

Thiosilicate der Lanthanide

Synthesen, Kristallstrukturen und magnetische Eigenschaften

vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.–Chem. Stephan Tobias Hatscher
geboren am 27. August 1976 in Gehrden

Hannover 2003

Referent: Prof. Dr. Werner Umland
Korreferent: Prof. Dr. Michael Binnewies
Tag der Promotion: 14. Mai 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2001 bis April 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover und am Polo Scientifico der Universität Florenz unter der Leitung von Prof. Dr. W. Urland angefertigt.

Danksagung

Magnetismus und Seltene Erden. Zwei scheinbare Exotengebiete, die zusammen mit einem guten Schuß Theorie meiner Arbeit die nötige Würze verleihen sollten. Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr. Werner Urland, für die Bereitstellung eben jener Zutaten zu meiner Arbeit, der vielfältigen Unterstützung während ihres Fortschreitens und auch für die Anekdoten während der morgendlichen Kaffeerrunde.

Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies sei an dieser Stelle für die Übernahme des Korreferats gedankt.

Meinem Arbeitskreis möchte ich für die gute Zeit danken, die wir inner- und außerhalb des Instituts miteinander verbracht haben.

Herrn Dr. Wartchow gilt mein Dank für die Anfertigung der Röntgenmessungen und seiner Unterstützung bei Fragen der Strukturanalytik.

Vom Florentiner Arbeitskreis um Prof. Dante Gatteschi sei zunächst den Organisatoren gedankt, die meinen Aufenthalt dort ermöglicht haben. Besonders möchte ich aber „meine Internationals“ hervorheben, die das Überleben in Italien sehr erleichterten, und somit der Aufenthalt nicht nur fachlich, sondern auch außerhalb der Labore ein Erfolg wurde.

Am Schluß sei, nur numerisch an letzter Stelle, Deike Banser genannt, die bereit war, mich mit meiner Arbeit zu teilen. Danke für alles.

Hiermit versichere ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und nur die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hannover, 01. März 2003

Zusammenfassung

Durch Reaktion von Lanthanidmetall, Silicium und Schwefel in Transportgasatmosphäre (Brom oder Iod) werden die neuen Thiosilicate $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd–Dy}$) dargestellt. Die Kristallstrukturen werden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten ermittelt. Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Das magnetische Verhalten von $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ und $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ wird im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K untersucht. Die Deutung im Falle der Gadoliniumverbindung gelingt unter Anwendung des Molekularfeldmodells, im Falle der Terbiumverbindung mit Hilfe eines Modells, das den Ligandenfeldeinfluß nach dem Angular–Overlap–Modell und magnetische Wechselwirkungen nach dem Molekularfeldmodell berücksichtigt. Das negative Vorzeichen der Austauschwechselwirkungskonstanten weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Die Größe des Parameters korreliert mit dem Abstand zwischen den paramagnetischen Zentren.

Durch Festkörperreaktion von Lanthanidmetall, Silicium, Schwefel und Halogen werden die neuen Halogenid–Thiosilicate $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$), $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) und $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Tb}$) dargestellt. Die Verbindungen $\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ werden erstmals einkristallin synthetisiert. Die Kristallstrukturen werden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt. Die Halogenid–Thiosilicate kristallisieren alle isotyp in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$.

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) werden im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K untersucht. Die Deutung des magnetischen Verhaltens gelingt bei der Gadoliniumverbindung unter Anwendung des Molekularfeldmodells, bei den anderen Verbindungen mit Hilfe eines Modells, das den Kristallfeldeinfluß nach dem Angular–Overlap–Modell und kooperative magnetische Effekte nach dem Molekularfeldmodell berücksichtigt. Das negative Vorzeichen der Austauschwechselwirkungskonstanten weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Die Größe des Parameters korreliert auch hier mit dem Abstand zwischen den paramagnetischen Ionen.

Durch Festkörperreaktion von Lanthanidmetall, Silicium, Schwefel und Chlor werden die neuen Verbindungen $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) erstmals erhalten. Die Kristallstrukturen werden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten aufgeklärt. Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*.

Das magnetische Verhalten von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ wird im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K untersucht. Die Deutung gelingt mit Hilfe eines Modells, das den Ligandenfeldeinfluß nach dem Angular–Overlap–Modell und kooperative magnetische Effekte nach dem Molekularfeldmodell berücksichtigt. Das negative Vorzeichen der Austauschwechselwirkungskonstanten weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin.

Stichworte: Lanthanidverbindung, Thiosilicat, Kristallstruktur, Magnetismus, Angular–Overlap–Modell

Abstract

By reaction of lanthanide metal, silicon and sulfur in transport gas atmosphere (bromine or iodine), the new thiosilicate compounds $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd–Dy}$) are obtained. The crystal structures are examined by X–ray single crystal diffractometry. The compounds crystallize isotypically in the monoclinic space group $P2_1/n$.

The magnetic behaviour of $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ and $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ is examined in a temperature range between 1.7 and 300 K. In the case of the gadolinium compound the interpretation is successful using the molecular field approach, in the case of the terbium one with the help of a model describing the influence of the ligand field employing the angular overlap model and cooperative magnetic effects with the molecular field approach. The negative signs of the exchange coupling constants hint at antiferromagnetic interaction. The size of the parameters correlate with the distance between the paramagnetic centres.

By solid state reaction of lanthanide metal, silicon, sulfur and halogen the new halogenide thiosilicates $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$), $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$), and $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Tb}$) are synthesized. For the first time single crystals of the compounds $\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ and $\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ are obtained. The crystal structures are examined by X–ray single crystal diffractometry. All the halogenide thiosilicates crystallize isotypically in the monoclinic space group $C2/c$.

The magnetic behaviour of $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, and $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) is examined in a temperature range between 1.7 and 300 K. In the case of the gadolinium compound the interpretation is successful using the molecular field approach, in the case of the terbium one with the help of a model describing the influence of the ligand field employing the angular overlap model and cooperative magnetic effects with the molecular field approach. The negative signs of the exchange coupling constants hint at antiferromagnetic interaction. Here, too, the size of the parameters correlate with the distance between the paramagnetic centres.

By solid state reaction of lanthanide metal, silicon, sulfur and chlorine the new compounds $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) are synthesized. The crystal structures are examined by X-ray single crystal diffractometry. The compounds crystallize isotypically in the orthorhombic space group *Pnma*.

The magnetic behaviour of $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ is examined in a temperature range between 1.7 and 300 K. The interpretation is successful using a model that describes the influence of the ligand field employing the angular overlap model and cooperative magnetic effects with the molecular field approach. The negative sign of the exchange coupling constant hints at antiferromagnetic interaction.

Keywords: lanthanide compound, thiosilicate, crystal structure, magnetism, angular-overlap-model

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zur Chemie und Physik der Lanthanide und ihrer Verbindungen	1
1.2	Übersicht über das System Lanthanid/Silicium/Schwefel.....	3
1.3	Übersicht über das System Lanthanid/Silicium/Chalkogen/Halogen	4
1.4	Ziele der Arbeit.....	7
2	Präparative Methoden.....	9
2.1	Synthesen unter Schutzgas in Quarzglasampullen	9
3	Röntgenstrukturanalyse	11
3.1	Geräte und Meßprinzipien	11
3.2	Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse	12
3.3	Absorptionskorrektur.....	13
4	Magnetische Eigenschaften der Materie	15
4.1	Simulation magnetischer Suszeptibilitätsmessungen	16
4.1.1	Einfluß des Kristallfeldes	20
4.1.2	Einfluß kooperativer Wechselwirkungen	22
4.2	Meßmethoden magnetischer Eigenschaften	25
4.2.1	Das SQUID–Magnetometer	25
5	Thiosilicate der Lanthanide des Typs $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd–Dy}$).....	31
5.1	Synthese.....	31
5.2	Röntgenographische Untersuchungen	32
5.3	Strukturbeschreibungen	36
5.4	Magnetische Messungen und Interpretation.....	40
5.4.1	$\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$	40
5.4.2	$\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$	42
6	Halogenid–Thiosilicate der Lanthanide des Typs $\text{Ln}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)	45
6.1	Synthese.....	45
6.1.1	$\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La–Pr}$)	45
6.1.2	$\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La–Nd, Sm, Gd}$).....	45
6.1.3	$\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Tb}$)	46
6.2	Röntgenographische Untersuchungen	47
6.2.1	$\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La–Pr}$)	47

6.2.2	$\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Nd, Sm, Gd)	50
6.2.3	$\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb)	53
6.3	Strukturbeschreibungen	57
6.4	Magnetische Messungen und Interpretation	65
6.4.1	$\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	65
6.4.2	$\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	68
6.4.3	$\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (X = Cl, Br, I)	69
7	Lanthanid–Chlorid–Sulfid–Thiosilicate des Typs $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ (Ln = Nd, Sm)	75
7.1	Synthese	75
7.2	Röntgenographische Untersuchungen	75
7.3	Strukturbeschreibungen	80
7.4	Magnetische Messung und Interpretation	87
7.4.1	$\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$	87
8	Diskussion	91
8.1	Diskussion der strukturellen Ergebnisse	91
8.2	Diskussion der Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen	93
9	Zusammenfassung	97
10	Anhang	99
	Abbildungsverzeichnis	99
	Abkürzungsverzeichnis	102
	Liste der verwendeten Chemikalien	103
	Liste der verwendeten Computerprogramme	104
	Anisotrope Auslenkungsparameter	105
	Publikationen	110
11	Literaturverzeichnis	111

1 Einleitung

1.1 Zur Chemie und Physik der Lanthanide und ihrer Verbindungen

Mit den Lanthanidmetallen und ihren Verbindungen stehen dem synthetisch arbeitenden Chemiker eine Anzahl chemischer Stoffe zur Verfügung, die mit wenigen Ausnahmen paramagnetisch sind und sehr ähnliches chemisches Verhalten aufweisen [1]. Hier eröffnet sich die Möglichkeit, mit Reihen homologer Verbindungen als Modellsysteme physikalische Eigenschaften zu studieren.

Bei den Lanthaniden (Ln) erfolgt ein sukzessiver Ausbau der noch nicht abgeschlossenen drittäußersten Schale durch f-Elektronen. Diese als Valenzelektronen zumeist nicht zugänglichen kernnahen Elektronen sind die Ursache für außergewöhnliches chemisches und physikalisches Verhalten der Lanthanide und ihrer Verbindungen, das im folgenden kurz angesprochen werden soll.

Mit zunehmender Ordnungszahl steigt die effektive Kernladung, die einen starken Einfluß auf die f-Elektronen hat. Das Ergebnis ist eine Kontraktion der 4 f-Orbitale und eine Abnahme der Ionenradien r , die für die Koordinationszahl (KZ) 6 von La^{3+} , $r = 103,2 \text{ pm}$, bis zum Lu^{3+} , $r = 86,1 \text{ pm}$, abnehmen [2]. Die Ionengröße steht in direktem Zusammenhang mit der bevorzugten Koordinationszahl und -geometrie des Lanthanidkations, so daß sie von entscheidender Bedeutung für die Strukturchemie ist.

Die außen liegenden s-, p- und d-Orbitale schirmen die inneren f-Elektronen gegenüber elektrophilen Reaktionspartnern ab und verursachen das chemisch weitgehend analoge Verhalten der Lanthanide. In Verbindungen treten sie zumeist dreiwertig, seltener zwei- oder vierwertig auf. Die Valenz +2 spielt bei Europium und Samarium eine wichtige Rolle, bei Neodym, Dysprosium, Thulium und Ytterbium läßt sie sich ebenfalls realisieren. Die Valenz +4 zeigt sich vor allem bei Cer; in Festkörperverbindungen tritt sie auch bei Praseodym, Neodym, Terbium und Dysprosium auf.

Die physikalischen Eigenschaften werden primär durch die 4 f-Elektronen bedingt. Optische Spektren der Lanthanidverbindungen weisen auch in Festkörpern eine hohe Linienschärfe auf. Neben dem optischen Verhalten bestimmen die f-Elektronen die magnetischen Eigenschaften. Die Arbeiten von KLEMM [3] stellen den Beginn der Magnetochemie der Lanthanide dar. Unter Zugrundelegung der VAN VLECKschen Theorie

des Paramagnetismus [4] gelang ihm die Deutung der Valenzen des Cerions in CeO_2 und CeS_2 . Die geringe Ausdehnung der f-Orbitale im Vergleich zu den d-Orbitalen hat zur Folge, daß in Lanthanid- gegenüber Übergangsmetallverbindungen die Austauschwechselwirkung bei viel tieferen Temperaturen zu kooperativen magnetischen Effekten führt.

Die physikalischen Eigenschaften machen Lanthanidverbindungen auch für technische Anwendungen interessant. Die genannte hohe Linienschärfe wird im Nd-YAG-Laser (Nd^{3+} -dotiertes $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) ausgenutzt [5], ebenfalls kommen sie auf dem Gebiet der Photo-Lumineszenz [6] oder der Leuchtstoffe [7] zum Einsatz. Neben der Verwendung im optischen Bereich finden Werkstoffe mit Lanthaniden Anwendung als Permanentmagnete [8], als Ionenleiter [9], in der medizinischen Röntgendiagnostik [10], der Polymerkatalyse [11, 12] oder in der Abgaskatalysatorentechnik [13]. Auch bei der Suche nach neuen Hochtemperatursupraleitern spielen Verbindungen der Lanthanide eine Rolle [14].

1.2 Übersicht über das System Lanthanid/Silicium/Schwefel

Ternäre Sulfide des Siliciums mit Lanthaniden sind bislang nicht intensiv untersucht worden. Von den wenigen Verbindungen, die publiziert wurden, sind die meisten nicht strukturell eindeutig bestimmt.

MICHELET *et al.* beschrieben 1970 Verbindungen der Zusammensetzung Ln_2SiS_5 ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) [15]. Sie waren jedoch nicht in der Lage, die Kristallstruktur oder die genaue Metrik der Systeme zu bestimmen. PEREZ und DUALE publizierten trigonal kristallisierende Sulfide $\text{Ln}_4\text{Si}_3\text{S}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Gd}$) [16]. Mit Eu_2SiS_4 [17] wurde 2001 von JOHRENDT *et al.* ein strukturell neues Lanthanid-Thiosilicat vorgestellt. Neben dem achtfach von Sulfiden umgebenen Eu^{2+} liegen hier fast unverzerrte isolierte $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder vor.

Vertreter der weit verbreiteten Familie der Zusammensetzung $\text{A}_6\text{B}_2\text{C}_x\text{S}_{14}$ (A, B und C stellen unterschiedliche kristallographische Positionen für Kationen dar, $0 < x < 2$) sind die Verbindungen $\text{Ln}_6\text{Si}_{2,5}\text{S}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Dy, Y}$) [16, 18, 19]. Die Strukturaufklärung gelang aus Pulverdaten, indem Isotypie zu $\text{Ln}_6\text{Al}_{3,33}\text{S}_{14}$ [20] angenommen wurde. Während die Lanthanidionen hier quadratisch-antiprismatisch von acht Sulfidionen umgeben sind, befinden sich die Silicium- bzw. Aluminiumionen sowohl in Sulfid-Tetraedern (Position B) als auch -Oktaedern (Position C). Die Besetzung der Position C wird als statistisch fehlgeordnet angegeben, wobei jedoch in beiden Fällen davon ausgegangen werden muß, daß die Teilbesetzungen durch die Si- bzw. Al-Kationen auf Basis der Annahme der Ladungsneutralität erfolgte.

1.3 Übersicht über das System Lanthanid/Silicium/Chalkogen/Halogen

Es gibt eine recht große Zahl an Lanthanid–Halogenid–Oxosilicaten^a. Üblicherweise wird eine Unterteilung in halogenreiche und halogenarme Vertreter vorgenommen.

An halogenreichen Lanthanid–Halogenid–Oxosilicaten sind bislang die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{Cl}_5[\text{SiO}_4]$ ($\text{Ln} = \text{La–Nd}$) [21] und für die kleineren Lanthanidkationen die *cyclo*–Tetrasilicate der Zusammensetzung $\text{Ln}_6\text{Cl}_{10}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd–Dy, Yb}$) [22, 23] sowie $\text{Eu}_5\text{Cl}_6[\text{SiO}_4]$ [24] bekannt. Weiterhin sind die Silicate $\text{La}_3\text{F}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ [25], $\text{La}_3\text{Cl}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ [26, 27], $\text{Eu}_2\text{Cl}_2[\text{SiO}_3]$ [24] und $\text{La}_2\text{I}_2[\text{SiO}_4]$ [28] zu nennen.

Von den halogenarmen Verbindungen existieren die Vertreter $\text{Ln}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er}$) als *catena*–Trisilicate [29], $\text{Y}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ [30], das gemischtvalente $\text{Eu}_5\text{F}[\text{SiO}_4]_3$ [31] sowie die Silicate des Typs $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$, auf die im folgenden eingegangen wird.

Verbindungen dieser Zusammensetzung wurden erstmals 1973 von AYASSE *et al.* mit $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* vorgestellt [32]. Dieser historisch zuerst gefundene Strukturtyp wird in der Literatur allgemein als B–Typ, s. Abbildung 1, bezeichnet. Als weitere Vertreter wurden $\text{Sm}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ [33, 34] und $\text{Nd}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ [35] beschrieben.

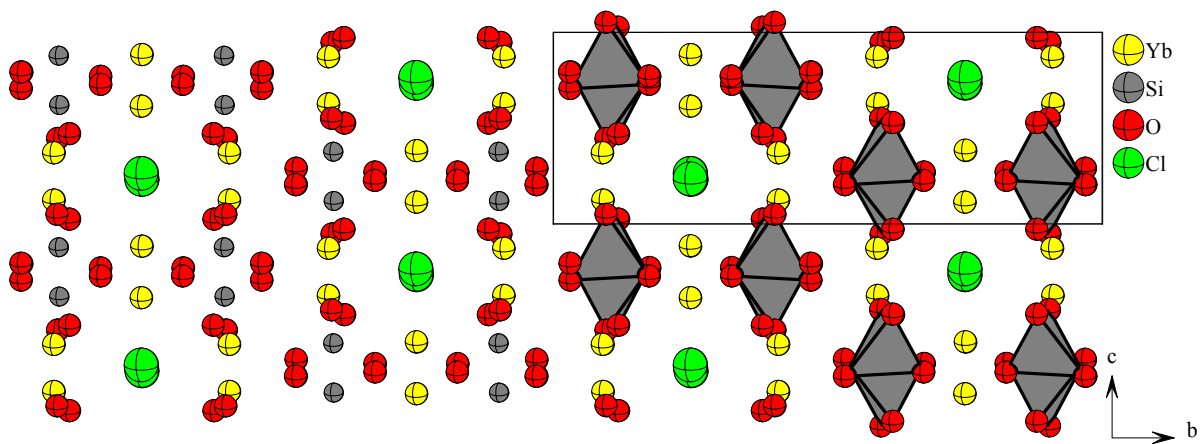


Abbildung 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ (B–Typ), Blick entlang $[100]$ (eine Elementarzelle ist eingezeichnet).

^a Hier und im folgenden erfolgt die Benennung der Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit und der konsequenten Begriffsbildung entgegen den Nomenklaturvorschlägen der IUPAC mit Großbuchstaben auch nach Bindestrichen.

GRAVEREAU und Mitarbeiter fanden 1988, daß die Lanthanverbindung der Zusammensetzung $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ kristallisiert [36]. In der Folgezeit fand sich auch hier ein weiterer Vertreter mit $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ [37]. Dieser monokline Strukturtyp ist als A-Typ (s. Abbildung 2) bekannt.

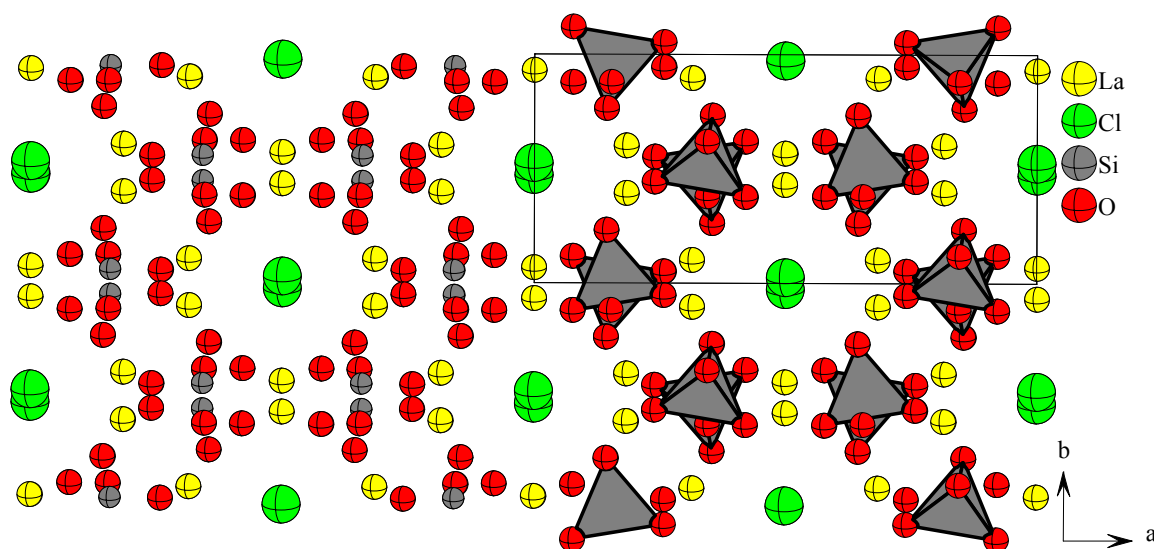


Abbildung 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ (A-Typ), Blick entlang $[001]$ (eine Elementarzelle ist eingezeichnet).

Beide Typen unterscheiden sich in ihrer Metrik und der Lage der isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder voneinander. Während diese im orthorhombischen B-Typ beim Blick entlang der a -Achse um 180° gegeneinander verdreht sind, ist ihre Verdrillung beim monoklinen A-Typ entlang der c -Achse deutlich geringer. Auffälliges Merkmal beider Strukturen ist in beiden Fällen die eindimensionale Halogenid-Kette, die sich entlang $[001]$ im A-Typ bzw. $[100]$ im B-Typ durch die Elementarzelle zieht.

Laut HARTENBACH [38] erstreckt sich die Stabilität des A-Typs der Zusammensetzung $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ von Lanthan bis Neodym, die des B-Typs von Neodym bis Ytterbium, wobei die Europium- und Promethium-Verbindungen bislang nicht dargestellt wurden. $\text{Nd}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ zeigt druckinduzierte Dimorphie [35].

Neben diesen beiden bekannten Typen für die Chlorid-Oxosilicate wurde 1996 auch erstmals ein Lanthanid-Bromid-Oxosilicat der Zusammensetzung $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiO}_4]_2$ in der orthorhombischen Raumgruppe *Imma* beschrieben [39] (s. Abbildung 3).

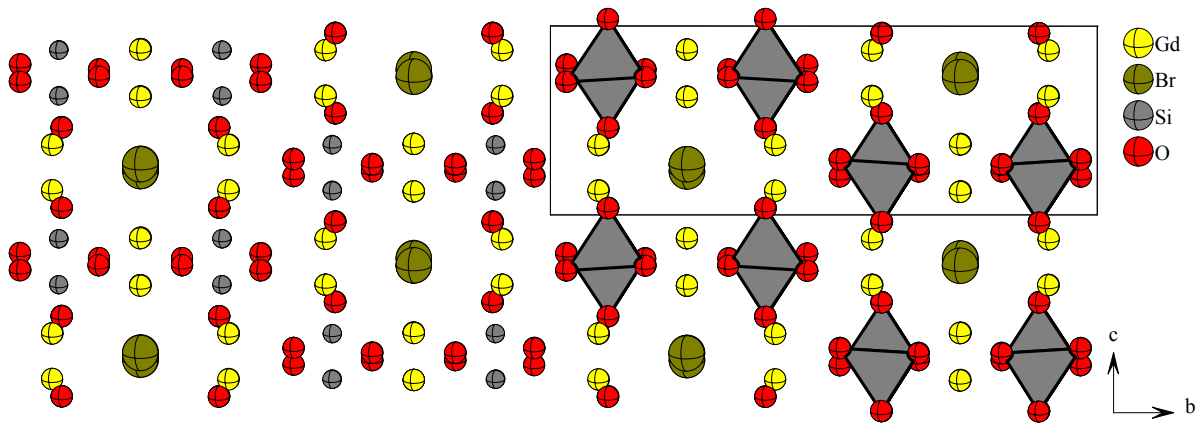


Abbildung 3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiO}_4]_2$, Blick entlang $[100]$ (eine Elementarzelle ist eingezeichnet).

Dieser Verbindung ist die Verwandtschaft zu dem beschriebenen orthorhombischen B-Typ der Lanthanid–Chlorid–Oxosilicate anzusehen. Die $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder sind bei $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiO}_4]_2$ beim Blick entlang $[100]$ ebenfalls um nahezu 180° gegeneinander verdreht. Publikationen über Iodide dieses Typs wurden in der Literatur nicht gefunden. Allerdings läßt die hohe Stabilität des A-Typs für die Lanthanid–Halogenid–Thiosilicate (siehe Kapitel 6) vermuten, daß analoge Verbindungen der Oxosilicate darstellbar sein sollten.

GAUTHIER und Mitarbeiter stellten 1998 mit $\text{Ce}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ das erste Lanthanid–Halogenid–Thiosilicat vor [40, 41]. Es folgte eine Publikation über $\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ und die Mischungsreihe $(\text{La,Ce})_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, deren Kristallstrukturen lediglich anhand von röntgenographischen Pulverdaten ermittelt wurden [42]. Alle diese Verbindungen kristallisieren danach im A-Typ der oben beschriebenen Lanthanid–Chlorid–Oxosilicate.

1.4 Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Verbindungen in den Systemen Lanthanid/Silicium/Schwefel und Lanthanid/Silicium/Schwefel/Halogen zu synthetisieren und deren Kristallstrukturen anhand von röntgenographischen Einkristalldaten aufzuklären.

Da bislang in den zuvor genannten Systemen keine systematischen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften durchgeführt wurden, sollen diese bei den hier dargestellten Vertretern studiert werden. Dabei ist von besonderem Interesse, inwieweit Ligandenfeld- und kooperative Effekte das magnetische Verhalten bestimmen. „Weichere“ Sulfidbrücken zwischen den paramagnetischen Zentren in den in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen sollen eher magnetische Wechselwirkungen ermöglichen als im Falle der „härteren“ Oxidionen bei den Oxosilicat-Vertretern [43].

Die Interpretation des magnetischen Verhaltens soll dabei nicht, wie oft üblich, unter Anwendung des CURIE-WEISS-Gesetzes erfolgen, da die so abgeleiteten Parameter keine weitergehenden Aussagen zur Chemie und Physik der Verbindungen machen [44]. In dieser Arbeit soll versucht werden, die erhaltenen magnetischen Daten mit Hilfe von ligandenfeldtheoretischen Rechnungen und bei Annahme magnetischer Wechselwirkungen nach dem Molekularfeldmodell zu deuten. Diese Herangehensweise, die Ligandenfeld- und magnetisch kooperative Effekte getrennt behandelt, ermöglicht die Aufstellung von Beziehungen zwischen Kristallstruktur und Eigenschaften.

2 Präparative Methoden

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung von einkristallinen Verbindungen im System Lanthanid, Silicium, Schwefel sowie Lanthanid, Silicium, Schwefel und Halogen. Zur Durchführung der Synthesen wurden die im Anhang (s. Seite 103) aufgeführten Chemikalien verwendet.

2.1 Synthesen unter Schutzgas in Quarzglasampullen

Die Darstellung der Verbindungen aus Lanthanidmetall, Silicium und Schwefel bzw. Lanthanidmetall, Silicium, Schwefel und Halogen erfolgt durch Umsetzung der Elemente in Quarzglasampullen bei hoher Temperatur. Die Ampullen haben eine Länge von 280 mm und einen Durchmesser von 16 mm. Sie haben eine Verjüngung, die sich etwa 80 mm unterhalb des Schliffansatzes befindet. Über den Quarzschliff können sie an eine Schutzgasanlage angeschlossen werden.

Vor dem Befüllen werden die Quarzampullen intensiv gereinigt und anschließend unter vermindertem Druck ($< 10^{-3}$ mbar) mit dem Gebläsebrenner ausgeheizt. Die erkalteten Ampullen werden mit Schutzgas belüftet.

Die Schutzgasanlage besteht aus einer Öldiffusionspumpe (*RD 4, Fa. Vacuubrand, Wertheim*), einer Schutzgasreinigung und einem Verteilerstrang. Dieser ermöglicht das wahlweise Arbeiten unter vermindertem Druck und unter Schutzgas an der Apparatur. Als Schutzgas dient Argon, welches zur Trocknung über Molekularsieb und Phosphorpentoxid geleitet wird. Zur Entfernung letzter Sauerstoff- und Stickstoffreste wird das Edelgas über einen Titanschwamm bei 1073 K geleitet. Die Druckmessung erfolgt über eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (*Thermovac TR 210, Fa. Leybold-Heraeus, Hanau*), die ein Druckintervall von 10^{-1} bis 10^{-4} mbar registrieren kann.

Um Reinheit der Edukte zu gewährleisten, werden die Substanzen mit Ausnahme der Halogene unter Argon-Schutzgasatmosphäre in einer Handschuhbox („glove-box“, *Fa. MBrown, Garching*) eingewogen und in die Ampullen gefüllt. Bei der Handschuhbox handelt es sich um eine mit Argon gefüllte Kammer, die über drei Handschuhe zugänglich

ist. Ein Schleusensystem ermöglicht das Einbringen von Glasgeräten und Chemikalien in die Kammer.

Iod wird an einer Digitalwaage abgewogen und an der Schutzgasanlage im Argongegenstrom in die Ampulle eingefüllt.

Brom wird über einen Kondensationsfinger in die mit Edukten beschickte und dann evakuierte Ampulle eingebracht und ausgefroren. Der Kondensationsfinger besteht aus einer schmalen mit Brom befüllten Glaskapillare, die über eine Schliffverbindung an die Ampulle angeschlossen werden kann. Eine Skala an der Glaskapillare ermöglicht die Bestimmung der einkondensierten Brommenge. Ein YOUNG-Hahn regelt die Abgabe von Brom.

Chlorgas wird an einer Chlorgasanlage in die zuvor mit den Edukten beschickte und evakuierte Ampulle eingefüllt. Bei der Chlorgasanlage handelt es sich um eine Vakuumapparatur, zu der eine Öldiffusionspumpe (*RD 4, Fa. Vacuubrand, Wertheim*), ein Verteilerstrang und eine Chlorgasflasche gehören. Ermöglicht wird das Arbeiten unter Vakuum oder unter Chlorgas. Eine Druckmessung über eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (*Thermovac TR 210, Fa. Leybold-Heraeus, Hanau*) ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung des Chlordrucks im Verteilerstrang. Das Gas wird ausgefroren und die Ampulle abgeschmolzen.

Die beschickten Ampullen werden waagrecht in Zweizonenöfen eingebracht und für mehrere Tage auf einen Temperaturgradienten zwischen 1073 und 1273 K erhitzt. Die Anwesenheit von elementaren Halogeniden als Transportmittel führt hierbei oftmals zu sogenannter Mikrokristallisation sowie zu einer Trennung der gewünschten Produkte von den Nebenprodukten bzw. den nicht umgesetzten Edukten. Von gesteuerten chemischen Transportprozessen [45], d. h. einem Stofftransport, der über Diffusion, ausgelöst durch einen Temperatur- oder Druckgradienten, auftritt, läßt sich wegen des Fehlens von thermodynamischen Daten dieser Systeme kaum sprechen, so daß eine gezielte Führung der Prozesse gemäß der VAN'T HOFFSchen Gleichung ausbleibt.

3 Röntgenstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Metrik der Elementarzelle einer kristallinen Substanz sowie der Lage von Atomen in der Elementarzelle bietet sich als aussagekräftigste Methode die Röntgeneinkristallstrukturanalyse [46, 47] an. Hierbei wird die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit den Elektronen der einkristallinen Probe ausgenutzt, die durch positive und negative Interferenz zu einem Beugungsmuster führt. Die Lage der Reflexe im Raum sowie deren Intensität lassen sich durch entsprechende Techniken aufnehmen und bieten die Grundlage für die Ermittlung eines Strukturvorschlages.

3.1 Geräte und Meßprinzipien

Die Messung von Reflexlagen und -intensitäten erfolgt in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines IPDS („Imaging-Plate-Diffraction-System“, *Fa. STOE, Darmstadt*) bzw. mit einem sog. Vierkreisdiffraktometer (AED-2, *Fa. Siemens-STOE, Darmstadt*). Beide arbeiten mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung (Wellenlänge: 71,073 pm). Bei dem einkreisigen IPDS handelt es sich um einen Röntgen-Flächendetektor, die Aufnahmetechnik entspricht weitgehend der einer Drehkristallaufnahme. Alle im eingestellten Raumwinkelbereich beobachteten Röntgenquanten werden gleichzeitig auf einer mit Europium(II)-dotierten BaClF-Schicht, der „imaging-plate“, gespeichert. Durch rechnergestützte Laser-Abtastung der aktivierten Farbzentren werden die Reflexe und ihre Intensität erfaßt. Der Rohdatensatz kann einer numerischen Absorptionskorrektur am Computer unterzogen werden.

Vierkreisdiffraktometer arbeiten nach dem Prinzip einer EULERwiege. Diese sonst sehr verlässliche Technik hat den Nachteil, daß zunächst mit einigen Reflexen eine Zelle ermittelt wird – anschließend werden nur noch Positionen angesteuert, in denen sich mögliche weitere Reflexe befinden. So können durch vorangehende Probleme bei der Bestimmung der Metrik (z. B. durch Zwillingsbildung) systematische Fehler in den Datensatz eingetragen werden.

3.2 Rechenverfahren zur Kristallstrukturanalyse

Das „fundamentale Problem der Röntgenstrukturanalyse“ ist, daß zur Lösung der Struktur bzw. zur Interpretation der gestreuten Röntgenstrahlen die Kenntnis der Phase der Strahlung notwendig ist. Da nur die Intensitäten der Reflexe gemessen werden können, bedarf es statistischer Methoden [48–50] zur Ermittlung der Phasen. Diese Methoden sind in dem Programmpaket SHELX implementiert. Das Programm besteht aus zwei Bestandteilen:

SHELXS [51] liefert zunächst einen Lösungsansatz für die gemessenen Daten, wobei in den vorliegenden Fällen immer mit sogenannten Direkten Methoden gearbeitet wird. Nach Ermittlung der Positionen der Atome in der Zelle erfolgt deren Optimierung durch Lokalisierung der Elektronendichtemaxima anhand von Differenzfouriersynthesen mit dem Programm SHELXL [52] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (zwischen beobachteten und berechneten Reflexdaten). In den letzten Schritten der „Verfeinerung“ werden die zunächst isotropen Temperaturfaktoren [53, 54] durch anisotrope Auslenkungsparameter [55] ersetzt sowie Extinktionskorrekturen und Wichtungsschemata eingeführt.

Der Fortschritt der Verfeinerung wird an einer Reihe von Gütefaktoren [56] gemessen, die im folgenden definiert werden. Der interne R -Wert R_{int} gibt die Güte des Datensatzes in Bezug auf die gewählte Metrik des Systems wieder. Der konventionelle R -Wert R_1 gibt die mittlere Abweichung zwischen beobachteten $|F_0|$ und berechneten $|F_c|$ Strukturamplituden an:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (3.1)$$

Die Verfeinerung gegen F_0^2 -Daten ermöglicht die Berücksichtigung sämtlicher (also auch der negativen) Intensitätswerte bei der Berechnung der Struktur. Der R -Wert, der die Abweichung der beobachteten von den berechneten F^2 -Werten beschreibt, wird durch den Index 2 gekennzeichnet (R_2). In der Regel wird der gewichtete R -Wert wR_2 angegeben, bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}} \quad (3.2)$$

In SHELXL-97 [52] ist der Wichtungsfaktor laut

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP} \quad (3.3)$$

definiert mit

$$P = \frac{2F_c^2 + \max(0, F_0^2)}{3} \quad (3.4)$$

und den empirischen Faktoren a und b , die eine größtmögliche Gleichverteilung der Varianzen über die verschiedenen Beugungswinkel und Intensitätsbereiche gewährleisten sollen. Da der wR_2 sehr empfindlich auf kleine Fehler im Strukturmodell reagiert, ist er das entscheidende Kriterium gegen Ende einer Strukturverfeinerung. Gute Datensätze mit unproblematischen Strukturen sollten wR_2 unter 15%, R_1 unter 5% liefern.

Als weiterer Gütefaktor dient der allein auf den F^2 -Daten basierende GooF („Goodness of Fit“), der bei richtiger Struktur und korrekter Wichtung Werte um 1 annimmt:

$$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (3.5)$$

n Anzahl der Reflexe

p Zahl der verfeinerten Parameter

3.3 Absorptionskorrektur

Während die Extinktion (d. h. die Schwächung des Röntgenstrahles durch Interferenz mit zweimal reflektierten Strahlen bzw. durch stark reflektierende Netzebenen) vom Programmpaket SHELX korrigiert wird, wird das Phänomen der Absorption nicht erfasst. Primär- und gebeugter Röntgenstrahl erfahren auf dem Weg durch den Kristall aufgrund

von Ionisationsprozessen und COMPTON–Streuung einen Intensitätsverlust. Für ein Material mit bekannter chemischer Zusammensetzung ist der lineare Absorptionskoeffizient μ berechenbar.

Ob eine Korrektur erforderlich ist, hängt sowohl vom Material als auch von Form und Größe des Kristalls ab. Zur numerischen Korrektur der Absorptionseffekte wird im Verlauf der vorliegenden Arbeit das Programm X–SHAPE [57] genutzt, das durch Vorgabe einer Kristallform die Weglängen von ein– und ausfallendem Strahl für jeden Reflex berechnet und eine korrigierte Reflexdatei erzeugt. Dabei variiert das Programm von einer vorgegebenen Geometrie des Körpers ausgehend die Lage und Größe der einzelnen Flächen, bis der interne R –Wert minimiert ist.

4 Magnetische Eigenschaften der Materie

Die Deutung magnetischer Messungen an einem chemischen Stoff liefert ein Bild über seinen elektronischen Zustand. Sie ermöglichen so Aussagen zu Valenzzuständen, lokalen Strukturen und Liganden paramagnetischer Zentren, über kooperative Phänomene wie Ferro- oder Antiferromagnetismus sowie über Supraleitung. Oftmals bieten sie einen einfachen Weg zur Klärung chemischer Strukturfragen [58–60]. So wurden sie beispielsweise bei der Bestimmung der Valenzen von Ionen in gemischtvalenten Verbindungen [3] oder bei der Interpretation von Phasenübergängen in Festkörpern [61] erfolgreich eingesetzt. Zur Charakterisierung des magnetischen Verhaltens dienen entweder die magnetische Suszeptibilität χ oder das magnetische Moment μ .

Im Verlaufe dieser Arbeit wird bei der Beschreibung des magnetischen Verhaltens das nichtrationale cgs–emu–System verwendet („centrimètre–gramme–seconde“, „electromagnetic unit“). Die Suszeptibilität wird hier in Form der auf ein Mol paramagnetischer Teilchen bezogenen Molsuszeptibilität χ_{mol} (Einheit: cm^3/mol) angegeben.

Eine einfache Möglichkeit zur Einteilung des magnetischen Verhaltens der Materie liefert das Vorzeichen bzw. die Größe der Suszeptibilität χ_{mol} .

Diamagnetische Stoffe weisen eine negative Suszeptibilität im Bereich zwischen -10^{-5} und $-10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ auf, d. h. sie werden aus einem homogenen Magnetfeld herausgedrückt. Diamagnetismus ist eine Eigenschaft der Materie, da sie auf dem Vorliegen gepaarter Elektronen beruht. Die magnetischen Felder der Elektronen heben sich durch die Paarung gerade auf.

Paramagnetische Stoffe zeigen eine positive Suszeptibilität von 10^{-3} bis $10^{-1} \text{ cm}^3/\text{mol}$. In der Materie erfolgt eine Ausrichtung ungepaarter Elektronen in Richtung eines magnetischen Feldes. Paramagnetische Stoffe werden demnach in ein homogenes Magnetfeld hineingezogen.

Kollektiver Magnetismus tritt in den Formen des *Ferromagnetismus*, *Ferrimagnetismus* und *Antiferromagnetismus* auf.

Bei *Ferromagnetismus* richten sich die magnetischen Momente unterhalb der sogenannten CURIE–Temperatur T_C parallel aus. Dieser Effekt tritt zum Beispiel bei den späten Übergangsmetallen Eisen, Cobalt und Nickel auf.

Bestimmte Strukturtypen weisen unterhalb einer spezifischen Temperatur permanente magnetische Momente auf, die paarweise entgegengesetzt ausgerichtet und von unterschiedlicher Größe sind. Es verbleibt eine resultierende spontane Magnetisierung. Dieses Phänomen wird *Ferrimagnetismus* genannt.

