

Entdeckung und Strukturbestimmung eines ungewöhnlichen Sulfid-tellurids mithilfe einer effektiven Kombination von TEM und Synchrotron-Mikrodiffraction**

Felix Fahrnbauer, Tobias Rosenthal, Tilo Schmutzler, Gerald Wagner, Gavin B. M. Vaughan, Jonathan P. Wright und Oliver Oeckler*

Professor Juri Grin zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Anhand der Strukturanalyse des neuartigen Sulfid-tellurids $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ wird eine neue, vielseitig anwendbare Vorgehensweise vorgestellt, die den Synergismus von Elektronenmikroskopie und Beugungsexperimenten mit Synchrotronstrahlung für genaue Strukturanalysen von Nebenphasen in heterogenen mikrokristallinen Proben nutzt. Geeignete Kristallite unbekannter Phasen können mittels Transmissions-elektronenmikroskopie identifiziert und mithilfe von Röntgenfluoreszenz-Scans in einem mikrofokussierten Synchrotronstrahl wiedergefunden und zentriert werden. Das verfeinerte Strukturmodell wird anschließend durch Simulation von HRTEM-Abbildungen desselben Kristallits bestätigt. $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ besteht aus Ketten heterocubanartiger Einheiten. Die Kationenkoordinationspolyeder bilden ungewöhnlich verschlungene Ketten kanten- und flächenverknüpfter doppelt überkappter trigonaler Prismen. Die Strukturdaten sind ausreichend präzise für Bindungswalenzrechnungen, die die fehlgeordnete Atomverteilung überzeugend bestätigen. Diese Methode ermöglicht die Optimierung der physikalischen Eigenschaften.

Viele Festkörpersynthesen metastabiler Verbindungen beinhalten Abschreckvorgänge, die häufig zu schlecht kristall-

isiertem Material führen. Interessante neue Verbindungen liegen häufig nur als Nebenphasen vor und können als Zwischenstufen in einer Reaktionsabfolge auf Reaktionsmechanismen hindeuten. Konventionelle Röntgenbeugung ist zur Charakterisierung derartiger mikrokristalliner Vielphasengemenge kaum geeignet, insbesondere wenn unbekannte Strukturen vorliegen. Während Einkristall-Röntgenbeugung mit Laborgeräten auf Kristalle mit mehr als ca. $1000 \mu\text{m}^3$ Volumen beschränkt ist, können mit mikrofokussierter Synchrotronstrahlung Daten von Proben, die kleiner als $1 \mu\text{m}^3$ sind, gesammelt werden. Die Auswahl und Montage solcher Mikrokristalle aus Vielphasengemengen sind jedoch äußerst aufwändig und gewöhnlich nur durch zahlreiche Versuche möglich, bis zufällig ein geeigneter Kristall einer Nebenphase gefunden wird. Andererseits haben neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie eine große Zahl an Strukturanalysen von Mikro- und Nanokristallen geliefert. Durch dynamische Beugungseffekte und verschiedene experimentelle Einschränkungen können Strukturen, die aus Elektronendaten gelöst wurden, jedoch nicht mit ausreichender Präzision für detaillierte Diskussionen verfeinert werden. Auch wenn dynamische Effekte zu einem gewissen Grad berücksichtigt werden, sind Besetzungsfaktoren, anisotrope Auslenkungsparameter sowie die Genauigkeit der Bindungslängen nicht mit Ergebnissen konventioneller Röntgenbeugung vergleichbar.^[1] Viele Techniken sind zudem auf Röntgenstrahlung beschränkt, z.B. spezielle Probenumgebungen oder die Verwendung anomaler Dispersion zur Unterscheidung von Elementen mit ähnlicher Elektronenzahl oder zur Bestimmung der Absolutkonfiguration.

