSe. In die Lücken dieses Chalkogengerüsts werden die A-Elemente in den quadratischen Antiprismen, sowie die Ge- und Nebengruppenelemente in den tetraedrischen Lücken eingebaut. Allerdings stehen im Chalkogengerüst wesentlich mehr Tetraederlücken zur Verfügung, als tatsächlich besetzt werden. Es zeigt sich, daß die in den Kapiteln 5.3 – 5.6 besprochenen Strukturtypen alle dieses Grundmuster aufweisen und die unterschiedlichen Typen aus diesem durch verschiedene Besetzungsvarianten der tetraedrisch koordinierten Lücken hervorgehen. Deutlich wird dies durch die Betrachtung eines Strukturausschnittes von TlSe. Das gesamte Gerüst des Thalliumselenids ist aus flächenverknüpften Se-Tetraedern aufgebaut. Durch die Verknüpfung von zehn Se-Tetraedern entsteht das in Abbildung 5.14 gezeigte Se-Fragment, aus dem die Strukturen von TlSe und den quaternären AMGeQ<sub>4</sub>-Verbindungen aufgebaut werden können. In diese „Bausteine“ werden Germanium und ein Nebengruppenmetall anstelle von zwei Thallium (Tl<sup>3+</sup>) in die Tetraederlücken eingebaut, wobei auch andere Lücken als im TlSe besetzt werden. Die quadratisch-antiprismatischen Lücken, in denen die A-Elemente liegen, entstehen bei allen Verbindungen durch Verknüpfung der Gerüstbausteine über gemeinsame Chalkogenatome.

**Abbildung 5.14:**

*Strukturbaustein aus zehn flächenverknüpften Chalkogentetraedern*

Im Falle des Thalliumselenids (Abb. 5.15) sind nur die Mitten dieses Bausteins mit  $\text{Tl}^{3+}$ -Kationen besetzt. Das vollständige Se-Gerüst von TlSe entsteht durch Verknüpfung dieser Bausteine zu einem dreidimensionalen Netzwerk. In den sich darin ergebenden quadratisch-antiprismatischen Lücken dieses Netzwerks liegen die  $\text{Tl}^{1+}$ -Kationen.

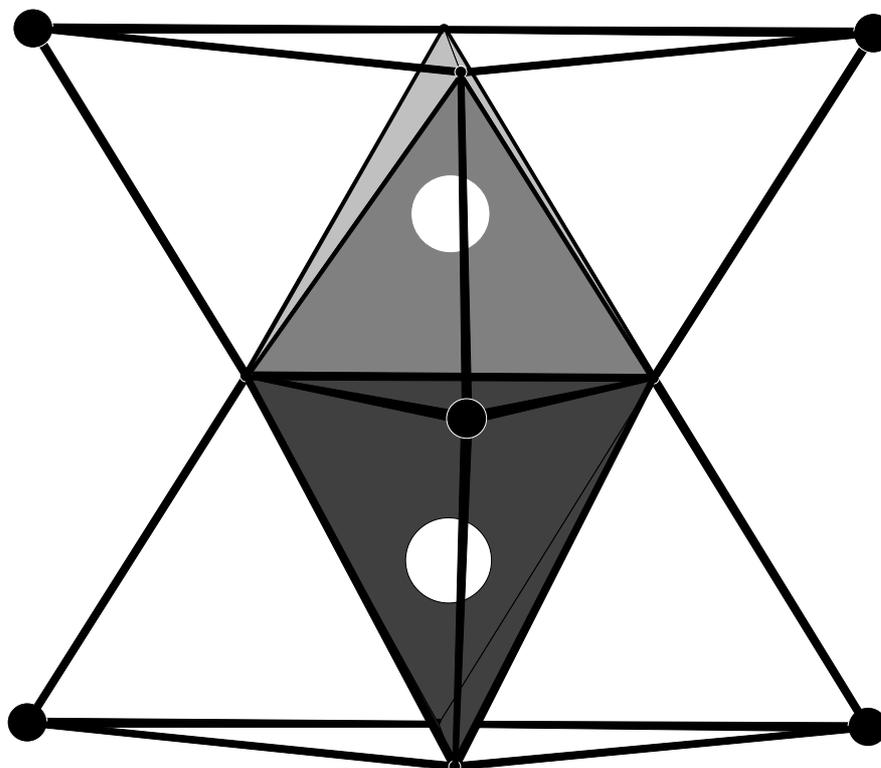
**Abbildung 5.15:**

*Besetzungsvariante I*

*Besetzung der Tetraederlücken in TlSe*

Mit der Struktur des Thalliumselenids am engsten verwandt ist der BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ (Kap. 5.3). Wie Abbildung 5.16 zeigt, sind in dem „Strukturbaustein“ dieses Typs ebenfalls nur die Tetraederlücken in der Mitte besetzt, allerdings nicht nur von einer Atomsorte (Tl<sup>3+</sup>), sondern alternierend von Germanium- und Nebengruppenmetall-Atomen. Auf diese Weise entstehen die in Abbildung 5.7 (S. 102) gezeigten Stränge aus kantenverknüpften GeSe<sub>4</sub>- und ZnSe<sub>4</sub>-Tetraedern. Der geordnete Einbau in die Tetraederlücken des Thalliumselenids hat zur Folge, daß sich die Symmetrie von I4/mcm (TlSe) zu Ama2 (BaZnGeSe<sub>4</sub>) erniedrigt.

**Abbildung 5.16:**



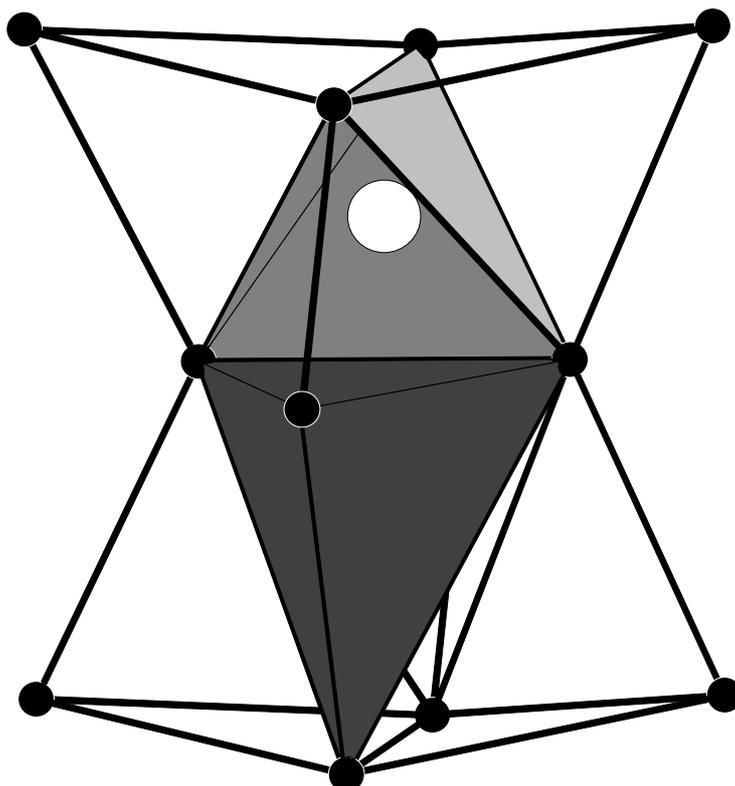
*Besetzungsvariante II*

*Besetzung der Tetraederlücken im BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typ*

*Schwarze Kugeln Chalkogen, weiße Kugeln M-Element, grauschraffierte Kugeln Ge*

Durch eine weitere Besetzungsvariante der Tetraederlücken ergibt sich die Struktur des SrCdGeS<sub>4</sub>-Typs. Bei diesem besetzen die Ge-Atome nur die Tetraederlücken in der Mitte des Bausteins, wohingegen die Cd-Atome immer nur die Lücken an den Seiten besetzen (Abb. 5.17).

**Abbildung 5.17:**



*Besetzungsvariante III*

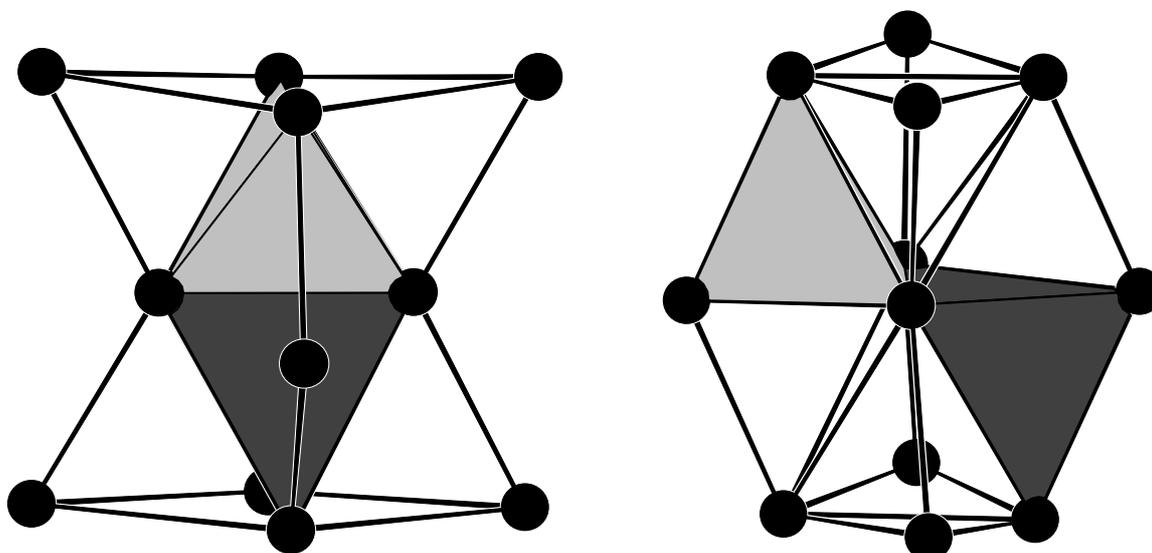
*Besetzung der Tetraederlücken im SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ*

*Schwarze Kugeln Se, Cd in dem dunkelgrauen Tetraeder, grauschraffierte Kugeln Ge*

Der Einbau von Cadmium in die seitlichen Lücken des „Gerüstbausteins“, führt bei den Verbindungen im SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ zu einer abwechselnden Ecken- bzw. Kantenverknüpfung der GeQ<sub>4</sub>- mit den CdQ<sub>4</sub>-Tetraedern (S. 110, Abb. 6.10). Die quadratisch-antiprismatischen Lücken, in denen die A-Elemente sitzen, ergeben sich auch bei diesem Strukturtyp durch Verknüpfung der gezeigten Bausteine über gemeinsame Q-Atome.

Die Strukturen der recht kompliziert aufgebauten Verbindungen im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ lassen sich ebenfalls aus zwei einfachen Strukturbausteinen aufbauen, allerdings sind in diesem Fall zwei verschiedene Bausteine (Abb. 5.18) nötig. In dem ersten besetzen Germanium und das Nebengruppenmetall die beiden Tetraederlücken in der Mitte, analog zur Anordnung des BaZnGeSe<sub>4</sub>-Typs (Abb. 5.16). Der zweite Baustein zeigt ein neues Besetzungsmuster der Tetraederlücken, da sowohl das Germanium als auch die Nebengruppenelemente abwechselnd die seitlichen Tetraederlücken besetzen.

**Abbildung 5.18:**



*Besetzungsvariante IV*

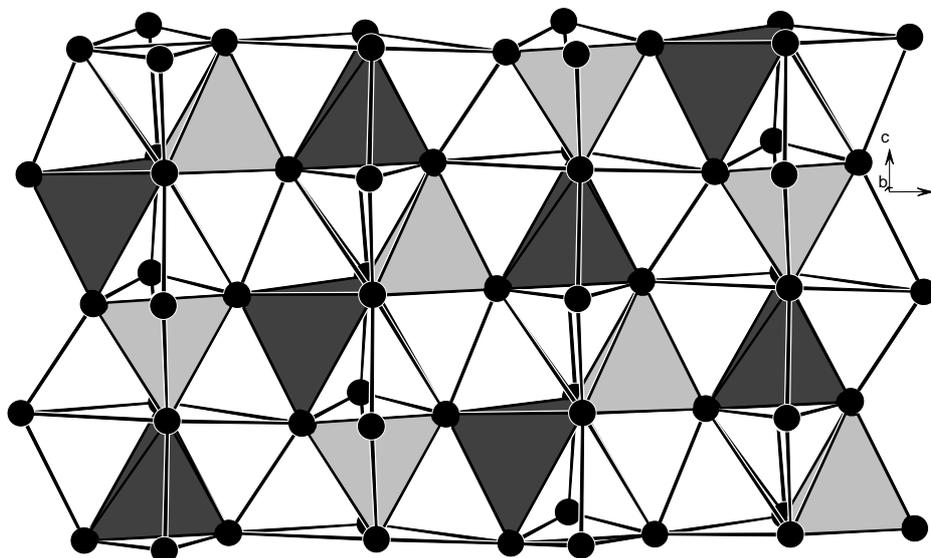
*Gerüstbausteine des BaCdSnS<sub>4</sub>-Typs*

*Hellgraue Tetraeder GeQ<sub>4</sub>, dunkelgraue Tetraeder MQ<sub>4</sub>*

Durch Verknüpfung dieser beiden Bausteine läßt sich das vollständige Chalkogengerüst des BaCdSnS<sub>4</sub> (Abb. 6.19) erzeugen. Entlang der c-Achse wechseln sich Polyeder des Typs II mit denen des Typs IV ab, womit sich die Translationsperiode des TlSe-Typs verdoppelt. Weiterhin werden die Strukturbausteine II und IV entlang der a- und der b-Richtung (Diagonalen des TlSe-Typs) jeweils um  $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}$  bzw.  $0 \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  versetzt angeordnet, so daß sich das Volumen der ursprünglichen Elementarzelle von TlSe sechzehnfacht. Werden gleichartige Atomsorten in die Tetraederlücken eingebaut, resultiert daraus die EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Struktur [89] in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Fddd. Der geordnete Einbau zweier ver-

schiedener Atomsorten (Ge, Metall) in das Chalkogengerüst erfordert beim BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ den Übergang in die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe Fdd2.

**Abbildung 5.19:**



*Besetzung der Tetraederlücken im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ*

*Germanium in den hellgrauen Tetraedern; M-Elemente in den dunkelgrauen Tetraedern*

Die Strukturen der Verbindungen im SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typ leiten sich vom SrCdGeS<sub>4</sub>-Typ (Kap 5.4) ab. Sie lassen sich aus demselben „Gerüstbaustein“ (Abb. 5.17) aufbauen, nur sind in diesem Fall die Tetraederlücken in der Mitte und an der Seite statistisch mit Germanium bzw. dem Nebengruppenmetall besetzt. Da die Besetzung der Lücken nicht geordnet stattfindet und sowohl das Germanium als auch das M-Element mal in der Mitte und mal an den Seiten des „Gerüstbausteins“ zu finden sind, entstehen die selben Verknüpfungsmuster wie im BaCdSnS<sub>4</sub>-Typ. Aus einer statistischen Besetzung dieser Tetraederlücken in diesem Typ würde die EuGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Struktur mit der „großen“ Elementarzelle resultieren. Da aber im SrMnGeSe<sub>4</sub>-Typ nicht nur die Besetzung der Lücken in den Strukturbausteinen statistisch ist, sondern auch die Anordnung der Bausteine statistisch erfolgt, ergibt sich für diesen Strukturtyp die „kleine“ Elementarzelle in der Raumgruppe Ama2.

Es zeigt sich, daß die sehr vielfältigen Strukturen der quaternären Verbindungen auf einfache Grundmuster zurückzuführen sind, deren Kombination zu den verschiedenen Kristallstrukturen führt.