Unterliegen die magnetischen Momente unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_N , der antiferromagnetischen NÉEL–Temperatur, einer spontanen sich kompensierenden antiparallelen Ausrichtung, so liegt *Antiferromagnetismus* vor.

4.1 Simulation magnetischer Suszeptibilitätsmessungen

Diamagnetische Stoffe zeigen ein magnetisches Verhalten, das im allgemeinen weder von der Temperatur noch von der Magnetfeldstärke eines äußeren Feldes abhängig ist.

Paramagnetische Stoffe zeigen eine Suszeptibilität, die für gewöhnlich stark temperatur- und schwach magnetfeldabhängig ist (eine Ausnahme stellt der Magnetismus der Leitungselektronen dar, der sog. PAULI–Paramagnetismus [62]). Die Temperaturabhängigkeit wird näherungsweise durch das CURIE–Gesetz wiedergegeben:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \quad (4.1)$$

C CURIE–Konstante

T thermodynamische Temperatur

Aus dem magnetischen Verhalten läßt sich auf die Anzahl ungepaarter Elektronen schließen. Bei Lanthanidverbindungen erfolgt dies nach den folgenden Gleichungen:

Experimentell wird das sogenannte effektive magnetische Moment μ_{eff} bzw. magnetische Moment μ bestimmt:

$$\mu_{eff}(\text{exp.}) = \frac{\mu}{\mu_B} = 2,828 \sqrt{\chi_{mol} T} \quad (4.2)$$

μ_B BOHRsches Magneton

Für den RUSSELL–SAUNDERS–Term $^{2S+1}L_J$ des Grundzustands eines Lanthanidions mit n f–Elektronen ergibt sich μ_{eff} unter Verwendung der Quantenzahlen S , L und J (Spin–, Bahndrehimpuls– und Gesamtdrehimpulsquantenzahl) nach der HUNDSchen Formel zu:

$$\mu_{eff}(\text{theo.}) = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (4.3)$$

g_J ist der LANDÉ–Faktor.

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4.4)$$

In vielen Fällen jedoch weist das effektive magnetische Moment μ_{eff} paramagnetischer Stoffe eine Temperaturabhängigkeit auf. Einen exakten Ausdruck für die Abhängigkeit der Suszeptibilität einer paramagnetischen Substanz von der Temperatur liefert die Betrachtung der elektronischen Struktur des Grundzustandes. Um diese zu ermitteln, müssen Zustandsfunktionen mit Zustandsenergien und Entartungsgrade bekannt sein. Die SCHRÖDINGERGleichung gibt einen Lösungsansatz für das Problem [63].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.5)$$

wobei \hat{H} für einen dem Problem angepaßten HAMILTONoperator, Ψ für die Zustandsfunktion und E für die Zustandsenergien stehen. Die dreiwertigen Lanthanidionen werden vereinfachend als Systeme mit einem Atomkern mit effektiver Kernladung $+Ze$ und einer Elektronenwolke aus n 4 f–Elektronen dargestellt. Der HAMILTONoperator für ein Lanthanidion im Kristallfeld ergibt sich damit zu:

$$\hat{H} = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_i^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^n \xi(r_i) \hat{s}_i \hat{l}_i + V \quad (4.6)$$

wobei die einzelnen Summanden (von links nach rechts) Operatoren für die kinetische Energie des i –ten 4 f–Elektrons, für dessen potentielle Energie im Abstand r_j vom Zentralatom, für die Energie der COULOMB–Wechselwirkung zwischen dem i –ten und dem

j -ten 4 f-Elektron, für die Spin-Bahn-Kopplungsenergie des i -ten 4 f-Elektrons sowie für das Kristallfeldpotential darstellen.

Lösungen der SCHRÖDINGERgleichung mit dem HAMILTONoperator (4.6) ergeben Zustandsenergien und -funktionen, die zur Berechnung magnetischer Suszeptibilitäten herangezogen werden. Durch Störungsrechnung mit dem Magnetfeldoperator \hat{H}_M läßt sich der Einfluß des äußeren Magnetfeldes auf die Zustandsenergien berücksichtigen.

$$\hat{H}_M = \hat{\mu}H = \mu_B H (\hat{L} + 2\hat{S}) \quad (4.7)$$

- H Magnetfeldstärke
 $\hat{\mu}$ Operator für das magnetische Moment
 \hat{L} Bahndrehimpulsoperator
 \hat{S} Spinoperator

Die Energien jedes beliebigen Zustandes i lassen sich in einer Potenzreihe als Funktion der Feldstärke ($H = |\mathbf{H}|$) ansetzen:

$$E_i = E_i^{(0)} + HE_i^{(1)} + H^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (4.8)$$

- $E_i^{(0)}$ Zustandsenergie ohne äußeres Magnetfeld
 $E_i^{(1)}$ Koeffizient der ZEEMAN-Energie erster Ordnung
 $E_i^{(2)}$ Koeffizient der ZEEMAN-Energie zweiter Ordnung

Werden die Glieder zweiter und höherer Ordnung vernachlässigt, so entsteht folgender Ausdruck für die Molsuszeptibilität:

$$\chi_{mol} = N_A \sum_i \frac{E_i^{(1)}}{k_B T} \quad (4.9)$$

- N_A AVOGADROSCHEN Zahl
 k_B BOLTZMANN-Konstante

mit

$$E_i^{(1)} = -g_J M_J \mu_B \quad (4.10)$$

M_J magnetische Gesamtdrehimpulsquantenzahl

Durch Einsetzen in Gl. (4.9) ergibt sich

$$\chi_{mol} = \frac{N_A g_J^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B T} \quad (4.11)$$

Durch diese Betrachtung ist die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Molsuszeptibilität möglich. Unter Berücksichtigung der Glieder höherer Ordnung kann auch der Einfluß sehr starker äußerer Magnetfelder berechnet werden.

Die magnetische Suszeptibilität läßt sich bei Systemen mit starker J -Multiplettaufspaltung durch die obigen Formeln recht gut beschreiben. Liegen jedoch nur geringe Aufspaltungen vor, so ist die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand erforderlich. Die Glieder zweiter Ordnung können nicht mehr vernachlässigt werden. Unter der Voraussetzung, daß Austauschwechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Ionen vernachlässigbar klein sind, wird die Suszeptibilität als statistischer Mittelwert über alle besetzten Zustände mit Hilfe der BOLTZMANN-Verteilung erhalten. Magnetisch isotrope Systeme zeigen dann die folgende Abhängigkeit:

$$\chi_{mol} = N_A \frac{\sum_i \left(\frac{(E_i^{(1)})^2}{kT} - 2E_i^{(2)} \right) \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i^{(0)}}{kT}\right)} \quad (4.12)$$

Neben dem temperaturabhängigen Paramagnetismus tritt ein temperaturunabhängiger Anteil auf. Die Werte der Koeffizienten werden aus einer Störungsrechnung erhalten. Im allgemeinen wird die Entartung eines Zustandes i durch äußere Magnetfelder aufgehoben.

Messungen im Bereich tiefer Temperatur zeigen zudem oft eine Abhängigkeit von der Stärke des äußeren Magnetfeldes. In dem einfachen Fall, daß das magnetische Verhalten

allein durch das Grundmultiplett bestimmt wird, läßt sich der Verlauf der Magnetisierung durch die BRILLOUIN–Funktion [64, 65] beschreiben:

$$M_{mol} = M_{mol}^{\infty} B_J(\alpha) \quad (4.13)$$

M_{mol} Molmagnetisierung

mit

$$B_J(\alpha) = \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) \alpha \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha}{2J} \right) \right\} \quad (4.14)$$

wobei $\alpha = \frac{g_J J \mu_B B}{k_B T}$, B die Kraftflußdichte und $M_{mol}^{\infty} = N_A g_J J \mu_B$ sind.

Kollektiver Magnetismus zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur, die nicht der einfachen CURIE–Formel genügt.

Bei *Ferro–*, *Ferri–* und *Antiferromagneten* wird oberhalb einer charakteristischen Temperatur (T_C als CURIE–Temperatur, T_N als NÉEL–Temperatur) paramagnetisches Verhalten beobachtet, und die Suszeptibilität folgt im einfachsten Modell der Gleichung:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (4.15)$$

C CURIE–Konstante

θ_p WEISS–Konstante

4.1.1 Einfluß des Kristallfeldes

Die ersten theoretischen Betrachtungen zum Kristallfeldeinfluß resultieren aus der Interpretation von optischen Spektren von Übergangsmetallkomplexen in Lösung [66]. BETHES einfache Kristallfeldtheorie [67] bietet ein qualitatives Werkzeug zur Erklärung der Aufspaltung von Spektralbanden durch den Kristallfeldeinfluß. Die Theorie betrachtet vor allem die Symmetrie der Koordinationsverbindungen, wobei Kern und Liganden als punktförmige Ladungen angesehen werden. Die erste systematische Anwendung findet

sich bei VAN VLECK und FINKELSTEIN [68] sowie in Deutschland bei ILSE und HARTMANN [69–71].

Die Gruppentheorie [72] gibt den mathematischen Hintergrund für die Kristallfeldtheorie [73], indem sie die durch die Liganden erzeugten Einzelfelder zu einem Gesamtfeld zusammenfaßt. Im Falle oktaedrischer Übergangsmetallkomplexe resultiert der sogenannte Kristallfeldparameter Dq , in der ESR (Elektronen–Spin–Resonanz–Spektroskopie) wird zur Interpretation von Spektren niedrigsymmetrischer Verbindungen ein zweiter Parameter E eingeführt. Die Größe von Dq ist abhängig von der Art des Zentralions und der Liganden und führt zu der sog. spektrochemischen Reihe. Quantitative Berechnungen von Energiewerten für bestimmte Elektronenkonfigurationen liefern die sogenannten ORGEL–Diagramme [74] (Methode des schwachen Feldes) bzw. die TANABE–SUGANO–Diagramme [75] (Methode des starken Feldes).

Das Angular–Overlap–Modell

Die traditionelle Kristallfeldtheorie weist als rein elektrostatische Theorie einige grundlegende Mängel auf. Im Rahmen der Kristallfeldtheorie bleiben kovalente Bindungsanteile zwischen Zentralion und Ligand daher unberücksichtigt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Zentralion–Ligand–Wechselwirkung global betrachtet wird, d. h. die Einzelfelder aller Liganden werden zu einem elektrischen Feld zusammengefaßt. Der Einfluß niedersymmetrischer Felder kann daher nur unter Zuhilfenahme vieler Parameter beschrieben werden. Mit Hilfe des Angular–Overlap–Modells können diese Nachteile überwunden werden.

Das von JØRGENSEN *et al.* [76], SCHÄFFER [77] und URLAND [78] entwickelte Angular–Overlap–Modell versucht, diese Mängel zu beheben. Das Modell basiert auf den folgenden Annahmen:

Die Energieänderung $\Delta E_j(l)$, die ein bestimmtes Zentralion– l –Orbital ($l = s, p, d, \dots$) durch Wechselwirkungen mit den Orbitalen eines Liganden j erfährt, wird durch die Gleichung

$$\Delta E_j(l) = F_j^2(l, \sigma) e_j(\sigma) + F_j^2(l, \pi_x) e_j(\pi_x) + F_j^2(l, \pi_y) e_j(\pi_y) + \dots \quad (4.16)$$

gegeben. $F_j(l, \lambda)$ gibt den winkelabhängigen Teil des maximalen Überlappungsintegrals $S_j(l, \lambda)_{max}$ von dem l –Orbital des Zentralions bezüglich einer λ –Bindung zum Liganden j ($\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$) bei gegebenem Abstand wieder. Die empirischen Angular–Overlap–

(AO-)Parameter $e_j(\lambda)$ geben die Energieänderung $\Delta E_j(l, \lambda)$ für den Grenzfall maximaler Orbitalüberlappung an. Unter der Voraussetzung, daß keine gegenseitige Beeinflussung der Liganden vorliegt, setzt sich der Gesamteinfluß aller Liganden additiv aus den einzelnen Zentralion-Ligand-Wechselwirkungen zusammen.

$$\Delta E(l) = \sum_{j, \lambda} \Delta E_j(l, \lambda) \quad (4.17)$$

Um Literaturwerte für verschiedene AO-Parameter $e_j(\lambda)$ auf vorliegende Ligand-Zentralatom-Abstände (d) umzurechnen, wird oftmals erfolgreich die folgende Beziehung zugrundegelegt [78, 79]:

$$e_1(\lambda) d_1^7 = e_2(\lambda) d_2^7 \quad (4.18)$$

Die AO-Parameter $e_j(\lambda)$ werden im folgenden als e_λ , oder, um die Abstandsabhängigkeit zu betonen, als $e_\lambda(d)$ bezeichnet.

4.1.2 Einfluß kooperativer Wechselwirkungen

Zwischen paramagnetischen Zentren können zwei Arten von magnetischen Wechselwirkungen auftreten: zum einen die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen verschiedener Zentren, analog der Wechselwirkung zwischen Elektronen desselben Zentrums (hier verantwortlich für die RUSSEL-SAUNDERS-Aufspaltung); zum anderen die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung (MDD) [64]. Die Größenordnung der beiden Effekte ist von Abstand und Art der Zentren abhängig. Allgemein ist die Austausch- stärker als die MDD-Wechselwirkung.

Zur Parametrisierung des kollektiven Magnetismus gibt es in Ermangelung einer einheitlichen Theorie eine Anzahl von Modellen, die auf spezielle Systeme anzuwenden sind.

HEISENBERG-Modell

Ausgangspunkt stellt hierbei zumeist das HEISENBERG-Modell [80-82] dar, das sich direkt vom HEITLER-LONDON-Modell [83] des H₂-Moleküls ableitet. Die Behandlung des

betrachteten Problems erfolgt analog: Zunächst wird die Differenz zwischen der Gesamtenergie des Systems und der Energie zweier isolierter H-Atome im Grundzustand definiert. Unter Voraussetzung isotroper Wechselwirkung und der Beschreibung der Elektronenfunktionen als 1s-Funktionen ergeben sich für das Molekül zwei Eigenfunktionen, die sich bezüglich der Vertauschungssymmetrie der Elektronen voneinander unterscheiden. Die Zweielektronenlösungen lassen sich als Produkt von Spinkoordinaten und Bahnkonfigurationen beschreiben, wobei aus der symmetrischen Eigenfunktion ein Singulett ($S=0$), aus den antisymmetrischen Eigenfunktionen ein Triplett-Zustand ($S=1$) resultiert. Diese Korrelation von Orbitalsymmetrie und Spinausrichtung ist im HEISENBERG-Modell äquivalent zu einer effektiven Spin-Spin-Kopplung der Orbitale der beiden paramagnetischen Zentren.

Die effektive Spin-Spin-Austauschkopplung wird durch den Term $-2\mathcal{J}_{12}\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$ ^b repräsentiert. \mathcal{J}_{ij} steht hierbei für die Austauschwechselwirkungskonstante zwischen den Teilchen 1 und 2, die der Hälfte der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand entspricht. Der Austauschoperator (HEISENBERG-Operator) \hat{H}_{ex} nimmt damit in seiner allgemeinen Form folgende Gestalt an:

$$\hat{H}_{ex} = -2\mathcal{J}_{ij}\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (4.19)$$

wobei $\hat{\mathbf{S}} = \sum \hat{\mathbf{s}}$ gilt und vorausgesetzt wird, daß alle Elektronen dasselbe Wechselwirkungspotential erfahren. Bei Lanthanoid-Systemen wird bei Beschränkung auf den Grundzustand mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J der Vektor \mathbf{S} durch seine Komponente \mathbf{S}_J in Richtung von \mathbf{J} ersetzt:

$$\mathbf{S}_J \rightarrow (g_J - 1)\mathbf{J} \quad (4.20)$$

Es resultiert der Austauschoperator mit dem sogenannten DE GENNES-Faktor (g_J-1):

$$\hat{H}_{ex} = -2(g_J - 1)^2 \mathcal{J}_{ij} \sum_{i < j} \hat{\mathbf{J}}_i \cdot \hat{\mathbf{J}}_j \quad (4.21)$$

^b Oftmals wird die Kopplungskonstante auf beide Zentren bezogen. In diesem Falle entfällt der Faktor 2.

Molekularfeldnäherung des HEISENBERG-Modells

Zur theoretischen Formulierung der kooperativen magnetischen Effekte nach dem Molekularfeldmodell [84] kann der HEISENBERG-Operator herangezogen werden. In einem Festkörper mit lokalisierten magnetischen Momenten wird ein Zentrum i betrachtet, wobei der Austauschoperator \hat{H}_{ex} die Situation der Wechselwirkung mit allen z Nachbarn nach Einschalten eines externen Magnetfeldes beschreibt. Durch Ersatz des Gesamtdrehimpulsoperators in Gl. (4.21) durch den entsprechenden Momentoperator ergibt sich letztendlich die folgende Gleichung:

$$\hat{H}_{ex}(i) = -2 \left(\frac{\hat{\mu}_i}{g_J \mu_B} \right) \sum_{j=1}^z \mathcal{J}'_{ij} \left(\frac{\hat{\mu}_j}{g_J \mu_B} \right) \quad (4.22)$$

wobei $\mathcal{J}'_{ij} = (g_J - 1)^2 \mathcal{J}_{ij}$ ist. Unter Vernachlässigung der Bezirksstruktur und fluktuierender Komponenten des Magneten läßt sich die Vektorsumme der magnetischen Momente der Nachbarn als Summe der gemittelten magnetischen Momente $\bar{\mu}$ der Nachbarzentren darstellen. Erfolgt die Wechselwirkung nur mit den z äquidistanten nächsten Nachbarn mit der Stärke \mathcal{J}' , so folgt

$$\hat{H}_{ex} = -2 \left(\frac{\hat{\mu}}{g_J \mu_B} \right) \mathcal{J}'_{ij} \left(\frac{z \bar{\mu}}{g_J \mu_B} \right) = - \left(\frac{2z \mathcal{J}'}{N_A g_J^2 \mu_B^2} \right) \hat{\mu} \cdot \mathbf{M}_{mol} \quad (4.23)$$

mit $\bar{\mu} = M_{mol} / N_A$ und

$$\hat{H}_{ex} = -\lambda \hat{\mu} \cdot \mathbf{M}_{mol} \quad (4.24)$$

Dabei ist $\lambda \mathbf{M}_{mol}$ die „Magnetfeldstärke“ des Molekularfeldes \mathbf{H}_{MF} , das die Wirkung der Austauschkräfte näherungsweise beschreibt. Der Parameter λ stellt die Molekularfeldkonstante dar:

$$\lambda = \frac{2z \mathcal{J}'}{N_A g_J^2 \mu_B^2} \quad (4.25)$$

Im Falle einer isotropen paramagnetischen Verbindung mit Spin–Spin–Austauschkopplung setzt sich in Gegenwart eines äußeren magnetischen Feldes H das auf ein Zentrum wirkende effektive Feld betragsmäßig wie folgt zusammen:

$$H_{eff} = H + H_{MF} \quad (4.26)$$

Unter Voraussetzung eines schwachen äußeren Feldes läßt sich die inverse Suszeptibilität wie folgt ausdrücken:

$$\chi_{mol}^{-1} = (\chi'_{mol})^{-1} - \lambda \quad (4.27)$$

wobei χ'_{mol} die Suszeptibilität der isolierten Zentren ist. Die Einführung einer Molekularfeldkonstante führt für Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_C (CURIE–Temperatur für Ferromagnete) bzw. T_N (NÉEL–Temperatur für Antiferromagnete) demnach zu einer Parallelverschiebung der $(\chi'_{mol})^{-1} - T$ -Kurve [64, 85, 86].

4.2 Meßmethoden magnetischer Eigenschaften

Traditionelle Meßmethoden der magnetischen Eigenschaften von Materie, die auf mechanischer Kraftwirkung beruhen, sind z. B. GOUY–Waage [87], Methoden nach QUINKE [88, 89] oder nach FARADAY–CURIE [90–93]. Moderne Verfahren wenden Induktionsmethoden nach BROERSMA [94] oder FONER [95] an.

4.2.1 Das SQUID–Magnetometer

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften verschiedener in dieser Arbeit beschriebenen Thiosilicate wird ein SQUID–Magnetometer (MPMS 5, *Fa. Quantum Design, San Diego*) herangezogen [96, 97]. Die Abkürzung SQUID steht für „Superconducting QUantum Interference Device“. Mit dem Gerät können Messungen im Temperaturintervall von 1,7 bis 400 K bei magnetischen Feldstärken zwischen 0,1 und 55 kOe durchgeführt werden.

Probenvorbereitung

Zu Pulvern zerriebene Einkristalle (zwischen 5 und 20 mg) werden in den Deckel einer Gelatinekapsel (Durchmesser: 4 mm, Höhe: 10 mm) eingewogen. Um Orientierungseffekte während der Messung auszuschließen, wird der Boden der Gelatinekapsel derart auf die Probe gepreßt, daß diese fest fixiert ist. Ein zweiter Deckel schließt die Kapsel nach oben ab. Sie wird mit einem Baumwollfaden in einen Kunststoffhalm (5 mm Durchmesser, 189 mm Länge) eingenäht.

Die Probe darf während der Präparation keinesfalls mit ferro- oder paramagnetischen Stoffen verunreinigt werden. Daher wird sie nur mit Glas- oder Aluminiumspateln behandelt. Der Halm wird am unteren Ende des Probenstabes festgeklemmt und durch die mehrmals evakuierte und mit Helium gespülte Schleuse in den Probenraum des Magnetometers eingeführt. Die Probe wird dann mehrfach durch die Detektorspulen (s. Abbildung 4) gezogen. Die Feinjustierung erfolgt durch Messung der abgegriffenen Spannung in Abhängigkeit vom Ort. Der Maximalausschlag der detektierten Spannung soll sich im Ordinatenursprung befinden. Die Steuerung der Messung erfolgt nach Eingabe der Meßsequenz über den angeschlossenen Computer (*HP Vectra*).

Funktionsweise der Signalaufnahme

Die Detektorspulen werden bei der Aufnahme des Meßpunktes einem homogenen äußeren Magnetfeld ausgesetzt. Dieses Magnetfeld induziert in dem Flußtransformator einen Abschirmstrom, der der LENZschen Regel folgend dem Erregerstrom entgegengesetzt ist und ihn kompensiert. Dieser Abschirmstrom der supraleitenden Magnetspule magnetisiert die Probe. Je nach magnetischem Verhalten der Probe wird diese entweder parallel zum Feld (paramagnetische Substanz) oder antiparallel (diamagnetische Substanz) ausgerichtet. Die Ausrichtung führt zu einem Störfeld durch die Probe, das zusätzliche Abschirmströme induziert. Der Gesamtfluß innerhalb der supraleitenden Schleife muß konstant bleiben, so daß durch die Veränderung des Feldes in anderen Regionen der Spule Flußvarianzen auftreten müssen.

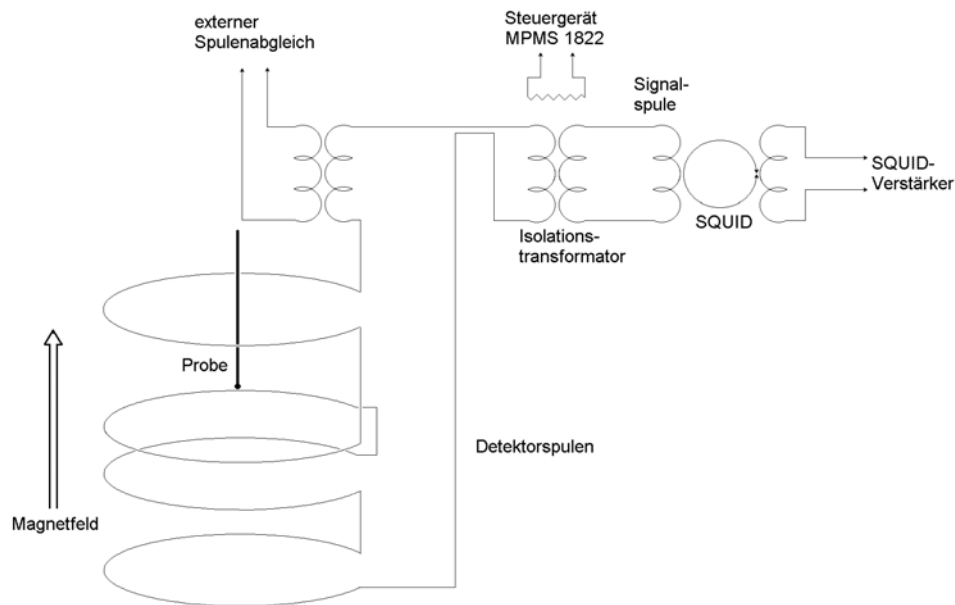


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspule, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer.

Der Bestimmung des Magnetfeldgradienten dient die Kombination aus zwei entgegengesetzt gewickelten Detektorspulen mit dem Flußtransformator. Diese Anordnung wird als Gradiometer bezeichnet. Der Isolationstransformator trennt die Spannungssignale des SQUID-Magnetometer-Stromkreises von denen der Detektorspule. Hier erfolgt nach jeder Messung ein Nullabgleich durch Temperaturerhöhung über die kritische Temperatur des Supraleiters hinaus.

Funktionsweise des SQUID-Magnetometers

Kernstück des SQUID-Meßapparates ist ein Ring aus supraleitendem Material, der zwei JOSEPHSON-Kontakte enthält. Ein JOSEPHSON-Kontakt ist ein System aus zwei Supraleitern, die durch eine dünne Isolatorschicht verbunden sind (s. Abbildung 5). Durch diese Barriere tunneln COOPER-Paare nach JOSEPHSON [98]. Dieses Tunneln schließt beim Anlegen eines Magnetfeldes den Effekt der makroskopischen Quanteninterferenz ein, der auf der Quantisierung des Flusses in einem supraleitenden Ring beruht [99, 100]. In einem stationären supraleitenden Ringstrom gilt, daß Phasenänderungen $\Delta\theta$ nur in ganzzahligen Vielfachen n von 2π auftreten können [101–103].

$$\theta_2 - \theta_1 = 2\pi n \quad (4.28)$$

Durch Verknüpfung von (4.28) mit den LONDON–Gleichungen, Umformung mit dem STOKESSchen Theorem [104] und unter Berücksichtigung des MEIBNER–Effektes [105] folgt für den magnetischen Fluß durch den Ring (Φ) die Beziehung:

$$\Phi = \left(\frac{2\pi \hbar}{q} \right) n \quad (4.29)$$

\hbar $h/2\pi$, h ist das PLANCKsche Wirkungsquantum

q Ladung, $q = 2e$ (Ladung des COOPER–Paares)

Der Fluß durch den Ring ist also in ganzzahlige Vielfache von h/q gequantelt. Er setzt sich additiv aus den Flüssen externer Quellen Φ_{ext} und dem elektrischen Fluß der Supraleitungsströme (Φ_{sc}), zusammen. Da Φ gequantelt ist, und für den Fluß aus äußeren Quellen keine Quantisierungsbedingungen gelten, muß sich Φ_{sc} selbst einstellen, damit Φ einen quantisierten Wert annimmt. Danach ist es mit der hier beschriebenen Anordnung prinzipiell möglich, die Größe von Magnetfeldern zu bestimmen.

Makroskopische Quanteninterferenz

Eine empfindlichere Meßanordnung (SQUID–Sensor) zur Bestimmung von Magnetfeldern bietet die in Abbildung 5 wiedergegebene, die auf der makroskopischen Quanteninterferenz beruht. Die Phasendifferenz eines geschlossenen supraleitenden Rings, der den Fluß Φ umschließt, ist nach Gl. (4.28) und Gl. (4.29) durch

$$\theta_2 - \theta_1 = \left(\frac{2e}{\hbar} \right) \Phi . \quad (4.30)$$

gegeben. In einem System aus zwei parallel geschalteten JOSEPHSON–Kontakten sei die Phasendifferenz zwischen den Punkten 1 und 2 auf dem Weg a δ_a , auf dem Weg b δ_b . Ohne Magnetfeld müssen beide Phasen gleich sein. Durchdringt nun ein Fluß Φ das Innere des Kreises, so gilt nach (4.30)

$$\delta_a = \delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi \quad (4.31)$$

$$\delta_b = \delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi \quad (4.32)$$

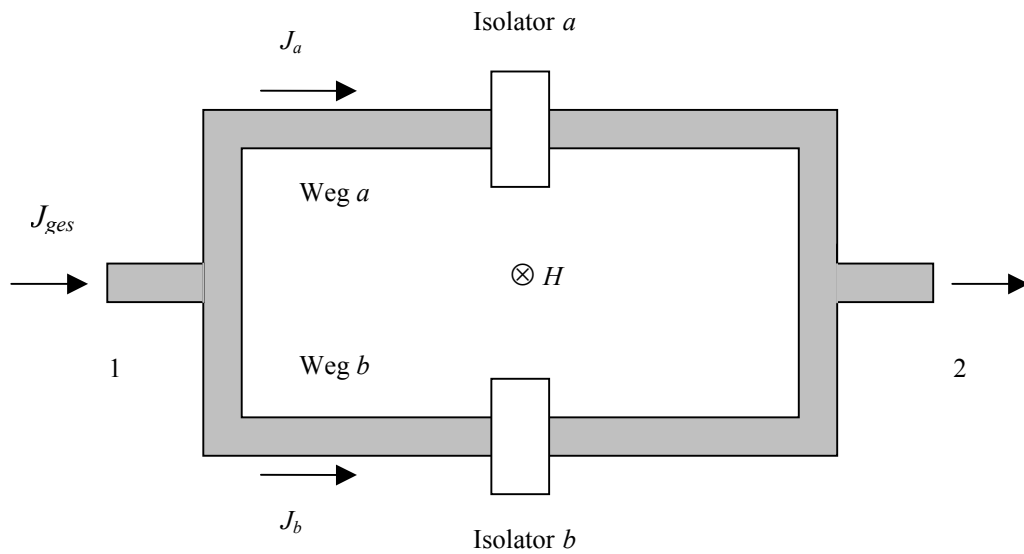


Abbildung 5: Meßanordnung zur makroskopischen Quanteninterferenz.

Der Gesamtstrom J_{ges} ergibt sich additiv aus J_a und J_b . Für den Strom durch einen einzelnen JOSEPHSON-Kontakt gilt:

$$J_i = J_{\max} \sin \delta \quad (4.33)$$

J_{\max} maximaler Suprastrom

Es folgt für den elektrischen Gesamtstrom über beide Kontakte:

$$J_{ges} = J_{\max} \left[\sin \left(\delta_0 - \frac{e}{\hbar} \Phi \right) + \sin \left(\delta_0 + \frac{e}{\hbar} \Phi \right) \right] = 2(J_{\max} \sin \delta_0) \cos \frac{e\Phi}{\hbar} \quad (4.34)$$

Der Strom variiert demnach mit Φ . Die Stromstärke wird maximal, wenn

$$\frac{e\Phi}{\hbar} = n\pi \quad (4.35)$$

gilt. Die Abbildung 6 zeigt die Periodizität des Stroms. Das Interferenzmuster ähnelt dem eines beleuchteten Doppelspaltens. Im Gegensatz dazu schwingt im supraleitenden Ring jedoch nicht die Lichtintensität, sondern der Suprastrom.

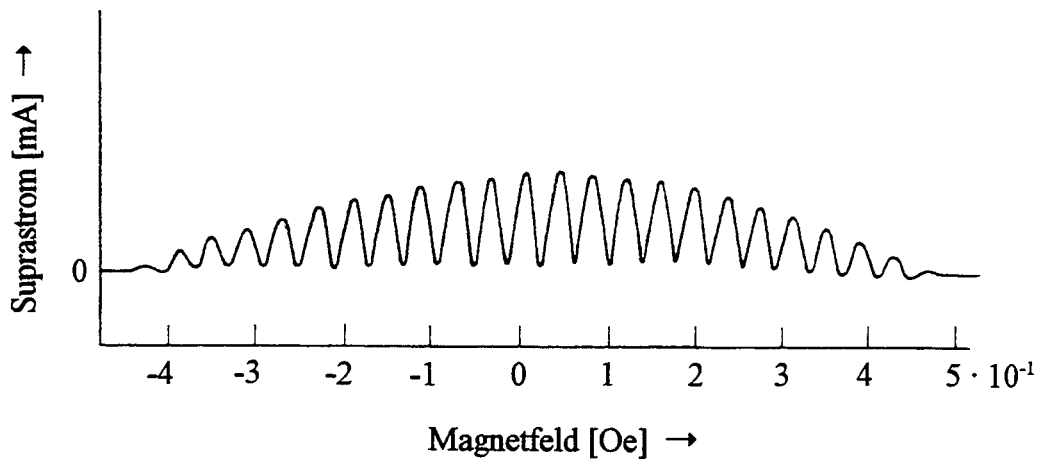


Abbildung 6: JOSEPHSON–Strom durch einen Doppelkontakt in Abhängigkeit von einem Magnetfeld (H). Der maximale Suprastrom liegt bei etwa 1 mA. Die Nullpunktverschiebung rührt von einem Störfeld her [106].

Die Schwingungsperiode entspricht gerade einem Flußquant $h/2e$. Die kritische Feldstärke H_c ist gegenüber einem Supraleiter ohne „weak link“, d. h. ohne JOSEPHSON–Kontakt, deutlich verringert, so daß diese Anordnung ein sehr empfindliches Meßinstrument für magnetische Felder ist. In diesem Zusammenhang wird von einer Sensibilisierung des Supraleiters gesprochen. Die Summe aller gemessenen Schwingungsperioden ergibt das magnetische Moment als eigentliche physikalische Meßgröße.

Datenausgabe

Die Ausgabe der Rohdaten erfolgt in Einheiten von emu. Die Daten werden zunächst einer Matrixkorrektur bezüglich Kunststoffhalm, Baumwollfaden und Gelatine kapsel unterworfen. Das Moment der Matrix wird in Form von Leermessungen bestimmt. Die Aufarbeitung der Rohdaten erfolgt mit dem Programm DANSY [107].

5 Thiosilicate der Lanthanide des Typs $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ (Ln = Gd–Dy)

5.1 Synthese

Einkristalle von $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ werden aus den Elementen in Gegenwart von elementarem Iod erhalten. Gadoliniumspäne, Schwefelpulver, Siliciumpulver und Iod werden dazu im molaren Verhältnis 1 : 2,26 : 0,53 : 0,8 in einer Quarzglasampulle versiegelt. Die Ampulle wird waagrecht in einem Zweizonenofen zehn Tage lang einem Temperaturgradienten von 1273 nach 1073 K ausgesetzt. Anschließend wird sie in Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Auf der Produktseite der Ampulle finden sich große luftstabile, farblose Kristalle von kugeligem Habitus.

Die homologen Terbium– und Dysprosium–Thiosilicat Kristalle entstehen ebenfalls aus den Elementen, hier jedoch in Gegenwart von elementarem Brom. Das molare Verhältnis von Lanthanidmetallspänen, Schwefelpulver, Siliciumpulver und Brom entspricht jeweils 1 : 3,28 : 1,06 : 1,2. Die Behandlung der Ampulle erfolgt ansonsten analog zum Gadoliniumansatz. Nach dem Abschrecken finden sich auf der Produktseite der Ampulle luftstabile, farblose Kristalle von $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ und gelbe im Falle von $\text{Dy}_4[\text{SiS}_4]_3$. Während die Ausbeute der Terbium–Verbindung zufriedenstellend ist, entstehen nur wenige Kristalle des Dysprosium–Thiosilicats.

5.2 Röntgenographische Untersuchungen

Gut ausgebildete Kristalle von $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$, $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ und $\text{Dy}_4[\text{SiS}_4]_3$ werden mit Ethanol gewaschen und auf Goniometerköpfen fixiert. Die Datensammlung wird mit dem IPDS durchgeführt. Die Datenanalyse legt die monokline Raumgruppe $P2_1/n$ nahe. Die Strukturbestimmung erfolgt mit Hilfe Direkter Methoden und Differenzfourieranalysen. Nach numerischen Absorptionskorrekturen mit allgemeinen Kristallformen als freien Startparametern werden die Kristallstrukturen gelöst. Da eine Verfeinerung der Besetzungsfaktoren zu keiner signifikanten Verbesserung der Gütefaktoren oder des Strukturmodells führt, wird darauf verzichtet.

Einzelheiten zu den Strukturuntersuchungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. In Tabelle 2 sind Punktlagen, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter, in Tabelle 3 ausgewählte Atomabstände angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 19 auf Seite 105 zu finden.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ (Ln = Gd–Dy).

Verbindung	$\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$	$\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$	$\text{Dy}_4[\text{SiS}_4]_3$
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe, Formeleinheiten Z		$P2_1/n$ (14), 4	
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 986,7(2) b = 1099,7(2) c = 1646,2(4) $\beta = 102,67(3)$	a = 983,6(2) b = 1096,4(2) c = 1639,1(3) $\beta = 102,76(2)$	a = 981,3(2) b = 1093,9(2) c = 1636,0(4) $\beta = 102,86(3)$
Elementarzellenvolumen [10^6pm^3]	1742,7(7)	1723,9(5)	1712,1(6)
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,185	4,256	4,341
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	16,644	17,846	18,904
$F(000)$	1960	1976	1992
Kristallabmessungen [mm^3]	0,19·0,19·0,22	0,20·0,20·0,17	0,22·0,15·0,07
Winkelbereich der Datensammlung	2,54° bis 28,11°	2,55° bis 28,25°	2,23° bis 28,19°
(hkl)–Bereich	$\pm 13; \pm 14; \pm 21$	$\pm 13; \pm 14; \pm 21$	$-12 \leq h \leq 13; \pm 14; \pm 21$
Zahl der gemessenen Reflexe	29925	29672	29396
Zahl der unabhängigen Reflexe	4212	4207	4184
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	3468	3243	3327
interner R -Wert	0,0995	0,0990	0,1200
Zahl der verfeinerten Parameter		173	
GooF	0,912	0,888	0,874
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0221$ $wR_2 = 0,0484$	$R_1 = 0,0285$ $wR_2 = 0,0622$	$R_1 = 0,0234$ $wR_2 = 0,0451$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0309$ $wR_2 = 0,0498$	$R_1 = 0,0419$ $wR_2 = 0,0646$	$R_1 = 0,0339$ $wR_2 = 0,0465$
Restelektronendichten min. / max. $\Delta\rho$ [$10^{-6} \text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$]	-1,820 / 1,260	-2,257 / 1,579	-1,445 / 1,309

Tabelle 2: Punktlagen, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ (Ln = Gd–Dy).

	Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
Gd ₄ [SiS ₄] ₃	Gd1	4e	0,6113(1)	0,9831(1)	0,1251(1)	88(1)
	Gd2	4e	0,8775(1)	0,6526(1)	0,0600(1)	83(1)
	Gd3	4e	0,5329(1)	0,3770(1)	0,1298(1)	98(1)
	Gd4	4e	0,3237(1)	0,7595(1)	0,2890(1)	114(1)
	S1	4e	0,5059(1)	0,7756(1)	0,1882(1)	117(3)
	S2	4e	0,4189(1)	0,1529(1)	0,1830(1)	100(2)
	S3	4e	0,7499(1)	0,2130(1)	0,1360(1)	106(2)
	S4	4e	0,8478(1)	0,8357(1)	0,1888(1)	85(2)
	S5	4e	0,6131(1)	0,7617(1)	0,0134(1)	91(2)
	S6	4e	0,9093(1)	0,8482(1)	-0,0535(1)	118(3)
	S7	4e	0,0441(1)	0,4370(1)	0,0941(1)	104(2)
	S8	4e	0,3491(1)	0,4803(1)	0,2273(1)	124(3)
	S9	4e	0,6664(1)	0,4733(1)	-0,0222(1)	111(3)
	S10	4e	0,1525(1)	0,7311(1)	0,1263(1)	103(2)
	S11	4e	0,6582(1)	0,0591(1)	-0,0281(1)	101(2)
	S12	4e	0,7582(1)	0,5431(1)	0,1886(1)	101(2)
	Si1	4e	0,2218(2)	0,5540(1)	0,1167(1)	87(3)
Si2	4e	0,7003(2)	0,8842(1)	-0,0608(1)	85(3)	
Si3	4e	0,7097(2)	0,7155(1)	0,2336(1)	74(3)	
Tb ₄ [SiS ₄] ₃	Tb1	4e	0,6108(1)	0,9836(1)	0,1250(1)	114(1)
	Tb2	4e	0,8768(1)	0,6523(1)	0,0599(1)	108(1)
	Tb3	4e	0,5316(1)	0,3768(1)	0,1306(1)	124(1)
	Tb4	4e	0,3225(1)	0,7601(1)	0,2891(1)	138(1)
	S1	4e	0,5047(2)	0,7781(2)	0,1889(1)	143(4)
	S2	4e	0,4191(2)	0,1531(2)	0,1838(1)	121(3)
	S3	4e	0,7482(2)	0,2131(2)	0,1359(1)	126(3)
	S4	4e	0,8474(2)	0,8363(2)	0,1879(1)	106(3)
	S5	4e	0,6124(2)	0,7606(2)	0,0133(1)	113(3)
	S6	4e	0,9097(2)	0,8473(2)	-0,0535(1)	145(4)
	S7	4e	0,0429(2)	0,4369(2)	0,0943(1)	129(3)
	S8	4e	0,3497(2)	0,4807(2)	0,2285(1)	146(4)
	S9	4e	0,6661(2)	0,4733(2)	-0,0228(1)	137(4)
	S10	4e	0,1516(2)	0,7318(2)	0,1264(1)	118(3)
	S11	4e	0,6580(2)	0,0587(2)	-0,0276(1)	131(3)
	S12	4e	0,7567(2)	0,5432(2)	0,1878(1)	120(3)
	Si1	4e	0,2220(2)	0,5540(2)	0,1173(1)	108(4)
Si2	4e	0,7003(2)	0,8839(2)	-0,0607(1)	111(4)	
Si3	4e	0,7090(2)	0,7163(2)	0,2332(1)	101(4)	
Dy ₄ [SiS ₄] ₃	Dy1	4e	0,6104(1)	0,9839(1)	0,1250(1)	113(1)
	Dy2	4e	0,8764(1)	0,6521(1)	0,0597(1)	107(1)
	Dy3	4e	0,5311(1)	0,3768(1)	0,1311(1)	123(1)
	Dy4	4e	0,3214(1)	0,7611(1)	0,2890(1)	135(1)
	S1	4e	0,5035(1)	0,7796(1)	0,1894(1)	135(3)
	S2	4e	0,4194(1)	0,1531(1)	0,1841(1)	116(3)
	S3	4e	0,7468(1)	0,2135(1)	0,1355(1)	119(3)
	S4	4e	0,8470(1)	0,8373(1)	0,1873(1)	101(2)
	S5	4e	0,6123(1)	0,7595(1)	0,0133(1)	112(3)
	S6	4e	0,9101(1)	0,8464(1)	-0,0539(1)	140(3)
	S7	4e	0,0421(1)	0,4367(1)	0,0942(1)	127(3)
	S8	4e	0,3497(1)	0,4807(1)	0,2287(1)	145(3)
	S9	4e	0,6650(1)	0,4733(1)	-0,0231(1)	134(3)

Fortsetzung Tabelle 2

$\text{Dy}_4[\text{SiS}_4]_3$	S10	4e	0,1507(1)	0,7325(1)	0,1265(1)	123(3)
	S11	4e	0,6577(1)	0,0589(1)	-0,0273(1)	128(3)
	S12	4e	0,7560(1)	0,5433(1)	0,1875(1)	120(3)
	Si1	4e	0,2219(1)	0,5547(2)	0,1174(1)	108(3)
	Si2	4e	0,7005(1)	0,8835(2)	-0,0605(1)	107(3)
	Si3	4e	0,7089(1)	0,7165(2)	0,2333(1)	97(3)

Tabelle 3: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ (Ln = Gd–Dy).

Gd1-S11	279,0(1)	Gd2-S5	282,0(2)	Si1-S10	208,2(2)
Gd1-S1	280,1(1)	Gd2-S10	282,8(2)	Si1-S9 ^d	211,7(2)
Gd1-S11 ^a	282,3(2)	Gd2-S7	286,9(1)	Si1-S8 ^j	213,2(2)
Gd1-S4	284,6(1)	Gd2-S12 ^c	289,9(1)	Si1-S7	214,0(2)
Gd1-S3	286,1(1)	Gd2-S6	291,1(1)	Si2-S11	206,4(2)
Gd1-S2	296,6(1)	Gd2-S9	297,1(2)	Si2-S6	207,7(2)
Gd1-S5	305,4(1)	Gd2-S4	297,9(1)	Si2-S5	212,3(2)
Gd1-S12 ^b	312,6(2)	Gd2-S7 ^d	298,4(1)	Si2-S2 ^a	213,5(2)
Gd3-S3	278,5(1)	Gd4-S1	270,6(1)	Si3-S1	209,3(2)
Gd3-S9 ^a	286,1(2)	Gd4-S2 ^g	279,3(1)	Si3-S3 ^b	209,6(2)
Gd3-S12	287,6(1)	Gd4-S6 ^h	280,7(2)	Si3-S12 ^c	212,8(2)
Gd3-S8	290,3(2)	Gd4-S7 ^e	284,8(1)	Si3-S4	214,2(2)
Gd3-S5 ^a	291,0(2)	Gd4-S10 ⁱ	285,3(2)		
Gd3-S2	292,1(1)	Gd4-S8 ^g	294,4(2)		
Gd3-S4 ^c	299,4(2)	Gd4-S8 ^c	326,2(2)		
Gd3-S9 ^f	325,1(1)				
Gd1-Gd1 ^a	423,7(6)	Gd2-Gd2 ^d	480,8(3)	Gd3-Gd3 ^m	498,0(2)
Gd1-Gd2	474,2(2)	Gd2-Gd3 ^a	455,2(8)	Gd3-Gd4 ^k	423,0(3)
Gd1-Gd3 ^b	440,4(1)	Gd2-Gd3 ^c	487,8(2)		
Gd1-Gd3	487,3(8)	Gd2-Gd4 ^l	448,1(2)		
Gd1-Gd4	497,4(4)			Gd4-Gd4 ^k	576,0(6)
Tb1-S11	276,8(2)	Tb2-S5	280,7(2)	Si1-S10	208,5(3)
Tb1-S1	278,3(2)	Tb2-S10	282,0(2)	Si1-S9 ^d	211,0(3)
Tb1-S11 ^a	280,8(2)	Tb2-S7	285,6(2)	Si1-S8 ^j	212,9(3)
Tb1-S4	283,3(2)	Tb2-S12 ^c	288,4(2)	Si1-S7	214,5(3)
Tb1-S3	284,3(2)	Tb2-S6	289,8(2)	Si2-S11	206,0(3)
Tb1-S2	295,7(2)	Tb2-S9	295,7(2)	Si2-S6	207,5(3)
Tb1-S5	305,6(2)	Tb2-S4	297,1(2)	Si2-S5	212,4(3)
Tb1-S12 ^b	312,6(2)	Tb2-S7 ^d	297,4(2)	Si2-S2 ^a	213,8(3)
Tb3-S3	277,2(2)	Tb4-S1	269,1(2)	Si3-S1	209,4(3)
Tb3-S9 ^a	284,3(2)	Tb4-S2 ^g	277,3(2)	Si3-S3 ^b	209,4(3)
Tb3-S12	286,3(2)	Tb4-S6 ^h	279,3(2)	Si3-S12 ^c	212,8(3)
Tb3-S8	288,9(2)	Tb4-S7 ^e	283,7(2)	Si3-S4	214,2(3)
Tb3-S5 ^a	289,2(2)	Tb4-S10 ⁱ	283,7(2)		
Tb3-S2	290,3(2)	Tb4-S8 ^g	293,0(2)		
Tb3-S4 ^c	298,3(2)	Tb4-S8 ^c	324,9(2)		
Tb3-S9 ^f	326,6(2)				
Tb1-Tb1 ^a	421,0(4)	Tb2-Tb2 ^d	479,4(2)	Tb3-Tb3 ^m	498,4(1)
Tb1-Tb2	473,4(1)	Tb2-Tb3 ^a	452,1(5)	Tb3-Tb4 ^k	418,7(2)
Tb1-Tb3 ^b	438,5(1)	Tb2-Tb3 ^c	487,2(2)		
Tb1-Tb3	485,4(5)	Tb2-Tb4 ^l	445,7(1)		
Tb1-Tb4	496,4(3)			Tb4-Tb4 ^k	573,7(6)

Fortsetzung Tabelle 3

Dy1-S11	276,0(2)	Dy2-S5	279,2(1)	Si1-S10	208,3(2)
Dy1-S1	277,4(2)	Dy2-S10	281,1(1)	Si1-S9 ^d	211,4(2)
Dy1-S11 ^a	279,6(1)	Dy2-S7	284,6(1)	Si1-S8 ^j	212,8(2)
Dy1-S4	281,9(1)	Dy2-S12 ^c	287,8(2)	Si1-S7	215,0(2)
Dy1-S3	283,4(2)	Dy2-S6	289,0(2)	Si2-S11	206,2(2)
Dy1-S2	294,6(1)	Dy2-S9	295,1(2)	Si2-S6	207,6(2)
Dy1-S5	306,2(2)	Dy2-S4	296,9(2)	Si2-S5	212,4(2)
Dy1-S12 ^b	312,4(2)	Dy2-S7 ^d	296,9(2)	Si2-S2 ^a	213,8(2)
Dy3-S3	275,8(1)	Dy4-S1	268,1(1)	Si3-S1	210,0(2)
Dy3-S9 ^a	282,8(2)	Dy4-S2 ^g	276,3(1)	Si3-S3 ^b	209,3(2)
Dy3-S12	285,2(1)	Dy4-S6 ^h	278,4(2)	Si3-S12 ^c	212,6(2)
Dy3-S8	287,8(2)	Dy4-S7 ^e	282,9(2)	Si3-S4	214,6(2)
Dy3-S5 ^a	288,1(2)	Dy4-S10 ⁱ	282,6(2)		
Dy3-S2	289,2(2)	Dy4-S8 ^g	290,8(2)		
Dy3-S4 ^c	297,8(2)	Dy4-S8 ^c	325,3(2)		
Dy3-S9 ^f	326,8(2)				
Dy1-Dy1 ^a	419,5(5)	Dy2-Dy2 ^d	478,3(2)	Dy3-Dy3 ^m	498,6(1)
Dy1-Dy2	473,0(1)	Dy2-Dy3 ^a	450,2(7)	Dy3-Dy4 ^k	415,8(3)
Dy1-Dy3 ^b	437,3(1)	Dy2-Dy3 ^c	486,5(2)		
Dy1-Dy3	484,0(7)	Dy2-Dy4 ^l	444,3(1)		
Dy1-Dy4	495,7(4)			Dy4-Dy4 ^k	571,9(8)

Symmetrieoperationen:

^a $-x+1, -y+2, -z$

^b $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$

^c $x, y-1, z$

^d $-x+2, -y+1, -z$

^e $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$

^f $x, y+1, z$

^g $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

^h $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$

ⁱ $x-1, y, z$

^j $x+1, y-1, z$

^k $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$

^l $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$

^m $-x+1, -y+3, -z$

5.3 Strukturbeschreibungen

Die Strukturbeschreibung der drei homologen Verbindungen $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$, $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ und $\text{Dy}_4[\text{SiS}_4]_3$ erfolgt am Beispiel des Terbium–Thiosilicates.

Das Terbium–Thiosilicat $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ kristallisiert in keinem der für Oxosilicate der Lanthanide bekannten Strukturtypen. Die Ladungsneutralität der Verbindung wird unter der Vorgabe der Oxidationszahlen +3 für Tb, +4 für Si und –2 für S erfüllt. Die Kristallstruktur weist drei kristallographisch unterschiedliche Silicium– und vier unterschiedliche Terbiumlagen auf.

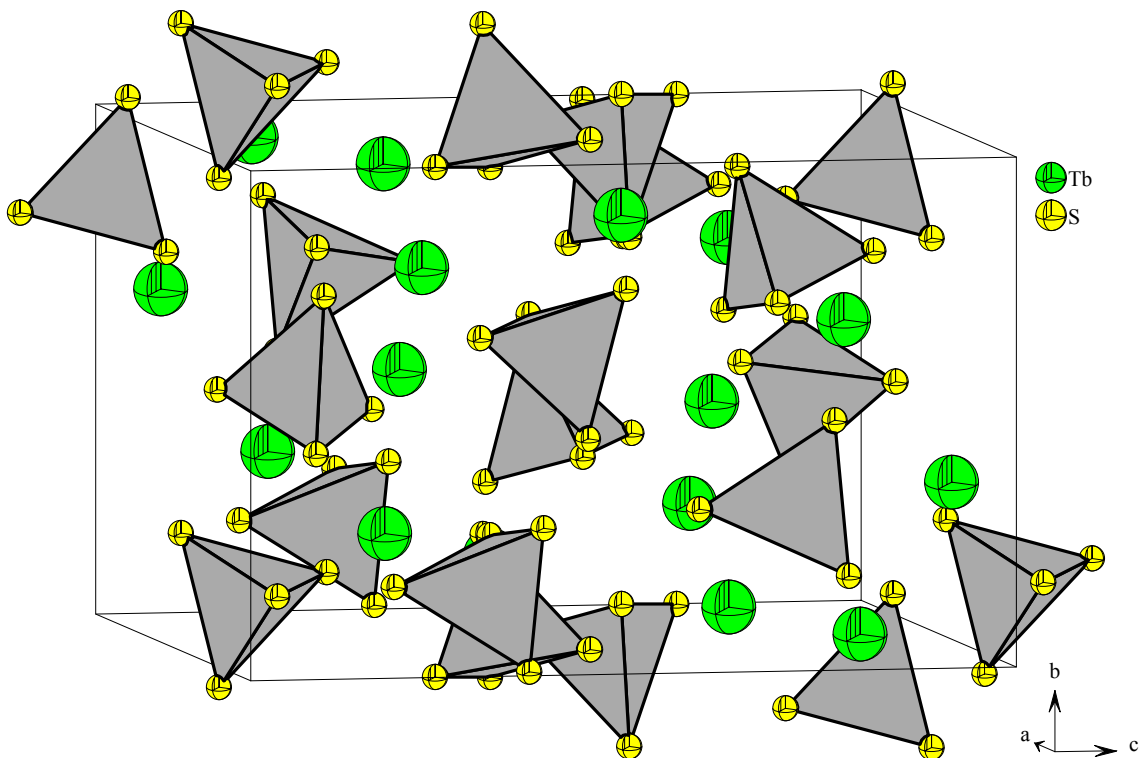


Abbildung 7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ –Einheiten sind als graue Tetraeder dargestellt.

Das Silicium ist stets verzerrt tetraedrisch von Sulfidionen umgeben. Die sich bildenden $[\text{SiS}_4]^{4-}$ –Tetraeder liegen isoliert vor (s. Abbildung 7). Die Si–S–Abstände variieren zwischen 206,0 und 214,5 pm (s. Tabelle 3), die S–Si–S–Winkel zwischen $102,2^\circ$ und $115,7^\circ$.

Tb1 wird von acht Sulfidionen der $[\text{Si}_2\text{S}_4]^{4-}$ – und $[\text{Si}_3\text{S}_4]^{4-}$ –Baugruppen (je zwei) in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas umgeben. Mit einem weiteren

Tb1–S–Polyeder teilt es zwei S11, so daß ein kantenverknüpftes Dimer entsteht (siehe Abbildung 8). Der Tb–Tb–Abstand in dieser Baueinheit beträgt 421,0 pm.

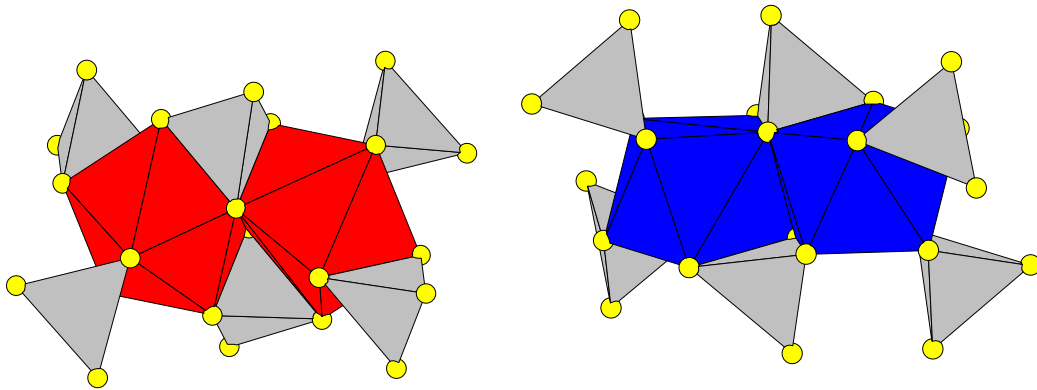


Abbildung 8: Darstellung des Tb1–Dimer (rot) und des Tb2–Dimer (blau) mit umgebenden $[\text{SiS}_4]^{4-}$ –Einheiten.

Das Koordinationspolyeder um Tb2 wird von acht Sulfidionen in Form eines verzerrten quadratischen Antiprismas gebildet. Die Sulfidionen gehören zwei $[\text{Si1S}_4]^{4-}$ – sowie je einem $[\text{Si2S}_4]^{4-}$ – und $[\text{Si3S}_4]^{4-}$ –Tetraeder an. Auch für diese Lage erfolgt eine Verknüpfung zu einem Dimer, hier über zwei S7 (siehe Abbildung 8). Der Tb–Tb–Abstand des Dimers beträgt 479,4 pm. Im Falle der Dimere von Tb1 und Tb2 stellen zwei der vier durch die Kantenverknüpfung der einzelnen Tb–Polyeder auftretenden Dreiecksflächen die Basis für $[\text{SiS}_4]^{4-}$ –Tetraeder dar.

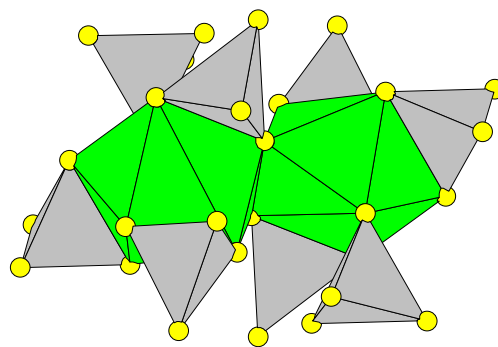


Abbildung 9: Darstellung des Tb3–Dimer (grün) mit umgebenden $[\text{SiS}_4]^{4-}$ –Einheiten.

Um Tb3 bilden die nächsten acht Sulfidionen ein zweifach überkappedes trigonales Prisma. Das Polyeder teilt sich je einen Sulfidliganden mit einem $[\text{Si1S}_4]^{4-}$ – und einem $[\text{Si3S}_4]^{4-}$ –Tetraeder sowie jeweils zwei Sulfidionen mit einem weiteren $[\text{Si1S}_4]^{4-}$ –, einem

$[\text{Si}_2\text{S}_4]^{4-}$ und einem $[\text{Si}_3\text{S}_4]^{4-}$ -Tetraeder. Auch hier entsteht ein Dimer durch Kantenverknüpfung über zwei S9. Im Gegensatz zu den Tb1- und Tb2-Polyedern kommt es jedoch zu keiner Verbrückung über $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder (siehe Abbildung 9). Der Abstand der beiden Terbiumionen beträgt 498,4 pm.

Tb4 weist als einzige Terbiumlage eine nur siebenfache Koordination auf. Diese läßt sich am ehesten als einfach überkapptes trigonales Prisma beschreiben. Tb4 teilt mit jeweils zwei Si1 und einem Si2 zwei Sulfidliganden, mit einem $[\text{Si}_3\text{S}_4]^{4-}$ -Tetraeder ist es eckenverknüpft. Die Terbiumionen sind über Sulfidionen der $[\text{Si}_1\text{S}_4]^{4-}$ -Tetraeder miteinander verbunden, wobei sich durch Eckenverknüpfung ein eindimensional unendlicher Strang $\infty^1[\text{Tb}_4\text{S}_{5/1}\text{S}_{2/2}]$ entlang $[010]$ ergibt (siehe Abbildung 10). Der Abstand zweier Tb4 innerhalb dieser Kette ist 573,7 pm.

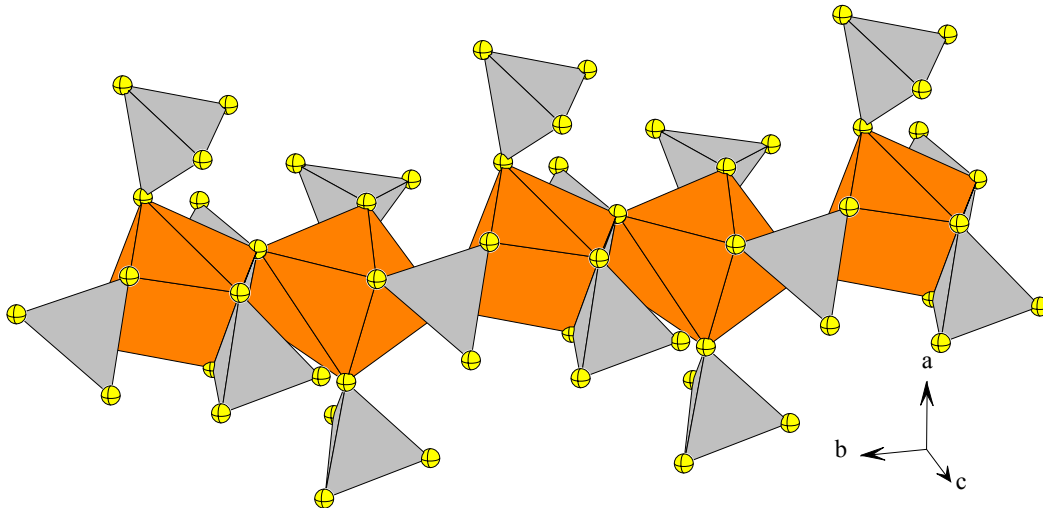


Abbildung 10: Verknüpfung der $[(\text{Tb}_4)\text{S}_7]$ -Polyeder (orange) entlang $[010]$ mit umgebenden $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten.

Die $[\text{Tb}_1\text{S}_{14}]$ - (Tb1-Dimer) und $[\text{Tb}_3\text{S}_{14}]$ -Einheiten (Tb3-Dimer) bilden miteinander durch Kantenverknüpfung Stränge, die nahezu parallel $[001]$ verlaufen. Diese werden durch $[\text{Tb}_2\text{S}_{14}]$ -Dimere zu einer Raumnetzstruktur verbunden, wobei sich längs $[010]$ Kanäle ergeben, die durch die $[\text{Tb}_4\text{S}_6]$ -Kette ausgefüllt werden (siehe Abbildung 11).

Auffällig sind die recht kurzen Tb–Tb–Abstände, die für Tb3–Tb4 419 pm und für Tb1–Tb1 421 pm betragen (siehe Tabelle 4).

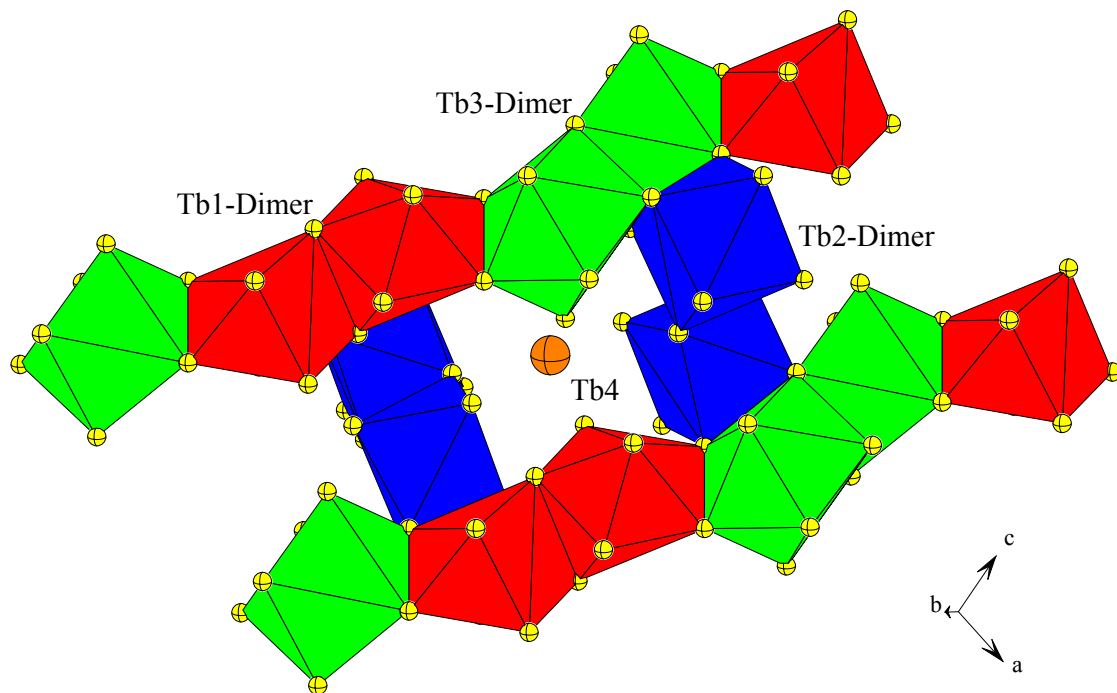


Abbildung 11: Darstellung der Ketten aus alternierenden Tb1- und Tb3-Dimeren mit den verbrückenden $[\text{Tb}_2\text{S}_{14}]$ -Einheiten. Im Zentrum ist ein Tb4 dargestellt.

Strukturvergleich: $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Dy}$)

In der Reihe $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$, $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$, $\text{Dy}_4[\text{SiS}_4]_3$ nehmen erwartungsgemäß die Gitterparameter a , b und c ab, während der monokline Winkel β leicht anwächst. Die Volumenabnahme beträgt über die drei Verbindungen insgesamt etwa 1,8%. Die Thiosilicatbausteine $[\text{SiS}_4]^{4-}$ bleiben nahezu unverändert bezüglich ihrer Si-S-Abstände und S-Si-S-Winkel. Die Lanthanid-Sulfid-Abstände schrumpfen größtenteils leicht um etwa 1,2 bzw. 2,1 pm der Lanthanidkontraktion folgend. Nach SHANNON [2] sollten die Werte für achtfach koordinierte Lanthanide hier von Gd^{3+} zu Tb^{3+} um 1,3 pm, von Gd^{3+} zu Dy^{3+} um 2,6 pm sinken. Die nächsten Ln-Ln-Abstände schrumpfen ebenfalls in Richtung der schwereren Lanthanide. Auffällig sind die Abweichungen für $\text{Ln}1-\text{S}12^h$ und $\text{Ln}3-\text{S}9^f$. Ersterer Abstand ändert sich von der Gadolinium- zur Terbiumverbindung nicht, zur Dysprosiumverbindung verringert er sich um nur 0,2 pm; zweiterer wächst um zunächst 1,5, dann um sogar 1,7 pm an. Hier ist deutlich die Tendenz zur Verringerung der Koordinationsumgebung für diese beiden Lagen zu erkennen, da schon die Gd-S-Abstände in diesen Fällen sehr groß sind.

5.4 Magnetische Messungen und Interpretation

Das magnetische Verhalten der beiden Verbindungen $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ und $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ wird mit einem SQUID-Magnetometer im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K bei einer Magnetfeldstärke von 5 kOe untersucht und mit Hilfe des Molekularfeldmodells bzw. im Falle der Terbiumverbindung unter Berücksichtigung des Kristallfeldes und des Molekularfeldmodells gedeutet.

5.4.1 $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$

Abbildung 12 zeigt die reziproke magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1}), Abbildung 13 die magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}) und Abbildung 14 das magnetische Moment (μ) von $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

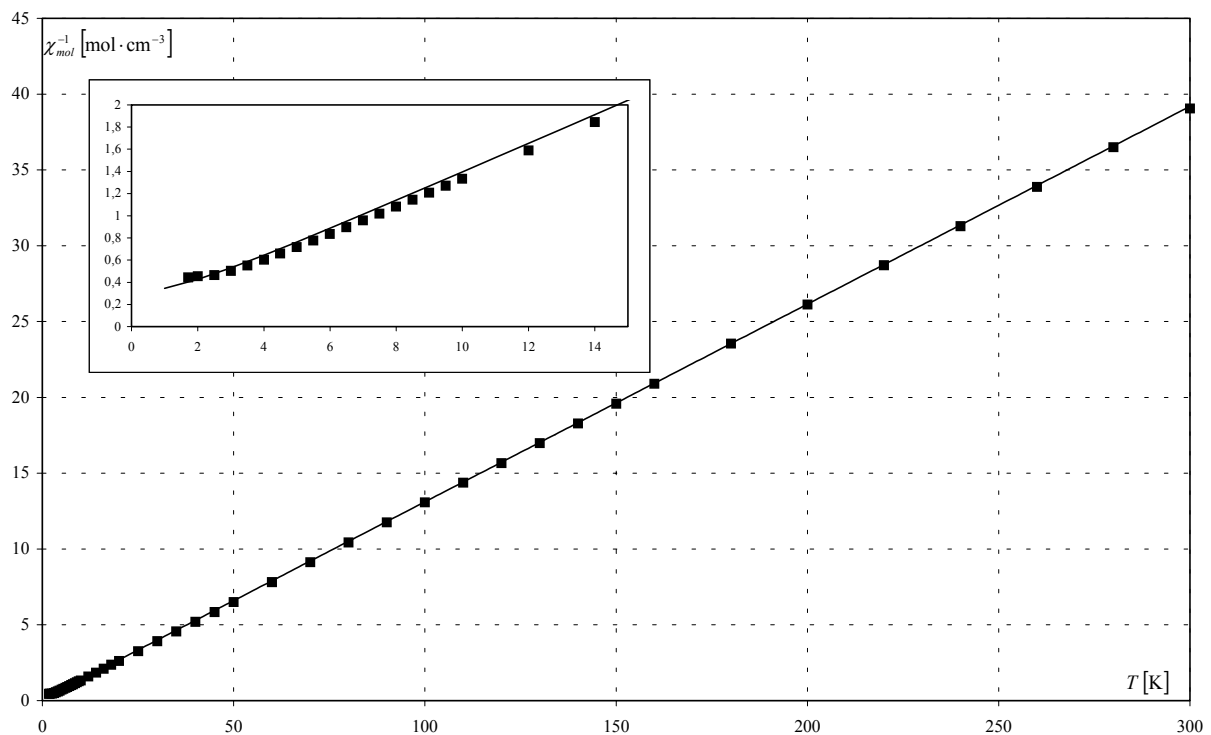


Abbildung 12: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$.

Das Gd^{3+} -Ion hat einen $^8S_{7/2}$ Grundzustand. Dieser sollte keinen Kristallfeldeffekt zeigen. Das magnetische Verhalten sollte daher im gesamten Temperaturbereich der HUNDSchen Formel (s. Gl. (4.3)) folgen, die ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von

etwa $7,94 \mu_B$ erwarten läßt. Die Abweichung von diesem Verhalten bei tiefer Temperatur ist auf magnetische Sättigungseffekte sowie schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen. Das Abknicken der χ_{mol} -T-Kurve bei etwa 3 K (s. Einschub Abbildung 13) weist auf die Existenz einer NÉEL-Temperatur hin.

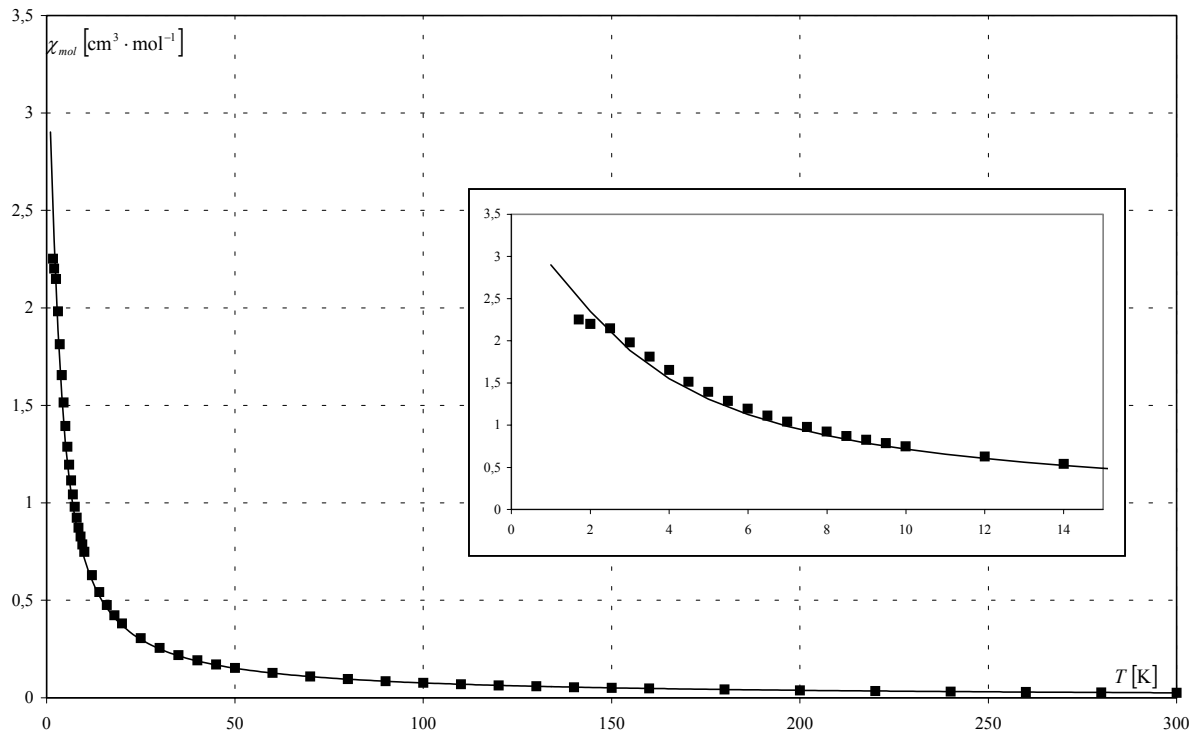


Abbildung 13: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$.

Die kooperativen magnetischen Effekte zwischen den Gadoliniumionen lassen sich durch das Molekularfeldmodell Gl. (4.27) beschreiben. In diesem Falle repräsentiert $(\chi'_{mol})^{-1}$ die berechnete reziproke magnetische Suszeptibilität unter Berücksichtigung von Sättigungseffekten nach der BRILLOUIN-Funktion (Gl. (4.13)). Die beste Anpassung an die beobachteten χ_{mol}^{-1} -Werte ergibt $\lambda = -0,07 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die Abbildungen 12 bis 14 zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung der beobachteten und berechneten magnetischen Werte.

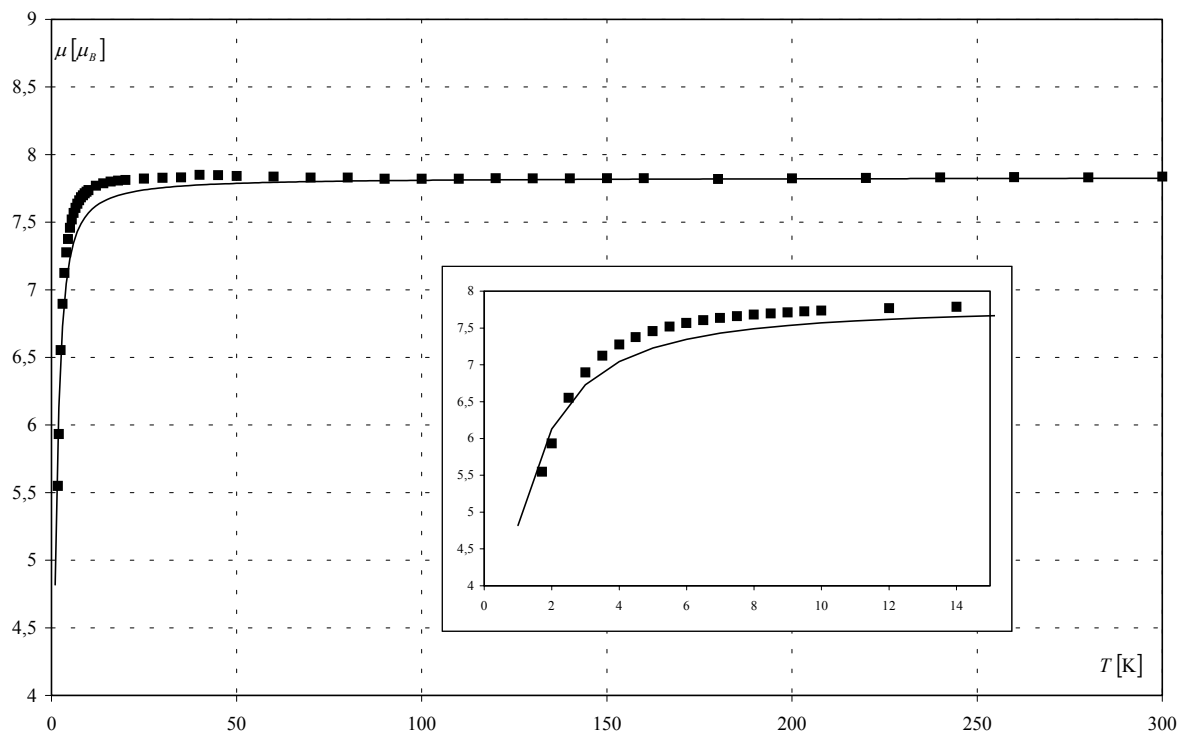


Abbildung 14: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (—) magnetischen Momente für $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$

5.4.2 $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$

In Abbildung 15 ist die beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1}), in Abbildung 16 das magnetische Moment (μ) für $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ bei einer Feldstärke von 5 kOe in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Eine weitere Messung bei 10 kOe zeigt, daß sich die Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilität bzw. des magnetischen Moments auf Sättigungseffekte zurückführen läßt.

Zur Deutung des magnetischen Verhaltens werden ligandenfeldtheoretische Rechnungen durchgeführt [64, 78, 108]. Die magnetischen Suszeptibilitäten für die vier kristallographisch unterschiedlichen Terbiumionen werden unter Berücksichtigung der Spin–Bahn–Kopplung und des Kristallfeldes nach dem AO–Modell berechnet. Der Einfluß des Magnetfeldes wird durch den Magnetfeldoperator $\mu_B \mathbf{H}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$ beschrieben. Zu den Rechnungen werden die 49 L, S, J, M_J -Zustände des 7F -Grundterms für die f^8 -Elektronenkonfiguration des Tb^{3+} -Kations herangezogen. Die Spin–Bahn–Kopplungskonstante $\zeta = 705,0 \text{ cm}^{-1}$ wird der Literatur entnommen [109]. Die AO–Parameter e_σ und e_π für die σ - bzw. π -Wechselwirkung zwischen Tb^{3+} - und S^{2-} -Ionen werden in Ermangelung von Parametern eines Tb–S–Systems aus Kristallfeldparametern von

PrS [110] unter Verwendung der Abstandsabhängigkeit von d^7 errechnet, s. Gl. (4.18). Ausgangswerte sind e_σ und e_π von 139 und 57 cm^{-1} bei einem Abstand von 288,9 pm. Die Mittelung der Suszeptibilitäten über die vier Lagen ergibt schließlich χ'_{mol} .

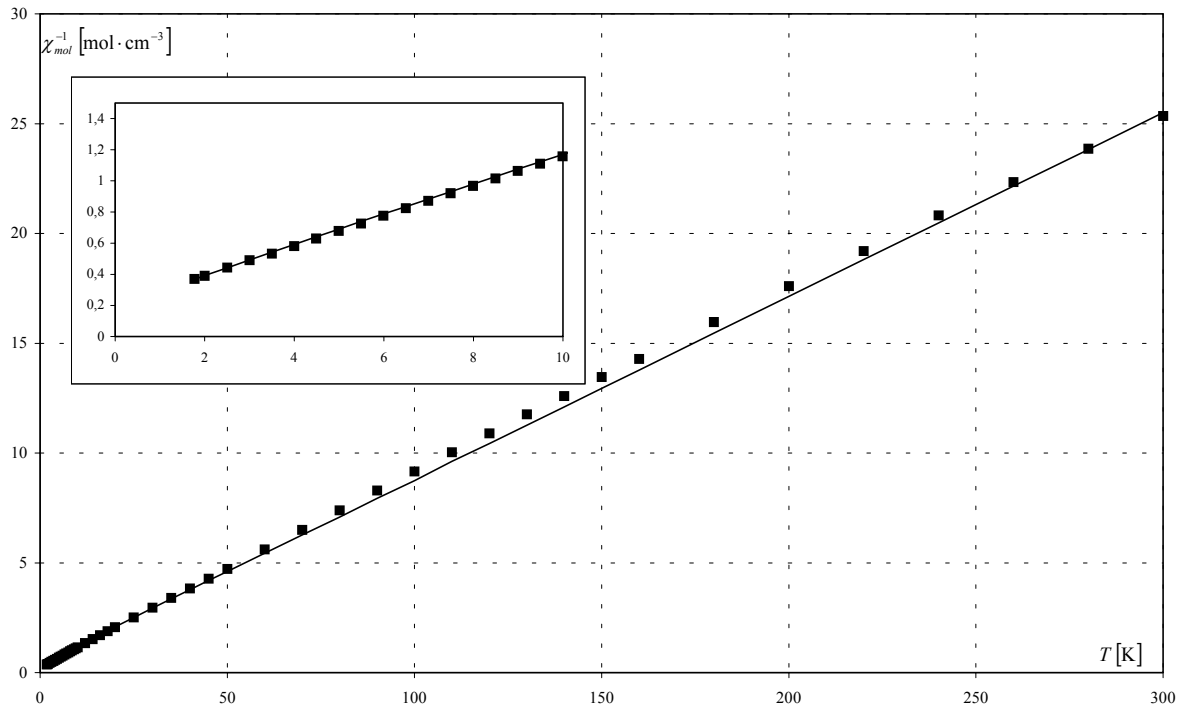


Abbildung 15: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$.

