

Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid- Thiometallaten und Argyroditen

– Struktur-Eigenschafts-Beziehungen fester Elektrolyte –

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Tom Nilges

aus Hachenburg

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 2001

Berichtersteller:

Prof. Dr. A. Pfitzner
Prof. Dr. H. J. Deiseroth

Tag der mündlichen Prüfung:

16.02.2001

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Anorganische Chemie der Universität Siegen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner für die stets wohlwollende Unterstützung, seinen beständigen fachmännischen Rat und die umfassende Betreuung meiner Arbeit. Besonders die Freiheiten in der Bearbeitung der Themen und die Möglichkeit zur freien Entfaltung seien an dieser Stelle erwähnt.

Mit großer Hochachtung danke ich dem Leiter des Instituts Herrn Prof. Dr. H.J. Deiseroth, nicht nur für die Übernahme des Koreferats, sondern auch für sein Interesse und Begleitung während meines gesamten Studiums.

Von meinen Kollegen an der Universität Siegen habe ich stets praktische Hilfe erfahren und in vielen wertvollen Diskussionen von ihrer Erfahrung profitiert. Ihnen allen bin ich für ihr offenes Ohr und ihre Unterstützung dankbar. Vor allem hervorheben möchte ich Frau Dipl.-Chem. S. Reiser, die als meine Lebensgefährtin und Arbeitskollegin in doppelter Weise Anteil am Gelingen dieser Arbeit genommen hat. Ebenso danke ich Frau Dipl.-Chem. V. Schellenschläger, Frau MSc. M. Botova, Herrn Dipl.-Chem. M. Panthöfer, Herrn Dipl.-Chem. D. Kurowski und Herrn MSc. J.H. Hong, deren stetiges Interesse mir sehr geholfen hat. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. C. Reiner, der allzeit bereit war, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Ebenso danke ich Herrn Dr. E. Gaudin, der so freundlich war, die Festkörper-NMR-Spektren anzufertigen.

Die immer freundliche Unterstützung durch die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des technischen Personals und des Sekretariats erleichterte mir die Konzentration auf meine Arbeit erheblich. Hierfür gilt mein Dank besonders Frau J. Herrmann, Frau R. Stötzl, Frau E. Olm, Frau M. Kleinschmidt und Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender.

Meinen Eltern und Großeltern danke ich für die ideelle und materielle Unterstützung während meiner Studien- und Doktorandenzeit, ohne die mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.

INHALT

1	EINLEITUNG	5
2	PROBLEMSTELLUNG	7
3	EXPERIMENTELLER TEIL	9
3.1	Chemikalienliste	9
3.2	Apparatives	10
3.2.1	Pulverdiffraktometrie	10
3.2.2	Einkristalldiffraktometrie	10
3.2.3	Ramanspektroskopie	11
3.2.4	IR-Spektroskopie	11
3.2.5	NMR-Spektroskopie	12
3.2.6	Rasterelektronenmikroskopie	12
3.2.7	Impedanzspektroskopie	12
3.2.8	Thermoanalyse	13
4	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	14
4.1	Strukturverfeinerung unter Berücksichtigung von Tensoren höherer Ordnung	14
4.2	Pdf und Jpdf	15
4.3	Effektive Einteilchen-Potentiale (opp: one particle potential)	16
4.4	Der Hamilton-Test	18
5	NEUE SILBER(I)-HALOGENID-THIOMETALLATE	20
5.1	Einleitung	20
5.2	Präparation der Silber(I)-halogenid-Thiometallate	21
5.3	Phasenanalytische Untersuchungen der Silber(I)-halogenid-Thiometallate	23
5.3.1	Phasenanalyse von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	23
5.3.2	Phasenanalyse von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	24
5.3.3	Phasenanalyse von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	25
5.4	Thermoanalytische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten	27
5.4.4	DSC-Untersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	27
5.4.5	DTA/DSC-Untersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	28
5.4.6	DTA/DSC-Untersuchungen an $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	28
5.5	Kristallstrukturuntersuchung der Silber(I)-halogenid-Thiometallate $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)	29
5.5.1	Raumtemperaturstrukturuntersuchungen der Silber(I)-halogenid-Thiometallate $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)	29
5.5.1.1	Strukturbestimmung der Silber(I)-iodid-Thiometallate $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)	29

5.5.1.2	Strukturbeschreibung und Diskussion der Silber(I)-iodid-Thiometallate $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)	33
5.5.1.3	Die Silberteilstuktur auf Basis von jpdf-Darstellungen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)	38
5.5.1.4	Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einkristallstruktur- und Pulveruntersuchungen	41
5.5.1.5	Zusammenfassung	42
5.5.2	Tiefemperaturstrukturuntersuchung der Silber(I)-iodid-Thiometallate $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)	43
5.5.2.1	Strukturbestimmung von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As) bei 173 K	43
5.5.2.2	Strukturbeschreibung und Diskussion der Silber(I)-iodid-Thiometallate $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As) bei 173 K	46
5.5.2.3	Zusammenfassung	49
5.5.3	Hochtemperaturstrukturuntersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	50
5.5.3.1	Einleitung	50
5.5.3.2	Gang der Verfeinerungen der Hochtemperaturstrukturuntersuchungen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	50
5.5.3.3	Diskussion der Hochtemperaturstrukturen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	54
5.5.3.4	Die Silberteilstuktur von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	56
5.5.3.4.1	<i>Einführende Betrachtungen</i>	56
5.5.3.4.2	<i>Silberteilstuktur</i>	57
5.5.3.5	Silberdiffusionspfade in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	65
5.5.3.5.1	<i>Einleitung</i>	65
5.5.3.5.2	<i>Besetzungsfaktoranalyse</i>	65
5.5.3.5.3	<i>Analyse der Effektiven Einteilchen-Potentiale</i>	68
5.5.3.5.4	<i>Bildliche Darstellung der Diffusionspfade von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$</i>	77
5.5.3.6	Zusammenfassung	79
5.5.4	Raumtemperaturstrukturuntersuchung von Silber(I)-bromid-Thiometallat $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	80
5.5.4.1	Strukturbestimmung von Silber(I)-bromid-Thiometallat $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	80
5.5.4.1.1	<i>Strukturbeschreibung und Diskussion von Silber(I)-bromid-Thiometallat</i> $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	83
5.5.4.1.2	<i>Struktureller Vergleich von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)</i>	88
5.5.4.2	Die Silberteilstuktur von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	90
5.5.4.3	Vergleich der Einkristallstrukturanalyse mit pulverdiffraktometrischen Untersuchungen	91
5.5.4.4	Zusammenfassung	92
5.5.5	Tiefemperaturstrukturuntersuchung an $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	93
5.5.5.1	Strukturbestimmung des Silber(I)-bromid-Thiometallats $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 173 K	93
5.5.5.2	Struktureller Vergleich der Raum- und Tiefemperaturphase	96
5.5.5.3	Die Silberteilstuktur der Tiefemperaturphase von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	101
5.5.6	Hochtemperaturstrukturuntersuchungen des Silber(I)-bromid-Thiometallats $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	104
5.5.6.1	Einleitung	104
5.5.6.2	Gang der Verfeinerungen der Hochtemperaturstrukturuntersuchungen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	104
5.5.6.3	Diskussion der Hochtemperaturstrukturen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	105
5.5.6.4	Die Silberteilstuktur von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	108
5.5.6.5	Silber-Diffusionspfade in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	115
5.5.6.5.1	<i>Einleitung</i>	115
5.5.6.5.2	<i>Besetzungsfaktoranalyse</i>	115
5.5.6.5.3	<i>Analyse der Effektiven Einteilchen-Potentiale</i>	117
5.5.6.5.4	<i>Silber-Diffusionspfade in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$.</i>	130
5.5.6.5.5	<i>Zusammenfassung</i>	132
5.6	Untersuchungen zur Mischkristallbildung im System $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$ (M = Cu, Ag)	134
5.6.1	Einleitung	134
5.6.2	Präparation der Mischphasen	134
5.6.3	Phasenanalyse	135

5.6.4	Untersuchungen zur Mischkristallbildung im System $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$)	138
5.6.4.1	Strukturbestimmungen und -diskussionen der Mischphasen $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$)	138
5.6.4.2	Besetzungsfaktoranalyse der Phasen $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$)	143
5.7	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten	145
5.7.1	Einleitung	145
5.7.2	Theoretische Grundlagen	146
5.7.3	Experimentelles	150
5.7.4	Leitfähigkeitsverhalten von $(AgI)_2Ag_3SbS_3$	152
5.7.5	Leitfähigkeitsverhalten von $(AgI)_2Ag_3AsS_3$	152
5.7.6	Leitfähigkeitsverhalten von $(AgBr)_{1,25}(Ag_2S)_{0,25}Ag_3AsS_3$	153
5.7.7	Vergleich der Leitfähigkeiten von Kupfer(I)- und Silber(I)-halogenid-Thiometallaten	154
5.7.8.	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$)	157
5.7.8.1	Leitfähigkeitsverhalten von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag; 10:90$)	157
5.7.8.2	Leitfähigkeitsverhalten von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu; 90:10$)	158
5.7.8.3	Vergleich der Leitfähigkeiten der Mischkristall-Phasen mit den Randphasen	160
5.7.9	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	162
5.8.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten	166
5.8.1	Untersuchungen an Silber(I)-iodid-Thiometallaten	166
5.8.1.1	Einleitung	166
5.8.1.2	Schwingungstheoretische Betrachtungen	167
5.8.1.3	Schwingungsabzählung von $(AgI)_2Ag_3MS_3$ ($M = Sb, As$)	169
5.8.1.4	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(AgI)_2Ag_3SbS_3$	170
5.8.1.5	Schwingungsinterpretation und Diskussion	172
5.8.1.6	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(AgI)_2Ag_3AsS_3$	174
5.8.1.7	Schwingungsinterpretation und Diskussion	175
5.8.2	Untersuchung des Silber(I)-bromid-Thiometallats	177
5.8.2.1	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(AgBr)_{1,25}(Ag_2S)_{0,25}Ag_3AsS_3$	177
5.8.2.2	Schwingungsinterpretation und Diskussion	179
5.8.3	Zusammenfassung	180
6	DIE QUATERNÄREN ARGYRODITE DES KUPFERS	182
6.1	Einleitung	182
6.2	Darstellung und Phasenanalyse der quaternären Kupfer-Argyrodite	183
6.2.1	Darstellung der quaternären Kupfer-Argyrodite	183
6.2.2	Pulverröntgenographische Phasenanalyse an quaternären Kupfer-Argyrodite	184
6.2.3	Phasenübergänge der quaternären Kupfer-Argyroditen	187
6.2.3.1	Thermoanalytische Untersuchungen	187
6.2.3.2	NMR-spektroskopische Untersuchungen	188
6.3.1.	Strukturbestimmung der quaternären Kupfer-Argyrodite	192
6.4	Strukturbeschreibung und -diskussion	197
6.4.1	Die Anionen- und Nichtmetall-Teilstruktur der quaternären Argyrodite	197
6.4.2	Die Kupfer-Teilstruktur der Argyrodite	200
6.5	Effektive Einteilchenpotential-Analyse der quaternären Kupfer-Argyrodite	207
6.6	Diskussion der Ergebnisse	211
7	ZUSAMMENFASSUNG	213

8	LITERATURVERZEICHNIS	217
9	ANHANG: KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DER KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	225
9.0	Definitionen	225
9.1	Kristallographische Daten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	226
9.2	Kristallographische Daten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	236
9.3	Kristallographische Daten von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	239
9.4	Kristallographische Daten von $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$ (M = Cu, Ag)	248
9.5	Kristallographische Daten der quaternären Kupfer-Argyrodite	253
9.5.1	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$	253
9.5.2	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	254
9.5.3	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$	255
9.5.4	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	256
9.5.5	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$	257
9.5.6	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$	258
9.5.7	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$	259
9.5.8	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	260
9.5.9	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$	260
9.5.10	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	261
9.5.11	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	262
9.5.12	Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	262

1 Einleitung

Ionenleitende Verbindungen sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Mobiltelefone und Laptops sind bei vielen Menschen Bestandteil des Alltags geworden. Um die Mobilität dieser Medien unabhängig von externen Stromquellen zu gewährleisten, kommen ionenleitende Verbindungen in Akkumulatoren zum Einsatz. In der Medizintechnik werden Verbindungen wie Li_3N in Herzschrittmachern eingesetzt. Mit steigenden Ansprüchen an die Haltbarkeit und Kapazität dieser Akkumulatoren wird die Forschung auf diesem Gebiet stetig vorangetrieben. Durch intensive Forschungstätigkeiten seit dem Beginn der 60er Jahre konnten umfassende Kenntnisse über die Einflussfaktoren auf das Leitfähigkeitsverhalten von Festkörperionenleitern [Funke 1976, Gabano 1983, Dudney 1988, Agrawal 1999, Varta 2000] erhalten werden, die zu einem großen Teil zu industrieller Anwendung gelangten. Ziel der aktuellen Forschung ist die Bestimmung der genauen Leitungsmechanismen und die Entwicklung von Optimierungsstrategien für ionenleitende Materialien [Zheng-Johansson 1996, Kharton 1996]. Das Verständnis der Abläufe und des Mechanismus der Ionenleitung ist ein elementarer Schritt hin zu wissenschaftlicher und technischer Innovation. Neue Ideen und Wege sind jedoch notwendig, um ein Maximum an Effizienz und Leistung zu erreichen.

In der Ionenleiterforschung unterscheidet man homogene und heterogene Systeme. Die homogenen Systeme sind wiederum in drei Kategorien unterteilt. Man unterscheidet die netzwerkkrystallinen Materialien (framework crystalline materials), welche durch ein rigides Teilgitter und mobile Ionen definiert sind [Reuter 1961], amorphe glasartige Elektrolyte [z. B. Salam, 1996, Kawasaki 1999] und Polymerelektrolyte [Agrawal 1999]. Heterogene Systeme sind Mischungen bzw. Dispersionen von zwei oder mehr Phasen. Hier sind zwei Typen zu unterscheiden. Beim ersten Typ wird zu einer ionenleitenden Spezies eine zweite, inerte Phase zugemischt [Liang 1973, Shastry 1992, Knauth 1999]. Der zweite Typ setzt sich aus Mischungen der oben angesprochenen homogenen Typen zusammen [Kusakabe 1999]. Heterogene Systeme besitzen ein gutes Entwicklungspotential aufgrund der oftmals hohen Leitfähigkeiten und der einfachen technischen Darstellung.

Ionenleitende Verbindungen werden anhand ihrer spezifischen Leitfähigkeit $\sigma / \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur klassifiziert. Schwach ionenleitende Verbindungen besitzen Leitfähigkeiten kleiner $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, gefolgt von den normal ionenleitenden Verbindungen im Bereich von $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und den Superionenleitern von $10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [nach Agrawal 1999].

Bei der Mehrzahl der ionenleitenden Verbindungen sind Phasenumwandlungen oder niedrige Luft- und Lichtstabilität begrenzende Faktoren für den technischen Einsatz. Abhilfe kann nur die gezielte Synthese neuer Verbindungen und deren lückenlose Erforschung schaffen.

2 Problemstellung

Im Zuge dieser Arbeit sollten Verbindungen mit ionenleitenden Eigenschaften dargestellt, charakterisiert und in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften hin optimiert werden. Ziel der Untersuchungen war es, die strukturellen Parameter und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen zu analysieren, in Relation zueinander zu setzen und daraus Optimierungsstrategien abzuleiten. Im Vordergrund sollte dabei die Erforschung der Leitfähigkeitsmechanismen und die Ermittlung der bevorzugten Diffusionswege der mobilen Spezies in den ionenleitenden Verbindungen stehen. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf ionenleitende Verbindungen des Silbers und Kupfers gelegt. Gegenüber den in der Technik häufig eingesetzten Lithium-Verbindungen sind hier günstigere Stabilitätseigenschaften, vor allem gegen Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu erwarten.

Ausgangspunkt für die Synthese neuartiger Ionenleiter bildete das in der Arbeitsgruppe Pfitzner erarbeitete Synthesekonzept zur Darstellung von Adduktverbindungen aus Kupfer(I)-halogeniden mit neutralen und geladenen Phosphor- und Chalkogen-Molekülen (z. B. $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$, $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$, $(\text{CuI})_2\text{CuP}_{15}$, $(\text{CuBr})_{10}\text{Cu}_2\text{P}_{20}$, CuXSe_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), CuXSe_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) bzw. Kupfer-Thiometallaten (z. B. $(\text{CuCl})\text{Cu}_2\text{TeS}_3$, $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$, $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$) [Pfitzner 2000]. Einige dieser Verbindungen sind gute Kupfer-Ionenleiter [Freudenthaler 1997b, Pfitzner 1999b]. Durch die Modifikation geeigneter Modellsubstanzen, sowohl in der Anionen- als auch der Kationen-Teilstruktur, sind Eigenschaftsänderungen zu erwarten, die als Grundlage für Optimierungsstrategien dienen können. Im Zuge der Untersuchungen sollte die Möglichkeit des Transfers des für Kupfer(I)-verbindungen erfolgreichen Synthesekonzeptes auf Silber(I)-verbindungen untersucht werden.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Strukturanalyse von potentiell ionenleitenden Verbindungen aus der Klasse der quaternären Kupfer-Argyrodite. Der Oberbegriff Argyrodite leitet sich von einem in der Natur vorkommenden Mineral, dem Argyrodit Ag_8GeS_6 ab. Die allgemeine Zusammensetzung eines Argyrodits ergibt sich zu $\text{A}_{9-y}\text{Q}_y\text{MQ}_{6-x}\text{Y}_x$ ($0 \leq y \leq 6$; $0 \leq x \leq 1$; $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Cd}, \text{Hg}, (\text{Cu}, \text{In})$; $\text{M} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Kuhs [Kuhs 1978] prägte den Begriff „Argyrodite“ und fasste die in einer strukturellen Verwandtschaft stehenden Verbindungen mit der oben genannten Zusammensetzung zu einer Strukturfamilie zusammen. Neben einer Vielzahl von Cadmium- [Frenzel 1984] und Silber-Argyroditen wurden quaternäre Kupfer-Argyrodite der Zusammensetzung $\text{Cu}_{8-x}\text{MQ}_{6-x}\text{X}_x$ und $\text{Cu}_{7-x}\text{M}'\text{Q}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{M}' = \text{P}, \text{As}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) beschrieben. Trotz einer

intensiven Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Argyrodite wurden von den quaternären Kupfer-Phasen nur $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Untersuchungen der übrigen quaternären Kupfer-Argyrodite beschränken sich auf die Ermittlung der Gitterkonstanten und Gittertypen ohne eine detaillierte Strukturanalyse anzuschließen. Bei einer Reihe von Argyroditen, so auch bei $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), konnte Silber- bzw. Kupfer-Ionenleitung nachgewiesen werden. Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge sind aufgrund der hohen Mobilität und Variabilität hinsichtlich der Koordination dieser Ionen die Regel. Bei einer Vielzahl von quaternären Kupfer-Argyroditen fehlen Angaben zu Phasenübergängen jedoch vollständig.

Da die Strukturen der Mehrheit der quaternären Kupfer-Argyrodite sowie die physikalischen Eigenschaften bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurden, bestand ein großes Interesse daran, strukturechemische und phasenanalytische Untersuchungen an diesen Systemen durchzuführen. Hieraus können insbesondere Informationen über das Verhalten der mobilen Kupfer-Ionen in diesen Verbindungen gewonnen werden.

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalienliste

Zur Darstellung der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Edukte verwendet.

Tab. 3.1: Herkunft und Spezifikation der verwendeten Edukte

Name	Herstellerfirma	Reinheit
Antimon	Heraeus	99,999%
Arsen	Heraeus	99,999%
Bromwasserstoffsäure	Fluka	Purum, p. A
Chlorwasserstoffsäure	Fluka	Purum, p. A
Germanium	Chempur	99,999%
Iodwasserstoffsäure	Fluka	Purum, p. A.
Kupfer	Alfa	99,999%
Kupfer(I)-chlorid	Merck	Zur Analyse
Kupfer(I)-bromid	Riedel-de Haen	Min. 99%
Kupfer(I)-iodid	Merck	>98%
Phosphor	Hoechst	99,9999%
Schwefel	Fluka	>99,999%
Selen	Chempur	99,999%
Silber	Degussa	99,999%
Silber(I)-chlorid	Aldrich	99%
Silber(I)-bromid	Aldrich	99%
Silber(I)-iodid	Aldrich	99%
Silicium	Si-Waver	>99,999%
Tellur	Chempur	99,999%

Arsen konnte durch Sublimation (573 K \rightarrow 298 K) von oberflächlich anhaftendem Arsenoxid befreit werden. Germanium wurde zunächst in die entsprechenden Chalkogenide überführt. Die Kupfer(I)-halogenide wurden zur weiteren Reinigung unter Stickstoffatmosphäre in den entsprechenden konzentrierten Mineralsäuren HX (X = Cl, Br, I) gelöst und durch langsames Zutropfen von entionisiertem Wasser wieder ausgefällt. Im Anschluss wurden die Kupfer(I)-

halogenide mit Ethanol und Wasser gewaschen, durch mehrstündiges Evakuieren getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Die Darstellung von Kupfer- und Silber-Thiometallaten der allgemeinen Zusammensetzung $M_3M'S_3$ ($M = \text{Cu, Ag}$; $M' = \text{As, Sb}$) erfolgte durch Aufschmelzen der Elemente und anschließendes Tempern (50 K unterhalb des Schmelzpunktes, Temperdauer ca. 10 Tage).

3.2 Apparatives

3.2.1 Pulverdiffraktometrie

Für Röntgenbeugungsuntersuchungen an mikrokristallinen Proben standen ein Siemens D5000 und ein Stoe STADI_P Pulverdiffraktometer zur Verfügung. Als Röntgenstrahlung diente in beiden Fällen $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -Strahlung, die durch einen Germanium-Einkristall monochromatisiert wurde. Beide Geräte arbeiten in Transmissionsgeometrie. Die Sammlung der Reflexintensitäten erfolgte beim D5000 und beim STADI_P durch einen linearen ortsempfindlichen Detektor. Bei allen Messungen wurde ein 2Θ -Bereich von ca. $10\text{-}90^\circ$ detektiert. Die Messzeiten lagen zwischen 40 Minuten und mehreren Stunden. Zur Indizierung der Reflexe und anschließender least squares Verfeinerung der Gitterkonstanten kamen die Programmpakete Visual X^{POW} [Stoe 1997] und Win-X^{POW} [Stoe 1999] zur Anwendung. Tieftemperaturuntersuchungen wurden mit einer selbstgebauten, regelbaren, mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlvorrichtung am STADI_P durchgeführt. Der erfassbare Temperaturbereich lag zwischen 123K und 298 K bei einer Regelgenauigkeit von ± 2 K.

3.2.2 Einkristalldiffraktometrie

Zur Messung der Reflexintensitäten für Einkristallstrukturuntersuchungen standen zwei Systeme zur Verfügung. Die Datensammlung erfolgte wahlweise mit dem IPDS der Firma Stoe, Darmstadt, ausgerüstet mit einem Bildplattendetektor oder dem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft, mit einem Szintillationszähler als Detektor. An beiden Geräten kam monochromatisierte $\text{Mo-}K_{\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator) zum Einsatz. Zur Temperierung der Kristalle standen ein Cryostream Kryostat der Firma Oxford für Temperaturen bis 100 K bzw. ein Heizaufsatz der Firma Stoe, Darmstadt, für Temperaturen bis 1400 K zur Verfügung. Die Temperaturen konnten im Tieftemperaturbereich mit einer Genauigkeit von 0,1 K und im Hochtemperaturbereich von 2 K eingeregelt werden. Als Fehler der Absoluttemperatur

wurden ca. ± 5 K abgeschätzt. Die Absorptionskorrektur der Daten erfolgte jeweils nach der Optimierung der Beschreibung der Kristallform durch das Programm X-SHAPE der Firma Stoe [Stoe 1996]. Diese Optimierung wurde bei IPDS-Datensätzen unter Verwendung symmetrieäquivalenter Reflexe und bei CAD4-Datensätzen auf Basis von Ψ -Scans durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte bei allen aufgeführten Strukturen unter Verwendung direkter Methoden mit dem Programm Shelxs [Sheldrick 1997]. Zur Strukturverfeinerung kam das Programmpaket Jana98 [Petricek 1998] zum Einsatz, das die Möglichkeit zur Verfeinerung der Atompositionen unter Berücksichtigung nichtharmonischer Auslenkungsparameter bietet. Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond [Brandenburg 1996]. Dreidimensionale Darstellungen von jpdf-Isoflächen wurden mit dem Programm Scian [Pepke 1994] angefertigt.

3.2.3 Ramanspektroskopie

Zur Anfertigung von Ramanspektren kam ein Bruker RFS100/S-Fouriertransform-Ramanspektrometer unter Verwendung eines Nd:YAG-Lasers ($\lambda = 1064$ nm) zum Einsatz. Die Messungen erfolgten in Reflexion mit einer stickstoffgekühlten Germanium-Photodiode als Detektor. Zur Vermeidung von thermischem Aufheizen und Zersetzung der Proben im Laserstrahl wurden Laserleistungen zwischen 20-100 mW verwendet. Das Signal-Rausch-Verhältnis wurde durch die Aufnahme von mindestens 100 Scans/Messung optimiert. Trotz der Verwendung eines Filters zur Ausblendung der Rayleigh-Bande konnte das Auftreten einer schmalen, intensiven Bande bei 84 cm^{-1} nicht verhindert werden. Banden in diesem Bereich können nicht eindeutig zugeordnet werden. Als Wellenzahlgenauigkeit gibt der Hersteller einen Bereich von $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ an. Alle Spektren wurden mit dem Programm Opus [Opus 1996] ausgewertet und visualisiert. Für die Anfertigung von Tieftemperaturmessungen konnte die Messapparatur durch eine R495-Tieftemperaturzelle der Firma Bruker mit einer Genauigkeit von ± 10 K auf Temperaturen bis 133 K gekühlt werden.

3.2.4 IR-Spektroskopie

IR-Spektroskopische Untersuchungen wurden mit einem 113v FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Der Messbereich im FIR betrug $650\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ (Wellenzahlgenauigkeit $\pm 2\text{ cm}^{-1}$). Ausgewertet wurden die Spektren, analog zu den ramanspektroskopischen Untersuchungen, mit dem Programmpaket Opus. Alle Proben wurden als Nujol-Anreibung unter Verwendung von Polyethylen-Plättchen als Träger vermessen.

3.2.5 NMR-Spektroskopie

In Kooperation mit Herrn Dr. Etienne Gaudin vom Institut RMN et Chimie du Solide der Universität Louis Pasteur in Strasbourg wurden von ausgesuchten Verbindungen MAS-Spektren angefertigt. Für die Messungen stand ein DSX 500 Festkörper-NMR-Spektrometer der Firma Bruker zur Verfügung (Magnetfeld: 11,7 T). Untersucht wurden sowohl der ^{63}Cu - (Lamor-Frequenz 132,597 MHz) als auch der ^{75}As -Kern (Lamor-Frequenz 86,63 MHz) verschiedener Argyrodite. Alle Messungen erfolgten temperaturabhängig im Temperaturbereich zwischen 200 K und 340 K. Weitere Angaben zu den Messbedingungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tab. 3.2: Messbedingungen der ^{63}Cu -NMR-Messungen

Pulslängen	0,2 μs
Sweep-Weite	2000 kHz
Rotationsfrequenz	statisch
Referenzsubstanz	keine
Anzahl Scans	1024
Probenbehälter	4 mm H-X Bruker

3.2.6 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden mit dem Gerät Cam Scan 44 der Firma EOS durchgeführt. Qualitative und quantitative Analysen wurden sowohl mit einem energiedispersiven (EDX), als auch einem wellenlängendispersiven Detektorsystem (WDX) angefertigt. Der relative Fehler der quantitativen Analyse mittels des WDX-Systems lag, bedingt durch die Beschaffenheit der verwendeten Standards, in einer Größenordnung von 2%. Kristallbilder konnten wahlweise mit einem Sekundärelektronen- (SE-Detektor) oder einem Rückstreuелеktronen-Detektor (RE-Detektor) erzeugt werden. Zur qualitativen oder quantitativen Analyse ausgesuchte und zum Teil röntgenographisch vermessene Kristalle wurden mit Nujol-Öl und Hexan von anhaftenden, mikrokristallinen Anteilen befreit, auf elektrisch leitenden Probenträgern fixiert und anschließend untersucht.

3.2.7 Impedanzspektroskopie

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der Proben stand ein IM6-Impedanzmessplatz der Firma Zahner, Kronach, zur Verfügung. Der Frequenzbereich erstreckte sich von 0,1 Hz bis 4 MHz.

Alle Messungen wurden temperaturabhängig im Bereich von Raumtemperatur bis 573 K durchgeführt. Die Steuerung des Messgerätes und die Auswertung der Ergebnisse erfolgte durch das Programm THALES [Zahner 1995]. Zur Präparation von Pulverpresslingen wurde eine Hochdruckpresse mit einem maximalem Anpressdruck von 15 t und dem entsprechenden Presswerkzeug verwendet. Dabei wurde aufgrund der Spezifikationen des Presswerkzeuges 3 t als oberster Anpressdruck nicht überschritten. Der Durchmesser der Presslinge betrug 0,8 cm. Mit den gewählten Parametern konnten Verdichtungsraten von 70-90 % gegenüber der theoretischen Dichte erreicht werden. Alle Messungen wurden mit, für die mobilen Ionen blockierenden, Goldelektroden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

3.2.8 Thermoanalyse

Thermoanalytische Untersuchungen wurden mit einem LINSEIS L62 (DTA)- und einem DSC7-Messsystem (DSC, Firma Perkin Elmer) durchgeführt. Die Rohdatenverarbeitung erfolgte mit dem LINSEIS Programmpaket [Linseis 1991] zur Datenauswertung von DTA- und DSC-Daten.

Für die DTA-Messungen wurde die zerkleinerte Probensubstanz in Quarzampullen von 3 mm Außendurchmesser und 1 cm Länge eingeschmolzen und gegen Al_2O_3 als Standard vermessen. Die Heizrate betrug jeweils 5 K/min.

Die Messung der DSC-Proben erfolgte bei halogenhaltigen Verbindungen in Goldtiegeln und bei halogenfreien Proben in Aluminiumtiegeln mit einer Heizrate von 10 K/min.

Alle in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die entsprechenden Onset-Werte der thermischen Effekte.

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Strukturverfeinerung unter Berücksichtigung von Tensoren höherer Ordnung

Die Auslenkung von Atomen wird bei nahezu allen Verfeinerungen durch eine Korrektur des Streufaktors mittels "Temperaturfaktoren" durchgeführt. Dabei wird ein harmonisches Schwingungsverhalten vorausgesetzt. Die Schwingungen der Atome sind jedoch nicht isotrop, sondern in Bindungsrichtung meist schwächer als senkrecht dazu. Aus diesem Grund verteilt sich die Elektronendichte in Form eines Rotationsellipsoids um den Kern. Zur Beschreibung dieses Ellipsoids wird ein Tensor 2. Ordnung herangezogen. Form und Lage dieses Tensors werden durch 6 U^{ij} -Parameter (anisotrope Auslenkungsparameter) beschrieben.

Bei der Verfeinerung von Atompositionen unter Berücksichtigung von anisotropen Auslenkungsparametern treten bei Verwendung von Mo-Strahlung bei Abständen $< 0,5 \text{ \AA}$ (sog. Splitpositionen) hohe Korrelationen auf. Um diese Korrelationen zu vermeiden, können Tensoren höherer Ordnung zur Beschreibung der Auslenkung herangezogen werden. Die Anzahl der zu verfeinernden Parameter wird im Vergleich zu einer "anisotropen Verfeinerung" signifikant erhöht. In ionenleitenden Verbindungen kann oftmals ein anharmonisches Schwingungsverhalten der mobilen Ionen beobachtet werden. In diesem Fall sind ebenfalls Tensoren höherer Ordnung zur Beschreibung notwendig. Zu diesem Zweck wurden mathematische Ausdrücke entwickelt [Kuhs 1992], die die Anharmonizität berücksichtigen.

Die Auslenkung eines Atoms bzw. die Tendenz in die Ruheposition zurückzuschwingen (harmonisches Verhalten), kann durch ein sog. effektives Einteilchen-Potential beschrieben werden. Willis und Zucker [Willis 1969, Zucker 1982] konnten zeigen, dass die effektiven Einteilchen-Potentiale direkt mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (pdf, siehe Kapitel 4.2) von Atomen zusammenhängen. Durch eine Erweiterung des Ausdrucks für diese Potentiale kann auch die Anharmonizität berücksichtigt werden. Zu nennen sind hier die Edgeworth- und Gram-Charlier-Erweiterung. Die Gram-Charlier-Erweiterung wurde in heutige Verfeinerungsprogramme wie z. B. Jana98 implementiert.

Mit der Einführung von Anharmonizität liegen die verfeinerte Position (engl. mean position) und das Maximum der Elektronendichte (engl. mode position) nicht mehr notwendigerweise

an der gleichen Stelle. Für Abstands- und Winkelbetrachtungen ist es daher sinnvoll, das Maximum der Elektronendichte heranzuziehen.

Zur Abschätzung der Fehler in den Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (pdf's) wurde in die gängigen Verfeinerungsprogramme eine Monte-Carlo-Fehlerabschätzungsroutine implementiert, wobei die Varianz der pdf aus der gemittelten pdf berechnet wird [Kuhs 1992]. Es resultiert ein integraler Ausdruck, der durch eine Monte-Carlo-Simulation bestimmt wird.

4.2 Pdf und Jpdf

Die pdf (probability density function) ist die zeitlich und räumlich gemittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betrachteten Atoms in einem Volumenelement um seine Gleichgewichtslage [Willis 1969]. Sie lässt sich aus der Fouriertransformierten der harmonischen oder nichtharmonischen Auslenkungsparameter berechnen. Eine exakte physikalisch-mathematische Herleitung der pdf wurde von Kuhs [Kuhs 1992] durchgeführt.

Sind Atompositionen räumlich nicht weit voneinander getrennt, was bei fehlgeordneten Strukturen oder ionenleitenden Verbindungen mit einer Verteilung der Atome entlang der Diffusionspfade der Fall ist, sind die Amplituden der Auslenkung vergleichbar und die pdf der beteiligten Atome kann überlappen. In solchen Fällen wird die gewichtete Form der pdf, die jpdf (joint probability density function) herangezogen [Bachmann 1984]. Die jpdf errechnet sich aus den beteiligten pdf durch Gleichung (4.1):

$$\text{jpdf}_k(r) = \sum_i w_{ik} \text{pdf}_{ik}(r) \quad (4.1)$$

mit: k = Atomtyp

w_{ik} = Besetzungsfaktor des Atoms k am Ort i

$\text{pdf}_{ik}(r)$ = probability density function des Atoms k
am Ort i

Signifikant sind die Ergebnisse dieser Methode, wenn keine hohen negativen Regionen in der pdf enthalten sind. Hohe negative Regionen in der pdf haben ihre Ursache weniger in falschen Strukturmodellen, als vielmehr in Fehlern der Messdaten. Exzellente Daten sind eine

Grundvoraussetzung zur Berechnung sinnvoller pdf's und jpdf's. Mittels einer pdf-Analyse können anschauliche Informationen über Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Koordinationsverhältnisse von Atomen erhalten werden.

4.3 Effektive Einteilchen-Potentiale (opp: one particle potential)

Das effektive Einteilchen-Potential stellt die gemittelte potentielle Energie eines Atomes dar, die durch die Wechselwirkung mit allen Atomen des Kristalls bestimmt wird [Bachmann 1984]. Das Einteilchen-Potential hängt mit der pdf eines Atoms durch folgende Beziehung zusammen :

$$V(r) = V_0 - kT \ln [\text{pdf}(r)] \quad (4.2)$$

mit: V_0 = Ruhepotential bei 0 K
k = Boltzmannkonstante
T = absolute Temperatur

Eine Erweiterung der effektiven Einteilchen-Potentiale auf die jpdf ist möglich. Wird eine nichtharmonische Auslenkung durch zusätzliche Splitpositionen beschrieben, bleibt die physikalische Aussage des effektiven Einteilchen-Potentials auf Basis der jpdf die gleiche. Einzel-pdf's sind aufgrund der Überlappung nicht aussagekräftig. Das Potential stellt aber immer noch ein Einteilchen-Potential dar, da die zusätzlichen Positionen nur eine mathematische Hilfe sind. In allen anderen Fällen muss man zwischen geordneten und fehlgeordneten Strukturen unterscheiden. Bei geordneten Strukturen ist in Bereichen ohne Überlappung das Potential einer jpdf mit dem einer pdf vergleichbar. Im Überlappungsbereich erhält man ein gemeinsames Potential. Man kann durch die Berechnung des effektiven Einteilchenpotentials entlang des Diffusionspfades eines Ionenleiters die Aktivierungsbarriere berechnen (Abbildung 4.1).

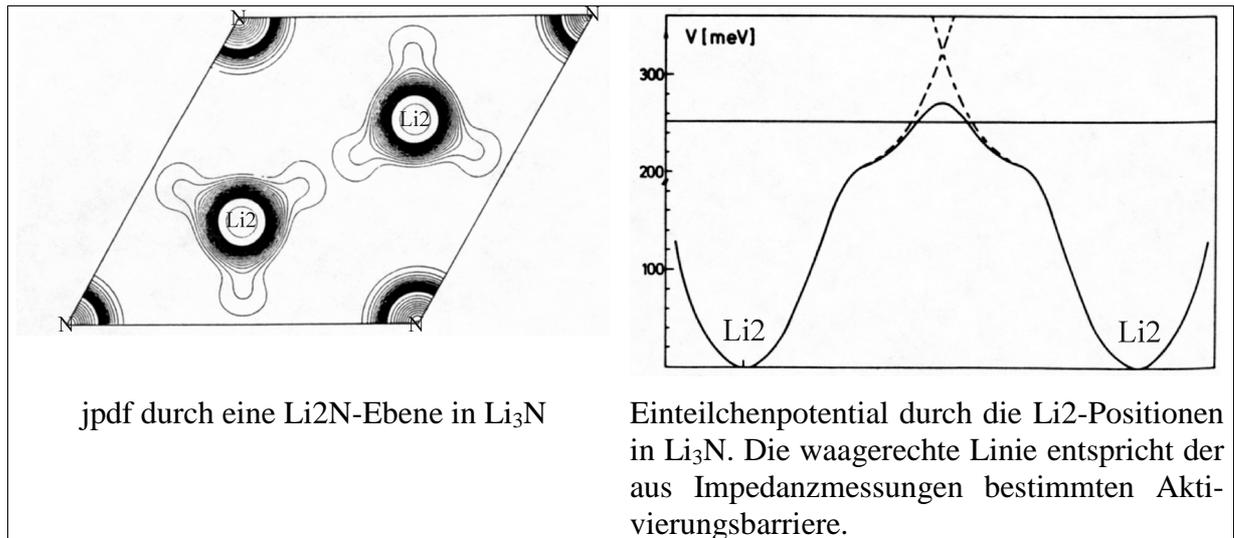


Abb. 4.1: Jpdf und Einteilchenpotential von Li₃N bei 888 K aus [Bachmann 1984].

Bei fehlgeordneten Strukturen variiert die Besetzung einzelner Positionen von Elementarzelle zu Elementarzelle. Aus Röntgen- oder Neutronenexperimenten erhält man jedoch die gemittelte Verteilung über den ganzen Kristall. Aufgrund dieser Mittelung spiegelt das effektive Einteilchen-Potential nicht mehr die gemittelte potentielle Energie des Atoms auf der betrachteten Position wieder. Man erhält ein Pseudopotential, das breiter als das wahre Potential ist. Form- und Temperaturabhängigkeit dieses Pseudopotentials unterscheidet sich von einem regulären Potential. Differenzieren muss man außerdem zwischen aufgelösten und nichtaufgelösten Splitpositionen. Bei aufgelösten Splitpositionen erhält man ein Doppelminimum für die Splitpositionen, das durch ein mit steigender Temperatur zunehmend flacheres Maximum separiert wird. Ein Beispiel ist der Ionenleiter CuTeBr [Bachmann 1982]. Nicht aufgelöste Splitpositionen entstehen, wenn die Atomabstände in der gleichen Größenordnung wie die thermischen Schwingungsamplituden liegen. In einer Fourier- oder pdf-Analyse sind diese Positionen nicht aufzulösen. Das Doppelminimum der aufgelösten Splitpositionen geht mit steigender Temperatur in ein Einzelminimum über.

Die Temperaturabhängigkeit des effektiven Einteilchen-Potentials bietet somit eine Möglichkeit, nichtaufgelöste Splitpositionen zu identifizieren. Auf der anderen Seite sind die Potentiale von geordneten Kristallen, von geringen Effekten aufgrund thermischer Expansion abgesehen, temperaturunabhängig. Damit wird die Möglichkeit geschaffen, durch temperaturabhängige Messungen zwischen statischer und dynamischer Fehlordnung zu unterscheiden. Statische Fehlordnung mit nicht aufgelösten Splitpositionen ist bei Verbindungen, die ionenleitende Eigenschaften zeigen ein häufig beobachtetes Phänomen.

4.4 Der Hamilton-Test

Das Ziel einer Strukturanalyse ist die korrekte Bestimmung der Kristallstruktur. Zur Lösung der Struktur ist das Aufstellen eines Strukturmodells notwendig, das die bestmögliche Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Strukturamplituden bietet. Durch die Einführung einer immer größeren Zahl von Parametern lässt sich diese Übereinstimmung verbessern. Ziel eines Kristallographen muss es jedoch sein, die Anzahl der Parameter so gering wie möglich zu halten, ohne das Modell zu verschlechtern. Hamilton [Hamilton 1965] hat zu diesem Zweck einen Test entwickelt, der es gestattet, bei Strukturverfeinerungen zwischen verschiedenen Strukturmodellen zu entscheiden. Durch Betrachtung der gewichteten R-Werte von Strukturmodellen mit unterschiedlichen Graden an Restriktionen und einem Vergleich mit tabellierten Werten der Hamilton-Funktion, kann zwischen den Modellen differenziert werden. Betrachtet werden die Anzahl der Parameter (m), die Zahl der beobachteten Reflexe (n) und die gewichteten R-Werte (R). Die Basis bildet jeweils das Modell mit der geringsten Anzahl an Restriktionen mit dem weitere Modelle zu vergleichen sind. Für die Funktion der Signifikanz gilt:

$$R_{b,n-m,\alpha} = \left[\frac{b}{n-m} F_{b,n-m,\alpha} + 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

$F_{b,n-m,\alpha}$ stellt das Varianzanalysenverhältnis dar.

$$F = \left[\frac{R_Q^2 - R_0^2}{R_0^2} \cdot \frac{(n-m)}{b} \right] \quad (4.4)$$

R_Q^2 stellt den von Hamilton definierten, generalisierten und gewichteten R-Wert dar. Der gewichtete R-Wert gängiger Verfeinerungsprogramme ist mit R_Q vergleichbar und kann daher zur Signifikanzberechnung herangezogen werden. R_0 ist der gewichtete R-Wert des Modells mit weniger oder gar keinen Restriktionen. b stellt die Basis der zu untersuchenden Hypothese dar und setzt sich für die jeweilige Untersuchung aus der Differenz der Parameterzahl der verschiedenen Modelle zusammen. $(n-m)$ beschreibt die Differenz aus der Anzahl der dem Modell zugrundeliegenden Reflexe und der Anzahl der Parameter für das

Modell mit weniger oder gar keinen Restriktionen. α bezeichnet den Signifikanzparameter, der mit steigender Signifikanz für die zu untersuchende Hypothese gegen Null geht.