## 5.8 Ba<sub>2</sub>MnGeSe<sub>5</sub>

Bei den Untersuchungen in den Systemen Ba-Mn-Ge-Se wurde neben der bereits beschriebenen Verbindung BaMnGeSe<sub>4</sub> noch eine weitere bisher unbekannte Phase gefunden und röntgenographisch charakterisiert. Bei dem Versuch, BaMnGeSe<sub>4</sub> aus den Elementen zu synthetisieren entstand zunächst ein inhomogenes Präparat, aus dem sich einzelne dunkelrote Kristallite auslesen ließen. Die Kristalle waren gegen Luft und Feuchtigkeit beständig und erschienen in dünneren Schichten transparent. Nach einer Qualitätsüberprüfung auf einer Weißenberg-Kamera wurde ein quaderförmiger Kristall auf einem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Die Untersuchung lieferte nicht das erwartete orthorhombisch C-zentrierte Bravais-Gitter wie bei den bereits untersuchten Verbindungen der Zusammensetzung AMGeQ<sub>4</sub>, sondern es ergab sich eine orthorhombisch primitive Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 12.853 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.158 \text{ \AA}$  und  $c = 9.169 \text{ \AA}$ . Die Messung der Intensitäten lieferte 5126 Reflexe, von denen nach einer empirischen Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scan) und der Symmetriereduktion 952 Strukturamplituden mit  $|F_0^2| \geq 4 \sigma(F_0^2)$  zur Strukturbestimmung herangezogen wurden. Aus den Auslöschungsbedingungen  $0kl : k+l = 2n$  und  $h0l$ , nur vorhanden mit  $h = 2n$  resultiert das Beugungssymbol  $mmmPna-$ . Damit stehen nur die Raumgruppen  $Pna2_1$  und  $Pnma$  für eine Strukturverfeinerung zur Verfügung. Mit den direkten Methoden konnte ein Modell für die Strukturlösung in  $Pnma$  gefunden und verfeinert werden. Die Punktlage für das Mn-Atom konnte nur isotrop verfeinert werden, da bei anisotroper Aufspaltung keine physikalisch sinnvollen Temperaturfaktoren resultierten. Mit dieser Einschränkung konvergierte die Strukturrechnung bei einem konventionellen R-Wert von 5.8 %. Wie die Rechnung zeigt, hat die neue Verbindung die Stöchiometrie Ba<sub>2</sub>MnGeSe<sub>5</sub>. Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Tabelle 5.12 zusammengefaßt, die wichtigsten Atomabstände und Winkel von Ba<sub>2</sub>MnGeSe<sub>5</sub> sind in Tabelle 5.13 aufgelistet.

**Tabelle 5.12:** Strukturdaten von Ba<sub>2</sub>MnGeSe<sub>5</sub>

Emp. Formel:	Ba <sub>2</sub> MnGeSe <sub>5</sub>
Raumgruppe:	Pnma (62)
Gitterkonst. [Å]:	a = 12.583(3) b = 9.158(2) c = 9.169(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]:	V = 1056.6(3)
Formeleinh. / EZ:	4
Dichte ρ <sub>rö</sub> [g • cm <sup>-3</sup> ]:	5.01
Meßgerät:	P2 <sub>1</sub>
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 70°
hkl-Bereich:	-20 ≤ h ≤ 20 0 ≤ k ≤ 14 0 ≤ l ≤ 14
Anz. Reflexe:	
gemessen:	5126
R <sub>int</sub> :	0.142
symmetrieunabh.:	2453
F <sub>0</sub> <sup>2</sup>   > 4σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> ):	952
Abs.-Korrektur:	ψ-scan
μ [mm <sup>-1</sup> ]:	21.39
T <sub>min</sub> :	0.301
T <sub>max</sub> :	0.813
R <sub>1</sub> :	0.061
wR <sub>2</sub> :	0.164

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup>] für Ba<sub>2</sub>MnGeSe<sub>5</sub>

Besetzte Punktlage: 8d (x, y, z) und 4c: (x, ¼, z)

	x	y	z	Ueq
Ba auf 8d	0.1779(1)	0.9953(1)	0.3788(2)	168(2)
Mn auf 4c	0.5339(2)	¼	0.4705(3)	20(5) *
Ge auf 4c	0.0965(2)	¼	0.6825(3)	142(5)
Se1 auf 8d	0.9422(1)	0.9563(2)	0.1737(2)	179(3)
Se2 auf 4c	0.2777(2)	¼	0.6155(3)	152(5)
Se3 auf 4c	0.2166(2)	¼	0.1192(3)	179(5)
Se4 auf 4c	0.9940(2)	¼	0.4710(3)	172(5)

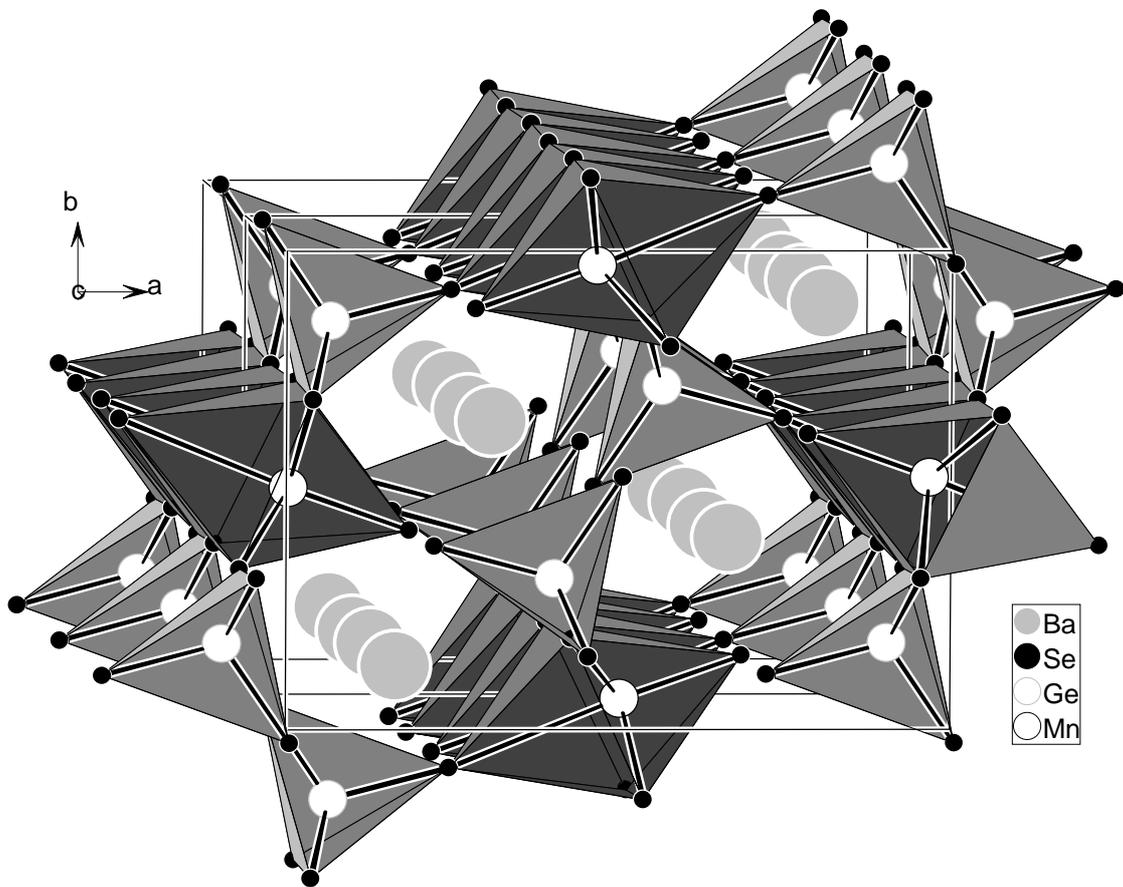
\* Mn isotrop verfeinert

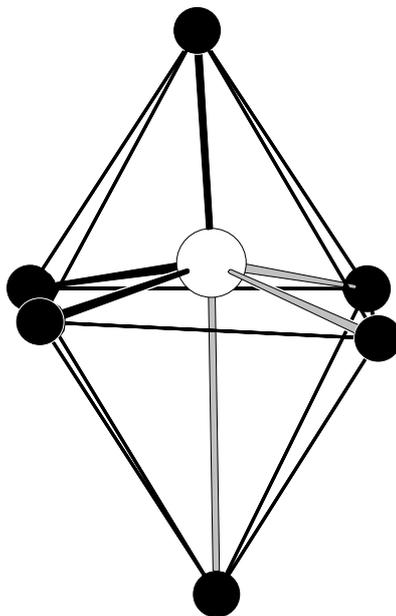
**Tabelle 5.13:** Atomabstände [Å] und Winkel [°] von Ba<sub>2</sub>MnGeSe<sub>5</sub>

Ba	Se2	3.345(2)	Ge	Se4	2.329(3)	Se1 – Ge – Se4	110.6(1) 2x
	Se3	3.369(2)		Se1	2.354(2) 2x	Se1 – Ge – Se1	106.7(1)
	Se1	3.379(2)		Se2	2.361(3)	Se2 – Ge – Se4	108.5(1)
	Se4	3.393(2)				Se2 – Ge – Se1	110.2(1) 2x
	Se4	3.409(2)	Mn	Se3	2.441(4)		
	Se3	3.416(2)		Se1	2.670(3) 2x		
	Se2	3.425(2)		Se1	3.212(2) 2x		
	Se1	3.530(2)		Se2	3.487(3)		

$\text{Ba}_2\text{MnGeSe}_5$  kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, der in Abbildung 5.20 gezeigt ist. Wie bei den bereits beschriebenen Verbindungen baut sich auch die neue Struktur aus kovalenten  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern auf, die mit den Koordinationspolyedern um das Nebengruppenmetall verknüpft sind. Die Ge-Se-Abstände liegen im Bereich der Einfachbindungsradien nach Pauling [61] und die Se-Ge-Se-Winkel weichen nicht mehr als 3 % vom idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) ab. Im Unterschied zu  $\text{BaMnGeSe}_4$  befinden sich die Mn-Atome nicht in  $\text{MnSe}_4$ -Tetraedern, sondern in verzerrten Oktaedern aus Se-Atomen (Abb. 5.21). Aus deren Zentren sind sie jedoch stark ausgelekt, so daß drei kurze Mn-Se-Abstände ( $2.44 - 2.67 \text{ \AA}$ ) und drei lange Mn-Se-Abstände ( $3.21 - 3.50 \text{ \AA}$ ) entstehen. Erstere sind damit kürzer, letztere länger als die Mn-Se-Abstände in  $\text{MnSe}$  (NaCl-Typ) [90] mit  $2.73 \text{ \AA}$ . Diese Oktaeder sind entlang [001] über gemeinsame Kanten zu Strängen verbunden. Durch die Eckenverknüpfung mit den  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern entsteht ein dreidimensionaler Bauzusammenhang. In dieses Gerüst sind die Ba-Atome so eingelagert, daß sie von den Se-Atomen der  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder bzw. der  $\text{MnSe}_6$ -Oktaeder achtfach koordiniert werden. Im Gegensatz zu  $\text{BaMnGeSe}_4$  entspricht die Koordinationssphäre der Ba-Atome nicht einem quadratischen-Antiprismas, sondern einem zweifach überkappten trigonalen Prisma (Abb. 5.22). Diese überkappten trigonalen Prismen findet man auch beim Strontiumthio germanat-Typ [34]. Besonders bemerkenswert ist die ungewöhnliche Koordination der Mn-Atome in  $\text{Ba}_2\text{MnGeSe}_5$ . In dem vorliegenden Fall, einem verzerrten  $\text{MnSe}_6$ -Oktaeder mit den drei kurzen und drei langen Mn-Se-Abständen, ist eine annähernd dreifach Koordination des Mangans realisiert.  $\text{Ba}_2\text{MnGeSe}_5$  ist das bisher einzige strukturell charakterisierte Chalkogenogermanat, in dem 3d-Übergangsmetalle nicht tetraedrisch koordiniert sind.

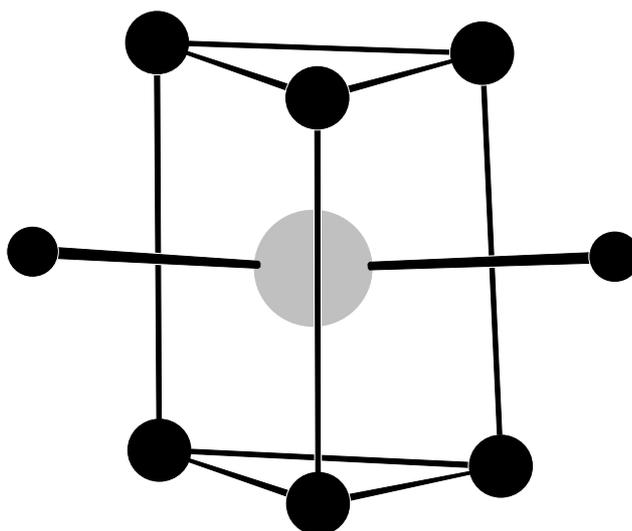
Abbildung 5.20:

*Struktur von  $Ba_2MnGeSe_5$*

**Abbildung 5.21:**

*Koordinationspolyeder der Mn-Atome*

*Schwarze Bindungen 2.44 – 2.67 Å, graue Bindungen 3.21 – 3.50 Å*

**Abbildung 5.22:**

*Koordinationspolyeder der Ba-Atome*

## 6 Zusammenfassung:

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden in den ternären Systemen A-Ge-Q und den quaternären Systemen A-M-Ge-Q (A = Erdalkalimetall oder Europium; M = Nebengruppenmetall und Q = Schwefel oder Selen) folgende Verbindungen hergestellt und ihre Kristallstrukturen an Einkristallen untersucht:

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Raumgruppe
$\alpha$ -Eu <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> (298 K)	6.639(1)	6.674(1) $\beta = 108.19(4)^\circ$	8.146(1)	P2 <sub>1</sub>
$\beta$ -Eu <sub>2</sub> GeS <sub>4</sub> (380 K)	6.643(2)	6.674(2) $\beta = 108.19(4)^\circ$	8.162(2)	P2 <sub>1</sub> /m
Eu <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>	6.922(3)	7.054(4) $\beta = 108.82(3)^\circ$	8.367(4)	P2 <sub>1</sub>
$\alpha$ -Sr <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>	7.037(1)	7.089(1) $\beta = 108.46(3)^\circ$	8.714(2)	P2 <sub>1</sub>
$\gamma$ -Sr <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>	10.284(2)	10.543(2)	7.411(2)	Ama2
Sr <sub>1.05</sub> Eu <sub>0.95</sub> GeSe <sub>4</sub>	6.982(3)	7.092(2) $\beta = 108.18(3)^\circ$	8.458(3)	P2 <sub>1</sub>
SrGeSe <sub>3</sub>	6.708(2)	17.476(4) $\beta = 92.31(2)^\circ$	14.326(3)	P2 <sub>1</sub> /n
Eu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	8.421(4)	12.235(4) $\beta = 93.67(4)^\circ$	9.127(3)	P2 <sub>1</sub> /n
Sr <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	8.445(2)	12.302(2) $\beta = 93.75(3)^\circ$	9.179(2)	P2 <sub>1</sub> /n
Ba <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	12.594(3)	9.174(2)	9.160(2)	Pnma
BaAg <sub>2</sub> GeSe <sub>4</sub>	7.058(2)	7.263(2)	8.253(2)	I222
Sr <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> Se <sub>8</sub>	14.690(2)	a	a	$\bar{1}4\bar{3}d$
BaZnGeSe <sub>4</sub>	11.349(1)	11.275(2)	6.390(2)	Ama2
EuCdGeSe <sub>4</sub>	10.731(2)	10.594(2)	6.677(1)	Ama2
SrCdGeSe <sub>4</sub>	10.345(2)	10.244(2)	6.450(1)	Ama2
BaHgGeSe <sub>4</sub>	11.245(2)	11.046(2)	6.678(1)	Ama2
BaHgGeS <sub>4</sub>	10.805(2)	10.597(2)	6.462(1)	Ama2
SrHgGeSe <sub>4</sub>	10.823(2)	10.750(2)	6.658(1)	Ama2

SrHgGeS <sub>4</sub>	10.345(2)	10.261(2)	6.411(1)	Ama2
EuHgGeSe <sub>4</sub>	10.759(6)	10.691(5)	6.643(5)	Ama2
SrMnGeSe <sub>4</sub>	10.834(2)	10.699(2)	6.539(1)	Ama2
SrCdGeSe <sub>4</sub>	10.848(2)	10.762(2)	6.612(1)	Ama2
BaCdGeSe <sub>4</sub>	21.369(3)	21.685(3)	12.864(2)	Fdd2
BaMnGeSe <sub>4</sub>	22.166(3)	22.649(3)	13.022(2)	Fdd2
BaMnGeS <sub>4</sub>	21.067(2)	21.379(3)	12.693(2)	Fdd2
BaZnGeS <sub>4</sub>	21.023(2)	21.807(3)	12.305(2)	Fdd2
EuFeGeSe <sub>4</sub>	21.265(4)	21.540(4)	12.859(3)	Fdd2
EuMnGeSe <sub>4</sub>	21.349(4)	21.611(4)	13.150(3)	Fdd2
EuZnGeSe <sub>4</sub>	21.295(6)	21.598(5)	12.785(4)	Fdd2
SrFeGeSe <sub>4</sub>	21.369(3)	21.685(3)	12.864(2)	Fdd2
SrFeGeS <sub>4</sub>	20.482(3)	20.745(3)	12.325(2)	Fdd2
Ba <sub>2</sub> MnGeSe <sub>5</sub>	12.583(3)	9.158(2)	9.169(2)	Pnma

Alle Strukturen sind geprägt von kovalent gebundenen GeQ<sub>4</sub>-Tetraedern oder von komplexen Ge<sub>y</sub>Q<sub>z</sub>-Anionen. Im Falle der ternären A<sub>2</sub>GeQ<sub>4</sub>-Verbindungen liegen isolierte (GeQ<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>-Anionen mit dazwischen eingelagerten A<sup>2+</sup>-Kationen vor. Bei den quaternären Verbindungen bilden die GeQ<sub>4</sub>-Tetraeder mit den Koordinationspolyedern um die Nebengruppenmetalle dreidimensionale Netzwerke, in die die A-Elemente eingelagert werden.