Da die so erhaltene Übereinstimmung der berechneten (χ'_{mol}) und beobachteten Suszeptibilitätswerte nicht zufriedenstellend ist, werden magnetische Wechselwirkungen zwischen den Terbiumionen nach der Molekularfeldnäherung gemäß Gl. (4.27) berücksichtigt. Die beste Anpassung der berechneten an die gemessenen χ_{mol}^{-1} -Werte (s. Abbildung 15) wird mit $\lambda = -0,19 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ erreicht. Die erhaltene gute Übereinstimmung im Tieftemperaturbereich der entsprechenden Werte für das magnetische Moment ist in Abbildung 16 zu erkennen.

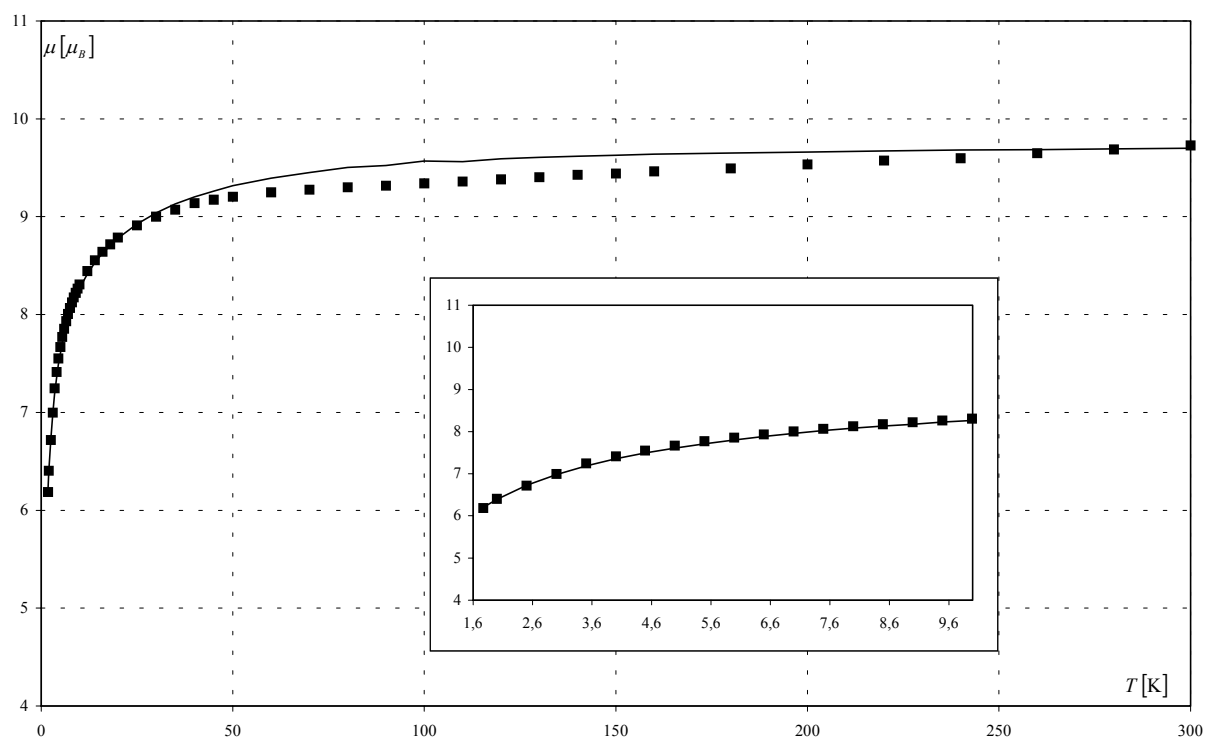


Abbildung 16: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (–) magnetischen Momente für $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$.

6 Halogenid–Thiosilicate der Lanthanide des Typs $\text{Ln}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (X = Cl, Br, I)

6.1 Synthese

6.1.1 $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Pr)

Einkristalline Verbindungen vom Typ $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Pr) lassen sich aus den Elementen erhalten. Lanthanidmetallspäne, Schwefelpulver und Siliciumpulver werden in einem molaren Verhältnis von 1 : 3,25 : 1,05 unter einem Chlorgasdruck von etwa 150 mbar (entsprechend einem molaren Anteil von 0,5) in einer Quarzglasampulle zehn Tage in einem Zweizonenofen einem Temperaturgradienten von 1273 nach 1073 K ausgesetzt. Danach werden die Ampullen mit Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Luftstabile, durchsichtige Kristalle finden sich in der Mitte der Ampulle. Während die Kristalle von $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ mit ihrer grünen Farbe die Eigenfarbe des dreiwertigen Lanthanidkations zeigen, sind jene von $\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ gelbgrün, jene von $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ braun.

6.1.2 $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Nd, Sm, Gd)

Einkristalline Verbindungen vom Typ $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Nd, Sm, Gd) werden aus den Elementen dargestellt. Lanthanidmetallspäne, Schwefelpulver, Siliciumpulver und flüssiges Brom werden in einem Verhältnis von 1 : 3,25 : 1,05 : 1,3 in einer Quarzglasampulle zehn Tage in einem Zweizonenofen einem Temperaturgradienten von 1273 nach 1073 K ausgesetzt. Anschließend werden die Ampullen mit Wasser auf Raumtemperatur abgeschreckt. Luftstabile, durchsichtige Kristalle finden sich in der Mitte der Ampullen in hoher Ausbeute. Während die Kristalle von $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (grün), $\text{Nd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (violett), $\text{Sm}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (orange), und $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (farblos) die Eigenfarben der jeweiligen dreiwertigen Lanthanidkationen zeigen, sind jene von $\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ gelbgrün, jene von $\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ braun.

6.1.3 $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$)

Einkristalline Verbindungen vom Typ $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$) werden in einem zweistufigen Prozeß aus den Elementen erhalten. Lanthanidmetallspäne, Schwefelpulver, Siliciumpulver und Iod werden in einem molaren Verhältnis von 1 : 3,25 : 1 : 0,33 in einer Quarzglasampulle zehn Tage in einem Zweizonenofen einem Temperaturgradienten von 1273 nach 1123 K ausgesetzt. Dann wird die Ampulle abgeschreckt, der Bodenkörper fein gemörsert und mit zusätzlichem Iod (wieder molarer Anteil von 0,33) in einer evakuierten Quarzglasampulle erneut diesen Bedingungen unterworfen. Im Falle von $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ muß diese Prozedur ein weiteres Mal wiederholt werden, um Kristalle ausreichender Qualität zu erhalten.

Nach zehn Tagen werden luftstabile, durchsichtige Kristalle in der Mitte der Ampulle in hoher Ausbeute erhalten. Bis auf die Lanthanverbindung $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, die von brauner Farbe ist, zeigen die Kristalle die Farben der jeweiligen dreiwertigen Lanthanidkationen: $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ grün, $\text{Nd}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ violett, $\text{Sm}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ orange und $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ schwach gelb.

6.2 Röntgenographische Untersuchungen

6.2.1 $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Pr)

Gut gewachsene Kristalle der Chlorid–Thiosilicate der Lanthanide Lanthan bis Praseodym werden mit Ethanol gewaschen und auf einem Goniometerkopf fixiert. Die Datensammlung wird mit dem IPDS durchgeführt. Die Datenanalyse legt die monokline Raumgruppe $C2/c$ nahe. Die Strukturbestimmung erfolgt mit Hilfe Direkter Methoden und Differenzfourieranalysen. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur mit allgemeinen Kristallformen als freien Startparametern werden die Kristallstrukturen gelöst.

Einzelheiten zur Strukturuntersuchung, Atomlagen und interatomare Abstände sind in den Tabellen 4 bis 6 angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 20 auf Seite 106 zu finden.

Tabelle 4: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Pr).

Verbindung	$\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe, Formeleinheiten Z		$C2/c$ (Nr, 15), 4	
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 1567,2(3) b = 777,8(2) c = 1101,5(2) $\beta = 96,88(2)$	a = 1559,4(3) b = 770,2(2) c = 1096,9(2) $\beta = 97,07(2)$	a = 1555,9(3) b = 764,2(1) c = 1093,2(2) $\beta = 97,40(2)$
Elementarzellenvolumen [10^6pm^3]	1333,1(4)	1307,3(4)	1288,9(4)
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3,811	3,904	3,972
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	11,028	11,888	12,803
F(000)	1376	1388	1400
Kristallabmessungen [mm^3]	0,352·0,296·0,148	0,037·0,259·0,481	0,122·0,100·0,111
Winkelbereich der Datensammlung	2,62° / 28,10°	2,63° / 28,06°	2,64° / 28,30°
(hkl)–Bereich	$\pm 19, \pm 10, \pm 14$	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	11469	11049	11027
Zahl der unabhängigen Reflexe	1518	1586	1591
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	1335	1481	1281
interner R-Wert	0,0821	0,1571	0,0536
Zahl der verfeinerten Parameter		66	
Goof	0,987	0,889	0,928
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0182$ $wR_2 = 0,0372$	$R_1 = 0,0196$ $wR_2 = 0,0539$	$R_1 = 0,0220$ $wR_2 = 0,0538$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0228$ $wR_2 = 0,0380$	$R_1 = 0,0215$ $wR_2 = 0,0551$	$R_1 = 0,0317$ $wR_2 = 0,0556$
Restelektronendichten	-1,229 / 0,781	-1,104 / 1,514	-1,595 / 0,850
min. / max. $\Delta\rho$ [$10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$]			

Tabelle 5: Punktlagen, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Pr).

	Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
$\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$	La1	8f	0,1909(1)	0,1182(1)	0,6850(1)	90(1)
	La2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1171(1)	$\frac{3}{4}$	112(1)
	Cl	4e	0	0,0012(2)	$\frac{1}{4}$	239(3)
	Si	8f	0,1600(1)	0,4684(1)	0,0296(1)	75(2)
	S1	8f	0,1469(1)	0,2529(1)	0,1408(1)	111(2)
	S2	8f	0,2835(1)	0,5741(1)	0,0841(1)	94(2)
	S3	8f	0,0650(1)	0,6546(1)	0,0500(1)	107(2)
	S4	8f	0,1486(1)	0,4092(1)	-0,1582(1)	95(2)
$\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$	Ce1	8f	0,1919(1)	0,1192(1)	0,6849(1)	101(1)
	Ce2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1189(1)	$\frac{3}{4}$	125(1)
	Cl	4e	0	0,0006(1)	$\frac{1}{4}$	251(2)
	Si	8f	0,1597(1)	0,4683(1)	0,0293(1)	84(2)
	S1	8f	0,1459(1)	0,2507(1)	0,1406(1)	122(2)
	S2	8f	0,2843(1)	0,5733(1)	0,0846(1)	101(1)
	S3	8f	0,0648(1)	0,6570(1)	0,0500(1)	114(2)
	S4	8f	0,1481(1)	0,4094(1)	-0,1595(1)	104(1)

Fortsetzung Tabelle 5

Pr ₃ Cl[SiS ₄] ₂	Pr1	8f	0,1931(1)	0,1201(1)	0,6844(1)	138(1)
	Pr2	4e	½	0,1219(1)	¾	160(1)
	Cl	4e	0	0,0001(2)	¼	296(4)
	Si	8f	0,1593(1)	0,4678(2)	0,0284(1)	117(3)
	S1	8f	0,1452(1)	0,2489(2)	0,1402(1)	155(2)
	S2	8f	0,2844(1)	0,5724(2)	0,0851(1)	137(2)
	S3	8f	0,0648(1)	0,6594(2)	0,0483(1)	151(2)
	S4	8f	0,1475(1)	0,4089(2)	-0,1610(1)	133(2)

Tabelle 6: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in Ln₃Cl[SiS₄]₂ (Ln = La–Pr).

	La ₃ Cl[SiS ₄] ₂	Ce ₃ Cl[SiS ₄] ₂	Pr ₃ Cl[SiS ₄] ₂
Ln1-S2 ^a	293,6(1)	291,5(1)	289,9(1)
Ln1-S4 ^b	297,0(1)	294,3(1)	292,2(1)
Ln1-S3 ^c	291,9(1)	289,3(1)	287,6(1)
Ln1-S2 ^d	305,8(1)	304,5(1)	303,4(1)
Ln1-S4 ^d	303,9(1)	301,4(1)	299,7(1)
Ln1-S2 ^c	307,6(1)	296,3(1)	302,0(1)
Ln1-S1 ^e	299,4(1)	303,9(1)	294,0(1)
Ln1-S1 ^a	315,9(1)	314,2(1)	312,6(2)
Ln1-Cl ^f	329,2(1)	329,3(1)	330,7(1)
Ln2-S4 ^{d,g}	291,5(1)	289,1(1)	287,9(1)
Ln2-S1 ^{a,h}	290,5(1)	288,1(1)	286,7(1)
Ln2-S3 ^{d,g}	335,2(1)	333,4(1)	329,9(1)
Ln2-S3 ^{a,h}	330,1(1)	333,4(1)	332,8(1)
Ln2-Cl ⁱ	326,1(2)	293,1(1)	288,8(2)
Ln1-Ln1 ^j	446,9(1)	441,8(1)	437,5(1)
Ln1-Ln2	481,2(2)	477,0(2)	473,7(2)

Symmetrieoperationen, gültig für die Tabellen 6, 9 und 12:

^a $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$

^b $x, y, z+1$

^c $x, -y+1, z+1/2$

^d $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

^e $x, -y, z+1/2$

^f $-x, -y+1, -z+1$

^g $x+1/2, y-1/2, z+1$

^h $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

ⁱ $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$

^j $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$

6.2.2 $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Nd, Sm, Gd)

Gut gewachsene Kristalle der Bromid–Thiosilicate werden mit Ethanol gewaschen und auf Goniometerköpfen fixiert. Die Datensammlung wird mit dem IPDS durchgeführt. Die Datenbetrachtung legt für alle Verbindungen die monokline Raumgruppe $C2/c$ nahe. Die Strukturlösung erfolgt mit Hilfe Direkter Methoden und Differenzfourieranalysen. Im Anschluß an eine numerische Absorptionskorrektur mit allgemeinen Kristallformen als freien Startparametern (Ausnahme: $\text{Nd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$) werden die Kristallstrukturen gelöst.

Einzelheiten zur Strukturuntersuchung, Atomlagen und interatomare Abstände sind in den Tabellen 7 bis 9 angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 21 auf Seite 107 zusammengestellt.

Tabelle 7: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Nd, Sm, Gd).

Verbindung	$\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe, Formeleinheiten Z		$C2/c$ (Nr. 15), 4	
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 1583,3(4) b = 783,0(1) c = 1098,2(3) $\beta = 97,33(3)$	a = 1570,4(3) b = 776,5(2) c = 1092,2(2) $\beta = 97,28(2)$	a = 1562,6(3) b = 770,1(2) c = 1088,9(2) $\beta = 97,50(2)$
Elementarzellenvolumen [10^6pm^3]	1350,3(5)	1321,0(4)	1299,2(4)
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3,981	4,087	4,168
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	13,649	14,587	15,571
$F(000)$	1448	1460	1472
Kristallabmessungen [mm^3]	0,0481·0,241·0,259	0,074·0,148·0,148	0,222·0,148·0,185
Winkelbereich der Datensammlung	2,59° bis 28,21°	2,61° bis 28,23°	2,63° bis 28,18°
(hkl)–Bereich	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	11341	11332	10946
Zahl der unabhängigen Reflexe	1638	1504	1587
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	1289	1204	1278
Interner R -Wert	0,0758	0,0886	0,0979
Zahl der verfeinerten Parameter		66	
GooF	0,931	0,960	0,955
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0251$ $wR_2 = 0,0559$	$R_1 = 0,0296$ $wR_2 = 0,0641$	$R_1 = 0,0299$ $wR_2 = 0,0679$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0358$ $wR_2 = 0,0576$	$R_1 = 0,0388$ $wR_2 = 0,0657$	$R_1 = 0,0396$ $wR_2 = 0,0699$
Restelektronendichten	-1,136 / 1,005	-1,228 / 1,308	-2,233 / 2,046
min. / max. $\Delta\rho$ [$10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$]			
Verbindung	$\text{Nd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Sm}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe, Formeleinheiten Z		$C2/c$ (Nr. 15), 4	
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 1561,4(4) b = 766,0(1) c = 1085,3(2) $\beta = 97,66(3)$	a = 1555,4(3) b = 758,5(2) c = 1079,9(2) $\beta = 98,28(2)$	a = 1556,5(3) b = 750,8(1) c = 1074,5(2) $\beta = 99,26(2)$
Elementarzellenvolumen [10^6pm^3]	1286,4(4)	1260,7(4)	1239,4(4)
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,261	4,445	4,632
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	16,472	18,426	20,584
$F(000)$	1484	1508	1532
Kristallabmessungen [mm^3]	0,093·0,093·0,093	0,085·0,130·0,093	0,093·0,167·0,167
Winkelbereich der Datensammlung	2,63° bis 28,29°	2,65° bis 28,25°	2,65° bis 28,26°
(hkl)–Bereich	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$	$\pm 20, \pm 9, \pm 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	10910	10800	10437
Zahl der unabhängigen Reflexe	1581	1472	1501
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	1328	1272	1327
Interner R -Wert	0,0527	0,0654	0,0751
Zahl der verfeinerten Parameter		66	
GooF	0,931	1,050	1,013
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0175$ $wR_2 = 0,0367$	$R_1 = 0,0262$ $wR_2 = 0,0601$	$R_1 = 0,0262$ $wR_2 = 0,0618$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0243$ $wR_2 = 0,0377$	$R_1 = 0,0316$ $wR_2 = 0,0617$	$R_1 = 0,0298$ $wR_2 = 0,0631$
Restelektronendichten	-0,757 / 0,951	-1,354 / 1,075	-1,581 / 1,747
min. / max. $\Delta\rho$ [$10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$]			

Tabelle 8: Punktlagen, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Nd, Sm, Gd).

	Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
$\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$:	La1	8f	0,1928(1)	0,1184(1)	0,6829(1)	103(1)
	La2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1077(1)	$\frac{3}{4}$	128(1)
	Br	4e	0	0,9920(1)	$\frac{1}{4}$	245(2)
	Si	8f	0,1598(1)	0,4657(2)	0,0295(1)	98(3)
	S1	8f	0,1461(1)	0,2541(2)	0,1434(1)	117(3)
	S2	8f	0,2826(1)	0,5721(2)	0,0846(1)	107(3)
	S3	8f	0,0659(1)	0,6542(2)	0,0468(1)	126(3)
	S4	8f	0,1492(1)	0,4042(2)	-0,1581(1)	108(3)
$\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$:	Ce1	8f	0,1935(1)	0,1192(1)	0,6831(1)	116(1)
	Ce2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1088(1)	$\frac{3}{4}$	139(1)
	Br	4e	0	0,9919(1)	$\frac{1}{4}$	238(2)
	Si	8f	0,1597(1)	0,4661(2)	0,0292(2)	108(3)
	S1	8f	0,1454(1)	0,2528(2)	0,1435(1)	139(3)
	S2	8f	0,2834(1)	0,5715(2)	0,0847(1)	121(3)
	S3	8f	0,0660(1)	0,6556(2)	0,0472(1)	139(3)
	S4	8f	0,1489(1)	0,4047(2)	-0,1594(1)	126(3)
$\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$:	Pr1	8f	0,1942(1)	0,1199(1)	0,6829(1)	99(1)
	Pr2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1107(1)	$\frac{3}{4}$	125(2)
	Br	4e	0	0,9910(1)	$\frac{1}{4}$	218(2)
	Si	8f	0,1594(1)	0,4655(2)	0,0290(2)	85(3)
	S1	8f	0,1446(1)	0,2512(2)	0,1433(1)	117(3)
	S2	8f	0,2836(1)	0,5712(2)	0,0854(1)	101(3)
	S3	8f	0,0658(1)	0,6573(2)	0,0464(1)	118(3)
	S4	8f	0,1484(1)	0,4045(2)	-0,1609(1)	106(3)
$\text{Nd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$:	Nd1	8f	0,1949(1)	0,1204(1)	0,6826(1)	95(1)
	Nd2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1128(1)	$\frac{3}{4}$	122(1)
	Br	4e	0	0,9905(1)	$\frac{1}{4}$	205(2)
	Si	8f	0,1592(1)	0,4652(1)	0,0284(1)	80(2)
	S1	8f	0,1444(1)	0,2499(1)	0,1431(1)	118(2)
	S2	8f	0,2838(1)	0,5707(1)	0,0854(1)	97(2)
	S3	8f	0,0658(1)	0,6590(1)	0,0450(1)	112(2)
	S4	8f	0,1480(1)	0,4046(1)	-0,1623(1)	103(2)
$\text{Sm}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$:	Sm1	8f	0,1963(1)	0,1217(1)	0,6819(1)	120(1)
	Sm2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1183(1)	$\frac{3}{4}$	148(1)
	Br	4e	0	0,9887(1)	$\frac{1}{4}$	228(2)
	Si	8f	0,1584(1)	0,4645(2)	0,0267(1)	100(3)
	S1	8f	0,1432(1)	0,2472(2)	0,1421(1)	134(3)
	S2	8f	0,2838(1)	0,5691(2)	0,0862(1)	117(2)
	S3	8f	0,0658(1)	0,6629(2)	0,0421(1)	135(3)
	S4	8f	0,1469(1)	0,4047(2)	-0,1654(1)	120(3)
$\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$:	Gd1	8f	0,1986(1)	0,1234(1)	0,6804(1)	133(1)
	Gd2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1285(1)	$\frac{3}{4}$	152(1)
	Br	4e	0	0,9848(1)	$\frac{1}{4}$	243(2)
	Si	8f	0,1571(1)	0,4628(2)	0,0240(1)	110(3)
	S1	8f	0,1421(1)	0,2440(1)	0,1401(1)	142(2)
	S2	8f	0,2833(1)	0,5661(2)	0,0870(1)	124(2)
	S3	8f	0,0664(1)	0,6673(2)	0,0350(1)	149(2)
	S4	8f	0,1450(1)	0,4044(2)	-0,1697(1)	125(2)

Tabelle 9: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Nd, Sm, Gd).

	$\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Nd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Sm}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$
Ln1-S3 ^c	294,5(2)	291,9(2)	289,8(2)	288,9(1)	286,1(1)	284,8(1)
Ln1-S2 ^a	294,0(1)	292,0(2)	290,3(2)	289,3(1)	287,0(1)	285,1(1)
Ln1-S4 ^b	297,4(1)	294,4(2)	292,0(2)	290,5(1)	287,8(1)	286,0(1)
Ln1-S1 ^e	302,7(1)	300,3(2)	297,8(2)	295,9(1)	293,1(1)	290,7(1)
Ln1-S2 ^d	303,3(1)	301,5(2)	301,0(2)	299,6(1)	298,2(1)	296,3(1)
Ln1-S4 ^d	305,3(1)	302,0(2)	300,2(2)	299,1(1)	296,9(1)	295,6(1)
Ln1-S2 ^c	307,4(1)	305,0(2)	302,1(2)	300,5(1)	297,1(1)	293,3(1)
Ln1-S1 ^a	314,6(2)	312,4(2)	310,9(2)	309,8(1)	307,7(2)	305,2(1)
Ln1-Br ^f	334,5(1)	332,8(1)	332,4(1)	333,3(1)	334,9(1)	339,5(1)
Ln2-S4 ^{d,g}	292,0(1)	289,4(2)	287,3(2)	286,3(1)	284,1(1)	283,6(1)
Ln2-S1 ^{a,h}	292,9(1)	289,8(2)	287,6(2)	286,9(1)	284,7(1)	283,6(1)
Ln2-S3 ^{a,h}	329,7(1)	328,3(2)	329,1(2)	330,9(1)	336,2(2)	347,9(2)
Ln2-S3 ^{d,g}	331,3(2)	330,0(2)	327,7(2)	324,9(1)	319,1(2)	308,5(1)
Ln2-Br ⁱ	313,5(1)	310,0(1)	306,8(1)	303,8(1)	298,1(1)	290,3(1)
Ln1-Ln1 ^j	448,3(2)	443,9(1)	439,8(1)	437,0(2)	431,6(1)	425,6(1)
Ln1-Ln2	482,6(2)	477,7(2)	474,0(2)	472,3(2)	467,5(2)	463,0(2)

Symmetrieoperationen siehe Seite 49

6.2.3 $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb)

Gut gewachsene Kristalle der Iodid–Thiosilicate werden mit Ethanol gewaschen und auf Goniometerköpfen fixiert. Die Datensammlung wird bei $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ mit dem Vierkreisdiffraktometer, bei den anderen Verbindungen mit dem IPDS durchgeführt. Die Datenanalyse legt die monokline Raumgruppe $C2/c$ nahe. Die Strukturlösung erfolgt mit Hilfe Direkter Methoden und Differenzfourieranalysen. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur mit allgemeinen Kristallformen als freien Startparametern werden die Kristallstrukturen gelöst.

Einzelheiten zur Strukturuntersuchung, Atomlagen und interatomaren Abständen sind in den Tabellen 10 bis 12 angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 22 auf Seite 108 aufgeführt.

Tabelle 10: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb).

Verbindung	$\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Nd}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe, Formeleinheiten Z		$C2/c$ (Nr. 15), 4	
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 1611,0(3) b = 791,75(12) c = 1093,1(2) $\beta = 97,94(2)$	a = 1586,6(8) b = 779,3(4) c = 1081,2(8) $\beta = 97,99(5)$	a = 1583,7(3) b = 777,46(14) c = 1079,05(19) $\beta = 98,10(2)$
Elementarzellenvolumen [10^6pm^3]	1380,9(4)	1323,9(14)	1315,3(4)
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,119	4,326	4,405
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	12,689	14,596	15,420
$F(000)$	1520	1544	1556
Kristallabmessungen [mm^3]	0,20·0,13·0,09	0,19·0,12·0,10	0,11·0,11·0,15
Winkelbereich der Datensammlung	2,55° bis 28,13°	2,59° bis 30,07°	2,60° bis 28,22°
(hkl)–Bereich	$\pm 21, \pm 10, \pm 14$	$\pm 22, \pm 10, \pm 15$	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$
Zahl der gemessenen Reflexe	11586	7266	10109
Zahl der unabhängigen Reflexe	1671	1947	1553
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	1467	1903	1345
interner R -Wert	0,0438	0,0628	0,0496
Zahl der verfeinerten Parameter		66	
GooF	0,950	1,227	0,983
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0191$ $wR_2 = 0,0396$	$R_1 = 0,0314$ $wR_2 = 0,0723$	$R_1 = 0,0176$ $wR_2 = 0,0372$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0237$ $wR_2 = 0,0402$	$R_1 = 0,0322$ $wR_2 = 0,0727$	$R_1 = 0,0222$ $wR_2 = 0,0379$
Restelektronendichten	-1,217 / 0,885	-1,716 / 2,440	-1,067 / 0,868
min. / max. $\Delta\rho$ [$10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$]			
Verbindung	$\text{Sm}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	
Kristallsystem		monoklin	
Raumgruppe, Formeleinheiten Z		$C2/c$ (Nr. 15), 4	
Gitterparameter (293 K) [pm, °]	a = 1573,2(3) b = 770,97 (19) c = 1073,3(2) $\beta = 98,19(3)$	a = 1564,5(3) b = 761,36(16) c = 1064,66(18) $\beta = 98,94(2)$	
Elementarzellenvolumen [10^6pm^3]	1288,6(5)	1252,8(4)	
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,591	4,858	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	17,323	20,692	
$F(000)$	1580	1616	
Kristallabmessungen [mm^3]	0,16·0,14·0,13	0,22·0,17·0,12	
Winkelbereich der Datensammlung	2,62 bis 28,16°	2,64 bis 28,11°	
(hkl)–Bereich	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$	$\pm 20, \pm 10, \pm 14$	
Zahl der gemessenen Reflexe	10824	10613	
Zahl der unabhängigen Reflexe	1558	1412	
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	1387	1290	
Interner R -Wert	0,0443	0,1358	
Zahl der verfeinerten Parameter		66	
GooF	0,981	1,057	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0143$; $wR_2 = 0,0299$	$R_1 = 0,0365$; $wR_2 = 0,0933$	
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0192$ $wR_2 = 0,0307$	$R_1 = 0,0392$ $wR_2 = 0,0953$	
Restelektronendichten	-0,991 / 0,770	-3,493 / 2,945	
min. / max. $\Delta\rho$ [$10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$]			

Tabelle 11: Punktlagen, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb).

	Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
$\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	La1	8f	0,1964(1)	0,1196(1)	0,6799(1)	87(1)
	La2	4e	$\frac{1}{2}$	0,0945(1)	$\frac{3}{4}$	108(1)
	I	4e	0	0,9842(1)	$\frac{1}{4}$	221(1)
	Si	8f	0,1597(1)	0,4627(2)	0,0296(1)	77(2)
	S1	8f	0,1451(1)	0,2569(2)	0,1465(1)	109(2)
	S2	8f	0,2805(1)	0,5692(2)	0,0855(1)	95(2)
	S3	8f	0,0685(1)	0,6517(2)	0,0423(1)	110(2)
	S4	8f	0,1504(1)	0,3988(2)	-0,1589(1)	103(2)
$\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	Pr1	8f	0,1973(1)	0,1208(1)	0,6803(1)	73(1)
	Pr2	4e	$\frac{1}{2}$	0,0979(1)	$\frac{3}{4}$	95(1)
	I	4e	0	0,9836(1)	$\frac{1}{4}$	184(1)
	Si	8f	0,1595(1)	0,4629(2)	0,0287(1)	66(2)
	S1	8f	0,1443(1)	0,2541(2)	0,1465(1)	93(2)
	S2	8f	0,2819(1)	0,5690(2)	0,0857(1)	80(2)
	S3	8f	0,0679(1)	0,6551(2)	0,0418(1)	94(2)
	S4	8f	0,1497(1)	0,3997(2)	-0,1618(1)	88(2)
$\text{Nd}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	Nd1	8f	0,1976(1)	0,1212(1)	0,6803(1)	99(1)
	Nd2	4e	$\frac{1}{2}$	0,0998(1)	$\frac{3}{4}$	123(1)
	I	4e	0	0,9833(1)	$\frac{1}{4}$	204(1)
	Si	8f	0,1593(1)	0,4625(1)	0,0282(1)	91(2)
	S1	8f	0,1442(1)	0,2532(1)	0,1462(1)	119(2)
	S2	8f	0,2822(1)	0,5685(1)	0,0858(1)	105(2)
	S3	8f	0,0677(1)	0,6564(1)	0,0408(1)	123(2)
	S4	8f	0,1494(1)	0,3997(1)	-0,1631(1)	109(2)
$\text{Sm}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	Sm1	8f	0,1983(1)	0,1221(1)	0,6803(1)	69(1)
	Sm2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1033(1)	$\frac{3}{4}$	93(1)
	I	4e	0	0,9822(1)	$\frac{1}{4}$	163(1)
	Si	8f	0,1590(1)	0,4624(1)	0,0272(1)	58(2)
	S1	8f	0,1437(1)	0,2510(1)	0,1457(1)	90(2)
	S2	8f	0,2827(1)	0,5682(1)	0,0860(1)	73(2)
	S3	8f	0,0674(1)	0,6587(1)	0,0394(1)	90(2)
	S4	8f	0,1487(1)	0,4006(1)	-0,1656(1)	76(2)
$\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	Tb1	8f	0,1995(1)	0,1237(1)	0,6795(1)	142(2)
	Tb2	4e	$\frac{1}{2}$	0,1114(1)	$\frac{3}{4}$	168(2)
	I	4e	0	0,9788(1)	$\frac{1}{4}$	221(2)
	Si	8f	0,1581(1)	0,4615(2)	0,0250(2)	121(4)
	S1	8f	0,1425(1)	0,2476(2)	0,1439(2)	157(3)
	S2	8f	0,2829(1)	0,5672(2)	0,0868(1)	140(3)
	S3	8f	0,0673(1)	0,6632(2)	0,0349(2)	159(4)
	S4	8f	0,1475(1)	0,4015(2)	-0,1700(2)	142(4)

Tabelle 12: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb).

	$\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Nd}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Sm}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	$\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$
Ln1-S2 ^a	294,5(2)	290,9(2)	290,2(1)	288,5(1)	284,7(2)
Ln1-S4 ^b	298,3(1)	292,6(2)	291,4(1)	288,5(1)	285,7(2)
Ln1-S3 ^c	298,6(2)	294,1(2)	293,6(1)	291,4(1)	287,9(2)
Ln1-S2 ^d	299,9(2)	296,8(2)	296,2(1)	294,5(1)	292,3(2)
Ln1-S4 ^d	305,6(2)	300,6(2)	299,9(1)	297,4(1)	294,5(2)
Ln1-S2 ^c	305,8(2)	301,2(2)	300,6(1)	297,8(1)	293,5(2)
Ln1-S1 ^c	310,0(2)	304,8(2)	303,9(1)	301,0(1)	297,1(2)
Ln1-S1 ^a	311,7(2)	307,7(2)	306,8(1)	305,0(1)	302,6(2)
Ln1-I ^f	345,4(1)	341,8(2)	341,9(1)	340,6(1)	341,3(1)
Ln2-S4 ^{d,g}	292,9(2)	288,3(2)	287,6(1)	285,1(1)	282,8(2)
Ln2-S1 ^{a,h}	297,4(1)	292,2(2)	291,5(1)	288,9(1)	286,0(2)
Ln2-S3 ^{d,g}	326,1(2)	322,0(3)	320,1(1)	316,5(1)	307,8(2)
Ln2-S3 ^{a,h}	329,5(2)	328,5(2)	330,0(1)	331,7(1)	338,8(1)
Ln2-I ^f	333,5(1)	326,1(2)	324,1(1)	319,6(1)	312,0(1)
Ln1-La1 ^j	450,2(1)	442,2(3)	440,7(1)	436,5(1)	430,1(1)
Ln1-La2	484,8(2)	476,0(4)	474,4(2)	470,1(2)	464,5(2)

Symmetrieoperationen siehe Seite 49

6.3 Strukturbeschreibungen

Die Lanthanid–Halogenid–Thiosilicate des Typs $\text{Ln}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sind alle isotyp miteinander und kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C2/c$. Die Ladungsneutralität der Verbindungen wird unter der Annahme der Oxidationszahlen +3 für Ln, +4 für Si, -2 für S und -1 für die Halogene erfüllt.

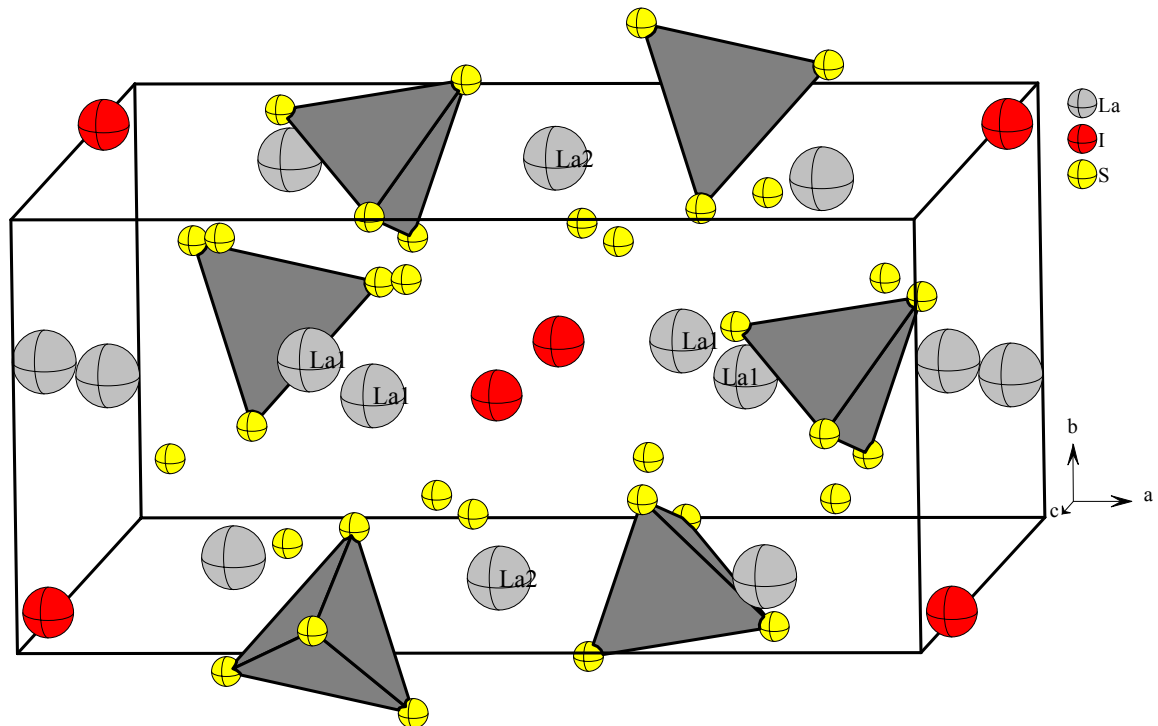


Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten sind als graue Tetraeder dargestellt.

Der Strukturtyp tritt bevorzugt bei großen Lanthanidkationen und Halogenidanionen auf. Die Iodide lassen sich noch bis zur Terbium–, die Bromide nur noch bis zur Gadolinium– und die Chloride nur noch bis zur Praseodymverbindung einkristallin darstellen. Daher erfolgt die detaillierte Vorstellung des Systems am Beispiel von $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$. Eine Ansicht der Struktur ist in Abbildung 17 wiedergegeben.

Die Halogenidionen sind trigonal planar von einem gleichschenkligen Dreieck umgeben, das von zwei La1 und einem La2 aufgespannt wird (siehe Abbildung 18). Sie kommen dabei in einem eindimensional unendlichen Tunnel entlang $[001]$ zu liegen, der von den Lanthaniden gebildet wird. Der kürzeste Abstand zweier Halogenidionen beträgt bei $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ 546,7 pm, der Winkel zwischen drei aufeinanderfolgenden Halogenidanionen $174,8^\circ$. Die trigonal planare Umgebung der Halogenide ermöglicht ihnen freies Schwingen

entlang der Tunnelrichtung, was sich in einem großen anisotropen Auslenkungsparameter U_{33} zeigt (s. Abbildung 19 und die Tabellen 20 bis 22).

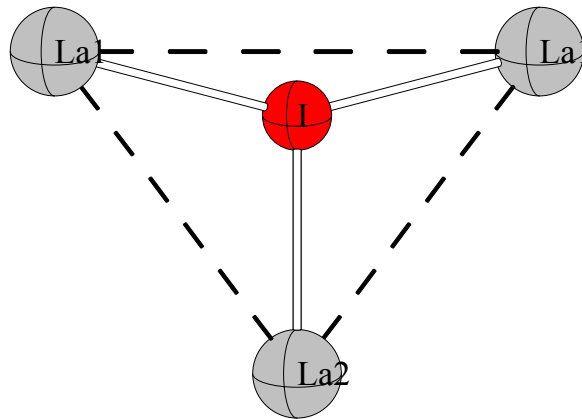


Abbildung 18: Das $[\text{ILa}_3]^{8+}$ -Kation.