Als Beispiel kann eine Verfeinerung in den Raumgruppen Cm und $C2/m$ dienen, wobei Cm das Basismodell und $C2/m$ das Modell mit mehr Restriktionen repräsentiert. Die Anzahl der Parameter ist in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ gegenüber Cm nahezu halbiert. Stellt man die Hypothese auf, dass $C2/m$ die richtige Raumgruppe ist, kann durch die Anwendung des Hamilton-Tests, ohne Messung der Friedel-Paare, ein Hinweis erhalten werden. Nimmt man für eine Verfeinerung in der Raumgruppe Cm für $m = 58$, $n = 252$ und $R = 0,168$ und für $C2/m$ die Werte $m = 33$, $n = 252$ und $R = 0,180$ an, so ergibt sich für $b = 58 - 33 = 25$. Es folgt für die Signifikanz R :

$$R_{25,194,\alpha} = \frac{R_{C2/m}}{R_{Cm}} = \frac{0,180}{0,168} = 1,071 \quad (4.5)$$

Hamilton tabellierte für verschiedene α die entsprechenden Werte für R , so dass sich durch einen Vergleich der Ergebnisse bei gegebenem b und $(n-m)$ α einfach ermitteln lässt. Aus der Tabelle für $\alpha = 0,25$ erhält man:

$$R_{25,194,0,25} = 1,073 \quad (4.6)$$

Die Hypothese, dass $C2/m$ die korrekte Raumgruppe darstellt, kann mit 25%iger Wahrscheinlichkeit falsch sein. Ein geringer Wert von α bedingt somit eine höhere Signifikanz der Hypothese.

Der Hamilton Test kann bei der nichtharmonischen Verfeinerung zur Untermauerung der Signifikanz der erhaltenen Ergebnisse eingesetzt werden.

5 Neue Silber(I)-halogenid-Thiometallate

5.1 Einleitung

Während sich die industrielle Forschung im wesentlichen auf die Optimierung bekannter ionenleitender Verbindungen konzentriert, wird im universitären Bereich verstärkt an der Entwicklung neuer Ionenleiter gearbeitet. Ansatzpunkt für die Untersuchungen in dieser Arbeit ist ein durch Pfitzner und Mitarbeiter entwickeltes Synthesekonzept [Pfitzner 2000], das die Präparation einer Reihe neuer und teilweise ionenleitender Verbindungen ermöglichte. Kupfer(I)-halogenide dienen hier als Matrix zur Stabilisierung von mono- und polymeren, neutralen und geladenen Phosphor- und Phosphorchalkogenmolekülen und -ionen, sowie heteroatomaren Chalkogenmolekülen, -ionen und Thiometallaten. Beispiele sind $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ [Möller 1986], $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ [Pfitzner 1999a], $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ [Pfitzner 1999b] und $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [Pfitzner 1997]. Die gewählte, bewusst von der Nomenklatur abweichende Schreibweise der Summenformeln, unterstreicht den Adduktcharakter dieser Verbindungen. Das Synthesekonzept war bisher auf Kupfer(I)-halogenide beschränkt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue ionenleitende Materialien auf Basis von Silber(I)-halogeniden dargestellt und charakterisiert werden, die sowohl in homogenen als auch in heterogenen Systemen eingesetzt werden können. Impedanzspektroskopische Untersuchungen sollen die ionenleitenden Eigenschaften und ramanspektroskopische Experimente den Adduktcharakter belegen.

5.2 Präparation der Silber(I)-halogenid-Thiometallate

Ausgehend von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ wurden Versuche zur Substitution sowohl der Kationen als auch der Anionen durchgeführt. Die Schemata in Abbildung 5.1 und 5.2 verdeutlichen die Art und den Umfang der Substitutionsversuche anhand der untersuchten Bruttozusammensetzungen.

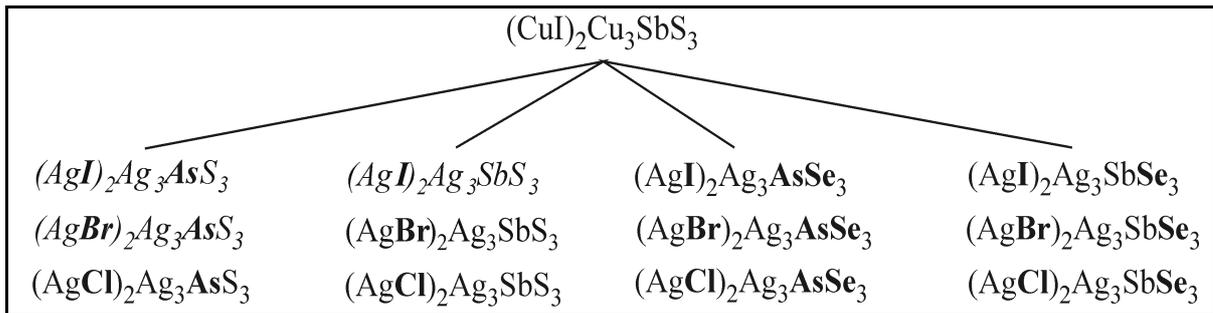


Abb. 5.1: Zusammenstellung der von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ abgeleiteten und auf Verbindungsbildung untersuchten Bruttozusammensetzungen. Die kursiv geschriebenen Mischungen ließen durch die Homogenität des erhaltenen Produktes auf eine Verbindungsbildung schließen.

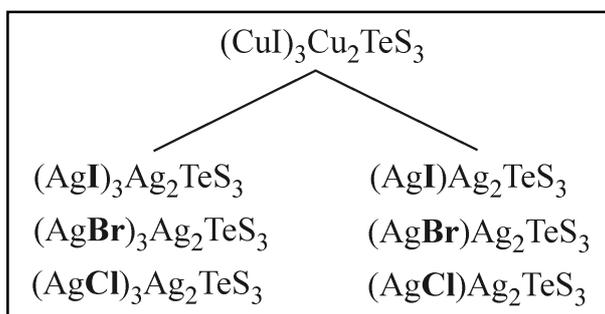


Abb. 5.2:

Zusammenfassung der von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ abgeleiteten und auf Verbindungsbildung untersuchten Bruttozusammensetzungen.

Alle Mischungen wurden aus den Silber(I)-halogeniden und Elementen hergestellt, bei Temperaturen zwischen 713 K und 923 K in die Schmelze überführt und anschließend homogenisiert. Im Anschluss daran wurden die Mischungen entsprechend den Angaben in Tabelle 5.1 getempert. Die in Abbildung 5.1 kursiv hervorgehobenen Zusammensetzungen führten zu homogenen Produkten. Bei einer Vielzahl der Proben wurden nach dem Tempern jedoch Inhomogenitäten beobachtet.

Tab. 5.1: Tempertemperaturen und -zeiten der untersuchten Mischungen

Zusammensetzung	Aufschmelz- temperatur /K	Temper- temperatur /K	Temperaturzeit /d	Bemerkungen
(AgI) ₂ Ag ₃ AsS ₃	923	673	32	Homogenes Produkt, gelbe Kristalle
(AgI) ₂ Ag ₃ AsS ₃	-	673	28	Aus AgI und Ag ₃ AsS ₃ ohne aufschmelzen dar- gestellt
(AgBr) ₂ Ag ₃ AsS ₃	923	673	28	Homogenes Produkt, orange-gelbe Kristalle
(AgCl) ₂ Ag ₃ AsS ₃	923	673	28	Inhomogenes Produkt
(AgI) ₂ Ag ₃ AsSe ₃	823	623	25	Inhomogenes Produkt
(AgBr) ₂ Ag ₃ AsSe ₃	823	623	25	Inhomogenes Produkt
(AgCl) ₂ Ag ₃ AsSe ₃	823	623	25	Inhomogenes Produkt
(AgI) ₂ Ag ₃ SbS ₃	893	683	35	Homogenes Produkt, gelbe Kristalle
(AgI) ₂ Ag ₃ SbS ₃	-	683	27	Aus AgI und Ag ₃ SbS ₃ ohne aufschmelzen dar- gestellt
(AgBr) ₂ Ag ₃ SbS ₃	873	643	7	Bei 643 K flüssig
(AgBr) ₂ Ag ₃ SbS ₃		543	25	Inhomogenes Produkt
(AgCl) ₂ Ag ₃ SbS ₃	893	543	25	Inhomogenes Produkt
(AgI) ₂ Ag ₃ SbSe ₃	823	623	20	Inhomogenes Produkt
(AgBr) ₂ Ag ₃ SbSe ₃	823	623	20	Inhomogenes Produkt
(AgCl) ₂ Ag ₃ SbSe ₃	823	623	20	Inhomogenes Produkt
(AgI) ₃ Ag ₂ TeS ₃	713	568	120	Inhomogenes Produkt
(AgBr) ₃ Ag ₂ TeS ₃	713	568	120	Inhomogenes Produkt
(AgCl) ₃ Ag ₂ TeS ₃	713	568	120	Inhomogenes Produkt
(AgI)Ag ₂ TeS ₃	713	568	120	Inhomogenes Produkt
(AgBr)Ag ₂ TeS ₃	713	568	120	Inhomogenes Produkt
(AgCl) ₃ Ag ₂ TeS ₃	713	568	120	Inhomogenes Produkt

Alle Proben wurden einer pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse unterzogen, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel diskutiert werden.

5.3 Phasenanalytische Untersuchungen der Silber(I)-halogenid-Thiometallate

Ziel der phasenanalytischen Untersuchungen ist es, aus den Pulverdiffraktogrammen Isotypen zu bekannten Verbindungen herauszuarbeiten bzw. neue Phasen zu charakterisieren. Im folgenden werden die phasenanalytischen Ergebnisse der Mischungen mit den Bruttozusammensetzungen $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$, $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$, und $(\text{AgBr})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ausführlich diskutiert.

5.3.1 Phasenanalyse von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Eine Probe von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wurde einer pulverdiffraktometrischen Phasenanalyse unterzogen. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm konnte auf Basis einer orthorhombisch, primitiven Zelle vollständig indiziert werden. Die Gitterkonstanten betragen $a = 10,9528(4) \text{ \AA}$, $b = 13,4982(5) \text{ \AA}$ und $c = 7,7347(3) \text{ \AA}$, $V = 1153,5(1) \text{ \AA}^3$.

Auf Basis der Atomlagen und Raumgruppe von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ wurde mit den ermittelten Gitterkonstanten ein Pulverdiffraktogramm berechnet und einem gemessenen Diffraktogramm von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ gegenübergestellt (Abbildung 5.3).

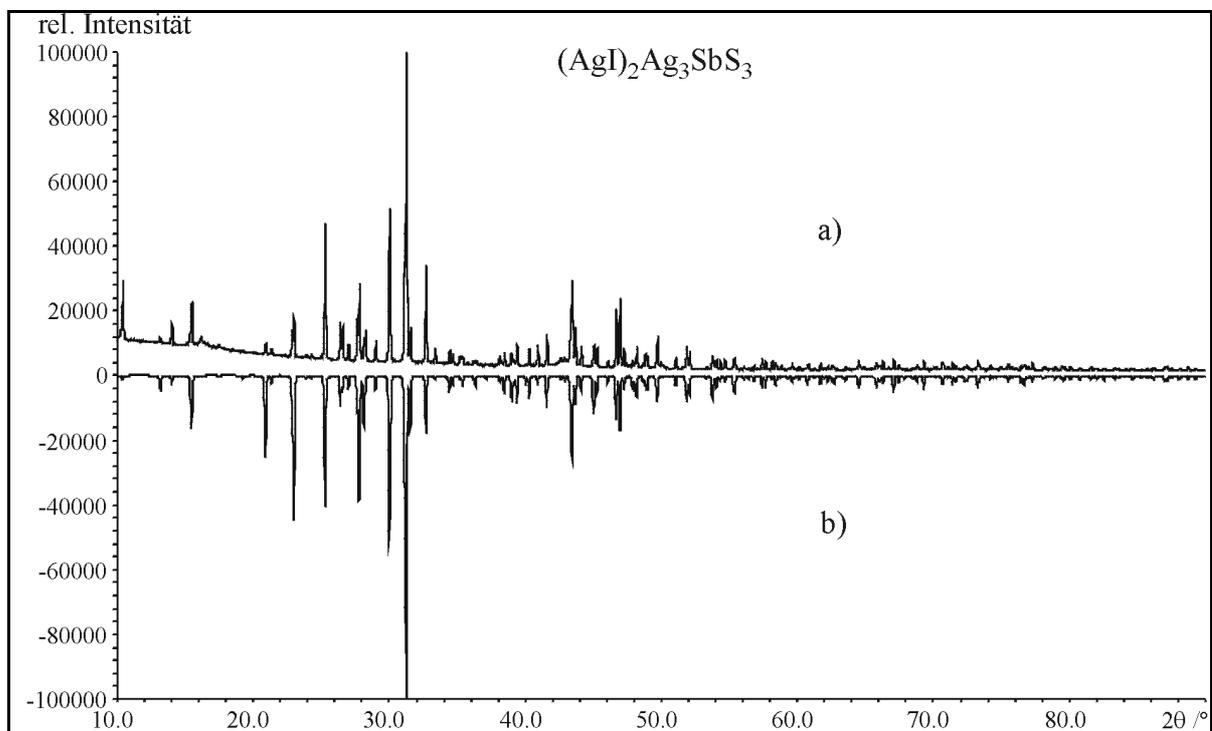


Abb. 5.3: Gegenüberstellung eines gemessenen Pulverdiffraktogrammes von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ a) und eines auf Basis der Atomlagen und der Raumgruppe von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [Pfitzner 1997] berechneten Pulverdiffraktogrammes b). Zur Berechnung wurden die Kupfer-Lagen in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ durch Silber-Lagen ersetzt und die Gitterkonstanten der Silberphase verwendet.

Die Reflexmuster und die Intensitätsverteilung beider Pulverdiffraktogramme lassen auf eine Isotypie oder zumindest eine strukturelle Verwandtschaft zwischen $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ schließen. $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ kann phasenrein aus Silberiodid und den entsprechenden Elementen dargestellt werden.

5.3.2 Phasenanalyse von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Eine Indizierung und anschließende Gitterkonstantenverfeinerung eines Pulverdiffraktogrammes von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ führt zu einer orthorhombischen, primitiven Zelle ($a = 10,855(1) \text{ \AA}$, $b = 13,316(1) \text{ \AA}$, $c = 7,6541(9) \text{ \AA}$ und $V = 1106,4(3) \text{ \AA}^3$). Das Pulverdiffraktogramm von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ kann bezüglich der Reflexlagen und des ungefähren Reflexmusters ebenfalls durch eine Simulation auf Basis der Atomlagen und der Raumgruppe von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ reproduziert werden.

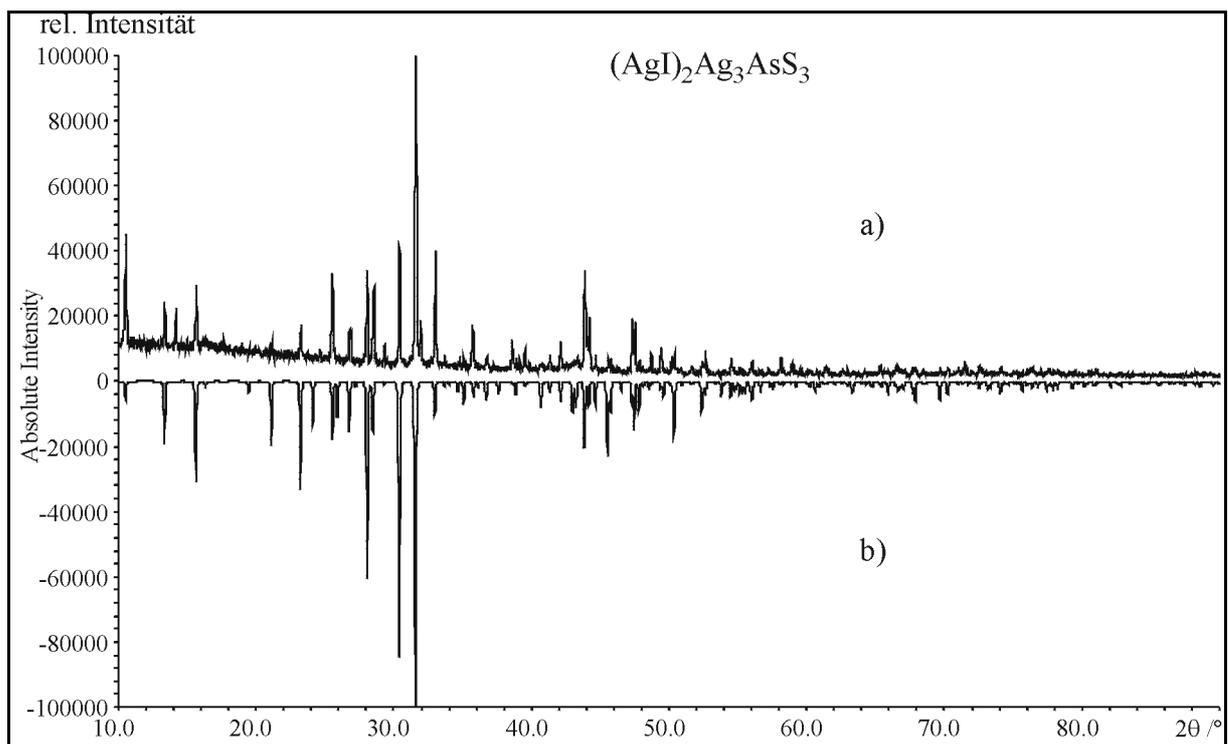


Abb. 5.4: Gegenüberstellung eines gemessenen Pulverdiffraktogrammes von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ a) und eines auf Basis der Atomlagen und der Raumgruppe von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [Pfitzner 1997] berechneten Pulverdiffraktogrammes b). Zur Berechnung wurden die Kupfer- und die Antimon-Lagen in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ durch Silber- und Arsen-Lagen ersetzt und die Gitterkonstanten der Silberphase verwendet.

Das Zellvolumen von $1106,4(3) \text{ \AA}^3$ ist kleiner als bei der Antimonverbindung ($1153,5(1) \text{ \AA}^3$) und liegt im erwarteten Trend bei Substitution von Antimon ($r_{\text{ion}}(\text{Sb}^{3+}) = 0,76 \text{ \AA}$ (CN = 6)) durch das kleinere Arsen ($r_{\text{ion}}(\text{As}^{3+}) = 0,58 \text{ \AA}$ (CN = 6)) [Shannon 1976].

5.3.3 Phasenanalyse von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Das Pulverdiffraktogramm einer Mischung der Bruttozusammensetzung $(\text{AgBr})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ zeigt neben Reflexen von Silber(I)-bromid ein Reflexmuster, welches nicht mit den oben beschriebenen Thiometallaten übereinstimmt (Abbildung 5.5).

Die Hauptphase konnte auf Basis eines trigonalen Zellvorschlages mit den Gitterkonstanten $a = 7,6872(5) \text{ \AA}$ und $c = 26,675(2) \text{ \AA}$, $V = 1365,2(1) \text{ \AA}^3$ indiziert werden (hexagonale Aufstellung). Eine Rhomboederzentrierung verbessert im Vergleich zu der nicht zentrierten Zelle den Gütefaktor der Pulverindizierung. Das Reflexmuster der Hauptphase zeigt in einem Vergleich mit Pulverdaten bekannter binärer und ternärer Phasen keine Übereinstimmung.

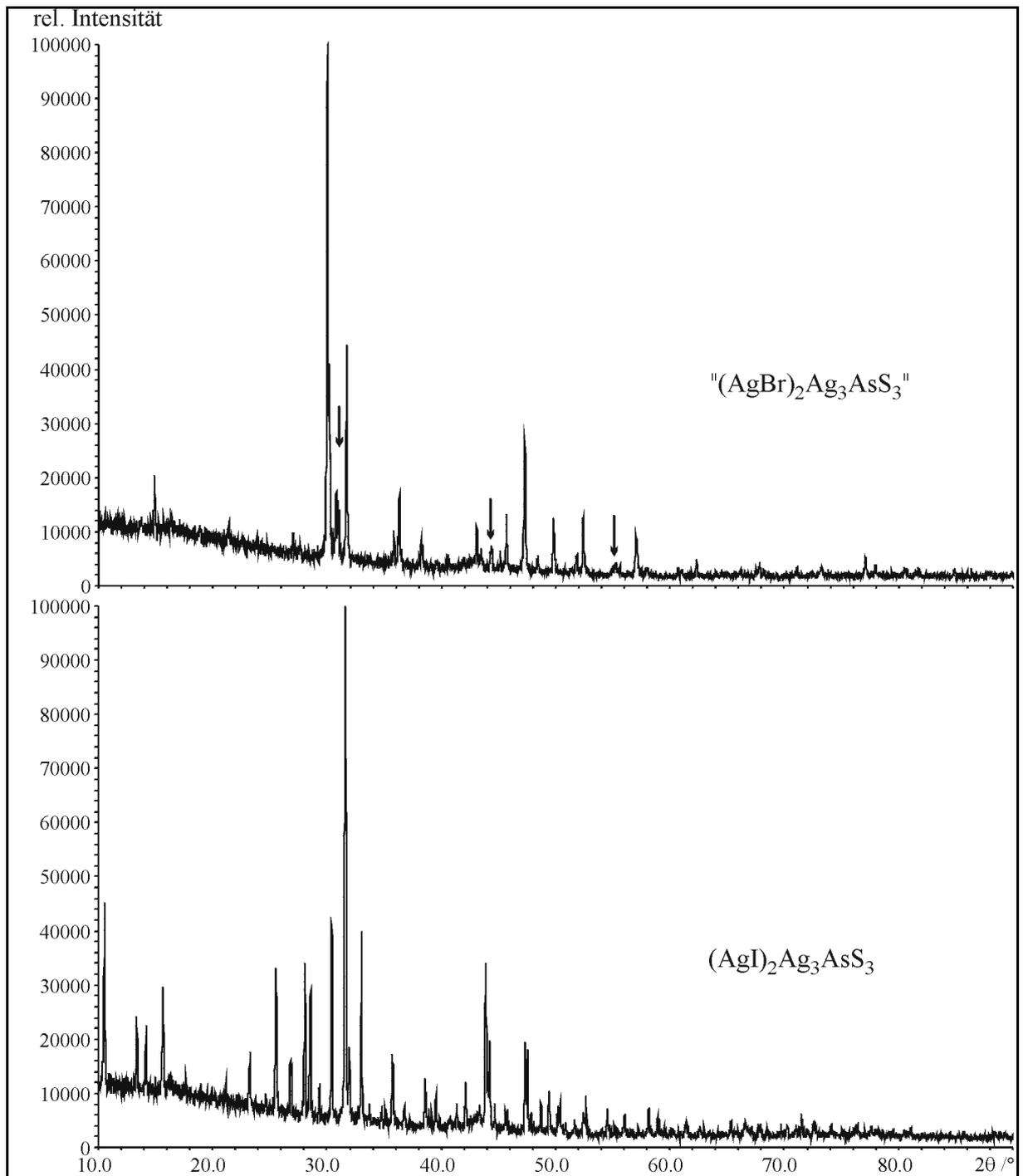


Abb. 5.5: Gegenüberstellung der gemessenen Pulverdiffraktogramme von „(AgBr)₂Ag₃AsS₃“ und (AgI)₂Ag₃AsS₃. Pfeile markieren die Positionen der AgBr-Reflexe. Das Reflexmuster der Hauptreflexe von „(AgBr)₂Ag₃AsS₃“ zeigt keine Ähnlichkeit mit den Reflexen der Silber(I)-iodid-Thiometallate.

Qualitative EDX-Analysen an plättchenförmigen Kristallen bestätigen den Einbau von Brom in die Kristalle. In Verbindung mit der Phasenanalyse kann auf die Bildung einer neuen Phase mit einem, gegenüber der eingesetzten Zusammensetzung, geringeren Silberbromidgehalt geschlossen werden. Aus Einkristallstrukturdaten wurde die Zusammensetzung $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ermittelt. Die Verbindung kann auf Basis dieser

Zusammensetzung phasenrein dargestellt werden (vergleiche dazu Abbildung 5.60 in Kapitel 5.5.4.3).

Nach der erfolgreichen Substitution des Kupfers und Antimons in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und der Synthese eines neuen Silber(I)-bromid-Thiometallats, blieben alle weiteren Syntheseveruche erfolglos. Die Substitution von Schwefel durch Selen zur Darstellung von Seleno-Metallaten führte zu heterogenen Mischungen aus Ag_3MSe_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), Ag_2Se und Silber(I) - halogenid. Der Austausch des Silber(I)-iodid durch Silber(I)-chlorid bei den Thioverbindungen führte zu den entsprechenden binären und ternären Verbindungen. Die Bildung von Silber-Verbindungen auf Basis von $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ und $\text{CuBrCu}_{1,2}\text{TeS}_2$ [Pfitzner 1998] konnte durch Phasenanalyse ebenfalls ausgeschlossen werden.

5.4 Thermoanalytische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten

5.4.4 DSC-Untersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und möglicher Phasenumwandlungstemperaturen wurden DSC-Untersuchungen in einem Temperaturbereich von 173 K bis 773 K durchgeführt. Insgesamt wurden fünf Proben unterschiedlicher Ansätze gemessen und anschließend die Onsetwerte der thermischen Effekte sowie die Enthalpien gemittelt (Tabelle 5.2).

Tab. 5.2: DSC-Messergebnisse von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Probennummer	Thermischer-Effekt /K	Enthalpie /J·g ⁻¹	Enthalpie /kJ·mol ⁻¹
1	719,25	62,12	62,81
2	719,55	66,62	67,36
3	717,82	63,61	64,32
4	722,36	65,32	66,04
5	720,67	66,28	67,02
∅	719,93	64,79	65,51

Im untersuchten Temperaturbereich konnte nur ein exothermer Effekt bei 720 K detektiert werden, der dem Schmelzpunkt zugeordnet wurde. Die Schmelzenthalpie beträgt

64,8 kJ·mol⁻¹. Es treten keine Phasenumwandlungen 1. Ordnung zwischen 173 K und dem Schmelzpunkt der Verbindung auf. Die Verbindung schmilzt kongruent.

5.4.5 DTA/DSC-Untersuchungen an (AgI)₂Ag₃AsS₃

Das thermische Verhalten von (AgI)₂Ag₃AsS₃ ähnelt dem von (AgI)₂Ag₃SbS₃. Kombinierte DTA/DSC-Messungen zeigen im Temperaturbereich von 173 K bis zum Schmelzpunkt bei 688 K (DTA, Onset-Wert) keine thermischen Effekte die auf Phasenumwandlungen 1. Ordnung schließen lassen. (AgI)₂Ag₃AsS₃ zeigt wie die Antimonverbindung kongruentes Schmelzverhalten.

5.4.6 DTA/DSC-Untersuchungen an (AgBr)_{1,25}(Ag₂S)_{0,25}Ag₃AsS₃

(AgBr)_{1,25}(Ag₂S)_{0,25}Ag₃AsS₃ gleicht in seinem thermischen Verhalten den bisher untersuchten Thiometallaten. Im Temperaturbereich von 173 K bis zum Schmelzpunkt von 669 K (DTA, Onset-Wert) konnte kein weiterer thermischer Effekt beobachtet werden. (AgBr)_{1,25}(Ag₂S)_{0,25}Ag₃AsS₃ schmilzt kongruent.

5.5 Kristallstrukturuntersuchung der Silber(I)-halogenid-Thiometallate (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb, As)

5.5.1 Raumtemperaturstrukturuntersuchungen der Silber(I)-halogenid-Thiometallate (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb, As)

5.5.1.1 Strukturbestimmung der Silber(I)-iodid-Thiometallate (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb,As)

Die Strukturbestimmung von (AgI)₂Ag₃SbS₃ und (AgI)₂Ag₃AsS₃ erfolgte auf Basis von Einkristalldaten. Reflexintensitäten und -lagen wurden mit einem Stoe-IPDS gesammelt. Die wichtigsten Mess- und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tab. 5.3: Kristallographische Daten und Messparameter von (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb, As)

	(AgI) ₂ Ag ₃ SbS ₃	(AgI) ₂ Ag ₃ AsS ₃
Summenformel	Ag ₅ SbI ₂ S ₃	Ag ₅ AsI ₂ S ₃
M (g mol ⁻¹)	1011,098	964,26
Raumgruppe, Zellbesetzung	<i>Pnmm</i> (Nr. 58), Z = 4	
Kristallgröße (mm)	0,26 x 0,18 x 0,06	0,24 x 0,20 x 0,12
Kristallsystem	orthorhombisch	
a (Å)	10,9532(3)	10,851(1)
b (Å)	13,4984(4)	13,324(1)
c (Å)	7,7349(2)	7,6636(6)
V (Å ³)	1143,61(5)	1108,0(3)
ρ _{berechnet} (g cm ⁻³)	5,871	5,779
Absorptionskoef. μ(MoKα) (mm ⁻¹)	16,606	17,717
Diffraktometer	IPDS	
Bildplattenabstand (mm)	60	
φ - Bereich (°), Δφ (°)	-2 ≤ φ ≤ 254, 1,6	-2 ≤ φ ≤ 359.6, 1,6
Absorptionskorrektur	numerisch	
	14 Flächen	20 Flächen
	Größe mit X-SHAPE [Stoe 1998] optimiert	
Anzahl Bilder	160	226
Belichtungszeit/Bild (min)	12	5
Temperatur (K)	293	
2θ Bereich (°)	3,8 ≤ 2θ ≤ 56,3	
hkl Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -17 ≤ k ≤ 17 -10 ≤ l ≤ 10	
gemessene Reflexe	9887	9592
symmetrieunabhängige Refl., R _{int}	1480, 0,0420	1451, 0,0493
davon mit I _{obs} > 3σ(I _{obs})	1267	1268
Anzahl der Parameter	124	135
Strukturverfeinerung	Jana98 [Petricek 1998]	
R/wR (I _{obs} > 3σ(I _{obs}))	0,0240/0,0338	0,0237/0,0448
R/wR (alle Reflexe)	0,0300/0,0340	0,0291/0,0459
Goof	4,33	2,11
Extinktionskoeffizient	0,132(3)	0,058(4)
Restelektronendichte (e · Å ⁻³)	1,58/-0,92	0,75/-1,02

Aufgrund der Ergebnisse der phasenanalytischen Untersuchungen wurden die Raumgruppe $Pn\bar{m}$ und die Atomlagen des vermutlich isostrukturellen $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [Pfitzner 1997] als Startmodell für die Strukturverfeinerungen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($M = \text{Sb}, \text{As}$) verwendet. Zur Wahrung der Elektroneutralität wurde Ag1 und Ag2 vollständig und Ag3 und Ag4 halb besetzt angenommen. Der Gang der Verfeinerung wird zum größten Teil am Beispiel von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ beschrieben, da die Verfeinerungsstrategien beider Verbindungen vergleichbar waren. Unterschiede werden an den entsprechenden Stellen diskutiert.

Eine Verfeinerung des Skalierungsfaktors, der Lage- und isotroper Auslenkungsparameter führte zu Gütefaktoren von $R = 0,2180$ bzw. $wR = 0,3572$. Nach einer anisotropen Verfeinerung aller Atompositionen konvergierte die Verfeinerung bei $R = 0,0661$ und $wR = 0,0950$. Es wurden für alle Silberatome große Auslenkungsparameter beobachtet, wobei sich die Diagonaltensorelemente bis zum 10fachen Wert unterschieden. Gründe für dieses Verhalten können neben einer falsch gewählten Symmetrie die Nichtharmonizität oder die hohe Mobilität der betreffenden Spezies sein. In unmittelbarer Nähe der Ag1-Position konnte nach einer anisotropen Verfeinerung der Auslenkungsparameter in einer Differenzfouriersynthese hohe Restelektronendichte beobachtet werden. Eine Splitverfeinerung erschien aufgrund des geringen Abstandes der Positionen und der daraus resultierenden Korrelationen nicht sinnvoll. Zur Verbesserung des Strukturmodells wurde eine nichtharmonische Verfeinerung der Ag1-Position mit Tensoren 4. Ordnung durchgeführt. Differenzfourierkarten um die Ag1-Position zeigen nach der Einführung der nichtharmonischen Tensoren eine signifikante Erniedrigung der Restelektronendichten um diese Silberposition. Die Abbildungen 5.6 und 5.7 verdeutlichen diese Beobachtung anhand von Differenzfourierkarten der bc-Ebene, mit der Ag1-Position im Zentrum. Es treten keine stark negativen Elektronendichten auf, wodurch das Modell untermauert wird. Die Zahl der Parameter erhöhte sich von 68 auf 104 bei 1480 Reflexen. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0,0445$ und $wR = 0,0648$.

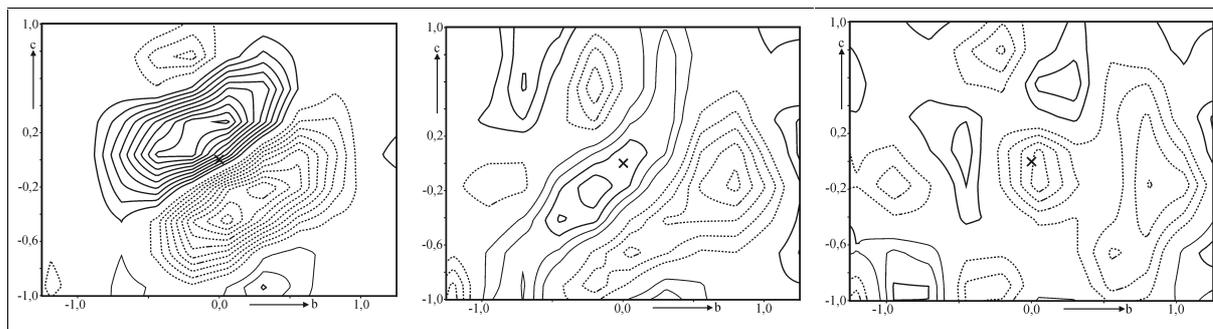


Abb. 5.6: Differenzfourierkarten der bc-Ebene um die Ag1-Position von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 293K. Die Ag1-Position ist durch ein Kreuz markiert. Achsteilung in Å. Negative Konturlinien gestrichelt. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung (+2,65/-2,71 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Konturlinie 0,26 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$). **Mitte :** Nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung (+0,49/-0,52 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Konturlinie 0,1 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$). **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung 4. Ordnung (+0,31/-0,47 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Konturlinie 0,1 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$).

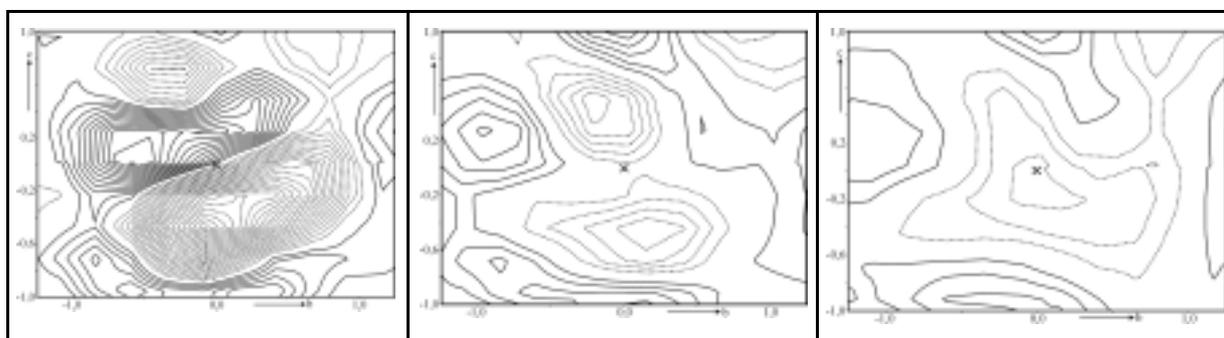


Abb. 5.7: Differenzfourierkarten der bc-Ebene um die Ag1-Position von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 293 K. Die Ag1-Position ist durch ein Kreuz markiert. Achsteilung in Å. Negative Konturlinien gestrichelt. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung (+1,24/-2,25 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Konturlinie 0,1 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$). **Mitte:** Nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung (+0,54/-0,54 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Konturlinie 0,1 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$). **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung 4. Ordnung (+0,38/-0,34 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$, Konturlinie 0,1 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$).

Ähnlich hohe Differenzfourierpeaks von mehreren $\text{Elektronen}/\text{Å}^3$ konnten um die Silberpositionen Ag2, Ag3 und Ag4 in Abständen von 0,4 Å bis 0,7 Å beobachtet werden. Eine Einführung von Tensoren 4. Ordnung für diese Atompositionen erniedrigte die Gütefaktoren auf $R(\text{obs}) = 0,0285$ bzw. $wR(\text{obs}) = 0,0423$. Durch eine isotrope Extinktionskorrektur mittels einer Lorentz-Funktion (Typ 1) wurde eine weitere Verbesserung auf $R = 0,0262$ bzw. $wR = 0,0367$ erreicht. Aufgrund der nichtharmonischen Verfeinerung sank das Reflex zu Parameterverhältnis unter 10. Eine nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung der Lagen Ag2, Ag3 und Ag4 und die Einführung von Splitlagen Ag2', Ag3' und Ag4' verringerte die Parameterzahl bei gleichzeitiger Verbesserung des Strukturmodells. Die Ag3-, Ag3'- und Ag4-, Ag4'-Positionen bilden einen in der bc-Ebene um den Ursprung der Elementarzelle lokalisierten "Silberring" (ringförmig angeordnete, unterbesetzte

Silberpositionen, siehe Kapitel 5.5.1.2 auf der folgenden Seite), anhand dessen die Signifikanz dieses Modells mittels Differenzfouriermaps illustriert werden kann.

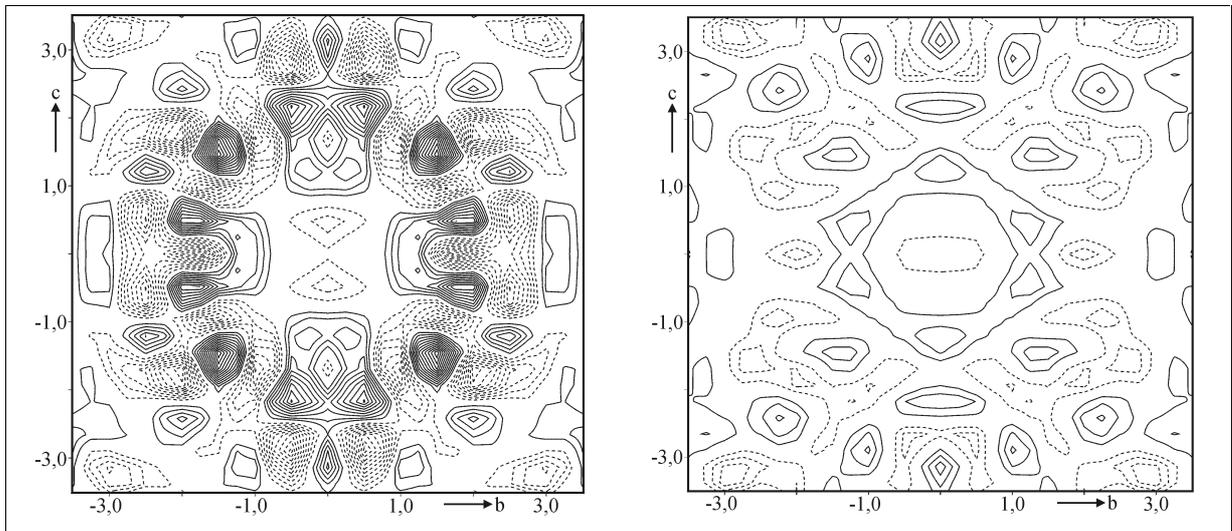


Abb. 5.8: Differenzfouriermaps des Silberringes in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ (293 K) in der bc-Ebene mit dem Zentrum im Ursprung der Elementarzelle. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung ($+1,28/-1,04 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$) aller Silber3 und Silber4-Lagen. **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung der Ag3- und Ag4-Positionen ($+0,36/-0,37 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). Achsteilung in \AA . Negative Konturlinien gestrichelt.

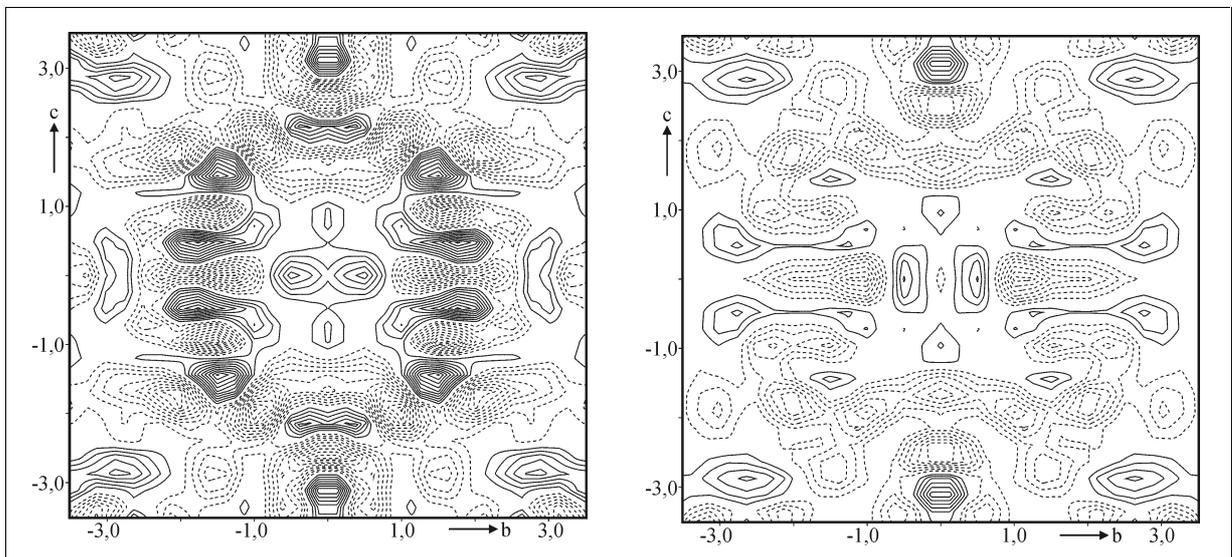


Abb. 5.9: Differenzfouriermaps des Silberringes in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (293 K) in der bc-Ebene mit dem Zentrum im Ursprung der Elementarzelle. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung ($+1,24/-2,25 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$) aller Silber3- und Silber4-Lagen. **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung der Ag3 und Ag4-Positionen ($+0,65/-0,75 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). Achsteilung in \AA . Negative Konturlinien gestrichelt.

Die nichtharmonische (3. Ordnung Ag3 und Ag4) und harmonische Verfeinerung (Ag3' und Ag4') der Atome im Bereich des Silberringes führt gegenüber der ausschließlich harmonischen Verfeinerung zu einer wesentlichen Erniedrigung der Restelektronendichte in diesem Bereich.

Bei (AgI)₂Ag₃AsS₃ führte die nichtharmonische Verfeinerung der Ag2-Positionen zu keiner signifikanten Verbesserung des Strukturmodells. Es wurden die gleichen R-Werte wie bei einer ausschließlich harmonischen Verfeinerung der Ag2- und Ag2'-Positionen erzielt. Die Einführung eines Splitmodells führte jedoch zu Korrelationen zwischen den eng benachbarten Positionen. Eine Beseitigung dieser Korrelationen konnte nur durch eine nichtharmonische Verfeinerung 4. Ordnung der nicht gesplitteten Ag2-Position erreicht werden. Die Zahl der zu verfeinernden Parameter stieg dabei von 138 auf 143 Parameter, bei höheren Differenzfouriermaxima im Bereich von Ag2 und schlechteren Gütefaktoren. Die Ag2- und Ag2'-Positionen wurden daher harmonisch verfeinert.

Die finalen Gütefaktoren lagen für (AgI)₂Ag₃SbS₃ bei R(obs) = 0,0240 bzw. wR (obs) = 0,0338 und für (AgI)₂Ag₃AsS₃ bei R(obs) = 0,0234 bzw. wR(obs) = 0,0437.

Die kristallographischen Daten sind im Anhang in den Kapiteln 9.1 und 9.2 in tabellarischer Form zusammengefasst.