Große Kristalle stabiler Sulfide und Telluride für die Routine-Strukturanalyse sind häufig durch chemischen Gasphasentransport zugänglich oder liegen als Minerale vor. $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ (Plumosit) und $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ (Cosalit) bilden beispielsweise kettenartige Strukturen mit Fragmenten vom NaCl-Typ.^[2] Ihr polarer Bindungscharakter bedingt eine vergleichsweise geringe elektrische Leitfähigkeit. Die entsprechenden Telluride weisen schichtartige Strukturen mit verzerrten NaCl-Typ-Blöcken auf und sind deutlich bessere elektrische Leiter.^[3] Die Kombination der großen strukturellen Vielfalt der Sulfide mit den elektrischen Eigenschaften der Telluride macht Sulfidtelluride zu einer vielversprechenden Stoffklasse, z.B. als thermoelektrische oder photovoltaische Materialien mit einstellbarer Bandlücke. Jahrzehntlang lag der Forschungsschwerpunkt bei Sulfidtelluriden auf

[*] F. Fahrnbauer, T. Schmutzler, Priv.-Doz. Dr. G. Wagner, Prof. Dr. O. Oeckler
Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft
Universität Leipzig
Scharnhorststraße 20, 04275 Leipzig (Deutschland)
E-Mail: oliver.oeckler@gmx.de

Dr. T. Rosenthal
Department Chemie, Universität München (LMU)
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)

Dr. G. B. M. Vaughan, Dr. J. P. Wright
ESRF, The European Synchrotron
71, avenue des Martyrs, 38000 Grenoble (Frankreich)

[**] Wir danken der Europäischen Union (Europäischer Sozialfonds, NFG „Effiziente Energienutzung: Neue Konzepte und Materialien“) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt OE530/3-1) für finanzielle Unterstützung, Dr. L. Erra (ESRF, Grenoble) für die Hilfe bei den Synchrotronexperimenten und Prof. Dr. W. Schnick (LMU München) für die großzügige Unterstützung dieser Forschung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Kristallauswahl, PXRD-Daten, zusätzliche HRTEM- und SAED-Simulationen sowie Bindungswalenzrechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503657> zu finden.

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (Tetradymit) und der homologen Reihe $(\text{PbS})_n\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$.^[4] Diese stabilen Schichtverbindungen zeichnen sich durch vollständig geordnete Anionen aus. Homogene Phasen im System Pb/Sb/Te/S sind jedoch schwierig zugänglich, da viele Reaktionen binäre Bleichalkogenide neben anderen Produkten liefern.^[5] Neue, gegebenenfalls metastabile Verbindungen in diesem System könnten jedoch flexibel genug sein, um S und Te trotz der unterschiedlichen Ionenradien auf einer Position zu tolerieren. Teilweise Anionenaufordnung wäre eine weitere Möglichkeit zur kontinuierlichen Änderung der elektrischen Eigenschaften, was Sulfidtelluride vielseitiger als die „dazwischenliegenden“ Selenide macht.

Versuche zur partiellen Substitution von S durch Te in $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ (Boulangerit-Typ)^[6] lieferten Gemenge aus PbTe , Sb_2Te und einer unbekannten quaternären Phase in abgeschreckten Proben der nominalen Zusammensetzung $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_6\text{Te}_5$.^[7] Verbreiterte und überlappende Reflexe sowie weitere Nebenphasen, die mittels Rasterelektronenmikroskopie bestätigt wurden, verhindern die Strukturanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktion (PXRD). Elektronen-Feinbereichsbeugung (SAED) der quaternären Phase (siehe Hintergrundinformationen) ergab eine tetragonale Metrik ($a = 7.64 \text{ \AA}$, $c = 15.18 \text{ \AA}$), die sich weder mit Elementarzellen typischer „Sulfosalze“ noch verwandter Verbindungsklassen deckt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an solchen Kristalliten ergab die Zusammensetzung $\text{Pb}_{20.5(3)}\text{Sb}_{23.2(7)}\text{S}_{42.0(7)}\text{Te}_{14(1)}$, die in etwa derjenigen der neuen Phase $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ entspricht (siehe unten). Verschiedene Versuche zur Syntheseoptimierung lieferten keine Einkristalle geeigneter Größe für Einkristallbeugung an Laborgeräten. Beispielsweise ermöglichte das Tempern der Proben gemäß PXRD keine signifikante Erhöhung der Ausbeute an quaternärer Phase im Vergleich zur abgeschreckten Probe. Deshalb wurde für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine fein gemörserte, inhomogene Probe von abgeschrecktem „ $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_6\text{Te}_5$ “ auf einem Kupfernetz mit Kohlefilm dispergiert. Mithilfe von EDX und SAED wurde ein gut kristallisierter Bereich eines Fragments mit quaternärer Zusammensetzung ausgewählt. Die Spitze des Kristallits (ca. $0.3 \times 0.5 \times 1 \mu\text{m}^3$) wurde an der Beamline ID11 (ESRF, Grenoble) mit einem stark vergrößernden Teleskop sowie durch Detektion der Röntgenfluoreszenz wiedergefunden. Die Kupferstege des Netzes dienten hierfür als Orientierungshilfe. Der Kristallit wurde mithilfe von Fluoreszenz-Linienscans für Cu, Sb, S und Te zentriert (Abbildung 1). Mit einem auf $0.7 \times 2 \mu\text{m}^2$ mikrofokussierten Synchrotronstrahl wurde dann ein Einkristalldatensatz gewonnen.