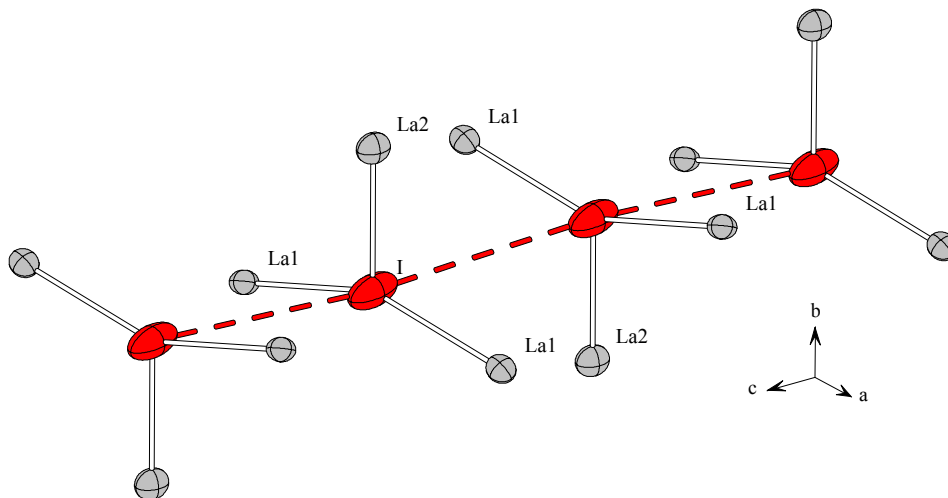
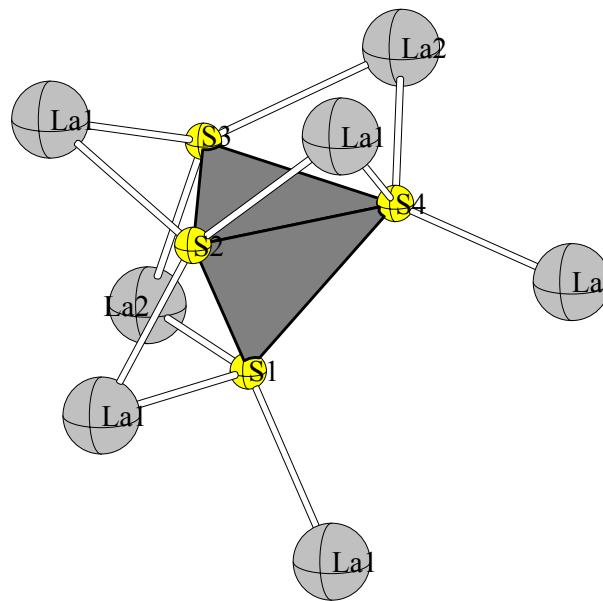
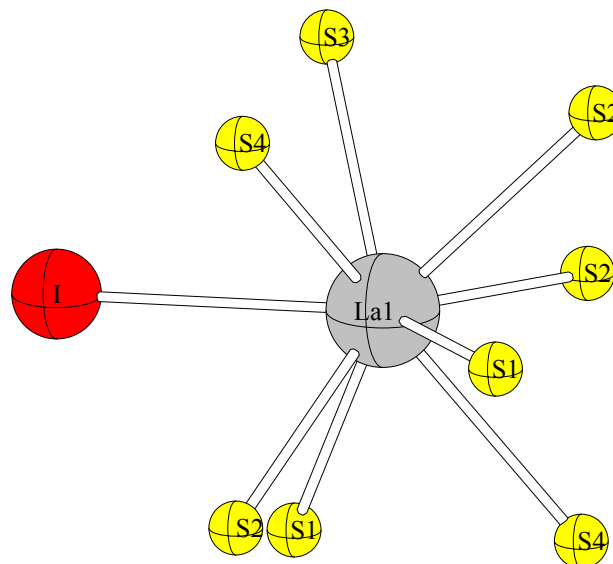


Abbildung 19: Iodkette mit Kationenumgebung in $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$; die Schwingungsellipsoide entsprechen 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Thiosilicatanionen liegen isoliert voneinander vor. Sie dienen als Abstandhalter zwischen den unterschiedlichen Lanthanid–Sulfid–Polyedern. Das Silicium wird in einem leicht verzerrten Tetraeder von vier Sulfidionen umgeben. Der Si–S–Abstand beträgt zwischen 210 und 213 pm. Fünf der sechs Kanten des Tetraeders werden von Lanthanidionen überbrückt (siehe Abbildung 20).

Abbildung 20: $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder mit kationischer Umgebung.

Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Lanthanidlagen bilden beide LaS_8I -Polyeder, die am ehesten als zweifach überkappte trigonale Prismen zu beschreiben sind. Die La1-I -Abstände sind dabei länger als die entsprechenden La2-I -Abstände.

Abbildung 21: $\text{La1S}_8\text{I}$ -Polyeder.

Das $\text{La1S}_8\text{I}$ -Polyeder (siehe Abbildung 21) wird von zwei S1 , drei S2 , einem S3 , zwei S4 und dem Halogenidion aufgespannt. Die Überkappung des trigonalen Prismas ist durch S1 ,

S2 und das Iodidion gegeben. Das durch diese Kappen aufgespannte Dreieck hat, bedingt durch den größeren La1–I–Abstand, den spitzesten Winkel mit knapp $53,7^\circ$ am Iod.

Die durch S1, S2 und S4 gebildete Grund– und die durch S2, S3 und S4 gebildete Deckfläche des Prismas liegen zueinander nahezu auf Deckung, während die Atome der Überkappungsebene auf Lücke stehen.

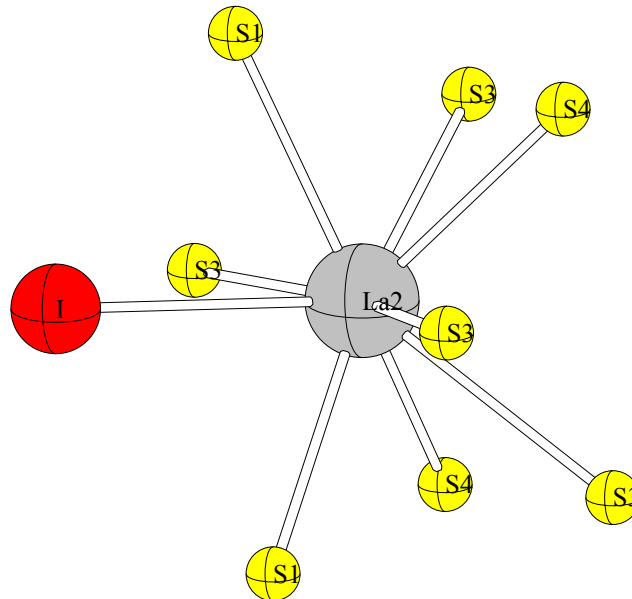


Abbildung 22: $\text{La}_2\text{S}_8\text{I}$ –Polyeder.

Das in Abbildung 22 dargestellte $\text{La}_2\text{S}_8\text{I}$ –Polyeder besteht aus dem Lanthanidion, zwei S1, vier S3, zwei S4 und dem Halogenidion. Beide S3, die zusammen mit dem Iodidion die Kappen des trigonalen Prismas bilden, liegen sich bezüglich des Lanthanions nahezu gegenüber. So bildet das Viereck S3–La2–S3–I ein Drachenviereck mit einem S3–La–S3–Winkel von etwa 164° .

Die dreidimensionale Struktur ergibt sich durch die Verknüpfung der Lanthanid–Sulfid–Polyeder untereinander. Durch Flächen– (in $[010]$ –Richtung) und Kantenverknüpfung (in $[001]$ –Richtung) bilden die La_1S_8 –Polyeder eine zweidimensionale unendliche Schicht $\infty^2[\text{La}_1\text{S}_4]$ parallel zur (100) –Ebene. Die La_2S_8 –Polyeder sind über Kanten zu einer eindimensionalen Kette $\infty^1[\text{La}_2\text{S}_6]$ verknüpft, die entlang $[001]$ verläuft (s. Abbildung 23). Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ –Tetraeder stellen verknüpfende Bindeglieder zwischen den La_1S_4 –Schichten und den La_2S_6 –Ketten dar.

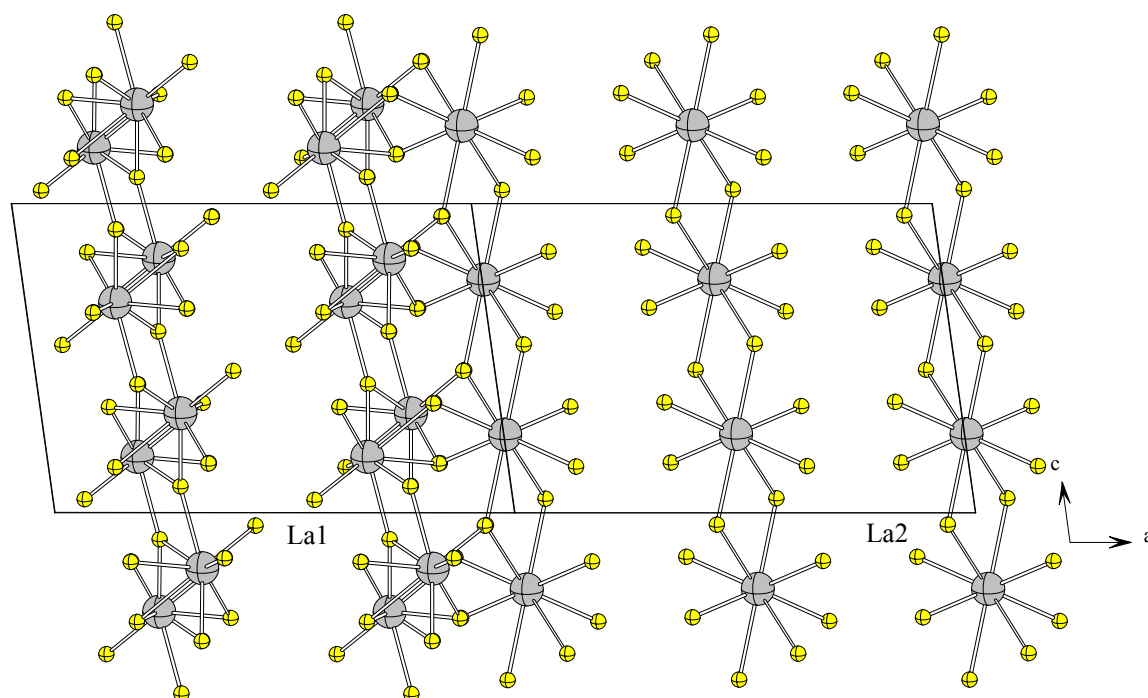


Abbildung 23: Verknüpfung der $\infty^2[\text{La}_1\text{S}_4]$ -Schichten und der $\infty^1[\text{La}_2\text{S}_6]$ -Ketten. Zwei Elementarzellen sind eingezeichnet, wobei der Übersichtlichkeit halber in der linken Zelle nur die Schichten, in der rechten nur die Ketten wiedergegeben sind. Die Verknüpfung dieser Bauelemente ist in der Mitte dargestellt.

Strukturvergleiche: $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb), $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$

(Ln = La–Nd, Sm, Gd), $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ (Ln = La–Pr)

Die Gitterkonstanten a, b und c nehmen von $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ zu $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ um etwa 3% ab, der monokline Winkel β wächst von $98,0^\circ$ auf $98,9^\circ$ an.

Während in der Reihe $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Nd}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Sm}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ die Koordinationszahl 9 für Ln1 erhalten bleibt, erniedrigt sie sich für Ln2 auf 7 (s. Abbildung 24). Es folgt eine Gegenüberstellung der Verbindungen $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, da die Änderungen der jeweiligen Parameter fließend von der Lanthan- zur Terbiumverbindung verlaufen.

Die Abweichungen zwischen den $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraedern der beiden Verbindungen sind nur marginal. Die Abstandsänderungen belaufen sich auf unter 1 pm, die Variation der Bindungswinkel liegt unter $1,4^\circ$. Die kürzesten Abstände zwischen zwei Iodidionen in den Kanälen nimmt von $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ zu $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ von 546,7 pm auf 533,3 pm ab. Der sich zwischen drei aufeinander folgenden Iodidionen bildende Winkel beträgt bei der Lanthanverbindung $174,8^\circ$ und verringert sich geringfügig auf $173,1^\circ$ bei der Terbiumverbindung.

Die Ln1–S–Abstände nehmen im Durchschnitt von der Lanthan– zur Terbiumverbindung um 11,3 pm ab. Die Abweichungen von diesem Mittelwert belaufen sich auf maximal 3,7 pm. Der Ln1–I–Abstand verringert sich um 4,1 pm. Während in $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ die Ln–I–Abstände noch relativ dicht beieinander liegen (für La1–I bei 345,4 pm, für La2–I bei 333,5 pm), wächst diese Differenz zum $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ deutlich an: Tb1–I liegt bei 341,3 pm, Tb2–I bei 312,0 pm. Die Änderungen der Ln2–Umgebung ist insgesamt wesentlich auffälliger. Die Abstände des Zentralteilchens zu $\text{S}4^{\text{d,g}}$ schrumpfen um 10,1 pm, die zu $\text{S}1^{\text{a,h}}$ um 11,4 pm, jene zu $\text{S}3^{\text{d,g}}$ sogar um 18,3 pm. Dafür entfernen sich $\text{S}3^{\text{a,h}}$ von 329,5 pm auf 338,8 pm, also um 9,3 pm vom Zentralteilchen.

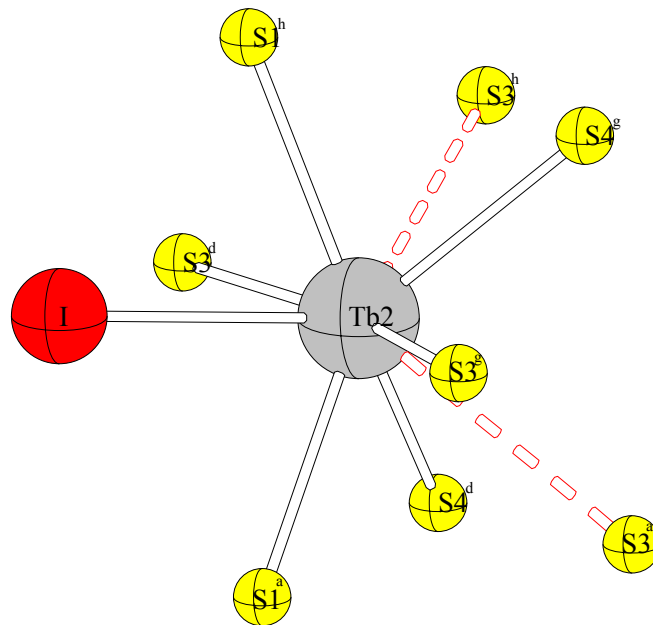


Abbildung 24: Tb2–Umgebung in $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$. Die aufgeweiteten Abstände zu $\text{S}3^{\text{a,h}}$ sind rot gestrichelt eingezeichnet.

Diese Aufweitung ist so ausgeprägt, daß an dieser Stelle nicht mehr von einer neunfachen, sondern nur noch von einer siebenfachen Koordination bei Tb2 zu sprechen ist (s. Abbildung 24). Der Abstand zum Iodidion verringert sich von der Lanthan– zur Terbiumverbindung um 21,5 pm und liegt damit im erwarteten Bereich beim Übergang von La^{3+} in neunfacher, zu Tb^{3+} in siebenfacher Koordination; werden die Ionenradien mit den entsprechenden Koordinationszahlen zugrundegelegt, so ergibt sich mit 135,6 pm (La^{3+} , KZ 9) und 112 pm (Tb^{3+} , KZ 7) [2] eine Abnahme um 23,6 pm.

In der Reihe der Bromidthiosilicate $\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Nd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Sm}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ nehmen die Gitterkonstanten erwartungsgemäß kontinuierlich ab. Die monoklinen Winkel liegen um 97° .

Wie bei den Lanthanid–Iodid–Thiosilicaten nimmt auch bei den Lanthanid–Bromid–Thiosilicaten mit fortschreitender Lanthanidkontraktion die Koordinationszahl für Ln2 von 9 auf 7 ab. Wird die Gadolinium– der Lanthanverbindung gegenüber gestellt, so vergrößert sich der $\text{Ln}2\text{–S}3^{\text{b,h}}$ –Abstand von 329,7 pm auf 347,9 pm. Beim Vergleich der entsprechenden $\text{Ln}1\text{–Br}$ –Abstände scheint ihr Verhalten beim Übergang von $\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ zu $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ ebenfalls auf eine Erniedrigung der Koordinationszahl für Ln1 hinzudeuten, in diesem Falle von 9 auf 8; so betragen die zugehörigen Werte 334,5 pm ($\text{La}1\text{–Br}$) und 339,5 pm ($\text{Gd}1\text{–Br}$).

Auch die Reihe der Lanthanid–Chlorid–Thiosilicate zeigt eine analoge Tendenz zur Erniedrigung der Ln–S – und der Ln–Cl –Abstände. Die $\text{Ln}2\text{–S}3^{\text{a,h}}$ – und $\text{Ln}1\text{–S}1$ – zeigen Maxima, die $\text{Ln}1\text{–S}2^{\text{c}}$ –Abstände ein Minimum für $\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$. Der wachsende $\text{Ln}1\text{–Cl}$ –Abstand scheint für den Verlust der Stabilität innerhalb des Strukturtyps für kleinere Ln^{3+} –Kationen verantwortlich zu sein. Gut gewachsene Kristalle von $\text{Nd}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ konnten nicht mehr erhalten werden.

In allen drei Serien von Verbindungen schrumpft, entsprechend der Lanthanidkontraktion, der kürzeste Ln–Ln –Abstand.

Strukturvergleich: $\text{La}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (X = Cl, Br, I)

Die Gitterkonstanten a und b nehmen in der Reihe $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ wie erwartet ab (um etwa 3%), während bei c eine leichte Aufweitung um etwa 1% zu verzeichnen ist. Der monokline Winkel β schrumpft von $98,0^\circ$ (Iodid) über $97,3^\circ$ (Bromid) bis zu $96,9^\circ$ (Chlorid). Daraus resultierten Volumenabnahmen in der beschriebenen Reihe von 2,1% und 1,3%.

Das Thiosilicat–Tetraeder erfährt kaum Veränderungen in der Reihe $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ nach $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$. Die Abstände zwischen dem zentralen Silicium und den Sulfidionen variieren zwischen den Verbindungen um maximal 1,1 pm, die S–Si–S –Winkel um weniger als $0,5^\circ$. Die kürzesten Abstände in der Halogenkette nehmen vom $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ zum $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ zu. So betragen sie 546,7 pm (Iodid), 549,2 pm (Bromid) und 550,7 pm (Chlorid). Die Winkel zwischen drei aufeinander folgenden

Halogenidionen nähern sich in der beschriebenen Abfolge immer mehr 180° : $174,8^\circ$ (Iodid), $177,4^\circ$ (Bromid), $179,6^\circ$ (Chlorid).

Eine nur leichte Änderung erfahren die Abstände zwischen La1 und $\text{S2}^{\text{a,c}}$ bzw. $\text{S4}^{\text{b,d}}$. Hier liegen die Abweichungen jeweils unter 2 pm. Größere Änderungen zeigen die Abstände La1-S1^{a} (Zunahme um 4,2 pm), La1-S2^{d} (Zunahme um 5,9 pm), La1-S3^{c} (Abnahme um 6,7 pm) und La1-S1^{e} , bei dem die Abnahme innerhalb der homologen Reihe sogar 10,6 pm beträgt. Insgesamt nimmt die Summe der Abstände des La1S_8 -Polyeders von der Iodid- zur Chloridverbindung um 9,3 pm ab. Die Abnahme des La1-X -Abstandes ($\text{X} = \text{Halogen}$) beträgt 16,2 pm, was zu niedrig erscheint. So sinken beispielsweise die mittleren Abstände La-X von LaI_3 nach LaCl_3 von 335 pm auf 294 pm [111]. Während demnach die Halogenidionen sich immer weiter aus der Umgebung von La1 entfernen, schrumpfen die Abstände zu den Sulfidionen, was praktisch einen Übergang zu einer achtfachen Koordination bedeutet.

Die Abstände zwischen La2 und $\text{S4}^{\text{d,g}}$ bzw. $\text{S3}^{\text{a,h}}$ erfahren in der besagten Verbindungsreihe Änderungen. Zwischen La2 und $\text{S1}^{\text{a,h}}$ wird eine Aufweitung um 6,9 pm, zwischen La2 und $\text{S3}^{\text{d,g}}$ um 9,1 pm beobachtet. Insgesamt tritt aber nur eine leichte Änderung der Summe der La2-S -Abstände von 2,8 pm auf. Die Verringerung des Abstandes zwischen La2 und dem Halogenidion sind weitaus deutlicher ausgeprägt. Von 334 pm in $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ über 314 pm in $\text{La}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ hin zu 297 pm in $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ schrumpft er um 37 pm, was damit eher in Einklang mit den in der Literatur zu findenden Werten ist. Danach wird bei La2 im Gegensatz zu La1 keine Erniedrigung der Koordination innerhalb der besagten Verbindungsreihe beobachtet.

6.4 Magnetische Messungen und Interpretation

Das magnetische Verhalten der Verbindungen $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (X = Cl, Br, I) wird mit einem SQUID–Magnetometer im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K untersucht. Bei der Deutung werden kooperative magnetische Effekte und im Falle von $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (X = Cl, Br, I) noch zusätzlich Ligandenfeldeffekte berücksichtigt.

6.4.1 $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$

Wie sich bereits bei den magnetischen Untersuchungen von $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ (s. Kapitel 5.4.1) herausgestellt hat, zeigt das Ligandenfeld keinen Einfluß auf den Grundzustand von Gd^{3+} als $^8\text{S}_{7/2}$ –System. Die Gadoliniumverbindung $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ eignet sich besonders als Modellsystem zur Untersuchung kooperativer magnetischer Phänomene im System der Lanthanid–Halogenid–Thiosilicate, da hier nur der Einfluß von magnetischen Wechselwirkungen zum Tragen kommt.

Abbildung 25 zeigt die reziproke magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1}), Abbildung 26 das magnetische Moment (μ) und Abbildung 27 die magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}) von $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ in einem magnetischen Feld von 5 kOe in Abhängigkeit von der Temperatur. Messungen bei 10 kOe zeigen eine Feldstärkeabhängigkeit, die sich auf magnetische Sättigungseffekte zurückführen läßt.

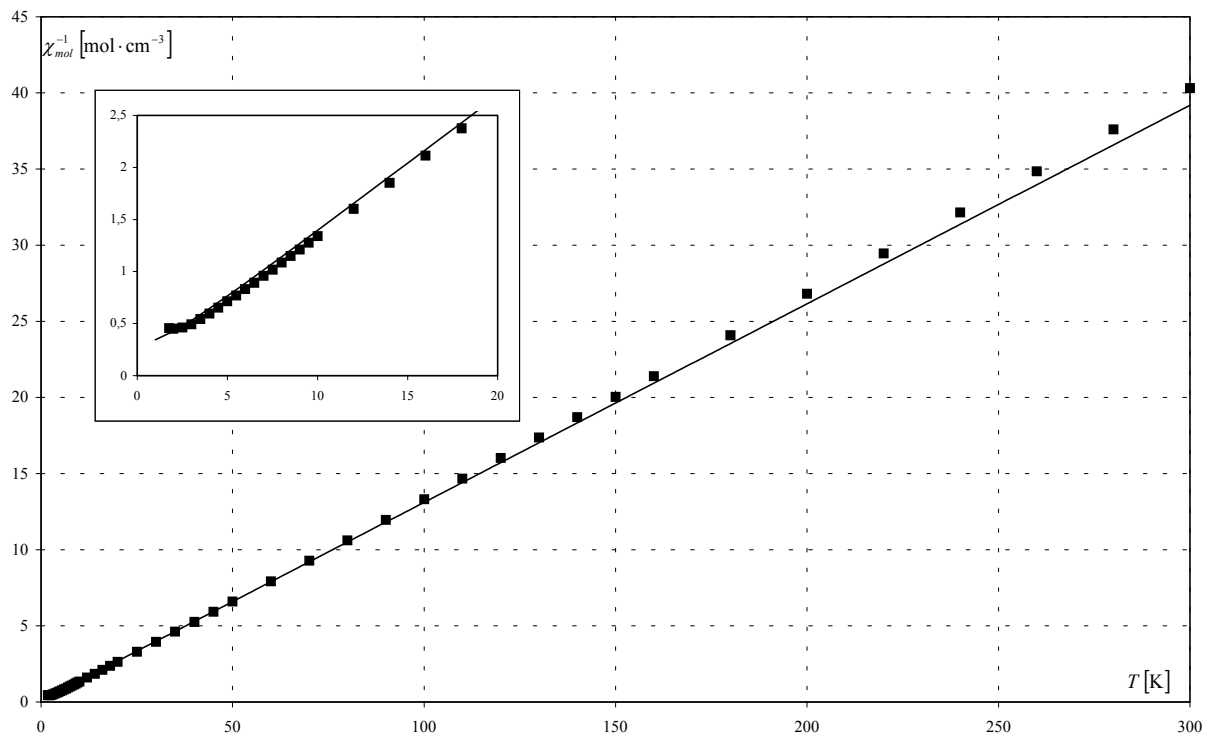


Abbildung 25: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$.

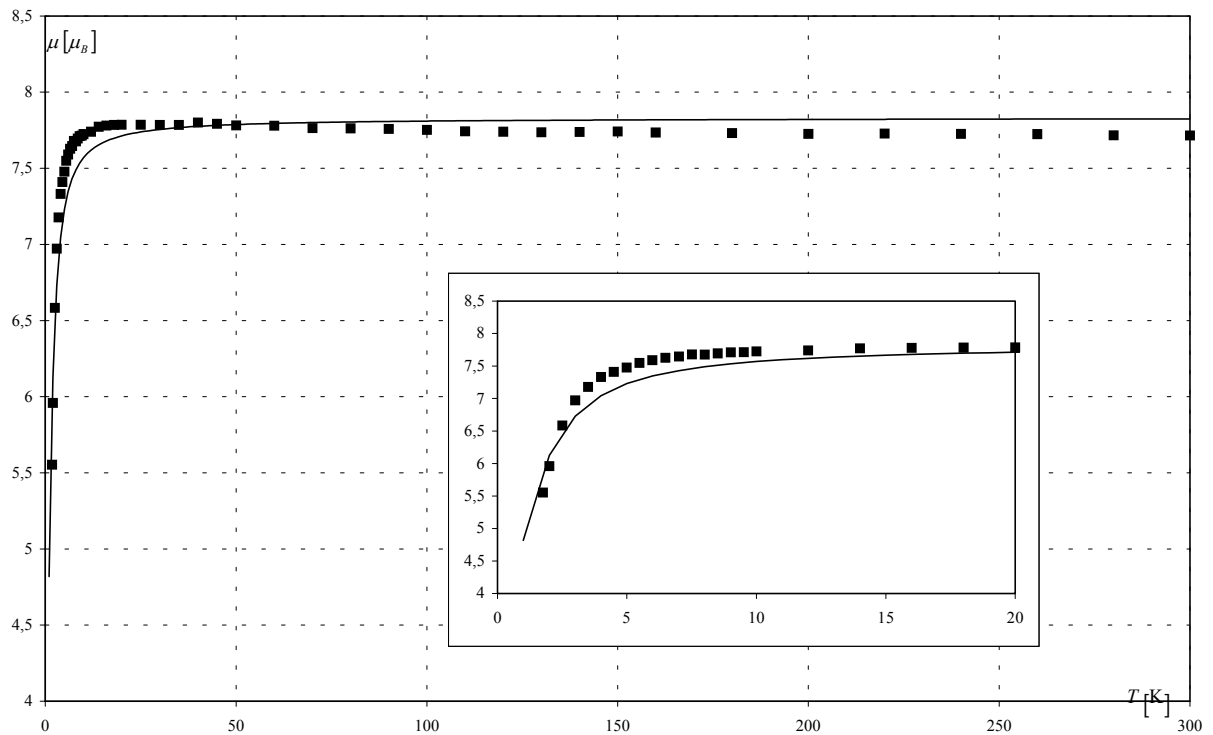


Abbildung 26: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (—) magnetischen Momente für $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$.

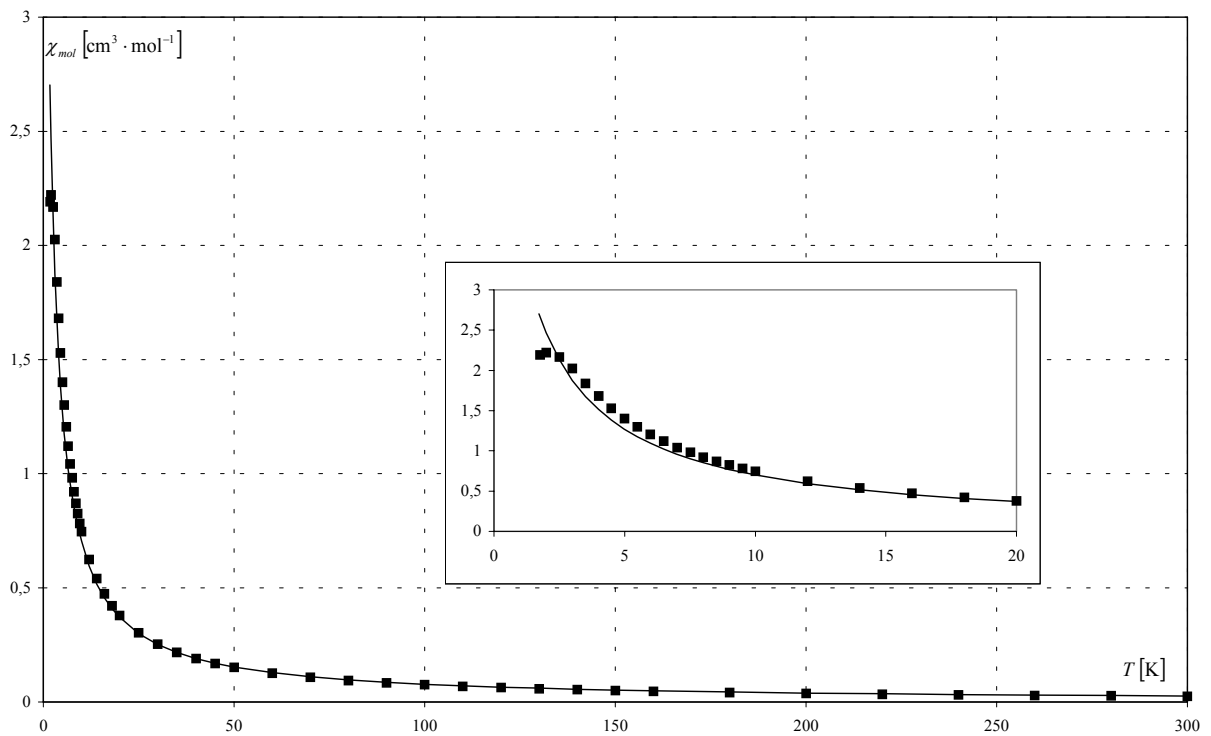


Abbildung 27: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (–) magnetischen Suszeptibilität für $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$.

Das Abknicken der $\chi_{mol}-T$ -Kurve bei etwa 2,4 K (s. Abbildung 27) weist auf die Existenz einer NÉEL-Temperatur hin. Kooperative magnetische Effekte zwischen den Gadoliniumionen lassen sich auch hier durch das Molekularfeldmodell, Gl. (4.27), beschreiben. Hier repräsentiert $(\chi'_{mol})^{-1}$ die berechnete reziproke magnetische Suszeptibilität mit eingerechneten Sättigungseffekten nach der BRILLOUIN-Funktion. Die beste Anpassung der berechneten an die beobachteten χ_{mol}^{-1} -Werte ergibt eine Molekularfeldkonstante von $\lambda = -0,15 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung von berechneten und beobachteten magnetischen Werten ist den Abbildungen 25 bis 27 zu entnehmen. Das negative Vorzeichen deutet auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Gadoliniumionen hin, was mit relativ kurzen $\text{Gd}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$ -Abständen (s. Tabelle 9) zu vereinbaren ist.

6.4.2 $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$

In Abbildung 28 ist die beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1}), in Abbildung 29 das magnetische Moment (μ) für $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ bei einer Feldstärke von 0,1 kOe in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben.

Zur Deutung des magnetischen Verhaltens werden zunächst ligandenfeldtheoretische Rechnungen analog der Beschreibung für die Verbindung $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ in Kapitel 5.4.2 durchgeführt. Die magnetischen Suszeptibilitäten für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Terbiumionen werden unter Berücksichtigung der Spin–Bahn–Kopplung und des Ligandenfeldes nach dem AO–Modell berechnet. Die hierfür benötigten Angular–Overlap–Parameter e_σ und e_π für die σ – bzw. π –Wechselwirkung zwischen Tb^{3+} – und S^{2-} –Ionen werden aus Kristallfeldparametern von PrS [110] unter Verwendung der Abstandsabhängigkeit von d^{-7} umgerechnet (siehe Tabelle 12); die Mittelung der Suszeptibilitäten über die beiden Lagen ergibt χ'_{mol} .

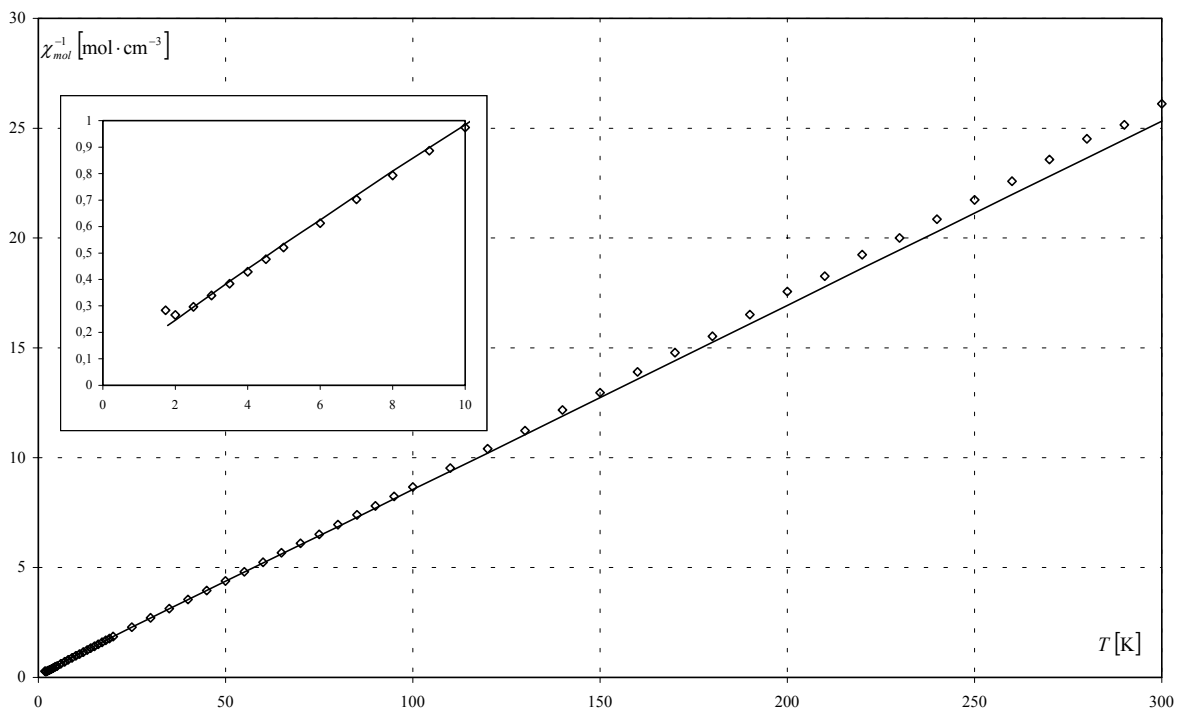


Abbildung 28: Vergleich der beobachteten (\diamond) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$.

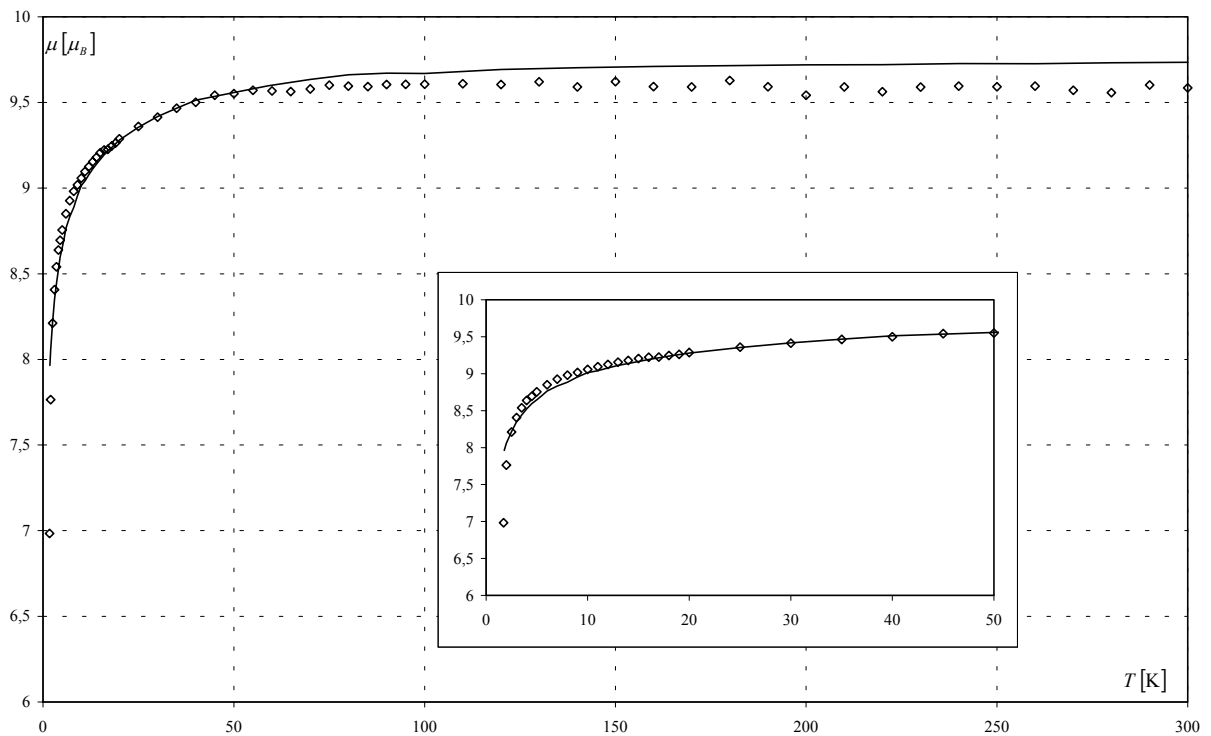


Abbildung 29: Vergleich der beobachteten (\diamond) und berechneten (—) magnetischen Momente für $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$.

Auch hier ergibt sich eine Abweichung zwischen berechneten (χ'_{mol}) und beobachteten Suszeptibilitätswerten. Durch Berücksichtigung von magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Terbiumionen nach der Molekularfeldnäherung gemäß Gleichung (4.27) wird im Bereich tiefer Temperatur eine sehr zufriedenstellende Übereinstimmung mit einer Molekularfeldkonstanten von $\lambda = -0,01 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ (s. die Abbildungen 28 und 29) gefunden. Das negative Vorzeichen läßt auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Terbiumionen schließen, was im Einklang mit den recht kurzen $\text{Tb}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ -Abständen (s. Tabelle 12) steht. Der Wiederanstieg in der reziproken magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen (s. Abbildung 28) weist auf eine NÉEL-Temperatur von etwa 2 K hin.