5.5.1.2 Strukturbeschreibung und Diskussion der Silber(I)-iodid-Thiometallate (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb, As)

(AgI)₂Ag₃SbS₃ und (AgI)₂Ag₃AsS₃ kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnmm* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Strukturen sind eng mit der Struktur von (CuI)₂Cu₃SbS₃ verwandt. Beide Strukturen werden durch den hohen Grad an Delokalisation der d¹⁰-Ionen bestimmt. Unterschiede sind hauptsächlich in den Kupfer- bzw. Silber-Teilstrukturen der Verbindungen zu finden. Die Anionenteilstruktur lässt sich von der hexagonalen Diamantstruktur ableiten, wobei aus topologischer Sicht im Iodid-Gitter einige Positionen durch [SbS₃]³⁻-Einheiten substituiert sind. Eine Diskussion dieses Strukturaspektes erfolgte von Pfitzner [Pfitzner 1997]. Die Umgebung der Silberatome in (AgI)₂Ag₃MS₃ variiert zwischen trigonal planarer und tetraedrischer Koordination. Im Gegensatz zu (CuI)₂Cu₃SbS₃ mit vier kristallographisch unterschiedlichen Kupferpositionen (293 K) sind für (AgI)₂Ag₃MS₃ sieben Lagen notwendig, um die Silberteilstruktur zu beschreiben. Detaillierte Angaben zu Lage- und Auslenkungsparametern sind im Anhang in den Kapiteln 9.1 und 9.2 zusammengefasst.

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ besitzen einen schichtartigen Aufbau. Iod-Schwefel-Koordinationspolyeder mit Ag1 und Ag2/Ag2' als Zentralatome bilden gemeinsam mit Thiometallatgruppen polyanionische Schichten aus, die durch "Silberringschichten" separiert werden.

Strukturbeschreibung der polyanionischen Schichten

Ag1 wird verzerrt tetraedrisch von S1, S2, I1 und I2 umgeben. In beiden Verbindungen ist diese Lage voll besetzt. Ag2 und Ag2' gruppieren sich um eine Fläche eines aus zwei I2- und zwei S2-Atomen aufgespannten verzerrten Tetraeders, wobei Ag2 trigonal planar von Schwefel und Iod umgeben wird und Ag2' unterhalb der trigonalen I2-S2-S2-Ebene lokalisiert ist (Abbildung 5.10).

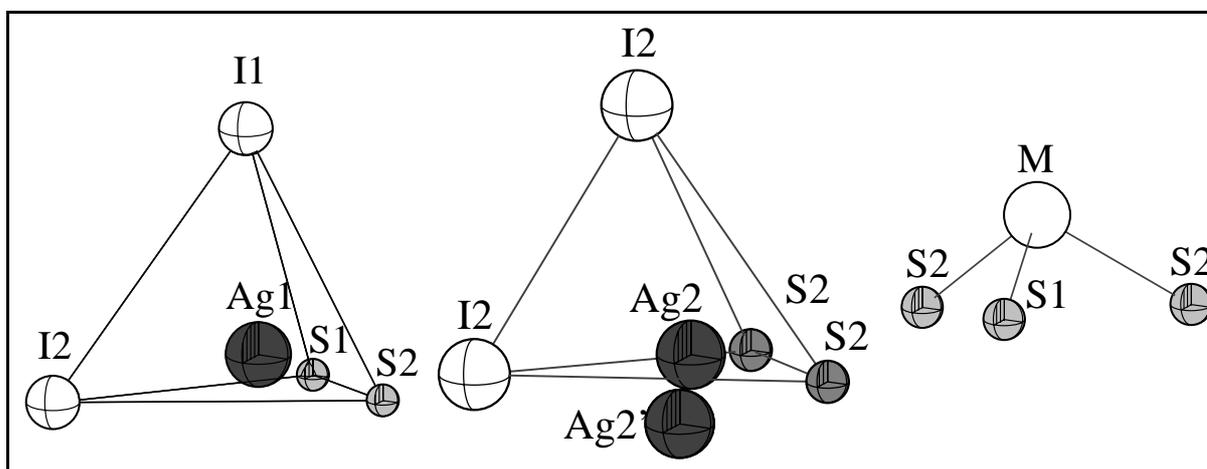


Abb. 5.10: Charakteristische Baueinheiten der polyanionischen Schichten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($M = \text{Sb}, \text{As}$).

In einem Abstand von $3,15(1) \text{ \AA}$ ($(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$) bzw. $3,50(2) \text{ \AA}$ ($(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$) zu Ag2' befindet sich ein weiteres Iodatome, das der erweiterten Koordinationssphäre von Ag2' zugerechnet werden kann. Mittels einer jpdf-Analyse konnte bei beiden Verbindungen eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung dieses Iod-Atoms lokalisiert werden (siehe Kapitel 5.5.3.4). Beide Silberpositionen sind unterbesetzt, addieren sich jedoch zu eins. Über die genauen Besetzungsfaktoren geben die Tabellen 9.3 und 9.30 im Anhang Auskunft. Antimon bzw. Arsen bilden mit S1 und S2 ($2x$) trigonal pyramidale $[\text{MS}_3]^{3-}$ -Baueinheiten. Auffällig ist eine höhere Abweichung von der idealen C_{3v} -Symmetrie bei der $[\text{AsS}_3]^{3-}$ -Gruppe. Sowohl die Bindungslängen als auch die -winkel weisen höhere Differenzen auf (Tabelle 5.4). In beiden Fällen ist die Symmetrie auf C_s erniedrigt.

Tab. 5.4: Bindungsabstände /Å und -winkel /° der Thiometallatgruppen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$

Baugruppe	M - S1 /Å	M - S2 /Å	S1 - M - S2 /°	S2 - M - S2 /
$[\text{SbS}_3]^{3-}$	2,4189(9)	2,4255(6)	95,44(2)	95,52(2)
$[\text{AsS}_3]^{3-}$	2,244(1)	2,2636(7)	98,03(3)	96,78(3)

Die drei beschriebenen Baueinheiten bilden polyanionische Schichten der Zusammensetzung $\infty[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ parallel der bc-Ebene aus (Abbildung 5.11).

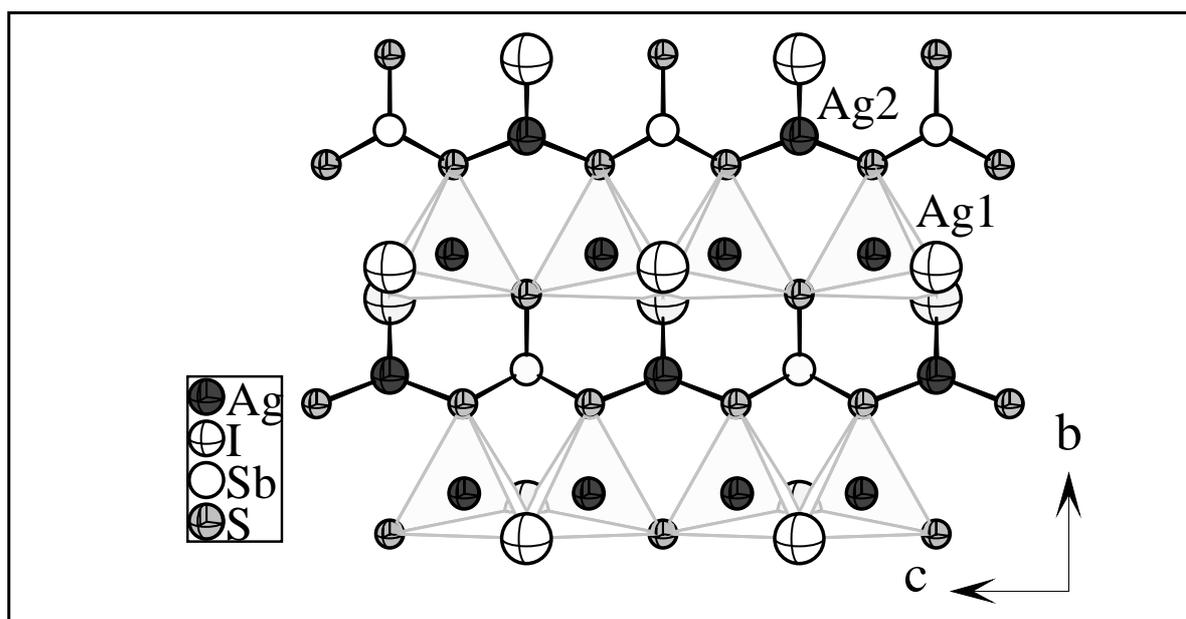


Abb. 5.11: Projektion einer polyanionischen $\infty[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$. Auf die Darstellung der Ag2'-Atome wurde zur besseren Übersicht verzichtet. Die Ag1-Koordinationspolyeder sind grau eingezzeichnet.

Die Ag1-Koordinationspolyeder sind alternierend durch Eckenverknüpfung über S1 bzw. Kantenverknüpfung über die I1-I2-Kante längs [001] angeordnet. An die S2-Atome dieser Polyeder schließen sich die $[\text{MS}_3]$ -Gruppen und Ag2-Koordinationspolyeder an. Die $[\text{MS}_3]$ - und die Ag2-Baueinheit bilden ebenfalls Ketten parallel der c-Achse. Die pseudo-dreizähligen Achsen der $[\text{MS}_3]$ -Baueinheiten erstrecken sich entlang [100]. Die Konformation der freien Elektronenpaare der Thiometallat-Gruppen innerhalb einer Kette ist synperiplanar, wobei die Richtung bei aufeinanderfolgenden Ketten alterniert.

Beide Ketten sind in [010] derart gegeneinander versetzt, dass bei benachbarten Ag1-Tetraederketten Schwefel über einer I2-Kante und bei benachbarten $\text{MS}_3/\text{AgIS}_2$ -Ketten Antimon über einem Silber zu liegen kommt.

Strukturbeschreibung der Silberringschichten

Die Schichten sind derartig gestapelt, dass die Schwefelatome zweier $[MS_3]$ -Baeinheiten aus benachbarten Schichten verzerrte S_6 -Oktaeder ausbilden. Um die aufgespannten Flächen dieser S_6 -Oktaeder sind die Silberatome Ag_3 , Ag_3' , Ag_4 und Ag_4' (Abbildung 5.12) lokalisiert.

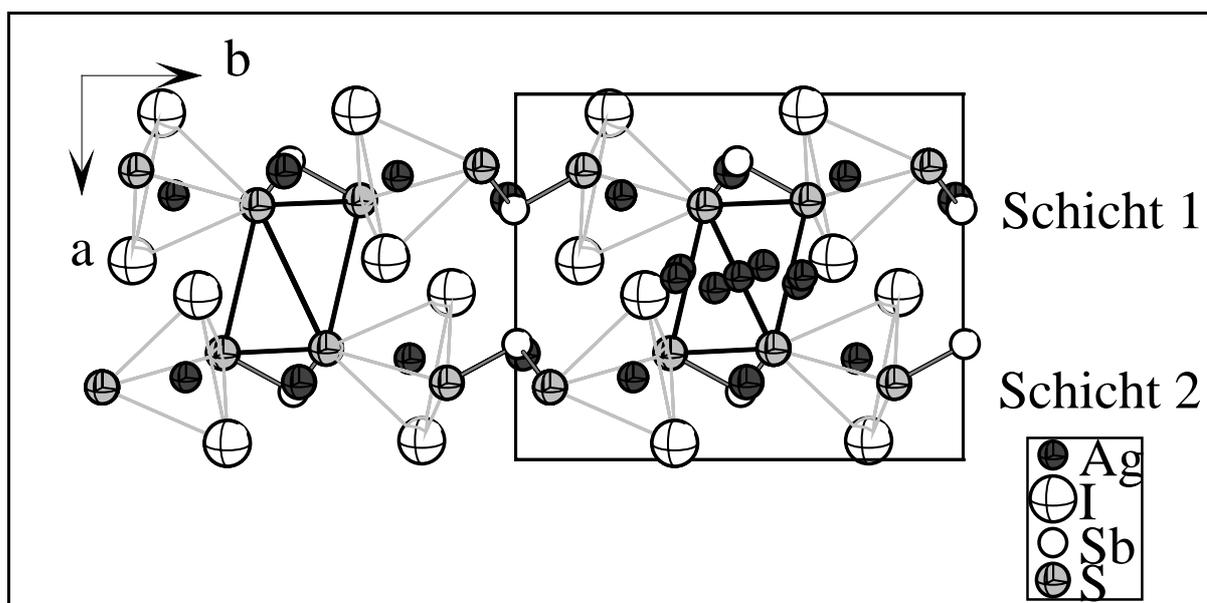


Abb. 5.12: Projektion von $(AgI)_2Ag_3MS_3$ entlang $[001]$. Tetraeder um Ag_1 sind zur Orientierung durch helle Linien markiert. Zwei polyanionische Schichten bilden verzerrte S_6 -Oktaedern aus. Zur Verdeutlichung sind diese Oktaeder schwarz umrandet. Die Flächen dieser Oktaeder werden durch Ag_3 , Ag_3' , Ag_4 und Ag_4' besetzt. Zur besseren Übersicht wurden die Silberatome des linken Oktaeders nicht dargestellt.

Formal wird dadurch der Ladungsausgleich der Schichten erreicht. Die Koordination dieser Silberatome erfolgt durch Schwefel und Iod gegenüberliegender ${}^2[Ag_3MS_3I_2]^{2n-}$ -Schichten. Es treten Koordinationszahlen von 2+1 und 3 auf. Die genauen Koordinationsverhältnisse werden in Kapitel 5.5.3.4 näher beschrieben. Abbildung 5.13 macht die Verteilung des Silbers auf den Flächen des S_6 -Oktaeders deutlich. Aufgrund der ringartigen Anordnung der Silberatome wird diese Formation im weiteren Verlauf der Arbeit als „Silberring“ bezeichnet.

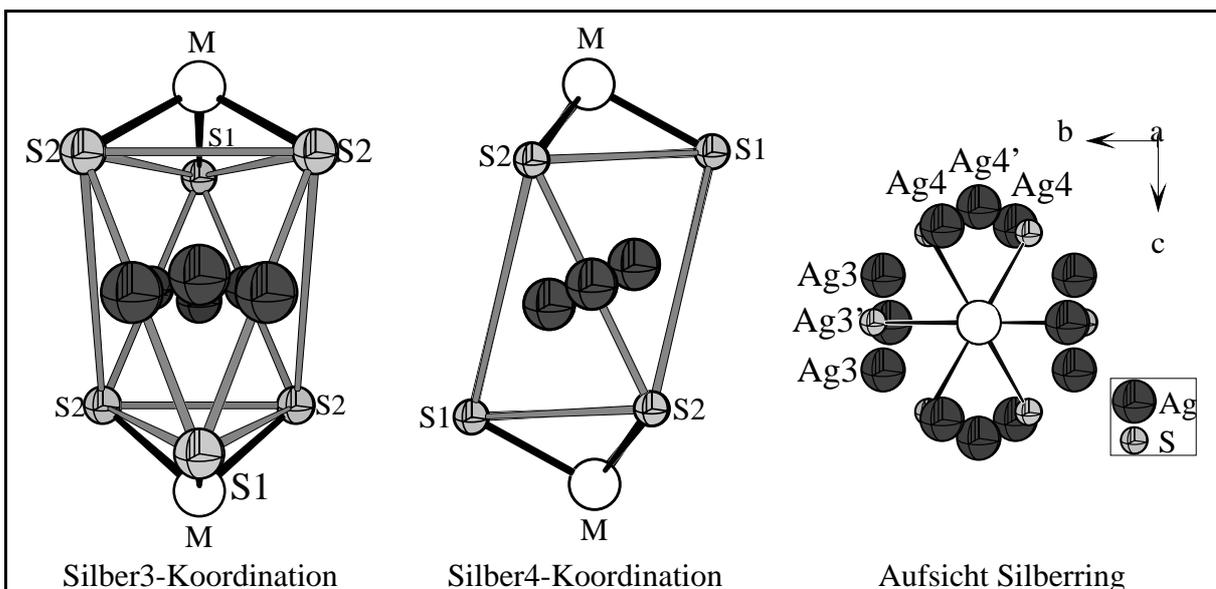


Abb. 5.13: Silberverteilung um die S_6 -Oktaederflächen von $(AgI)_2Ag_3MS_3$. Kanten des durch zwei $[MS_3]$ -Baugruppen aufgespannten S_6 -Oktaeders sind grau eingezeichnet. Ag_3 und Ag_3' gruppieren sich dabei um S_2 - S_2 -Kanten und Ag_4 und Ag_4' um S_1 - S_2 -Kanten. Die Silberringebene erstreckt sich parallel der ac -Ebene.

Eine lineare Koordination zu Schwefel wird durch Silber nicht eingenommen. Der für das Silber zur Verfügung stehende Raum zwischen den $[MS_3]^{3-}$ -Gruppen ändert sich beim Austausch der Thiometallat-Gruppe. Der Abstand zwischen zwei benachbarten M-Atomen sinkt beim Übergang von der Antimon- zur Arsenverbindung. Überraschenderweise vergrößern sich aber die Abstände (S_1 - S_2 und S_2 - S_2) der in die direkte Koordination des Silbers involvierten Schwefelatome. Dies ist auf die Aufweitung der Bindungswinkel zurückzuführen (siehe Tabelle 5.5).

Tab. 5.5: Abstände /Å und Winkel /° der As/Sb- und Schwefelatome benachbarter Thiometallatgruppen

Verbindung	M-M	S2-S2	S1-S2	S1-S1	$\angle S_1$ -Sb-S2	$\angle S_2$ -Sb-S2
$(AgI)_2Ag_3SbS_3$	6,913(1)	4,774(1)	4,904(1)	6,173(1)	95,44(2)	95,52(2)
$(AgI)_2Ag_3AsS_3$	6,748(1)	4,876(1)	4,944(1)	6,067(1)	98,03(2)	96,78(3)

Dieser Umstand hat einen direkten Einfluss auf die Bindungsverhältnisse des Silbers im Silberring. Zur Diskussion der Bindungsabstände wurden, um die Koordinationsverhältnisse richtig zu beschreiben, bei den nichtharmonisch verfeinerten Silberpositionen Ag_3 und Ag_4 die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeit aus der pdf an Stelle der gemittelten Position der jeweiligen Atome herangezogen.

Aufgrund der Vergrößerung des Abstandes zwischen den an der direkten Koordination des Silbers beteiligten Schwefelatomen der Thiometallat-Gruppen bei $(AgI)_2Ag_3AsS_3$ im

Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ werden die Ag-S-Bindungsabstände vergrößert (Ausnahme: $\text{Ag}3'\text{-S1}$). Gleichzeitig verringern sich die Ag-I-Bindungsabstände (Ausnahme: $\text{Ag}3\text{d-I1}$). Das Silber wird somit weniger stark an Schwefel und stärker an Iod gebunden. Damit entfernen sich die Silber-Atome unter Erhöhung der Koordinationszahl von den S_6 -Oktaederflächen. Als direkte Folge vergrößert sich der $\text{Ag}3\text{-Ag}4$ -Abstand und der Splitlagenabstand wird geringer. Dieser Trend ist fast ausnahmslos in Tabelle 5.6 anhand der Bindungsabstände zu verfolgen.

Tab. 5.6: Bindungsabstände /Å des Silberatome $\text{Ag}3$, $\text{Ag}3'$, $\text{Ag}4$ und $\text{Ag}4'$ ($<3,5$ Å) zu Schwefel und Iod sowie kürzeste Abstände benachbarter Silber-Positionen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$. Die Lage der durch d gekennzeichneten Atome repräsentieren die Maxima der aus der jeweiligen pdf bestimmten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Atoms

Sb/As	Ag3d	Ag3'	Ag4d	Ag4'
I1	3,0788(1)/3,1430(1)	-	2,9067(2)/2,8183(2)	3,283(3)/3,065(1)
I2	3,0630(2)/2,9355(3)	3,054(5)/2,998(3)	-	-
S1	2,4573(7)/2,4664(8)	2,531(4)/2,509(4)	3,0147(6)/3,0810(7)	-
S2	2,5134(5)/2,5556(6)	2,737(3)/2,752(3)	2,4786(5)/2,5129(6) 2,5668(5)/2,5642(7)	2,442(1)/2,581(9)
Ag3	-	1,016(1)/0,855(1)	1,5147/1,6781	-
Ag3'	1,016(1)/0,855(1)	-	-	-
Ag4	1,5147/1,6781	-	-	0,936(3)/0,843
Ag4'	-	-	0,936(3)/0,843(1)	-

Analoge Beobachtungen können auch bei den Silberpositionen der polyanionischen Schichten gemacht werden. Alle Silber-Silber-Abstände sind bei der Arsenverbindung deutlich größer als bei der Antimonverbindung.

Zwischen den Silberpositionen des Silberringes treten zwar physikalisch nicht sinnvolle Abstände auf, die aufgrund der Unterbesetzung der Silberlagen jedoch erklärbar sind. Ergänzende Angaben zu Bindungslängen und -winkeln sind im Anhang in den Tabellen 9.24/9.25 und 9.33/9.34 zusammengefasst.

5.5.1.3 Die Silberteilstruktur auf Basis von jpdf-Darstellungen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb,As)

Im Verlauf der Strukturuntersuchung wurde die Notwendigkeit deutlich, von der klassischen, harmonischen auf eine nichtharmonische Verfeinerung der Silberteilstruktur überzugehen.

Große Auslenkungsparameter und nichtharmonisches Verhalten sind bei d^{10} -Ionen wie Cu^+ , Ag^+ [Burdett 1992] und in geringerem Maße bei Zn^{2+} und Cd^{2+} [Boucher 1994] an anderer Stelle schon beobachtet worden. Grund ist ein Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung, der auf einer Mischung von besetzten nd und unbesetzten $(n+1)d$ Orbitale beruht. Hohe Mobilität und damit dynamische Fehlordnung ist ein bestimmendes Merkmal ionenleitender Verbindungen [Zucker 1982b]. Bei der Verfeinerung von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wurden die Auslenkungsparameter mittels einer Gram-Charlier-Entwicklung mit Tensoren höherer Ordnung beschrieben [Kuhs 1992]. Zur Beurteilung der Signifikanz solcher Ergebnisse sind statistische Tests entwickelt worden [Hamilton 1965]. Diese auf mathematischen Formalismen aufbauende Methode setzt statistische Fehler in den Datensätzen voraus, die bei den heute üblichen, großen Datensätzen recht gering sind, so dass der Test häufig Signifikanz anzeigt [Massa 1996]. Neben diesem Test sollten somit noch weitere Verfahren zur Beurteilung der Signifikanz herangezogen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Analyse der Fouriertransformierten der Auslenkungsparameter der Atome, die sogenannte pdf- (probability density function) oder jpdf-Analyse (siehe Kapitel 4). Im Fall von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wird diese Methode zur Untersuchung der Silberteilstruktur angewendet. Abbildung 5.14 stellt die aus den jpdf der Silber-Positionen berechneten 3D-Isoflächen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ gegenüber.

Die Auslenkungsparameter aller Silberatome zeigen eine deutliche Abweichung vom harmonischen Verhalten. Die in Kapitel 5.5.1.2 diskutierten Koordinationen von Silber müssen aufgrund der Ergebnisse der jpdf-Analyse erweitert werden.

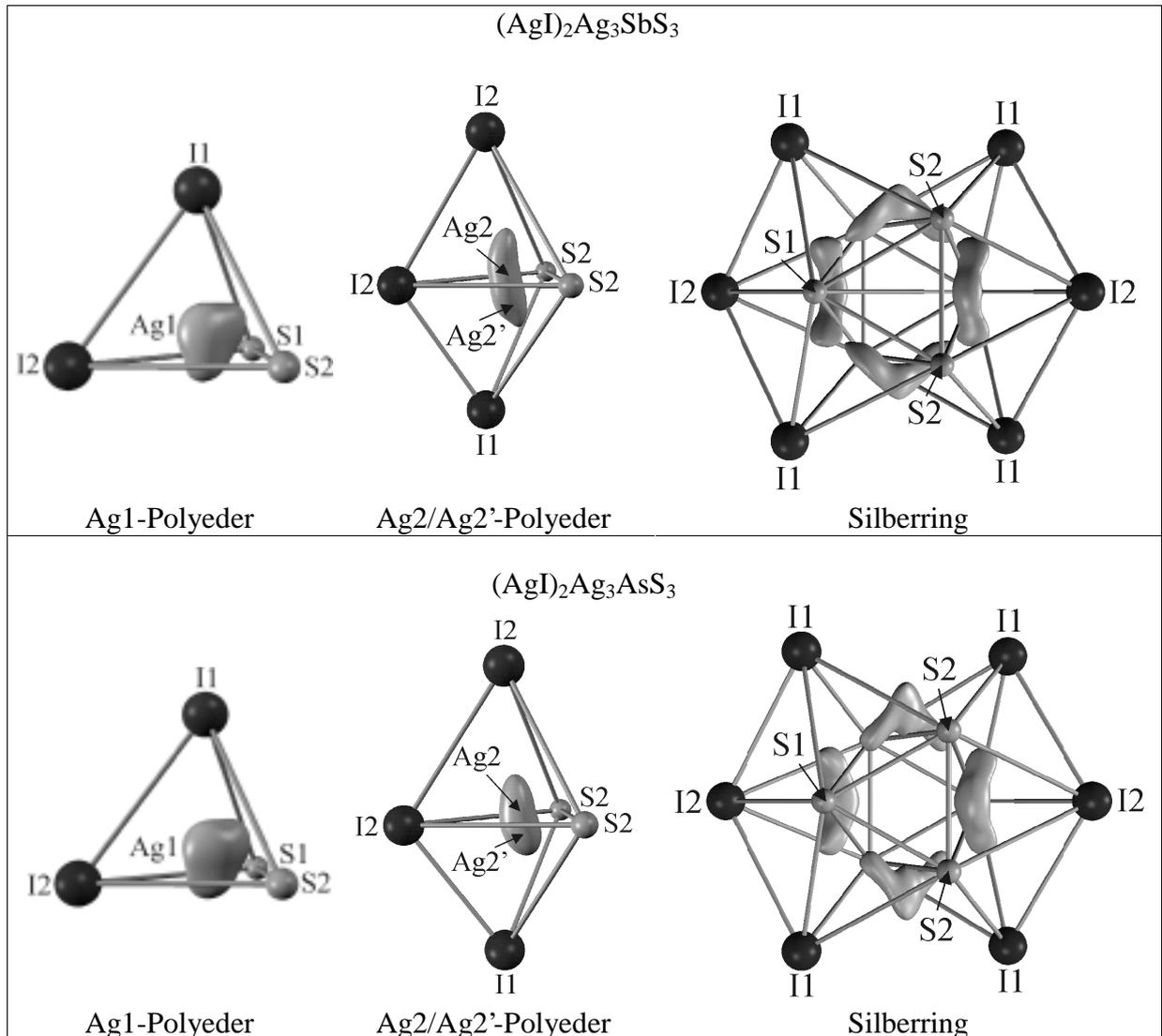


Abb. 5.14: 3D-Isflächen der jpdf der Silberatome in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{As}$). Abgebildet sind die Ag1- und Ag2-Koordinationspolyeder, sowie eine Aufsicht auf den Silberring um das S_6 -Oktaeder mit den Silber3- und Silber4-Splitpositionen.

Aus der Strukturanalyse auf Basis der Atomschwerpunkte wurde die trigonale Koordination von Ag1 und Ag2/Ag2' deutlich. Eine Analyse der pdf zeigt, dass sowohl Ag1 als auch Ag2/Ag2' neben der trigonalen auch eine tetraedrische Koordination einnehmen. Aus der Form der pdf des Ag1-Atoms in Richtung der S1-S2-I1-Fläche kann eine Tendenz zur Population dieser Fläche abgeleitet werden. Die Auslenkung der Ag2/Ag2'-Atome in Richtung des Tetraederzentrums ist bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ausgeprägter als bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Während man Ag1 als überwiegend tetraedrisch koordiniert diskutieren muss, ist bei Ag2/Ag2' die trigonale Koordination bevorzugt.

Die Koordinationsvielfalt von Silber ist ebenfalls bei den Silberpositionen des Silberringes zu beobachten. Hier werden Koordinationszahlen zwischen 2 und 4 realisiert, wobei neben den

Schwefelatomen der $[\text{MS}_3]$ -Baueinheiten auch die I1 und I2-Atome involviert werden. Eine detaillierte Diskussion der Koordinationsverhältnisse wird in Kapitel 5.5.3 im Zuge der Diskussion der Hochtemperaturstrukturen erfolgen.

Vergleicht man die Formen und Ausdehnungen der pdf/jpdf der Silberatome fällt eine geringere Delokalisierung des Silbers im Falle der Arsenverbindung auf. Wie schon in Kapitel 5.5.1.2 diskutiert, äußert sich der größere Schwefelabstand zwischen zwei gegenüberliegenden $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppen in einer deutlich erkennbaren Auslagerung des Silbers auf die höher koordinierten Positionen in Richtung der Iodatome.

5.5.1.4 Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einkristallstruktur- und Pulveruntersuchungen

Berechnete Pulverdiffraktogramme auf Basis der Einkristallstrukturdaten zeigen bezüglich der Reflexlagen eine gute Übereinstimmung mit gemessenen Diffraktogrammen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (siehe Abb. 5.15 und 5.16). Unterschiede in den Reflexintensitäten einzelner Reflexe sind auf Textur zurückzuführen (plättchenförmiger Habitus der Kristalle).

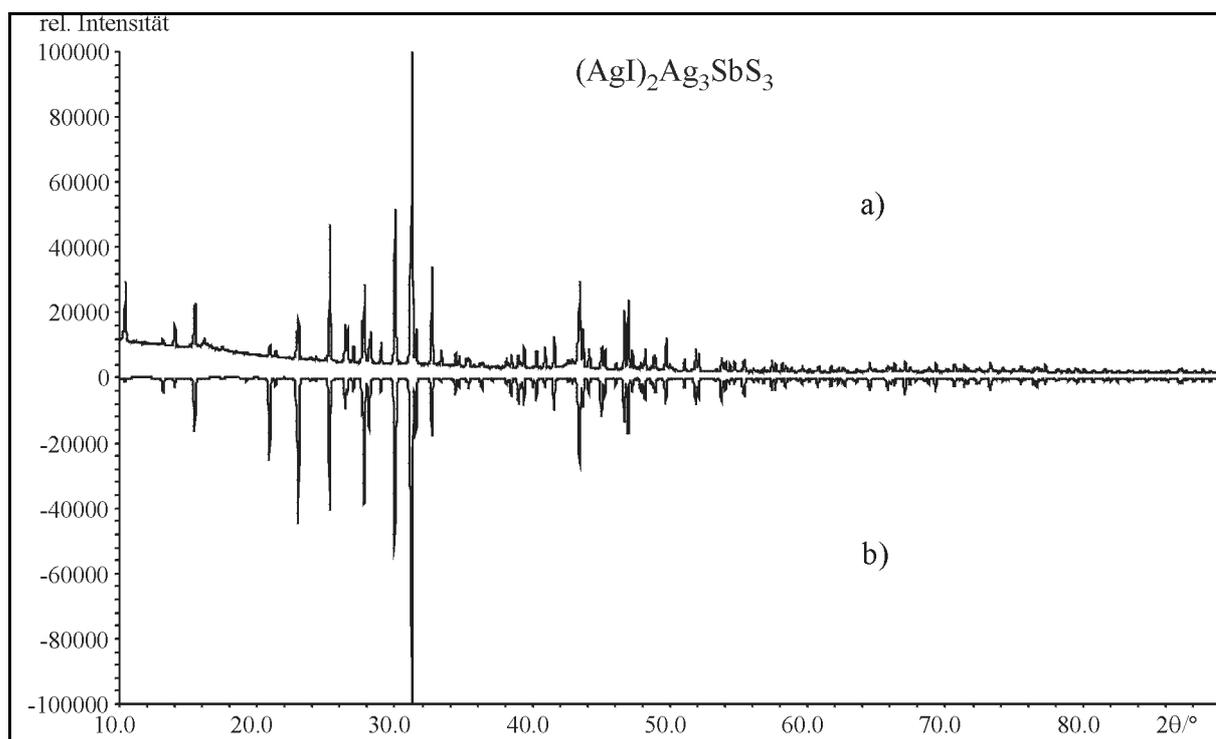


Abb. 5.15: Gegenüberstellung eines gemessenen a) und eines auf Basis der Einkristalldaten berechneten b) Diffraktogrammes von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Raumgruppe $Pn\bar{m}$, Gitterkonstanten $a = 10,9528(4)$ Å, $b = 13,4982(5)$ Å und $c = 7,7347$ Å. Intensitätsunterschiede sind texturbedingt.

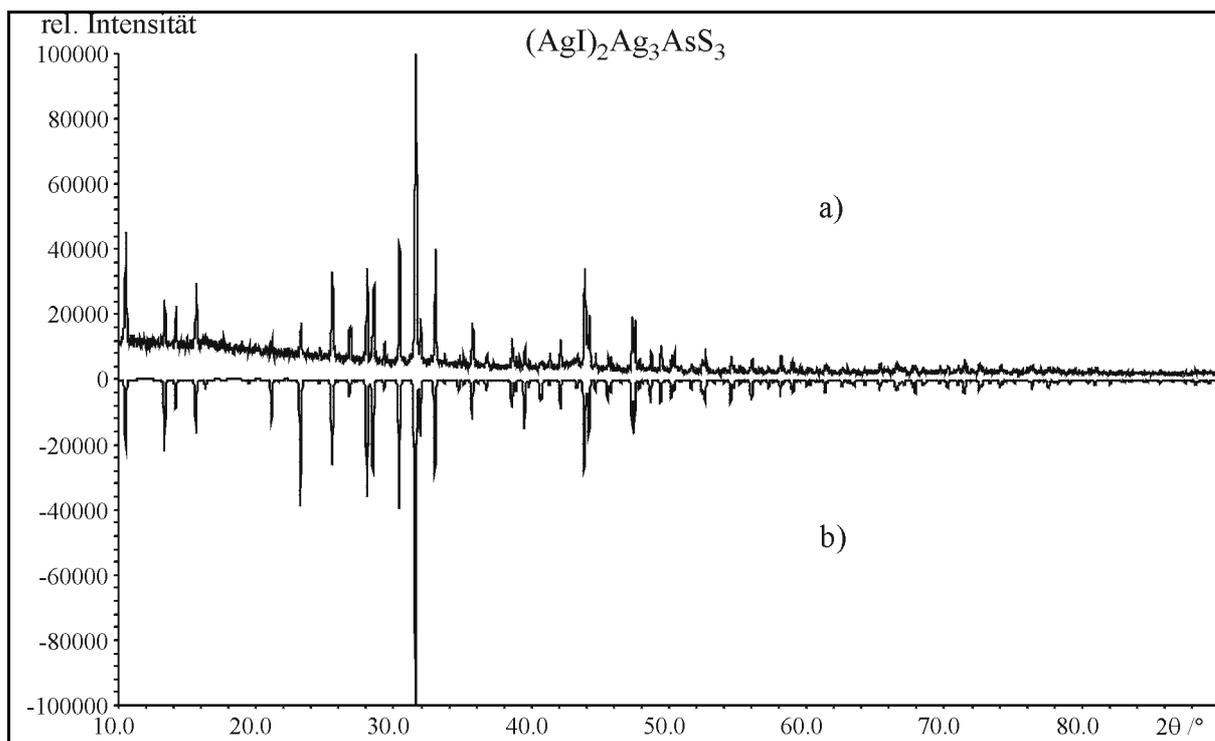


Abb. 5.16: Gegenüberstellung eines gemessenen a) und eines auf Basis der Einkristalldaten berechneten b) Diffraktogrammes von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Raumgruppe $Pn\bar{m}$, Gitterkonstanten $a = 10,855(1) \text{ \AA}$, $b = 13,316(1) \text{ \AA}$ und $c = 7,6541(9) \text{ \AA}$. Texturbedingte Intensitätsunterschiede sind im Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ geringer.

5.5.1.5 Zusammenfassung

Die Silber(I)-halogenid-Thiometallate $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ kristallisieren isostrukturell zu $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ in der Raumgruppe $Pn\bar{m}$. Sowohl die Strukturen der Kupfer- als auch der Silberverbindungen werden durch den hohen Grad an delokalisierten d^{10} -Ionen bestimmt. Unterschiede sind hauptsächlich in den Kupfer- und Silber-Teilstrukturen der Verbindungen zu finden. $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ besitzen einen schichtartigen Aufbau. Polyanionische ${}^2[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schichten werden durch Silberringschichten separiert. Strukturelle Unterschiede der Silberteilstruktur ergeben sich durch den Austausch von Antimon und Arsen in den Thiometallat-Gruppen. Die Schwefel-Schwefel-Abstände der direkt an der Silberkoordination beteiligten Atome zweier gegenüberliegender Thiometallatgruppen werden bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ im Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ vergrößert. Das zwischen den Thiometallatgruppen lokalisierte Silber weicht auf höher koordinierte Positionen in Richtung benachbarter Iodatome aus. Größere Abstände der Silberpositionen innerhalb des Silberringes und zu den Silberpositionen der polyanionischen Doppelschicht sind die Folge. Im Falle von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ist im Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ eine stärkere

Delokalisierung der Silberatome zu beobachten, was sich in größeren Auslenkungsparametern und Abständen zwischen Splitpositionen äußert.

5.5.2 Tieftemperaturstrukturuntersuchung der Silber(I)-iodid-Thiometallate (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb, As)

Zur Klärung der Art der Fehlordnung und der Koordinationschemie des Silbers wurden Tieftemperaturstrukturuntersuchungen bei 173 K durchgeführt. Durch die Erniedrigung der Temperatur ist eine Ausordnung des Silbers zu erwarten. Die Temperierung der Kristalle erfolgte mittels eines computergesteuerten Oxford-Kryostaten mit einer Genauigkeit von 1 K und einer mittleren Schwankung von +/- 0,1 K. Die Abkühlrate betrug 50 K/h.

5.5.2.1 Strukturbestimmung von (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb, As) bei 173 K

Reflexintensitäten und -lagen wurden bei einer Temperatur von 173 K an geeigneten Einkristallen auf einem Stoe IPDS gesammelt. Tabelle 5.7 fasst die wichtigsten Messparameter und kristallographischen Daten zusammen.

Mit thermoanalytischen Methoden konnten keine Phasenumwandlungen detektiert werden. In Folge dessen wurden als Startmodelle die Strukturen bei Raumtemperatur vorgegeben. Auf eine nichtharmonische Verfeinerung der Silberlagen konnte nach einer Analyse der pdf/jpdf dieser Atome verzichtet werden, da ein solches Verhalten nicht beobachtet werden konnte. Die harmonische Verfeinerung bedingte die Einführung einer zusätzlichen Split-Position im Bereich der Ag1-Lage. Die Anzahl der Parameter wurde bei der harmonischen Verfeinerung im Vergleich zur nichtharmonischen Verfeinerung deutlich verringert und die Gütefaktoren gleichzeitig verbessert. Analog der Verfeinerungsstrategie bei Raumtemperatur wurden Differenzfourierkarten um die Silberpositionen angefertigt, um die Restelektronendichten im Bereich dieser Atome zu überprüfen. Bis auf eine Ausnahme wurden die Splitmodelle der Silber-Lagen analog zu den Verfeinerungen der Raumtemperaturstruktur beibehalten.

Tabelle 5.7: Kristallographische Daten und Messparameter der Tiefemperaturstrukturuntersuchungen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As) bei 173 K

Summenformel	$\text{Ag}_5\text{SbI}_2\text{S}_3$	$\text{Ag}_5\text{AsI}_2\text{S}_3$
M (g mol ⁻¹)	1011,098	964,26
Raumgruppe, Zellbesetzung	<i>Pnmm</i> (Nr. 58), Z = 4	
Kristallgröße (mm)	0,26 x 0,18 x 0,06	0,24 x 0,20 x 0,12
Kristallsystem	orthorhombisch	
a (Å)	10,941(1)	10,813(1)
b (Å)	13,449(1)	10,8131(10)
c (Å)	7,7137(7)	7,6411(6)
V (Å ³)	1135,1(3)	1097,1(3)
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	5,915	5,836
Absorptionskoef. $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	16,730	17,892
Diffraktometer	IPDS	
Bildplattenabstand (mm)	60	
φ -Bereich (°); $\Delta\varphi$ (°)	-2 ≤ φ ≤ 254; 1,6	-2 ≤ φ ≤ 359,6; 1,6
Absorptionskorrektur	numerisch,	
	14 Flächen,	18 Flächen
	Größe mit X-SHAPE [Stoe 1996] optimiert	
Anzahl Bilder	226	102
Belichtungszeit/Bild (min)	12	5
Temperatur (K)	173	173
2 θ Bereich (°)	3,8 ≤ 2 θ ≤ 56,3	
hkl Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -17 ≤ k ≤ 17 -9 ≤ l ≤ 10	
gemessene Reflexe	15774	9248
symmetrieunabhängige Refl.; R _{int}	1459; 0,0282	1441; 0,0313
davon mit I > 3 σ (I)	1355	1277
Anzahl der Parameter	98	107
Strukturverfeinerung	Jana98 [Petricek 1998]	
R/wR (I _{obs} > 3 σ (I _{obs}))	0,0218/0,0299	0,0159/0,0272
R/wR (alle Reflexe)	0,0244/0,0299	0,0212/0,0280
GooF	6,39	1,66
Extinktionskoeffizient	0	0,047(2)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1,11/-1,07	0,79/-0,66

Differenzfourierkarten um die Ag3'-Position bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ zeigten eine signifikante Restelektronendichte, die einen Split dieser Lage notwendig machte. Abbildung 5.16 zeigt die Unterschiede in der Restelektronendichte vor und nach Anwendung des Splitmodells.

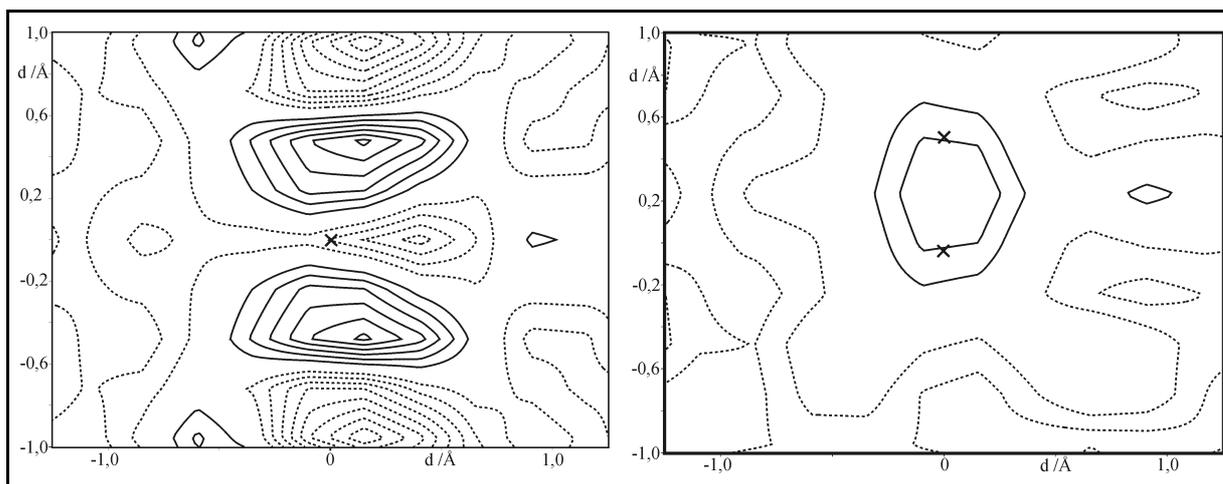


Abb. 5.16: Differenzfourierkarten der $\text{Ag}3'$ -Position in der bc -Ebene von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die $\text{Ag}3'$ -Positionen sind durch Kreuze markiert. **Links:** $\text{Ag}3'$ auf der speziellen Position $(x,y,0)$, Restelextronendichten $+0,62/-0,87 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. **Rechts:** $\text{Ag}3'$ auf der allgemeinen Position (x,y,z) verfeinert, Restelextronendichten $+0,29/-0,31 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinien bei $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Negative Konturlinien gestrichelt.

Die bei Raumtemperatur spezielle $\text{Ag}3'$ -Lage $(x \ y \ 0)$ geht dabei in eine allgemeine Lage $(x \ y \ z)$ über.

Im Bereich der $\text{Ag}4$ -Position wurde aus analogen Gründen eine weitere Split-Position eingeführt, so dass sich die Silber4-Position aus drei Teilpositionen zusammensetzt.