Die Struktur von $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ wurde mit Direktmethoden in der Raumgruppe $P4_1$ gelöst.^[8] Eine Verzwillingung entlang $[110]$ wurde berücksichtigt, sie deutete sich durch die scheinbar höhere Lauesymmetrie nahe $4/mmm$ an. Mischbesetzungen wurden zunächst auf allen Positionen verfeinert und nicht signifikante Besetzungen in der endgültigen Verfeinerung gleich null gesetzt. Detaillierte Angaben zu Verfeinerungsstrategie und -ergebnissen finden sich in den Hintergrundinformationen. Das Strukturmodell wurde durch die sehr gute Übereinstimmung von simulierten hochaufgelösten TEM-Abbildungen (Defokusserie) an experimentelle Ab-

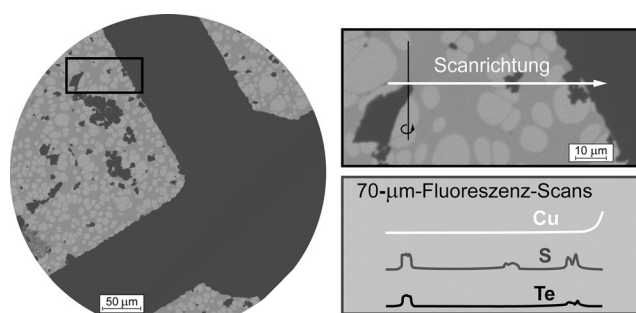


Abbildung 1. TEM-Abbildung des ausgewählten Kristallits auf einem Kupfernetz (links), vergrößerte Abbildung der zur Datensammlung verwendeten Kristallitspitze ($0.3 \times 0.5 \times 1 \mu\text{m}^3$) mit Rotationszentrum (rechts oben) und schematische Darstellung der Fluoreszenz-Linienscans für Cu, Te und S (rechts unten); die Kupferstege dienen zur Orientierung und Abstandsmessung; eine Nebenphase in der Mitte des Scans enthält kein Te, während die Kristalle auf der rechten Seite der Scans für eine unbeeinträchtigte Messung zu nah am Kupfersteg liegen.

bildungen des auch für die Synchrotronmessung verwendeten Kristalls bestätigt (Abbildung 2).

$\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ ist isostrukturell zu Ti_3PbCl_5 und der Hochtemperaturmodifikation von Ti_3PbBr_5 (beide $P4_1$).^[9] Die höhere Symmetrie $P4_12_12_1$, die für Ti_3PbCl_5 diskutiert wurde,^[10] kann für $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ ausgeschlossen werden. Die Struktur besteht aus Ketten verzerrter, einfach überkappter heterocubanartiger Einheiten entlang $[001]$, die verzerrten Baueinheiten des NaCl-Typs gleichen. Diese Würfel sind innerhalb der Ketten über mischbesetzte Pb/Sb-Positionen und S-Atome (aber nicht Te-Atome) verknüpft (Abbildung 3). Die Kationenkoordination ist ähnlich derjenigen in vergleichbaren Sulfiden, z. B. von $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ im Boulangerit-Typ. In der ersten Koordinationssphäre der Sb- und Pb/Sb-Atome bedingt ein freies Elektronenpaar drei S- und S/Te-Nachbarn in trigonal-pyramidaler Anordnung. Während das Koordi-