6.4.3 $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (X = Cl, Br, I)

Die beobachtete reziproke magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1}) und das magnetische Moment (μ) in Abhängigkeit von der Temperatur sind für die Verbindung $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ in den Abbildungen 30 und 31, für $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ in 32 und 33 und für $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ in 34 und 35 bei einer Feldstärke von jeweils 5 kOe dargestellt. Messungen der magnetischen

Suszeptibilität bei 10 kOe und 1 kOe für $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ zeigen keinerlei Unterschied, so daß in diesem Meßbereich keine Feldstärkeabhängigkeit beobachtet wird. Zur Deutung des magnetischen Verhaltens werden zunächst ligandenfeldtheoretische Rechnungen durchgeführt. Die magnetischen Suszeptibilitäten für die beiden kristallographisch unterschiedlichen Praseodymionen werden jeweils unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, der Spin–Bahn–Kopplung und des Ligandenfeldes nach dem AO–Modell berechnet. Der Einfluß des Magnetfeldes wird durch den Magnetfeldoperator $\mu_B \mathbf{H}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$ beschrieben. Zu den Rechnungen werden alle 91 möglichen Zustände innerhalb des L, S, J, M_J –Quantisierungsschemas für die f^2 –Elektronenkonfiguration des Pr^{3+} –Kations herangezogen. Die Elektronenwechselwirkungsparameter (F_2, F_4, F_6) und die Spin–Bahn–Kopplungskonstante ζ werden der Literatur [112] entnommen. Sie sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

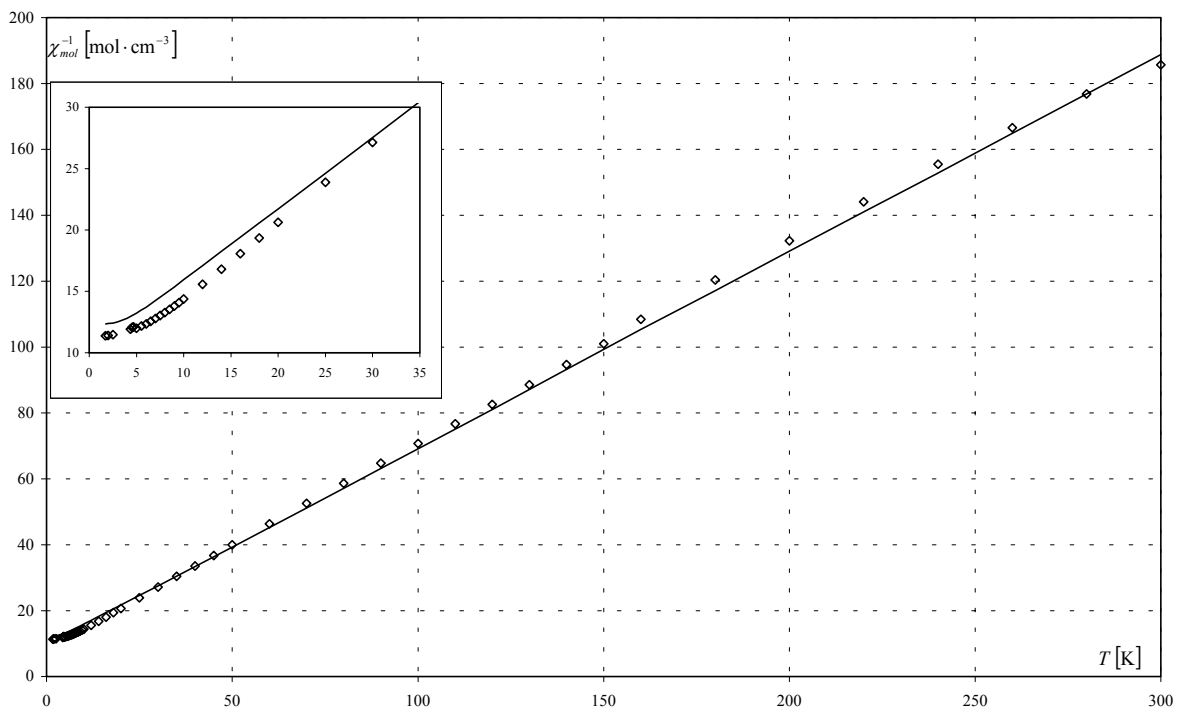
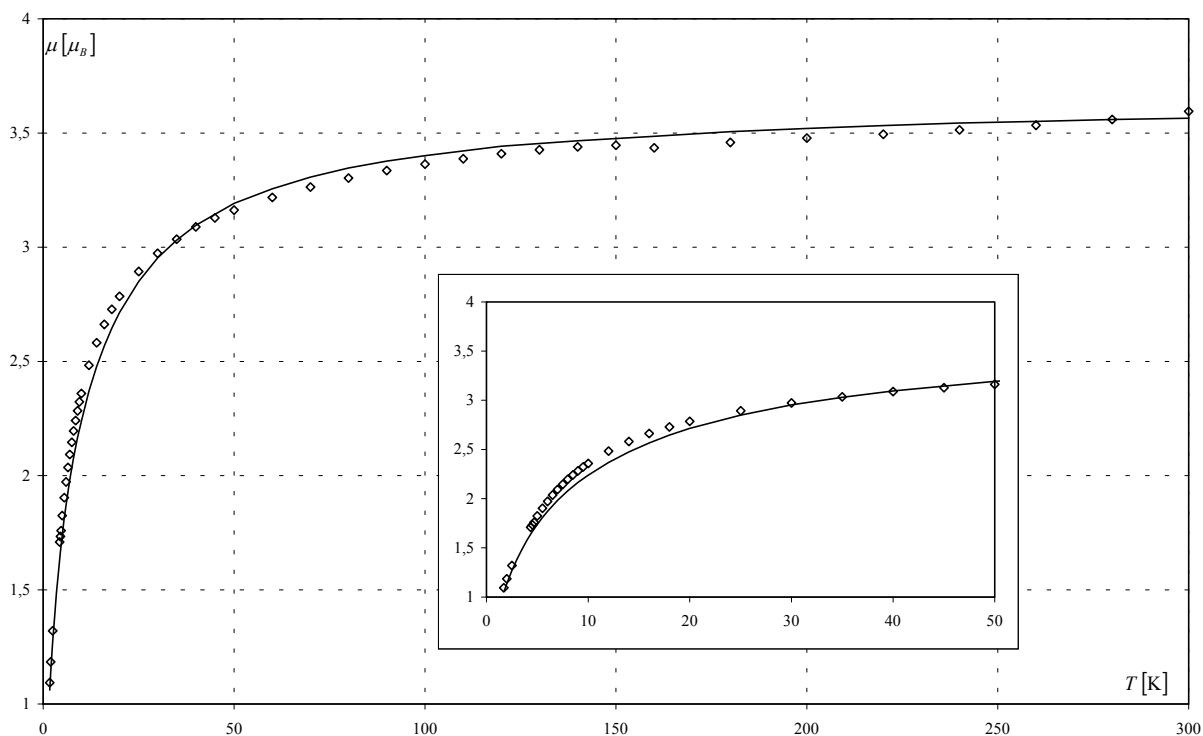
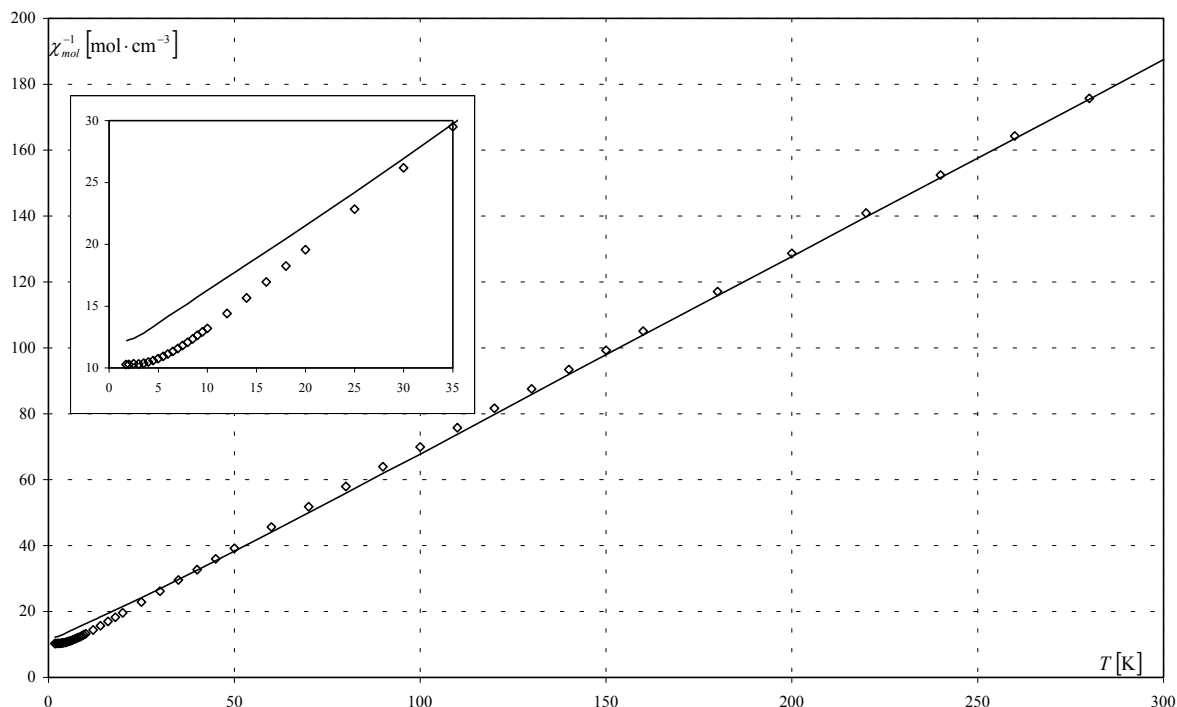


Abbildung 30: Vergleich der gemessenen (\diamond) und berechneten (–) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$.

Abbildung 31: Vergleich der gemessenen (\diamond) und berechneten (—) magnetischen Momente für $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$.Abbildung 32: Vergleich der gemessenen (\diamond) und berechneten (—) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$.

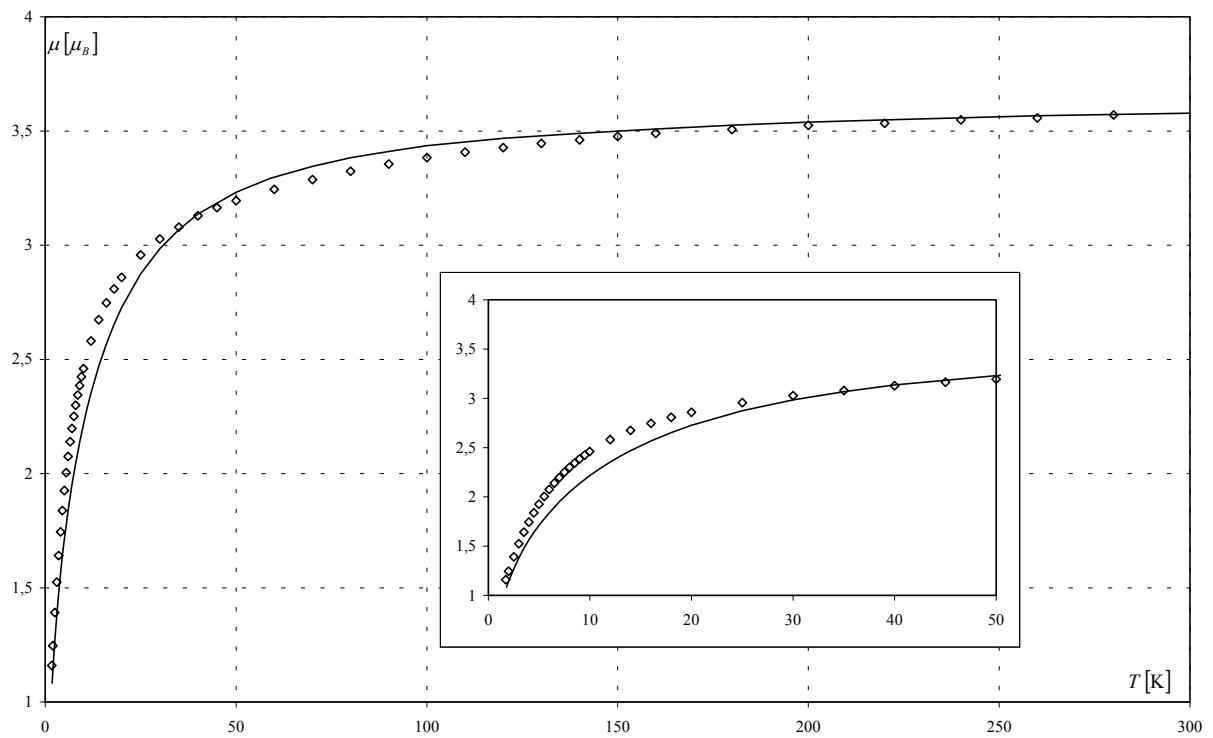


Abbildung 33: Vergleich der gemessenen (\diamond) und ($-$) berechneten magnetischen Momente für $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$.

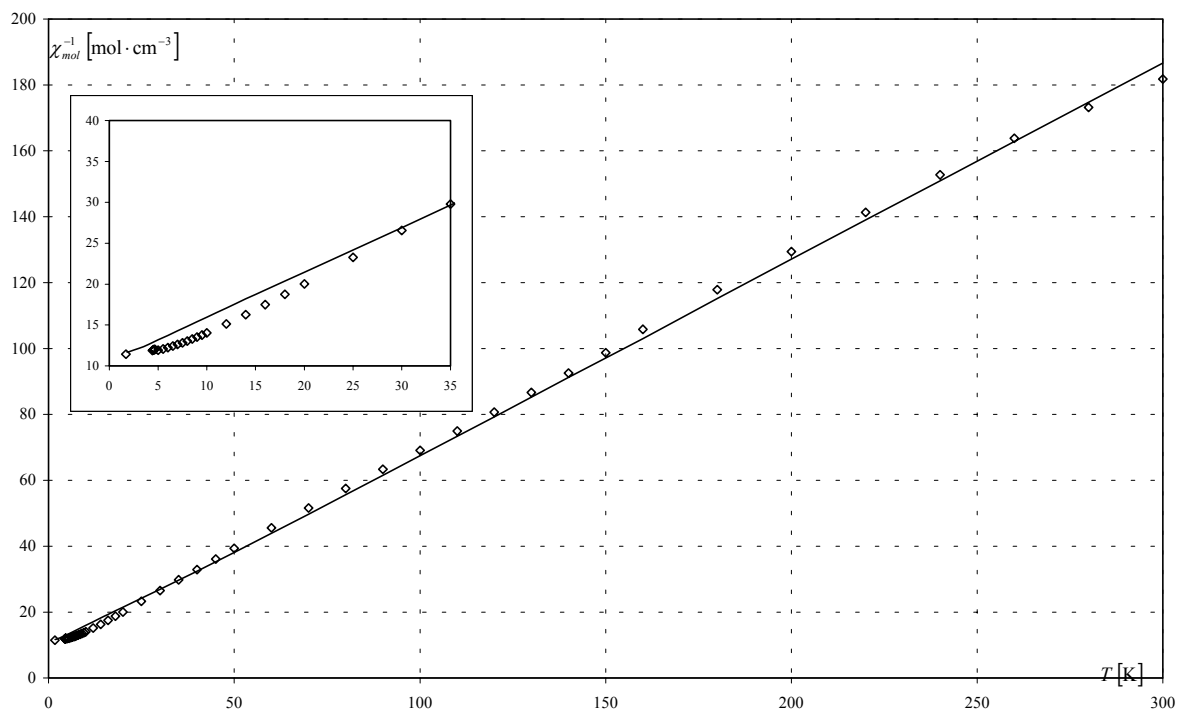
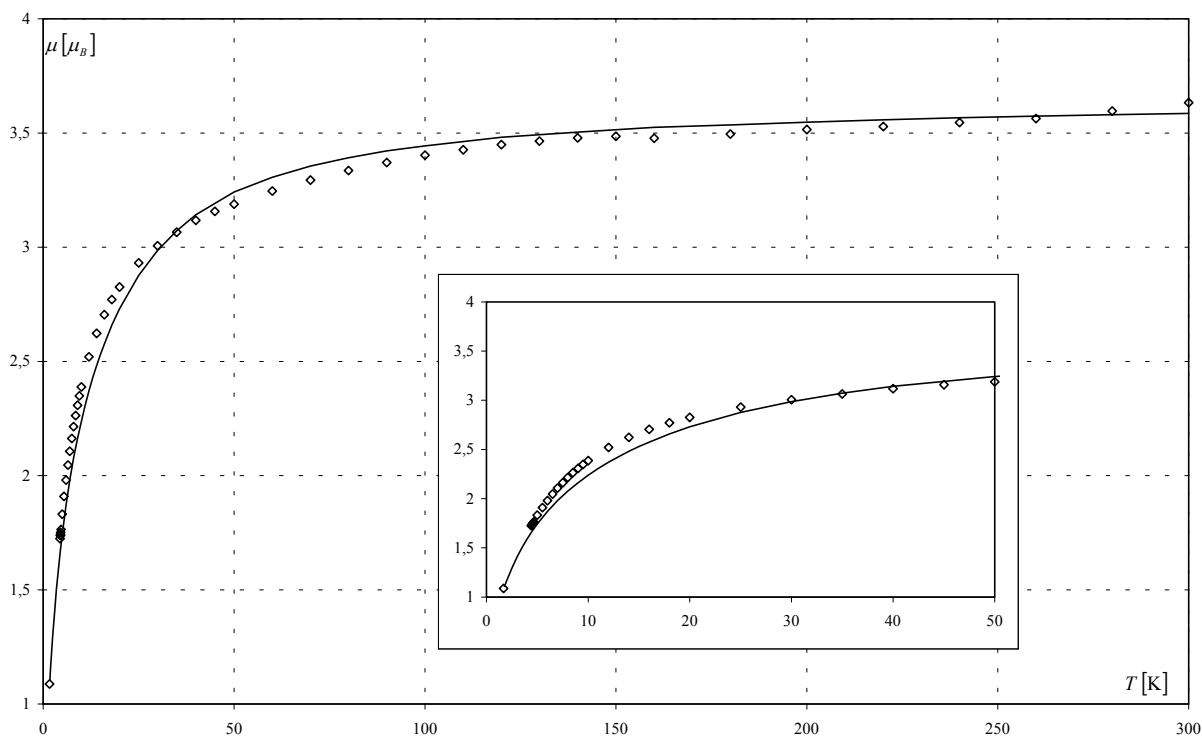


Abbildung 34: Vergleich der gemessenen (\diamond) und berechneten ($-$) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$.

Abbildung 35: Vergleich der gemessenen (\diamond) und (-) berechneten magnetischen Momente für $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$.Tabelle 13: Verwendete Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma(d), e_\pi(d)$ [cm^{-1}] und Basissatz für Pr^{3+} in $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (X = Cl, Br, I).

Pr^{3+}	F_2	305,4
	F_4	51,88
	F_6	5,321
	ζ	729,5
	Basissatz:	$^3P, ^3F, ^3H, ^1S, ^1D, ^1G, ^1I$
Pr-Cl, $d = 273$ pm	$e_\sigma(d); e_\pi(d)$	455; 185
Pr-Br, $d = 304$ pm	$e_\sigma(d); e_\pi(d)$	213; 74
Pr-I, $d = 332$ pm	$e_\sigma(d); e_\pi(d)$	156; 42
Pr-S, $d = 289$ pm	$e_\sigma(d); e_\pi(d)$	139; 57

Die Angular–Overlap–Parameter e_σ und e_π für die σ - bzw. π -Wechselwirkung zwischen Pr^{3+} - und S^{2-} -Ionen werden aus Kristallfeldparametern von PrS [110] unter Verwendung der Abstandsabhängigkeit von d^7 errechnet, s. Gl. (4.18). Die AO-Parameter e_σ und e_π für die σ - bzw. π -Wechselwirkung von Praseodym mit den jeweiligen Halogenidionen werden aus Kristallfeldparametern der jeweiligen Praseodymtrihalogenide PrCl_3 [113],

PrBr_3 [114] und PrI_3 [115] ebenfalls unter Verwendung der Abstandsabhängigkeit von d^7 ermittelt, s. Gl. (4.18). Die Werte für die entsprechenden Abstände zwischen Praseodymion und Ligand sind in Tabelle 13 wiedergegeben.

Es ergeben sich jeweils Abweichungen zwischen berechneten (χ'_{mol}) und beobachteten Suszeptibilitätswerten. Durch Berücksichtigung von magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Praseodymionen nach der Molekularfeldnäherung gemäß Gleichung (4.27) werden zufriedenstellende Übereinstimmungen mit $\lambda = -6 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ für $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$, mit $\lambda = -5 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ für $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ und mit $\lambda = -4 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ für $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ (s. dazu die Abbildungen 30 bis 35) erhalten.

Die negativen Molekularfeldkonstanten lassen in allen drei Fällen auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Praseodymionen schließen. Die Abnahme der Stärke der Wechselwirkungen vom Chlorid zum Iodid steht im Einklang mit der Zunahme des kürzesten $\text{Ln}^{3+}\text{--Ln}^{3+}$ -Abstandes von 438 pm über 440 pm nach 442 pm in diesen Verbindungen.

7 Lanthanid–Chlorid–Sulfid–Thiosilicate des Typs $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)

7.1 Synthese

Einkristalline Verbindungen vom Typ $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) werden aus den Elementen selbst erhalten. Lanthanidmetallspäne, Schwefelpulver, Siliciumpulver und Chlorgas (etwa 100 mbar) werden im Stoffmengenverhältnis von 1 : 2 : 0,33 : 0,3 in einer Quarzglasampulle eingeschmolzen und zehn Tage in einem Zweizonenofen einem Temperaturgradienten von 1273 nach 1073 K ausgesetzt. Es werden luftstabile, durchsichtige Kristalle in der Mitte der Ampullen erhalten. Die Kristalle von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ sind schwach violett, jene von $\text{Sm}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ orangerot und zeigen damit die Farben der jeweiligen dreiwertigen Lanthanidionen.

7.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die erhaltenen Kristalle der Thiosilicate des Typs $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ werden mit Ethanol gewaschen. Es wird jeweils ein gut ausgebildeter Kristall ausgewählt und auf einem Goniometerkopf fixiert. Die Datensammlung wird mit dem IPDS durchgeführt. Die Datenanalyse legt die orthorhombische Raumgruppe *Pnma* nahe. Die Strukturbestimmung erfolgt mit Hilfe Direkter Methoden und Differenzfourieranalysen. Nach numerischer Absorptionskorrektur mit allgemeinen Kristallformen als freien Startparametern werden die Kristallstrukturen gelöst.

Da die Raumgruppe *Pnma* sehr oft bei Vorliegen von Verzwillingung vorgetäuscht wird, werden auch Versuche unternommen, Zwillings-elemente zu finden oder eine Strukturlösung in einem System niedrigerer Symmetrie vorzunehmen. Diese Versuche führen zu keiner Verbesserung des Ergebnisses.

Einzelheiten zur Strukturuntersuchung enthält Tabelle 14, Atomlagen und ausgewählte interatomare Abstände sind in den Tabellen 15 und 16 angegeben. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind in Tabelle 23 auf Seite 109 aufgeführt.

Tabelle 14: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ (Ln = Nd, Sm).

Verbindung	$\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$	$\text{Sm}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe, Formeleinheiten Z	$Pnma$ (62), 8	$Pnma$ (62), 8
Gitterparameter (293 K) [pm]	a = 1240,3(2) b = 1035,8(2) c = 1616,4(3)	a = 1230,0(2) b = 1029,0(2) c = 1606,1(3)
Elementarzellenvolumen [10^6pm^3]	2076,5(7)	2032,8(7)
Röntgenographische Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	4,405	4,620
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	16,289	18,646
$F(000)$	2456	2504
Kristallabmessungen [mm^3]	0,074·0,148·0,148	0,24·0,18·0,11
Winkelbereich der Datensammlung	2,34° bis 28,24°	2,54° bis 28,25°
(hkl)–Bereich	$\pm 16, \pm 13, \pm 21$	$\pm 16, \pm 13, \pm 21$
Zahl der gemessenen Reflexe	35167	32851
Zahl der unabhängigen Reflexe	2686	2446
Beobachtete Reflexe mit $F > 2\sigma$	2565	2041
Interner R -Wert	0,2614	0,1070
Zahl der verfeinerten Parameter	116	116
GooF	1,178	0,897
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0323$ $wR_2 = 0,0832$	$R_1 = 0,0198$ $wR_2 = 0,0368$
R -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0,0345$ $wR_2 = 0,0947$	$R_1 = 0,0306$ $wR_2 = 0,0384$
Restelektronendichten	-2,203/3,810	-1,467 / 1,150
min. / max. $\Delta\rho$ [$10^{-6}\text{e}\cdot\text{pm}^{-3}$]		

Tabelle 15: Punktlagen, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{äq}}$ [pm^2] für $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ (Ln = Nd, Sm).

	Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{äq}}$
$\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$	Nd1	8d	0,8837(1)	0,0354(1)	0,6116(1)	78(1)
	Nd2	4c	0,6130(1)	$\frac{1}{4}$	0,6252(1)	73(1)
	Nd3	4c	0,3764(1)	$\frac{1}{4}$	0,3621(1)	69(1)
	Nd4	8d	0,6872(1)	0,0432(1)	0,4050(1)	104(1)
	Cl1	8d	1,1038(1)	0,0480(2)	0,5601(1)	158(3)
	Si1	4c	0,8857(2)	$-\frac{1}{4}$	0,7393(1)	75(4)
	Si2	4c	0,8341(2)	$\frac{1}{4}$	0,7784(1)	67(4)
	S1	4c	0,5624(2)	$\frac{1}{4}$	0,4536(1)	70(4)
	S2	4c	0,3780(2)	$\frac{1}{4}$	0,5960(1)	106(4)
	S3	8d	0,7382(1)	0,0898(1)	0,7470(1)	83(3)
	S4	8d	0,9740(1)	-0,0821(1)	0,7689(1)	82(3)
	S5	4c	0,8145(2)	$\frac{1}{4}$	0,5271(1)	104(4)
	S6	4c	0,2681(2)	$\frac{1}{4}$	0,2001(1)	94(4)
	S7	8d	0,6560(1)	-0,0092(1)	0,5691(1)	91(3)
	S8	4c	0,8576(2)	$-\frac{1}{4}$	0,6110(1)	89(4)
S9	4c	0,9786(2)	$\frac{1}{4}$	0,7098(1)	84(4)	
$\text{Sm}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$	Sm1	8d	0,8837(1)	0,0353(1)	0,6115(1)	102(1)
	Sm2	4c	0,6142(1)	$\frac{1}{4}$	0,6243(1)	95(1)
	Sm3	4c	0,3764(1)	$\frac{1}{4}$	0,3627(1)	90(1)
	Sm4	8d	0,6873(1)	0,0429(1)	0,4044(1)	129(1)
	Cl1	8d	1,1039(1)	0,0463(1)	0,5601(1)	173(2)
	Si1	4c	0,8853(1)	$-\frac{1}{4}$	0,7393(1)	85(3)
	Si2	4c	0,8346(1)	$\frac{1}{4}$	0,7779(1)	85(3)
	S1	4c	0,5635(1)	$\frac{1}{4}$	0,4529(1)	98(3)
	S2	4c	0,3790(1)	$\frac{1}{4}$	0,5958(1)	131(3)
	S3	8d	0,7377(1)	0,0887(1)	0,7462(1)	106(2)
	S4	8d	0,9744(1)	-0,0810(1)	0,7692(1)	103(2)
	S5	4c	0,8159(1)	$\frac{1}{4}$	0,5282(1)	125(3)
	S6	4c	0,2699(1)	$\frac{1}{4}$	0,1995(1)	106(3)
	S7	8d	0,6556(1)	-0,0096(1)	0,5680(1)	116(2)
	S8	4c	0,8576(1)	$-\frac{1}{4}$	0,6103(1)	105(3)
S9	4c	0,9804(1)	$\frac{1}{4}$	0,7089(1)	109(3)	

Tabelle 16: Ausgewählte interatomare Abstände [pm] in $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$).

Nd1-S5	274,7(1)	Nd2-S1	284,3(2)	Nd3-S1	274,1(2)
Nd1-Cl1	285,7(2)	Nd2-S7	288,4(2)	Nd3-S7 ^d	276,0(2)
Nd1-S3	289,2(1)	Nd2-S7 ^b	288,4(2)	Nd3-S7 ^e	276,0(2)
Nd1-Cl1 ^a	290,9(2)	Nd2-S2	295,3(2)	Nd3-S8 ^e	293,4(2)
Nd1-S7	294,3(2)	Nd2-S5	296,0(2)	Nd3-S6	294,3(2)
Nd1-S8	297,3(1)	Nd2-S3 ^b	300,7(1)	Nd3-S4 ^f	295,7(2)
Nd1-S9	297,5(1)	Nd2-S3	300,7(1)	Nd3-S4 ^g	295,7(2)
Nd1-S4	303,3(1)	Nd2-S9 ^c	314,5(2)		
Nd4-S7	273,5(2)	Si1-S8	210,3(3)	Si2-S2 ^j	210,2(3)
Nd4-S1	275,7(1)	Si1-S4	211,0(2)	Si2-S3	210,3(2)
Nd4-Cl1 ^a	281,7(2)	Si1-S4 ⁱ	211,0(2)	Si2-S3 ^b	210,3(2)
Nd4-S6 ^h	291,2(1)	Si1-S6 ^e	214,4(3)	Si2-S9	210,9(3)
Nd4-S4 ^g	299,9(2)				
Nd4-S3 ^g	304,6(1)				
Nd4-S2 ^c	314,2(1)				
Nd4-S5	331,3(2)				
Nd1-Nd1	446,6(1)				
Nd1-Nd1 ^k	467,6(1)				
Nd1-Nd2	403,3(1)				
Nd1-Nd3 ^d	439,6(1)				
Nd1-Nd4 ^b	413,5(1)				
Nd1-Nd4 ^l	489,2(1)				
Nd2-Nd4 ^m	425,5(1)				
Nd2-Nd4 ^{d,e}	482,9(1)				
Nd3-Nd4 ^b	446,4(1)				
Nd3-Nd4 ^{d,n}	490,0(1)				
Nd4-Nd4 ^b	428,4(1)				

Fortsetzung Tabelle 16

Sm1-S5	271,4(1)	Sm2-S1	282,2(2)	Sm3-S1	271,9(2)
Sm1-Cl1	283,5(1)	Sm2-S7	286,6(1)	Sm3-S7 ^d	274,1(1)
Sm1-S3	286,5(1)	Sm2-S7 ^b	286,6(1)	Sm3-S7 ^e	274,1(1)
Sm1-Cl1 ^a	288,5(1)	Sm2-S5	292,2(2)	Sm3-S8 ^e	291,1(2)
Sm1-S7	292,8(1)	Sm2-S2	292,8(2)	Sm3-S6	293,0(2)
Sm1-S8	295,3(1)	Sm2-S3 ^b	298,3(1)	Sm3-S4 ^f	294,0(1)
Sm1-S9	295,7(1)	Sm2-S3	298,3(1)	Sm3-S4 ^g	294,0(1)
Sm1-S4	301,6(1)	Sm2-S9 ^c	314,4(2)		
Sm4-S7	271,1(1)	Si1-S8	210,1(2)	Si2-S2 ^j	210,0(2)
Sm4-S1	273,3(1)	Si1-S4	211,1(2)	Si2-S3	210,6(2)
Sm4-Cl1 ^a	278,6(1)	Si1-S4 ⁱ	211,1(2)	Si2-S3 ^b	210,6(2)
Sm4-S6 ^h	289,0(1)	Si1-S6 ^e	214,7(2)	Si2-S9	210,9(2)
Sm4-S4 ^g	297,0(1)				
Sm4-S3 ^g	302,3(1)				
Sm4-S2 ^c	312,2(1)				
Sm4-S5	331,7(1)				
Sm1-Sm1	441,9(1)				
Sm1-Sm1 ^k	464,1(1)				
Sm1-Sm2	398,9(1)				
Sm1-Sm3 ^d	436,2(1)				
Sm1-Sm4 ^b	411,2(1)				
Sm1-Sm4 ^l	485,1(1)				
Sm2-Sm4 ^m	422,2(1)				
Sm2-Sm4 ^{d,e}	480,0(1)				
Sm3-Sm4 ^b	442,8(1)				
Sm3-Sm4 ^{d,n}	486,8(1)				
Sm4-Sm4 ^b	426,3(1)				

Symmetrieoperationen:

^a $-x+2,-y,-z+1$

^d $-x+1,y+1/2,-z+1$

^g $-x+3/2,-y,z-1/2$

^j $x+1/2,y,-z+3/2$

^m $x,-y+1/2,z$

^b $x,-y+1/2,z$

^e $-x+1,-y,-z+1$

^h $x+1/2,y,-z+1/2$

^k $-x+2,y+1/2,1-z$

ⁿ $x-1,-y,-z+1$

^c $x-1/2,y,-z+3/2$

^f $-x+3/2,y+1/2,z-1/2$

ⁱ $x,-y-1/2,z$

^l $-x+3/2,y+1/2,z+1/2$

7.3 Strukturbeschreibungen

Die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) kristallisieren in keinem der für die Oxosilicate oder Thiosilicate der Lanthanide bekannten Strukturtypen. Die Struktur in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ zeigt zwei kristallographisch verschiedene Siliciumlagen und vier unterschiedliche Lanthanidlagen. Für die detaillierte Strukturbeschreibung wird hier die Neodymverbindung vorgestellt.

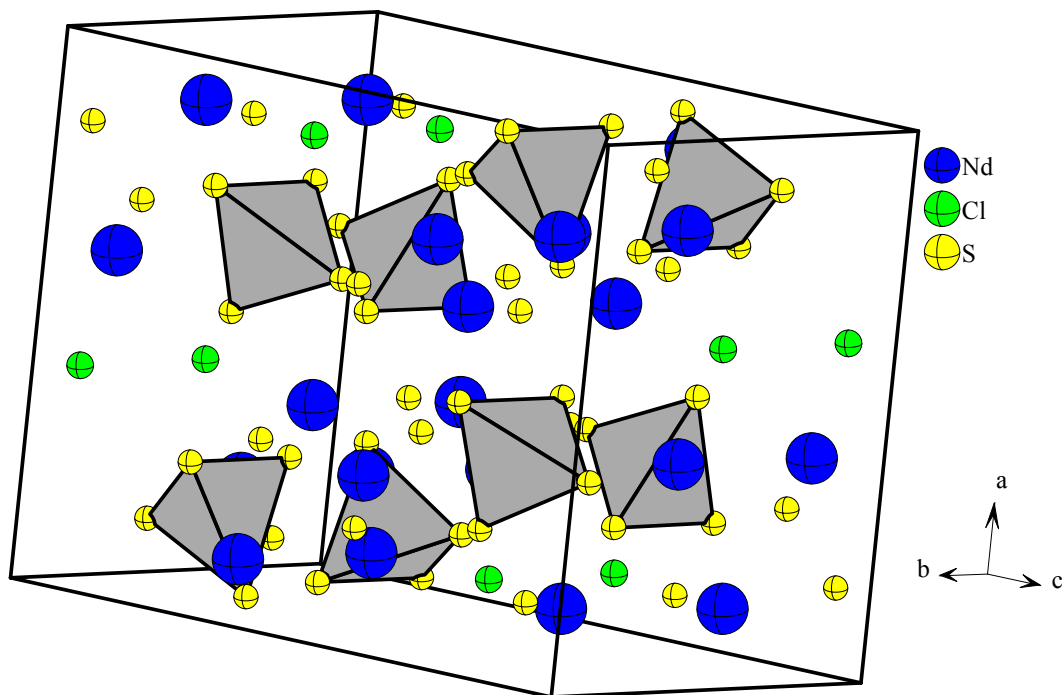


Abbildung 36: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten sind als graue Tetraeder dargestellt

Analog den Lanthanid–Halogenid–Thiosilicaten $\text{Ln}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (s. Kapitel 6) bilden auch hier die Halogenidionen Tunnel aus, diesmal entlang $[010]$. Die Chloridionen sind dabei dreifach von Lanthanidkationen koordiniert. In diesem Fall kommen sie jedoch nicht in der Mitte gleichschenkliger Dreiecke zu liegen, sondern sind ein wenig aus der Ebene, die durch zwei Nd1 und ein Nd4 aufgespannt wird, ausgelenkt (s. Abbildung 37). Die Nd–Cl–Abstände liegen dabei zwischen 282 pm und 291 pm.

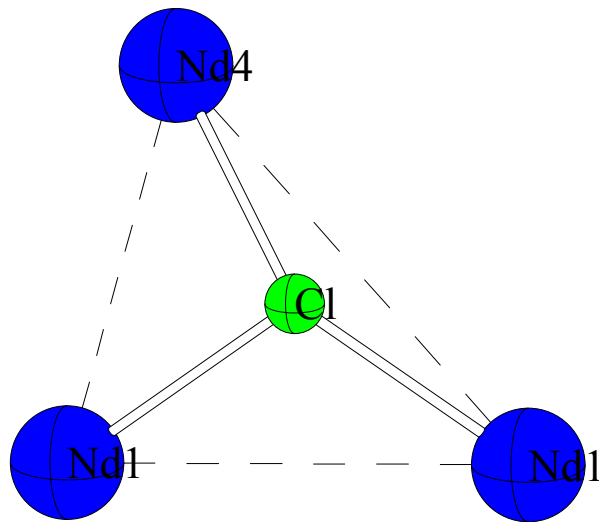
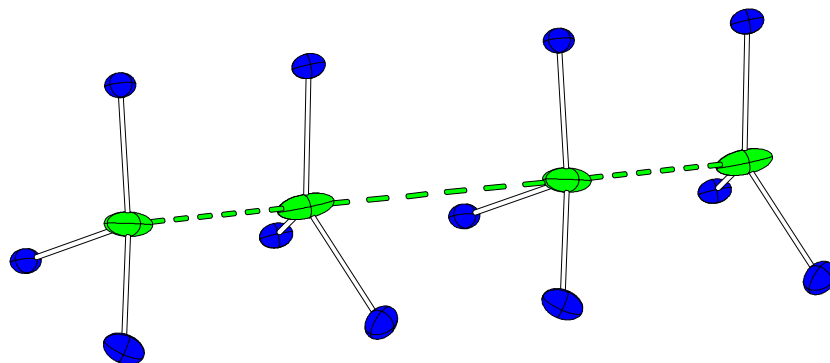


Abbildung 37: Umgebung des Chloridions.

Das sich bildende Nd1–Nd1–Nd4–Dreieck weist Winkel von jeweils $75,2^\circ$ bzw. $47,9^\circ$ an den beiden Nd1–Atomen sowie $56,9^\circ$ am Nd4–Atom auf. Die Neodymionen sind dabei 414 pm bzw. 539 pm (Nd1–Nd4) und 468 pm (Nd1–Nd1) voneinander entfernt. Die verzerrte trigonale Pyramide weist am Chloridion Winkel von $143,7^\circ$ bzw. $92,5^\circ$ (Nd1–Cl–Nd4) und $108,4^\circ$ (Nd1–Cl–Nd1) auf. Innerhalb der Kette der Halogenidionen zeigen die Spitzen dieser Pyramiden paarweise aufeinander (s. Abbildung 38).

Der anisotrope Auslenkungsparameter entlang der Tunnelrichtung U_{22} (s. Tabelle 23) ist aufgrund der geringen Fixierung des Anions in dem Kationendreieck stark vergrößert.

Abbildung 38: Chloridkette mit Kationenumgebung in $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$, die Schwingungsellipsoide entsprechen 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bedingt durch die Metrik und Symmetrie der Zelle alternieren die Abstände zwischen den Chloridionen. Sie liegen bei 419 pm bzw. 617 pm. Der zwischen drei Halogenidionen aufgespannte Winkel beträgt nahezu 180° .

Beide Siliciumlagen werden von vier Sulfidionen tetraedrisch umgeben. Sie liegen isoliert voneinander in der Struktur vor. Die S–Si–S–Winkel haben Werte von $104,16^\circ$ bis $112,30^\circ$, die Si–S–Abstände von 210,2 bis 214,4 pm.

Die kationische Umgebung des $[\text{Si1S}_4]^{4-}$ -Tetraeders ist in Abbildung 39 links dargestellt. Alle sechs Kanten des Polyeders werden von jeweils einem Neodymion überbrückt, so daß jedes Sulfidion an ein Silicium- und drei Lanthanidionen gebunden ist; es entsteht ein stark verzerrtes Tetraeder. Die zwei Nd1–Atome überkappen dabei jeweils die von S4 und S8 aufgespannten Seiten, die zwei Nd4– jeweils die von S4 und S6 und schließlich die zwei Nd3–Atome die von den beiden S4–Atomen bzw. von S6 und S8 gebildeten Kanten des $[\text{Si1S}_4]^{4-}$ -Tetraeders.

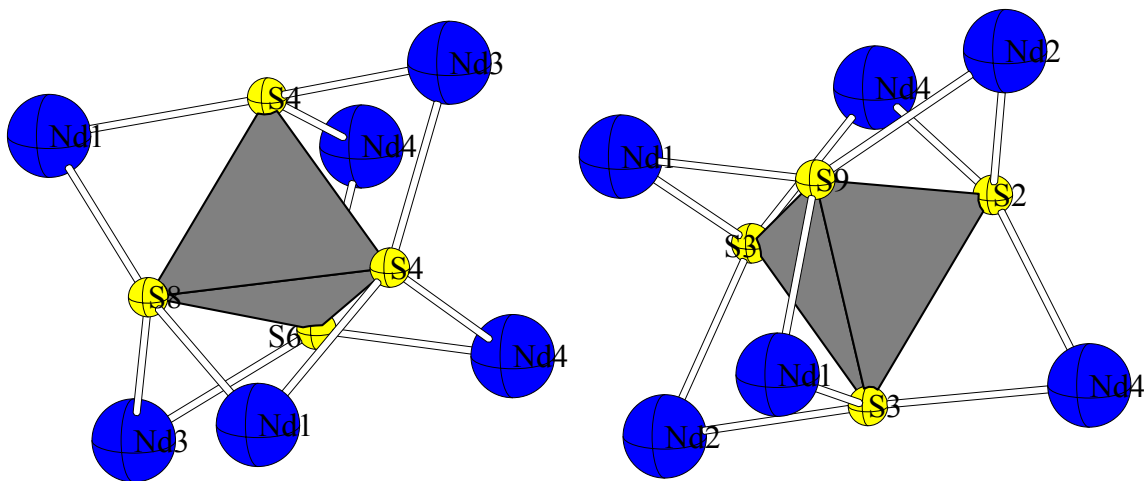


Abbildung 39: $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder mit kationischer Umgebung; links: $[\text{Si1S}_4]^{4-}$, rechts $[\text{Si2S}_4]^{4-}$.

Das $[\text{Si2S}_4]^{4-}$ -Tetraeder (siehe Abbildung 39 rechts) umgeben ebenfalls sechs Neodymionen, die jeweils die Kanten des Tetraeders überbrücken. Die zwei Nd1–Atome sind dabei an jeweils an ein S3 und ein S9 gebunden, die zwei Nd4–Atome an ein S2 und ein S3. Während das $[\text{Si1S}_4]^{4-}$ -Tetraeder Nd1 und Nd4 mit zwei Nd3–Atomen verbindet, verknüpft $[\text{Si2S}_4]^{4-}$ Nd1 und Nd4 mit zwei Nd2–Atomen, welche die von den beiden S3–Atomen und die von S2 und S9 gebildeten Kanten des Tetraeders überspannen.