Die Anwendung der Splitmodelle bei den Silber3- und Silber4-Position erniedrigt die Restelextronendichte der Gesamtstruktur von $+1,07/-1,15 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ auf $+0,79/-0,69 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ und führt zu einer Verbesserung der Gütefaktoren. Führt man einen Hamilton-Test auf Signifikanz des verbesserten Modells durch, erhält man für das Verhältnis der gewichteten R-Werte:

$$R_{b,(n-m),\alpha} = \frac{0,0320}{0,0272} = 1,176 \quad (5.1)$$

Die Basis der Hypothese, dass die Koordinaten (x,y,z) der $\text{Ag}3'$ -Position gegenüber der speziellen Lage $(x,y,0)$ das richtige Modell darstellen, ist:

$$b = 107 \text{ Parameter } \text{Ag}3'(x, y, z) - 104 \text{ Parameter } \text{Ag}3'(x, y, 0) = 3 \quad (5.2)$$

Mit $(n-m) = 1441-107 = 1334$ kann man aus der tabellarischen Auftragung der Hamilton-Funktion ablesen, dass der Signifikanzparameter α weit unterhalb von 0,005 liegen muss und somit das Modell mit $\text{Ag}3'$ auf der allgemeinen Lage das bessere Modell darstellt.

5.5.2.2 Strukturbeschreibung und Diskussion der Silber(I)-iodid-Thiometallate (AgI)₂Ag₃MS₃ (M = Sb, As) bei 173 K

Der generelle strukturelle Aufbau der Silber(I)-halogenid-Thiometallate bei tiefen Temperaturen unterscheidet sich gegenüber der Raumtemperaturstruktur nur in der Verteilung der Silberionen innerhalb der Silberteilstuktur. Die Metrik des Anionenteilgerüsts bleibt vollständig erhalten.

Silber1-Positionen

Im Gegensatz zur Raumtemperaturstruktur musste aufgrund der harmonischen Verfeinerung die Ag1-Position analog zu den anderen Silber-Positionen gesplittet werden. Der Abstand zwischen den Silber1-Splitlagen ist bei (AgI)₂Ag₃AsS₃ geringer als bei (AgI)₂Ag₃SbS₃ (siehe Tabelle 5.8). Die Koordination der Silber1-Positionen geht von einer überwiegend tetraedrischen Koordination bei Raumtemperatur in eine trigonale Koordination über (Abbildung 5.17).

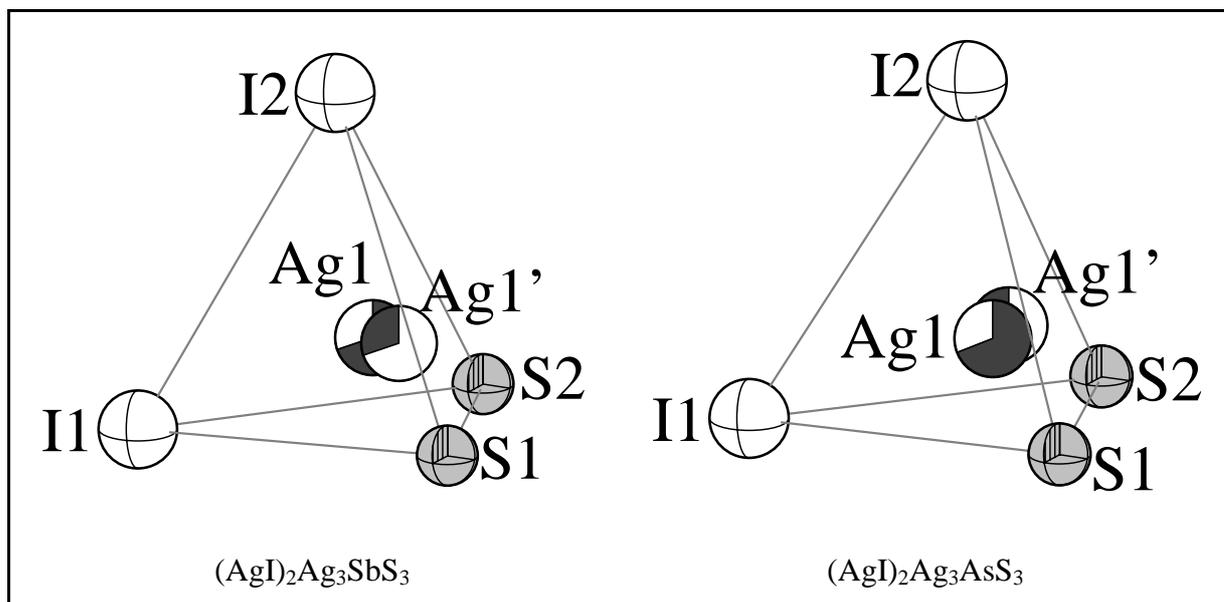


Abb. 5.17: Lage und Besetzung der Ag1-Splitpositionen von (AgI)₂Ag₃MS₃ bei 173 K. Der dunkelgraue Abschnitt des Silberatoms entspricht jeweils dem Besetzungsfaktor der betrachteten Lage.

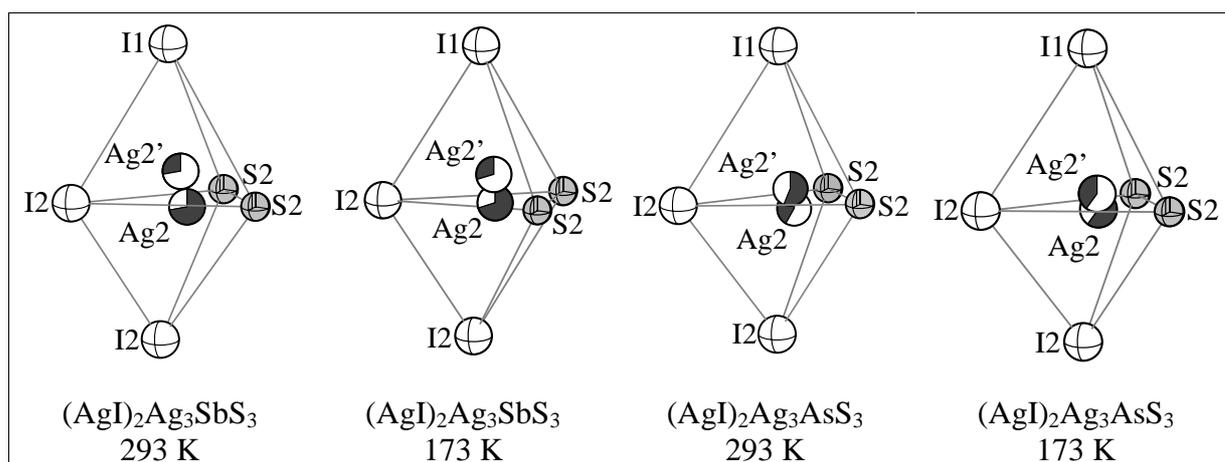
Besonders die Ag1'-Positionen zeigen diesen Trend, der sich in den Bindungsabständen und -winkeln widerspiegelt (Tabelle 5.8).

Tab. 5.8: Ausgewählte Bindungsabstände /Å der Silber1-Positionen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As)

Sb/As	Ag1	Ag1'	I1	I2	S1	S2
Ag1		0,309(1)/ 0,24(2)	3,1171(8)/ 2,928(3)	2,8652/ 2,943(3)	2,5545(9)/ 2,501(2)	2,5979(8)/ 2,583(2)
Ag1'	0,309(1)/ 0,24(2)		3,185(2)/ 3,14(1)	2,996(2)/ 2,82(1)	2,432(2)/ 2,556(7)	2,451(2)/ 2,510(5)

Silber2-Positionen

Wesentlich deutlicher ist die Erniedrigung der Koordinationszahl bei den Ag_2/Ag_2' -Positionen zu verfolgen. Da in der Raumtemperaturstruktur die Positionen ebenfalls gesplittet wurden, kann ein direkter Vergleich der Silberverteilung durchgeführt werden. Abbildung 5.18 macht deutlich, dass bei Erniedrigung der Temperatur der Abstand der Splitlagen bei beiden Verbindungen in gleicher Weise, wie bereits bei den Ag_1/Ag_1' -Positionen beobachtet, abnimmt. Die Besetzung der Splitlagen bleibt bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ nahezu unverändert. Der Schwerpunkt der Silberdichte liegt bei Raum- wie Tieftemperatur im Bereich der trigonalen $\text{I}_2\text{-S}_2\text{-S}_2$ -Fläche. Bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$, das schon bei Raumtemperatur eine wesentlich geringere Tendenz zur Population der zum Tetraederzentrum des Silber2-Koordinationspolyeders ausgerichteten Ag_2' -Position besitzt, kehrt sich das Besetzungsverhältnis der Lagen um.

**Abb. 5.18:** Lage und Besetzung der Ag_2/Ag_2' -Splitpositionen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ bei 293 K und 173 K. Die dunkelgrauen Abschnitte der Silberatome entsprechen den Besetzungsfaktoren der jeweiligen Silberlagen.

Analysiert man die verfeinerten Lageparameter der Ag_2/Ag_2' -Positionen so fällt auf, dass sich bis auf die Ag_2' -Position bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ alle Silber-Atome auf die $\text{I}_2\text{-S}_2\text{-S}_2$ -Ebene, also

in Richtung einer idealen trigonalen Koordination hin bewegen, jedoch die ideale (x 0,5 0)-Lage nicht erreichen.

Tab. 5.9: Lageparameter und Besetzungsfaktoren der Silber2-Positionen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ (M = Sb, As) bei 173 K und 293 K

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	T /K	Lage	sof	x	y	z
Ag2	173	4g	0,6(1)	0,206(2)	0,489(2)	0
Ag2'		4g	0,4	0,230(4)	0,510(3)	0
Ag2	293	4g	0,42(5)	0,2018(7)	0,480(2)	0
Ag2'		4g	0,56	0,230(2)	0,509(2)	0
$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$						
Ag2	173	4g	0,700(1)	0,21255(5)	0,49221(6)	0
Ag2'		4g	0,300	0,2579(1)	0,52958(9)	0
Ag2	293	4g	0,69(2)	0,209(1)	0,482(1)	0
Ag2'		4g	0,31	0,259(1)	0,534(1)	0

Dieses Verhalten ist typisch für „trigonal“ koordiniertes Silber und wurde bereits bei $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{Se}_6$ [Van der Lee 1993] beobachtet.

Silber3- und Silber4-Positionen

Bei der Diskussion der Raumtemperaturstrukturen zeichnete sich bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ eine geringere Delokalisierung der Silberionen ab. Dieser Trend kann durch eine Analyse der Silberverteilung im Bereich des Silberringes bestätigt werden.

Eine korrekte Beschreibung der Silberverteilung der Arsenverbindung konnte nur durch die Einführung von zusätzlichen Splitpositionen im Bereich der Ag3'- und Ag4-Position erreicht werden. Die Ausordnung des Silbers ist bei der Arsenverbindung somit wesentlich stärker ausgeprägt.

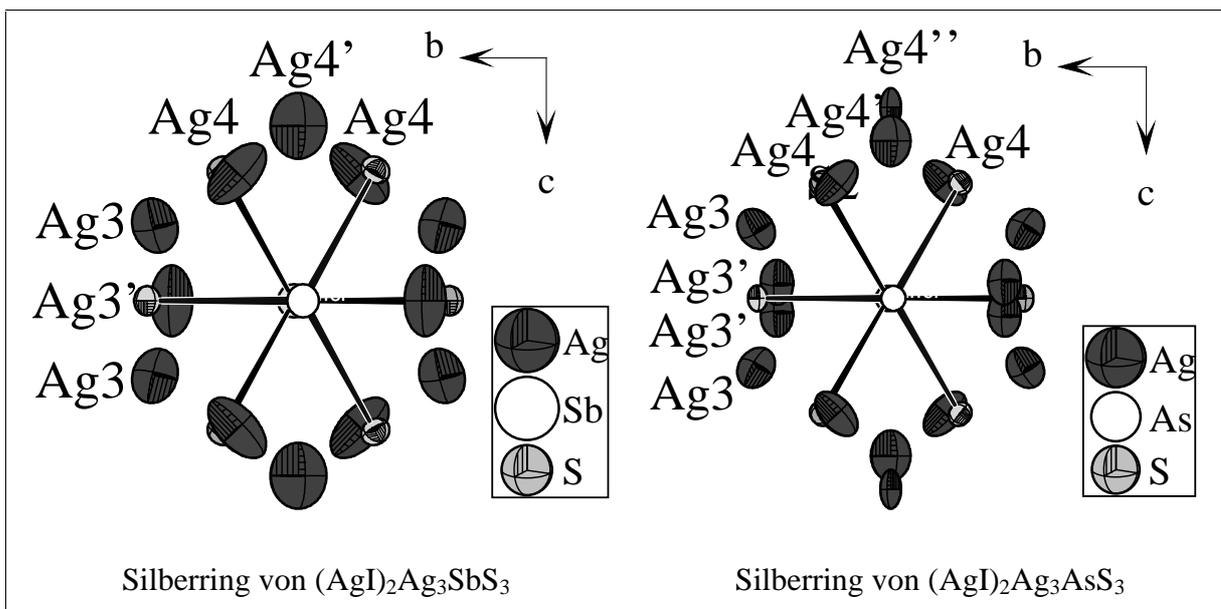


Abb. 5.19: Silberverteilung innerhalb der Silberringe bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$. Die Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Bindungen der Thiometallatgruppen sind eingezeichnet.

Die Silber(I)-halogenid-Thiometallate folgen damit dem bei $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ beobachteten Trend.

5.5.2.3 Zusammenfassung

Die Silber(I)-iodid-Thiometallate von Antimon und Arsen kristallisieren bei Raumtemperatur und 173 K in der gleichen Raumgruppe, was die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen bestätigen. Im Gegensatz zur Raumtemperaturstruktur konnte auf eine nichtharmonische Beschreibung der Auslenkungsparameter verzichtet werden. Analog zum Verhalten der beiden Silber(I)-halogenid-Thiometallate bei Raumtemperatur, treten auch bei tiefen Temperaturen strukturelle Unterschiede in der Silberteilstruktur auf. Im Zuge des Abkühlens nimmt die Delokalisierung der Silberionen immer mehr ab und man beobachtet eine Ausordnung der Silberionen unter Erniedrigung der Koordinationszahl. Die Abnahme der Delokalisierung der Silberionen ist bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ stärker ausgeprägt. Dies äußert sich durch die Notwendigkeit weitere Splitpositionen einzuführen. Es wurde deutlich, dass die Silberionen bei Raumtemperatur eine dynamische Fehlordnung aufweisen, die bei 173 K zum Teil in eine statistische Fehlordnung übergeht. In Anbetracht der großen Auslenkungsparameter ist mit einer hohen Mobilität und interessanten physikalischen Eigenschaften auch bei niedrigen Temperaturen zu rechnen. Die Ausordnungstendenz lässt eine Phasenumwandlung bei noch niedrigeren Temperaturen erwarten. Zur Verifizierung dieser Vermutung sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

5.5.3 Hochtemperaturstrukturuntersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

5.5.3.1 Einleitung

In Anbetracht der hohen Ionenleitfähigkeit (siehe Kapitel 5.8) von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wurden zur Bestimmung möglicher Diffusionspfade der Silberionen Hochtemperatureinkristallstrukturuntersuchungen durchgeführt. Aufgrund der isostrukturellen Beziehung zwischen den Silber(I)-iodid-Thiometallaten wurde als Vertreter der Iodide stellvertretend $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ untersucht. Um verlässliche Aussagen über Bindungsverhältnisse und Strukturänderungen zu machen, wurden Messdaten bei 298 K, 373 K, 423 K, 473 K, 523 K und 573 K gesammelt. Dazu wurde ein Kristall in einer evakuierten Glaskapillare fixiert und mit hitzebeständigem Zweikomponentenkit auf einen Träger montiert. Die Temperierung erfolgte durch einen Hochtemperaturkopf der Firma Stoe (Heizrate 60 K/h).

5.5.3.2 Gang der Verfeinerungen der Hochtemperaturstrukturuntersuchungen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Als Startwert für eine Strukturverfeinerung der 298 K-Messung dienten die Lageparameter und Raumgruppe der 293 K-Messung. Entgegen dem 293 K-Modell wurden nur vier Silber-Positionen eingeführt und diese in den ersten Verfeinerungszyklen harmonisch verfeinert. Nach Freigabe des Skalierungsfaktors, der Lage- und der isotropen Auslenkungsparameter, konnten Gütefaktoren von $R(\text{obs}) = 0,2108$ bzw. $wR(\text{obs}) = 0,3839$ erhalten werden. Nach Einführung von Splitpositionen für Ag2, Ag3 und Ag4, mehreren Verfeinerungszyklen und einer anisotropen Beschreibung der Auslenkungsparameter, sowie Freigabe der Besetzung der Atome Ag1 bis Ag4, konnten die Gütefaktoren signifikant verbessert werden ($R(\text{obs}) = 0,0987$; $wR(\text{obs}) = 0,1577$). Eine anisotrope Verfeinerung der restlichen Atome verbesserte die Gütefaktoren nochmals deutlich ($R(\text{obs}) = 0,0509$ bzw. $wR(\text{obs}) = 0,0850$). Die Korrektur der Extinktion durch eine isotrope Lorenzfunktion (Typ 1) und die Einführung von Tensoren 4. Ordnung für die Ag1-Position, brachte eine weitere Verbesserung auf $R(\text{obs}) = 0,0316$ und $wR(\text{obs}) = 0,0498$ bei einem Reflex/Parameterverhältnis von 17,16. Die positiven und negativen Restelektronendichtemaxima um die Ag1-Position wurden drastisch reduziert (siehe Abbildung 5.20). Alle wichtigen kristallographischen Daten und Messparameter sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst.

Tab. 5.10: Kristallographische Daten und Messparameter der Hochtemperaturmessungen von (AgI)₂Ag₃SbS₃

	298 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K
Summenformel			Ag ₅ SbI ₂ S ₃			
M (g mol ⁻¹)			1011,098			
Raumgruppe, Zellbesetzung			<i>Pnmm</i> (Nr. 58), Z = 4			
Kristallgröße (mm)			0,16 x 0,2 x 0,31			
Kristallsystem			orthorhombisch			
a (Å)	10,9674(8)	11,0033(8)	11,0243(8)	11,0359(8)	11,0602(9)	11,0707(10)
b (Å)	13,5200(12)	13,5688(12)	13,5978(12)	13,6124(13)	13,6555(12)	13,6994(14)
c (Å)	7,7392(5)	7,7460(5)	7,7442(5)	7,7424(5)	7,7527(5)	7,7633(6)
V (Å ³)	1147,6(3)	1156,5(3)	1160,9(3)	1163,1(3)	1170,9(3)	1177,4(3)
ρ _{berechnet} (g cm ⁻³)	5,850	5,805	5,783	5,772	5,734	5,702
Absorptionskoeffizient						
μ (MoKα) (mm ⁻¹)	16,5485	16,4207	16,3583	16,3274	16,2185	16,1291
Diffraktometer			IPDS, Röntgenlichtleiter			
Wellenlänge MoKα (Å)			0,71073			
Bildplattenabstand (mm)			50			
φ - Bereich (°)	0 ≤ φ ≤ 273	0 ≤ φ ≤ 330	0 ≤ φ ≤ 271,5	0 ≤ φ ≤ 273	0 ≤ φ ≤ 360	0 ≤ φ ≤ 360
Δφ (°)			1,5			
Absorptionskorrektur			numerisch, Kristallbeschreibung mit 14 Flächen, Größe mit X-SHAPE [Stoe 1996] optimiert			
Anzahl Bilder	182	220	181	182	240	240
Belichtung/Bild (min)	1,5	1,6	1,6	1,6	1,8	3,5
Temperatur (K)	298	373	423	473	523	573
2θ - Bereich min/max (°)	4,6/60,9	4,6/60,9	4,6/60,9	4,6/60,9	4,6/60,9	4,6/60,9
hkl - Bereich			-15 ≤ h ≤ 15 -19 ≤ k ≤ 19 -10 ≤ l ≤ 10			
gemessene Reflexe	17893	21868	17982	18161	24253	24368
symmetrieeunabh. Refl	1750	1778	1775	1784	1814	1817
Reflexe mit I > xσ(I)/x	1278/3	1160/3	1125/2	1090/2	1052/2	1042/2
Anzahl der Parameter	149	161	161	161	161	167
Strukturverfeinerung			Jana98 [Petricek 1998]			
R _{int}	0,0394	0,0449	0,0519	0,0545	0,0629	0,0581
R (I _{obs} > xσ(I _{obs}))	0,0201	0,0241	0,0307	0,0310	0,0338	0,0344
wR (I _{obs} > xσ(I _{obs}))	0,0284	0,0334	0,0346	0,0392	0,0427	0,0442
R (alle Reflexe)	0,0340	0,0445	0,0581	0,0623	0,0688	0,0706
wR (alle Reflexe)	0,0293	0,0348	0,0360	0,0415	0,0445	0,0464
Goof	1,51	1,981	1,44	1,72	1,58	1,66
Extinktionskoeffizient	0,058(2)	0,088(3)	0,073(3)	0,105(5)	0,084(5)	0,081(5)
Restelektronen- dichte (e Å ⁻³)	0,64/-0,76	0,62/-0,84	0,69/-1,25	0,65/-0,89	0,83/-1,07	0,66/-0,64

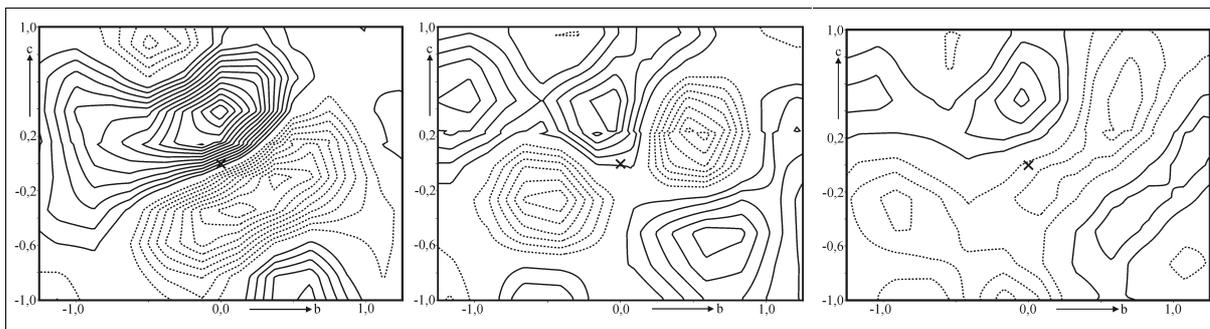


Abb 5.20: Differenzfourierkarten der bc-Ebene um die Ag1-Position (Kreuz) bei 573 K. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung ($+2,75/-1,96 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,15 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). **Mitte:** Nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung ($+0,46/-0,60 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung 4. Ordnung ($+0,35/-0,36 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). Achsteilung in \AA . Negative Konturlinien gestrichelt.

Die Summe der Besetzungsfaktoren aller Silberpositionen erniedrigte sich nach freier Verfeinerung aller Silberpositionen von 2,5 (entspricht 5 Formeleinheiten Silber gemäß der Summenformel $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$) auf 2,435. Durch eine nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung der Ag2-, Ag3- und Ag4-Positionen, die gegenüber den zusätzlich eingeführten Splitpositionen höher besetzt sind, ergaben sich R-Werte von $R(\text{obs}) = 0,0269$ und $wR(\text{obs}) = 0,0439$. Das Reflex/Parameterverhältnis sank auf 13,67. Die Summe der Besetzungsfaktoren der Silber-Positionen stieg durch die Einführung der nichtharmonischen Tensoren auf einen Wert von 2,48 und entsprach damit, innerhalb der einfachen Standardabweichung, dem Erwartungswert für die Summenformel. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde bei den weiteren Verfeinerungen die Summe der Besetzungsfaktoren bei 2,5 über alle Positionen festgehalten. Im Gegensatz zu der Verfeinerung bei 293 K wurden die Ag3/Ag3'- und Ag4/Ag4'-Besetzungsfaktoren nicht auf 0,5 begrenzt, sondern frei verfeinert, um die Änderung der Silberverteilung zu verfolgen. Bis zu diesem Punkt verliefen die 293 K und 298 K Verfeinerungen ähnlich. Durch eine abschließende Differenzfourieranalyse konnte bei einer Temperatur von 298 K signifikante Restelektronendichte in der Nähe von Ag2 und Ag2' lokalisiert werden. Die Einführung und Verfeinerung einer weiteren Silberposition (Ag2'') erniedrigte die Gütefaktoren auf $R(\text{obs}) = 0,0201$ und $wR(\text{obs}) = 0,0283$. Ab einer Temperatur von 373 K wurde die Ag2'-Position ebenfalls nichtharmonisch verfeinert.

Die Verfeinerungen bei höheren Temperaturen wurden bis zu 573 K mit der gleichen Strategie durchgeführt. Es resultierten bei den einzelnen Schritten vergleichbare R-Werte.

Bei 573 K konnten mittels Differenzfourieranalysen (siehe Abbildung 5.21) signifikante Restelektronendichten im Bereich der I1-Position nachgewiesen werden. Die Maxima dieser

Restelektronendichten lagen zwischen der harmonisch verfeinerten I1- und Ag4'-Position benachbarter Silberringe. Eine nichtharmonische Verfeinerung der I1-Position verbesserte die Gütefaktoren von $R(\text{obs}) = 0,0368$ bzw. $wR(\text{obs}) = 0,0467$ auf $R(\text{obs}) = 0,0344$ bzw. $wR(\text{obs}) = 0,0442$. Ein Hamilton-Test lieferte einen Signifikanzparameter $\alpha < 0,005$, so dass dieses Modell dem harmonischen Modell vorgezogen wurde.

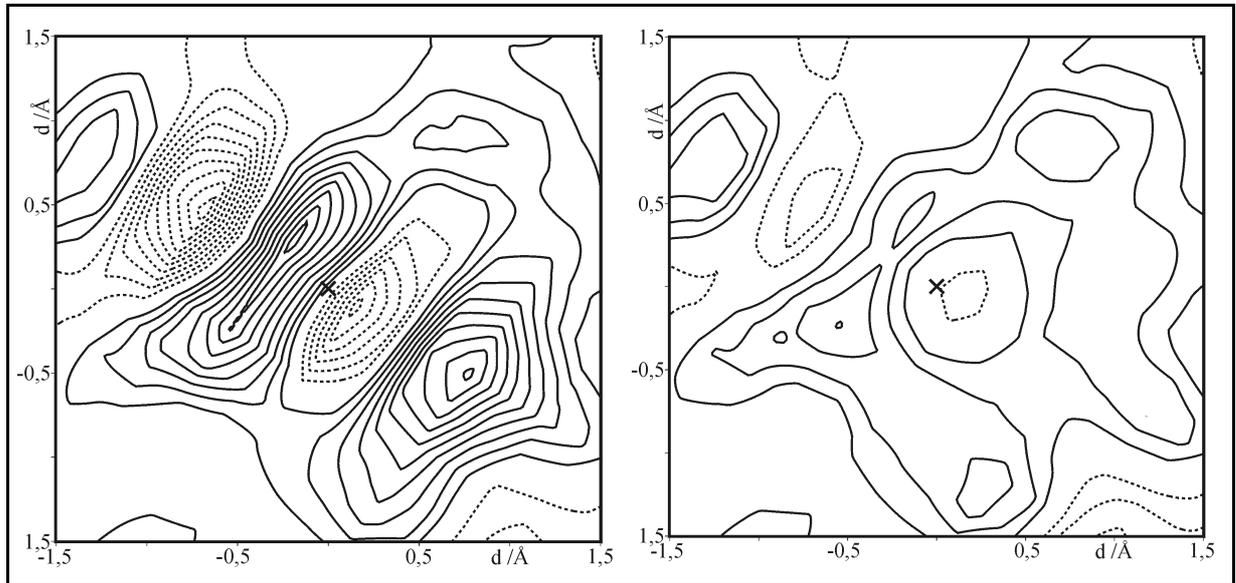


Abb. 5.21: Differenzfourierkarten der I1-Position (Kreuz) in der Ag4'-I1-Ag4'-Ebene (Ag4'-Positionen aus benachbarten Silberringen) bei 573 K für $(\text{AgI})_2\text{Ag}_2\text{SbS}_3$. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung der I1-Position ($+0,85/-0,82 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung der I1-Position ($+0,32/-0,26 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). Konturlinien bei $0,08 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Negative Linien gestrichelt.

5.5.3.3 Diskussion der Hochtemperaturstrukturen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ zeigt im Temperaturintervall von 173 K - 573 K keine Phasenumwandlungen 1. Ordnung (vergleiche dazu Kapitel 5.4). Das Volumen steigt nahezu im gesamten Temperaturbereich an (Abbildung 5.22).

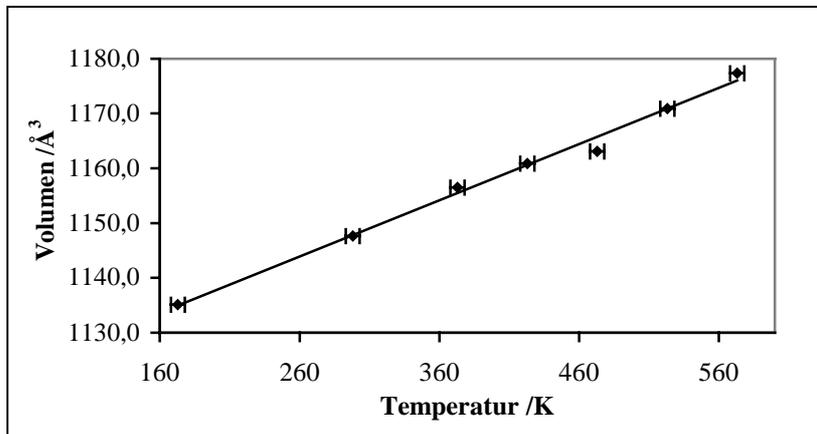


Abb. 5.22: Volumenänderung von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ mit der Temperatur. Die Standardabweichungen des Volumens liegen innerhalb der Markierungen.

Bei 473 K ist jedoch eine Abweichung zu beobachten, die mit einer Anomalie im Verlauf der c-Gitterkonstante korreliert. Während die Gitterkonstante a mit steigender Temperatur linear ansteigt, wird dieser Trend bei b und c im Temperaturbereich von 373 K bis 473 K unterbrochen (Abbildung 5.23 und Abbildung 5.24).

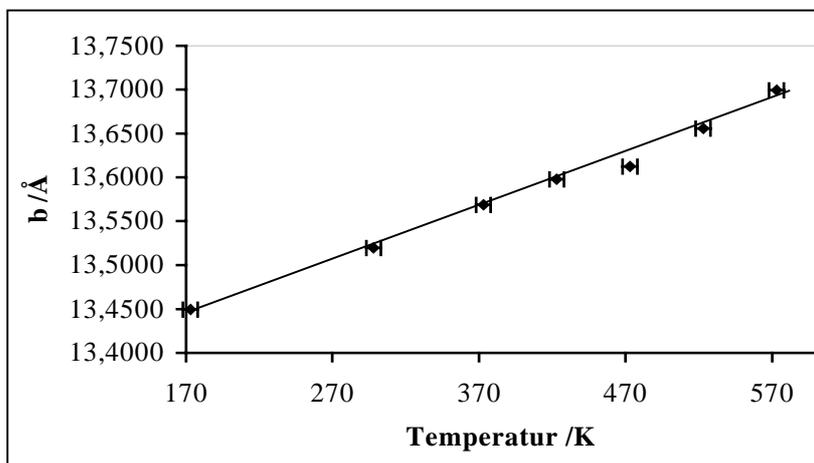
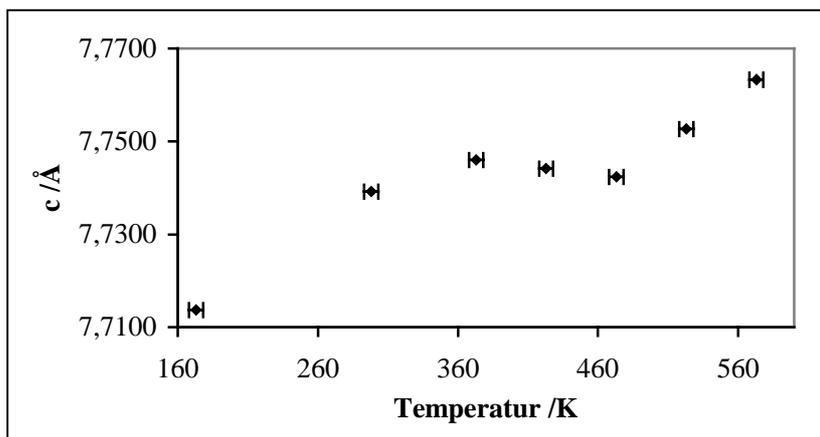
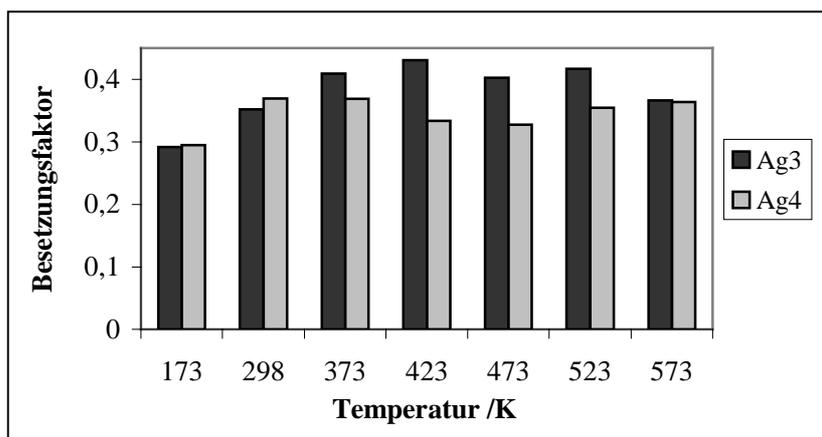


Abb. 5.23: Temperaturabhängiger Verlauf der b-Gitterkonstante von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Im Temperaturbereich von 373 K bis 473 K ist eine Anomalie im Verlauf der b-Gitterkonstanten zu beobachten.

**Abb. 5.24:**

Temperaturabhängiger Verlauf der c-Gitterkonstante von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Im Temperaturbereich von 373 K bis 473 K ist eine Verkleinerung der c-Gitterkonstanten zu beobachten.

Diese Beobachtung korreliert mit den Änderungen der Besetzungsfaktoren der Ag3- und Ag4-Positionen, die am Aufbau des Silberringes (Ringebene parallel der bc-Ebene) beteiligt sind. Abbildung 5.25 gibt die Änderungen der Besetzungsfaktoren mit steigender Temperatur wieder.

**Abb 5.25:**

Temperaturabhängige Besetzungsfaktoränderung der Ag3- und Ag4-Position bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$.

Die Änderungen im Verlauf beider Besetzungsfaktoren mit steigender Temperatur korreliert mit den Anomalien der b- und c-Gitterkonstanten. Bei kleiner werdenden Gitterkonstanten gehen auch die Besetzungen auf den Ag3- und Ag4-Lagen zurück. Verringerte Abstoßung unter den Silberionen der Silberringe (Orientierung der Ringebene parallel zur bc-Ebene) und damit eine Verkürzung der b- und c-Gitterkonstanten, könnte eine mögliche Ursache für die Gitterkonstantenverkürzung sein. Andere Gründe sind anhand einer Abstands- und Bindungswinkelanalyse nicht zu verifizieren.

Eine Auftragung der äquivalenten, isotropen Auslenkungsparameter der Anionen, sowie von Antimon, deuten auf ein isotropes Schwingungsverhalten dieser Atome hin und untermauern

das Fehlen von Phasenumwandlungen. In Abbildung 5.26 ist exemplarisch der Verlauf der isotropen Auslenkungsparameter von S1 gegen die Temperatur aufgetragen.

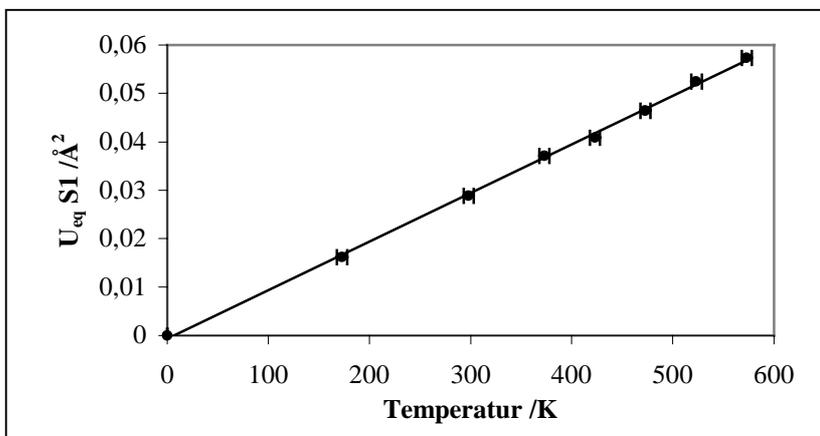


Abb. 5.26: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von S1 in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$.

Auch die Auftragung der Auslenkungsparameter der Silber-Atome zeigen einen linearen Zusammenhang, sind jedoch nicht auf 0 K extrapolierbar (Abbildung 5.27). Dies ist ein Hinweis auf eine deutliche Abweichung vom harmonischen Verhalten.

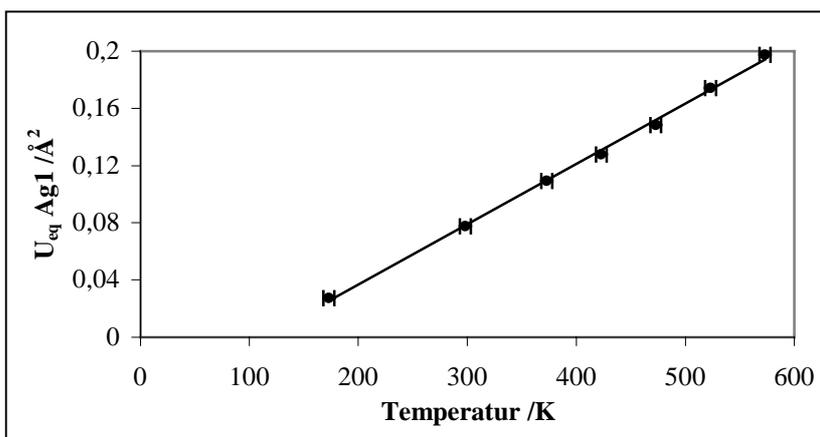


Abb. 5.27: Temperaturabhängiger Verlauf der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter von Ag1 in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$.

Die Anionenteilstruktur von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bleibt bei Erhöhung der Temperatur im wesentlichen unverändert. Deutliche Änderungen sind dagegen bei der Silberteilstruktur zu beobachten. Diese Änderungen sollen deshalb im folgenden Kapitel diskutiert werden.

5.5.3.4 Die Silberteilstruktur von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

5.5.3.4.1 Einführende Betrachtungen

Bei den nichtharmonischen Verfeinerungen der Atome Ag1, Ag2, Ag2', Ag3 und Ag4 werden für die Abstandsbetrachtungen die Maxima der Elektronendichte und nicht die durch die Verfeinerung erhaltenen Gleichgewichtslagen herangezogen. Aus diesem Grund kann bei

einigen Abstandswerten keine Standardabweichung angegeben werden. Im Verlauf der Verfeinerungen musste mit $\text{Ag}2''$ eine weitere Silberposition eingeführt werden. Der Besetzungsfaktor von $\text{Ag}2''$ bei 293 K liegt mit 0,012(1) nur geringfügig über der dreifachen Standardabweichung. Mit steigender Temperatur erfolgt eine zunehmende Besetzung dieser Position bis zu einem Maximalwert von 0,097(6). Aufgrund der geringen Elektronendichte im Bereich dieser Silberposition bei 298 K sind die Angaben zur genauen Lage und Besetzung dieser Lage erst bei 373 K als verlässlich anzusehen.

5.5.3.4.2 Silberteilstuktur

AgI-Position

Die Abstände von $\text{Ag}1$ zu $\text{Ag}3$ (ca. 3,16 Å) und zu $\text{Ag}3'$ (ca. 3,35 Å) sind mit steigender Temperatur nahezu invariant. Im Gegensatz dazu vergrößern sich die Abstände zu $\text{Ag}2'$ von 3,177(4) Å auf 3,29 Å. Das bei 298 K eingeführte $\text{Ag}2''$ rückt von 3,37(3) Å (323 K) bis auf 3,15(2) Å bei 523 K an $\text{Ag}1$ heran. Abbildung 5.28 verdeutlicht den temperaturabhängigen Verlauf der $\text{Ag}1$ - $\text{Ag}2'$ - und $\text{Ag}1$ - $\text{Ag}2''$ -Abstände.

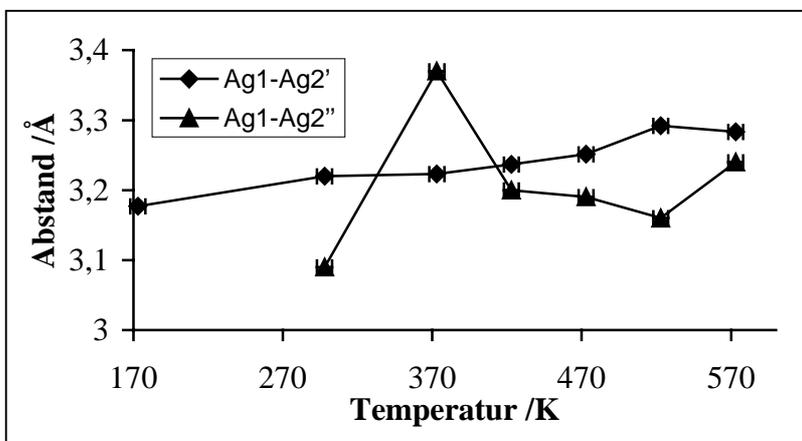


Abb. 5.28: Temperaturabhängige Änderung der $\text{Ag}1$ - $\text{Ag}2'$ - und $\text{Ag}1$ - $\text{Ag}2''$ -Abstände in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$.

Der Besetzungsfaktor der $\text{Ag}1$ -Position bleibt über den gemessenen Temperaturbereich nahezu konstant bei Werten um 0,99. Die Bindungsabstände zu Iod vergrößern sich streng linear, wohingegen die Abstände zu Schwefel mit Werten um 2,54 Å bzw. 2,56 Å kaum verändert werden. Detaillierte Angaben zu den Abständen und Winkeln sind im Anhang in den Tabellen 9.24 und 9.25 zusammengefasst.

Aus der pdf in Abbildung 5.29 wird die Population der I1-S1-S2-Fläche des $\text{Ag}1$ -Koordinationspolyeders deutlich. Die pdf unterstreicht das nichtharmonische Verhalten von $\text{Ag}1$.

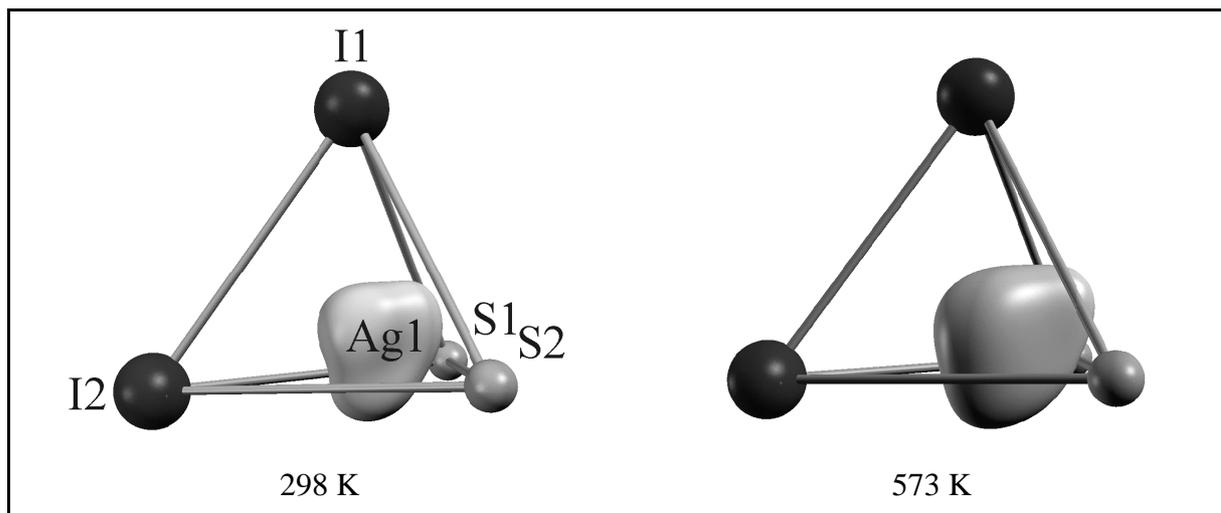


Abb. 5.29: pdf der Ag1-Position von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 298 K und 573 K.