Die Verbindungen A<sub>2</sub>GeQ<sub>4</sub> kristallisieren mit Ausnahme von  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> in der zentrosymmetrischen Sr<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>-Struktur bzw. im azentrischen Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>-Typ, in dem die Kationen (Eu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>) und ein Teil der Anionen (S<sup>2-</sup>) entgegengesetzt entlang der polaren b-Achse verschoben sind. Dadurch weisen diese Verbindungen eine permanente Polarisierung entlang der b-Achse auf. Durch temperaturabhängige Einkristallstrukturanalysen konnte gezeigt werden, daß die Verbindungen Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>, Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> und Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub> bei steigender Temperatur Phasenumwandlungen nach der zweiten Ordnung von P2<sub>1</sub> zu P2<sub>1</sub>/m durchlaufen. Die Umwandlungen sind partiell displaziv (Verschiebung der Eu-Atome) und partiell vom Ordnungs-Unordnungs-Typ. Unterhalb von T<sub>C</sub> polarisieren die Verbindungen spontan

und liegen in ihrer ferroelektrischen Phase vor. Aus den Einkristallstrukturbestimmungen kann  $P_S$  für  $\text{Eu}_2\text{GeS}_4$  auf ca.  $5\mu\text{Cm}^{-2}$  abgeschätzt werden.

$\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  nimmt eine Sonderstellung in der Reihe der  $\text{A}_2\text{GeQ}_4$ -Verbindungen ein, da die Phase in ihrem eigenen Strukturtyp kristallisiert. Diese Struktur ist gekennzeichnet durch quadratische Antiprismen und pentagonale Pyramiden aus Se-Atomen um die Sr-Atome, die in den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Typen verzerrt trigonal-prismatisch koordiniert sind. Die Untersuchungen in dem System Sr-Ge-Se legen die Vermutung nahe, daß die unterschiedlichen Modifikationen von  $\text{Sr}_2\text{GeSe}_4$  durch den Radienquotienten  $r_A/(r_M + r_X)$  bedingt sind. Offenbar sind die  $\text{Sr}^{2+}$ -Kationen so klein, daß diese Verbindungen an der Stabilitätsgrenze des  $\text{Sr}_2\text{GeS}_4$ -Typs liegen.

$\text{SrGeSe}_3$  kristallisiert in einer neuen Struktur, deren Hauptmerkmal  $\text{Ge}_2\text{Se}_6^{4-}$ -Anionen sind. Diese Hexaselenodigermanat-Anionen werden durch Kantenverknüpfung zweier  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder gebildet. Besonders bemerkenswert sind diese Tetraederdoppel deswegen, weil bei den Silikaten keine entsprechenden  $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ -Einheiten bekannt sind.

Ebenfalls verknüpfte Anionen sind in  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  zu finden. Das auffälligste Merkmal dieses neuen Strukturtyps sind isolierte  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{8-}$ -Anionen, die entlang [101] orientiert sind. Das Anion ist vergleichbar mit zwei ethanalogenen  $\text{Se}_3\text{Ge-GeSeSe}_{2/2}$ -Fragmenten, die sich zwei Se-Atome teilen. Unter Berücksichtigung der homonuklearen Ge-Ge-Bindung in  $\text{Sr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  und  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  hat Germanium die formale Oxidationsstufe  $\text{Ge}^{3+}$ . Diese wurde bisher nur bei ternären Phasen mit  $[\text{Ge}_2\text{Q}_6]^{6-}$ -Gruppen ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) erhalten und bei glasartigem  $\text{Ge}_2\text{S}_3$  beobachtet. Im Gegensatz zu den Strontium- und Europiumverbindungen gleichen Formeltyps werden in  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  wiederum neuartige  $(\text{Ge}_2\text{Se}_5)^{4-}$ -Anionen aufgebaut. Diese Anionen leiten sich von kantenverknüpften Tetraederdoppeln ab, in denen ein Se-Atom formal durch das einsame Elektronenpaar am  $\text{Ge}^{2+}$  ersetzt ist.  $\text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$  ist eine statisch gemischtvalente Verbindung, im komplexen Anion koexistieren zweiwertiges  $\text{Ge}^{2+}$  und vierwertiges  $\text{Ge}^{4+}$  nebeneinander, was außeror-

dentlich bemerkenswert ist wenn man bedenkt, daß diese Substanz bei Temperaturen um  $750^\circ\text{C}$  entsteht, ohne daß  $\text{Ge}^{2+}$  von Se zu  $\text{Ge}^{4+}$  oxidiert wird.

Die Strukturen der Silberverbindungen  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  bauen sich aus  $\text{GeSe}_4$ -Tetraedern auf die mit den Koordinationspolyedern um das Silber verknüpft sind. Gemeinsam sind den beiden Verbindungen verzerrte  $\text{AgSe}_4$ -Tetraeder mit je zwei längeren und zwei kürzeren Ag-Se-Abständen und Se-Ag-Se-Winkeln, die zwischen  $150^\circ$  und  $160^\circ$  variieren. Somit ist eher eine Zweifach- (linear) als eine Tetraederkoordination des Silbers realisiert, worin die bekannte Tendenz des Silbers zu niedrigeren Koordinationszahlen zum Ausdruck kommt.

Die Verbindungen  $\text{AMGeQ}_4$  ( $A = \text{Ba, Sr, Eu}$ ;  $M = \text{Cd, Fe, Hg, Mn, Zn}$  und  $Q = \text{S, Se}$ ) kristallisieren in vier verschiedenen Strukturtypen, die sich alle aus  $\text{GeQ}_4$ -Tetraedern, die mit  $\text{MQ}_4$ -Tetraedern verknüpft sind, aufbauen. Bei allen Verbindungen entstehen auf diese Weise dreidimensionale Netzwerke, in die die A-Elemente derart eingelagert werden, daß sie eine quadratisch-antiprismatische Koordination durch die Chalkogenatome erhalten. Die einzelnen Strukturtypen unterscheiden sich lediglich durch die unterschiedliche Verknüpfung der  $\text{GeQ}_4$ -Tetraeder mit den Tetraedern um das Nebengruppenmetall. Im  $\text{BaZnGeSe}_4$ -Typ findet ausschließlich Kantenverknüpfung der Tetraeder statt. Beim  $\text{SrCdGeS}_4$ -Typ wird abwechselnd Kanten- bzw. Eckenverknüpfung der  $\text{GeQ}_4$ - mit den  $\text{MQ}_4$ -Tetraedern beobachtet. Der  $\text{BaCdSnS}_4$ -Typ zeigt ein weiteres Verknüpfungsmuster der beiden Tetraederarten. Sie erfolgt bei diesem Typ immer derart, daß zwei kantenverknüpfte Tetraederdoppel ( $\text{Q}_2\text{GeQ}_{2/2}\text{Q}_{2/2}\text{MQ}_2$ ) über eine gemeinsame Spitze verbunden sind. Der  $\text{SrMnGeSe}_4$ -Typ zeigt dasselbe Verknüpfungsmuster, wie der  $\text{BaCdSnS}_4$ -Typ. Nur sind in diesem Fall die Tetraeder statistisch mit Germanium bzw. dem Nebengruppenmetall besetzt.

Mit Ausnahme der Verbindungen mit verknüpften Anionen, weisen alle anderen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen isolierte  $\text{GeQ}_4$ -Tetraeder auf. Diese kovalent gebundenen Einheiten bilden in den meisten Fällen Tetraederpackungen, in die die A- und M-

Elemente eingelagert sind. Diese Tetraederpackungen lassen sich analog zu dem Konzept der dichtesten Kugelpackungen deuten. So bilden die  $\text{GeSe}_4$ -Tetraeder in  $\gamma\text{-Sr}_2\text{GeSe}_4$  und  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$  das Motiv einer kubisch-raumzentrierten Packung. Im Falle der anderen  $\text{A}_2\text{GeQ}_4$ -Verbindungen und bei  $\text{BaAg}_2\text{GeSe}_4$  bilden die  $\text{GeQ}_4$ -Tetraeder das Motiv einer kubisch-dichtesten Packung, wohingegen bei den  $\text{AMGeQ}_4$ -Verbindungen das Motiv der hexagonal-dichtesten Packung beobachtet wird. Das Konzept der mit A- bzw. M-Element aufgefüllten Tetraederpackungen ermöglicht es, komplexe Strukturen als Varianten einfacher binärer Strukturen ( $\text{Ni}_2\text{In}$ ,  $\text{Li}_3\text{Bi}$ ) zu verstehen.

$\text{Ba}_2\text{MnGeSe}_5$  unterscheidet sich durch seine Selenkoordination um das A- bzw. M-Element von den anderen Verbindungen in dem System A-M-Ge-Q. Bisher wurden in den Systemen nur Phasen beobachtet, in denen das A-Element quadratisch-antiprismatisch und das M-Element tetraedrisch von den Chalkogenatomen koordiniert war. In  $\text{Ba}_2\text{MnGeSe}_5$  befindet sich das Ba-Atom in einem zweifach überkappten trigonalen Prisma aus Se-Atomen und das Mn-Atom ist verzerrt oktaedrisch von Selen koordiniert.

## 7 Anhang A : Kristallographische Daten

Tabelle 7.1: Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [ $\text{pm}^2$ ] von

AMGeQ<sub>4</sub> (A= Ba, Sr, Eu; M = Cd, Fe, Mn, Zn; Q = S, Se)

Besetzte Punktlagen : 16b: (x, y, z), 8a: (0, 0, z); \* A2 im Ursprung fixiert; \*\*isotrop

			BaCdGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeS <sub>4</sub>	BaZnGeS <sub>4</sub>	EuFeGeSe <sub>4</sub>
A1	auf 16b	x	0.2527(2)	0.2498(3)	0.2520(1)	0.2516(1)	0.2515(3)
		y	0.0014(1)	0.0000(3)	0.0011(1)	0.0011(2)	0.0018(1)
		z	0.2336(6)	0.2416(6)	0.2353(1)	0.2488(5)	0.2593(8)
		U <sub>eq</sub>	120(2)	172(13)	140(1)	132(6)	94(17)**
A2	auf 8a	z	0 *	0 *	0 *	0 *	0 *
		U <sub>eq</sub>	40(1)	50(2)	141(1)	131(7)	156(23)
A3	auf 8a	z	0.4920(6)	0.4957(9)	0.4958(5)	0.4970(5)	0.4979(10)
		U <sub>eq</sub>	100(20)	207(23)	130(1)	133(7)	142(22)
Ge1	auf 16b	x	0.0660(2)	0.1154(4)	0.0688(1)	0.0688(1)	0.0673(3)
		y	0.1252(4)	0.1246(4)	0.1250(2)	0.1251(2)	0.1265(6)
		z	0.2021(6)	0.2463(8)	0.2114(6)	0.2098(4)	0.2117(8)
		U <sub>eq</sub>	106(9)	188(16)	112(4)	109(3)	115(12)
Ge2	auf 16b	x	0.6122(2)	0.6153(3)	0.6117(1)	0.6112(1)	0.6151(3)
		y	0.1249(4)	0.1263(3)	0.1249(2)	0.1248(2)	0.1262(5)
		z	0.2450(6)	0.2465(4)	0.2522(6)	0.2506(4)	0.2554(8)
		U <sub>eq</sub>	109(8)	72(66)	119(4)	101(3)	84(9)
M1	auf 16b	x	0.1378(2)	0.147(1)	0.1391(1)	0.1396(1)	0.1366(4)
		y	0.1262(4)	0.1257(8)	0.1259(3)	0.1256(2)	0.1289(6)
		z	0.4966(5)	0.510(1)	0.5072(6)	0.5042(4)	0.5093(9)
		U <sub>eq</sub>	219(7)	582(29)	131(7)	157(4)	132(16)

			BaCdGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeS <sub>4</sub>	BaZnGeS <sub>4</sub>	EuFeGeSe <sub>4</sub>
M2	auf 16b	x	0.1733(2)	0.1347(5)	0.1751(1)	0.1750(1)	0.1756(4)
		y	0.1247(3)	0.1258(9)	0.1244(3)	0.1246(2)	0.1260(8)
		z	0.0278(5)	0.004(2)	0.0404(6)	0.0378(4)	0.0451(9)
		U <sub>eq</sub>	212(8)	380(40)	137(7)	156(4)	154(18)
Q1	auf 16b	x	0.0405(2)	0.0393(4)	0.0511(2)	0.0500(2)	0.0438(3)
		y	0.1277(7)	0.1254(5)	0.1258(8)	0.1264(4)	0.1256(7)
		z	0.3726(6)	0.3705(8)	0.3849(7)	0.3852(6)	0.3901(9)
		U <sub>eq</sub>	88(9)	274(22)	160(1)	125(8)	135(14)
Q2	auf 16b	x	0.1199(3)	0.1197(4)	0.1217(2)	0.1211(4)	0.1206(5)
		y	0.2076(3)	0.2078(3)	0.2039(7)	0.2032(4)	0.2110(5)
		z	0.1334(6)	0.1364(9)	0.1396(2)	0.1364(1)	0.1436(9)
		U <sub>eq</sub>	50(9)	149(19)	270(4)	140(2)	75(24)
Q3	auf 16b	x	0.2220(2)	0.2080(5)	0.2231(2)	0.2226(2)	0.2193(3)
		y	0.1249(4)	0.1244(5)	0.1249(6)	0.1257(4)	0.1212(5)
		z	0.3654(6)	0.3567(9)	0.3849(7)	0.3833(6)	0.3794(8)
		U <sub>eq</sub>	134(9)	396(30)	150(1)	136(9)	123(17)
Q4	auf 16b	x	0.0470(2)	0.0425(5)	0.0531(2)	0.0526(2)	0.0428(3)
		y	0.3754(3)	0.3741(5)	0.3749(6)	0.3750(4)	0.3725(5)
		z	0.0905(6)	0.1037(8)	0.1068(8)	0.1051(6)	0.1115(8)
		U <sub>eq</sub>	99(8)	357(30)	141(1)	117(8)	53(11)
Q5	auf 16b	x	0.6175(3)	0.6194(4)	0.6184(7)	0.6197(4)	0.6182(4)
		y	0.2078(3)	0.2067(4)	0.2049(6)	0.2043(4)	0.2109(5)
		z	0.1341(7)	0.1389(9)	0.1403(1)	0.1366(9)	0.1457(9)
		U <sub>eq</sub>	70(2)	160(20)	202(4)	120(1)	110(23)

			BaCdGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeSe <sub>4</sub>	BaMnGeS <sub>4</sub>	BaZnGeS <sub>4</sub>	EuFeGeSe <sub>4</sub>
Q6	auf 16b	x	0.2848(2)	0.2892(4)	0.2804(2)	0.2803(2)	0.2829(3)
		y	0.1253(8)	0.1244(5)	0.1260(8)	0.1255(4)	0.1298(5)
		z	0.1162(6)	0.1201(8)	0.1128(8)	0.1226(5)	0.1278(8)
		U <sub>eq</sub>	70(2)	250(20)	150(3)	113(8)	102(16)
Q7	auf 16b	x	0.1156(3)	0.1187(4)	0.1210(5)	0.1202(3)	0.1236(5)
		y	0.0406(4)	0.0428(4)	0.0459(5)	0.0462(4)	0.0382(5)
		z	0.1162(6)	0.138(1)	0.1383(1)	0.1393(2)	0.1381(9)
		U <sub>eq</sub>	121(9)	193(21)	90(4)	130(2)	142(28)
Q8	auf 16b	x	0.1131(4)	0.1184(4)	0.1197(6)	0.1198(4)	0.1231(6)
		y	0.5415(4)	0.5427(4)	0.5466(4)	0.5472(4)	0.5403(4)
		z	0.1432(7)	0.137(1)	0.1353(1)	0.1367(1)	0.1323(9)
		U <sub>eq</sub>	106(9)	203(21)	89(5)	150(2)	99(23)
			EuMnGeSe <sub>4</sub>	EuZnGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeS <sub>4</sub>	
A1	auf 16b	x	0.2530(1)	0.2525(3)	0.2519(4)	0.2512(2)	
		y	0.0019(1)	0.0019(1)	0.0017(1)	0.0016(1)	
		z	0.2459(6)	0.248(2)	0.2504(5)	0.2483(1)	
		U <sub>eq</sub>	173(8)	175(17)	133(2)	120(1)	
A2	auf 8a	z	0 *	0 *	0 *	0 *	
		U <sub>eq</sub>	183(9)	80(13)	136(2)	130(1)	
A3	auf 8a	z	0.4914(4)	0.4926(7)	0.4956(2)	0.4967(8)	
		U <sub>eq</sub>	184(90)	61(14)	129(2)	132(1)	