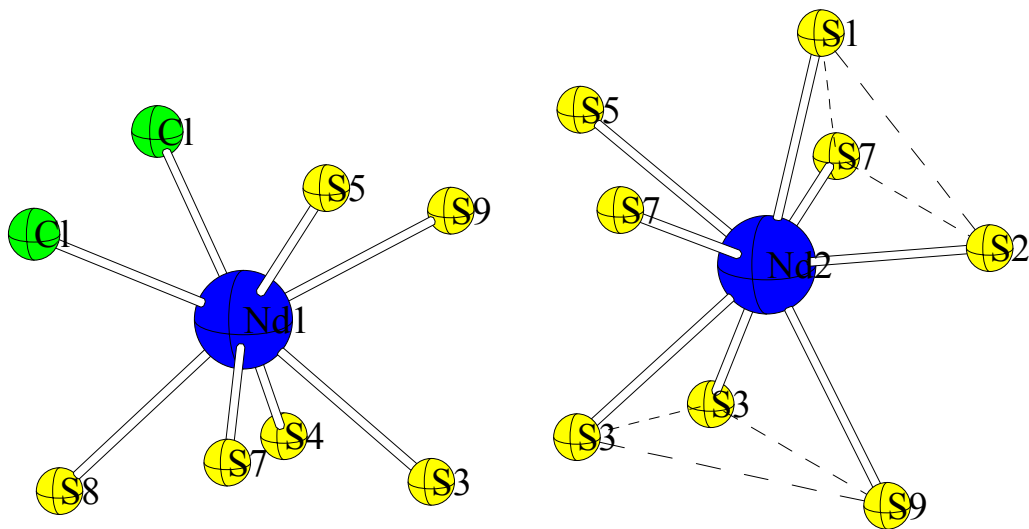


Abbildung 40: Umgebung des Nd1- (links) und Nd2-Polyeders (rechts).

Abbildung 40 zeigt die Umgebung des Nd1- und Nd2-Polyeders. Nd1 wird von sechs Sulfidionen und zwei Chloridionen in einem verzerrten quadratischen Antiprisma umgeben. Die gegenüberliegenden Basisflächen werden einerseits von zwei Cl1, S5 und S9, andererseits von S3, S4, S7 und S8 aufgespannt. S9 und S3 sowie S4 und S8 sind an jeweils ein Silicium gebunden.

Acht Sulfidionen umgeben Nd2 in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas. Als Kappen wirken dabei ein S5 und ein S7. Nd2 teilt sich mit zwei $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraedern S2 und S9 bzw. zwei S3-Atome.

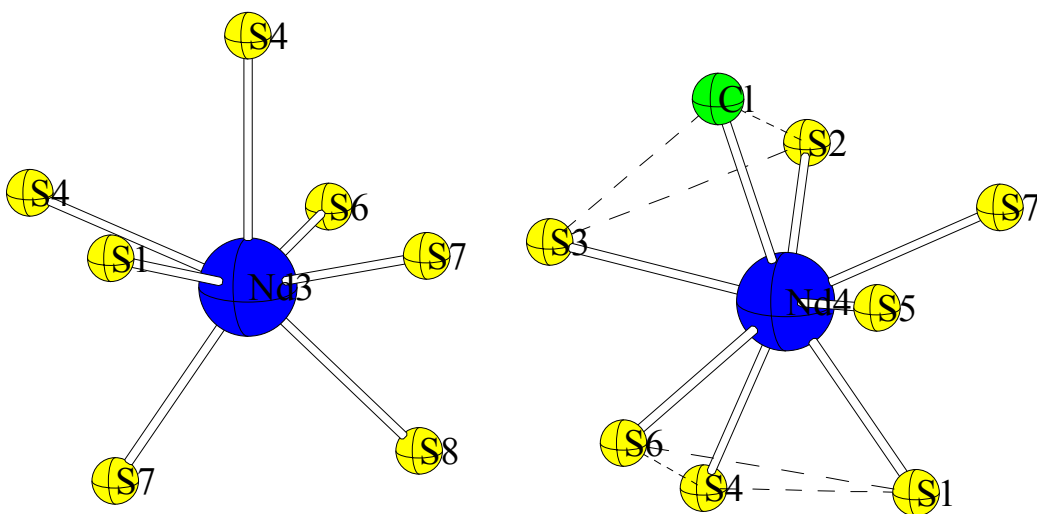


Abbildung 41: Umgebung des Nd3- (links) und Nd4-Polyeders (rechts).

$\text{Nd}3$ wird siebenfach von Sulfidionen umgeben, die ein verzerrtes einfach überkapptes Oktaeder bilden. Jeweils zwei der Sulfidliganden gehören einer $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheit an. Abbildung 41 stellt die Umgebungen von $\text{Nd}3$ und $\text{Nd}4$ dar.

Sieben Sulfid- und ein Chloridion umgeben $\text{Nd}4$ in Form eines zweifach überkappten trigonalen Prismas, wobei $\text{S}2$ und $\text{S}3$ zu einem $[\text{Si}_2\text{S}_4]^{4-}$, $\text{S}4$ und $\text{S}6$ zu einem $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder gehören.

In der bc -Ebene entsteht durch Kantenverknüpfung von $\text{Nd}1$ - und $\text{Nd}4$ -Polyedern eine gewellte Schicht, die entlang $[001]$ aus alternierenden $\text{Nd}1$ - und $\text{Nd}4$ -Elementen aufgebaut ist, dagegen entlang $[010]$ aus Strängen von jeweils nur $\text{Nd}1$ - oder $\text{Nd}4$ -Polyedern besteht (siehe Abbildung 42).

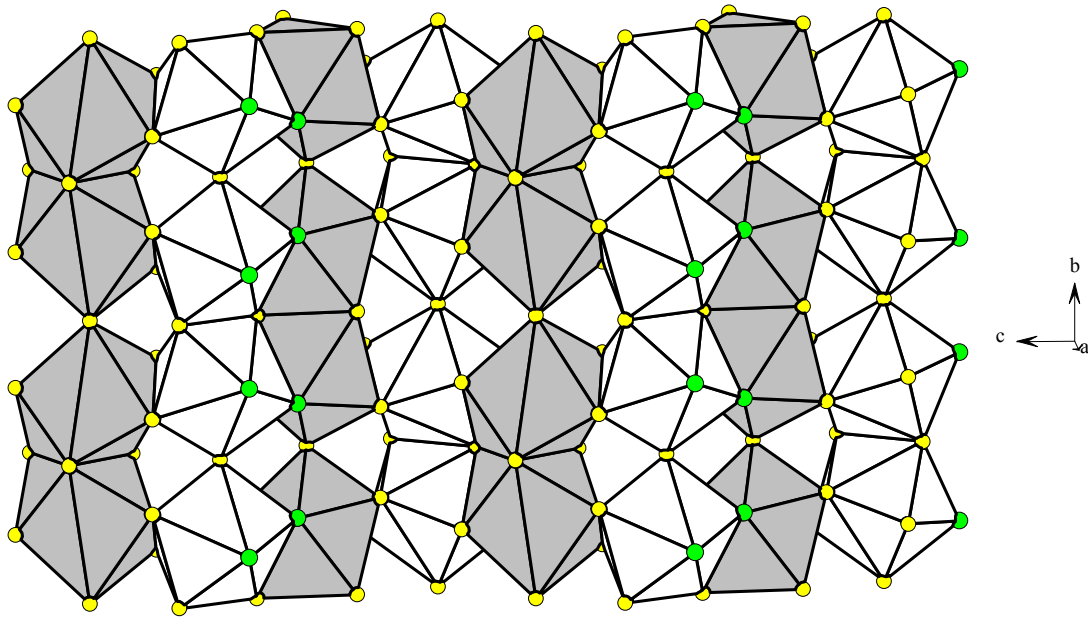


Abbildung 42: Schicht aus $\text{Nd}1$ - (weiß) und $\text{Nd}4$ -Polyedern (grau), Blickrichtung $[100]$.

Alle vier Schichtelementen entlang $[100]$ kommt es zu einer Verknüpfung der Schichten untereinander. Verbindend wirken hier die beiden Chloridionen des $\text{Nd}1$ -Polyeders. Abbildung 43 zeigt das resultierende Netzwerk mit systematischen Ringen, die aus acht Neodym–Sulfid–Polyedern aufgespannt werden (je vier $\text{Nd}1$ - und $\text{Nd}4$ -Einheiten).

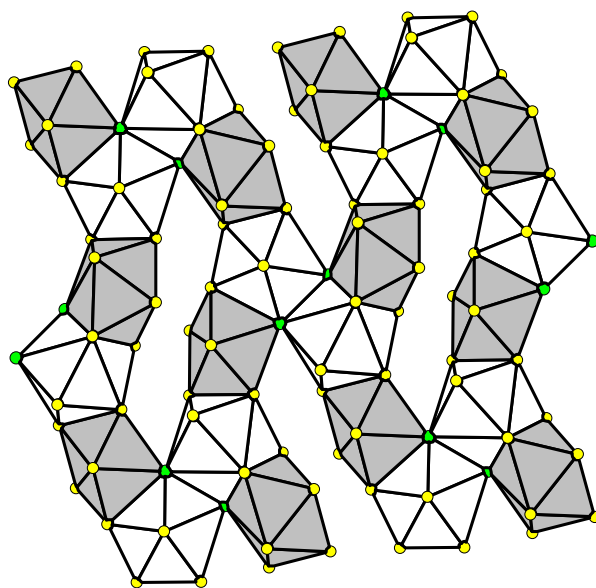


Abbildung 43: Verknüpfungen Nd1– (weiß) und Nd4–Polyeder (grau), Blickrichtung [010].

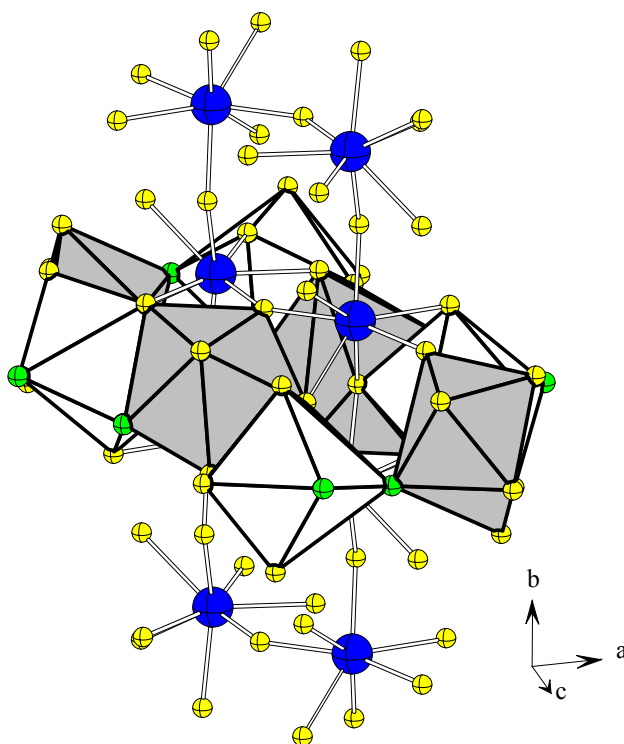


Abbildung 44: Darstellung des eckenverknüpften Nd2–Nd3–Doppelstranges mit einem umgebenden Nd1–Nd4–Ring.

In den so gebildeten Kanälen entlang [010] (s. Abbildung 44) befinden sich Doppelstränge aus eckenverknüpften Nd²⁺- und Nd³⁺-Polyedern, die entlang [010] durch S7 und innerhalb der ac-Ebene durch S1 verbunden sind.

Strukturvergleich: $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)

Erwartungsgemäß nehmen die Gitterparameter a, b und c von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ zu $\text{Sm}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ab, woraus eine Volumenabnahme von 2,1% resultiert.

Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Baugruppen zeigen erneut kaum Änderungen in den Abständen oder Winkeln. Die meisten Ln–S–Abstände schrumpfen von der Neodym zur Samariumverbindung der Lanthanidkontraktion folgend um etwa 2,1 pm; die Literaturwerte [2] sagen hier eine Verkleinerung von 3 pm voraus. Ebenso sinken die kürzesten Ln–Ln–Abstände vom Neodym- zum Samarium–Chlorid–Sulfid–Thiosilicat.

Abweichungen von dem beschriebenen Verhalten zeigen die Abstände Nd²⁺–S9, der um nur 0,1 pm kleiner wird, und Nd⁴⁺–S5, der sogar um 0,4 pm anwächst. Da dieser Abstand auch bereits bei der Neodymverbindung mit 331,3 pm sehr groß ist, deutet diese Aufweitung eine Verringerung der Koordination der vierten Lanthanidlage von 8 auf 7 an.

7.4 Magnetische Messung und Interpretation

7.4.1 $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$

Das magnetische Verhalten der Verbindung $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ wird mit einem SQUID–Magnetometer im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K vermessen und unter Berücksichtigung des Ligandenfeldeinflusses nach dem AO–Modell und kooperativen magnetischen Effekten nach der Molekularfeldnäherung gedeutet.

Abbildung 45 zeigt die gemessene reziproke magnetische Suszeptibilität (χ_{mol}^{-1}) von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$, Abbildung 46 das zugehörige magnetische Moment bei einem magnetischen Feld von 10 kOe in Abhängigkeit von der Temperatur. Messungen bei 5 kOe zeigen keine Abweichungen, so daß eine Feldstärkeabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität in diesem Bereich ausgeschlossen werden kann.

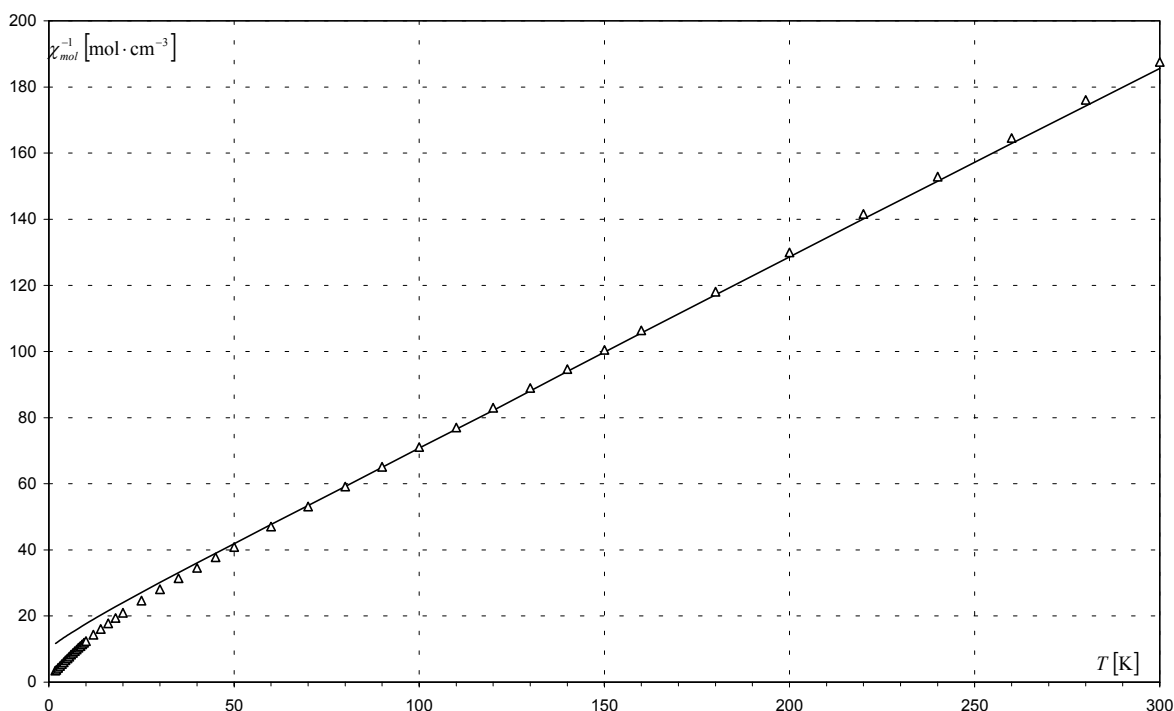


Abbildung 45: Vergleich von gemessenen (Δ) und berechneten (–) inversen magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$

Zur Interpretation des magnetischen Verhaltens werden Ligandenfeldrechnungen durchgeführt. Die magnetischen Suszeptibilitätswerte für die vier kristallographisch unterschiedlichen Nd^{3+} –Ionen werden unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung, der Spin–Bahn–Kopplung und des Ligandenfeldes nach dem AO–Modell

berechnet. Der Einfluß des Magnetfeldes wird durch den Magnetfeldoperator $\mu_B \mathbf{H}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})$ wiedergegeben. Zur Berechnung werden alle 364 möglichen L, S, J, M_J -Zustände der f^3 -Konfiguration von Nd^{3+} herangezogen. Die Elektronenwechselwirkungsparameter (F_2, F_4, F_6) und die Spin–Bahn–Kopplungskonstante (ζ) werden der Literatur [116] entnommen. Die Angular–Overlap Parameter e_σ und e_π für die Wechselwirkungen zwischen Nd^{3+} und Cl^- werden ebenfalls der Literatur [117] entnommen, jene für die Nd^{3+} – S^{2-} -Wechselwirkung werden aus Literaturdaten [110] zu $e_\sigma = 60 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi = 29 \text{ cm}^{-1}$ für einen Abstand von 296 pm abgeschätzt. Für alle Liganden werden die Parametersätze bezüglich ihres Abstandes (d) nach Gl. (4.18) angepaßt. Die Ausgangswerte gibt Tabelle 17 wieder. Die Mittelung der Suszeptibilitäten für die vier Nd^{3+} -Positionen unter Berücksichtigung deren Zähligkeit ergibt χ'_{mol} .

Da die berechnete Kurve stark von der experimentellen abweicht, werden magnetische Wechselwirkungen zwischen den Nd^{3+} -Ionen nach dem Molekularfeldmodell, Gl. (4.27), in die Rechnung einbezogen.

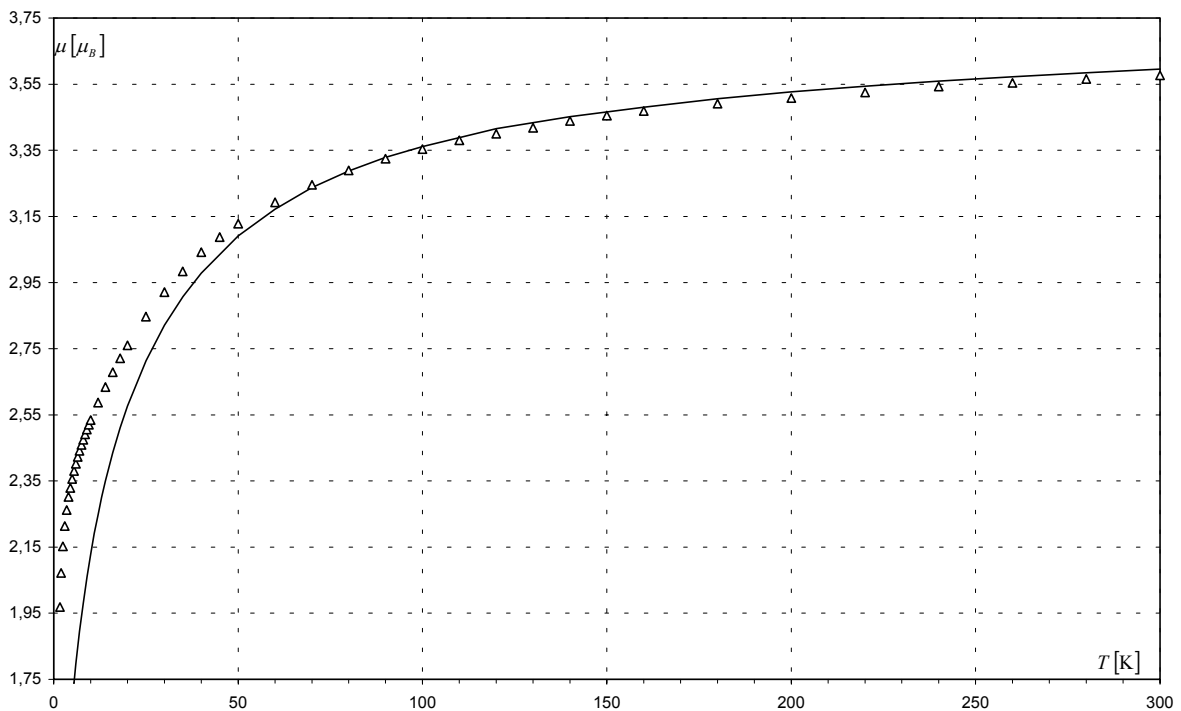


Abbildung 46: Vergleich der gemessenen (Δ) und berechneten ($-$) magnetischen Momente für $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$.

Die beste Anpassung an die experimentellen χ_{mol}^{-1} -Werte gelingt mit $\lambda = -10 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die Abweichungen im Bereich tiefer Temperatur (s. besonders Abbildung 46) ergeben sich

daraus, daß die Anwendung des Molekularfeldmodells nur streng für ein isotropes dreidimensionales System gilt, was im Falle von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ nur annähernd vorliegt.

Tabelle 17: Verwendete Parameter $F_2, F_4, F_6, \zeta, e_\sigma(d), e_\pi(d)$ [cm^{-1}] und Basissätze für Nd^{3+} in $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$.

Nd^{3+}	F_2	327,495
	F_4	48,665
	F_6	5,356
	ζ	884,58
	Basissatz:	$^4S, ^4D, ^4F, ^4G, ^4I, ^2P, ^2D(1),$ $^2D(2), ^2F(1), ^2F(2), ^2G(1),$ $^2G(2), ^2H(1), ^2H(2), ^2I, ^2K, ^2L$
Nd-Cl, $d = 272$ pm	$e_\sigma(d); e_\pi(d)$	391; 149
Nd-S, $d = 296$ pm	$e_\sigma(d); e_\pi(d)$	60; 29

Die negative Molekularfeldkonstante läßt auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Neodymionen schließen, was im Einklang mit den kurzen Nd^{3+} – Nd^{3+} –Abständen (siehe Tabelle 16) steht.

8 Diskussion

8.1 Diskussion der strukturellen Ergebnisse

In den Kapiteln 5 bis 8 werden die Kristallstrukturen halogenhaltiger und halogenfreier Thiosilicatverbindungen der Lanthanide vorgestellt.

Allen Verbindungen gemein ist die Ausbildung von $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraedern, die isoliert in der Kristallstruktur vorliegen. Dieses Strukturelement hebt die Thiosilicate deutlich von den Oxosilicaten ab, von denen bislang keine einfachen *ortho*-Oxosilicate der Lanthanide bekannt sind. Vielmehr neigen die Oxosilicate zur Ausbildung von Disilicaten [118] oder höheren Verknüpfungseinheiten. Die Si-S-Abstände liegen dabei immer nahe den für verschiedene SiS_2 Modifikationen [119–121] gefundenen Werten von 212 bis 216 pm. Obschon es Anionen des Typs $[\text{Si}_2\text{S}_6]^{4-}$ [122, 123], $[\text{Si}_2\text{S}_7]^{6-}$ [124, 125], *closo*-Tetrathiosilicate der Art $[\text{Si}_4\text{S}_{10}]^{4-}$ [126] sowie Ketten- [127] und Schicht-oxosilicat-analoge Verbindungen [128] für die Thiosilicate gibt, läßt sich für Verbindungen der Lanthanid-Thiosilicate keine Tendenz zu deren Bildung erkennen.

Die Abstände zwischen den jeweiligen Lanthanidionen und den Sulfidionen varriieren wie auch bei anderen Lanthanid-Sulfid-Verbindungen stark. So zeigen beispielsweise der A-Typ von La_2S_3 [129] Ln-S-Abstände zwischen 290 und 316 pm, der U-Typ von Tb_2S_3 zwischen 276 und 333 pm [130] und der A-Typ von Dy_2S_3 zwischen 272 und 330 pm [131]. Die Reihe der Thiosilicate des Typs $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ spiegelt die Präferenz der Lanthanidionen für bestimmte Koordinationszahlen gut wieder (siehe Kapitel 6.3). Während die leichten Lanthanide durchaus noch eindeutig neunfach koordiniert vorliegen, läßt sich bei der Terbiumverbindung nur noch von achtfacher bzw. siebenfacher Koordination sprechen.

Ein für die Halogenid-Thiosilicate der Lanthanide zunächst überraschendes Strukturmerkmal ist die Position und Umgebung der Halogenidionen. Diese befinden sich in Kanälen, wobei sie durch jeweils drei Lanthanidionen fixiert werden. Diese Fixierung erfolgt im Falle von $\text{Ln}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in der Ebene eines gleichschenkligen Dreiecks aus drei umgebenden Lanthanidionen, bei $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) ist das Chloridion aus der Ebene des Dreiecks etwas ausgelenkt. Die $[\text{Ln}_3\text{X}]^{8+}$ -Bauereinheit weist auch auf die nahe strukturelle Verwandtschaft zwischen den monoklinen

Chlorid–Thiosilicaten des Typs $\text{Ln}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ (s. Kapitel 6) und den orthorhombischen Chlorid–Sulfid–Thiosilicaten $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ (s. Kapitel 7) hin. Sehr ungewöhnlich ist jedoch die Koordinationszahl 3 für Halogene in diesen Strukturen nicht – so zeigen auch Lanthanid–Halogenid–Oxosilicate wie z. B. $\text{Ln}_3\text{F}[\text{Si}_3\text{O}_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Ho Er}$) [29] dieses Strukturelement.

In den vorgestellten Kristallstrukturen zeigen die Halogenidionen vergrößerte Auslenkungsparameter in Kanalrichtung (s. die Tabellen 20 bis 22). Erlaubt wird dieses freie Schwingen durch die geringe Fixierung in dem vorliegenden Kationendreieck. Dies ist am stärksten bei den Lanthanid–Iodid–Thiosilicaten ausgeprägt. Hier liegt das Verhältnis zwischen dem größten Auslenkungsparameter U_{33} (Parameter für die Auslenkung in Tunnelrichtung) und dem nächst kleineren zwischen 1,8 und 4,9. Im Falle der Bromid–Thiosilicate der Lanthanide liegt dieses Verhältnis zwischen 1,1 und 2,0, bei den Chlorid–Vertretern nur noch zwischen 1,0 und 1,2. Die höchsten Werte finden sich jeweils bei den Verbindungen der großen Lanthanidionen. Werte von 2,5 und 2,1 zeigen die Verbindungen $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ und $\text{Sm}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ für das Verhältnis zwischen U_{22} (Parameter für die Auslenkung in Tunnelrichtung) und dem nächstkleineren Auslenkungsparameter.

Die Frage nach möglicher Ionenleitung drängt sich in diesem Zusammenhang auf. Eine Freigabe der Besetzungsparameter der Halogenidlage weist jedoch in allen Fällen auf eine Vollbesetzung hin. So führen auch Versuche, durch Erwärmen von Kristallen im Dampf eines jeweils anderen Halogens Ionenaustausch in den Kanälen zu erreichen, nicht zum Erfolg.

8.2 Diskussion der Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen

Das magnetische Verhalten aller untersuchten Verbindungen in den Systemen Lanthanid/Silicium/Schwefel sowie Lanthanid/Silicium/Schwefel/Halogen wird durch Ligandenfeldeinfluß und magnetische Wechselwirkungen bestimmt.

Der Einfluß des Ligandenfeldes wird im Rahmen dieser Arbeit nach dem Angular–Overlap–Modell beschrieben. Aufgrund der Komplexität der einzelnen Verbindungen (mehrere kristallographisch unterschiedliche Lagen der paramagnetischen Ionen und die daraus folgenden Mittelungen über vielen Lagen sowie unterschiedlich zu bewertende Abstände der verschiedenen Liganden) können die AO–Parameter der Liganden nicht durch Anpassungsrechnung aus den magnetischen Messungen erhalten werden. Daher wird auf Literaturwerte mit der Abstandsanpassung nach d^7 (Gl. 4.16) zurückgegriffen. Diese Methode erweist sich als erfolgreich in den betrachteten Fällen.

Die Berechnung von Energieaufspaltungen durch Ligandenfelder niedriger Symmetrie ist eine der Stärken des Angular–Overlap–Modells, bei dem die Kristallstrukturen der Verbindungen zugrunde gelegt werden. Eine weitere ist die Möglichkeit, die empirischen AO–Parameter von einer Verbindung auf die andere zu übertragen. Gerade dieser Umstand ermöglicht es, bei den Interpretationen stets dieselben Ausgangswerte zu nutzen und somit einer „Überparametrisierung“ vorzubeugen. Im Falle der drei Verbindungen $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) wird demnach bei den ligandenfeldtheoretischen Rechnungen nur ein einziger Parametersatz (abgesehen von der Änderung durch Abstandsanpassung), nämlich der des Halogenidliganden, verändert.

Die magnetische Wechselwirkung wird grundsätzlich nach dem Molekularfeldmodell beschrieben. Bis auf den schwierigen Fall von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ist dieser Ansatz eine gute Näherung für die untersuchten Systeme. Die Abweichungen resultieren daraus, daß das Molekularfeldmodell nur streng auf dreidimensional isotrop magnetische Systeme anzuwenden ist. Diese Bedingung trifft in den vorliegenden Fällen jedoch nur teilweise zu. Um eine vergleichbare Größe zu erhalten, wird die ermittelte Molekularfeldkonstante λ der einzelnen Verbindungen auf die Austauschwechselwirkungskonstante J' gemäß

$$\lambda = \frac{2z\mathcal{J}'}{N_A g_J^2 \mu_B^2} \quad \text{s. Gl.} \quad (4.25)$$

umgerechnet. Die Zahl der nächsten Nachbarn z wird nur auf die niedrigsten Abstände in der jeweiligen Verbindung bezogen. Da davon auszugehen ist, daß die jeweils kürzesten Abstände d_{min} im Kristall zwischen den paramagnetischen Zentren den größten Einfluß auf den magnetischen Austausch haben, ist diese Annahme gerechtfertigt. Die so berechneten Austauschwechselwirkungskonstanten \mathcal{J}' können jedoch nur Tendenzen widerspiegeln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Parameter zur Berechnung der Austauschwechselwirkungskonstante \mathcal{J}' .

Verbindung	d_{min} [pm]	g_J	λ [mol·cm ⁻³]	\mathcal{J}' [cm ⁻¹]
Pr ₃ Cl[SiS ₄] ₂	437,5	4/5	-6	-2,5
Pr ₃ Br[SiS ₄] ₂	439,8	4/5	-5	-2,1
Pr ₃ I[SiS ₄] ₂	442,2	4/5	-4	-1,7
Gd ₃ Br[SiS ₄] ₂	425,6	2	-0,15	-0,39
Tb ₃ I[SiS ₄] ₂	430,1	3/2	-0,01	-0,015
Gd ₄ [SiS ₄] ₃	423,0	2	-0,07	-0,37
Tb ₄ [SiS ₄] ₃	418,7	3/2	-0,19	-0,56
Nd ₃ ClS ₂ [SiS ₄]	403,3	8/11	-10	-3,4

In der Reihe der Praseodym–Halogenid–Thiosilicate zeigt sich eine deutliche Korrelation zwischen d_{min} und der Größe der Austauschwechselwirkungskonstante. Erwartungsgemäß wächst der Abstand mit zunehmendem Radius des Halogenidions. Ebenso nimmt die Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Kationen ab.

Beim Übergang von Pr₃I[SiS₄]₂ zu Tb₃I[SiS₄]₂ oder von Pr₃Br[SiS₄]₂ zu Gd₃Br[SiS₄]₂ verringern sich zwar die Abstände zwischen den paramagnetischen Teilchen, gleichzeitig erfolgt jedoch auch eine Orbitalkontraktion. Die hierdurch bedingte abnehmende Überlappung der Orbitale führt zu einer Absenkung des Betrages der Austauschwechselwirkungskonstanten.

Ein ähnliches Bild läßt sich bei den beiden untersuchten Vertretern des Typs Ln₄[SiS₄]₃ beobachten. Der deutlich kürzere Abstand zwischen den Terbiumionen ermöglicht hier

eine bessere Überlappung der Orbitale, was zu einer stärkeren Austauschwechselwirkung führt.

Der Vergleich zwischen den drei Strukturtypen zeigt, daß Abstandsverringerung und Orbitalkontraktion die Größe der Austauschwechselwirkung bestimmen. Das leicht abweichende Verhalten bei $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ und $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ ist wohl darauf zurückzuführen, daß hier das verwendete Molekularfeldmodell nur eine grobe Näherung darstellt.

Es gibt leider nur wenige Vergleichsdaten für Austauschwechselwirkungskonstanten in Lanthanid-Systemen.

Eine gut untersuchte Verbindungsreihe ist die der homologen Europium-Chalkogenide [132]. Hier wurde zwischen den Austauschwechselwirkungen mit den nächsten 12 Nachbarn (\mathcal{J}) und jene mit den übernächsten 6 Nachbarn (\mathcal{J}') unterschieden^c. Für EuO ergaben sich $\mathcal{J} = 0,421$, $\mathcal{J}' = 0,08$, für EuS $\mathcal{J} = 0,158$, $\mathcal{J}' = -0,071$, für EuSe $\mathcal{J} = 0,051$, $\mathcal{J}' = -0,0076$ und für EuTe $\mathcal{J} = 0,03$, $\mathcal{J}' = -0,104$. Die Eu^{2+} - Eu^{2+} -Abstände betragen beim Oxid 360 pm [64], für EuS liegen sie bei 421 pm [133], für EuSe bei 437 pm [134] und für EuTe bei 465 pm [135].

In dem kettenförmigen eindimensionalen HEISENBERG-Magneten Gd_2Cl_3 wurden drei unterschiedliche antiferromagnetische Austauschwechselwirkungskonstanten (\mathcal{J} , \mathcal{J}' , \mathcal{J}'') gefunden. Für die Wechselwirkung zwischen den Gd^{3+} -Ionen mit dem sehr geringen Abstand von 337 pm wurde $\mathcal{J} = -5,14 \text{ cm}^{-1}$, für den Austausch bei 375 pm $\mathcal{J}' = -2,36 \text{ cm}^{-1}$ und bei 447 bzw. 488 pm $\mathcal{J}'' = -1,53 \text{ cm}^{-1}$ erhalten [136].

Für die Dysprosiumverbindung DyPO_4 mit einem kürzesten Dy^{3+} - Dy^{3+} -Abstand [137] von 377 pm wurde $\mathcal{J}' = -0,19 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt [65].

Somit liegen die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Austauschwechselwirkungskonstanten in derselben Größenordnung.

Die Tatsache, daß bei Messungen der Lanthanid-Sesquioxide bei vergleichbaren Abständen zwischen den paramagnetischen Zentren bislang keinerlei kooperative Effekte beobachtet wurden, deutet an, daß die verbrückenden Chalkogenidionen eine wichtige Rolle beim magnetischen Austausch spielen. Magnetische Suszeptibilitäts- und

^c Für Eu^{2+} und Gd^{3+} gilt $\mathcal{J}' = \mathcal{J}$, s. Seite 24.

inelastische Neutronenstreuungsmessungen an den Monochalkogeniden CeS, PrS, NdS [138, 139], GdS [140] sowie NdSe [141] und TbSe [142] zeigen in allen Fällen das Auftreten magnetischer Ordnung [143]. Hierbei ist auffällig, daß besonders die Selenide jeweils sehr hohe NÉEL–Temperaturen aufweisen (NdSe: $T_N = 14$ K, TbSe: $T_N = 52$ K). Diese Meßdaten unterstützen die von GATTESCHI und SESSOLI [43] aufgestellte These, daß mit „weicheren“ Brückenionen wie Sulfid– oder Selenidionen stärkere Austauschwechselwirkungen erreicht werden können. Das magnetische Verhalten der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zeichnen sich durch schwache antiferromagnetische Eigenschaften aus, wobei die paramagnetischen Zentren durch Sulfidionen verbrückt sind.

9 Zusammenfassung

Durch Reaktion von Lanthanidmetall, Silicium und Schwefel in Transportgasatmosphäre (Brom oder Iod) werden die neuen Thiosilicate $\text{Ln}_4[\text{SiS}_4]_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Dy}$) dargestellt. Die Kristallstrukturen werden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten ermittelt. Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$.

Das magnetische Verhalten von $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ und $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ wird im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K untersucht. Die Deutung im Falle der Gadoliniumverbindung gelingt unter Anwendung des Molekularfeldmodells, im Falle der Terbiumverbindung mit Hilfe eines Modells, das den Ligandenfeldeinfluß nach dem Angular-Overlap-Modell und magnetische Wechselwirkungen nach dem Molekularfeldmodell berücksichtigt. Das negative Vorzeichen der Austauschwechselwirkungskonstanten weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Die Größe des Parameters korreliert mit dem Abstand zwischen den paramagnetischen Zentren.

Durch Festkörperreaktion von Lanthanidmetall, Silicium, Schwefel und Halogen werden die neuen Halogenid-Thiosilicate $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$), $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) und $\text{Ln}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Tb}$) dargestellt. Die Verbindungen $\text{Ce}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Ce}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ werden erstmals einkristallin synthetisiert. Die Kristallstrukturen werden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten bestimmt. Die Halogenid-Thiosilicate kristallisieren alle isotyp in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$.

Die magnetischen Eigenschaften von $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$, $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ und $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) werden im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K untersucht. Die Deutung des magnetischen Verhaltens gelingt bei der Gadoliniumverbindung unter Anwendung des Molekularfeldmodells, bei den anderen Verbindungen mit Hilfe eines Modells, das den Kristallfeldeinfluß nach dem Angular-Overlap-Modell und kooperative magnetische Effekte nach dem Molekularfeldmodell berücksichtigt. Das negative Vorzeichen der Austauschwechselwirkungskonstanten weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Die Größe des Parameters korreliert auch hier mit dem Abstand zwischen den paramagnetischen Ionen.

Durch Festkörperreaktion von Lanthanidmetall, Silicium, Schwefel und Chlor werden die neuen Verbindungen $\text{Ln}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) erstmals erhalten. Die Kristallstrukturen werden anhand von röntgenographischen Einkristalldaten aufgeklärt. Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$.

Das magnetische Verhalten von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ wird im Temperaturbereich zwischen 1,7 und 300 K untersucht. Die Deutung gelingt mit Hilfe eines Modells, das den Ligandenfeldeinfluß nach dem Angular–Overlap–Modell und kooperative magnetische Effekte nach dem Molekularfeldmodell berücksichtigt. Das negative Vorzeichen der Austauschwechselwirkungskonstanten weist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen hin.