Die Signifikanz der pdf wurde durch eine Fehleranalyse nach der Monte-Carlo-Methode [Kuks 1992] nachgewiesen. Fehler- und Deformationsmaps unterstreichen die Relevanz der diskutierten pdf (Abbildung 5.30 auf der folgenden Seite).

Ag2-Position

Große Veränderungen sind in der Umgebung der Ag2-Position zu beobachten. In der Tieftemperaturstruktur werden Ag2 und Ag2' von I2 und zwei S2 koordiniert. Der Abstand der Silberpositionen beträgt $0,708(7)$ Å. Ag2 wird im Abstand von $3,320(4)$ Å durch ein weiteres Iod (I2) koordiniert, so dass man von einer stark verzerrten [3+1]-Koordination des Silbers sprechen kann. Ag2' liegt unterhalb der angesprochenen trigonalen I2-S2-S2-Ebene des I2/S2-Tetraeders und besitzt eine [3+1]-Koordination mit einem langen Iod-Abstand von $3,164(5)$ Å zu I1. Nächste Silbernachbarn sind die Ag4/Ag4'-Positionen des Silberringes mit Abständen von $3,055(5)$ Å (Ag4') und $3,148(5)$ Å (Ag4). Die Ag2-Position ist mit einem Besetzungsfaktor von $0,704(10)$ deutlich höher besetzt als die Ag2'-Position mit $0,296(10)$.

Bei Erhöhung der Temperatur werden die Abstände von Ag2 zum weiter entfernten I2 größer. Die Koordinationszahl erniedrigt sich auf drei. Die Bindungsabstände zu S2 (2x) und I2 ändern sich nicht signifikant (Ag2-S2 zwischen $2,454(1)$ Å und $2,4786(7)$ Å; Ag2-I2 zwischen $2,7393(5)$ Å und $2,7805(7)$ Å). Der Bindungswinkel S2-Ag2-S2 wird nur unwesentlich größer.

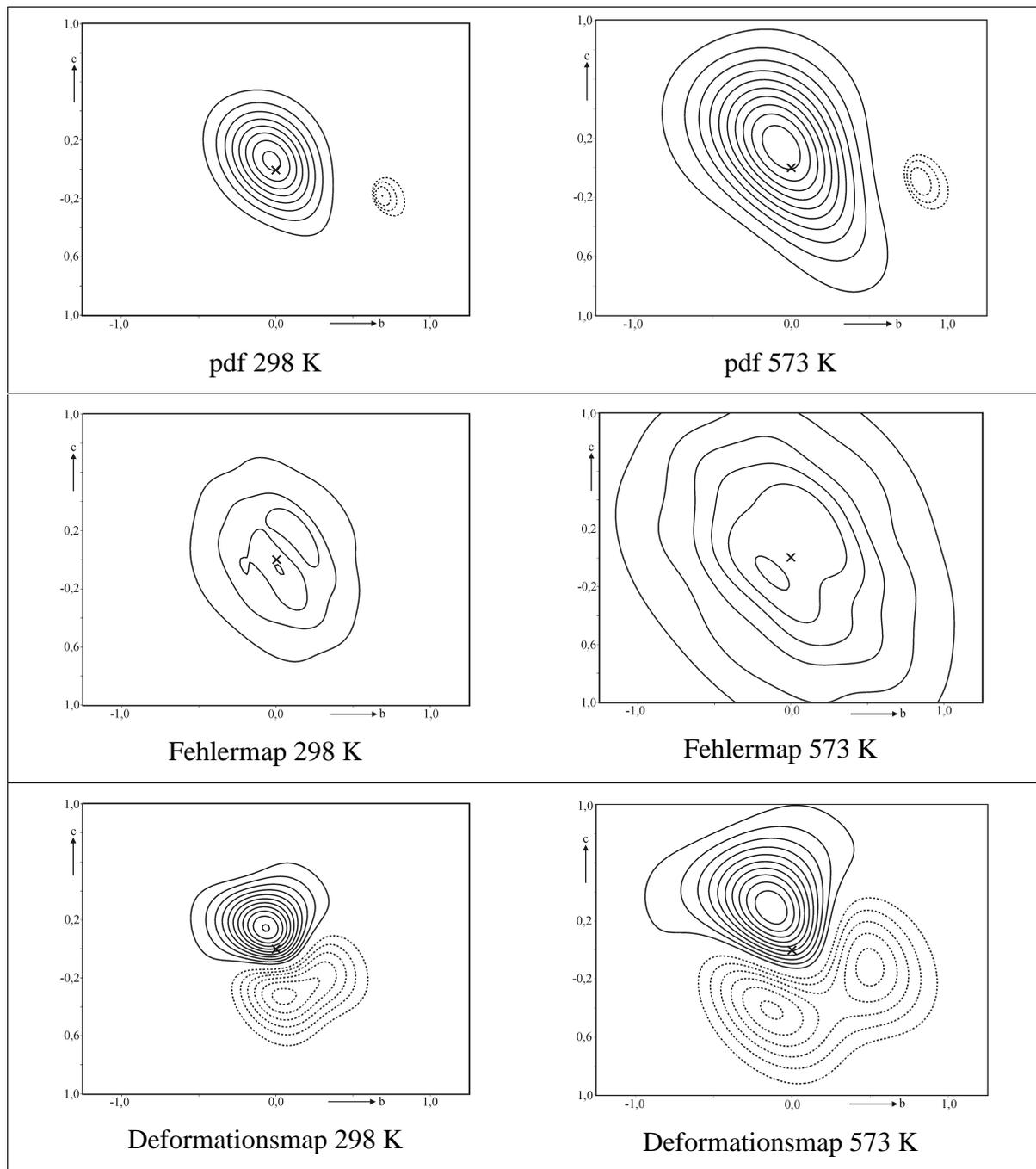
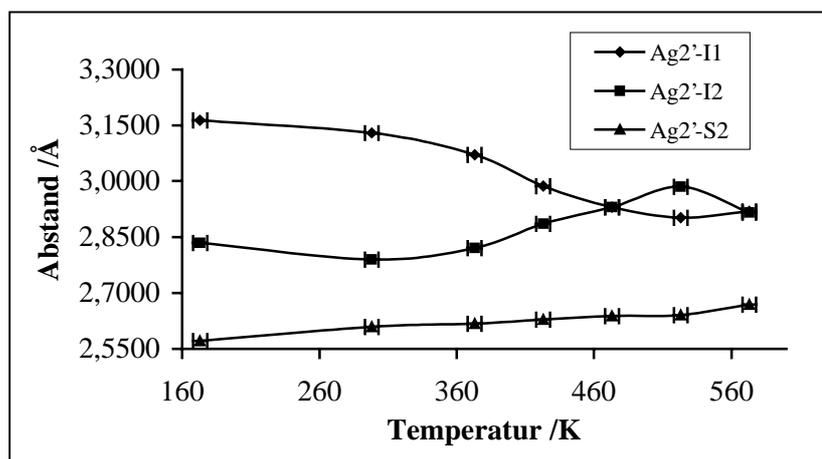


Abb. 5.30: Ausschnitt der bc-Ebene in Höhe der Ag1-Position (Kreuz) in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. **Oben:** Wahrscheinlichkeitsdichte der pdf bei 298 K ($4,16/-0,004 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,5/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$) und bei 573 K ($1,08/-0,008 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,1/-0,002 \text{ \AA}^{-3}$). **Mitte:** Fehlermap bei 298 K ($0,028 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinie $0,007 \text{ \AA}^{-3}$) und bei 573 K ($0,006 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinie $0,001 \text{ \AA}^{-3}$). **Unten:** Deformationsmap bei 298 K ($+0,89/-0,51$ Konturlinien $\pm 0,08$); und bei ($+0,33/-0,19$ Konturlinien $\pm 0,03$). Achsabschnitte in \AA .

Ag2'-Position

Die Koordinationszahl von $\text{Ag2}'$ ändert sich von einer [3+1]-Koordinationszahl mit deutlich unterschiedlichen Iod-Abständen (Abbildung 5.31) zu einer tetraedrischen Koordination mit, im Vergleich zur Tieftemperaturstruktur, längeren Ag-S-Abständen.

**Abb. 5.31:**

Temperaturabhängige Änderung der Bindungslängen $\text{Ag2}'\text{-I1}$, $\text{Ag2}'\text{-I2}$ und $\text{Ag2}'\text{-S2}$. Die Bindungslängen von $\text{Ag2}'$ zu Iod nähern sich mit steigender Temperatur an. Die Abstände zu Schwefel werden kontinuierlich größer.

Ag2''-Position

Ab einer Temperatur von 293 K wird die Einführung einer neuen Position $\text{Ag2}''$ notwendig. $\text{Ag2}''$ ist verzerrt trigonal planar durch S2 (2x) und I2 koordiniert und nähert sich bis auf 3,15 Å an Ag1 an. Die pdf von Ag1 zeigt, in Richtung der $\text{Ag2}''$ -Position, mit steigender Temperatur eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit (siehe Abbildung 5.29, pdf bei 573 K, $\text{Ag2}''$ orientiert sich in Richtung der S1-S2-I1 -Fläche). Die Koordination zu S2 und I2 bleibt mit steigender Temperatur unverändert. Vergleicht man die Bindungsabstände von $\text{Ag2}''$ zu den Anionen mit entsprechenden Daten aus der Literatur fällt auf, dass die Bindungsabstände zu Iod mit Werten um 2,56 Å am unteren Ende und die entsprechenden Schwefelabstände mit 2,545(8) Å bis 2,584(8) Å am oberen Ende der Abstandsskala liegen.

Abschließende Betrachtungen zu den Ag2 -, $\text{Ag2}'$ -, und $\text{Ag2}''$ -Positionen

Die $\text{Ag2}/\text{Ag2}'$ -Atome auf der einen und die $\text{Ag2}''$ -Atome auf der anderen Seite durchstoßen die beiden Flächen des $\text{S2}/\text{I2}$ -Koordinationspolyeders, wobei Ag2 über $\text{Ag2}'$ die Ag4 -Position des Silberringes und $\text{Ag2}''$ die Ag1 -Position als nächsten Silbernachbarn besitzt. Mit steigender Temperatur werden die Abstände von $\text{Ag2}'$ und $\text{Ag2}''$ zu Ag2 größer. Die Abstände liegen mit 1,3355 Å ($\text{Ag2}''$) und 1,28 Å ($\text{Ag2}'$) in vergleichbaren Größenordnungen. Es deutet

sich somit ein Diffusionsweg des Silbers von der Ag4- über die Ag2'/Ag2/Ag2''- hin zur Ag1-Position an. Die jpdf der Silber2-Positionen macht die Tendenz von Ag2' und Ag2'' zur Population der Tetraederflächen deutlich (Abbildung 5.32). Dieses temperaturabhängige Verhalten ist für tetraedrisch koordinierte Cu(I)- und Ag(I)-Ionen typisch und wurde an anderer Stelle schon diskutiert [Oliveria 1988, Pfitzner 1993]. Beide Atome haben bei hoher Temperatur eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des bei niedrigen Temperaturen besetzten Koordinationspolyeders. Außerdem kann eine Orientierung in Richtung der S2-I1- und S2-I2-Kanten der trigonalen Flächen beobachtet werden (Abbildung 5.32, untere Reihe).

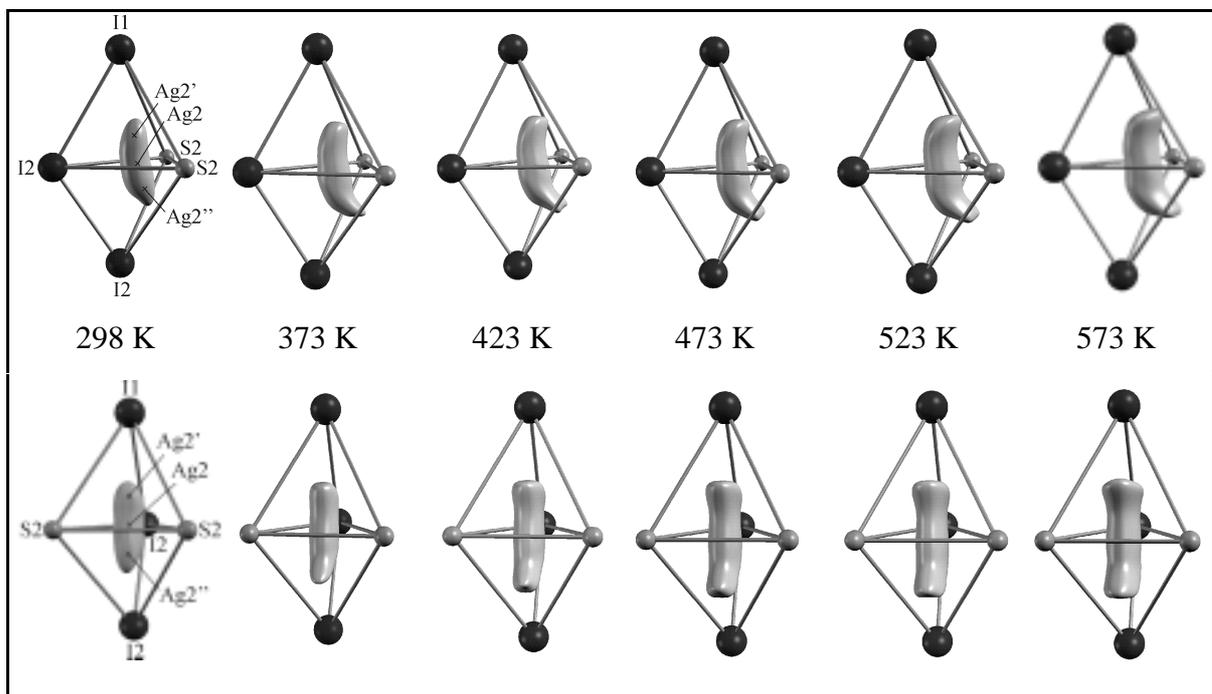


Abb. 5.32: Temperaturabhängige Änderungen der jpdf der Ag2, Ag2' und Ag2''-Positionen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. **Oben:** Blick senkrecht zur I2-S2-Kante des Silber2-Koordinationspolyeders. **Unten:** Blick senkrecht zur S2-S2-Kante.

Die Silberverteilung im Bereich des Silberringes

Die Delokalisierung des Silbers im Bereich der S_6 -Oktaederflächen nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Die jpdf der Ag3-, Ag3'-, Ag4- und Ag4'-Positionen macht dies deutlich (siehe Abbildung 5.33).

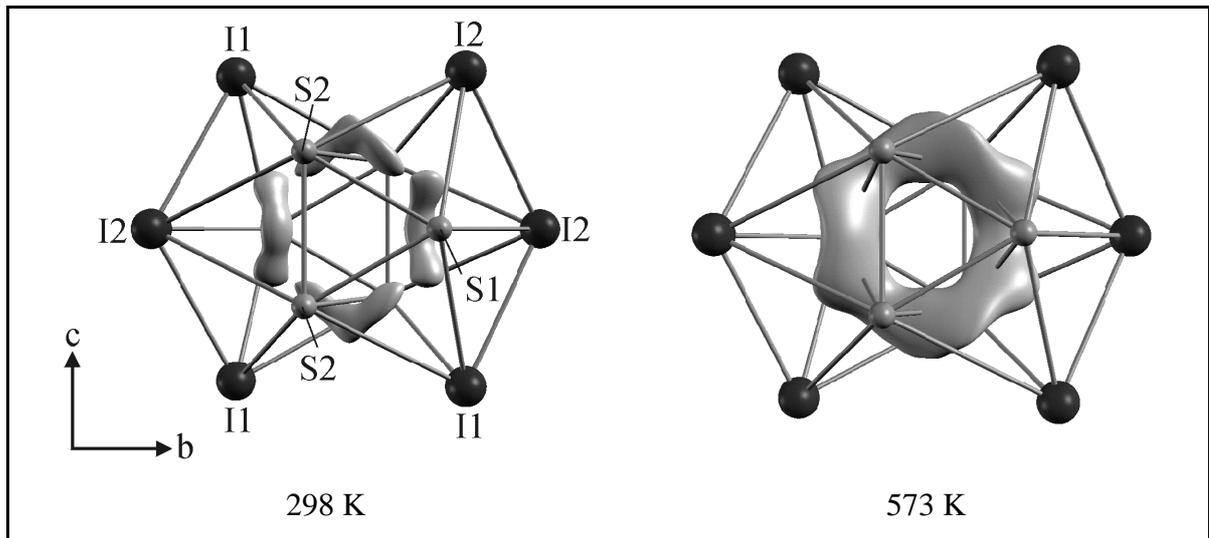


Abb. 5.33: Jpdf von Ag_3 , Ag_3' , Ag_4 und Ag_4' bei 298 K und 573 K. Auf die Markierung der Atompositionen wurde zur besseren Übersichtlichkeit verzichtet. Mit steigender Temperatur wird die Zunahme der Delokalisierung und Diversifizierung der Silberkoordination deutlich.

Fehler- und Deformationskarten unterstreichen die Signifikanz dieser jpdf's (Abbildung 5.34). Schnitte durch die jpdf in der bc -Ebene auf Höhe der größten Silberdichte (Zentrum der Ebene bei $(0\ 0\ 0)$) verdeutlichen die Nichtharmonizität des Schwingungsverhaltens von Silber.

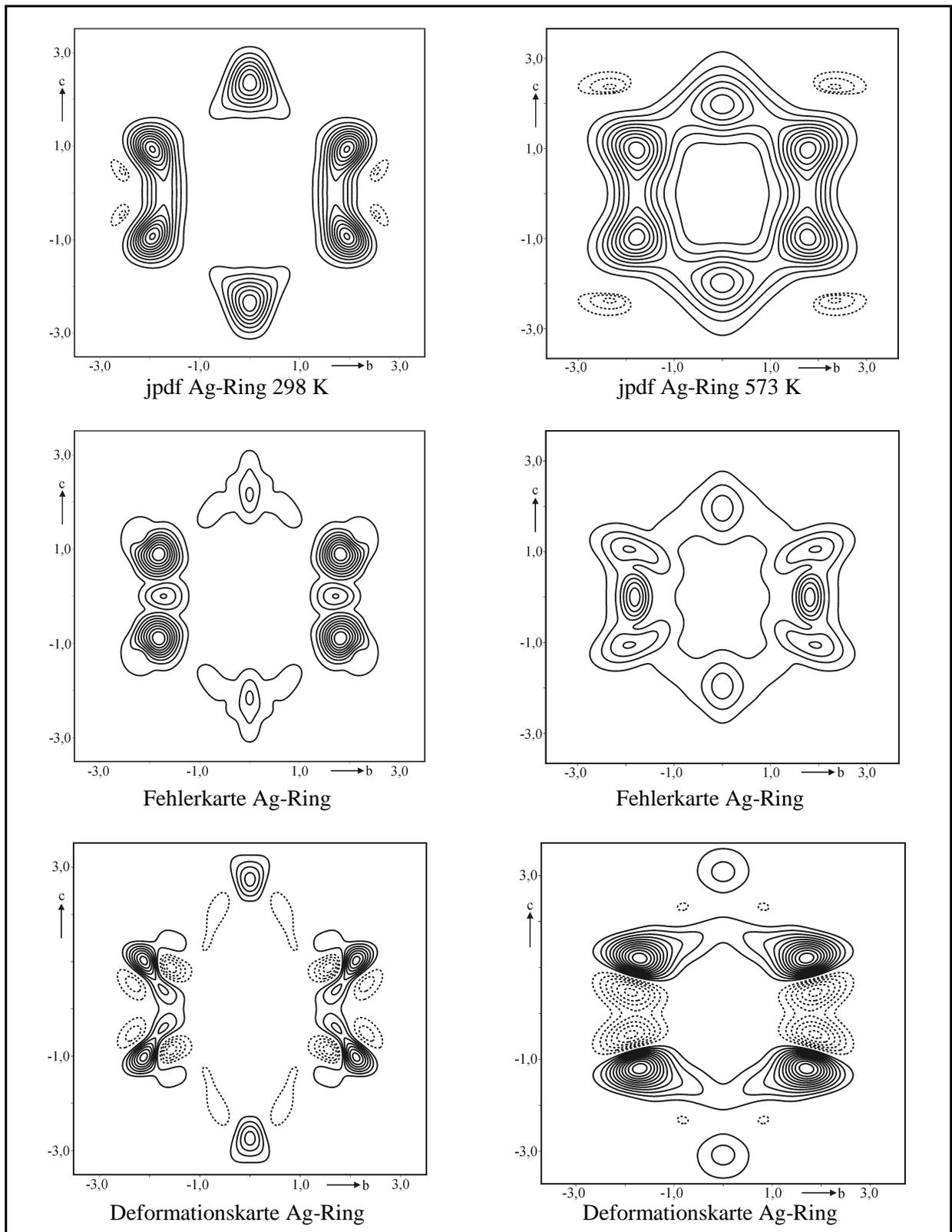


Abb. 5.34: Schnitte durch die jpdf der bc-Ebene des Ag-Ringes (Zentrum bei $(0,0,0)$) von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. **Oben:** Wahrscheinlichkeitsdichte der pdf bei 298 K ($+1,27/-0,011 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,125/-0,005 \text{ \AA}^{-3}$) und bei 573 K ($0,05/-0,0016 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,05/-0,0005 \text{ \AA}^{-3}$). **Mitte:** Fehlerkarte bei 298 K ($+0,070 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinie $0,007 \text{ \AA}^{-3}$) und bei 573 K ($+0,034 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinie $0,005 \text{ \AA}^{-3}$). **Unten:** Deformationskarte bei 298 K ($+0,187/-0,116 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $\pm 0,025$) und bei 573 K ($+0,12/-0,06 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $\pm 0,01$). Achsabschnitte in Å.

Ag3-Position

Die Abstände von Ag3 zu den anderen Silberatomen des Silber-Ringes verhalten sich uneinheitlich. Auffällig ist die Verkleinerung des Abstandes zu Ag4' mit steigender Temperatur. Dieser Abstand verringert sich von 2,379 Å bei 173 K auf ca. 2 Å bei 523 K, um dann wieder leicht anzusteigen. Diese Tatsache korreliert mit der Besetzung der Ag4'-Lage. Betrachtet man die Bindungsverhältnisse zu den Anionen fällt eine Anomalie bezüglich der Iod-Abstände auf. Die Distanz zu I1 erhöht sich bis zu einer Temperatur von 423 K auf einen Wert von 3,16 Å und bleibt anschließend konstant, während sich der Ag3-I2-Abstand kontinuierlich vergrößert. Bei 373 K sind beide Abstände gleich groß. Die Ag3-S1- und Ag3-S2-Abstände zeigen einen unerwarteten Verlauf, sie werden mit steigender Temperatur kleiner. Die Ag3-S1-Abstände variieren zwischen 2,4628(8) Å (293 K) und 2,442(1) Å (473 K) und zeigen nur eine gering fallende Tendenz, während die Änderungen bei den Ag3-S2-Abständen drastischer sind. Hier ist eine Verkürzung des Abstandes von 2,5225(9) Å bei 173 K auf 2,448(1) Å bei 573 K zu beobachten. Die Abstände von Ag3 zu S1 und S2 haben sich bei 573 K angeglichen. Der Bindungswinkel S1-Ag3-S2 hat sich auf 166,76(4)° aufgeweitet. Silber erniedrigt seine Koordinationszahl von 4, mit einer tetraedrischen Koordination (2xS; 2xI), auf 2 (2xS). Die Bindungslängen zu den Iodatomen I1 und I2 liegen mit 3,1513(2) Å und 3,3056(5) Å (523 K) deutlich über 3 Å, so dass nur geringe bindende Wechselwirkungen vorliegen.

Ag3'-Position

Ag3' stellt eine Brückenposition zwischen Ag3 und Ag4 dar. Der minimale Abstand von Ag3' zu Ag3 (0,975(3) Å) und gleichzeitig der maximale Abstand zu Ag4 (2,31(1) Å) wird bei einer Temperatur von 423 K erreicht. Die Koordination zu S2 (2x) mit langen Abständen zwischen ca. 2,74 Å und 2,83 Å und zu S1 mit kurzen Abständen zwischen ca. 2,41 Å und 2,51 Å ändert sich nur geringfügig. Der Abstand zu I2 bleibt nahezu unverändert (3,03 Å - 3,07 Å).

Ag4-Position

Ag4 wird durch S2 (2x) und I1 verzerrt trigonal planar koordiniert. Die Abstände zu S2 bewegen sich in einem Bereich von 2,49 Å bis 2,56 Å. Alle Abstände zu I1 liegen unter 3 Å, während S1 mit Werten um 3 Å außerhalb sinnvoller Bindungsabstände zu Silber liegt.

Ag4'-Position

Mit steigender Temperatur und abnehmender Besetzung der Ag4'-Lage verkürzen sich die Bindungsabstände zu S2 von 2,4716(5) Å (173 K) auf 2,359(1) Å (537 K). Die S2-Ag4'-S2 Bindungswinkel nähern sich dem idealen Winkel von 180° für eine lineare Koordination (173,66(4)° bei 573 K).

Abschließende Betrachtungen

Aus der Analyse der Bindungsabstände, -winkel und Besetzungsfaktoren lässt sich eine Tendenz des Silbers zur Besetzung von höher koordinierten Positionen mit steigender Temperatur ableiten. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ [Pfitzner 1997]. Eine ausgeprägte temperaturabhängige Fehlordnung der Silber-Ionen wurde durch die jpdf-Analysen nachgewiesen und deutet somit auf eine hohe Mobilität im Silber-Teilgitter hin.

5.5.3.5 Silberdiffusionspfade in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

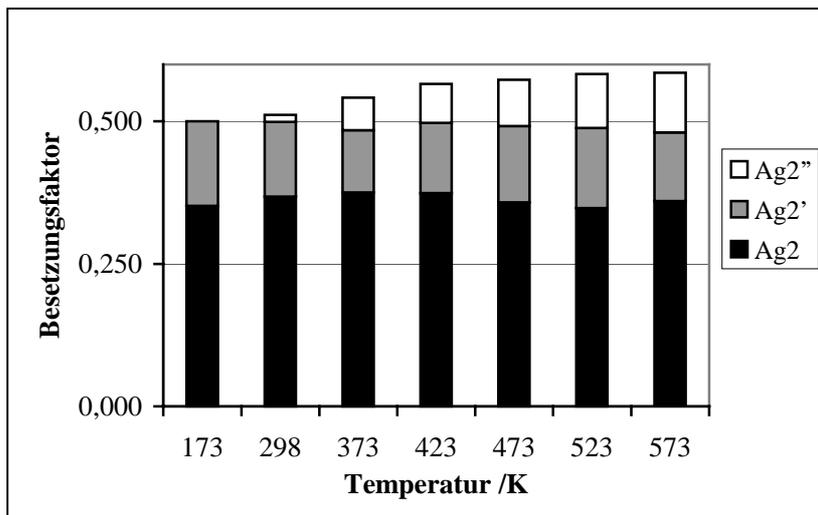
5.5.3.5.1 *Einleitung*

Anzeichen für die Ausbildung von Transportkanälen sind Bindungslängenverkürzungen zwischen den Silber-Positionen, das Auftreten neuer Positionen sowie die Zunahme der Anisotropie bzw. Nichtharmonizität des Schwingungsverhaltens der Ionen.

Die Analyse der Besetzungsfaktoren der Silberpositionen bei unterschiedlichen Temperaturen liefert Hinweise für die Änderung der Silberverteilung in der Silberteilstruktur und lässt ebenfalls Rückschlüsse auf die Transportwege zu.

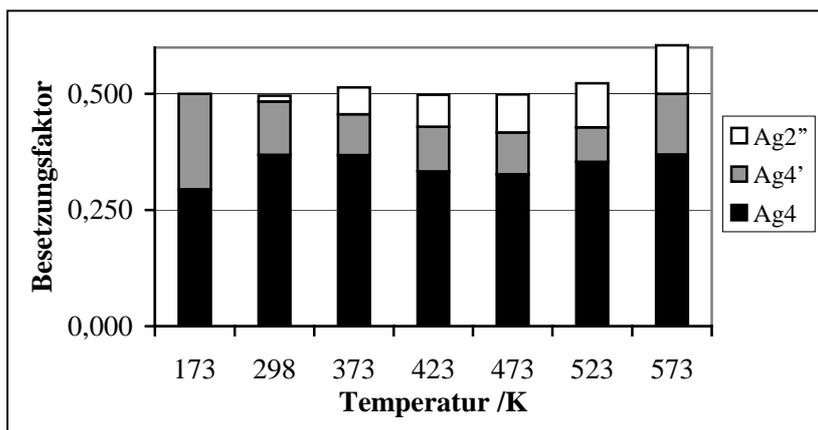
5.5.3.5.2 *Besetzungsfaktoranalyse*

Eine eingehende Betrachtung und Gegenüberstellung der Besetzungsfaktoren der Silberlagen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ liefert eindeutige Hinweise auf einen Transport von Silber zwischen den einzelnen Positionen. Konzentriert man sich auf den Bereich der Silber2-Positionen sind signifikante Änderungen zu erkennen. Bei 173 K addieren sich die Besetzungsfaktoren von Ag2- und Ag2' zu eins. Die Summe der Besetzungsfaktoren aller Silber2-Positionen nimmt nach Einführung der Ag2''-Position stetig zu (Abbildung 5.35).

**Abb. 5.35:**

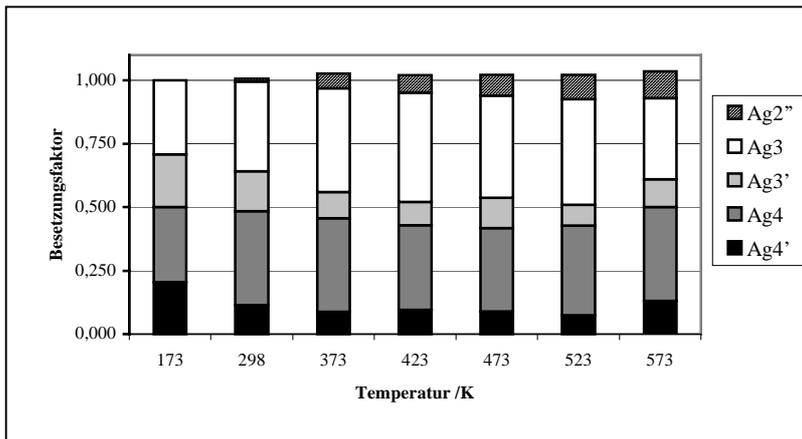
Besetzungsfaktoren von Ag_2 , Ag_2' und Ag_2'' in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Summe der Besetzungsfaktoren von Ag_2 und Ag_2' bleibt annähernd konstant, während die Besetzung der Ag_2'' -Position stetig steigt.

Der Anstieg der Besetzung beschränkt sich auf die Ag_2'' -Position und erfolgt auf Kosten von Ag_4' (Abbildung 5.36). Dies folgt direkt aus einer Gegenüberstellung der Besetzungsfaktoren von Ag_2'' und den Ag_4/Ag_4' -Positionen.

**Abb. 5.36:**

Besetzungsfaktoren von Ag_2'' , Ag_4' und Ag_4 in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Richtigkeit dieser Vermutung bestätigt sich, wenn man die Summe der Besetzungsfaktoren der am Silberring beteiligten Atome (Ag_3 , Ag_3' , Ag_4 , Ag_4') und Ag_2'' bildet. Dieser Wert bleibt über den gesamten Temperaturbereich im Rahmen der Standardabweichungen konstant.

**Abb.5.37:**

Besetzungsfaktoren der Silber3- und Silber4- Positionen des Silberringes und der Ag2''-Position aus der polyanionischen Schicht in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$.

Einen Transfer von Silber aus dem Ring hin zur Ag2''-Position kann somit zweifelsfrei aus der Besetzungsfaktoranalyse belegt werden. Aufgrund der räumlichen Trennung der Ag2''-Position vom Silberring kann dieser Transfer nur über die Ag2'- und Ag2-Position erfolgt sein. Der sich mit steigender Temperatur verkürzende Abstand zwischen Ag2' und Ag4 deutet auf einen Transport von Silber von der Ag4-Position des Silberringes zur Ag2'-Position innerhalb der ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht hin.

Der Besetzungsfaktor der Ag1-Position ändert sich mit steigender Temperatur nicht signifikant und lässt keine Schlussfolgerungen in Bezug auf den Diffusionsweg zu.

5.5.3.5.3 Analyse der Effektiven Einteilchen-Potentiale

Die Analyse der effektiven Einteilchen-Potentiale entlang der Diffusionspfade von ionenleitenden Verbindungen gibt Aufschluss über die Aktivierungsbarrieren von Platzwechseln (siehe Kapitel 4). Aus impedanzspektroskopischen Experimenten konnte eine Aktivierungsbarriere von 0,29 eV bestimmt werden (siehe Kapitel 5.8).

Effektive Einteilchen-Potentiale des Silber-Rings

Die effektiven Einteilchen-Potentiale des Silber-Ringes im Bereich der S_6 -Oktaederflächen ändern sich mit steigender Temperatur. Der Verlauf der Potentialkurven verdeutlicht die Nichtharmonizität der Auslenkung (siehe Abbildung 5.38).

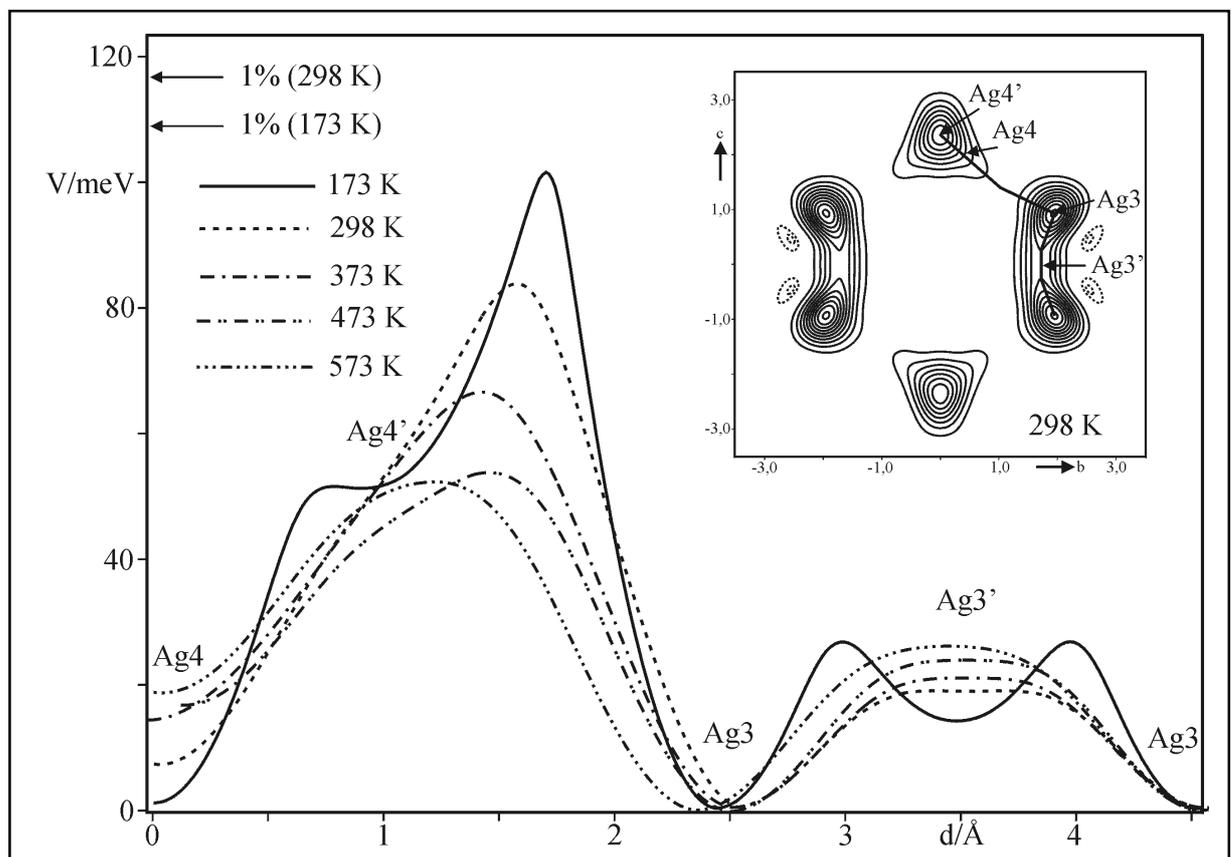


Abb. 5.38: Effektive Einteilchen-Potentiale des Silber-Ringes in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Die effektiven Einteilchen-Potentiale wurden entlang der Linie in der oben rechts abgebildeten jpdf (hier bei 298 K) berechnet. Die Projektion der Silberpositionen auf die Ebene sind durch Pfeile markiert. Doppelminimumpotentiale im Bereich der Silber4- und Silber3-Positionen gehen bei höherer Temperatur in Einfachminimumpotentiale über. Alle Potentiale liegen unterhalb der 1%-Schwelle der Boltzmannverteilung.

Um die Silber3- und Silber4-Positionen sind Doppelminima-Potentiale nachzuweisen, die mit steigender Temperatur in Einzelminima übergehen. Die Potentialbarriere ist zwischen Ag4 und Ag3 am höchsten, ohne jedoch, selbst bei 173 K, die 1%-Schwelle einer Boltzmannverteilung zu erreichen. Mit steigender Temperatur nimmt die Potentialbarriere zwischen Ag3 und Ag4 von 0,11 eV (173 K) auf 0,05 eV (573 K) ab. Die Barriere zwischen Ag3 und Ag3' steigt dagegen leicht. Die Potentialbarrieren zwischen den restlichen Ringpositionen sind wesentlich kleiner als zwischen Ag3 und Ag4.

Effektive Einteilchen-Potentiale zwischen den Silberringen

Die kürzesten Abstände zweier benachbarter Silberringe in der bc-Ebene findet man zwischen den Ag4'-Positionen.

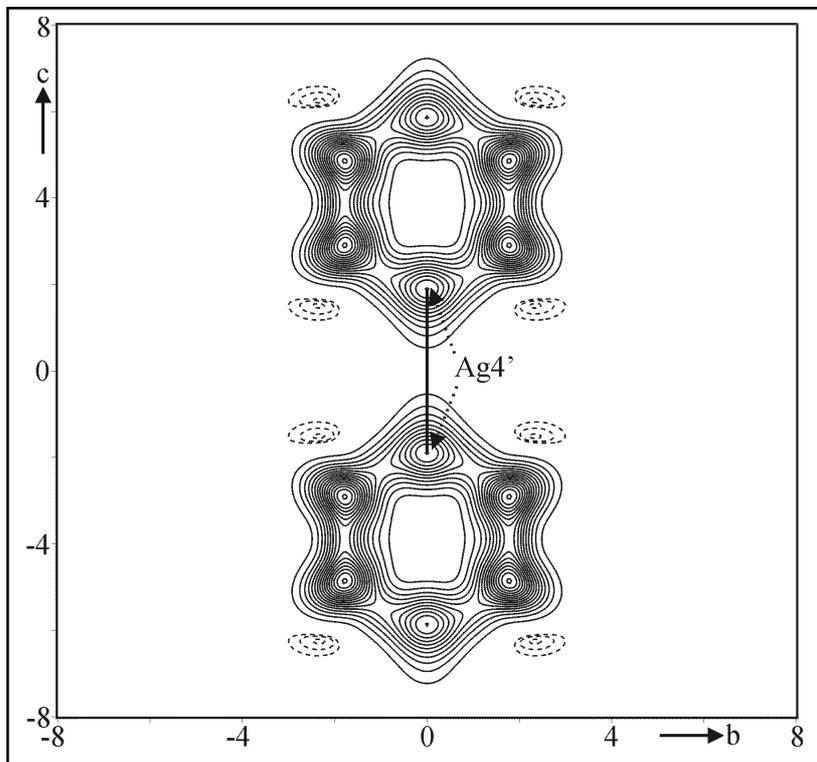


Abb. 5.39:
jpdf zweier benachbarter
Silberringe in
 $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 573 K.
Schnitt in der bc-Ebene
(Zentrum bei $(0\ 0\ 0,5)$)
Extrema der jpdf: $+0,48/
-0,002\ \text{\AA}^{-3}$. Konturlinien
 $+0,03/-0,0005\ \text{\AA}^{-3}$. Achs-
teilung in \AA .

Effektive Einteilchen-Potentiale entlang der c-Achse in der bc-Ebene zeigen über den untersuchten Temperaturbereich eine geringe Aktivierungsbarriere zwischen 0,18 eV und 0,20 eV. Der Verlauf der Potentialkurven zeigt in den Flanken, mit steigender Temperatur, eine Abweichung vom harmonischen Verhalten. Ebenso kann eine stetige Entfernung der Ag4'-Position aus der bc-Ebene mit dem Zentrum bei $(0\ 0\ 0,5)$ beobachtet werden, was sich in einer Erhöhung des Potentials im Bereich der Ag4'-Position äußert (siehe Abbildung 5.40).

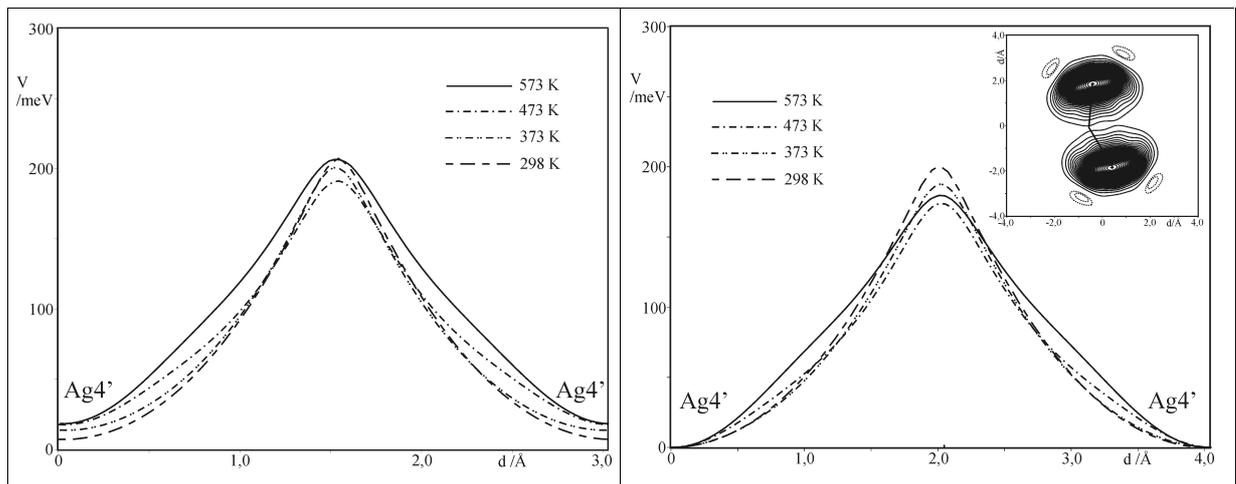


Abb. 5.40: Effektive Einteichen-Potentiale zwischen zwei $\text{Ag4}'$ -Positionen benachbarter Silberringe von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. **Links:** Potentialverlauf in der bc -Ebene gemäß der Linie in Abbildung 5.39. **Rechts:** Potentialverlauf entlang den Bereichen mit der höchsten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von $\text{Ag4}'$ mit der zugehörigen $jpdf$ bei 573 K. Die Linie markiert den zur Potentialberechnung herangezogenen Weg.