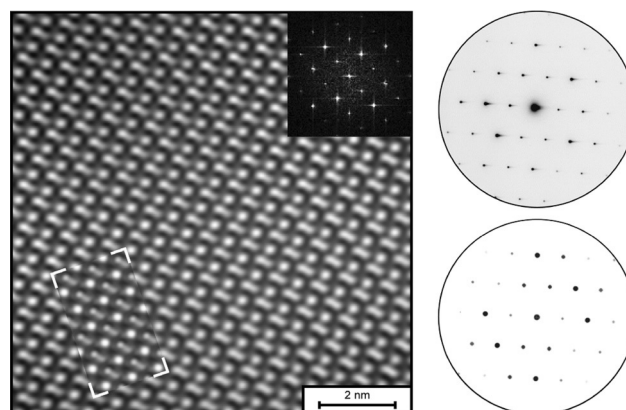


Abbildung 2. Fourier-gefilterte HRTEM-Abbildung (links) von $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ entlang der Zonenachse $[21\bar{1}]$ mit Simulation (links unten eingesetzt, Multislice-Methode, Probendicke 11.7 nm, Defokus -80 nm), Fourier-transformierte (rechts oben eingesetzt) sowie entsprechende experimentelle (rechts oben) und simulierte (rechts unten) SAED-Diagramme; weitere Simulationen finden sich in den Hintergrundinformationen.

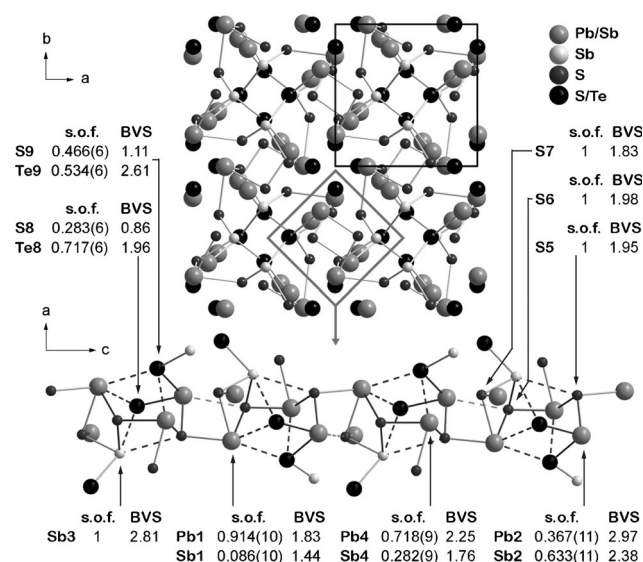


Abbildung 3. Strukturprojektion von $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ (oben, Elementarzelle im rechten oberen Teil eingezeichnet) und Seitenansicht einer charakteristischen Kette aus heterocubanartigen Einheiten (unten); Bindungen sind als durchgehende Linien eingezeichnet, zusätzliche Verbindungslinien zur Vervollständigung der Bausteine sind gestrichelt dargestellt (Bindungsvalenzen hierfür < 0.25 und Atomabstände $> 3 \text{ \AA}$).

nationspolyeder in $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ durch vier weiter entfernte Anionen zu einem einfach überkappten trigonalen Prisma vervollständigt wird, sind diese Polyeder in $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ deutlich verzerrt und werden besser unter Einbeziehung eines achten Nachbarn als zweifach überkappte trigonale Prismen beschrieben. Den vier Kationenpositionen entsprechen vier verschiedenen Ketten kationenzentrierter Polyeder (Abbildung 4). Die Ketten 1 und 2 sind aus kantenverknüpften, zweifach überkappten trigonalen Prismen aufgebaut und haben eine größere Amplitude als die Ketten 3 und 4, die aus flächenverknüpften Polyedern bestehen. Letztere Ketten sind jeweils von einer Kette mit Kantenverknüpfungen über gemeinsame Flächen umwunden, sodass eine versetzte Anordnung zweier verschiedener „Superketten“ in der Struktur entsteht. Diese sind über gemeinsame Flächen der Ketten 1 und 2 sowie 3 und 4 verknüpft.