			EuMnGeSe <sub>4</sub>	EuZnGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeS <sub>4</sub>
Ge1	auf 16b	x	0.0674(1)	0.0689(2)	0.0682(2)	0.0687(1)
		y	0.1256(3)	0.1256(4)	0.1257(4)	0.1251(3)
		z	0.2044(4)	0.2050(9)	0.2054(1)	0.2081(6)
		U <sub>eq</sub>	167(5)	79(9)	106(9)	95(5)
Ge2	auf 16b	x	0.6142(1)	0.6142(2)	0.6147(2)	0.6132(1)
		y	0.1249(2)	0.1243(4)	0.1254(3)	0.1247(2)
		z	0.2473(4)	0.2476(9)	0.2492(1)	0.2503(6)
		U <sub>eq</sub>	140(4)	86(8)	97(8)	98(4)
M1	auf 16b	x	0.1378(2)	0.1373(3)	0.1374(3)	0.1382(2)
		y	0.1264(4)	0.1257(6)	0.1272(4)	0.1261(3)
		z	0.5027(4)	0.5013(9)	0.5029(2)	0.5049(7)
		U <sub>eq</sub>	217(7)	155(10)	140(2)	161(7)
M2	auf 16b	x	0.1730(2)	0.1770(3)	0.1757(3)	0.1753(2)
		y	0.1243(4)	0.1242(5)	0.1247(5)	0.1245(4)
		z	0.0316(4)	0.0359(9)	0.0366(1)	0.0375(7)
		U <sub>eq</sub>	258(8)	144(12)	144(3)	163(7)
Q1	auf 16b	x	0.0398(1)	0.0435(2)	0.0445(2)	0.0460(3)
		y	0.1269(4)	0.1286(5)	0.1263(5)	0.1249(7)
		z	0.3780(4)	0.3830(9)	0.3836(6)	0.3853(8)
		U <sub>eq</sub>	155(6)	110(12)	111(1)	133(1)

			EuMnGeSe <sub>4</sub>	EuZnGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeS <sub>4</sub>
Q2	auf 16b	x	0.1213(3)	0.1235(3)	0.1220(4)	0.1215(7)
		y	0.2117(2)	0.2105(5)	0.2099(3)	0.2072(6)
		z	0.1363(5)	0.127(1)	0.1321(2)	0.1354(1)
		U <sub>eq</sub>	168(11)	49(14)**	134(2)	128(2)
Q3	auf 16b	x	0.2202(1)	0.2194(2)	0.2193(2)	0.2215(3)
		y	0.1249(4)	0.1270(6)	0.1251(5)	0.1258(6)
		z	0.3656(4)	0.3701(9)	0.3728(7)	0.3790(8)
		U <sub>eq</sub>	174(7)	133(13)	126(4)	125(1)
Q4	auf 16b	x	0.0423(1)	0.0436(2)	0.0443(2)	0.0474(3)
		y	0.3750(4)	0.3772(5)	0.3746(4)	0.3748(6)
		z	0.0963(4)	0.1027(9)	0.1044(5)	0.1055(8)
		U <sub>eq</sub>	179(6)	81(9)	113(7)	100(2)
Q5	auf 16b	x	0.6185(3)	0.6230(3)	0.6207(4)	0.6190(7)
		y	0.2123(2)	0.2100(5)	0.2105(3)	0.2053(6)
		z	0.1383(5)	0.1288(9)	0.1344(5)	0.1371(9)
		U <sub>eq</sub>	179(11)	62(15)**	125(4)	111(2)
Q6	auf 16b	x	0.2844(2)	0.2833(2)	0.2822(3)	0.2829(3)
		y	0.1268(4)	0.1263(6)	0.1272(4)	0.1274(6)
		z	0.1209(4)	0.1204(9)	0.1191(8)	0.1185(8)
		U <sub>eq</sub>	205(7)	83(10)**	135(3)	147(1)

---

			EuMnGeSe <sub>4</sub>	EuZnGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeSe <sub>4</sub>	SrFeGeS <sub>4</sub>
Q7	auf 16b	x	0.1192(3)	0.1194(3)	0.1214(4)	0.1212(5)
		y	0.0377(2)	0.0394(5)	0.0389(3)	0.0406(6)
		z	0.1395(5)	0.136(1)	0.1360(7)	0.1431(1)
		U <sub>eq</sub>	179(10)	123(18)	112(7)	115(2)
Q8	auf 16b	x	0.1177(3)	0.1191(4)	0.1214(8)	0.1207(7)
		y	0.5392(3)	0.5401(5)	0.5407(5)	0.5428(6)
		z	0.1358(5)	0.133(1)	0.1318(3)	0.1396(1)
		U <sub>eq</sub>	196(11)	133(19)	127(7)	132(3)

---

**Tabelle 7.2:** Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von AMGeQ<sub>4</sub>

(A = Ba, Sr, Eu; M = Cd, Fe, Mn, Zn; Q = S, Se)

BaCdGeSe<sub>4</sub>

Ba1	Se6	3.16(2)	Ba2	2x Se3	3.149(9)	Ge1	Se7	2.23(1)
	Se1	3.18(1)		2x Se7	3.231(8)		Se1	2.261(7)
	Se4	3.216(8)		2x Se2	3.290(7)		Se3	2.298(6)
	Se8	3.231(9)		2x Se6	3.29(1)		Se2	2.30(1)
	Se3	3.328(9)	Ba3	2x Se4	3.149(8)	Ge2	Se8	2.23(1)
	Se7	3.249(8)		2x Se8	3.228(8)		Se6	2.273(7)
	Se2	3.282(7)		2x Se1	3.28(1)		Se4	2.298(6)
	Se5	3.352(9)		2x Se5	3.284(7)		Se5	2.30(1)
Cd1	Se3	2.467(6)	Cd2	Se4	2.492(6)			
	Se5	2.540(9)		Se2	2.525(9)			
	Se1	2.622(5)		Se6	2.639(6)			
	Se8	2.683(9)		Se7	2.682(9)			
Se1 – Ge1 – Se7	116.3(5)	Se6 – Ge2 – Se8	114.0(5)	Se5 – Cd1 – Se3	127.5(3)			
Se3 – Ge1 – Se7	105.0(4)	Se4 – Ge2 – Se8	108.1(4)	Se1 – Cd1 – Se3	99.3(2)			
Se3 – Ge1 – Se1	105.0(2)	Se4 – Ge2 – Se6	104.4(2)	Se1 – Cd1 – Se5	106.2(3)			
Se2 – Ge1 – Se7	106.1(3)	Se5 – Ge2 – Se8	105.6(3)	Se8 – Cd1 – Se3	128.1(3)			
Se2 – Ge1 – Se1	118.4(5)	Se5 – Ge2 – Se6	117.6(5)	Se8 – Cd1 – Se5	87.4(2)			
Se2 – Ge1 – Se2	104.6(4)	Se5 – Ge2 – Se4	106.7(3)	Se8 – Cd1 – Se1	106.3(3)			
Se2 – Cd2 – Se4	129.2(3)	Se7 – Cd2 – Se4	132.3(3)					
Se6 – Cd2 – Se4	100.8(2)	Se7 – Cd2 – Se2	88.2(2)					
Se6 – Cd2 – Se2	99.9(3)	Se7 – Cd2 – Se6	100.0(3)					

BaMnGeSe<sub>4</sub>

Ba1	Se6	3.16(2)	Ba2	2x Se3	3.149(9)	Ge1	Se7	2.23(1)
	Se1	3.18(1)		2x Se7	3.231(8)		Se1	2.261(7)
	Se4	3.216(8)		2x Se2	3.290(7)		Se3	2.298(6)
	Se8	3.231(9)		2x Se6	3.29(1)		Se2	2.30(1)
	Se3	3.328(9)	Ba3	2x Se4	3.149(8)	Ge2	Se8	2.23(1)
	Se7	3.249(8)		2x Se8	3.228(8)		Se6	2.273(7)
	Se2	3.282(7)		2x Se1	3.28(1)		Se4	2.298(6)
	Se5	3.352(9)		2x Se5	3.284(7)		Se5	2.30(1)
Mn1	Se3	2.467(6)	Mn2	Se4	2.492(6)			
	Se5	2.540(9)		Se2	2.525(9)			
	Se1	2.622(5)		Se6	2.639(6)			
	Se8	2.683(9)		Se7	2.682(9)			
Se1 – Ge1 – Se7		116.3(5)	Se6 – Ge2 – Se8		114.0(5)	Se5 – Mn1 – Se3		127.5(3)
Se3 – Ge1 – Se7		105.0(4)	Se4 – Ge2 – Se8		108.1(4)	Se1 – Mn1 – Se3		99.3(2)
Se3 – Ge1 – Se1		105.0(2)	Se4 – Ge2 – Se6		104.4(2)	Se1 – Mn1 – Se5		106.2(3)
Se2 – Ge1 – Se7		106.1(3)	Se5 – Ge2 – Se8		105.6(3)	Se8 – Mn1 – Se3		128.1(3)
Se2 – Ge1 – Se1		118.4(5)	Se5 – Ge2 – Se6		117.6(5)	Se8 – Mn1 – Se5		87.4(2)
Se2 – Ge1 – Se2		104.6(4)	Se5 – Ge2 – Se4		106.7(3)	Se8 – Mn1 – Se1		106.3(3)
Se2 – Mn2 – Se4		129.2(3)	Se7 – Mn2 – Se4		132.3(3)			
Se6 – Mn2 – Se4		100.8(2)	Se7 – Mn2 – Se2		88.2(2)			
Se6 – Mn2 – Se2		99.9(3)	Se7 – Mn2 – Se6		100.0(3)			

BaMnGeS<sub>4</sub>

Ba1	S4	3.19(1)	Ba2	2x S2	3.20(2)	Ge1	S2	2.21(2)
	S3	3.19(1)		2x S3	3.23(1)		S7	2.22(1)
	S2	3.21(2)		2x S6	3.24(1)		S1	2.234(7)
	S5	3.23(2)		2 S7	3.24(1)		S3	2.237(5)
	S8	3.25(1)	Ba3	2 S1	3.22(2)	Ge2	S6	2.214(6)
	S7	3.27(1)		2 S4	3.22(1)		S5	2.23(2)
	S1	3.27(2)		2S5	3.23(2)		S4	2.234(6)
	S6	3.265(6)		2S8	3.24(1)		S8	2.24(1)
Mn1	S3	2.356(6)	Mn2	S7	2.38(1)			
	S8	2.38(1)		S4	2.376(8)			
	S1	2.417(6)		S6	2.400(6)			
	S5	2.43(2)		S2	2.39(2)			
S7 – Ge1 – S2		99.0(3)	S5 – Ge2 – S6		117.5(6)	S8 – Mn1 – S3		124.8(5)
S1 – Ge1 – S2		119.0(7)	S4 – Ge2 – S6		104.2(2)	S1 – Mn1 – S3		98.8(2)
S1 – Ge1 – S7		120.2(5)	S4 – Ge2 – S5		109.2(5)	S1 – Mn1 – S8		107.8(5)
S3 – Ge1 – S2		105.9(6)	S8 – Ge2 – S6		118.1(5)	S5 – Mn1 – S3		126.9(5)
S3 – Ge1 – S7		105.3(4)	S8 – Ge2 – S5		98.4(2)	S5 – Mn1 – S8		89.4(2)
S3 – Ge1 – S1		106.2(2)	S8 – Ge2 – S4		109.4(4)	S5 – Mn1 – S1		108.0(5)
S4 – Mn2 – S7		127.3(5)	S2 – Mn2 – S7		90.1(3)			
S6 – Mn2 – S7		104.8(5)	S2 – Mn2 – S4		127.1(6)			
S6 – Mn2 – S4		101.4(2)	S2 – Mn2 – S6		102.9(6)			

BaZnGeSe<sub>4</sub>

Ba1	S2	3.19(1)	Ba2	2x S7	3.210(9)	Ge1	S1	2.195(5)
	S8	3.217(9)		2x S3	3.221(9)		S7	2.211(9)
	S4	3.228(8)		2x S2	3.22(1)		S2	2.22(1)
	S5	3.23(1)		2x S6	3.260(9)		S3	2.232(4)
	S7	3.232(9)	Ba3	2x S8	3.21(1)	Ge2	S6	2.188(4)
	S3	3.239(9)		2x S5	3.216(9)		S8	2.21(1)
	S1	3.244(9)		2x S4	3.230(9)		S4	2.223(4)
	S6	3.247(9)		2x S1	3.255(9)		S5	2.24(1)
Zn1	S3	2.292(5)	Zn	S4	2.297(5)			
	S1	2.386(4)		S2	2.38(1)			
	S8	2.39(1)		S6	2.398(4)			
	S5	2.40(1)		S7	2.40(1)			
S7 – Ge1 – S1		119.3(4)	S8 – Ge2 – S6		117.6(3)	S1 – Zn1 – S3		101.7(2)
S2 – Ge1 – S1		118.8(4)	S4 – Ge2 – S6		105.6(2)	S8 – Zn1 – S3		124.9(4)
S2 – Ge1 – S7		101.1(2)	S4 – Ge2 – S8		107.7(3)	S8 – Zn1 – S1		106.5(3)
S3 – Ge1 – S1		104.5(2)	S5 – Ge2 – S6		117.4(3)	S5 – Zn1 – S3		124.9(4)
S3 – Ge1 – S7		105.7(3)	S5 – Ge2 – S8		100.7(2)	S5 – Zn1 – S1		105.9(3)
S3 – Ge1 – S2		106.3(4)	S5 – Ge2 – S4		107.2(3)	S5 – Zn1 – S8		91.2(2)
S2 – Zn2 – S4		126.2(4)	S7 – Zn2 – S4		127.2(4)			
S6 – Zn2 – S4		100.7(2)	S7 – Zn2 – S2		91.3(2)			
S6 – Zn2 – S2		103.8(3)	S7 – Zn2 – S6		104.5(3)			

EuFeGeSe<sub>4</sub>

Eu1	Se3	3.07(1)	Eu2	2x Se6	3.11(1)	Ge1	Se2	2.32(1)
	Se4	3.11(1)		2x Se2	3.19(1)		Se3	2.338(8)
	Se2	3.17(1)		2x Se7	3.28(1)		Se1	2.35(1)
	Se5	3.21(1)		2x Se3	3.30(1)		Se7	2.44(2)
	Se7	3.23(1)	Eu3	2x Se1	3.18(1)	Ge2	Se5	2.31(1)
	Se8	3.26(1)		2x Se5	3.21(9)		Se6	2.355(8)
	Se1	3.27(2)		2x Se4	3.24(1)		Se4	2.389(8)
	Se6	3.30(1)		2x Se8	3.25(1)		Se8	2.44(1)
Fe1	Se3	2.43(1)	Fe2	Se4	2.45(1)			
	Se8	2.50(1)		Se7	2.50(2)			
	Se1	2.50(1)		Se6	2.51(1)			
	Se5	2.52(1)		Se2	2.52(2)			
Se3 – Ge1 – Se2		104.4(5)	Se6 – Ge2 – Se5		118.2(5)	Se8 – Fe1 – Se3		117.8(6)
Se1 – Ge1 – Se2		118.7(6)	Se4 – Ge2 – Se5		110.6(5)	Se1 – Fe1 – Se3		98.6(4)
Se1 – Ge1 – Se3		104.6(3)	Se4 – Ge2 – Se6		103.0(3)	Se1 – Fe1 – Se8		106.1(6)
Se7 – Ge1 – Se2		103.1(3)	Se8 – Ge2 – Se5		101.6(3)	Se5 – Fe1 – Se3		129.7(6)
Se7 – Ge1 – Se3		106.2(5)	Se8 – Ge2 – Se6		116.4(5)	Se5 – Fe1 – Se8		94.4(4)
Se7 – Ge1 – Se1		118.5(6)	Se8 – Ge2 – Se4		106.7(5)	Se5 – Fe1 – Se1		108.9(5)
Se7 – Fe2 – Se4		123.9(7)	Se2 – Fe2 – Se4		129.3(7)			
Se6 – Fe2 – Se4		99.3(3)	Se2 – Fe2 – Se7		95.9(4)			
Se6 – Fe2 – Se7		103.0(6)	Se2 – Fe2 – Se6		100.7(5)			