Eine Analyse der Potentiale durch die Maxima der Elektronendichte der $\text{Ag4}'$ -Position macht die Ursache dieses Potentialanstieges deutlich. Der indirekte Diffusionsweg ist bei 573 K gegenüber einem direkten Weg bevorzugt. In Abbildung 5.41 sind die beiden Diffusionswege zur Verdeutlichung eingezeichnet. Grund ist die Wechselwirkung mit den benachbarten Iod-Atomen. Die Potentialbarrieren durch die Maxima der Elektronendichte unterscheiden sich im Vergleich zu der Untersuchung in der bc -Ebene nur geringfügig, zeigen jedoch eine geringere Barriere bei höheren Temperaturen.

Die Wechselwirkung mit den Iodatomen äußert sich in der $jpdf$ der $\text{Ag4}'$ -Position durch das Auftreten von geringer Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Silbers auf einer imaginären Verbindungslinie zwischen den I1 -Positionen. Eine nichtharmonische Verfeinerung der I1 -Position macht die Auslenkung der I1 -Atome aufeinander zu deutlich. Die Nichtharmonizität im Schwingungsverhalten der I1 -Atome kann signifikant nur bei der 573 K-Struktur beobachtet werden (Abbildung 5.41).

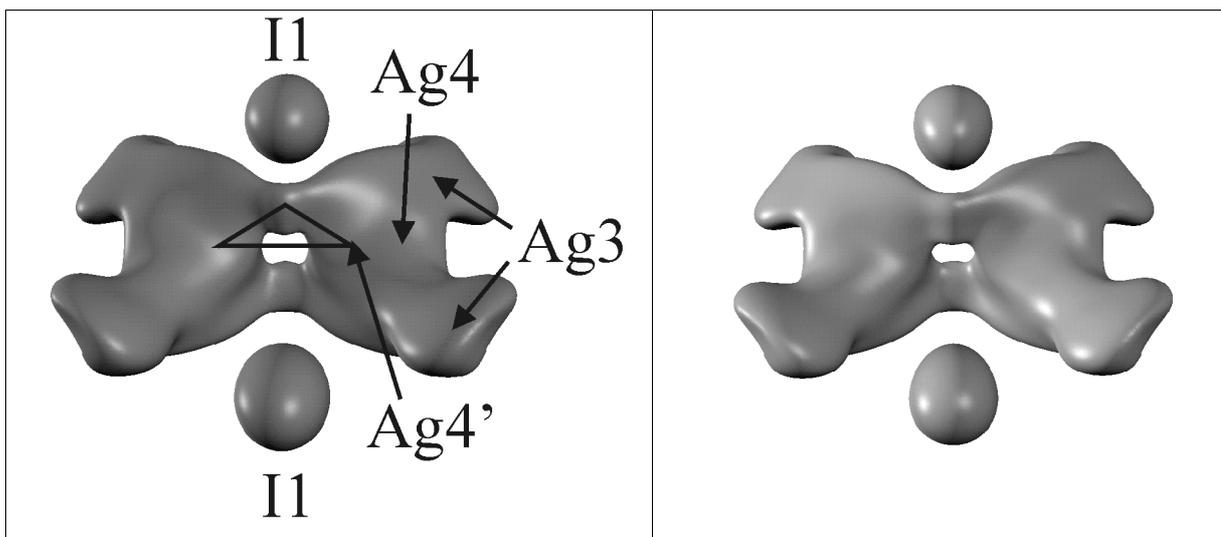


Abb. 5.41: Jpdf zweier benachbarter Silberringe unter Berücksichtigung der Ag3-, Ag4- und Ag4'-Positionen bei 573 K. Aus der nichtharmonischen Verfeinerung der I1-Position wird eine Auslenkung hin auf eine imaginäre Verbindungslinie zwischen den Iodatomen deutlich, die den Diffusionspfad des Silbers beeinflusst. **Links:** Harmonische Verfeinerung der I1-Position; Die Linien markieren den direkten und indirekten Diffusionsweg zwischen den Ag4'-Positionen. **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung der I1-Position.

Effektive Einteichen-Potentiale zwischen den Silberringen und der polyanionischen Schicht

Um eine dreidimensionale Diffusion der Silberionen zu gewährleisten, muss ein Diffusionspfad zwischen den Silberring- und den polyanionischen $\infty^2[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schichten vorhanden sein (siehe Abbildung 5.12).

Der Diffusionsweg Ag4(Silberring)-Ag2'(polyanionische Schicht)

Aus der Besetzungsfaktoranalyse konnten Hinweise für eine Diffusion von der Ag4- zur Ag2'-Position erhalten werden. Der kürzeste Abstand zwischen den Silberionen des Silberringes und der $\infty^2[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht und damit der plausibelste Diffusionsweg liegt zwischen diesen Positionen. Jpdf's in der ac-Ebene belegen die aus Abstandsbetrachtungen und Besetzungsfaktoranalyse gezogenen Schlussfolgerungen. Abbildung 5.42 zeigt einen Schnitt in der ac-Ebene durch die jpdf der Ag2'- und Ag4-Position. Mit steigender Temperatur bildet sich ein Diffusionskanal zwischen den betrachteten Positionen aus. Die eingezeichneten Linien illustrieren den zur Potentialberechnung (Abbildung 5.43) verwendeten Weg von Ag2' zu Ag4.

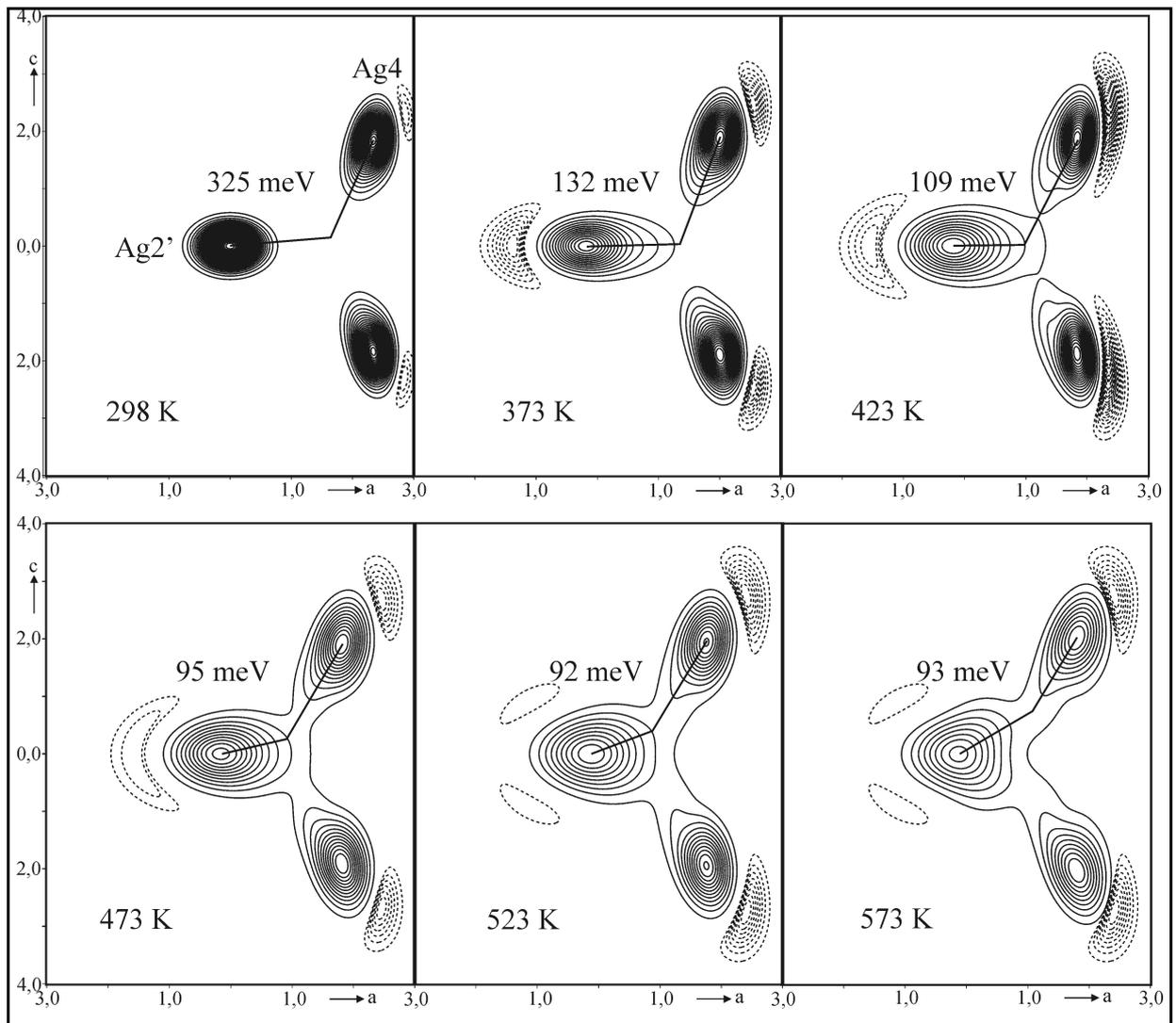


Abb. 5.42: Ausschnitt der jpdf von $\text{Ag}2'$ und $\text{Ag}4$ in der ac -Ebene. Mit steigender Temperatur bildet sich ein Diffusionspfad zwischen $\text{Ag}2'$ und $\text{Ag}4$ heraus. Die aus effektiven Einteilchen-Potentialen der jpdf berechnete Potentialbarriere sinkt von 0,33 eV auf Werte um 0,09 eV. Extrema der jpdf: 298 K (+1,05/−0,004 Å^{-3}); 373 K (+0,63/−0,009 Å^{-3}); 423 K (+0,53/−0,017 Å^{-3}); 473 K (+0,38/−0,007 Å^{-3}); 523 K (+0,37/−0,009 Å^{-3}); 573 K (+0,30/−0,007 Å^{-3}); Konturlinien +0,03/−0,001 Å^{-3} . Achsteilung in Å .

Mit steigender Temperatur ist die zunehmende Nichtharmonizität der Auslenkung gut zu verfolgen. Die Potentialbarriere erreicht zwischen 298 K und 373 K das 1%-Level der Boltzmannverteilung, so dass von einer hohen Diffusion ausgegangen werden kann. Bei 298 K beträgt die Barriere 0,33 eV und liegt damit im Bereich der gemessenen Aktivierungsenergie von 0,29 eV. Ab 423 K pendelt sich die Barriere bei einem Wert um 0,09 eV ein. Dieses Einpendeln und der Verlauf des Potentials entspricht den Beobachtungen bei der $\text{Ag}3$ - $\text{Ag}4$ Barriere (vergleiche Abbildung 5.38).

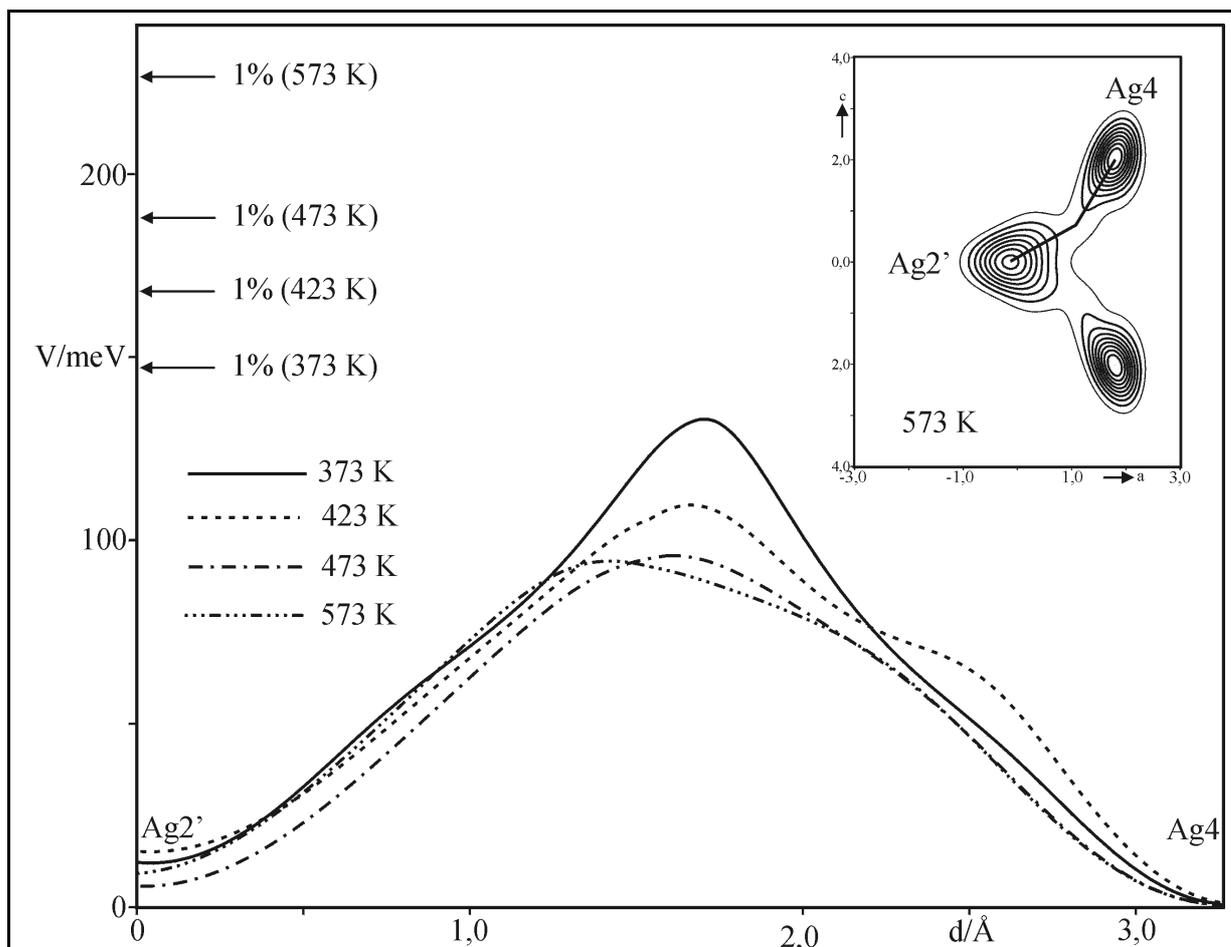


Abb. 5.43: Potentialverlauf der effektiven Einteilchen-Potentiale zwischen Ag2' und Ag4 von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Oben rechts ist die zugehörige jpdf mit dem zur Berechnung der Potentialkurve gewählten Weg herausgezeichnet. Das Potential bei 298 K (Maximum bei 0,33 eV) wurde aus Maßstabsgründen weggelassen.

Die Diffusion des Silbers vom Silberring in die ${}^2[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schichten findet schon bei Raumtemperatur statt.

Der Diffusionsweg Ag2'-Ag1-Ag2''

Um den dreidimensionalen Diffusionskanal zu vervollständigen ist ein Transport des Silbers durch die Schicht in einen gegenüberliegenden Silber-Ring notwendig. Dieser Weg führt zwangsläufig über die Ag1-Position. Die Analyse der jpdf der Ag1-Ag2'-, sowie der Ag1-Ag2''-Positionen bestätigt die Ausbildung von Diffusionskanälen (Abbildung 5.44). Auf die Präsentation der jpdf über den gesamten Temperaturbereich wird verzichtet und nur exemplarisch diejenige bei 573 K diskutiert.

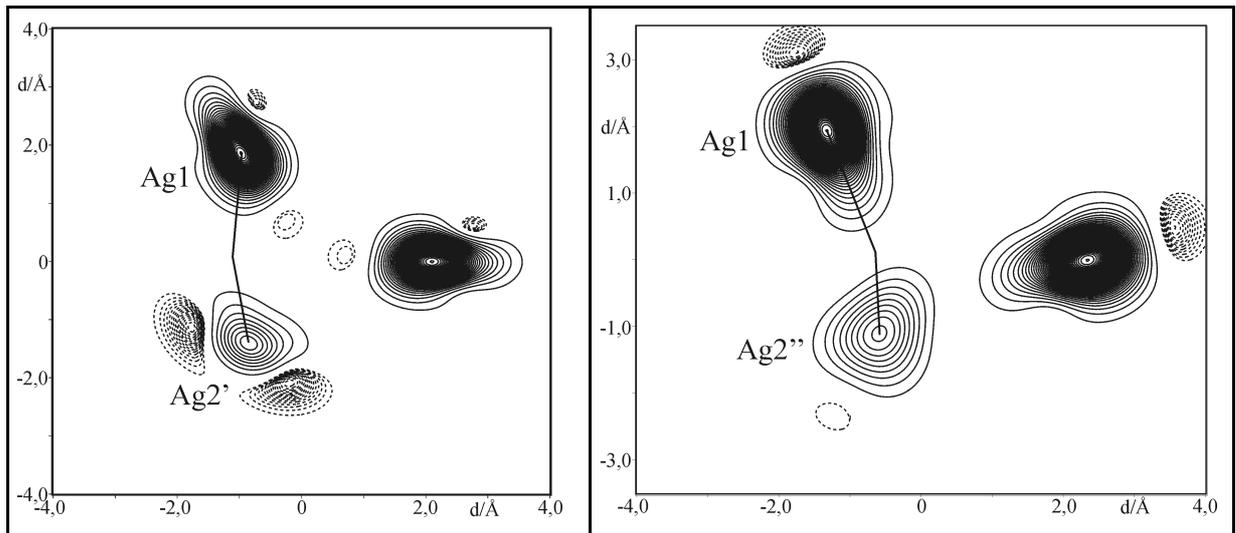


Abb. 5.44: Ausschnitt der jpdf durch die Schwerpunkte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Ag1 und Ag2' (links, $+1,077/-0,013 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $+0,025/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$) sowie Ag1 und Ag2'' (rechts, $+1,083/-0,016 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $+0,025/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$) bei 573 K. Die Linien markieren den Potentialverlauf der effektiven Einteilchen-potentiale. In beiden Fällen sind Ansätze zur Ausbildung von Diffusionskanälen in der jpdf zu erkennen. Negative Konturlinien gestrichelt.

Die Ausbildung der Kanäle ist nicht so ausgeprägt wie bei dem Ag2'-Ag4-Kanal und die Potentialbarrieren sind wesentlich höher als in den bisher diskutierten Fällen.

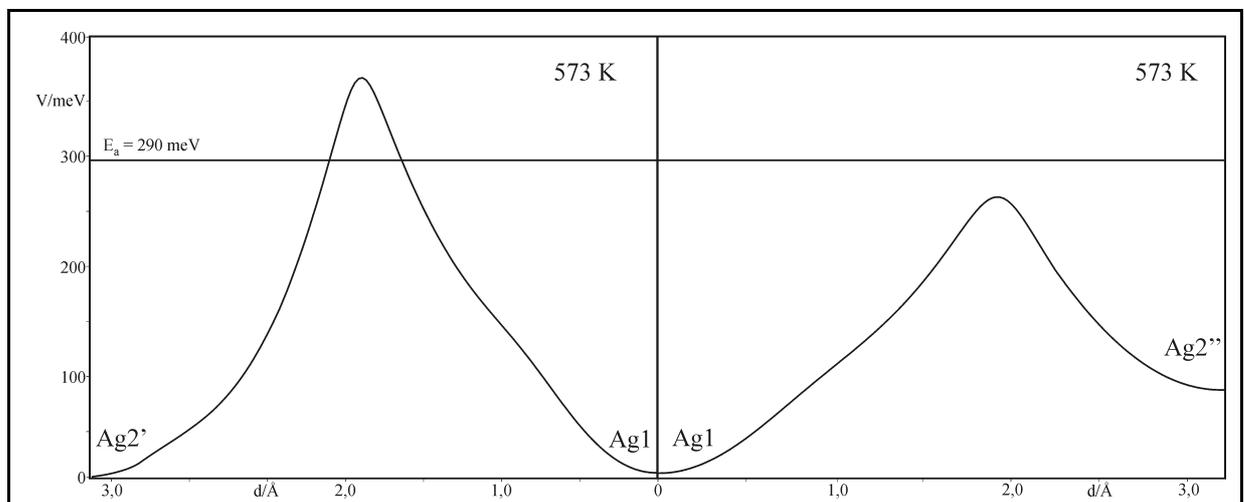


Abb. 5.45: Potentialverlauf der effektiven Einteilchen-Potentiale von Ag2' über Ag1 zu Ag2'' bei 573 K. Die horizontale Linie markiert die durch impedanzspektroskopische Messungen bestimmte Aktivierungsenergie von 0,29 eV.

Die Potentialbarriere zwischen Ag1 und Ag2' liegt mit 0,37 eV etwas höher als die aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen ermittelte Aktivierungsenergie von 0,29 eV. Dieser Schritt ist aktivierungsenergiebestimmend für die dreidimensionale Leitfähigkeit bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Ursache für die Diskrepanz ist mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Anisotropie

der Leitfähigkeit von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Der Großteil des Silbertransports in der bc-Ebene erfolgt durch direkte Diffusion über die $\text{Ag}2'$ -Position in benachbarte Silberringe ohne die ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht zu durchlaufen. Die Aktivierungsbarriere bei 573 K beträgt für diesen Schritt 0,09 eV. Innerhalb des Ringes sind die Barrieren noch geringer. Senkrecht dazu wird die Diffusion durch die $\text{Ag}1$ - $\text{Ag}2'$ -Barriere limitiert. Aufgrund der Anisotropie der Kristalle (siehe auch Textureffekte in Kapitel 5.3.1) ordnen sich die Silberringschichten beim pressen der Pulverproben bevorzugt parallel zu den Messelektroden an. Die Kristallorientierung ist somit nicht statistisch und als Messergebnis erhält man eine Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie, die sich zu einem hohen Anteil aus der Leitfähigkeit senkrecht der bc-Ebene zusammensetzt. Aufschluss kann nur eine Messung an Einkristallen liefern. Kristalle in ausreichender Größe konnten jedoch bisher nicht hergestellt werden.

Der Diffusionsweg $\text{Ag}1$ - $\text{Ag}3$

Neben dem dreidimensionalen Weg durch die ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht ist eine Diffusion von Silber der $\text{Ag}1$ -Position zurück in den Silberring denkbar.

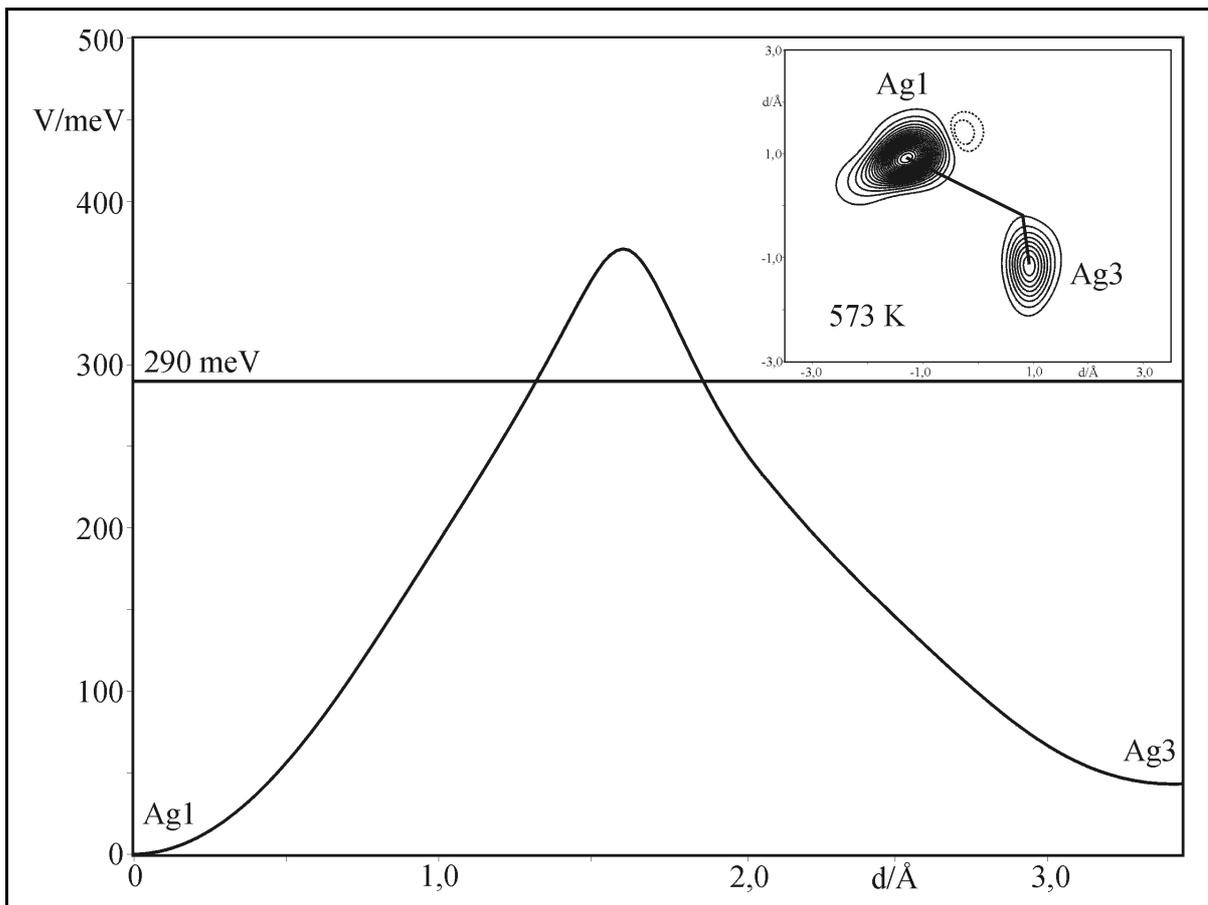


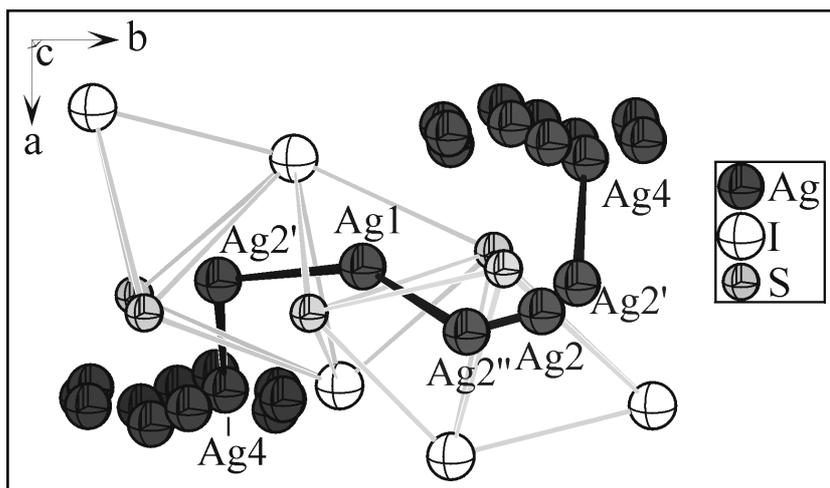
Abb. 5.46: Potentialverlauf der effektiven Einteilchen-Potentiale zwischen Ag1 und Ag3 bei 573 K. Die horizontale Linie markiert die durch impedanzspektroskopische Messungen bestimmte Aktivierungsenergie von 0,29 eV. **Oben rechts:** jpdf von Ag1 und Ag3 bei 573 K ($+1,04/-0,029 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $+0,05/-0,01 \text{ \AA}^{-3}$) mit dem zur Potentialberechnung verwendeten Weg herausgezeichnet.

Die Diffusion über diesen Weg trägt zum zweidimensionalen Transport des Silbers in der bc-Ebene bei. Einteilchen-Potentiale durch die Maxima der Elektronendichte von Ag1 und Ag3 zeigen, dass die Aktivierungsbarriere in der selben Größenordnung wie die Ag1-Ag2'-Barriere liegt (Abbildung 5.46). Der Diffusionsweg über die Ag2'-Position in einen benachbarten Silberring in der bc-Ebene ist gegenüber einer Diffusion über Ag1 nach Ag3 in den ursprünglichen Ring begünstigt.

5.5.3.5.4 Bildliche Darstellung der Diffusionspfade von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Aufgrund der pdf-Analyse zeichnen sich die Diffusionspfade in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ab. Silber diffundiert stets durch die trigonalen Flächen der jeweiligen Koordinationspolyeder. Diese Tatsache korreliert mit dem durch Armstrong et al. [Armstrong 1973] beschriebenen Aktivierungsenthalpieminimum von mobilen Ionen bei flächenverknüpften Tetraedern. Bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ist ein zwei- und dreidimensionaler Transport möglich.

Ausgehend von der Ag4-Position des Silberringes besitzt Silber die Möglichkeit in die ${}^2[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht zu wandern. Innerhalb der Schicht führt der Weg über Ag2', Ag2 und Ag2'' zu Ag1. Die dreidimensionale Verknüpfung wird über die Diffusion des Silbers von der Ag1- zur Ag2'-Position ermöglicht. Dieser Schritt stellt gleichzeitig den aktivierungsenergiebestimmenden Schritt des gesamten Diffusionsweges dar. Der Diffusionsweg ist in Abbildung 5.47 herausgezeichnet.

**Abb. 5.47:**

Dreidimensionaler Diffusionspfad der Silberionen bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Die Diffusion erfolgt von der Ag4-Position eines Silberringes durch das Ag2-, Ag1- und ein weiteres Ag2-Koordinationspolyeder hin zu einem der ${}^2[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht gegenüberliegenden Silberring.

Alternative Diffusionswege verlaufen zum einen von Ag1 aus über die Ag3-Position aus der polyanionischen Schicht zurück in die Silberringschicht und zum anderen ausschließlich innerhalb der ${}^2[\text{Ag}_3\text{MS}_3\text{I}_2]^{2n-}$ -Schicht über die Silber2-Positionen (Abbildung 5.48).

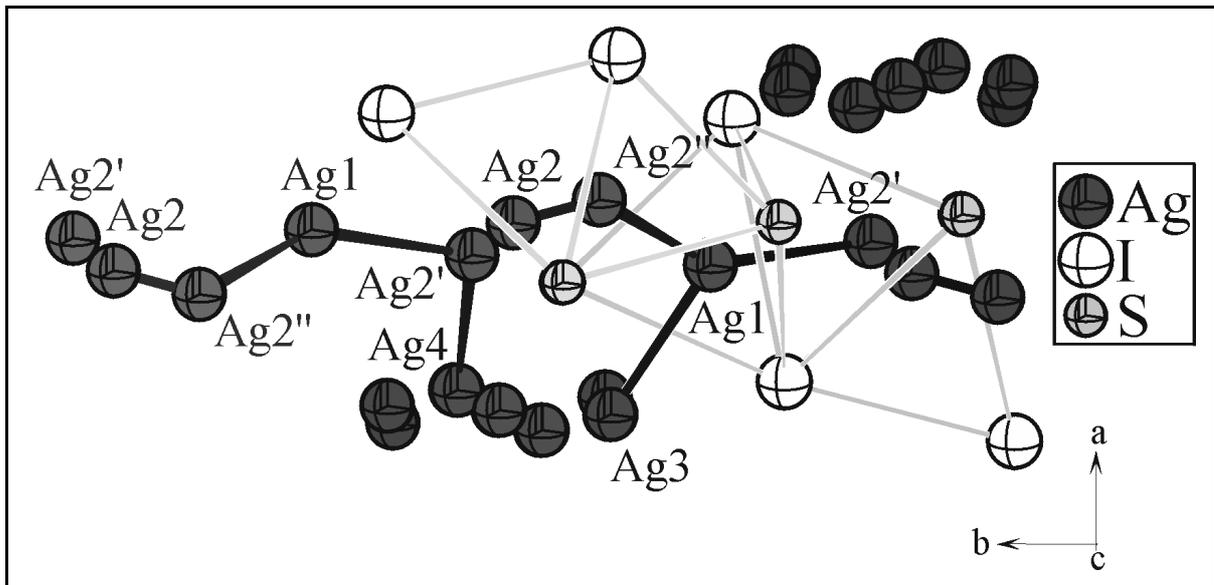


Abb. 5.48: Zweidimensionale Diffusionspfade des Silbers in der bc -Ebene bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Die Diffusion kann sowohl über die Silber2- und Ag1-Position zurück in den ursprünglichen Silberring (Ag_3) als auch innerhalb der $[\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{I}_2]^2$ -Schicht erfolgen.

Auffällig ist, dass der Diffusionsschritt durch die trigonale Fläche mit zwei Iodatomen und einem Schwefelatom ($\text{Ag}1$ - $\text{Ag}2'$) die höchste Energiebarriere besitzt. Die Größe des Iodid gegenüber der des Sulfid-Ions und damit die für das Silber zur Verfügung stehende Durchtrittsfläche, scheint für die Diffusion durch die Fläche wichtiger, als die gute Polarisierbarkeit der Iodid-Elektronenhülle zu sein. Eine S_2I -Fläche begünstigt also die Diffusion gegenüber einer SI_2 -Fläche.

Der Diffusionspfad mit den geringsten Aktivierungsbarrieren führt von der $\text{Ag}4$ -Position eines Silberringes über die $\text{Ag}2'$ -Position in einen angrenzenden Ring. Auch hier erfolgt die Diffusion durch eine S_2I -Fläche (Abbildung 5.49). Für den zweidimensionalen Transport ist dieser Weg als der wichtigste anzusehen. Die direkte Diffusion über die $\text{Ag}4'$ -Positionen besitzt bei niedrigen Temperaturen kleinere Aktivierungsenergien als der Weg über die $\text{Ag}2'$ -Position. Mit steigender Temperatur wird die thermische Bewegung des Gitters größer und zum mitbestimmenden Faktor für die Aktivierungsbarriere des Ionentransports. Hier überwiegt der Transport durch die trigonale S_2I -Fläche mit einer geringeren thermischen Störung im Vergleich zur Diffusion unter Beteiligung der linearen $\text{I}1$ - $\text{I}1$ Koordination.

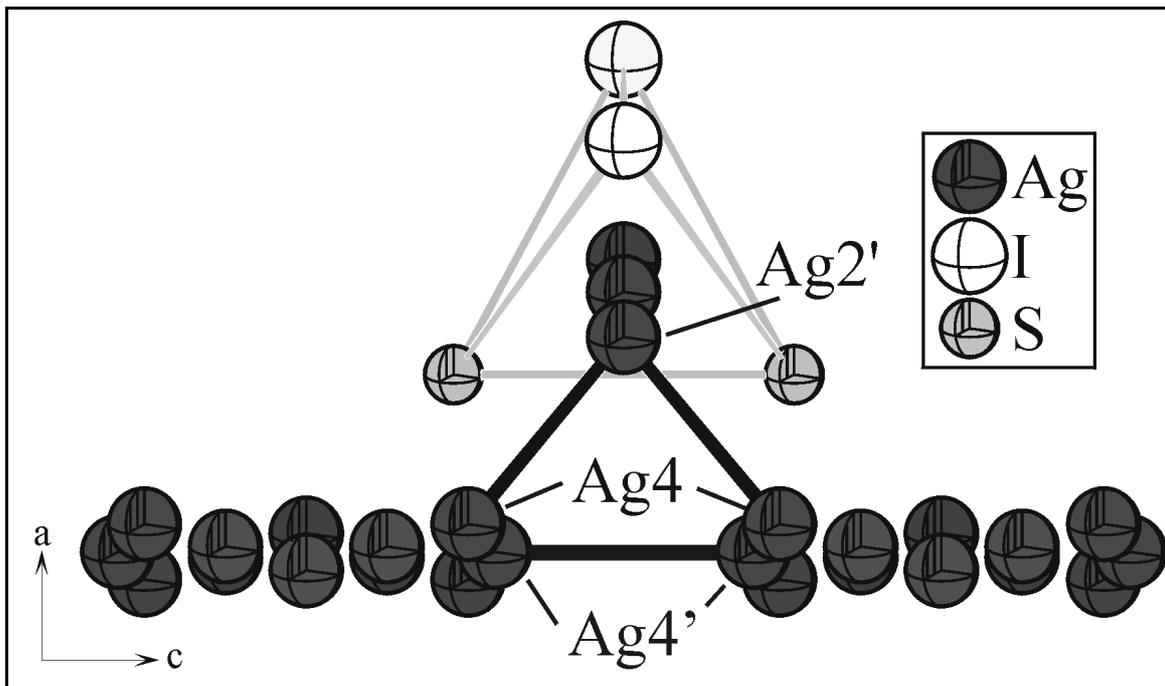


Abb. 5.49: Zweidimensionaler Diffusionspfad des Silbers zwischen zwei benachbarten Silberringen in der bc-Ebene bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Die Diffusion erfolgt bei erhöhter Temperatur über die $\text{Ag}2'$ -Position der polyanionischen $[\text{Ag}_3\text{SbS}_3\text{I}_2]^{2-}$ -Schicht. Das Silber2-Koordinationspolyeder ist zur besseren Orientierung eingezeichnet.

5.5.3.6 Zusammenfassung

Stellvertretend für die Silber(I)-iodid - Thiometallate wurden an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ Hochtemperaturstrukturuntersuchungen durchgeführt. Durch systematische jpdf-Analysen konnten die genauen Koordinationsverhältnisse aller Silberionen beschrieben und mögliche Diffusionspfade ermittelt werden. Aus den effektiven Einteilchen-Potentialen entlang dieser Diffusionswege wurden die Aktivierungsbarrieren für jeden einzelnen Diffusionsschritt berechnet. Anhand der Potentialbarrieren konnten tendenziell niedrigere Barrieren beim Durchtritt von Silber durch S_2I - im Vergleich zur Diffusion durch SI_2 -Flächen und I_2 -Kanten beobachtet werden. Die höchste berechnete Aktivierungsbarriere liegt geringfügig über der aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen erhaltene Aktivierungsenergie der Ionenleitung. Grund der Abweichung ist möglicherweise die Anisotropie der Kristallite und eine daraus resultierende Verfälschung der impedanzspektroskopischen Ergebnisse. Der Transport von Silber erfolgt bevorzugt zweidimensional über die Silberringe und die polyanionischen Schichten in der bc-Ebene. Ein dreidimensionaler Diffusionsweg von den Silberringen durch die polyanionische Schicht trägt ebenso zum Silbertransport bei, wobei die Aktivierungsbarrieren hier jedoch höher liegen.

5.5.4 Raumtemperaturstrukturuntersuchung von Silber(I)-bromid-Thiometallat $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

5.5.4.1 Strukturbestimmung von Silber(I)-bromid-Thiometallat $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Bei Versuchen zur Darstellung von Silber(I)-bromid-Thiometallaten konnte eine Verbindung erhalten werden, deren Struktur signifikant von den Iodid-Verbindungen abweicht. Sie soll deshalb im folgenden explizit beschrieben werden. Die Strukturbestimmung von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ erfolgte anhand von Einkristalldaten. Reflexintensitäten und -lagen wurden am IPDS bestimmt.

Die aus pulverröntgenographischen Untersuchungen erhaltene Metrik (rhomboedrisch) konnte anhand der systematischen Auslöschung der Reflexe mit $-h+k+l \neq 3n$ aus Precession-Aufnahmen bestätigt werden. Aufgrund von Auslöschungsbedingungen wurden die möglichen Raumgruppen auf $R32$, $R3$, $R3m$, $R\bar{3}$ und $R\bar{3}m$ eingegrenzt. Eine Beurteilung der Gütefaktoren nach einer Strukturlösung in allen Raumgruppen begrenzte die möglichen Raumgruppen auf $R\bar{3}$ und $R\bar{3}m$. Nach einer Verfeinerung der Struktur in beiden Raumgruppen konnten für $R\bar{3}m$ und $R\bar{3}$ vergleichbare Gütefaktoren erhalten werden. Aufgrund der wesentlich geringeren Anzahl der Parameter bei der Raumgruppe $R\bar{3}m$ wurde diese zur Strukturbestimmung herangezogen. Die Analyse des reziproken Gitters bei Kristall 1 mit dem Programm SPACE [Stoe 1998] zeigte, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um einen nichtmeroedrischen Zwilling handelte. Die Reflexe der beiden Individuen konnten separiert und die Intensitäten durch eine Zwillingsintegration bestimmt werden. Der Anteil des 2. Individuums betrug 14%. Zur Verifizierung der Ergebnisse wurden weitere Kristalle untersucht. $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,6872(5) \text{ \AA}$ und $c = 26,6746(19) \text{ \AA}$, $V = 1365,1(1) \text{ \AA}^3$. Die Gitterkonstanten von Kristall 2 entsprechen den pulverröntgenographisch bestimmten Werten. Die röntgenographischen Zusammensetzungen beider Kristalle sind im Rahmen der einfachen Standardabweichung gleich und wurden durch eine entsprechende Einwaage und anschließende Phasenanalyse bestätigt. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Messparameter sind in Tabelle 5.11 zusammengestellt.

Tab. 5.11: Kristallographische Daten und Messparameter von (AgBr)_{1,25}(Ag₂S)_{0,25}Ag₃AsS₃

	Kristall 1	Kristall 2
Summenformel, M (g mol ⁻¹)		Ag _{4,75} Br _{1,25} AsS _{3,25} , 791,38
röntg. Zusammensetzung	Ag _{4,74} Br _{1,22} AsS _{3,28}	Ag _{4,75} Br _{1,23} AsS _{3,28}
M _{röntg.} (g mol ⁻¹)	788,87	790,74
Raumgruppe, Zellbesetzung		$R\bar{3}m$ (Nr.), Z = 4
Kristallgröße (mm)	0,22 x 0,14 x 0,12	0,20 x 0,16 x 0,12
Kristallsystem		trigonal
a (Å)	7,6872(5)	7,6872(7)
c (Å)	26,677(2)	26,675(3)
V (Å ³)	1365,2(1)	1365,1(3)
ρ _{berechnet} (g cm ⁻³)		5,774
Absorptionskoef. μ(MoKα) (mm ⁻¹)	19,605	19,805
Zwillingsanteil 2. Individuum	14%	-
Diffraktometer		IPDS
Bildplattenabstand (mm)		60
φ - Bereich (°); Δφ (°)	-2 ≤ φ ≤ 286; 2,0	0 ≤ φ ≤ 104; 0,8
Absorptionskorrektur		numerisch
	17 Flächen	19 Flächen
		Größe mit X_SHAPE optimiert
Anzahl Bilder	144	130
Belichtungszeit/Bild (min)	2,5	2,5
Temperatur (K)		293
2θ Bereich (°)		3,8 ≤ 2θ ≤ 56,3
hkl Bereich	-9 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 10
	-10 ≤ k ≤ 10	-7 ≤ k ≤ 10
	-35 ≤ l ≤ 35	-34 ≤ l ≤ 33
gemessene Reflexe	3734	2293
symmetrieunabhängige Refl.; R _{int}	452; 0,0345	454; 0,0356
davon mit I > 3σ(I _{obs})	390	375
Anzahl der Parameter	62	62
Strukturverfeinerung		Jana98 [Petricek 1998]
R/wR (I _{obs} > 3σ(I _{obs}))	0,0212/0,0421	0,0203/0,0396
R/wR (alle Reflexe)	0,0263/0,0425	0,0260/0,0405
Goof	2,61	1,78
Extinktionskoeffizient	0,229(7)	0,240(5)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0,85, -0,98	0,47, -0,57

Nach der Strukturlösung mittels direkter Methoden durch das Programm Shelxs [Sheldrick 1997] wurden als Lösungsvorschlag 8 Atompositionen gefunden, die anhand von Abstands- und Winkelkriterien vier Silber, zwei Brom und zwei Schwefelatomen zugeordnet wurden. Auf Grund der Erkenntnisse bei der Strukturlösung der Silber(I)-iodid-Thiometallate wurden die Besetzungsparameter der Silberpositionen nach der isotropen Verfeinerung der Ortskoordinaten frei mitverfeinert. Eine anisotrope Verfeinerung aller Atompositionen und Einführung einer isotropen Extinktionskorrektur mittels einer Lorentz-Funktion des Typs 1

ließ die Verfeinerung bei $R(\text{obs}) = 0,0658$ und $wR(\text{obs}) = 0,1456$ konvergieren. Aus Differenzfourierkarten in der aa' -Ebene, um die Ag1-Position, wurde die Notwendigkeit eines Splits dieser Position deutlich. Nach der Einführung einer Splitposition konnte das Strukturmodell signifikant verbessert werden. Die resultierenden R-Werte betragen $R(\text{obs}) = 0,0319$ und $wR(\text{obs}) = 0,0655$. Die verbleibende Restelektronendichte um die gesplittete Silber-Position (siehe Abbildung 5.50) machte die Verwendung einer nichtharmonischen Verfeinerung der Silber1-Positionen notwendig. Die besten Ergebnisse mit dem niedrigsten Reflex/Parameter-Verhältnis wurden bei einer nichtharmonischen Verfeinerung 3. Ordnung beider Silber1-Positionen erzielt. Die Verfeinerung konvergierte bei $R(\text{obs}) = 0,0202$ und $wR(\text{obs}) = 0,0396$.