Die Besetzungsfaktoren wurden durch Bindungsvalenzberechnungen bestätigt, die sehr gut mit den Verfeinerungsergebnissen übereinstimmen. Positionen, die ausschließlich von einer Atomsorte besetzt werden, zeigen eine Abweichung von weniger als 9% von den idealen Werten. Da sich die Kovalenzradien von S und Te bzw. Sb und Pb unterscheiden, stellen die Koordinationssphären mischbesetzter Positionen einen Mittelwert dar. Mischbesetzungen wurden durch Wichtung der Bindungsvalenzen mit den Besetzungsfaktoren berücksichtigt, was eine Abweichung von den Idealwerten bedingt, zugleich aber die Annahme der Mischbesetzung bestätigt. Dies ist konsistent mit den anisotropen Auslenkungsparametern, die mit dem Grad der Mischbesetzung ansteigen. Der mittlere Auslenkungsparameter von Sb2/Pb2 mit 40% Pb ist z.B. 2.3-mal größer als derjenige von Position Sb3, welche nur mit Sb besetzt ist.

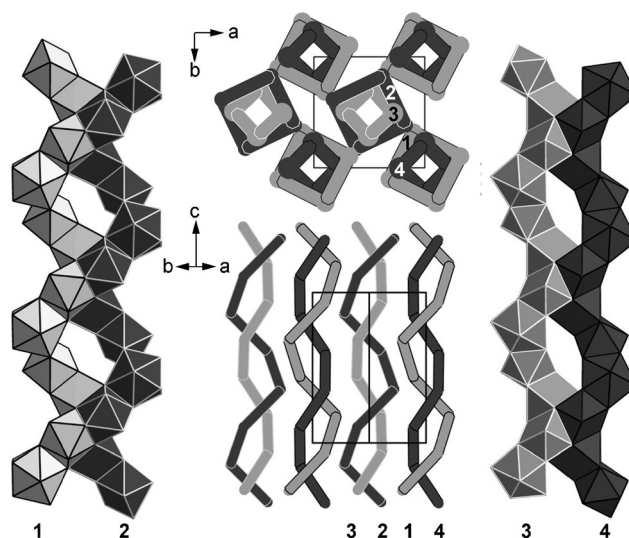


Abbildung 4. Ketten kationenzentrierter Polyeder in $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$; kantenverknüpfte (1 und 2, links) und flächenverknüpfte Ketten (3 und 4, rechts) trigonaler Prismen; Ketten 1 und 3 sowie 2 und 4 sind ineinander verschlungen und bilden „Superketten“ (unten Mitte, Verknüpfungen zwischen den Ketten 1 und 4 sowie 2 und 3 über gemeinsame Flächen nicht gezeigt); relative Anordnung der „Superketten“ (oben Mitte); Anionen sind der Übersicht halber nicht berücksichtigt.

Im Gegensatz zu vorangegangenen erfolglosen Versuchen auf Basis der ungefähren Zusammensetzung laut EDX konnte phasenreines $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ nach Kenntnis der exakten Zusammensetzung aus der Strukturanalyse synthetisiert werden. Dennoch ist dies nur durch Abschrecken kleiner Mengen stöchiometrischer Schmelzen und anschließendes mehrtägiges Tempern des fein gepulverten Materials möglich. Beispielhaft wurden die thermoelektrischen Eigenschaften von gepresstem und gesintertem Material bestimmt. $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ wechselt bei 200°C den Leitungstyp von p nach n und bei 450°C wieder von n nach p. Zusammen mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit, die durch den polaren Bindungscharakter des vorherrschenden S und/oder unvollständige Sinterprozesse verursacht sein kann, wird der thermoelektrische Gütefaktor ZT auf technologisch irrelevante Werte limitiert (siehe Abbildung S8 in den Hintergrundinformationen). Auf Basis der genauen Kenntnis der Struktur kann eine Optimierung der elektrischen Eigenschaften effizient angegangen werden. Die Atomkoordinationsphären deuten z. B. an, dass der Te-Gehalt erhöht werden könnte, was vermutlich die elektrische Leitfähigkeit steigert. $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ dürfte nur ein Vertreter einer Reihe neuartiger Sulfidtelluride sein, welche die strukturelle Vielfalt der Sulfide mit dem metallischen Bindungscharakter der Telluride kombinieren.