EuMnGeSe<sub>4</sub>

Eu1	Se4	3.156(7)	Eu2	2x Se3	3.167(7)	Ge1	Se7	2.358(7)
	Se3	3.167(7)		2x Se2	3.237(6)		Se1	2.358(3)
	Se2	3.226(7)		2x Se6	3.243(8)		Se2	2.365(7)
	Se6	3.231(8)		2x Se2	3.243(6)		Se3	2.380(3)
	Se8	3.342(6)	Eu3	2x Se4	3.165(7)	Ge2	Se6	2.354(4)
	Se7	3.346(8)		2x Se5	3.222(6)		Se8	2.365(7)
	Se7	3.272(6)		2x Se1	3.235(8)		Se5	2.372(7)
	Se5	3.311(7)		2x Se8	3.261(6)		Se4	2.385(4)
Mn1	Se3	2.519(4)	Mn2	Se4	2.548(4)			
	Se5	2.606(8)		Se2	2.584(9)			
	Se8	2.607(9)		Se7	2.614(9)			
	Se1	2.658(4)		Se6	2.653(5)			
Se1 – Ge1 – Se7		118.5(3)	Se8 – Ge2 – Se6		116.1(3)	Se5 – Mn1 – Se3		127.5(4)
Se2 – Ge1 – Se7		105.6(1)	Se5 – Ge2 – Se6		117.3(3)	Se8 – Mn1 – Se3		125.8(4)
Se2 – Ge1 – Se1		118.6(3)	Se5 – Ge2 – Se8		104.3(1)	Se8 – Mn1 – Se5		91.7(1)
Se3 – Ge1 – Se7		103.2(3)	Se4 – Ge2 – Se6		103.3(1)	Se1 – Mn1 – Se3		96.2(1)
Se3 – Ge1 – Se1		104.9(1)	Se4 – Ge2 – Se8		108.3(2)	Se1 – Mn1 – Se5		107.2(3)
Se3 – Ge1 – Se2		104.0(3)	Se4 – Ge2 – Se5		107.3(3)	Se1 – Mn1 – Se8		106.7(3)
Se2 – Mn2 – Se4		129.0(4)	Se6 – Mn2 – Se4		99.3(2)			
Se7 – Mn2 – Se4		130.6(4)	Se6 – Mn2 – Se2		97.6(3)			
Se7 – Mn2 – Se2		92.7(1)	Se6 – Mn2 – Se7		99.6(3)			

EuZnGeSe<sub>4</sub>

Eu1	Se2	3.17(1)	Eu2	2x Se3	3.14(1)	Ge1	Se7	2.32(1)
	Se3	3.19(1)		2x Se7	3.19(1)		Se1	2.351(7)
	Se1	3.19(1)		2x Se6	3.23(1)		Se3	2.376(6)
	Se4	3.20(1)		2x Se2	3.234(8)		Se2	2.38(1)
	Se6	3.21(1)	Eu3	2x Se4	3.15(1)	Ge2	Se6	2.333(7)
	Se8	3.24(1)		2x Se5	3.181(8)		Se8	2.34(1)
	Se7	3.28(1)		2x Se8	3.23(1)		Se4	2.381(7)
	Se5	3.28(1)		2x Se1	3.24(1)		Se5	2.41(1)
Zn1	Se3	2.432(7)	Zn2	Se4	2.439(7)			
	Se5	2.47(1)		Se2	2.47(1)			
	Se8	2.52(2)		Se6	2.509(7)			
	Se1	2.513(7)		Se7	2.56(1)			
Se1 – Ge1 – Se7		120.0(5)	Se8 – Ge2 – Se6		117.8(5)	Se5 – Zn1 – Se3		122.4(5)
Se3 – Ge1 – Se7		102.4(4)	Se4 – Ge2 – Se6		102.9(2)	Se8 – Zn1 – Se3		125.7(5)
Se3 – Ge1 – Se1		104.2(2)	Se4 – Ge2 – Se8		110.0(4)	Se8 – Zn1 – Se5		94.4(3)
Se2 – Ge1 – Se7		103.4(3)	Se5 – Ge2 – Se6		119.2(4)	Se1 – Zn1 – Se3		98.7(2)
Se2 – Ge1 – Se1		119.7(5)	Se5 – Ge2 – Se8		100.8(2)	Se1 – Zn1 – Se5		106.5(4)
Se2 – Ge1 – Se2		104.9(4)	Se5 – Ge2 – Se4		105.8(4)	Se1 – Zn1 – Se8		108.0(4)
Se2 – Zn2 – Se4		124.4(5)	Se7 – Zn2 – Se4		128.6(5)			
Se6 – Zn2 – Se4		100.8(2)	Se7 – Zn2 – Se2		94.3(2)			
Se6 – Zn2 – Se2		101.6(4)	Se7 – Zn2 – Se6		103.1(4)			

SrFeGeSe<sub>4</sub>

Sr1	Se4	3.180(9)	Sr2	2x Se3	3.203(7)	Ge1	Se1	2.348(7)
	Se3	3.183(9)		2x Se6	3.225(7)		Se2	2.354(9)
	Se2	3.186(9)		2x Se7	3.240(8)		Se3	2.366(6)
	Se8	3.236(8)		2x Se2	3.250(9)		Se7	2.376(9)
	Se7	3.252(8)	Sr3	2x Se4	3.201(9)	Ge2	Se6	2.343(7)
	Se5	3.262(8)		2x Se5	3.231(9)		Se5	2.365(9)
	Se1	3.262(9)		2x Se1	3.237(9)		Se4	2.371(7)
	Se6	3.267(9)		2x Se8	3.252(9)		Se8	2.385(9)
Fe1	Se3	2.422(9)	Fe2	Se4	2.430(8)			
	Se5	2.499(8)		Se2	2.496(9)			
	Se1	2.509(8)		Se6	2.512(8)			
	Se8	2.529(9)		Se7	2.539(9)			
Se2 – Ge1 – Se1		119.6(4)	Se5 – Ge2 – Se6		118.1(4)	Se5 – Fe1 – Se3		125.8(5)
Se3 – Ge1 – Se1		104.2(2)	Se4 – Ge2 – Se6		103.9(2)	Se1 – Fe1 – Se3		98.6(2)
Se3 – Ge1 – Se2		105.1(4)	Se4 – Ge2 – Se5		108.6(3)	Se1 – Fe1 – Se5		107.9(4)
Se7 – Ge1 – Se1		118.3(4)	Se8 – Ge2 – Se6		116.3(4)	Se8 – Fe1 – Se3		122.4(4)
Se7 – Ge1 – Se2		103.3(2)	Se8 – Ge2 – Se5		101.7(2)	Se8 – Fe1 – Se5		94.2(3)
Se7 – Ge1 – Se4		104.7(4)	Se8 – Ge2 – Se4		107.7(3)	Se8 – Fe1 – Se1		106.8(4)
Se2 – Fe2 – Se4		126.7(5)	Se7 – Fe2 – Se4		127.2(5)			
Se6 – Fe2 – Se4		99.7(3)	Se7 – Fe2 – Se2		94.9(3)			
Se6 – Fe2 – Se2		101.1(4)	Se7 – Fe2 – Se6		102.5(4)			

SrFeGeS<sub>4</sub>

Sr1	S7	3.07(1)	Sr2	2x S3	3.08(1)	Ge1	S7	2.21(1)
	S4	3.09(1)		2x S6	3.09(1)		S2	2.21(1)
	S8	3.09(2)		2x S7	3.16(1)		S3	2.217(6)
	S3	3.10(2)		2x S2	3.12(1)		S1	2.232(7)
	S2	3.11(1)	Sr3	2x S4	3.08(1)	Ge2	S8	2.19(1)
	S6	3.13(1)		2x S1	3.08(1)		S6	2.199(7)
	S1	3.13(1)		2x S5	3.12(1)		S5	2.23(1)
	S5	3.13(1)		2x S8	3.16(1)		S4	2.243(7)
Fe1	S3	2.306(7)	Fe2	S4	2.312(7)			
	S5	2.39(1)		S2	2.37(1)			
	S1	2.397(7)		S6	2.419(7)			
	S8	2.42(1)		S7	2.44(1)			
S2 – Ge1 – S7		103.5(3)	S6 – Ge2 – S8		116.8(5)	S5 – Fe1 – S3		125.6(5)
S3 – Ge1 – S7		105.6(5)	S5 – Ge2 – S8		102.1(2)	S1 – Fe1 – S3		99.7(2)
S3 – Ge1 – S2		105.5(5)	S5 – Ge2 – S6		118.0(5)	S1 – Fe1 – S5		107.3(5)
S1 – Ge1 – S7		117.8(5)	S4 – Ge2 – S8		107.7(5)	S8 – Fe1 – S3		124.5(5)
S1 – Ge1 – S2		120.1(5)	S4 – Ge2 – S6		103.2(2)	S8 – Fe1 – S5		91.2(2)
S1 – Ge1 – S3		104.1(2)	S4 – Ge2 – S5		108.5(5)	S8 – Fe1 – S1		107.2(5)
S2 – Fe2 – S4		127.1(5)	S7 – Fe2 – S4		129.0(5)			
S6 – Fe2 – S4		100.4(2)	S7 – Fe2 – S2		92.0(2)			
S6 – Fe2 – S2		101.3(5)	S7 – Fe2 – S6		102.2(4)			

**8 Anhang B: Pulverdiagramme:****Tabelle 8.1:** Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
-1	0	1	22	10	14.182	14.116	6.240	6.269
0	1	1	18	19	16.464	16.400	5.380	5.401
1	1	0	15	1	18.323	18.296	4.838	4.845
1	0	1	17	12	19.520	19.422	4.544	4.567
1	1	1	12	3	23.242	23.183	3.824	3.833
0	2	0	32	51	25.281	25.227	3.520	3.527
1	2	0	100	100	28.634	28.607	3.115	3.118
1	1	2	62	89	31.339	31.199	2.852	2.864
1	2	1	11	14	32.149	32.035	2.782	2.792
0	2	2	48	74	33.318	33.148	2.687	2.700
2	2	0	32	98	37.153	37.080	2.418	2.422
-1	3	1	18	3	41.069	40.955	2.196	2.202
3	1	0	13	41	42.675	42.626	2.117	2.119
2	2	2	12	34	47.543	47.389	1.911	1.917
1	3	2	17	37	48.513	48.346	1.875	1.881
0	4	0	14	67	51.911	51.792	1.760	1.764
3	1	2	12	28	54.094	53.963	1.694	1.698

monoklin P: a = 7.011(4) Å      b = 7.040(2) Å      c = 8.765(9) Å  
 $\beta = 108.24(6)^\circ$

**Tabelle 8.2:** Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
0	1	1	48	10	16.765	16.775	5.284	5.281
1	1	0	68	35	18.442	18.410	4.807	4.815
0	2	0	71	56	25.289	25.230	3.519	3.527
0	1	2	51	16	25.644	25.665	3.471	3.468
1	2	0	75	49	28.766	28.685	3.101	3.109
-2	0	2	83	63	29.366	29.398	3.039	3.036
1	0	2	78	64	29.485	29.520	3.027	3.023
2	1	0	46	20	29.910	29.906	2.985	2.985
-2	1	2	100	100	32.066	32.072	2.789	2.788
1	1	2	88	99	32.125	32.185	2.784	2.779
0	2	2	96	70	33.929	33.923	2.640	2.640
2	2	0	72	99	37.393	37.317	2.403	2.408
1	3	0	37	27	40.817	40.709	2.209	2.215
-3	1	2	37	24	42.318	42.403	2.134	2.130
3	1	0	68	49	43.167	43.096	2.094	2.097
-1	3	2	37	37	44.763	44.693	2.023	2.026
-2	3	2	44	35	49.043	48.960	1.856	1.859
1	4	0	31	9	53.992	53.766	1.697	1.703
-4	1	2	38	29	54.936	54.914	1.670	1.671
4	0	0	33	17	55.770	55.752	1.647	1.647
-3	2	4	37	43	58.236	58.301	1.583	1.581

monoklin P: a = 6.919(1) Å

b = 7.034(1) Å

c = 8.394(3) Å

 $\beta = 108.24(6)^\circ$

**Tabelle 8.3:** Pulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -Eu<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
0	1	1	57	11	17.485	17.496	5.068	5.065
1	1	0	86	72	19.284	19.317	4.599	4.591
1	0	1	58	16	20.722	20.711	4.283	4.285
0	1	2	100	46	26.547	26.546	3.355	3.355
2	0	0	52	39	28.227	28.238	3.159	3.158
-2	0	2	62	36	30.389	30.376	2.939	2.940
1	0	2	60	37	30.559	30.564	2.923	2.922
-2	1	2	81	91	33.293	33.261	2.689	2.691
1	1	2	82	93	33.446	33.434	2.677	2.678
0	2	2	66	45	35.423	35.418	2.532	2.532
2	2	0	65	100	39.205	39.212	2.296	2.296
1	3	0	42	23	42.995	43.001	2.102	2.102
-1	0	4	54	61	44.301	44.329	2.043	2.042
3	1	0	43	34	45.139	45.115	2.007	2.008
0	3	2	43	18	46.995	46.983	1.932	1.932
-1	2	4	42	49	52.455	52.471	1.743	1.742
-3	0	4	39	14	53.245	53.234	1.719	1.719
-4	1	1	43	11	57.402	57.431	1.604	1.603
1	2	4	42	42	60.810	60.795	1.522	1.522

monoklin P: a = 6.949(2) Å

b = 6.686(2) Å

c = 8.167(2) Å

 $\beta = 108.23(2)^\circ$

**Tabelle 8.4:** Pulverdiffraktogramm von  $\gamma$ -Sr<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
0	1	1	19	6	14.598	14.599	6.063	6.062
0	2	0	25	7	16.819	16.805	5.267	5.271
2	0	0	22	10	17.228	17.231	5.143	5.142
2	1	1	28	14	22.654	22.656	3.922	3.921
0	3	1	49	42	28.091	28.078	3.174	3.175
1	3	1	75	40	29.416	29.415	3.034	3.034
2	0	2	45	33	29.716	29.694	3.004	3.006
3	1	1	57	39	29.899	29.919	2.986	2.984
1	2	2	23	14	30.742	30.724	2.906	2.908
3	2	0	11	5	31.038	31.095	2.879	2.874
2	3	1	9	5	33.140	33.131	2.701	2.702
0	4	0	13	11	33.982	33.985	2.636	2.636
2	2	2	100	100	34.318	34.313	2.611	2.611
4	0	0	27	35	34.868	34.868	2.571	2.571
4	1	1	9	5	38.000	37.984	2.366	2.367
1	1	3	17	9	38.405	38.407	2.342	2.342
2	1	3	19	29	41.424	41.413	2.178	2.178
0	4	2	9	9	42.030	42.035	2.148	2.148
0	5	1	8	7	44.647	44.644	2.028	2.028
4	3	1	17	21	45.378	45.350	1.997	1.998
3	1	3	10	7	46.035	46.064	1.970	1.969
5	1	1	7	6	46.636	46.591	1.946	1.948
2	5	1	18	22	48.213	48.195	1.886	1.887
3	4	2	8	7	50.079	50.077	1.820	1.820
3	5	1	21	5	52.358	52.374	1.746	1.745
5	3	1	20	24	52.979	53.002	1.727	1.726
6	0	0	7	11	53.412	53.412	1.714	1.714
2	2	4	13	16	55.477	55.482	1.655	1.655
4	4	2	13	11	55.696	55.722	1.649	1.648

orthrhombisch A:  $a = 10.284(2) \text{ \AA}$   $b = 10.454(2) \text{ \AA}$   $c = 7.411(2) \text{ \AA}$