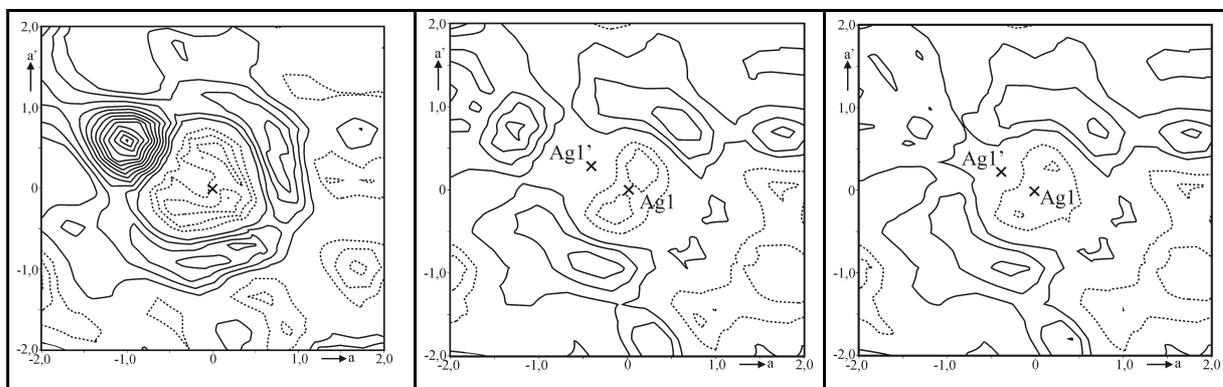


Abb. 5.50: Differenzfourierkarten der aa' -Ebene um die Silber1-Splitpositionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 298 K. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung von Ag1 ($+1,31/-0,40 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). **Mitte:** Split in Ag1 und Ag1', Nichtharmonischen Verfeinerung 3. Ordnung der Ag1-Position ($+0,44/-0,30 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). **Rechts:** Nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung beider Splitpositionen ($+0,33/-0,24 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, Konturlinie $0,1 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$). Achsteilung in \AA . Negative Konturlinien gestrichelt.

Auffällig waren große und stark anisotrope Auslenkungsparameter der Br2-Lage. Eine Kontrolle der röntgenographischen Zusammensetzung machten eine Unregelmäßigkeit im Strukturmodell deutlich. Unter Berücksichtigung der röntgenographischen Zusammensetzung konnte keine Elektroneutralität erhalten werden. Dieser Umstand wurde durch eine Verfeinerung des Besetzungsfaktors dieser Brom-Position nicht beseitigt. Um eine physikalisch nicht sinnvolle Unterbesetzung dieser Lage zu vermeiden, wurde eine Mischbesetzung von Schwefel und Brom unter gleichzeitiger Vollbesetzung angenommen. Auf Basis dieser Modifikation des Strukturmodells konnte die Elektroneutralität erreicht und die Auslenkungsparameter verkleinert werden. Das Problem der Anisotropie der Auslenkung bestand jedoch weiterhin (siehe Tabelle 9.41 im Anhang). Die finalen Gütefaktoren betragen $R(\text{obs}) = 0,0203$ und $wR(\text{obs}) = 0,0396$. Aufgrund struktureller Analogien zu den Silber(I)-

ist mit einem Besetzungsfaktor von 0,87(2) gegenüber 0,11(2) bei $\text{Ag1}'$ wesentlich höher besetzt. Innerhalb der einfachen Standardabweichung addieren sich die Besetzungsfaktoren jedoch zu eins.

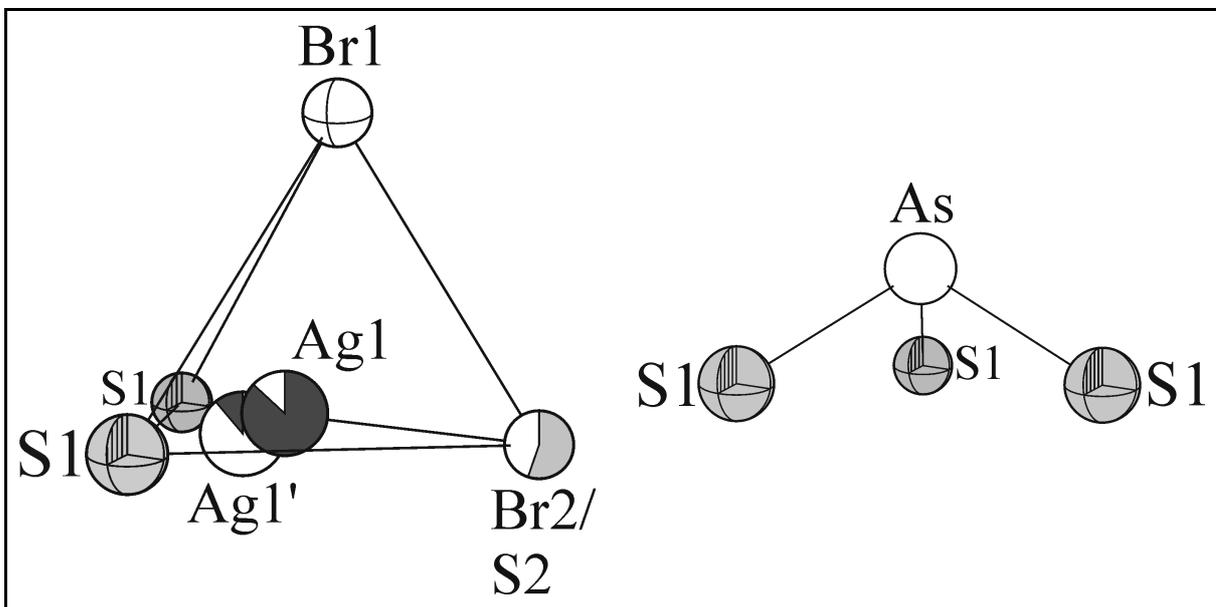


Abb. 5.52: Baugruppen der polyanionischen Doppelschicht von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Besetzungsfaktoren der $\text{Ag1}/\text{Ag1}'$ -Positionen und der gemischtbesetzten $\text{Br2}/\text{S2}$ -Positionen sind durch Kreisdiagramme eingezeichnet. Besetzungsfaktoren: $\text{Ag1} = 0,87(2)$, $\text{Ag1}' = 0,11$, $\text{Br2} = 0,447(8)$ (weiß), $\text{S2} = 0,553$ (grau).

Arsen bildet mit drei Schwefel-Atomen eine trigonale pyramidale Baugruppe (Symmetrie: C_{3v}) mit Bindungslängen von $2,2487(8) \text{ \AA}$ und S-As-S -Winkeln von $97,69(2)^\circ$. Die Silber1-Polyeder werden über die $\text{Br1}/(\text{Br2}/\text{S2})$ -Kante und die S1 -Ecken miteinander verknüpft und bilden gemeinsam mit der $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppe eine polyanionische Schicht aus (siehe Abbildung 5.53). Über die in c -Richtung orientierte $\text{Br1}/(\text{Br2}/\text{S2})$ -Kante werden drei Silber1-Polyeder verknüpft, an die sich jeweils die $[\text{AsS}_3]$ -Thiometallatgruppen anschließen. Aus der dreizähligen Symmetrie entlang der c -Achse resultiert für die freien Elektronenpaare von Arsen eine Orientierung parallel der $\text{Br1}/(\text{Br2}/\text{S2})$ -Kante.

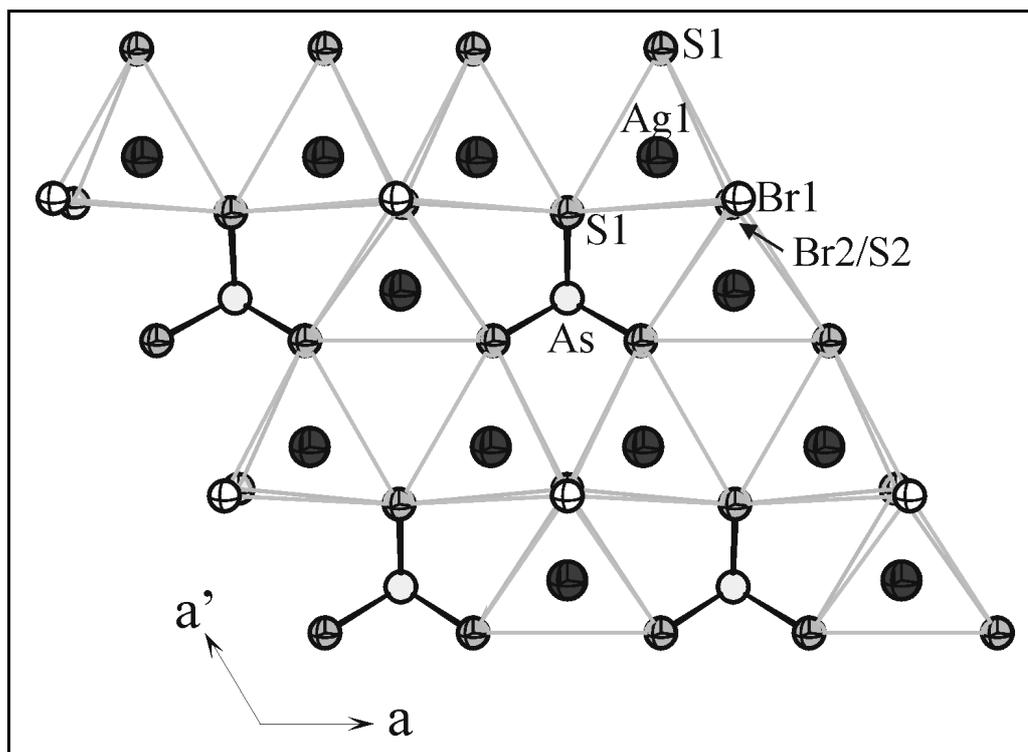


Abb. 5.53: Polyanionische Schicht in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Ag1'-Atome verzichtet. Die Silber1-Koordinationspolyeder sind grau gezeichnet, um die Verknüpfung über die Br1/Br2S2-Kante und die S1-Ecken zu verdeutlichen.

Zwei dieser polyanionischen Schichten werden über die Br2/S2-Mischposition miteinander verknüpft. Die beiden Einzelschichten bilden eine polyanionische ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_3\text{AsS}_{3,25}\text{Br}_{1,25}]^{1,75n-}$ -Doppelschicht aus (siehe Abbildung 5.54).

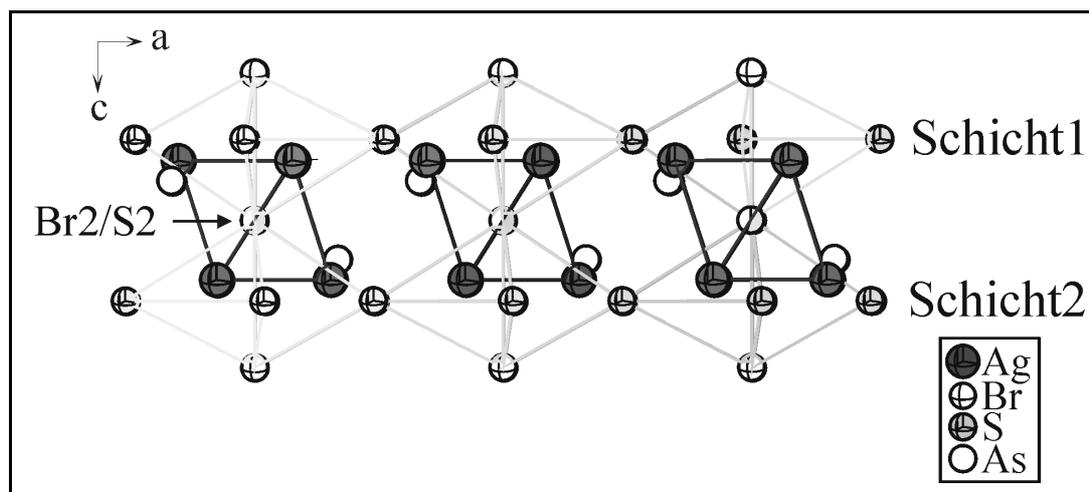


Abb. 5.54: Polyanionische ${}^2_{\infty}[\text{Ag}_3\text{AsS}_{3,25}\text{Br}_{1,25}]^{1,75n-}$ -Doppelschicht in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Ag1-Polyeder sind zur Verdeutlichung der Einzelschichten grau und die $(\text{Ag}1)_6$ -Oktaeder schwarz gezeichnet. Die durch Silber der Ag1-Position oktaedrisch koordinierte Br2/S2-Mischposition stellt den Verknüpfungspunkt zwischen den Einzelschichten dar.

Silberringschichten in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Durch die Schwefelatome der $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppen gegenüberliegender Doppelschichten werden S_6 -Oktaeder aufgespannt, um deren trigonale Flächen sich die zum Ladungsausgleich notwendigen Silber-Atome gruppieren. Die Koordinationszahlen dieser Ag2-, Ag3- und Ag4-Positionen variieren von zwei bis vier. Abbildung 5.55 verdeutlicht die Stapelung der Schichten.

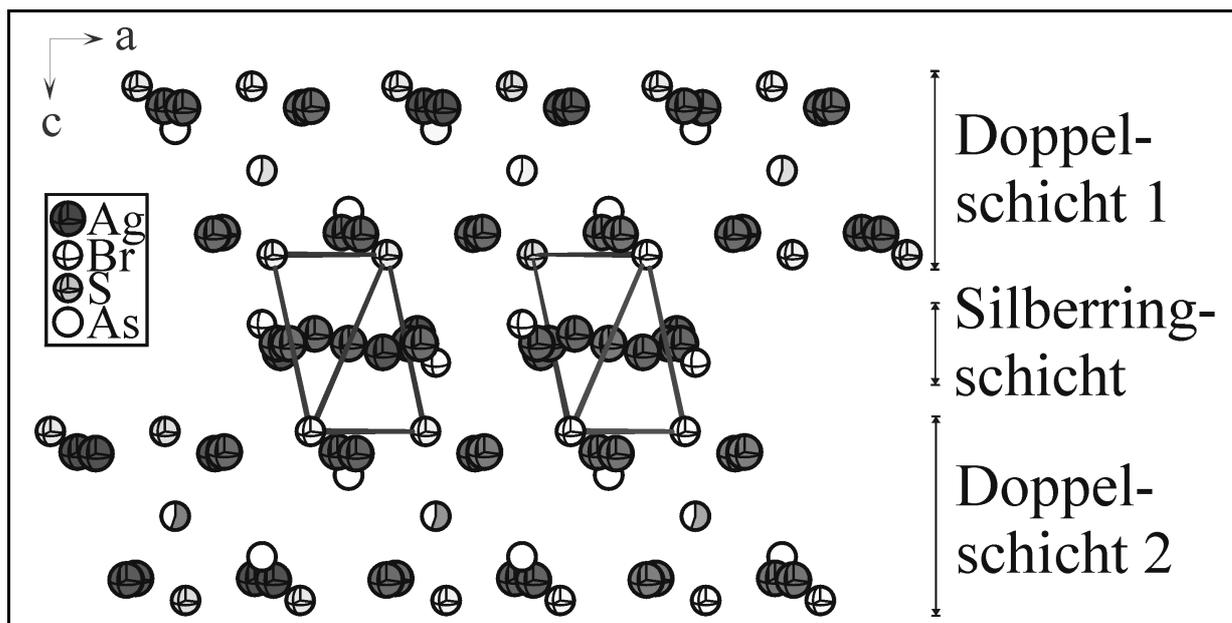


Abb. 5.55: Strukturausschnitt von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Zwei gegenüberliegende polyanionische ${}^2[\text{Ag}_3\text{AsS}_{3,25}\text{Br}_{1,25}]^{1,75n-}$ -Doppelschichten spannen durch die Schwefelatome der $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppen verzerrte S_6 -Oktaeder in der aa' -Ebene auf. Um die trigonalen Flächen der S_6 -Oktaeder gruppieren sich die zum Ladungsausgleich notwendigen Silber-Atome.

Die Silber-Positionen innerhalb der Silberringe

Ag2 wird durch Schwefel (3x) und Brom (1x) koordiniert und ist über einer aus Schwefel aufgespannten trigonal verzerrten Fläche des S_6 -Oktaeders lokalisiert. Mit einem kurzen (2,536(7) Å) und zwei langen (2,756(6) Å) Abständen zu Schwefel und einem Abstand von 2,706 Å zu Brom liegt Ag2 in einer [2+2]-Koordinierung vor.

Ag3 wird durch zwei Schwefel-Atome des S_6 -Oktaeders aus gegenüberliegenden Doppelschichten nahezu ideal linear koordiniert. Der S1-Ag3-S1-Winkel beträgt 176,4(2)°.

Ag4 tendiert zu einer tetraedrischen Koordination aus jeweils zwei Brom- und Schwefel-
atomen.

Abbildung 5.56 veranschaulicht die Koordinationsverhältnisse an Hand von Struktur-
ausschnitten.

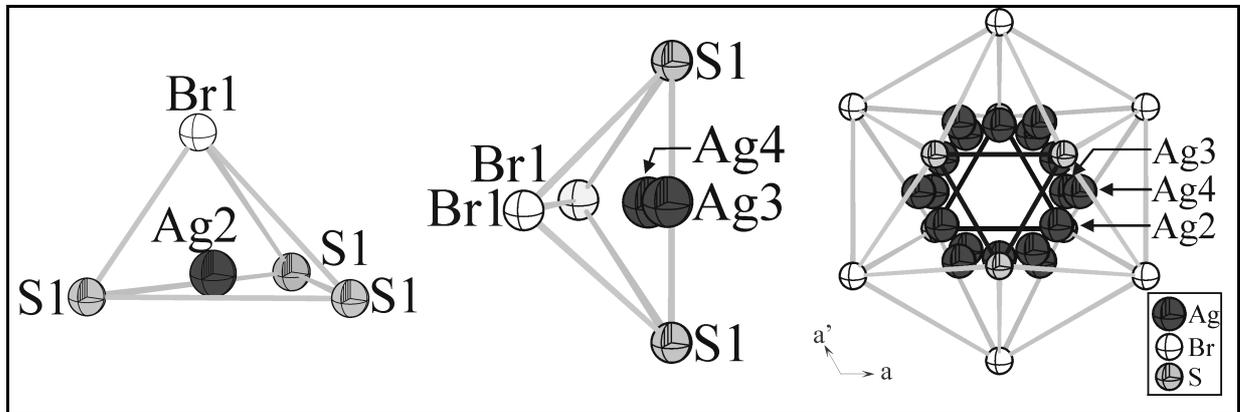


Abb. 5.56: Strukturausschnitte von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. **Links:** Ag2- Koordinationspolyeder. **Mitte:** Ag3/Ag4-Koordinationspolyeder. **Rechts:** Projektion der aa'-Ebene mit dem aus Ag2, Ag3 und Ag4 aufgespannten Silberring. Die zugrundeliegenden Kanten der Koordinationspolyeder sind grau und das S_6 -Oktaeder schwarz gezeichnet.

Je drei Blöcke aus einer polyanionischen Doppelschicht und einer Silberlingschicht werden in der Elementarzelle gestapelt (siehe Abbildung 5.57).

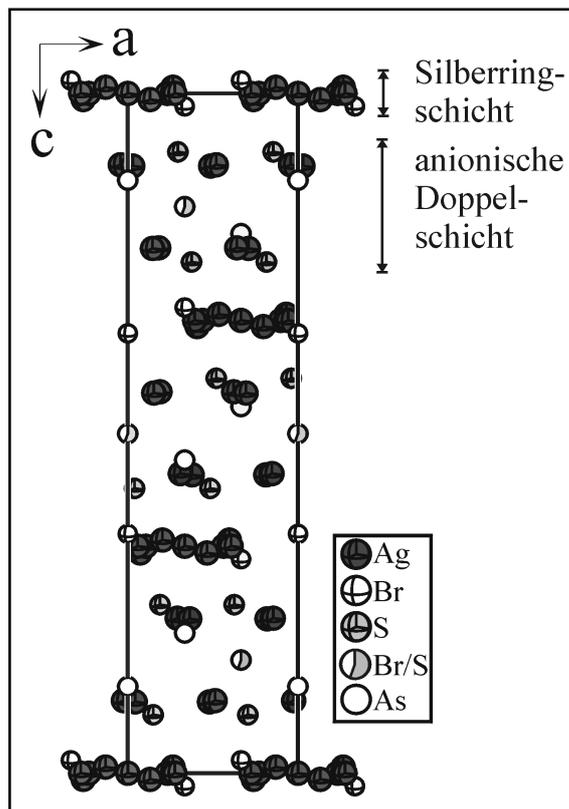


Abb. 5.57: Projektion der Struktur von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ entlang der a'-Achse. In der Elementarzelle sind jeweils drei Blöcke aus Silberlingschicht und polyanionischer Doppelschicht alternierend gestapelt.

Das Koordinationsverhalten von Silber zeigt deutliche Parallelen zu dem der Silber(I)-halogenid-Thiometallate. Die Ag1-Lage ist gegenüber der Ag1'-Lage wesentlich höher besetzt und folgt damit dem Trend des Silbers, aus der trigonal planaren Koordination, in eine höhere Koordination auszuweichen. Die Silberkoordination im Bereich der Silber ringschicht ist ebenfalls mit den Silber(I)-halogenid-Thiometallaten vergleichbar.

5.5.4.1.2 Struktureller Vergleich von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($M = \text{Sb, As}$)

Vergleicht man den strukturellen Aufbau der Silber(I)-iodid-Thiometallate mit $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ fallen Übereinstimmungen in einzelnen Strukturteilen auf.

Gegenüberstellung der polyanionischen Schichten

Die polyanionische Schicht der Silber(I)-iodid-Thiometallate besitzt einen ähnlichen Aufbau wie Teile der Doppelschicht von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Dies wird deutlich, wenn man in einem Ausschnitt der polyanionischen Doppelschicht von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei einem Teil der Ag1-Polyeder nur die kurzen Bindungsabstände zu den umgebenden Atomen berücksichtigt (Abbildung 5.58a).

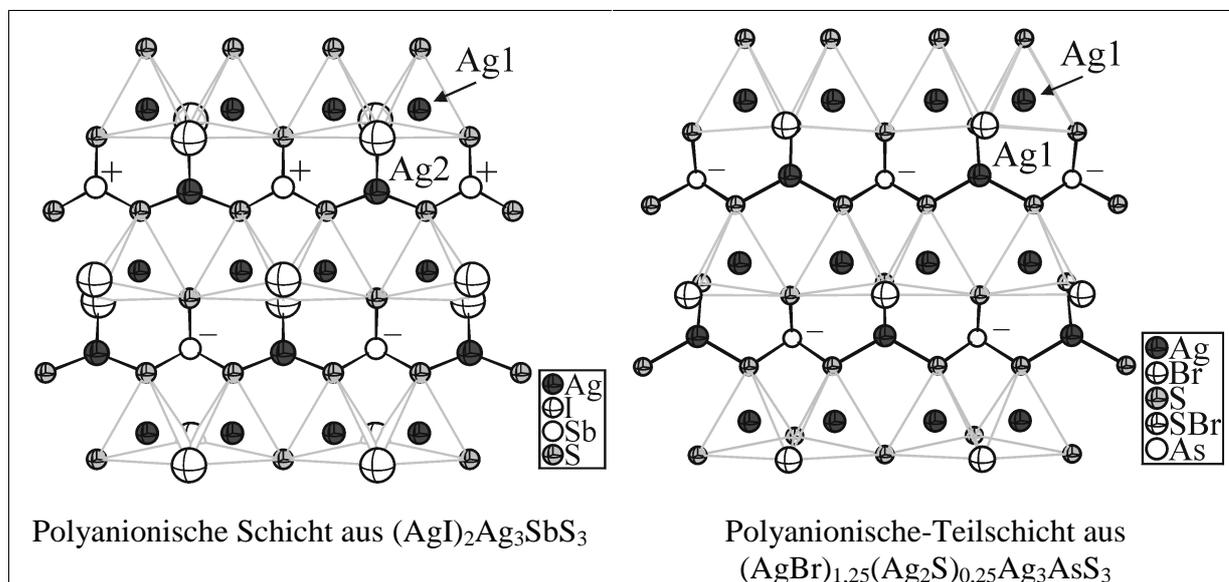


Abb. 5.58a: Gegenüberstellung der polyanionischen Schicht der Silber(I)-halogenid-Thiometallate und einem Ausschnitt aus der polyanionischen Doppelschicht von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Richtung der dreizähligen Drehachsen sind durch Plus- und Minuszeichen markiert, wobei ein Pluszeichen für eine Achse in die Papierebene und ein Minuszeichen für eine aus der Papierebene steht. Auf die Darstellung der Splitpositionen wurde zur besseren Übersicht verzichtet.

Wesentlicher Unterschied ist die Orientierung der dreizähligen Drehachsen der $[\text{MS}_3]$ -Baugruppen. Es resultieren für die Ag2-Atome in den Silber(I)-iodid-Thiometallaten und den an vergleichbarer Stelle lokalisierten Ag1-Atomen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$, unterschiedliche Bindungsverhältnisse. Ag2 bindet alternierend an die Iodatome der Ag1-Polyeder, während Ag1 nur an die gemischtbesetzte Br2/S2-Lage koordiniert. Daraus resultiert eine Verkippung der Ag1-Tetraeder der Silber(I)-iodid-Thiometallate die bei $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ nicht beobachtet wird.

Gegenüberstellung der Silberringschichten

Bei den Silber(I)-iodid-Thiometallaten und bei $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ erfolgt der Ladungsausgleich der anionischen Schichten durch eingelagerte Silberring-Schichten. Aufgrund der Anordnung der $[\text{AsS}_3]$ -Baueinheiten in der Bromid-Verbindung, mit den Schwefel-Atomen zu den Schichtaußenflächen, ist eine dichtere Packung der Silberringe in der Silberringschicht möglich. Abbildung 5.58b verdeutlicht, dass bei den Silber(I)-iodid-Thiometallaten die Packungsdichte nur die Hälfte der Dichte in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ erreicht.

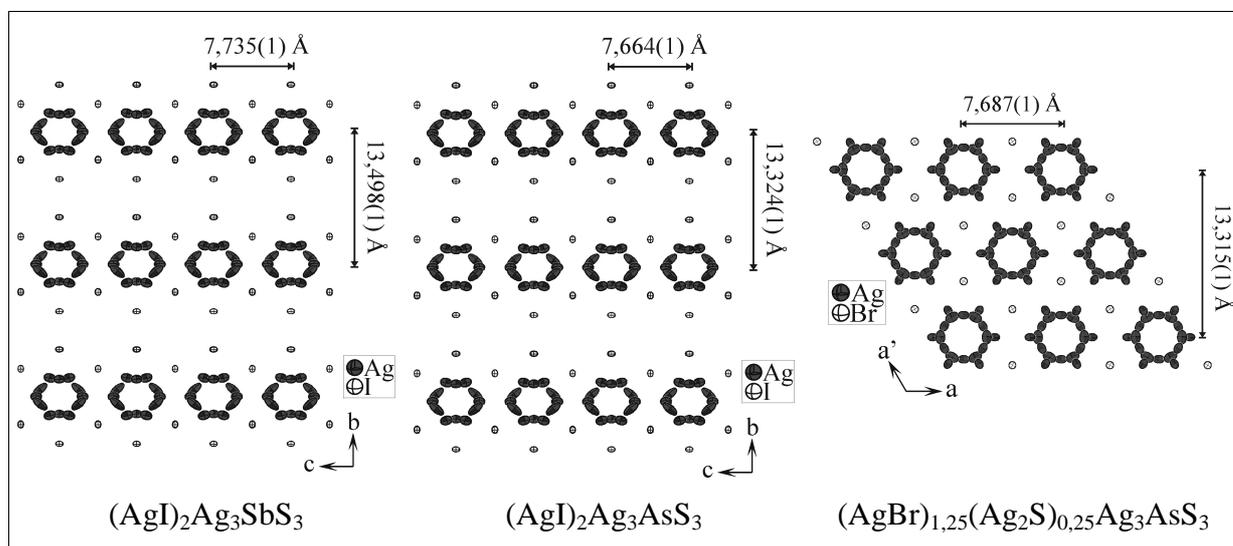


Abb. 5.58b: Aufsicht der Silberringschichten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Dichte der Silberringe ist bei $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ höher als bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$. Die nächsten Abstände der Silberringe untereinander sind bei den Arsen-Verbindungen nahezu identisch.

Der Gesamtsilbergehalt der Silberringschichten ist bei der Bromidverbindung um 0,25 Formeleinheiten geringer als bei den Iodid-Verbindungen. Der Ladungsausgleich wird bei der Bromidverbindung durch die Mischbesetzung der Br2/S2-Lage erreicht.

5.5.4.2 Die Silberteilstuktur von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Teile im strukturellen Aufbau von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ähneln dem der Silber(I)-iodid-Thiometallate. Dieser Umstand lässt sich auch in der Silberteilstuktur verfolgen.

In der anionischen Doppelschicht sind die Silber1-Positionen lokalisiert. Die jpdf der Ag1 und Ag1'-Position zeigt eine signifikante, nichtharmonische Auslenkung in Richtung der S_2Br -Flächen des Silber1-Koordinationspolyeders. Ag1 tendiert aufgrund der Population der Br1-S1-S1 -Fläche in Richtung des Silberringes (Abbildung 5.59, links). Zu beachten ist dabei, dass die Schwefelatome von zwei benachbarten S_6 -Oktaedern stammen und Ag1 somit zentral über zwei Silberringen lokalisiert ist. Es deutet sich damit ein Diffusionsweg von Ag1 in Richtung der Silberringschicht an. Aus der Verknüpfung von drei Polyedern über die Br1-Br2/S2 -Kante und der signifikanten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Ag1' auf beiden Seiten der $(\text{Br2/S2})\text{-S1-S1}$ -Fläche wird deutlich, dass die Ag1'-Positionen in Richtung benachbarter Trippelpolyeder (zur Verknüpfung der Polyeder siehe Abbildung 5.53) ausgerichtet ist.

Aus der jpdf der Silberring-Atome wird die Population der S_6 -Oktaeder-Flächen und die Präferenz von Ag4 zur tetraedrischen Koordination deutlich (Abbildung 5.59, rechts).

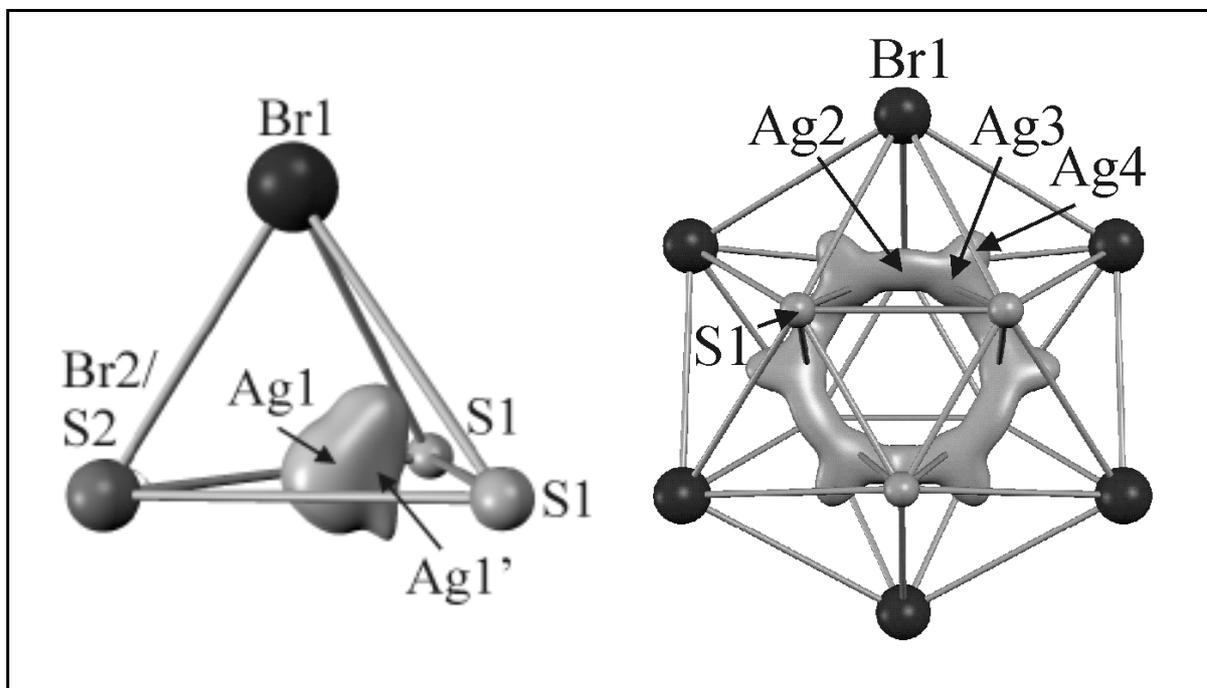


Abb. 5.59: Jpdf's der Silberionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Silber1-Lagen zeigen signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit beiderseits der S1-S1-(Br2/S2) -Flächen. Ag2, Ag3 und Ag4 sind über die trigonalen Flächen des aus $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppen aufgespannten verzerrten S_6 -Oktaeders delokalisiert. Die Ag4-Position besitzt eine Präferenz zur tetraedrischen Koordination durch zwei Schwefel- und zwei Brom-Atome.

Eine Signifikanzanalyse der dargestellten jpdf wird im Kapitel 5.5.5 durchgeführt.

5.5.4.3 Vergleich der Einkristallstrukturanalyse mit pulverdiffraktometrischen Untersuchungen

Zur Kontrolle der aus der Einkristallstrukturverfeinerung erhaltenen Zusammensetzung von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ wurden die entsprechenden Edukte im ermittelten Verhältnis zur Reaktion gebracht und anschließend einer Phasenanalyse unterzogen. Das auf Basis der Einkristallstrukturdaten berechnete und das gemessene Pulverdiffraktogramm zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.

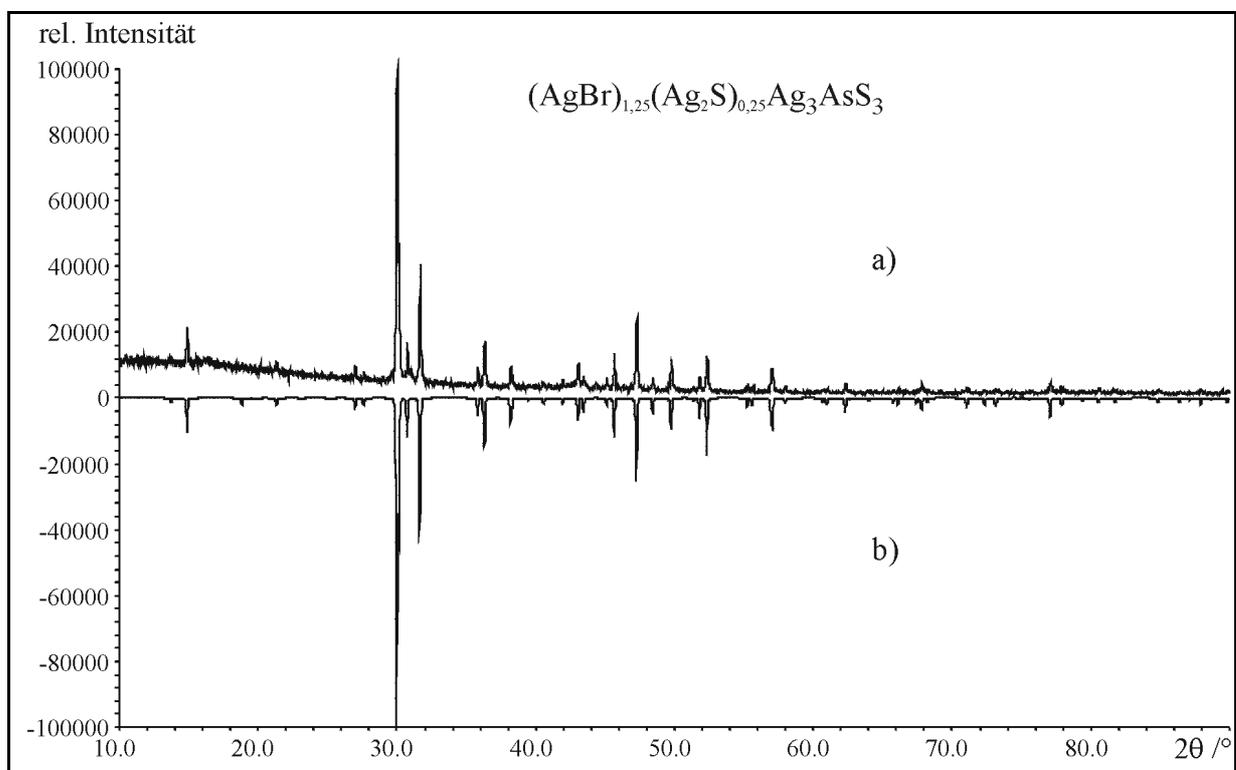


Abb. 5.60: Gegenüberstellung eines gemessenen a) und auf Basis von Einkristallstrukturdaten berechneten b) Diffraktogrammes von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Raumgruppe $R\bar{3}m$. Gitterkonstanten $a = 7,6872(5) \text{ \AA}$, $c = 26,677(2) \text{ \AA}$, $V = 1365,2(1) \text{ \AA}^3$.

Die exakt wiedergegebene Intensitätsverteilung unterstreicht die Signifikanz des ermittelten Strukturmodells und bestätigt die aus der Verfeinerung bestimmte Zusammensetzung.

5.5.4.4 Zusammenfassung

Das Silber(I)-bromid-Thiometallat $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ konnte phasenrein dargestellt und die Zusammensetzung durch pulverdiffraktometrische Phasenanalyse bestätigt werden. Die aus der Röntgenstrukturanalyse ermittelte mittlere Zusammensetzung entspricht innerhalb der einfachen Standardabweichung der angegebenen, idealisierten Summenformel. $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Die Gitterkonstanten betragen $a = 7,6872 \text{ \AA}$ und $c = 26,675 \text{ \AA}$, $V = 1365,1(3) \text{ \AA}^3$. Analog zu den Silber(I)-iodid-Thiometallaten ist die Struktur schichtartig aufgebaut und wird durch die stark delokalisierten Silberionen bestimmt. Der strukturelle Vergleich mit den Silber(I)-iodid-Thiometallaten deutet auf eine Verwandtschaft, sowohl im Aufbau, als auch der Anordnung der Baueinheiten hin. Eine polyanionische Doppelschicht, dessen Einzelschichten mit der polyanionischen Schicht der Silber(I)iodid-Thiometallate vergleichbar sind, wird durch Silberringschichten separiert. Die Bromidteilstruktur kann von der kubischen Diamantstruktur abgeleitet werden, wobei zwischen die Sechsringschichten eine weitere anionische Schicht eingeschoben ist. Jpdf's der Silberionen zeigen ein nichtharmonisches Verhalten und geben erste Hinweise für sich ausbildende Diffusionswege. Silber besitzt Koordinationszahlen zwischen zwei und vier.

5.5.5 Tiefemperaturstrukturuntersuchung an $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

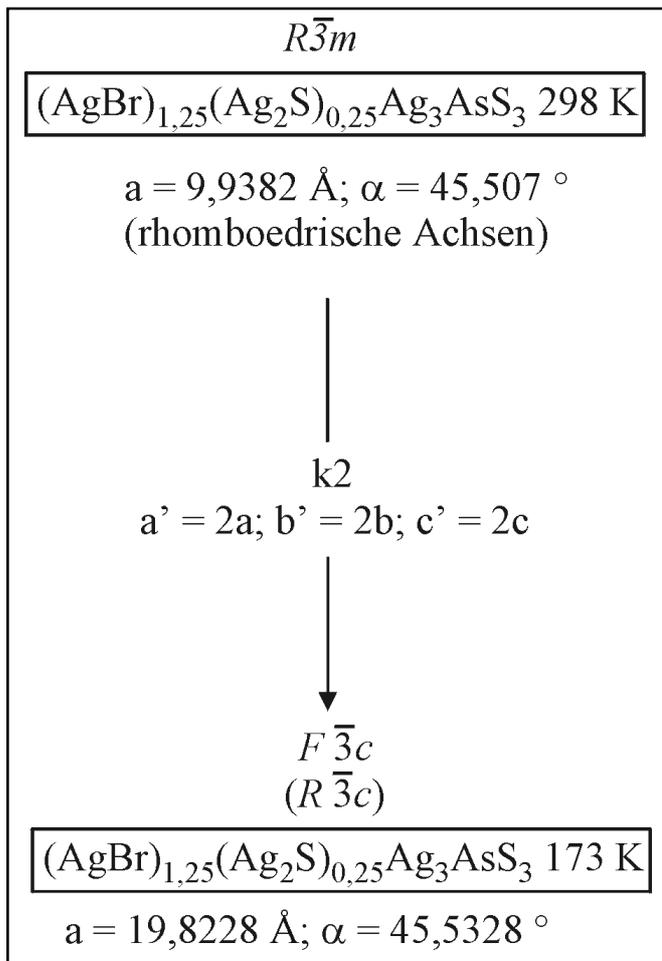
Analog zu den Untersuchungen der Silber(I)-iodid-Thiometallate wurden Tiefemperaturstrukturuntersuchungen bei 173 K an $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ durchgeführt. Ziel war es, die Koordinationschemie von Silber zu untersuchen. Die Temperierung der Kristalle erfolgte mittels des Oxford-Kryostaten mit einer Kühlrate von 50 K/h.

5.5.5.1 Strukturbestimmung des Silber(I)-bromid-Thiometallats $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 173 K

Reflexintensitäten und -lagen wurden bei einer Temperatur von 173 K an geeigneten Einkristallen am IPDS gesammelt. Schon bald nach Beginn der Strukturuntersuchung fiel bei der Ermittlung der Gitterparameter eine Verachtfachung des Zellvolumens im Vergleich zur Raumtemperaturstruktur auf, die auf einen Phasenübergang hindeutete. Die trigonale Metrik und die Rhomboederzentrierung der Raumtemperaturstruktur blieben erhalten. Precession-Aufnahmen bestätigten die Verdopplung aller Gitterparameter und den Erhalt der Rhomboederzentrierung. Das Fehlen eines thermischen Effektes bei DSC-Untersuchungen im Temperaturbereich von 173 K bis 298 K deutet auf einen Phasenübergang höherer Ordnung hin. Notwendige Bedingung für das Auftreten eines Phasenüberganges 2. Ordnung ist eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den beiden Phasen. Durch einen klassengleichen Übergang vom Index zwei gelangt man von der Raumgruppe $R\bar{3}m$ der Raumtemperaturstruktur unter Verdopplung aller Achsen in die Raumgruppe $F\bar{3}c(R\bar{3}c)$. $R\bar{3}c$ stellt die Nichtstandardaufstellung der Raumgruppe $F\bar{3}c$ dar. Die hexagonalen Achsen der Raum- und der Tiefemperatur wurden gemäß der Transformationsmatrix (Gleichung 5.3) in die rhomboedrischen Achsen überführt.

$$Q = \begin{pmatrix} 2/3 & -1/3 & -1/3 \\ 1/3 & 1/3 & -2/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (\text{Gleichung 5.3})$$

Abbildung 5.61 fasst die Gruppe-Untergruppe-Beziehung in Form eines Bärnighausen-Stammbaumes zusammen.