Insgesamt haben wir die Nachteile der Elektronenmikroskopie umgangen, deren Vorteile aber dennoch genutzt. Trotz der eingeschränkten Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung, welche die Anwendung auf ausgewählte Problemstellungen beschränkt, könnte diese Vorgehensweise eine verlässliche Routine für die Strukturanalyse mikrokristalliner, heterogener Proben oder sogar verwachsener Domänen werden, auch bei Produkten komplexer Phasenübergänge oder von Zersetzungsprozessen. Zusätzlich eröffnet sie

eine Perspektive zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Zwischenstufen, welche häufig metastabil und schlecht kristallin sind. Mithilfe von Inertgas-Apparaturen^[11] ist auch die Charakterisierung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben denkbar. Diese nichtklassische Herangehensweise an die Synthese ungewöhnlicher Festkörperverbindungen erlaubt die effiziente chemische und strukturelle Charakterisierung als ersten Schritt, der von einer gezielten Synthese anstelle aufwändiger explorativer Ansätze gefolgt wird.

Experimentelles

Heterogene kompakte Proben mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_6\text{Te}_5$ wurden in Kieselglasampullen unter Inertbedingungen ausgehend von den Elementen synthetisiert. Die Proben wurden langsam auf 450°C (ca. 30 K h^{-1}) geheizt, bei dieser Temperatur für 12 h gehalten, dann auf 900°C (ebenfalls 30 K h^{-1}) geheizt und nach 30 h in Wasser abgeschreckt. Nahezu phasenreines Material von $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$ wurde durch Abschrecken kleiner Mengen stöchiometrischer Schmelzen in Wasser und anschließendes Tempern (450°C , 16 Tage) des fein gepulverten Materials erhalten. PXRD wurde an fein gepulverten Proben auf Mylar-Folien in Flachpräparateträgern durchgeführt. Für TEM-Untersuchungen wurde die gepulverte Probe in Ethanol aufgeschlämmt und auf ein Kupfernetz mit löchrigem Kohlenstofffilm aufgebracht. Dieses Netz wurde für Einkristall-Beugungsuntersuchungen auf einer Glaskapillare fixiert. Daten wurden an der European Synchrotron Radiation Facility gewonnen. Die thermische Diffusivität wurde mit der Laser-Flash-Methode bestimmt, während der elektrische Widerstand in einer Vierpunktmessung simultan mit dem Seebeck-Koeffizienten gemessen wurde. Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Stichwörter: Elektronenmikroskopie ·

Mikrofokus-Synchrotronbeugung · Mikrokristalle ·
Strukturanalyse · Sulfidtelluride

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10020–10023
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10158–10161