**Tabelle 8.5:** Pulverdiffraktogramm von SrGeSe<sub>3</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
1	0	1	28	14	14.829	14.916	5.969	5.934
0	3	1	28	13	16.405	16.418	5.399	5.395
-1	2	1	43	23	17.548	17.518	5.050	5.058
0	3	2	37	22	19.638	19.641	4.517	4.516
1	2	2	35	14	21.136	21.263	4.200	4.175
1	1	3	16	5	23.843	24.070	3.729	3.694
1	4	0	17	10	24.319	24.306	3.657	3.659
-1	4	1	21	15	24.978	24.907	3.562	3.572
0	1	4	34	40	25.399	25.407	3.504	3.503
0	5	1	32	33	26.228	26.227	3.395	3.395
2	0	0	40	24	26.595	26.600	3.349	3.348
-1	3	3	31	12	27.250	27.046	3.270	3.294
-2	1	1	35	27	27.551	27.461	3.235	3.245
2	1	1	73	56	28.028	28.164	3.181	3.166
-1	1	4	57	57	28.273	28.049	3.154	3.179
0	3	4	43	22	29.248	29.285	3.051	3.047
-1	2	4	83	68	29.605	29.438	3.015	3.032
0	6	0	100	100	30.678	30.671	2.912	2.913
2	2	2	38	23	31.635	31.823	2.826	2.810
0	2	5	34	29	32.890	32.922	2.721	2.718
2	3	2	51	34	33.666	33.876	2.660	2.644
-2	4	1	33	45	34.089	34.000	2.628	2.635
1	0	5	47	22	34.522	34.781	2.596	2.577
2	2	3	31	17	34.827	35.134	2.574	2.552
0	6	3	49	75	36.086	36.110	2.487	2.485
0	7	1	18	17	36.496	36.506	2.460	2.459
-1	3	5	28	33	36.978	36.806	2.429	2.440
0	4	5	34	17	37.507	37.554	2.396	2.393
0	1	6	32	24	38.000	38.071	2.366	2.362
0	7	2	26	16	38.168	38.151	2.356	2.357
1	5	4	20	32	38.766	38.937	2.321	2.311
1	7	3	19	9	43.276	43.396	2.089	2.083
-3	0	3	20	27	44.006	43.739	2.056	2.068
0	6	5	20	22	44.347	44.352	2.041	2.041
-1	4	6	14	21	44.880	44.677	2.018	2.027
1	0	7	55	47	46.995	47.217	1.932	1.923
2	1	6	18	23	47.915	48.377	1.897	1.880
-3	2	4	20	15	48.267	48.884	1.884	1.862
-1	8	4	23	46	50.464	50.377	1.807	1.810
-3	1	5	12	9	51.069	50.627	1.787	1.802
2	8	2	16	13	51.847	51.937	1.762	1.759
-2	8	3	22	12	53.187	53.000	1.721	1.726
-4	1	1	15	7	55.115	55.065	1.665	1.666

monoklin P: a = 6.708(2) Å

b = 17.476(4) Å

c = 14.326(3) Å

 $\beta = 92.31(2)^\circ$

**Tabelle 8.6:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ 

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
1	2	1	37	10	20.781	20.770	4.271	4.273
2	0	0	39	11	21.203	21.126	4.187	4.202
1	1	2	44	13	23.908	23.925	3.719	3.716
0	2	2	46	15	24.319	24.347	3.657	3.653
-1	2	2	43	33	26.064	26.073	3.416	3.415
-2	0	2	52	44	27.974	27.932	3.187	3.192
-2	1	2	43	35	28.890	28.887	3.088	3.088
2	1	2	100	100	30.797	30.717	2.901	2.908
1	4	0	53	52	31.104	31.090	2.873	2.874
-2	2	2	66	66	31.595	31.593	2.829	2.830
-1	4	1	42	37	32.431	32.431	2.758	2.758
0	2	3	43	3	32.902	32.909	2.720	2.719
2	2	2	46	42	33.331	33.288	2.686	2.689
0	4	2	42	37	35.308	35.320	2.540	2.539
-2	1	3	25	6	36.086	36.098	2.487	2.486
1	4	2	32	9	37.345	37.329	2.406	2.407
2	1	3	34	20	38.371	38.353	2.344	2.345
0	0	4	35	29	39.564	39.547	2.276	2.277
0	1	4	33	39	40.227	40.255	2.240	2.238
-1	1	4	31	27	41.030	41.035	2.198	2.198
4	1	0	32	35	43.649	43.678	2.072	2.071
2	3	3	34	2	43.827	43.881	2.064	2.062
0	6	0	24	6	44.370	44.389	2.040	2.039
1	6	0	26	10	45.765	45.749	1.981	1.982
-4	2	2	27	8	48.848	48.844	1.863	1.863
0	7	1	16	9	53.379	53.327	1.715	1.716
0	6	3	31	2	54.094	54.137	1.694	1.693
3	2	4	33	19	55.660	55.642	1.650	1.650
4	5	0	27	6	57.796	57.793	1.594	1.594
3	3	4	27	2	58.357	58.351	1.580	1.580
1	8	2	27	6	65.500	65.503	1.424	1.424

monoklin P:  $a = 8.421(4) \text{ \AA}$  $b = 12.235(4) \text{ \AA}$  $c = 9.127(3) \text{ \AA}$  $\beta = 93.67(4)^\circ$

**Tabelle 8.7:** Pulverdiffraktogramm von Ba<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
0	1	1	17	5	13.699	13.661	6.459	6.477
2	0	1	20	8	17.117	17.097	5.176	5.182
1	0	2	11	3	20.693	20.633	4.289	4.301
3	0	1	17	7	23.316	23.334	3.812	3.809
2	2	0	11	2	24.018	24.018	3.702	3.702
2	2	1	12	3	25.493	25.939	3.491	3.432
0	2	2	13	8	27.568	27.520	3.233	3.238
1	2	2	100	100	28.466	28.438	3.133	3.136
4	0	1	48	37	30.075	30.048	2.969	2.971
3	2	1	41	33	30.497	30.494	2.929	2.929
0	1	3	15	2	30.862	30.857	2.895	2.895
2	2	2	18	1	31.049	31.042	2.878	2.879
2	0	3	23	11	32.655	32.592	2.740	2.745
4	2	0	15	9	34.632	34.589	2.588	2.591
1	3	2	16	5	36.071	36.033	2.488	2.490
3	0	3	11	7	36.450	36.395	2.463	2.467
3	1	3	6	2	37.818	37.738	2.377	2.382
0	0	4	33	39	39.330	39.332	2.289	2.289
4	2	2	14	8	39.985	39.949	2.253	2.255
4	0	3	10	27	41.230	41.206	2.188	2.189
3	2	3	14	14	41.604	41.546	2.169	2.172
5	2	1	22	13	42.133	42.145	2.143	2.142
0	2	4	9	6	44.237	44.196	2.046	2.048
4	2	3	7	3	45.937	45.907	1.974	1.975
3	3	3	11	8	47.411	47.330	1.916	1.919
1	3	4	15	5	50.315	50.298	1.812	1.813
0	1	5	8	3	50.917	50.807	1.792	1.796
5	2	3	13	18	51.131	51.083	1.785	1.786
7	0	2	8	10	54.865	54.890	1.672	1.671
6	3	2	7	2	56.898	56.930	1.617	1.616
4	0	5	13	9	58.276	58.276	1.582	1.582
2	4	4	15	18	58.847	58.847	1.568	1.568
6	2	4	12	13	63.517	63.485	1.463	1.464
1	2	6	12	10	64.779	64.767	1.438	1.438

orthorhombisch P:      a = 12.567(4) Å      b = 9.164(4) Å      c = 9.145(2) Å

**Tabelle 8.8:** Pulverdiffraktogramm von Sr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
1	0	1	20	9	14.664	14.721	6.036	6.012
1	2	1	26	12	20.610	20.650	4.306	4.298
-2	1	1	43	27	23.763	23.778	3.741	3.739
1	3	0	25	13	24.145	24.131	3.683	3.685
2	1	1	13	5	24.865	24.870	3.578	3.577
-1	2	2	53	3	25.933	25.937	3.433	3.432
-2	2	1	25	21	26.956	26.918	3.305	3.309
-2	0	2	37	33	27.805	27.796	3.206	3.207
-2	1	2	38	40	28.700	28.746	3.108	3.103
0	4	0	26	17	29.063	29.036	3.070	3.073
2	1	2	100	100	30.624	30.590	2.917	2.920
1	4	0	51	71	30.972	30.949	2.885	2.887
1	3	2	69	54	31.487	31.566	2.839	2.832
1	0	3	25	12	31.820	31.788	2.810	2.813
-1	4	1	33	41	32.304	32.278	2.769	2.771
3	1	0	45	58	32.717	32.654	2.735	2.740
2	2	2	34	46	33.153	33.147	2.700	2.700
-1	2	3	17	18	33.850	33.848	2.646	2.646
0	4	2	41	49	35.122	35.143	2.553	2.551
-2	1	3	12	7	35.922	35.905	2.498	2.499
1	4	2	29	6	37.153	37.151	2.418	2.418
2	1	3	34	31	38.185	38.176	2.355	2.355
3	3	0	16	7	38.871	38.821	2.315	2.318
0	0	4	22	24	39.312	39.320	2.290	2.289
1	5	1	18	4	39.619	39.575	2.273	2.275
0	1	4	31	43	40.041	40.025	2.250	2.251
-1	1	4	26	30	40.836	40.796	2.208	2.210
3	2	2	18	19	41.484	41.423	2.175	2.178
0	5	2	21	18	41.664	41.667	2.166	2.166
4	0	0	16	3	42.803	42.863	2.111	2.108
4	1	0	21	26	43.495	43.521	2.079	2.078
2	5	1	13	4	44.074	44.050	2.053	2.054
1	6	0	19	11	45.522	45.531	1.991	1.991
-3	4	2	10	10	47.228	47.198	1.923	1.924
-4	2	2	20	8	48.652	48.632	1.870	1.871
-1	6	2	17	35	49.584	49.616	1.837	1.836
4	2	2	12	10	51.069	51.020	1.787	1.789
2	3	4	27	8	51.627	51.666	1.769	1.768
-2	6	2	8	21	53.012	53.000	1.726	1.726
1	7	0	15	17	53.245	53.245	1.719	1.719
-2	1	5	28	31	53.785	53.731	1.703	1.705
3	5	2	17	36	54.267	54.205	1.689	1.691
-3	3	4	12	18	54.590	54.788	1.680	1.674
4	1	3	10	2	54.972	54.977	1.669	1.669
3	2	4	2	1	55.404	55.381	1.657	1.658
0	7	2	13	6	56.066	56.048	1.639	1.639
-3	5	3	9	4	57.013	57.044	1.614	1.613
4	5	0	12	5	57.519	57.548	1.601	1.600

monoklin P: a = 8.448(2) Å

b = 12.293(2) Å  
 $\beta = 93.73(2)^\circ$ 

c = 9.177(2) Å

**Tabelle 8.9:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sr}_3\text{Ag}_2\text{Ge}_2\text{Se}_8$ 

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
2	1	1	26	3	14.772	14.767	5.992	5.994
3	2	1	42	12	22.667	22.641	3.920	3.924
4	2	0	22	1	27.165	27.139	3.280	3.283
3	3	2	75	44	28.513	28.491	3.128	3.130
4	2	2	99	44	29.797	29.786	2.996	2.997
5	1	0	26	4	31.016	31.032	2.881	2.879
4	4	0	100	100	34.536	34.528	2.595	2.595
5	3	2	10	7	37.735	37.738	2.382	2.382
6	2	0	31	15	38.766	38.757	2.321	2.321
5	4	1	14	3	39.746	39.754	2.266	2.265
6	3	1	35	21	41.725	41.688	2.163	2.165
7	2	1	17	8	45.345	45.353	1.998	1.998
6	4	2	29	21	46.234	46.233	1.962	1.962
7	3	2	42	23	48.791	48.799	1.865	1.865
7	4	1	21	17	50.494	50.455	1.806	1.807
8	2	2	28	29	52.847	52.868	1.731	1.730
7	5	0	14	5	53.649	53.655	1.707	1.707
8	4	0	21	25	55.955	55.971	1.642	1.642
7	6	1	16	10	58.236	58.225	1.583	1.583
7	5	4	13	6	59.726	59.697	1.547	1.548
7	6	3	15	16	61.121	61.148	1.515	1.514
8	4	4	12	23	61.890	61.866	1.498	1.498
7	7	2	12	14	63.981	63.991	1.454	1.454
7	6	5	10	5	66.709	66.767	1.401	1.400
11	2	1	15	14	72.160	72.158	1.308	1.308
10	6	0	11	12	75.444	75.443	1.259	1.259
8	8	4	11	15	78.001	78.035	1.224	1.224

kubisch I :  $a = 14.683(1) \text{ \AA}$

**Tabelle 8.10:** Pulverdiffraktogramm von BaAg<sub>2</sub>GeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
0	2	0	12	5	24.558	24.587	3.622	3.618
2	0	0	10	5	25.347	25.344	3.511	3.511
1	1	2	100	100	27.983	27.914	3.186	3.194
2	1	1	19	12	30.273	30.268	2.950	2.950
1	0	3	21	15	34.953	34.985	2.565	2.563
2	2	0	58	53	35.597	35.602	2.520	2.520
3	0	1	12	8	40.022	40.000	2.251	2.252
2	2	2	7	4	42.030	41.973	2.148	2.151
1	2	3	9	6	43.298	43.228	2.088	2.091
1	3	2	28	35	45.378	45.387	1.997	1.997
3	1	2	30	34	46.334	46.278	1.958	1.960
2	3	1	8	3	46.892	46.973	1.936	1.933
0	4	0	7	6	50.375	50.408	1.810	1.809
4	0	0	7	6	52.038	52.047	1.756	1.756
1	4	1	7	9	53.379	53.427	1.715	1.714
3	3	0	5	5	54.547	54.589	1.681	1.680
4	1	1	7	7	54.901	54.905	1.671	1.671
2	3	3	17	17	57.129	57.105	1.611	1.612
4	2	0	8	6	58.357	58.376	1.580	1.579
3	3	2	8	7	59.346	59.348	1.556	1.556
2	1	5	7	4	63.444	63.514	1.465	1.464
4	1	3	4	3	64.179	64.170	1.450	1.450
0	6	0	7	4	79.472	79.400	1.205	1.206

orthorhombisch I:      a = 7.023(3) Å      b = 7.236(6) Å      c = 8.258(6) Å

**Tabelle 8.11:** Pulverdiffraktogramm von BaHgGeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
2	0	0	40	54	15.781	15.780	5.611	5.611
0	2	0	16	16	16.049	16.057	5.518	5.515
1	1	1	20	62	17.416	17.407	5.088	5.090
1	2	0	24	47	17.901	17.905	4.951	4.950
2	1	1	86	75	22.172	22.190	4.006	4.003
2	2	0	23	24	22.589	22.587	3.933	3.933
0	0	2	9	15	26.725	26.681	3.333	3.338
0	3	1	69	86	27.681	27.674	3.220	3.221
3	1	1	42	46	28.513	28.499	3.128	3.129
1	3	1	58	25	28.814	28.815	3.096	3.096
2	0	2	29	36	31.160	31.149	2.868	2.869
4	0	0	37	45	31.871	31.878	2.806	2.805
4	3	1	46	66	44.301	31.871	2.043	2.806
2	2	2	100	100	35.236	35.233	2.545	2.545
2	4	0	26	23	36.267	36.268	2.475	2.475
4	0	2	28	35	42.030	42.033	2.148	2.148
1	5	1	15	34	43.939	43.935	2.059	2.059
6	0	0	13	16	48.624	48.639	1.871	1.870
0	6	2	29	32	58.765	58.758	1.570	1.570

orthorhombisch A:    a = 11.223(3) Å        b = 11.031(3) Å        c = 6.677(2) Å

**Tabelle 8.12:** Pulverdiffraktogramm von BaHgGeS<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
2	0	0	42	48	16.405	16.417	5.399	5.395
1	1	1	36	84	18.030	18.060	4.916	4.908
1	2	0	36	49	18.673	18.659	4.748	4.751
2	1	1	99	88	23.053	23.052	3.855	3.855
2	2	0	79	55	23.535	23.529	3.777	3.778
0	0	2	37	37	27.620	27.618	3.227	3.227
0	3	1	100	100	28.814	28.814	3.096	3.096
3	1	1	22	38	29.655	29.635	3.010	3.012
3	2	0	33	24	30.012	30.015	2.975	2.975
2	0	2	23	32	32.304	32.297	2.769	2.769
4	0	0	43	39	33.191	33.184	2.697	2.697
1	2	2	29	45	33.549	33.540	2.669	2.670
2	2	2	98	85	36.604	36.590	2.453	2.454
2	4	0	20	13	37.834	37.837	2.376	2.376
3	2	2	10	21	41.246	41.240	2.187	2.187
3	4	0	11	18	42.381	42.371	2.131	2.131
1	1	3	44	32	43.716	43.709	2.069	2.069
4	3	1	46	69	44.531	44.512	2.033	2.034
1	4	2	14	29	45.068	45.058	2.010	2.010
1	5	1	15	28	45.863	45.852	1.977	1.977
2	1	3	26	24	46.209	46.189	1.963	1.964
2	5	1	42	54	48.240	48.245	1.885	1.885
0	3	3	25	34	49.584	49.586	1.837	1.837
3	1	3	13	20	50.108	50.110	1.819	1.819
2	3	3	15	30	52.585	52.588	1.739	1.739
6	2	0	15	14	53.785	53.793	1.703	1.703
4	5	1	14	7	57.013	57.069	1.614	1.612

orthorhombisch A:    a = 10.790(2) Å    b = 11.585(2) Å    c = 6.455(1) Å

**Tabelle 8.13:** Pulverdiffraktogramm von SrHgGeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
2	0	0	63	53	16.105	16.165	5.499	5.479
0	2	0	23	16	16.284	16.318	5.439	5.427
1	1	1	28	63	17.590	17.582	5.038	5.040
1	2	0	35	47	18.202	18.225	4.870	4.864
2	1	1	76	75	22.520	22.537	3.945	3.942
0	0	2	12	15	26.774	26.752	3.327	3.330
0	3	1	55	85	28.037	28.042	3.180	3.179
3	1	1	55	45	29.015	29.048	3.075	3.071
1	3	1	48	25	29.238	29.223	3.052	3.053
2	0	2	37	36	31.452	31.414	2.842	2.845
2	3	1	72	34	32.594	32.534	2.745	2.750
1	4	0	9	17	33.995	34.005	2.635	2.634
2	2	2	100	100	35.597	35.596	2.520	2.520
4	1	1	12	3	36.313	36.387	2.472	2.467
2	4	0	21	23	36.868	36.933	2.436	2.432
3	2	2	12	22	40.209	40.206	2.241	2.241
0	1	3	9	4	41.404	41.488	2.179	2.175
5	2	0	14	8	44.600	44.551	2.030	2.032
2	1	3	25	23	44.833	44.801	2.020	2.021
4	2	2	10	18	45.986	46.010	1.972	1.971
0	3	3	18	31	48.077	48.046	1.891	1.892
2	3	3	12	32	51.069	51.024	1.787	1.788
6	1	1	12	13	52.650	52.602	1.737	1.738
0	6	2	24	32	57.995	57.966	1.589	1.590