10 Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Yb}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ (B-Typ), Blick entlang [100] (eine Elementarzelle ist eingezeichnet).....	4
Abbildung 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{Cl}[\text{SiO}_4]_2$ (A-Typ), Blick entlang [001] (eine Elementarzelle ist eingezeichnet).....	5
Abbildung 3: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiO}_4]_2$, Blick entlang [100] (eine Elementarzelle ist eingezeichnet).	6
Abbildung 4: Schematischer Aufbau der supraleitenden Detektorspule, Sensoren und Signalübertragungselemente im SQUID-Magnetometer.	27
Abbildung 5: Meßanordnung zur makroskopischen Quanteninterferenz.	29
Abbildung 6: JOSEPHSON-Strom durch einen Doppelkontakt in Abhängigkeit von einem Magnetfeld (H). Der maximale Suprastrom liegt bei etwa 1 mA. Die Nullpunktverschiebung rührt von einem Störfeld her [106].....	30
Abbildung 7: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten sind als graue Tetraeder dargestellt.....	36
Abbildung 8: Darstellung des Tb1-Dimer (rot) und des Tb2-Dimer (blau) mit umgebenden $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten.	37
Abbildung 9: Darstellung des Tb3-Dimer (grün) mit umgebenden $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten.....	37
Abbildung 10: Verknüpfung der $[(\text{Tb}_4)\text{S}_7]$ -Polyeder (orange) entlang [010] mit umgebenden $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten.	38
Abbildung 11: Darstellung der Ketten aus alternierenden Tb1- und Tb3-Dimeren mit den verbrückenden $[\text{Tb}_2\text{S}_{14}]$ -Einheiten. Im Zentrum ist ein Tb4 dargestellt.	39
Abbildung 12: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$	40
Abbildung 13: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$	41
Abbildung 14: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) magnetischen Momente für $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$	42
Abbildung 15: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$	43
Abbildung 16: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) magnetischen Momente für $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$	44
Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten sind als graue Tetraeder dargestellt.....	57
Abbildung 18: Das $[\text{ILa}_3]^{8+}$ -Kation.	58

Abbildung 19: Iodkette mit Kationenumgebung in $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$; die Schwingungsellipsoide entsprechen 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	58
Abbildung 20: $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder mit kationischer Umgebung.	59
Abbildung 21: $\text{La}_1\text{S}_8\text{I}$ -Polyeder.	59
Abbildung 22: $\text{La}_2\text{S}_8\text{I}$ -Polyeder.	60
Abbildung 23: Verknüpfung der $\infty^2[\text{La}_1\text{S}_4]$ -Schichten und der $\infty^1[\text{La}_2\text{S}_6]$ -Ketten. Zwei Elementarzellen sind eingezeichnet, wobei der Übersichtlichkeit halber in der linken Zelle nur die Schichten, in der rechten nur die Ketten wiedergegeben sind. Die Verknüpfung dieser Bauelemente ist in der Mitte dargestellt.	61
Abbildung 24: Tb_2 -Umgebung in $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$. Die aufgeweiteten Abstände zu $\text{S}3^{\text{a,h}}$ sind rot gestrichelt eingezeichnet.	62
Abbildung 25: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	66
Abbildung 26: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) magnetischen Momente für $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	66
Abbildung 27: Vergleich der beobachteten (■) und berechneten (-) magnetischen Suszeptibilität für $\text{Gd}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	67
Abbildung 28: Vergleich der beobachteten (◇) und berechneten (-) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	68
Abbildung 29: Vergleich der beobachteten (◇) und berechneten (-) magnetischen Momente für $\text{Tb}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	69
Abbildung 30: Vergleich der gemessenen (◇) und berechneten (-) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$	70
Abbildung 31: Vergleich der gemessenen (◇) und berechneten (-) magnetischen Momente für $\text{Pr}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$	71
Abbildung 32: Vergleich der gemessenen (◇) und berechneten (-) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	71
Abbildung 33: Vergleich der gemessenen (◇) und (-) berechneten magnetischen Momente für $\text{Pr}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$	72
Abbildung 34: Vergleich der gemessenen (◇) und berechneten (-) reziproken magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	72
Abbildung 35: Vergleich der gemessenen (◇) und (-) berechneten magnetischen Momente für $\text{Pr}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$	73
Abbildung 36: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$, die Elementarzelle ist eingezeichnet. Die $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Einheiten sind als graue Tetraeder dargestellt.	80
Abbildung 37: Umgebung des Chloridions.	81
Abbildung 38: Chloridkette mit Kationenumgebung in $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$, die Schwingungsellipsoide entsprechen 99% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.	81
Abbildung 39: $[\text{SiS}_4]^{4-}$ -Tetraeder mit kationischer Umgebung; links: $[\text{Si}_1\text{S}_4]^{4+}$, rechts $[\text{Si}_2\text{S}_4]^{4+}$	82
Abbildung 40: Umgebung des Nd_1 - (links) und Nd_2 -Polyeders (rechts).	83
Abbildung 41: Umgebung des Nd_3 - (links) und Nd_4 -Polyeders (rechts).	83

Abbildung 42: Schicht aus Nd1– (weiß) und Nd4–Polyedern (grau), Blickrichtung [100].	84
Abbildung 43: Verknüpfungen Nd1– (weiß) und Nd4–Polyeder (grau), Blickrichtung [010].	85
Abbildung 44: Darstellung des eckenverknüpften Nd2–Nd3–Doppelstranges mit einem umgebenden Nd1–Nd4–Ring.	85
Abbildung 45: Vergleich von gemessenen (Δ) und berechneten (–) inversen magnetischen Suszeptibilitätswerte für $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$	87
Abbildung 46: Vergleich der gemessenen (Δ) und berechneten (–) magnetischen Momente für $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$	88

Abkürzungsverzeichnis

AO	Angular–Overlap
Aufl.	Auflage
Bd.	Band
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cgs	centimètre–gramme–seconde = Zentimeter–Gramm–Sekunde
d. h.	das heißt
<i>e</i>	Elementarladung
eff	effektiv
emu	electromagnetic unit = elektromagnetische Einheit
<i>et al.</i>	und andere
exp	Funktion zur Basis des natürlichen Logarithmus
Fa.	Firma
g	Gramm
Gl.	Gleichung
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GoF	Goodness of Fit = Gütefaktor
<i>h k l</i>	MILLERSche Indizes
Hrsg.	Herausgeber
IPDS	Imaging Plate Detecting System
<i>J</i>	Austauschwechselwirkungskonstante
K	Kelvin
mbar	Millibar
mm	Millimeter
Oe	Oerstedt
pm	Pikometer
SQUID	„Superconducting QUantum Interference Device“
<i>T</i>	thermodynamische Temperatur
u. a.	unter anderem
YAG	Yttrium–Aluminium–Granat
z. B.	zum Beispiel
λ	Molekularfeldkonstante

Liste der verwendeten Chemikalien

La	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
Ce	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
Pr	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
Nd	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
Sm	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
Gd	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
Tb	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
Dy	Späne, <i>Strem Chemicals</i> , 99,9%
S	Pulver, <i>Aldrich</i> , 99,98%
Si	Pulver, <i>Merck</i> , >99%
I	Kristalle, <i>Merck</i> , 99,999%
Br ₂	Flüssigkeit, <i>Riedel–de Haën</i> , >99%
Cl ₂	Gas, <i>Linde</i> , 99,999%
Ar	Gas, <i>Linde</i> , 99,995%

Liste der verwendeten Computerprogramme

SHELXS-97 [51]	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen mit Hilfe Direkter Methoden und PATTERSON-Synthese.
SHELXL-97 [52]	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.
WinGX [144]	Programmpaket zur Lösung, Verfeinerung und Analyse von röntgenographischen Einkristalldaten.
DIAMOND 2.1c [145]	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen aus Strukturdaten.
X-RED 1.08 [57]	Programm zur Reflexdatenreduktion mittels numerischer oder empirischer Absorptionskorrektur.
X-SHAPE 1.01 [57]	Kristalloptimierung (Variation von Flächen und Abständen) für die numerische Absorptionskorrektur.
SURGEV [146]	Programmsystem von URLAND zur Berechnung magnetischer Suszeptibilitätswerte unter Berücksichtigung von Elektronenabstoßung, Spin-Bahn-Kopplung und dem Ligandenfeldeinfluß nach dem Angular-Overlap-Modell.
DANSY [107]	Programm zur Korrektur von Rohdaten magnetischer Messungen mittels Leerköcher- und Inkrementenkorrektur nach SELWOOD [147].

Anisotrope Auslenkungsparameter**Ln₄[SiS₄]₃ (Ln = Gd–Dy)**Tabelle 19: Anisotrope Auslenkungsparameter^d U_{ij} [pm²] für Ln₄[SiS₄]₃ (Ln = Gd–Dy)

Verbindung	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Gd ₄ [SiS ₄] ₃	Gd1	100(1)	67(1)	94(1)	6(1)	19(1)	10(1)
	Gd2	79(1)	76(1)	93(1)	3(1)	15(1)	13(1)
	Gd3	93(1)	79(1)	110(1)	-3(1)	-3(1)	7(1)
	Gd4	119(1)	138(1)	94(1)	-15(1)	43(1)	-38(1)
	S1	76(6)	150(7)	129(6)	43(5)	32(5)	20(5)
	S2	83(6)	126(6)	87(6)	-14(5)	9(5)	6(5)
	S3	135(6)	93(6)	92(6)	-13(5)	30(5)	-5(5)
	S4	79(6)	83(6)	92(6)	-4(5)	16(5)	-2(5)
	S5	97(6)	81(6)	94(6)	1(4)	20(5)	9(5)
	S6	92(6)	124(6)	134(6)	10(5)	16(5)	15(5)
	S7	100(6)	80(6)	126(6)	7(5)	11(5)	10(5)
	S8	121(6)	131(6)	106(6)	9(5)	-7(5)	28(5)
	S9	124(6)	110(6)	103(6)	-6(5)	32(5)	22(5)
	S10	98(6)	79(6)	125(6)	-8(5)	9(5)	14(5)
	S11	131(6)	61(6)	111(6)	-4(5)	23(5)	3(5)
	S12	123(6)	69(6)	113(6)	-13(5)	34(5)	-12(5)
	Si1	95(7)	72(7)	91(6)	-10(5)	18(5)	24(5)
Si2	95(7)	77(7)	81(6)	-11(5)	13(5)	12(5)	
Si3	82(7)	69(7)	67(6)	5(5)	8(5)	4(5)	
Tb ₄ [SiS ₄] ₃	Tb1	115(2)	107(2)	121(2)	11(1)	28(1)	10(1)
	Tb2	89(2)	115(2)	119(2)	5(1)	21(1)	13(1)
	Tb3	108(2)	115(2)	136(2)	-3(1)	1(1)	7(1)
	Tb4	133(2)	180(2)	111(2)	-14(1)	46(1)	-39(1)
	S1	88(7)	191(9)	157(9)	49(7)	40(6)	15(6)
	S2	99(7)	153(8)	107(8)	-13(7)	13(6)	12(6)
	S3	150(8)	137(8)	96(8)	-11(7)	39(6)	-15(6)
	S4	96(7)	111(8)	113(8)	-12(7)	26(6)	-11(6)
	S5	106(7)	127(8)	109(8)	2(7)	31(6)	2(6)
	S6	112(8)	160(9)	157(9)	12(7)	13(6)	13(7)
	S7	123(8)	120(8)	139(9)	19(7)	19(6)	15(6)
	S8	140(8)	164(9)	121(9)	9(7)	3(6)	51(7)
	S9	134(8)	151(9)	132(9)	-8(7)	44(6)	32(6)
	S10	104(7)	107(8)	136(9)	-12(7)	12(6)	16(6)
	S11	161(8)	97(8)	137(9)	-15(7)	39(6)	4(6)
	S12	132(8)	104(8)	128(9)	-13(7)	38(6)	-16(6)
	Si1	111(9)	104(9)	105(10)	-14(8)	16(7)	27(7)
Si2	113(9)	112(9)	104(10)	-11(8)	15(7)	19(7)	
Si3	108(8)	105(9)	90(9)	9(7)	24(7)	3(7)	
Dy ₄ [SiS ₄] ₃	Dy1	104(1)	94(1)	127(1)	14(1)	21(1)	10(1)
	Dy2	81(1)	102(1)	120(1)	4(1)	15(1)	13(1)
	Dy3	95(1)	1045(2)	140(1)	-5(1)	-5(1)	6(1)
	Dy4	115(1)	170(2)	112(1)	-14(1)	38(1)	-36(1)
	S1	81(5)	163(8)	151(7)	45(6)	35(4)	13(4)
	S2	88(5)	140(8)	106(6)	-13(6)	7(4)	7(4)

^d Definiert als Temperaturfaktor in der Form:

$$\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

Fortsetzung Tabelle 19

Dy ₄ [SiS ₄] ₃	S3	125(5)	119(8)	103(6)	-12(6)	26(4)	2(5)
	S4	81(4)	95(7)	118(6)	-7(6)	15(4)	4(4)
	S5	104(5)	107(7)	119(7)	12(6)	22(4)	5(4)
	S6	95(5)	148(8)	162(7)	13(6)	14(4)	16(5)
	S7	118(5)	97(7)	147(7)	22(6)	15(4)	9(5)
	S8	123(5)	155(8)	129(7)	27(6)	-7(4)	35(5)
	S9	124(5)	138(8)	132(7)	-8(6)	36(4)	27(5)
	S10	93(5)	97(7)	142(7)	-11(6)	-4(4)	15(4)
	S11	131(5)	101(7)	130(7)	-12(6)	27(4)	4(5)
	S12	121(5)	89(7)	139(7)	-13(6)	31(4)	-15(4)
	Si1	104(5)	96(8)	101(7)	-5(7)	6(5)	16(5)
	Si2	96(5)	108(8)	99(7)	-7(7)	9(5)	16(5)
	Si3	85(5)	100(8)	101(7)	15(7)	17(5)	3(5)

Ln₃Cl[SiS₄]₂ (Ln = La–Pr)Tabelle 20: Anisotrope Auslenkungsparameter^d U_{ij} [pm²] für Ln₃Cl[SiS₄]₂ (Ln = La–Pr).

Verbindung	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
La ₃ Cl[SiS ₄] ₂	La1	131(1)	67(1)	71(1)	6(1)	9(1)	23(1)
	La2	79(2)	106(1)	153(1)	0	27(1)	0
	Cl	268(8)	125(5)	330(6)	0	61(5)	0
	Si	83(5)	80(4)	62(3)	1(3)	9(3)	2(3)
	S1	130(5)	83(3)	126(3)	31(3)	42(3)	30(3)
	S2	95(4)	110(3)	75(3)	10(3)	5(3)	-14(3)
	S3	85(4)	96(3)	136(3)	-23(3)	-3(3)	10(3)
	S4	107(5)	114(4)	66(3)	-15(3)	13(3)	19(3)
Ce ₃ Cl[SiS ₄] ₂	Ce1	152(1)	71(1)	79(1)	5(1)	6(1)	28(1)
	Ce2	89(1)	111(1)	177(2)	0	29(1)	0
	Cl	294(6)	125(4)	337(5)	0	50(4)	0
	Si	96(3)	82(3)	74(3)	-2(2)	10(3)	4(2)
	S1	147(3)	87(3)	138(3)	36(2)	46(2)	32(2)
	S2	104(3)	114(3)	82(3)	9(2)	1(2)	-14(2)
	S3	92(3)	99(2)	146(3)	-30(2)	-5(2)	8(2)
	S4	118(3)	118(3)	75(3)	-17(2)	8(2)	19(2)
Pr ₃ Cl[SiS ₄] ₂	Pr1	192(2)	113(1)	110(1)	7(1)	16(1)	33(1)
	Pr2	121(2)	152(2)	212(2)	0	37(1)	0
	Cl	373(11)	156(8)	359(11)	0	48(9)	0
	Si	128(6)	123(6)	103(6)	3(5)	20(5)	1(5)
	S1	183(6)	124(5)	169(5)	33(5)	61(5)	43(4)
	S2	130(5)	166(5)	113(5)	5(4)	14(4)	-18(4)
	S3	129(5)	142(5)	179(6)	-30(4)	8(4)	17(4)
	S4	146(5)	154(5)	102(5)	-21(4)	24(4)	14(4)

Ln₃Br[SiS₄]₂ (Ln = La–Nd, Sm, Gd)Tabelle 21: Anisotrope Auslenkungsparameter^d U_{ij} [pm²] für Ln₃Cl[SiS₄]₂ (Ln = La–Nd, Sm, Gd).

Verbindung	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
La ₃ Br[SiS ₄] ₂	La1	149(2)	80(2)	81(1)	6(1)	15(1)	18(1)
	La2	112(2)	122(2)	153(2)	0	26(2)	0
	Br	217(4)	131(4)	401(5)	0	97(4)	0
	Si	132(7)	98(7)	68(6)	5(5)	20(5)	-9(5)
	S1	139(6)	82(6)	136(6)	27(5)	39(5)	18(5)
	S2	140(6)	102(6)	76(5)	12(5)	8(4)	-17(5)
	S3	111(6)	128(6)	137(6)	-27(5)	3(5)	-9(5)
	S4	136(6)	114(6)	75(5)	-20(5)	15(4)	17(5)
Ce ₃ Br[SiS ₄] ₂	Ce1	151(2)	97(2)	100(2)	7(1)	18(1)	18(1)
	Ce2	112(2)	138(2)	171(3)	0	33(2)	0
	Br	208(5)	145(4)	378(6)	0	98(5)	0
	Si	124(8)	112(7)	88(7)	-1(6)	10(7)	-8(6)
	S1	159(7)	111(7)	154(7)	26(5)	41(6)	24(5)
	S2	120(7)	135(6)	108(7)	6(5)	8(6)	-9(5)
	S3	129(7)	129(6)	156(7)	-18(5)	2(6)	9(5)
	S4	147(7)	141(6)	92(7)	-10(5)	25(6)	14(5)
Pr ₃ Br[SiS ₄] ₂	Pr1	128(2)	81(2)	86(2)	6(1)	9(1)	21(1)
	Pr2	83(2)	125(3)	171(3)	0	24(2)	0
	Br	179(5)	120(4)	364(6)	0	71(4)	0
	Si	86(7)	98(8)	74(7)	-2(6)	14(6)	-2(6)
	S1	133(7)	85(7)	137(7)	34(6)	38(6)	29(6)
	S2	99(7)	116(7)	85(7)	11(6)	-5(5)	-16(6)
	S3	85(7)	111(7)	155(7)	-25(6)	0(6)	10(6)
	S4	107(7)	125(7)	86(7)	-16(6)	12(5)	11(6)
Nd ₃ Br[SiS ₄] ₂	Nd1	116(1)	66(1)	69(1)	6(1)	14(1)	20(1)
	Nd2	71(1)	107(2)	155(1)	0	24(1)	0
	Br	174(3)	100(3)	323(3)	0	71(2)	0
	Si	77(4)	73(5)	57(4)	-2(4)	12(3)	5(4)
	S1	127(4)	78(4)	120(4)	33(3)	48(3)	30(3)
	S2	78(4)	109(4)	65(3)	12(3)	6(3)	-16(3)
	S3	72(4)	97(4)	139(4)	-27(3)	-5(3)	13(3)
	S4	95(4)	108(4)	70(4)	-15(3)	11(3)	11(3)
Sm ₃ Br[SiS ₄] ₂	Sm1	150(2)	111(2)	92(2)	6(1)	-8(1)	23(1)
	Sm2	94(2)	155(2)	188(2)	0	3(2)	0
	Br	215(4)	140(3)	329(5)	0	40(4)	0
	Si	95(7)	129(6)	69(6)	1(5)	-15(6)	5(5)
	S1	146(6)	123(5)	134(6)	36(4)	24(5)	29(4)
	S2	101(6)	153(5)	87(5)	9(4)	-15(5)	-16(4)
	S3	95(6)	137(5)	160(6)	-27(4)	-23(5)	19(4)
	S4	118(6)	148(5)	88(6)	-19(4)	-4(5)	19(4)
Gd ₃ Br[SiS ₄] ₂	Gd1	197(2)	96(2)	109(2)	6(1)	31(1)	27(1)
	Gd2	127(2)	144(2)	186(2)	0	31(1)	0
	Br	288(4)	116(3)	329(4)	0	63(3)	0
	Si	134(6)	109(5)	89(5)	3(4)	29(5)	0(4)
	S1	184(6)	102(5)	152(5)	29(4)	66(4)	29(4)
	S2	133(5)	135(5)	105(5)	6(4)	25(4)	-13(4)
	S3	144(5)	134(5)	166(6)	-28(4)	20(4)	19(4)
	S4	151(5)	133(5)	98(5)	-14(4)	34(4)	18(4)

Ln₃I[SiS₄]₂ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb)Tabelle 22: Anisotrope Auslenkungsparameter^d U_{ij} [pm²] für Ln₃I[SiS₄]₂ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb).

Verbindung	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
La ₃ I[SiS ₄] ₂	La1	97(1)	80(1)	83(1)	6(1)	9(1)	13(1)
	La2	74(1)	116(2)	134(2)	0	13(1)	0
	I	132(2)	120(2)	432(3)	0	108(2)	0
	Si	79(4)	79(5)	71(4)	-3(4)	4(3)	-7(3)
	S1	114(4)	93(4)	122(4)	32(3)	30(3)	15(3)
	S2	90(4)	108(4)	83(4)	7(3)	2(3)	-19(3)
	S3	87(4)	103(4)	134(5)	-23(3)	-8(3)	5(3)
	S4	105(4)	117(4)	83(4)	-16(3)	-1(3)	15(3)
Pr ₃ I[SiS ₄] ₂	Pr1	53(1)	55(1)	114(2)	6(1)	21(1)	15(1)
	Pr2	26(2)	88(2)	173(2)	0	24(1)	0
	I	78(2)	83(2)	409(3)	0	100(2)	0
	Si	33(5)	57(5)	109(7)	7(4)	17(4)	-5(4)
	S1	75(4)	54(5)	157(6)	23(4)	43(4)	15(4)
	S2	37(4)	87(5)	117(6)	4(4)	13(4)	-13(4)
	S3	34(4)	69(5)	175(6)	-23(4)	3(4)	10(4)
	S4	58(4)	92(5)	116(6)	-12(4)	19(4)	11(4)
Nd ₃ I[SiS ₄] ₂	Nd1	119(1)	93(1)	83(1)	6(1)	7(1)	15(1)
	Nd2	90(2)	128(2)	146(2)	0	8(1)	0
	I	142(2)	117(2)	367(2)	0	81(2)	0
	Si	102(5)	94(4)	76(4)	3(4)	7(4)	-5(4)
	S1	131(5)	102(4)	128(4)	34(3)	34(4)	18(3)
	S2	102(5)	122(4)	86(4)	10(3)	-7(4)	-10(3)
	S3	102(5)	112(4)	147(5)	-20(3)	-10(4)	10(3)
	S4	112(5)	126(4)	86(4)	-18(3)	4(4)	17(3)
Sm ₃ I[SiS ₄] ₂	Sm1	91(1)	60(1)	57(1)	6(1)	14(1)	16(1)
	Sm2	59(1)	93(1)	127(1)	0	13(1)	0
	I	109(2)	77(2)	315(2)	0	76(1)	0
	Si	66(5)	64(4)	45(4)	8(3)	9(3)	-1(3)
	S1	111(4)	65(3)	102(4)	30(3)	38(3)	18(3)
	S2	69(4)	91(3)	57(3)	5(3)	4(3)	-16(3)
	S3	65(4)	84(4)	116(4)	-24(3)	-3(3)	9(3)
	S4	90(4)	86(4)	54(3)	-13(3)	14(3)	14(3)
Tb ₃ I[SiS ₄] ₂	Tb1	160(3)	164(2)	92(2)	8(1)	-9(2)	20(1)
	Tb2	123(3)	202(3)	165(3)	0	-19(2)	0
	I	166(4)	179(3)	319(4)	0	41(3)	0
	Si	112(9)	156(8)	83(8)	6(6)	-17(7)	1(6)
	S1	161(8)	178(7)	130(7)	38(6)	12(6)	18(6)
	S2	111(8)	209(7)	88(7)	5(6)	-24(6)	-3(6)
	S3	127(8)	189(7)	147(8)	-23(6)	-25(6)	12(6)
	S4	147(8)	190(7)	77(7)	-10(5)	-16(6)	22(6)

Ln₃ClS₂[SiS₄] (Ln = Nd, Sm)Tabelle 23: Anisotrope Auslenkungsparameter^d U_{ij} [pm²] für Ln₃ClS₂[SiS₄] (Ln = Nd, Sm).

Verbindung	Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nd ₃ ClS ₂ [SiS ₄]	Nd1	54(2)	98(2)	81(2)	-9(1)	-1(1)	3(1)
	Nd2	36(2)	104(3)	78(2)	0	-8(1)	0
	Nd3	27(2)	87(2)	94(2)	0	-4(1)	0
	Nd4	98(2)	135(2)	80(2)	19(1)	11(1)	38(1)
	Cl1	57(7)	299(9)	118(7)	-52(6)	4(5)	21(6)
	Si1	23(10)	93(10)	108(10)	0	-14(7)	0
	Si2	29(9)	90(10)	81(9)	0	-7(7)	0
	S1	33(8)	130(9)	47(8)	0	-7(6)	0
	S2	50(9)	166(10)	101(9)	0	23(6)	0
	S3	47(6)	104(6)	98(6)	-1(5)	-3(5)	-6(5)
	S4	60(6)	91(6)	96(6)	5(5)	-17(5)	3(5)
	S5	61(9)	115(9)	137(9)	0	2(7)	0
	S6	42(8)	132(9)	110(9)	0	-21(7)	0
	S7	97(7)	94(6)	83(6)	11(5)	-1(5)	-10(5)
	S8	74(9)	121(9)	72(8)	0	4(7)	0
	S9	20(8)	118(9)	114(8)	0	6(6)	0
Sm ₃ ClS ₂ [SiS ₄]	Sm1	108(1)	98(1)	101(1)	-8(1)	-3(1)	3(1)
	Sm2	90(1)	101(2)	96(2)	0	-9(1)	0
	Sm3	79(1)	83(1)	109(2)	0	-3(1)	0
	Sm4	151(1)	139(1)	98(1)	24(1)	12(1)	42(1)
	Cl1	112(5)	275(6)	131(6)	-48(5)	4(5)	22(4)
	Si1	85(8)	87(7)	84(9)	0	-13(7)	0
	Si2	85(8)	91(8)	79(9)	0	-15(7)	0
	S1	83(7)	111(7)	99(8)	0	2(6)	0
	S2	119(7)	181(7)	92(8)	0	17(7)	0
	S3	98(5)	107(5)	113(6)	0(4)	-7(4)	-8(4)
	S4	100(5)	92(5)	117(6)	2(4)	-18(4)	-8(4)
	S5	128(7)	99(7)	148(9)	0	0(7)	0
	S6	96(7)	125(7)	96(8)	0	-3(6)	0
	S7	160(5)	85(5)	104(6)	9(4)	3(5)	-16(4)
	S8	134(7)	99(7)	82(8)	0	-9(6)	0
	S9	93(7)	109(7)	126(8)	0	12(6)	0

Publikationen

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung angenommen oder eingereicht:

- S.T. Hatscher, W. Umland, „Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Ln}_3\text{I}(\text{SiS}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 2198.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Synthese und Kristallstrukturen von Bromid–Thiosilikaten $\text{Ln}_3\text{Br}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 608.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Kristallstruktur und magnetische Eigenschaften eines neuen Thiosilicats des Terbiums: $\text{Tb}_4[\text{SiS}_4]_3$ “, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1673.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Synthesis and structure of chloride thiosilicates with lanthanides $\text{Ln}_3\text{Cl}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$)“, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1239.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Dysprosium thiosilicate“, *Acta Cryst.* E58 (2002) i74.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Lanthanum iodide thiosilicate, $\text{La}_3\text{I}[\text{SiS}_4]_2$ “, *Acta Cryst.* E58 (2002) i100.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Samarium chloride thiosilicate, $\text{Sm}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]$ “, *Acta Cryst.* E58 (2002) i124.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Synthesis, structure and magnetic behaviour of a new chloride thiosilicate with neodymium $\text{Nd}_3\text{ClS}_2[\text{SiS}_4]_2$ “, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 99.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Synthesis, Structure and Magnetic Behaviour of a New Gadolinium Thiosilicate: $\text{Gd}_4[\text{SiS}_4]_3$ “, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- S.T. Hatscher, W. Umland, „Magnetism of the lanthanide halide thiosilicates $\text{Pr}_3\text{X}[\text{SiS}_4]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)“, *J. Solid State Chem.*, eingereicht.

11 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995).
- [2] R. D. SHANNON, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [3] W. KLEMM, *Magnetochemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1936).
- [4] H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London (1932).
- [5] S. HÜFNER, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, San Francisco, London (1978).
- [6] M. LESKELÄ, W.-M. LI, J. SAARI, A. HASE, International Conference on f-elements, Abstract Book, Madrid (2000) CO9.
- [7] D. JAQUES, J. GARCÍA SOLÉ, International Conference on f-elements, Abstract Book, Madrid (2000) CII.
- [8] U. MÜLLER, *Anorganische Strukturchemie*, 2. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart (1992).
- [9] G. ADACHI, N. IMANAKA, S. TAMURA, International Conference on f-elements, Abstract Book, Madrid (2000) EI1.
- [10] M. VIRTUANI, International Conference on f-elements, Abstract Book, Madrid (2000) KI1.
- [11] F. LEISING, International Conference on f-elements, Abstract Book, Madrid (2000) HI1.
- [12] S.M.R. DA ROCHA, C.A. DA SILVA QUEIROZ, A. ABRÃO, J. *Alloys Comp.* 344 (2002) 389.
- [13] D. T. CROMER, R. J. KLINE, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 5282.
- [14] X. OBRADORS, T. PUIG, F. SANDIUMENGE, International Conference on f-elements, Abstract Book, Madrid (2000) PI4.
- [15] A. MICHELET, G. PEREZ, J. ETIENNE, M. DARRIET-DUALE, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 271 (1970) 513.
- [16] G. PEREZ, M. DUALE, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 268 (1969) 984.
- [17] D. JOHRENDT, R. POCHA, *Acta Cryst.* E 57 (2001) i57.
- [18] A. MICHELET, J. FLAHAUT, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 268 (1969) 326.
- [19] J. FLAHAUT, P. LARUELLE in: L. EYRING, M. O'KEEFE (Hrsg.), *The Chemistry of extended defects in non-metallic solids*, North Holland, Amsterdam, London (1970).
- [20] D. DE SAINT-GINIEZ, P. LARUELLE, J. FLAHAUT, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 267 (1968) 1029.
- [21] P. GRAVEREAU, B. ES-SAKHI, C. FOUASSIER, *Acta Cryst.* C45 (1989) 1677.
- [22] I. HARTENBACH, T. SCHLEID, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627 (2001) 2493.
- [23] C. SIEKE, I. HARTENBACH, T. SCHLEID, *Z. Kristallogr. Suppl.* 16 (1999) 62.
- [24] H. JACOBSEN, G. MEYER, W. SCHIPPER, G. BLASSE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 451.
- [25] H. MÜLLER-BUNZ, T. SCHLEID, *Z. Kristallogr., Suppl.* 12 (1997) 141; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1377 .
- [26] J. T. CHEN, G. C. GUO, J. S. HUANG, Q. E. ZHANG, *Acta Cryst.* C52 (1996) 2123.
- [27] C. SIEKE, T. SCHLEID, *Z. Kristallogr., Suppl.* 12 (1997) 143.

- [28] H. P. BECK, M. SCHUSTER, J. GRELL, *J. Solid State Chem* 103 (1993) 433.
- [29] H. MÜLLER–BUNZ, T. SCHLEID, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 845.
- [30] H. MÜLLER–BUNZ, T. SCHLEID, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 1082.
- [31] C. WICKLEDER, I. HARTENBACH, P. LAUXMANN, T. SCHLEID, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 1602.
- [32] C. AYASSE, H. A. EICK, *Inorg. Chem* 12 (1973) 1140.
- [33] L. S. CHI, L. F. ZHOU, H. Y. CHEN, H. H. ZHANG, J. S. HUANG, *Chinese J. Struct. Chem* 16 (1997) 219.
- [34] C. SIEKE, T. SCHLEID, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 377.
- [35] C. SIEKE, I. HARTENBACH, T. SCHLEID, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626 (2000) 2235.
- [36] P. GRAVEREAU, B. ES–SAKHI, C. FOUASSIER, *Acta Cryst C* 44 (1988) 1884.
- [37] G. C. GUO, Y. G. WANG, J. N. ZHUANG, J. T. CHEN, J. S. HUANG, Q. E. ZHANG, *Acta Cryst C* 51 (1995) 2471.
- [38] I. HARTENBACH, Dissertation, Universität Stuttgart (2001).
- [39] J. G. MAO, H. H. ZHUANG, J. S. HUANG, *Chinese J. Struct. Chem* 15(4) (1996) 280.
- [40] G. GAUTHIER, S. KAWASAKI, S. JOBIC, P. MACAUDIÈRE, R. BREC, J. ROUXEL, *J. Alloys Comp.* 275–277 (1998) 46.
- [41] G. GAUTHIER, S. KAWASAKI, S. JOBIC, P. MACAUDIÈRE, R. BREC, J. ROUXEL, *J. Mat. Chem.* 8(1) (1998) 179.
- [42] R. RICCARDI, D. GOUT, G. GAUTHIER, F. GUILLEN, S. JOBIC, A. GARCIA, D. HUGUENIN, P. MACAUDIÈRE, C. FOUASSIER, R. BREC, *J. Solid State Chem.* 147 (1999) 259.
- [43] R. SESSOLI, D. GATTESCHI, *Angew. Chem.* 115 (2003) 278.
- [44] H. VAN VLECK, *Physica* 69 (1973) 177.
- [45] H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [46] A. WEISS, H. WITTE, *Kristallstruktur und chemische Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel (1983).
- [47] W. MASSA, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Auflage, B. G. Teubner–Verlag, Stuttgart (1996).
- [48] A. L. PATTERSON, *Phys. Rev.* 46 (1934) 372.
- [49] D. HARKER, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 381.
- [50] D. SAYRE, *Acta Cryst.* 5 (1952) 60.
- [51] G. M. SHELDRICK, SHELXS–97, A Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1997).
- [52] G. M. SHELDRICK, SHELXL–97, A Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen (1997).
- [53] P. DEBYE, *Ann. Phys.* 43 (1914) 49.
- [54] I. WALLER, *Ann. Phys.* 83 (1927) 153.
- [55] R. X. FISCHER, E. TILLMANN, *Acta Cryst. C* 44 (1988) 775.
- [56] International Union of Crystallography, *Acta Cryst. B* 38 (1982) 699.
- [57] STOE, X–SHAPE, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Version 1.01, Darmstadt (1996).

- [58] J. B. GOODENOUGH in F. A. COTTON (Hrsg.), *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney (1966).
- [59] W. URLAND, *Angew. Chem.* 93 (1981) 205.
- [60] W. URLAND, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 20 (1981) 210.
- [61] P. GÜTLICH, *Angew. Chem.* 106 (1994) 109.
- [62] W. RAITH, BERGMANN-SCHÄFER, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 6, 7. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1992).
- [63] W. KUTZELNIGG, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley Verlag Chemie, Weinheim (2002).
- [64] H. LUEKEN, *Magnetochemie*, 1. Auflage, Teubner-Verlag, Stuttgart, Leipzig (1999).
- [65] R. L. CARLIN, *Magnetochemistry*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, Tokyo (1986).
- [66] CD RÖMPP *Chemielexikon*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1995).
- [67] H. BETHE, *Ann. Phys.* 3 (1929) 133.
- [68] R. FINKELSTEIN, H. VAN VLECK, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 790.
- [69] F. E. ILSE, Dissertation, Universität Frankfurt am Main (1946).
- [70] F. E. ILSE, H. HARTMANN, *Z. phys. Chem* 197 (1951) 239.
- [71] F. E. ILSE, H. HARTMANN, *Z. Naturforsch.* 6a (1951) 751.
- [72] D. WALD, *Gruppentheorie für Chemiker*, Verlag Chemie, Weinheim (1985).
- [73] H. L. SCHLÄFER, G. GLIEMANN, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1967).
- [74] L. E. ORGEL, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1004.
- [75] Y. TANABE, S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Jpn.* 9 (1954) 753, 766.
- [76] CHR. KLIXBÜLL JØRGENSEN, R. PAPPALARDO, H.H. SCHMIDTKE, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1422.
- [77] C. E. SCHÄFFER, *Structure and Bonding* 5 (1968) 68.
- [78] W. URLAND, *Chem. Phys.* 14 (1976) 393.
- [79] W. URLAND, *Chem. Phys.* 38 (1979) 407.
- [80] W. HEISENBERG, *Z. Phys.* 38 (1926) 411.
- [81] W. HEISENBERG, *Z. Phys.* 49 (1928) 619.
- [82] R. L. MARTIN in E. A. V. EBSWORTH, A. G. MADDOCK, A. G. SHARPE (Hrsg.), *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge (1968).
- [83] P. W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1988).
- [84] A. H. MOORISH, *Physical Principles of Magnetism*, John Wiley and Sons, New York (1965).
- [85] B. BLEANEY, *Proc. Roy. Soc. London, Sect. A* 276 (1963) 19.
- [86] W. URLAND, *Z. Naturforsch.* 35a (1980) 247.
- [87] M. GOUY, *C. R. Acad. Sci. Paris* 109 (1889) 935.
- [88] G. QUINKE, *Ann. Phys.* 24 (1885) 347.
- [89] G. QUINKE, *Ann. Phys.* 34 (1888) 401.
- [90] M. FARADAY, *Pogg. Ann.* 67 (1844) 400.
- [91] M. FARADAY, *Pogg. Ann.* 69 (1846) 289.

- [92] M. FARADAY, Pogg. Ann. 70 (1847) 283.
- [93] M. FARADAY, Pogg. Ann. Erg. Bd. 3 (1852) 400.
- [94] S. BROERSMA, Rev. Sci. Instr. 20 (1949) 660.
- [95] S. FONER, Rev. Sci. Instr. 30 (1959) 548.
- [96] R. L. FAGALY, Sci. Prog. 71 (1987) 181.
- [97] J. C. GALLOP, SQUIDS, the JOSEPHSON Effects and Superconducting Electronics, Adam Hilger, Bristol, Philadelphia, New York (1991).
- [98] B. D. JOSEPHSON, Phys. Lett. 1 (1962) 251.
- [99] R. DOLL, M. NÄHAUER, Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 51.
- [100] B. S. DEEVER JR., W. M. FAIRBANK, Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 43.
- [101] C. KITTEL, Einführung in die Festkörperphysik, 9. Auflage, Oldenbourg-Verlag, München, Wien (1991).
- [102] W. RAITH, BERGMANN-SCHÄFER, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2, 8. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1999).
- [103] K. H. HELLWEGE, Einführung in die Festkörperphysik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1968).
- [104] H. G. ZACHMANN, Mathematik für Chemiker, 5. Auflage, Wiley Verlag Chemie, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokyo (1994).
- [105] W. BUCKEL, Supraleitung, 5. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1994).
- [106] R. C. JAKLEVIC, J. LAMBE, J. E. MERCEREAU, A. H. SILVER, Phys. Rev. A 140 (1965) 1628.
- [107] A. HEINRICH, Dissertation, Universität Hannover (1993).
- [108] W. URLAND, Chem. Phys. Lett 46 (1977) 457.
- [109] G. H. DIEKE, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals, John Wiley & Sons, New York (1968).
- [110] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sc, Y, La-Lu, Rare Earth Elements, Part C7: Sulfides, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1983).
- [111] W. H. ZACHARIASEN, Acta Cryst. 1 (1948) 265.
- [112] J. S. MARGOLIS, J. Chem. Phys. 35 (1961), 1367.
- [113] W. URLAND, Chem. Phys. Lett. 53 (1978) 296; W. URLAND, Chem. Phys. Lett. 83 (1981) 116.
- [114] W. URLAND, persönliche Mitteilung.
- [115] W. URLAND, persönliche Mitteilung.
- [116] J. C. EISENSTEIN, Chem. Phys. 39 (1963) 2134.
- [117] A. BECKER, W. URLAND, Z. Anorg. Allg. Chem. 625 (1999) 217.
- [118] J. FELSCHE, Struct. Bonding [Berlin] 13 (1973) 99.
- [119] W. BUESSEM, H. FISCHER, E. GRUNER, Naturwissenschaften 23 (1935) 740.
- [120] C. T. PREWITT, H. S. YOUNG, Science 149 (1965) 535.
- [121] J. PETERS, B. KREBS, Acta Cryst B38 (1982) 1270.
- [122] G. EULENBERGER, Monatsh. Chem. 113 (1982) 859.
- [123] C. FELDMANN, H.-G. V. SCHNERING, Y. GRIN, Z. Krist. NCS 213 (1988) 454.

- [124] J. MANDT, B. KREBS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 420 (1976) 31.
- [125] W. SCHÄFER, K. SCHEUNEMANN, R. NITSCHKE, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 933.
- [126] M. RIBES, J. OLIVIER–FOURCADE, E. PHILIPPOT, M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* 8 (1973) 195.
- [127] E. ZINTL, K. LOOSEN, *Z. Phys. Chem. A* 174 (1935) 301.
- [128] J. RIVET, *Ann. Chem. [Paris]* (1965) 234.
- [129] P. BESANÇON, C. ADOLPHE, J. FLAHAUT, P. LARUELLE, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2282.
- [130] T. SCHLEID, *Z. Naturforsch.* 47b (1992) 45.
- [131] A. MEETSMA, G. A. WIEGERS, R. J. HAANGE, J. L. DEBOER, G. BOOM, *Acta Cryst.* C47 (1991) 2287.
- [132] P. WACHTER in: K. A. GSCHNEIDNER, L. EYRING (Hrsg.), *Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths*, North–Holland Publishing Company, Amsterdam, Vol. 2 (1979) 507.
- [133] G. BECK, W. NOWACKI, *Naturwissenschaften* 26 (1938) 495.
- [134] M. GUITTARD, A. BENACERRAF, *C. R. Acad. Sci.* 248 (1959) 2589.
- [135] W. KLEMM, H. SENFF, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 241 (1939) 259.
- [136] R. KREMER, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt (1985).
- [137] W. O. MILLIGAN, D. F. MULLICA, G. W. BEALL, L. A. BOATNER, *Inorg. Chim. Acta* 70 (1983) 133.
- [138] G. A. SMOLENSKII, V. P. ZHUZE, V. E. ADAMYAN, G. M. LOGINOV, *Phys. Stat. Sol.* 18 (1966) 873.
- [139] I. V. GOLOSOVSKII, V. P. PLAKHTY, *Phys. Stat. Sol.* B56 (1973) 61.
- [140] T. R. McGuire, R. J. Gambino, S. J. Pickart, H. A. Alperin, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 1009.
- [141] A. T. STAROVITOV, V. I. OZHOGIN, G. M. LOGINOV, *Phys. Lett.* A29 (1969) 617.
- [142] E. BUCHER, K. ANDRES, J. F. DISALVO, 4th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Abstract Book, Geneva (1973) 114.
- [143] P. SCHOBINGER–PAPAMANTELLOS, P. FISCHER, A. NIGGLI, E. KALDIS, V. HILDEBRANDT, *J. Phys.* C7 (1974) 2023.
- [144] L. J. FARRUGIA, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837.
- [145] G. BERGERHOFF, *Diamond – Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Version 2.1c (2000).
- [146] W. URLAND, *Habilitationsschrift*, Universität Giessen (1980).
- [147] P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry*, Interscience Publishers, New York, London, Sydney (1956).