- [1] a) U. Kolb, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik, *Cryst. Res. Technol.* **2011**, *46*, 542–554; b) E. Mugnaioli, I. Andrusenko, T. Schüler, N. Loges, R. E. Dinnebier, M. Panthöfer, W. Tremel, U. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7041–7045; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7148–7152; c) H. Klein, *Z. Kristallogr.* **2013**, *228*, 35–42; d) T. Willhammar, X. Zou, *Z. Kristallogr.* **2013**, *228*, 11–27; e) G. van Tendeloo, S. Bals, S. van Aert, J. Verbeeck, D. van Dyck, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5655–5675; f) U. Schürmann, V. Duppel, S. Buller, W. Bensch, L. Kienle, *Cryst. Res. Technol.* **2011**, *46*, 561–568; g) L. Palatinus, D. Jacob, P. Cuvillier, M. Klementova, W. Sinkler, L. D. Marks, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2013**, *69*, 171–188; h) L. Palatinus, V. Petricek, C. A. Corrêa, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 235–244; i) G. B. M. Vaughan, S. Schmidt, H. F. Poulsen, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 813–825.
- [2] a) Y. Moëlo, E. Makovicky, N. N. Mozgova, J. L. Jambor, N. Cook, A. Pring, W. Paar, E. H. Nickel, S. Graeser, S. Karup-Møller, T. Balic-Zunic, W. G. Mumme, F. Vurro, D. Topa, L. Bindi, K. Bente, M. Shimizu, *Eur. J. Mineral.* **2008**, *20*, 7–46; b) T. Srikrishnan, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1974**, *140*, 114–136; c) A. Pring, B. Etschmann, *Mineral. Mag.* **2002**, *66*, 451–458; d) N. N. Mozgova, Z. V. Vrubilevskaya, A. V. Sivtsov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, *274*, 169–172.
- [3] a) T. Rosenthal, M. N. Schneider, C. Stiewe, M. Döblinger, O. Oeckler, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4349–4356; b) P. P. Konstantinov, L. E. Shelimova, E. S. Avilov, M. A. Kretova, V. S. Zemskov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 662–668; c) P. Urban, M. N. Schneider, L. Erra, S. Welzmler, F. Fahrnbauer, O. Oeckler, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4823–4829.
- [4] a) L. Pauling, *Am. Mineral.* **1975**, *60*, 994–997; b) H. Liu, L. L. Y. Chang, *Am. Mineral.* **1994**, *79*, 1159–1166; c) D. C. Grauer, Y. S. Hor, A. J. Williams, R. J. Cava, *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1926–1929; d) S. V. Eremeev, Yu. M. Koroteev, E. V. Chulkov, *JETP Lett.* **2010**, *91*, 387–391.
- [5] a) P. Bayliss, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 257–265; b) H. Liu, L. L. Y. Chang, *Mineral. Mag.* **1994**, *58*, 567–578.
- [6] a) A. Skowron, I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 531–534; b) W. G. Mumme, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **1989**, 498–512.
- [7] S. Lobe, *Masterarbeit*, Universität Leipzig, **2009**.
- [8] Kristallographische Daten von $\text{Pb}_8\text{Sb}_8\text{S}_{15}\text{Te}_5$: Hochleistungsdiffraktometer (Huber, Deutschland) mit FRReLoN2K CCD-Detektor (dynamischer Bereich 2^{16} ; J.-C. Labiche, O. Mathon, S. Pascarelli, M. A. Newton, G. G. Ferre, C. Curfs, G. Vaughan, A. Homs, D. F. Carreiras, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 091301) an der European Synchrotron Radiation Facility (Materials Science Beamline ID11, Grenoble, Frankreich; G. B. M. Vaughan, J. P. Wright, A. Bytchkov, C. Curfs, C. Grundlach, M. Orlova, L. Erra, H. Gleyzolle, T. Buslaps, A. Götz, G. Suchet, S. Petitdemange, M. Rossat, L. Margulies, W. Ludwig, A. Snigirey, I. Snigireva, H. O. Sorensen, E. M. Lauridsen, U. L. Olsen, J. Oddershede, H. F. Poulsen, *Challenges in Materials Science Possibilities in 3D and 4D Characterization Techniques: Proceedings of the 31st Risø International Symposium on Materials Science* **2010**, 457–476), $\lambda = 0.29460\text{ Å}$, $M = 3750.4\text{ g mol}^{-1}$, Kristallitgröße $0.3 \times 0.5 \times 1\text{ μm}^3$, Raumgruppe $P4_1$, $a = 8.0034(4)\text{ Å}$, $c = 15.0216(5)\text{ Å}$, $V = 962.2(1)\text{ Å}^3$, $Z = 1$, Röntgengichte $\rho = 6.472\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.57\text{ mm}^{-1}$, $T = 293(2)\text{ K}$, 5285/2357 gemessene/unabh. Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur (SADABS, v2.03, Bruker AXS, Madison, USA, **1999**), Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (alle Atome anisotrop; SHELX-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122), 90 Parameter, 3 Restraints, $R_o = 0.0651$, $R_{int} = 0.0346$, R_1 (beob./alle) = $0.0373/0.0387$, wR_2 (beob./alle) = $0.0984/0.0994$, Restelektroendichte (min./max.) = $-1.79/1.53\text{ e Å}^{-3}$. Weitere Details der Strukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-427208 erhältlich.
- [9] a) H.-L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *432*, 141–146; b) H.-L. Keller, *J. Less-Common Met.* **1981**, *78*, 281–286.
- [10] a) P. M. Skarstad, C. R. Hubbard, R. S. Roth, H. S. Parker, *J. Solid State Chem.* **1979**, *30*, 65–78; b) A. Ferrier, M. Velázquez, O. Pérez, D. Grebille, X. Portier, R. Moncorgé, *J. Cryst. Growth* **2006**, *291*, 375–384.
- [11] P. Jeitschko, A. Simon, R. Ramlau, H. Mattausch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1447–1454.

Eingegangen am 21. April 2015
Online veröffentlicht am 24. Juli 2015