orthorhombisch A:    a = 10.957(6) Å    b = 10.855(7) Å    c = 6.659(4) Å

**Tabelle 8.14:** Pulverdiffraktogramm von SrHgGeS<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
2	0	0	93	68	17.171	17.151	5.160	5.166
1	1	1	49	85	18.446	18.431	4.806	4.810
1	2	0	51	62	19.314	19.281	4.592	4.600
2	1	1	99	79	23.739	23.744	3.745	3.744
2	2	0	49	42	24.435	24.417	3.640	3.642
0	0	2	31	37	27.867	27.839	3.199	3.202
0	3	1	99	90	29.565	29.555	3.019	3.020
1	3	1	30	7	30.775	30.822	2.903	2.899
3	2	0	19	30	31.249	31.244	2.860	2.860
0	2	2	35	9	32.915	32.935	2.719	2.717
1	2	2	35	59	34.116	34.089	2.626	2.628
4	0	0	49	40	34.701	34.703	2.583	2.583
1	4	0	19	22	36.041	36.002	2.490	2.493
2	2	2	100	100	37.377	37.362	2.404	2.405
2	4	0	17	14	39.152	39.137	2.299	2.300
3	2	2	13	29	42.361	42.334	2.132	2.133
1	1	3	18	36	44.187	44.174	2.048	2.049
4	0	2	27	38	45.092	45.059	2.009	2.010
4	3	1	39	69	46.209	46.212	1.963	1.963
2	1	3	25	24	46.866	46.853	1.937	1.937
1	5	1	19	40	47.254	47.244	1.922	1.922
4	2	2	10	15	48.624	48.593	1.871	1.872
2	5	1	30	43	49.816	49.380	1.829	1.844
0	3	3	25	35	50.345	50.327	1.811	1.812

orthorhombisch A:    a = 10.332(2) Å    b = 10.274(2) Å    c = 6.404(1) Å

**Tabelle 8.15:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{EuHgGeSe}_4$ 

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
2	0	0	48	40	16.461	16.465	5.381	5.379
1	1	1	38	56	17.668	17.735	5.016	4.997
1	2	0	44	44	18.504	18.519	4.791	4.787
2	1	1	99	75	22.819	22.821	3.894	3.893
0	3	1	80	84	28.346	28.398	3.146	3.140
1	3	1	87	21	29.595	29.610	3.016	3.014
2	0	2	39	31	31.635	31.633	2.826	2.826
1	2	2	43	52	32.778	32.791	2.730	2.729
4	0	0	57	46	33.318	33.283	2.687	2.690
1	4	0	88	14	34.522	34.551	2.596	2.594
2	2	2	100	100	35.907	35.914	2.499	2.498
2	4	0	36	26	37.588	37.546	2.391	2.393
4	3	1	46	66	44.301	44.305	2.043	2.043
5	1	1	42	11	45.021	45.055	2.012	2.010
2	5	1	35	38	47.782	47.737	1.902	1.904
3	1	3	35	31	49.099	49.056	1.854	1.855
4	4	2	31	5	55.770	55.786	1.647	1.647
0	6	2	29	32	58.765	58.758	1.570	1.570

orthorhombisch A:  $a = 10.759(6) \text{ \AA}$        $b = 10.691(5) \text{ \AA}$        $c = 6.643(5) \text{ \AA}$

**Tabelle 8.16:** Pulverdiffraktogramm von BaZnGeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
2	1	1	25	21	14.772	14.759	5.992	5.997
2	2	0	24	1	17.024	17.058	5.204	5.194
3	1	0	23	16	19.129	19.090	4.636	4.645
3	2	1	41	2	22.677	22.630	3.918	3.926
4	2	0	22	9	27.165	27.125	3.280	3.285
3	3	2	74	52	28.513	28.476	3.128	3.132
4	2	2	100	100	29.797	29.771	2.996	2.998
4	3	1	25	15	31.016	31.016	2.881	2.881
4	4	0	99	99	34.636	34.510	2.588	2.597
5	3	2	18	21	37.735	37.718	2.382	2.383
6	2	0	31	59	38.766	38.737	2.321	2.323
5	4	1	14	9	39.746	39.733	2.266	2.267
6	3	1	34	26	41.725	41.666	2.163	2.166
4	4	4	19	12	42.633	42.605	2.119	2.120
5	4	3	9	6	43.583	43.528	2.075	2.077
5	5	2	17	7	45.354	45.329	1.998	1.999
6	4	2	28	9	46.234	46.208	1.962	1.963
7	3	2	41	23	48.791	48.773	1.865	1.866
8	0	0	16	14	49.642	49.606	1.835	1.836
7	4	1	20	17	50.494	50.428	1.806	1.808
8	2	2	28	30	52.847	52.839	1.731	1.731
7	4	3	14	6	53.649	53.626	1.707	1.708
8	4	0	20	59	55.955	55.940	1.642	1.642
9	2	1	16	9	58.236	58.193	1.583	1.584
6	6	4	8	17	58.971	58.931	1.565	1.566
9	3	0	13	22	59.726	59.664	1.547	1.548
7	6	3	15	20	61.121	61.114	1.515	1.515
8	4	4	13	25	61.890	61.831	1.498	1.499
8	5	3	9	7	62.634	62.544	1.482	1.484
10	1	1	13	3	63.981	63.955	1.454	1.454
9	4	3	9	6	65.340	65.350	1.427	1.427
7	6	5	10	6	66.709	66.729	1.401	1.401
9	6	1	10	5	69.465	69.446	1.352	1.352
9	6	3	15	10	72.160	72.116	1.308	1.309
10	6	0	11	24	75.444	75.398	1.259	1.260
8	8	4	11	26	78.001	77.989	1.224	1.224

orthorhombisch A :    a = 11.332(6) Å      b = 11.300(5) Å      c = 6.271(3) Å

**Tabelle 8.17:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{EuCdGeSe}_4$ 

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
0	1	1	54	11	15.683	15.688	5.646	5.644
2	0	0	51	6	16.525	16.527	5.360	5.359
2	1	1	82	44	22.878	22.863	3.884	3.886
2	2	0	41	5	23.663	23.583	3.757	3.769
0	3	1	73	41	28.578	28.557	3.121	3.123
3	1	1	79	29	29.605	29.565	3.015	3.019
1	3	1	74	37	29.787	29.772	2.997	2.998
0	2	2	42	3	31.647	31.679	2.825	2.822
1	2	2	41	12	32.778	32.789	2.730	2.729
4	0	0	48	32	33.446	33.411	2.677	2.680
2	2	2	100	100	35.966	35.935	2.495	2.497
2	4	0	37	20	37.818	37.827	2.377	2.376
3	2	2	31	4	40.759	40.708	2.212	2.215
1	1	3	38	4	42.381	42.368	2.131	2.132
4	0	2	49	13	43.232	43.285	2.091	2.089
4	3	1	41	31	44.531	44.514	2.033	2.034
2	1	3	42	24	44.974	44.940	2.014	2.015
2	5	1	38	29	48.077	48.072	1.891	1.891
3	1	3	41	19	49.043	48.989	1.856	1.858
6	0	0	33	8	51.039	51.084	1.788	1.786
3	5	1	37	20	51.991	51.935	1.757	1.759
3	3	3	38	13	55.151	55.124	1.664	1.665
6	5	1	32	16	70.238	70.264	1.339	1.339

orthorhombisch A:  $a = 10.719(5) \text{ \AA}$        $b = 10.605(6) \text{ \AA}$        $c = 6.66(3) \text{ \AA}$

**Tabelle 8.18:** Pulverdiffraktogramm von SrCdGeS<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
0	1	1	19	3	16.227	16.301	5.458	5.433
2	0	0	34	24	16.826	16.730	5.265	5.295
1	1	1	21	16	18.327	18.338	4.837	4.834
2	1	1	90	69	23.485	23.411	3.785	3.797
2	2	0	42	31	23.967	24.038	3.710	3.699
0	0	2	15	13	27.983	27.921	3.186	3.193
0	3	1	37	63	29.425	29.424	3.033	3.033
2	0	2	12	17	32.668	32.726	2.739	2.734
1	2	2	32	17	34.009	34.043	2.634	2.631
2	2	2	100	100	37.169	37.168	2.417	2.417
2	4	0	10	13	38.766	38.731	2.321	2.323
4	3	1	14	51	45.402	45.437	1.996	1.994
1	5	1	18	19	46.943	46.933	1.934	1.934
0	3	3	11	19	50.375	50.342	1.810	1.811

orthorhombisch A:    a = 10.589(4) Å      b = 10.341(6) Å      c = 6.386(6) Å

**Tabelle 8.19:** Pulverdiffraktogramm von BaCdGeSe<sub>4</sub>

h	k	l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub>	2 $\Theta$ <sub>obs.</sub>	2 $\Theta$ <sub>calc.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>calc.</sub>
2	0	2	43	17	15.588	15.570	5.680	5.687
2	2	2	18	3	17.459	17.443	5.075	5.080
2	4	2	81	66	22.111	22.157	4.017	4.009
4	2	2	16	6	22.393	22.358	3.967	3.973
6	0	2	55	41	27.672	27.691	3.221	3.219
2	6	2	62	25	28.382	28.392	3.142	3.141
6	2	2	56	30	28.804	28.815	3.097	3.096
0	8	0	39	32	31.623	31.635	2.827	2.826
8	0	0	32	12	32.424	32.400	2.759	2.761
4	4	4	100	100	35.307	35.308	2.540	2.540
8	4	0	27	24	36.146	36.179	2.483	2.481
0	8	4	23	13	41.989	41.967	2.150	2.151
6	8	2	29	32	42.506	42.534	2.125	2.124
2	4	6	21	20	44.716	44.733	2.025	2.024
10	4	2	2	19	46.159	46.161	1.965	1.965
6	2	6	18	12	48.679	48.668	1.869	1.869
6	10	2	16	11	49.240	49.210	1.849	1.850
10	6	2	27	18	49.757	49.744	1.831	1.831
10	6	2	27	18	49.757	49.744	1.831	1.831
0	12	4	11	11	56.103	56.097	1.638	1.638

orthorhombisch F:      a = 22.088(7) Å      b = 22.608(7) Å      c = 13.267(6) Å

**Tabelle 8.20:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{EuFeGeSe}_4$ 

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
2	0	2	54	16	16.161	16.097	5.480	5.502
2	4	2	86	48	23.181	23.093	0.040	0.040
6	0	2	60	27	28.823	28.739	0.062	0.062
2	6	2	77	38	29.807	29.790	0.066	0.066
6	2	2	75	41	30.023	29.936	0.067	0.067
4	0	4	51	9	32.655	32.522	0.079	0.078
0	8	0	52	28	33.382	33.248	0.082	0.082
8	0	0	44	12	33.745	33.691	0.084	0.084
4	4	4	100	100	36.790	36.654	0.100	0.099
8	4	0	48	25	37.818	37.710	0.105	0.104
6	8	2	43	2	44.760	44.611	0.145	0.144
2	4	6	44	15	46.535	46.533	0.156	0.156
10	4	2	40	13	48.213	48.192	0.167	0.167
2	6	6	56	25	50.494	50.278	0.182	0.180
10	6	2	45	26	52.101	52.091	0.193	0.193
8	8	4	39	22	56.592	56.491	0.225	0.224
0	0	8	36	14	57.519	57.470	0.231	0.231
12	0	4	38	20	59.684	59.588	0.248	0.247

orthorhombisch F:       $a = 21.218(3) \text{ \AA}$        $b = 21.453(5) \text{ \AA}$        $c = 12.808(2) \text{ \AA}$

**Tabelle 8.21:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{EuMnGeSe}_4$ 

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
2	0	2	54	20	15.924	15.918	5.561	5.563
2	4	2	80	45	23.004	22.983	3.863	3.866
6	0	2	56	29	28.700	28.627	3.108	3.116
2	6	2	73	36	29.749	29.680	3.001	3.007
6	2	2	81	40	29.848	29.831	2.991	2.993
4	0	4	53	10	32.125	32.153	2.784	2.782
0	8	0	55	28	33.318	33.296	2.687	2.689
4	4	4	100	100	36.373	36.333	2.468	2.471
8	4	0	52	24	37.768	37.706	2.380	2.384
6	8	2	37	23	44.531	44.471	2.033	2.036
2	4	6	41	19	45.790	45.751	1.980	1.982
10	4	2	31	14	48.168	48.107	1.888	1.890
6	2	6	42	16	49.816	49.860	1.829	1.827
10	6	2	39	25	51.988	51.858	1.757	1.762

orthorhombisch F:       $a = 21.275(4) \text{ \AA}$        $b = 21.510(5) \text{ \AA}$        $c = 13.542(4) \text{ \AA}$

**Tabelle 8.22:** Pulverdiffraktogramm von  $\text{EuZnGeSe}_4$ 

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$2\Theta_{\text{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$
2	0	2	52	29	16.221	16.216	5.460	5.461
2	4	2	89	68	23.181	23.151	3.834	3.839
6	0	2	53	34	28.823	28.827	3.095	3.094
2	6	2	81	26	29.777	29.711	2.998	3.004
6	2	2	69	29	30.023	30.015	2.974	2.975
4	0	4	31	13	32.778	32.769	2.730	2.731
6	4	2	48	11	33.267	33.349	2.691	2.684
8	0	0	34	14	33.797	33.723	2.650	2.656
4	4	4	100	100	36.868	36.859	2.436	2.437
8	4	0	36	28	37.768	37.722	2.380	2.383
6	8	2	34	30	44.600	44.512	2.030	2.034
2	4	6	32	22	46.713	46.739	1.943	1.942
10	4	2	29	19	48.213	48.159	1.886	1.888
2	6	6	39	18	50.674	50.625	1.800	1.802
2	6	6	39	18	50.674	50.625	1.800	1.802
6	2	6	39	13	50.795	50.811	1.796	1.795
10	6	2	36	18	51.974	51.965	1.758	1.758
11	7	1	34	25	56.592	56.602	1.625	1.625
0	0	8	26	14	57.875	57.880	1.592	1.592

orthorhombisch F:     $a = 21.246(2) \text{ \AA}$      $b = 21.547(3) \text{ \AA}$      $c = 12.738(6) \text{ \AA}$

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] E. Zintl  
Intermetallische Verbindungen  
Angew. Chem. **52**, 1 (1935)
- [2] J. Oliver-Fourcade, J.C. Dumas, M. Ribes, E. Philippot  
Evolution structurale et nature des liaisons dans la série des composés soufrés du silicium, du germanium, et de l'étain  
J. Solid State Chem. **23**, 155 (1978).
- [3] B. Krebs  
Thio- und Selenverbindungen von Hauptgruppenelementen - neue anorganische Oligomere und Polymere  
Angew. Chem. **95**, 113 (1983), Angew. Chem. Int Ed. Engl. **22**, 13 (1983).
- [4] M. Tampier, D. Johrendt  
BaCu<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>S<sub>8</sub>- Ein Thiogermanat als Variante der Li<sub>3</sub>Bi-Struktur  
Z. Naturforsch. **53b**, 1483 (1998).
- [5] D. Johrendt  
Crystal and Electronic Structure of the Tetrahedral V<sub>4</sub> Cluster Compounds GeV<sub>4</sub>Q<sub>8</sub> (Q = S, Se)  
Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 952 (1998).
- [6] H. Vincent, E. F. Bertaut, H. W. Baur, R. D. Shannon  
Polyhedral deformations in olivine-type compounds and crystal structure of Fe<sub>2</sub>SiS<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub>  
Acta Crystallogr. Sect. **B32**, 1749 (1976).

- [7] T. Duc, H. Vincent, E. F. Bertaut, Vu Van Qui  
Etude par Diffraction Neutronique de la Structure Nuclaire et Magnetique de  
l'Orthothiogermanate de Manganese  
Solid State Commun. **7**, 641 (1969).
- [8] G. Eulenberger, D. Müller  
Thiogermanate des einwertigen Thalliums  
Z. Naturforsch. **29b**, 118 (1974).
- [9] J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin  
Etude structurale d'un thiogermanate de sodium à chaines infinies (Na<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>)<sub>n</sub>  
Rev. Chim. Miner. **9**, 757 (1972).
- [10] J. Fenner, D. Mootz  
Die Kristallstruktur von SnGeS<sub>3</sub>  
Naturwissenschaften **61**, 127 (1974).
- [11] D. Johrendt, M. Tampier  
PdGeS<sub>3</sub>- A Novel One-Dimensional Methathiogermanate  
Chem. Eur. J. **9**, 1829 (1998).
- [12] J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot,  
M. Maurin  
Etude structurale de thiocomposes a groupements anioniques de type -pyro- ,  
Na<sub>5</sub>X<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (X = Ge, Sn) et Ba<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>7</sub>  
Rev. Chim. Miner. **11**, 13 (1974).
- [13] B. Krebs, S. Pohl, W. Schiwy  
Darstellung und Struktur von Na<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> S<sub>6</sub> • 14H<sub>2</sub>O und Na<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub> S<sub>6</sub> • 14H<sub>2</sub>O  
Z. Anorg. Allg. Chem. **393**, 241 (1972).

- [14] B. Krebs, S. Pohl  
Thio germanate mit adamantanartigen  $(\text{Ge}_4\text{S}_{10})^{4-}$ -Ionen  
Z. Naturforsch. **26b**, 853 (1971).
- [15] C.-W. Park, M. A. Pell, J. Ibers  
Elektrochemical Synthesis of  $[\text{NEt}_4]_2 [\text{enH}]_2 [\text{Ge}_2\text{Se}_6]$  and  $[\text{NEt}_4]_4 [\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]$   
Inorg. Chem. **35**, 4555 (1996).
- [16] H.-J. Deiseroth, H. Fu-Son  
 $[\text{Ga}_6\text{Se}_{14}]^{10-}$  : Ein 1900 pm langes, hexameres Anion  
Angew. Chem. **93**, 1011 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 962 (1981).
- [17] H.-J. Deiseroth  
Ungewöhnliche lineare, oligomere Anionen  $(\text{Ga}_n\text{Se}_{2n+2})(4+4)$  ( $n = 2, 4, 6$ ) in festen Selenogallaten des Cäsiums  
Z. Kristallogr. **166**, 183 (1984).
- [18] H. Wiedemeyr, H. G. von Schnering  
Refinement of the structures GeS, GeSe, SnS and SnSe  
Z. Kristallogr. **148**, 295 (1978).
- [19] A. Feltz, W. Burchardt, L. Senf, B. Voigt, K. Zickmüller  
Zur Struktur der GeS / GeS<sub>2</sub> und GeSe / GeSe<sub>2</sub>-Gläser  
Z. Anorg. Allg. Chem. **435**, 172 (1977).
- [20] B. Eisenmann, E. Kieselbach, H. Schäfer, H. Schrod  
Über Thio-, Selenido-, Telluridogermanate(III): Zur Kenntnis von  $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{S}_6$ ,  
 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Na}_8\text{Ge}_2\text{Te}_6$   
Z. Anorg. Allg. Chem. **516**, 49 (1984).

- [21] H. D. Megaw  
Refinement of the structure of BaTiO<sub>3</sub> and other ferroelectrics  
Acta Crystallogr. **15**, 972 (1962).
- [22] Y. Vysochanskii  
Ferroelectricity in complex chalcogenides M''M''P<sub>2</sub>X<sub>6</sub> (M''M'' = Sn, Pb, Cu, In, Cr; X  
= S, Se)  
Ferroelectrics **218**, 629 (1998).
- [23] Brauer  
Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie  
Bd. 1 Enke Verlag, 929 (1960).
- [24] XRED 1.09  
STOE Data Reduction Program  
STOE & Cie GmbH Darmstadt (1997).
- [25] Facelt Video  
STOE & Cie GmbH Darmstadt (1998).
- [26] STOE X-SHAPE Version 1.01  
Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction  
STOE & Cie GmbH Darmstadt (1996)
- [27] G. M. SHELDRICK  
SHELXL 97  
Crystal structure refinement  
Universität Göttingen (1997).

- [28] G. M. SHELDRIK  
SHELXTL-PLUS  
Structure Determination System  
Release 4.21/V  
SiemensAnalytical X-ray Instruments  
Madison, WI, USA, (1990).
- [29] Xred 1.09  
STOE Data Reduction Program  
STOE & Cie GmbH Darmstadt, (1997).
- [30] M. EVAÏN  
U-FIT V1.3  
Institut des Matériaux de Nantes  
Nantes, France (1992).
- [31] W. KRAUS, G. NOLZE  
Powdercell V 1.8a  
Berlin (1996).
- [32] K. BRANDENBURG  
Diamond 2.1  
Informationssystem für Kristallstrukturen (1999).
- [33] P. F. SCHMIDT (HRSG.)  
„Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse“  
Expert-Verlag (1994)
- [34] E. Philippot, M. Ribes, M. Maurin  
Structure cristalline de l'orthothiogermanate de strontium  
Rev. chim. miner. **8**, 99 (1971).
- [35] G. Bugli, J. Dugué, S. Banier  
Structure de l'Orthothiogermanate d'Europium  
Acta Crystallogr. Sect. **B 35**, 2690 (1979).

- [36] C. Brinkmann, B. Eisenmann, H. Schäfer  
Darstellung und Struktur der Verbindungen  $\text{Ba}_2\text{SiTe}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiSe}_4$   
Z. Anorg. Allg. Chem. **524**, 83 (1985).
- [37] P. Wu, J. A. Ibers  
Synthesis and structures of quaternary chalcogenides of the type  $\text{KLnMQ}_4$   
(Ln = La, Nd, Gd, Y; M = Si, Ge; Q = S, Se)  
J. Solid. State Chem. **107**, 347 (1993).
- [38] J. Fabry, T. Brezewski, F. J. Zuniga, A.R. Amiz  
Structure determination of  $\text{K}_2\text{ZnBr}_4$  at 291 and 144 K  
Acta Crystallogr. Sect. **C49**, 946 (1993).
- [39] V. Touchard, M. Louer, J.P. Auffredic, D. Louer  
Polymorphisme de l'iodure de césium et de cadmium  
Rev. Chim. Miner. **24**, 414 (1987).
- [40] V. I. Pakhomov, P. M. Fedorov  
Crystal structure of  $\text{Cs}_2\text{HgI}_4$   
Kristallografiya **17**, 942 (1972).
- [41] R. Kanno, Y. Takeda, K. Murata, O. Yamamoto  
Crystal structure of double chlorides,  $\text{Na}_2\text{MCl}_4$  (M = Mg, Cr, Cd) correlation with  
ionic conductivity  
Solid State Ionics **39**, 233 (1990).
- [42] R. D. Shannon Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic  
distances in halides and chalcogenides  
Acta Crystallogr. **A32**, 751 (1976).

- [43] K. Gesi  
Phase transitions and dielectric properties of some monoclinic  $A_2XY_4$  crystals:  
 $Rb_2ZnI_4$ ,  $Tl_2ZnI_4$ ,  $Cs_2HgI_4$   
Japan. Journ. Appl. Physics, (Suppl. 24-2) **24**, 387 (1985).
- [44] K. Gesi  
Ferroelectricity in  $Tl_2ZnI_4$   
J. Phys. Soc. Jpn. **54** 694 (1985).
- [45] H. Mashiyama, H. Kasano, T. Yamaguchi  
Incommensurate – commensurate transition in  $K_2ZnBr_4$  and  $K_2CoBr_4$   
J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 45 (1991).
- [46] H. W. Zandbergen, G. C. Verschoor, D. J. W. Ijdo  
The structures of thallium cadmium triiodide and dirubidium iron tetraiodide  
Acta Crystallogr. **B35**, 1425 (1979).
- [47] W. L. Bragg  
The analysis of crystals by the X-ray spectrometer  
Proceedings by the royal society of London, series A, **89A**, 468 (1914)
- [48] J. Fabry  
A note on ferroelectric low temperature phase transitions ( $P2_1/m / P2_1$ ) in  $Sr_2GeS_4$   
compounds  
Phase Transitions **53**, 61 (1995).
- [49] S. C. Abrahams, S. K. Kurtz, P. B. Jamison  
Atomic displacement relationship to Curie temperature and spontaneous polarisation  
in displacive ferroelectrics  
J. Phys. Rev. **172**, 551 (1968).

- [50] S. C. Abrahams  
Experimental (155 K) and predicted (151 K) Curie temperature of  $K_2ZnBr_4$  :  
structural conformation of ferroelectric state below  $T_C$   
*Acta Crystallogr.* **B50**, 257 (1994).
- [51] H. Bärnighausen  
IV European Conference on Solid State Chemistry at Dresden (1992)  
Book of Abstracts, S. 296.
- [52] T. Mitsui, I. Tatsuzaki, E. Nakamura  
An Introduction to the Physics of Ferroelectrics  
Gordon and Breach, London (1976).
- [53] C. Kittel  
Introduction to Solid State Physics  
4th ed. Wiley, New York (1971).
- [54] F. Shimizu, T. Yamaguchi, H. Suzuki, M. Takashige, S. Sawada  
New ferroelectric  $K_2ZnBr_4$   
*J. Phys. Soc. Japan* **59**, 1936 (1990).
- [55] S. Sawada, M. Takshige, F. Shimizu, H. Suzuki, T. Yamaguchi  
Ferroelectricity in  $A_2BX_4$ -type halide compounds  
*Ferroelectrics* **116**, 207 (1995).
- [56] M. Tampier  
Thio- und Selenogermanate der Übergangselemente mit unedlen Metallen  
Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf (1997).

- [57] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling  
Compounds and pseudo-binary alloys with the  $\text{CuAl}_2$  (C16)-type structure. I. preparation and X-ray results.  
J. Less-Common Met. **29**, 169 (1972).
- [58] W. H. Beamer, C. R. Maxwell  
Physical properties of Polonium. 2. X-ray studies and crystal structure.  
J Chem. Phys. **28**, 1581 (1966).
- [59] J. A. A. Ketelaar, W. H. t'Hart, M. Moerel, D. Polder  
The Crystal Structure of  $\text{TlSe}$ , Thallous Thallic or Thallosic Selenides  
Z. Kristallogr. **101**, 396 (1939).
- [60] H. Hahn, H. Schulze  
Ternary barium selenides  
Naturwissenschaften **52**, 426 (1965).
- [61] L. Pauling  
Die Natur der chemischen Bindung  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1968).
- [62] B. Eisenmann, J. Hansa  
Crystal structure of tetrapotassium hexaselenodigermanat,  $\text{K}_4\text{Ge}_2\text{Se}_6$   
Z. Kristallogr. **203**, 301 (1993).
- [63] B. Eisenmann, J. Hansa  
Crystal structure of tetrapotassium hexaselenodistanat,  $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$   
Z. Kristallogr. **203**, 299 (1993).

- [64] W. Büssem, H. Fischer, E. Gruner  
Die Struktur des Siliciumdisulfids  
Naturwissenschaften **23**, 740 (1935).
- [65] D. Johrendt  
Unpublished Results  
Heinrich Heine Universität Düsseldorf.
- [66] G. Dittmar  
Die Kristallstruktur des Hexakaliumhexatellurodisilicats  $K_6[Si_2Te_6]$   
Acta Crystallogr. Sect. **B34**, 2390 (1978).
- [67] G. Dittmar  
Die Kristallstrukturen von  $K_6[Ge_2Te_6]$  und  $K_6[Sn_2Te_6]$  und ihre kristall-chemischen  
Beziehung zum  $K_6[Si_2Te_6]$ -Typ  
Z. Anorg. Allg. Chem. **453**, 68 (1978).
- [68] G. Eulenberger  
The crystal structure of  $Tl_2[Ge_2S_4]$ , a ternary thallium(I) sulfide with divalent and  
tetravalent germanium  
J. Less-Common Met. **65**, 108 (1985).
- [69] C. L. Teske  
Darstellung und Kristallstruktur von  $Cu_2SrSnS_4$   
Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 67 (1976).
- [70] C. L. Teske, O. Vetter  
Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von Silber-Barium-Thiostannat(IV),  
 $Ag_2BaSnS_4$   
Z. Anorg. Allg. Chem. **427**, 200 (1976).

- [71] C. L. Teske  
Darstellung und Kristallstruktur von Gold-Barium-Thiostannat(IV),  $\text{Au}_2\text{BaSnS}_4$   
Z. Anorg. Allg. Chem. **445**, 193 (1978).
- [72] C. L. Teske  
Über die Darstellung und röntgenographische Untersuchung von  $\text{Cu}_2\text{SrGeS}_4$   
 $\text{Cu}_2\text{BaGeS}_4$   
Z. Naturforsch. **34b**, 386 (1979).
- [73] C. L. Teske  
Darstellung und Kristallstruktur von Silber-Barium-Thiogermanat(IV),  $\text{Ag}_2\text{BaGeS}_4$   
Z. Naturforsch. **34b**, 544 (1979).
- [74] E. Parthé  
Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures  
Gordon and Breach Science Publishers, New York, London (1964).
- [75] E. Zintel, G. Brauer  
Konstitution der Lithium-Wismut Legierungen  
Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie,  
**5**, 297 (1935).
- [76] F. Laves, H. J. Wallbaum  
Über einige neue Vertreter des NiAs-Typs und ihre kristallchemische Deutung  
Zeitschrift für Angewandte Mineralogie, **4**, 17 (1942).
- [77] F. Boucher, M. Evain, R. Brec  
Temperature dependence of the silver distribution in  $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$  by single crystal  
X-ray diffraction  
Z. Kristallogr. **203**, 247 (1993).

- [78] F. Boucher, M. Evain, R. Brec  
Synthesis and structure of layered phase  $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$   
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 28, 383 (1991).
- [79] F. W. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann  
The Agyrodites – A New Family of Tetrahedrally Closed-Packed Structures  
Mat. Res. Bull. **14**, 241 (1979).
- [80] C. L. Teske  
Zur Kenntnis von  $\text{BaCdGeS}_4$  mit einem Beitrag zur Kristallchemie von Verbindungen Typs  $\text{BaABS}_4$   
Z. Anorg. Allg. Chem. **468**, 27 (1980).
- [81] C. L. Teske  
Darstellung und Kristallstruktur von Barium-Cadmium-Thiostannat  $\text{BaCdSnS}_4$   
Z. Anorg. Allg. Chem. **B 35**, 7 (1980).
- [82] W. Bensch, P. Duerichen  
Crystal structure of potassiumdiseletriargentate,  $\text{KAg}_3\text{Se}_2$   
Z. Kristallogr. **212**, 97 (1997).
- [83] C. L. Teske  
Darstellung und Kristallstruktur von Barium-Quecksilber-Thiostannat(IV),  $\text{BaHgSnS}_4$   
Z. Naturforsch. **35b**, 7 (1979).
- [84] T. Srikrishnan, W. Nowacki  
A redetermination of the crystal structure of Livingstonite  $\text{HgSb}_4\text{S}_8$   
Z. Kristallogr. **141**, 174 (1975).

- [85] E. Dorm  
The crystal structure of mercury (I) sulfate and selenate  
*Acta Chem Scand.* **23**, 1607 (1969).
- [86] M. Z. Jandili, G. Eulenberger, H. Hahn  
Darstellung und Kristallstruktur des Quecksilber (II) Thiophosphats  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_7$   
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **445**, 184 (1978).
- [87] P. Auvray, F. Genet  
Affinement de la structure cristalline du cinabre alpha-HgS  
*Bull. Soc Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 218 (1973).
- [88] M. Omasha, W. Nowacki  
The crystal structure of vrbaitte  $\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}$   
*Z. Kristallogr.* **134**, 360 (1971).
- [89] R. Rouques, R. Rimet, J. P. Declercq, G. Germain  
Détermination de la Structure Cristalline de  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$   
*Acta Crystallogr. Sect.* **B35**, 555 (1979)
- [90] W. D. Johnston, R. R. Heikes  
A study of the system  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$   
*J Am. Chem. Soc.* **80**, 5904 (1958).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. Johrendt für sein stetes Interesse an dieser Arbeit sowie für viele weiterführende Anregungen und Diskussionen.

Herrn Prof. A. Mewis gilt mein Dank für die Übernahme Korreferats.

Den Herren P. Roloff und D. Dethmann danke ich für ihre wertvolle Hilfe bei technischen Problemen.

Herrn S. König danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen und Herrn Dr. U. König vom Institut für Physikalische und Elektrochemie II gilt mein Dank für die Anfertigung von EDX-Analysen.

Den Mitarbeitern des Anorganisch-Chemischen Institutes und des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Münster danke ich für die Aufnahme der Mössbauerspektren sowie der magnetischen Untersuchungen. Besonders erwähnt sei hier Prof. Dr. R. Pöttgen.

Weiterhin gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Schließlich möchte ich mich ausdrücklich bei allen Kolleginnen und Kollegen bedanken, die durch Ihr kameradschaftliches Verhalten ebenfalls einen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die von anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen noch nicht veröffentlicht ist, sowie daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahren nicht vornehmen. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Johrendt betreut worden.