**Abb. 5.61:**

Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppen $R\bar{3}m$ und $R\bar{3}c$ nach Bärnighausen [Bärnighausen 1980].

Aus diesem Grund wurde die Raumgruppe $R\bar{3}c$ als mögliche Raumgruppe zur Strukturlösung herangezogen. Die ermittelten Auslöschungsbedingungen wiesen ebenfalls auf diese Raumgruppe hin. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur wurde die Strukturlösung mit Hilfe Direkter Methoden mit dem Programm Shelxs [Sheldrick 1997] in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ durchgeführt. Durch Transformation der Atomlagen der Raumtemperaturstruktur wurde ein Startmodell für die Strukturverfeinerung vorgegeben. Zur Beschreibung der Kristallstruktur waren 8 Silber-, 2 Brom-, 2 gemischtbesetzte Brom/Schwefel-, 2 Arsen- und 4 Schwefellagen notwendig. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Messparameter sind in Tabelle 5.12 und in Kapitel 9.3 zusammengefasst.

Tab. 5.12: Kristallographische Daten und Messparameter für $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 173 K

Idealisierte Summenformel, M (g mol^{-1})	$\text{Ag}_{4,75}\text{Br}_{1,25}\text{AsS}_{3,25}$, 791,38
röntg. Zusammensetzung 298 K	$\text{Ag}_{4,74}\text{Br}_{1,22}\text{AsS}_{3,28}$
röntg. Zusammensetzung 173 K	$\text{Ag}_{4,76}\text{Br}_{1,22}\text{AsS}_{3,29}$
$M_{\text{röntg.}}$ (g mol^{-1})	791,34
Raumgruppe, Zellbesetzung	$R\bar{3}c$ (Nr. 167), $Z = 48$
Kristallgröße (mm)	0,20 x 0,16 x 0,12
Kristallsystem	trigonal
a (Å)	15,3448(5)
c (Å)	53,212(3)
V (Å^3)	10850,8(9)
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm^{-3})	5,811
Absorptionskoeff. $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	19,829
Zwillingsanteil 2. Individuum	14%
Diffraktometer	IPDS
Bildplattenabstand (mm)	60
φ - Bereich ($^\circ$); $\Delta\varphi$ ($^\circ$)	$-0 \leq \varphi \leq 334,8$; 0,9
Absorptionskorrektur	numerisch
	17 Flächen
	Größe mit X_SHAPE optimiert
Anzahl Bilder	372
Belichtungszeit/Bild (min)	2,0
Temperatur (K)	173
2θ Bereich ($^\circ$)	$3,8 \leq 2\theta \leq 56,3$
hkl Bereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-19 \leq k \leq 19$ $-70 \leq l \leq 70$
gemessene Reflexe	51301
symmetrieunabhängige Refl., R_{int}	2684, 0,1120
davon mit $I > 3\sigma(I)$	1125
Anzahl der Parameter	257
Strukturverfeinerung	Jana98 [Petricek 1998]
R/wR ($I_{\text{obs}} > 3\sigma(I_{\text{obs}})$)	0,0531/0,0747
R/wR (alle Reflexe)	0,1348/0,0877
Goof	1,70
Extinktionskoeffizient	0,117(3)
Restelektronendichte (e Å^{-3})	1,53, -1,54

Entgegen der Strategie bei den Tieftemperaturverfeinerungen der Silber(I)-iodid-Thiometallate wurden die Silberpositionen nichtharmonisch verfeinert. Eine harmonische Verfeinerung der Silberlagen führte zu großen Auslenkungsparametern und einer Vielzahl von Restelektronendichtepeaks in geringem Abstand zu den verfeinerten Silberlagen. Eine Splitverfeinerung der entsprechenden Lagen scheiterte aufgrund der geringen Abstände der Splitlagen und den daraus resultierenden starken Korrelationen der Lage- und Auslenkungsparameter. Das Auftreten einer Vielzahl von eng beieinander liegenden

Elektronendichtemaxima lässt auf eine statistische Ausordnung der Silberionen um die Gleichgewichtslagen der Raumtemperaturstruktur schließen.

Nach Verfeinerung aller Lage- und Auslenkungsparameter, der nichtharmonischen Beschreibung der Silberionen, Freigabe der Besetzungsparameter der gemischt besetzten Brom/Schwefel- und Silberlagen und Korrektur der Extinktion durch eine Lorenz-Funktion Typ 1 konvergierte die Verfeinerung bei $R(\text{obs}) = 0,0531$ und $wR(\text{obs}) = 0,0747$.

5.5.5.2 Struktureller Vergleich der Raum- und Tieftemperaturphase

Der generelle strukturelle Aufbau ändert sich, wie bei einem Phasenübergang 2. Ordnung zu erwarten ist, beim Übergang von der Hoch- in die Tieftemperaturstruktur nicht. Dennoch sind graduelle Unterschiede in der Anordnung der Atome, sowohl in der polyanionischen Doppelschicht, als auch in den Silberringschichten zu beobachten.

Strukturelle Unterschiede in der polyanionischen Doppelschicht

Neben einer Ausordnung der Silberionen, die im nächsten Kapitel gesondert betrachtet wird, findet eine Umorientierung der gemischtbesetzten Brom/Schwefel-Positionen in der polyanionischen Doppelschicht statt. Stellt man die Hoch- und Tieftemperatur-Modifikation von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ gegenüber, werden die strukturellen Veränderungen deutlich. Abbildung 5.62 zeigt eine Projektion entlang der a' -Achse beider Modifikationen, wobei in der Raumtemperaturmodifikation zur besseren Vergleichbarkeit mit der Tieftemperaturmodifikation vier Elementarzellen herausgezeichnet wurden. Zwei Aspekte lassen sich direkt aus dieser Abbildung ableiten. Zum einen wird eine Ausdünnung der Silberpositionen gegenüber der Raumtemperaturmodifikation beobachtet, die direkt aus dem Wegfall von Splitpositionen resultiert. Mit der Verachtfachung der Zelle wurden die Anzahl der Lagen verdoppelt, wobei die gemischtbesetzte $3b$ -Brom/Schwefellage in eine $6a$ - und $18e$ -Lage aufspaltete. In der Projektion der Struktur, sowohl entlang der a' - als auch der c -Achse, ist ein Shift der $18e$ -Lage im Vergleich zu der Raumtemperaturmodifikation zu beobachten (Abbildung 5.62 und 5.63).

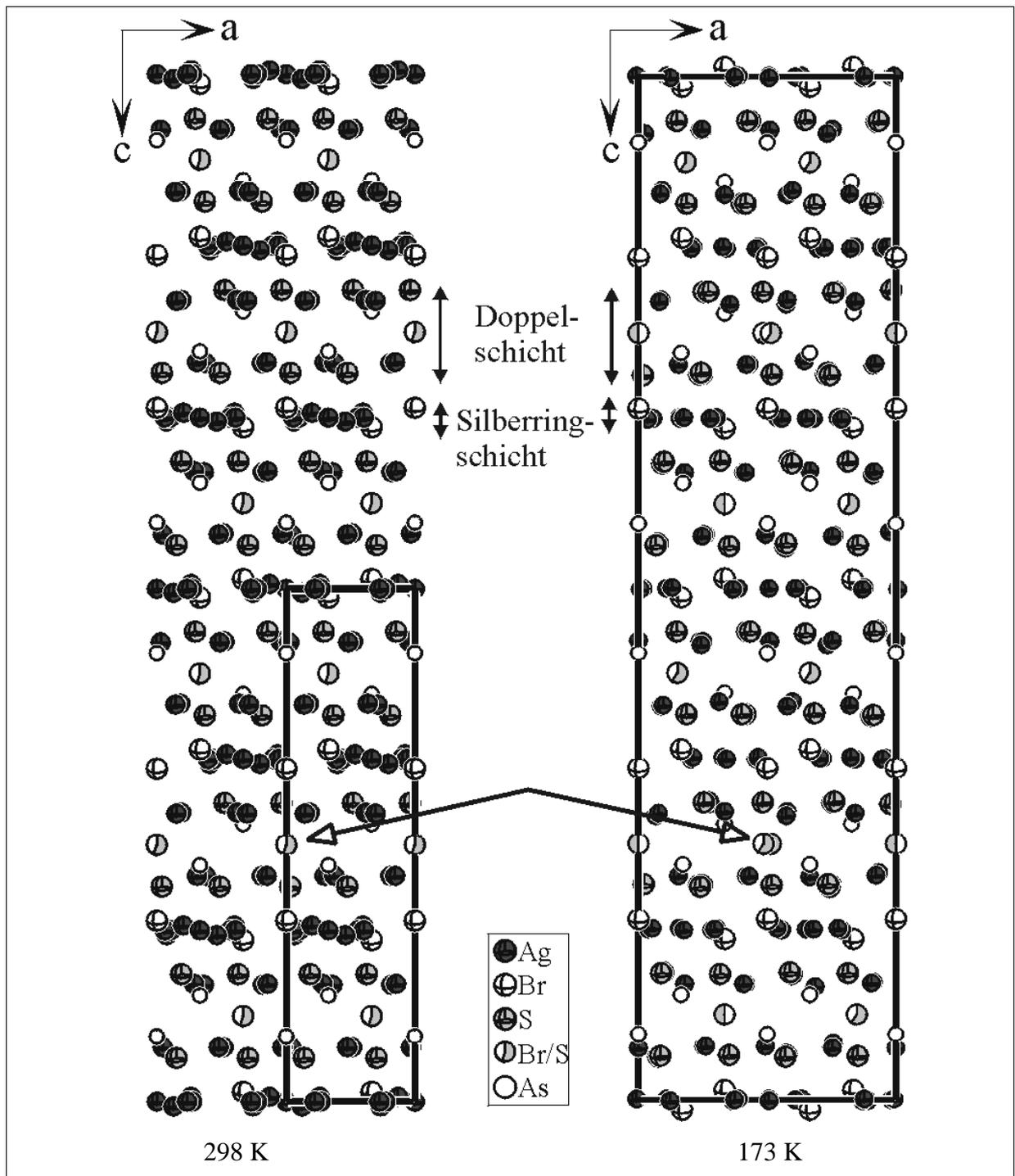


Abb. 5.62: Strukturausschnitte der Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Projektion entlang der a -Achse. Mit einem Pfeil ist der Shift der Br/S-Position markiert. Der Bromanteil der gemischtbesetzten Lagen ist grau gezeichnet. Die Pfeile markieren die gegeneinander versetzten Brom/Schwefel-Lagen.

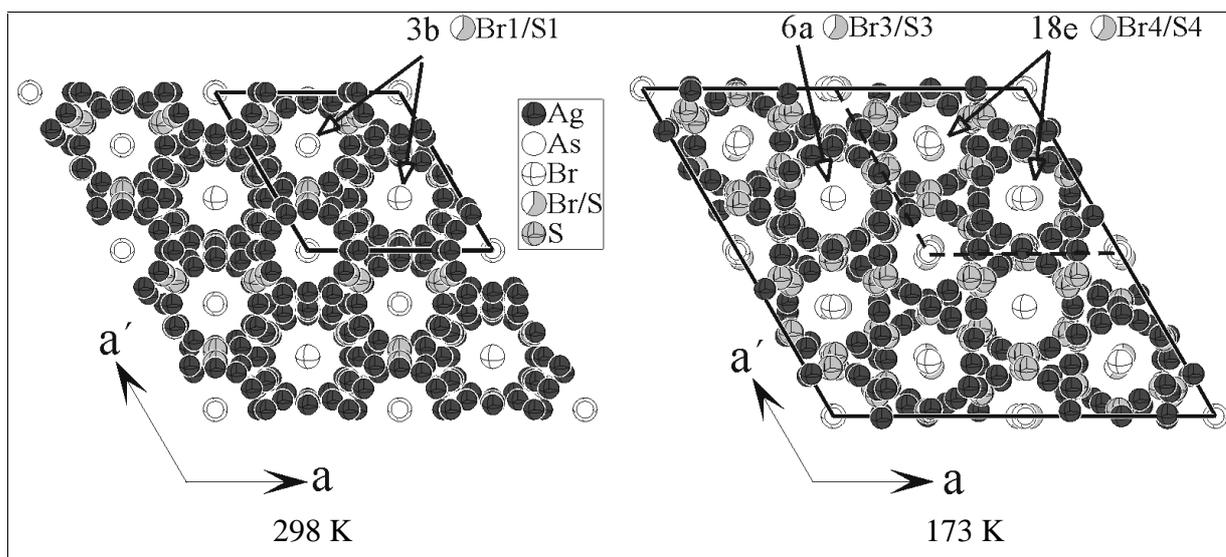


Abb. 5.63: Strukturausschnitte der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Projektion entlang der c-Achse. Mit Pfeilen ist der Shift der 18e-Br/S-Position gegenüber der 6a-Br/S-Position in der Tieftemperaturmodifikation im Vergleich zur 3b-Br/S-Position der Raumtemperaturmodifikation markiert. Die 3a- und die 6a-Positionen werden durch darüber liegende Brom-Positionen verdeckt. Im rechten Bild ist die Raumtemperaturzelle durch eine gestrichelte Linie eingezeichnet. Der Bromanteil der gemischtbesetzten Lagen ist in der Legende grau gezeichnet.

Die zwei kristallographisch unterschiedlichen Br/S-Positionen der Tieftemperaturmodifikation unterscheiden sich in der Anordnung der umgebenden Silberionen und dem Grad der Mischbesetzung. Während die 3b-Position bei Raumtemperatur durch 6 Silberionen nahezu regulär oktaedrisch umgeben ist, wird bei 173 K nur die 6a-Position (Br3/S3) in dieser Weise durch Ag4 koordiniert (Abbildung 5.64). Die 18e-Position wird verzerrt oktaedrisch durch Silber umgeben. Ag4 weist zwei eng benachbarte Maxima auf, die in Abbildung 5.64 durch die Einführung von zwei Atomen (Ag4da und Ag4db), entsprechend den Modepositionen berücksichtigt wurden. Br3/S3 wird nahezu gleichmäßig durch Brom und Schwefel besetzt. Der (Br3/S3)-Ag4da-Abstand von 2,435 Å lässt sich einer Ag-S-Bindung und der (Br3/S3)-Ag4db-Abstand von 2,809 Å einer Ag-Br-Bindung zuordnen.

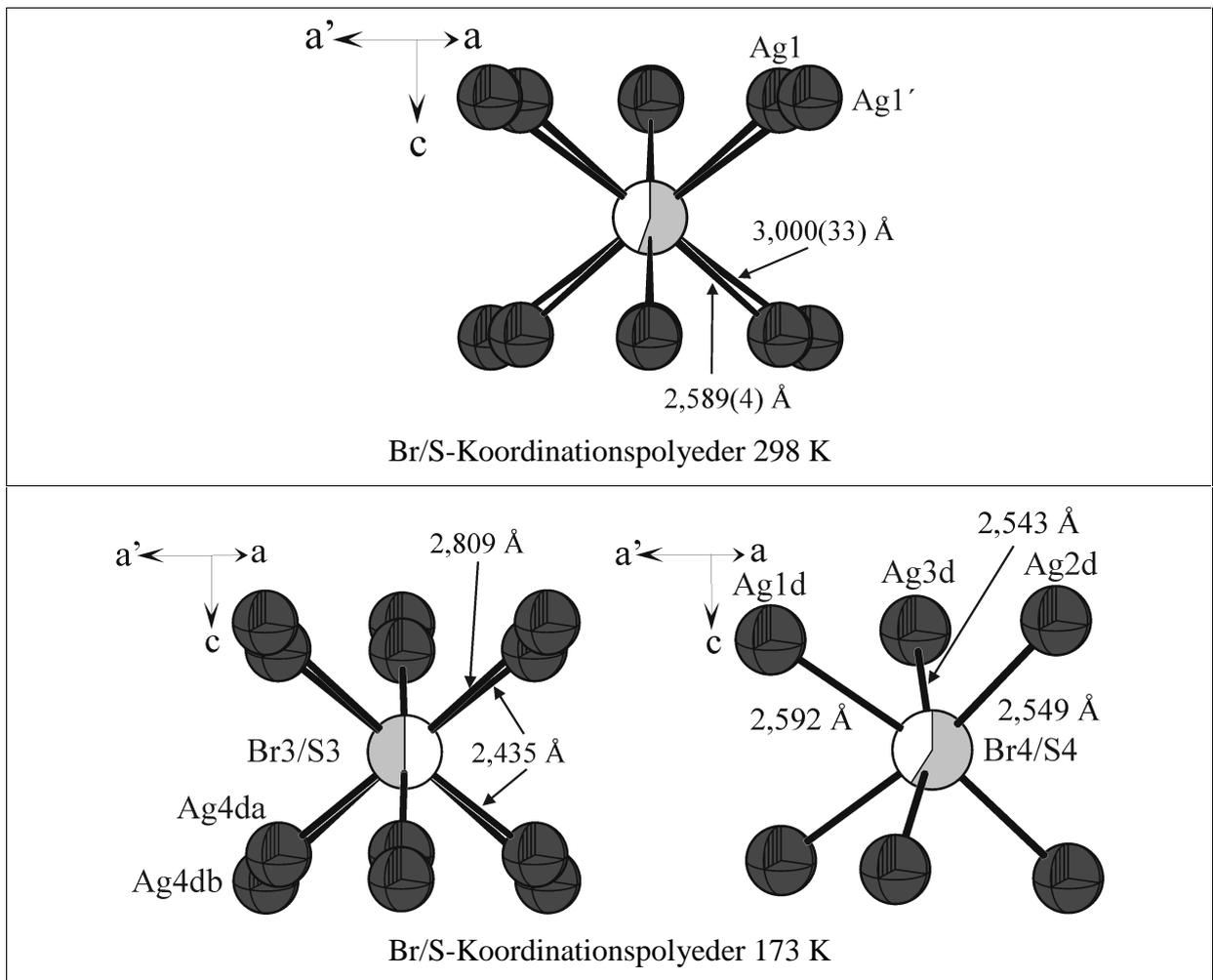


Abb. 5.64: Br/S-Koordinationspolyeder der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$.

Man kann somit konstatieren, dass bei einer Besetzung der Br3/S3-Position durch Schwefel nur die Ag4da und bei einer Besetzung durch Brom nur die Ag4db-Position von Silber eingenommen wird.

Das Silber-Koordinationspolyeder der Br4/S4-Position weicht stark von der idealen Oktaedersymmetrie ab. Die Besetzung dieser Position mit Brom ist signifikant höher als auf der Br3/S3-Lage. Ein Splitmodell für Silber im Bereich der Br4/S4-Position mußte nicht eingeführt werden.

Strukturelle Unterschiede in den Silberringschichten

Lenkt man sein Augenmerk auf die Anordnung der Silberionen in den Silberringschichten der Tieftemperaturmodifikation, fällt auch dort ein Unterschied zur Raumtemperaturmodifikation auf. In der Tieftemperaturmodifikation liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Silberringe vor, die sich in der Orientierung der Silberionen relativ zu den Thiometallat-

Gruppen unterscheiden. Beim Phasenübergang ändert sich die Gestalt des für die Koordination der Silberionen mitbestimmenden S_6 -Oktaeders, welches aus je zwei Thiometallat-Gruppen gegenüberliegender polyanionischer Doppelschichten aufgebaut wird. In Abbildung 5.65 sind die entsprechenden Thiometallat-Gruppen der Raum- und Tieftemperaturmodifikation gegenübergestellt. Die Symmetrie der Thiometallat-Gruppen um As1 ändert sich gegenüber der Raumtemperaturmodifikation nicht, jedoch wird das gesamte Polyeder in der c-Achse um ca. $1,8^\circ$ verkippt und ändert somit seine Lage relativ zu den übrigen Gitterrichtungen.

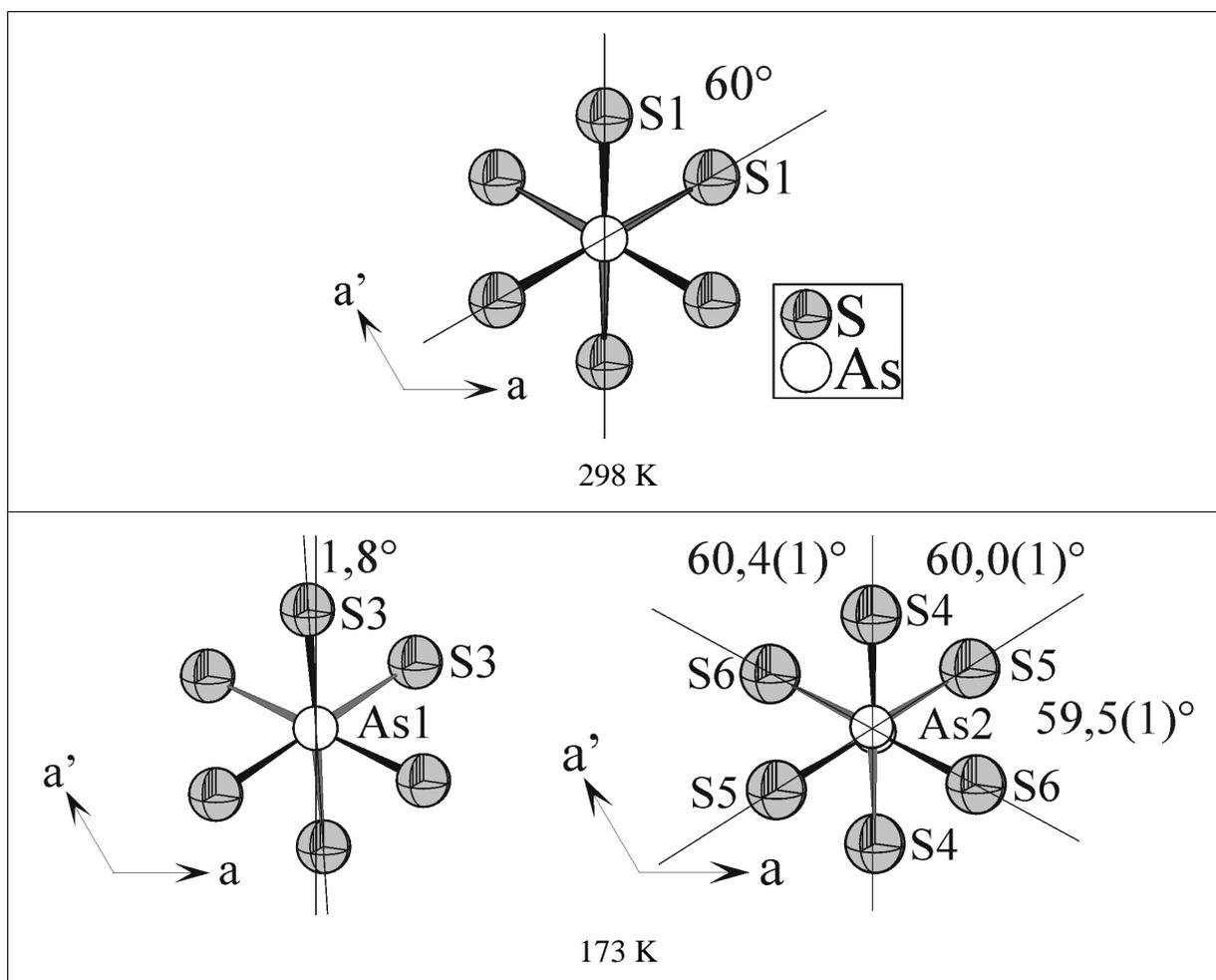


Abb. 5.65: Benachbarte Thiometallat-Gruppen aus gegenüberliegenden polyanionischen Doppelschichten der Raum- und Tieftemperaturmodifikation von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Blick entlang der c-Achse. Die Hilfslinien dienen zur Verdeutlichung der Verkipfung und Verzerrung der Thiometallat-Gruppen. Im rechten unteren Bild sind die Torsionswinkel S-As-As-S angegeben. Zur Unterscheidung der Thiometallat-Gruppen wurden die Bindungen in unterschiedlichen Graustufen dargestellt.

Drastischere Änderungen sowohl in der Symmetrie der Thiometallat-Gruppen, als auch in deren Anordnung zueinander, ist bei dem aus As2 und S4, S5 und S6 aufgespannten Oktaeder

zu beobachten. Die Symmetrie wird von C_{3v} auf C_1 erniedrigt. In Richtung der c-Achse findet eine Versetzung der Thiometallat-Gruppen gegeneinander statt. Die Torsionswinkel zwischen den Schwefelatomen benachbarter Thiometallat-Gruppen sind in Abbildung 5.65 aufgeführt. Alle weichen signifikant vom idealen Torsionswinkel von 60° ab.

Der Einfluss der Umorientierung der Thiometallat-Gruppen wird im folgenden Kapitel, das sich mit der Silberteilstruktur selbst beschäftigt, diskutiert.

5.5.5.3 Die Silberteilstruktur der Tiefemperaturphase von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Sowohl bei den jpdf's der Silberatome in der polyanionischen Doppelschicht, als auch innerhalb der Silberringschichten, lässt sich ein hohes Maß an Nichharmonizität beobachten, die sich in stark strukturierten Isoflächen äußert. Aufgrund der zu erwartenden, geringen Mobilität der Silberionen bei 173 K kann vermutet werden, dass es sich bei diesem Verhalten nicht um thermische Bewegung der Silberionen, sondern um eine statistische Ausordnung von Silber um die Gleichgewichtspositionen der Raumtemperaturstruktur handelt.

Silberverteilung innerhalb der polyanionischen Schichten

Exemplarisch für die Silberverteilung innerhalb der polyanionischen Schichten sind die jpdf's von Ag3 und Ag4 mit den entsprechenden Koordinationspolyedern in Abbildung 5.66 dargestellt. In beiden Fällen wird sowohl die (Br/S)-S-S-Fläche, als auch das Tetraederzentrum des jeweiligen Koordinationspolyeders besetzt. Im Widerspruch zu den Ergebnissen der temperaturabhängigen Untersuchungen der Iodide, wo gezeigt werden konnte, dass Silber bei tiefen Temperaturen bevorzugt niedrigkoordinierte Positionen populiert, ist die tetraedrische Position signifikant besetzt. Dieser Umstand deutet auf ein „Einfrieren“ der Silberionen im Bereich der bei Raumtemperatur beobachteten Positionen hin.

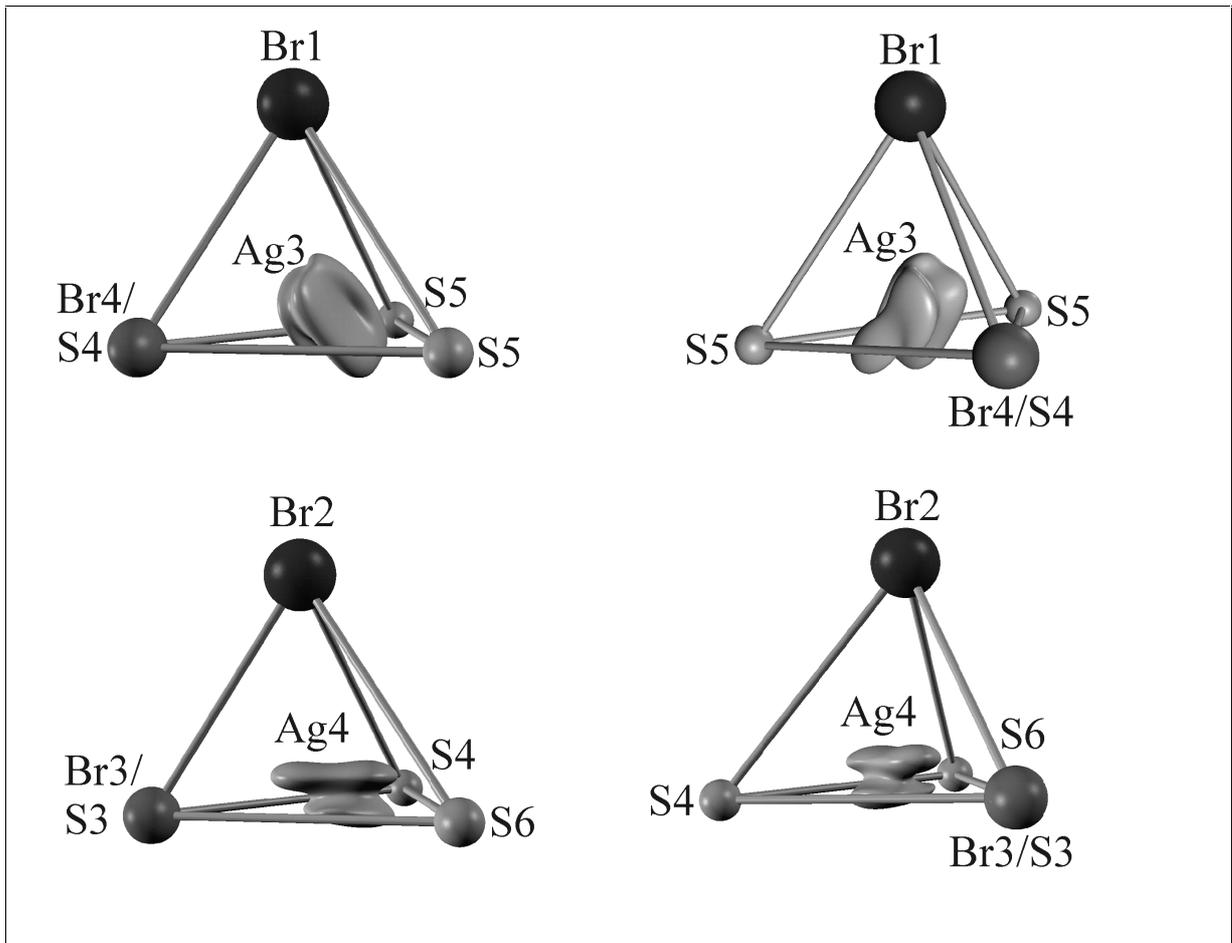


Abb. 5.66: jpdf ausgesuchter Silber-Positionen der polyanionischen Doppelschichten in der Tieftemperaturphase von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Deutlich ist das nichtharmonische Verhalten des Silbers, das durch eine statistische Ausordnung hervorgerufen wird, zu erkennen.

Silberverteilung innerhalb der Silberringschichten

Die Verteilung der Silberionen innerhalb der Silberringschichten unterscheidet sich im Vergleich zur Raumtemperaturmodifikation signifikant.

Der aus Ag_5 aufgebaute Silberring besitzt eine der Raumtemperaturmodifikation vergleichbare Silberverteilung. Sowohl die tetraedrischen und trigonalen, als auch die linearen Positionen im Bereich des S_6 -Oktaeders, werden durch die Silberionen besetzt (Abbildung 5.67, links). Es fällt aber eine höhere Gewichtung der linearen Position zwischen den Schwefelpositionen auf, die sich in einer Konzentrierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in diesem Bereich äußert. Drastischere Änderungen der Silberverteilung sind bei dem zweiten Silberring, der sich um die Flächen des aus den Atomen S_4 , S_5 und S_6 aufgespannten S_6 -Oktaeders gruppiert, zu beobachten (Abbildung 5.67, rechts).

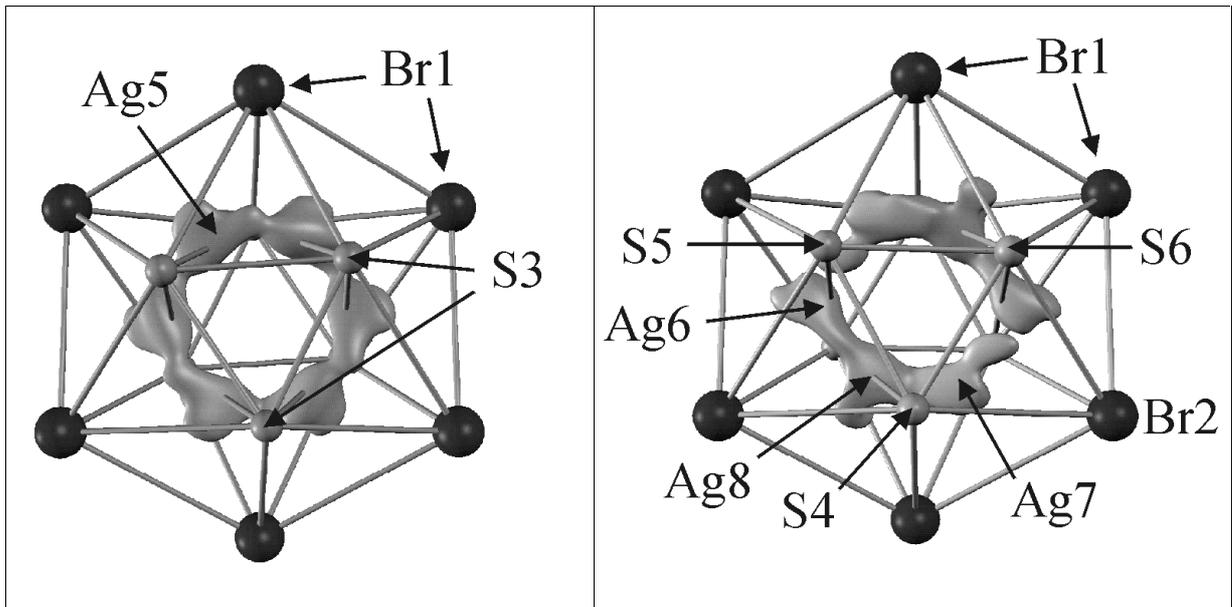


Abb. 5.67: jpdf's ausgesuchter Silber-Positionen der Silberring-Schichten in der Tieftemperaturphase von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Deutlich ist das nichtharmonische Verhalten von Silber, das durch die statistische Ausordnung hervorgerufen wird, zu erkennen.

Zwischen der Ag6- und Ag7-Position ist eine Unterbrechung in der jpdf des Silberringes zu erkennen, die in der Raumtemperaturmodifikation nicht auftaucht.

Eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Silber kann im Bereich der Ag8-Position, sowohl in linearer (S4 und S6) als auch in tetraedrischer Koordination (S4, S6 und Br1 (2x)) lokalisiert werden.

Aufgrund der nur zum Teil erfolgten Ausordnung des Silbers im Bereich der Silberringe ist mit einiger Wahrscheinlichkeit eine zweite Phasenumwandlung bei Temperaturen unterhalb 173 K zu erwarten, in der auch die Silberionen des zweiten Ringes ausordnen. Zur Klärung dieses Sachverhalts sind Strukturuntersuchungen bei Temperaturen unter 173 K notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt werden konnten.

5.5.6 Hochtemperaturstrukturuntersuchungen des Silber(I)-bromid-Thiometallats $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

5.5.6.1 Einleitung

Aufgrund der in Kapitel 5.5.4 diskutierten strukturellen Gemeinsamkeiten der Raumtemperaturphasen des Silber(I)-bromid-Thiometallats und den Silber(I)-iodid-Thiometallaten lag die Untersuchung der Hochtemperaturstrukturen nahe. Zur Bestimmung der Diffusionspfade von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ wurden Hochtemperaturstrukturuntersuchungen am Einkristall durchgeführt. Neben einer Raumtemperaturmessung wurden weitere Daten bei 348 K, 373 K, 398 K, 423 K, 473 K, 523 K und 573 K gesammelt. Die Kristalle wurden in evakuierten Quarzglasampullen fixiert und bei den angegebenen Temperaturen vermessen. Die Temperaturen wurden mit einer Genauigkeit von ± 5 K und einer Heizrate von 60 K/h angefahren. Zur Abstandsdiskussion dienten bei den nichtharmonisch verfeinerten Positionen die Maxima der Elektronendichte.

5.5.6.2 Gang der Verfeinerungen der Hochtemperaturstrukturuntersuchungen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

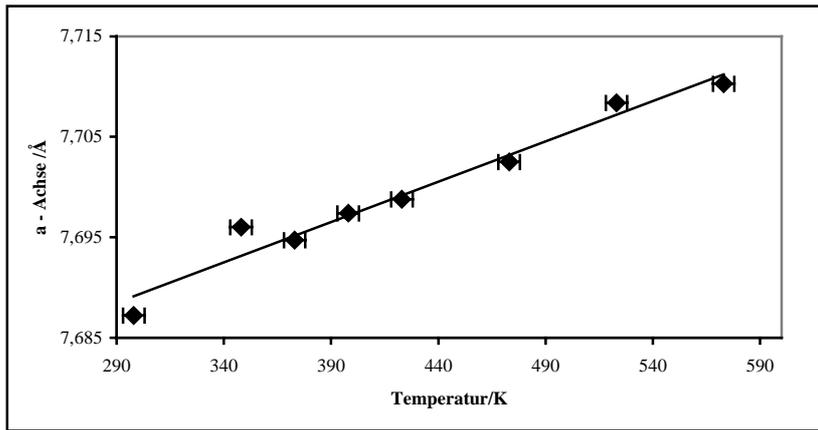
Unter Verwendung des Strukturmodells der 298 K-Struktur wurden die Hochtemperaturstrukturen bei 348 K, 398 K und 423 K mit der gleichen Verfeinerungsstrategie wie bei der Raumtemperaturphase durchgeführt. Zur Bestimmung der Silberionenverteilung wurden die Besetzungsparameter aller Silberpositionen frei verfeinert. Ab 473 K machte die Analyse von Differenzfourierkarten die Notwendigkeit der nichtharmonischen Verfeinerung der Ag4-Position des Silberringes deutlich. Die Parameterzahl wurde dabei um 4 erhöht. Eine nichtharmonische Verfeinerung der restlichen Silberlagen des Silberringes brachte keine signifikante Verbesserung des Strukturmodells. Aufgrund der nahezu identischen Verfeinerungsstrategien bei den Hochtemperaturverfeinerungen und der Raumtemperaturverfeinerung wird auf eine ausführliche Diskussion verzichtet. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Angaben zu den Messparametern sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

Tab. 5.12: Kristallographische Daten und Messparameter der Hochtemperaturstrukturuntersuchungen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

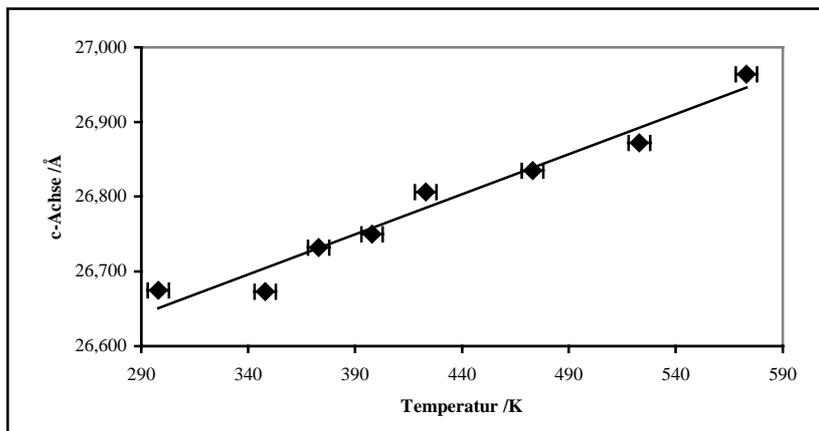
	348 K	373 K	398 K	423 K	473 K	523 K	573 K
Summenformel, M (g mol ⁻¹)				Ag _{4,75} Br _{1,25} AsS _{3,25}			
M (g mol ⁻¹)				791,38			
Raumgruppe, Zellbesetzung				$R\bar{3}m$ (Nr.), Z = 4			
Kristallgröße (mm)				0,20 x 0,16 x 0,12			
Kristallsystem				trigonal			
a (Å)	7,6960(6)	7,6947(6)	7,6974(6)	7,6988(6)	7,7025(6)	7,7084(5)	7,7103(5)
c (Å)	26,673(3)	26,732(3)	26,750(2)	26,806(2)	26,835(2)	26,872(2)	26,964(3)
V (Å ³)	1368,1(3)	1370,8(2)	1372,6(2)	1376,0(2)	1378,8(2)	1382,8(2)	1388,2(2)
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g · cm ⁻³)	5,761	5,750	5,743	5,728	5,717	5,700	5,678
Absorptionskoeffizient							
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	19,7606	19,724	19,6967	19,643	19,608	19,5516	19,475
Diffraktometer				IPDS			
Bildplattenabstand (mm)				60			
φ - Bereich (°)	0 $\leq\varphi\leq$ 138,4	0 $\leq\varphi\leq$ 136,8	0 $\leq\varphi\leq$ 137,6	0 $\leq\varphi\leq$ 138,4	0 $\leq\varphi\leq$ 136,8	0 $\leq\varphi\leq$ 216	0 $\leq\varphi\leq$ 171,2
$\Delta\varphi$ (°)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Absorptionskorrektur				numerisch			
				16 Flächen			
				Größe mit X-SHAPE			
				[Stoe 1996] optimiert			
Anzahl Bilder	173	171	172	173	171	270	214
Belichtungszeit (min)	2,5	3,0	3,0	3,2	3,5	3,8	4,0
2 θ Bereich (°)				3,8 \leq 2 $\theta\leq$ 56,3			
hkl Bereich	-10 \leq h \leq 8	-10 \leq h \leq 8	-10 \leq h \leq 8	-10 \leq h \leq 8			
	-9 \leq k \leq 10	-9 \leq k \leq 10	-9 \leq k \leq 10	-9 \leq k \leq 10			
	-35 \leq l \leq 34	-34 \leq l \leq 34	-34 \leq l \leq 34	-35 \leq l \leq 34	-35 \leq l \leq 35	-35 \leq l \leq 35	-35 \leq l \leq 35
gemessene Reflexe	2966	2976	2961	2683	2974	4784	3787
symmetrieeinabh. Refl.	453	453	448	452	454	458	457
R _{int}	0,0345	0,0336	0,0398	0,0322	0,0338	0,0516	0,0374
davon mit I>3 σ (I)	362	366	347	350	351	356	330
Anzahl der Parameter	62	62	62	62	66	66	66
Strukturverfeinerung				Jana98 [Petricek 1998]			
R (I _{obs} > 3 σ (I _{obs}))	0,0180	0,0185	0,0197	0,0217	0,0203	0,0203	0,0214
wR (I _{obs} > 3 σ (I _{obs}))	0,0249	0,0267	0,0338	0,0368	0,0376	0,0334	0,0304
R (alle Reflexe)	0,0244	0,0254	0,0282	0,0303	0,0303	0,0306	0,0336
wR (alle Reflexe)	0,0455	0,0274	0,0349	0,0376	0,0386	0,0346	0,0314
GooF	1,60	1,59	1,43	1,71	1,72	1,57	1,48
Extinktionskoeffizient	0,25(1)	0,26(1)	0,273(9)	0,273(7)	0,163(3)	0,15(1)	0,035(4)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	0,37/-0,70	0,43/-0,99	0,51/-0,61	0,48/-0,56	0,37/-1,09	0,41/-0,65	0,32/-0,43

5.5.6.3 Diskussion der Hochtemperaturstrukturen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

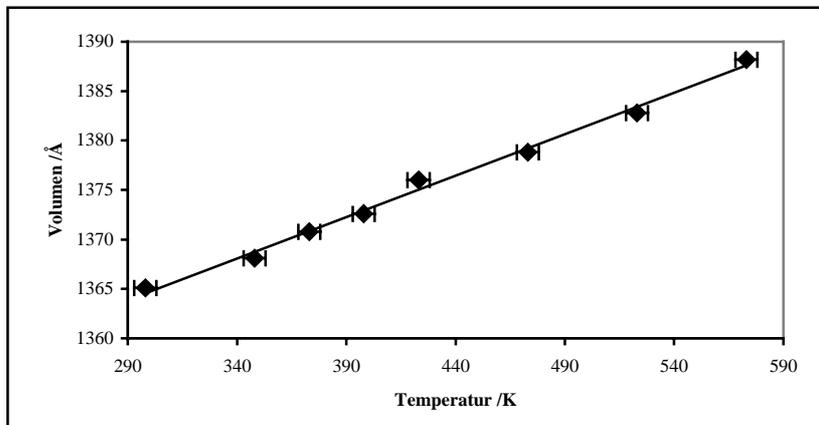
$(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ zeigt im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlungen 1. Ordnung. Die Gitterkonstanten und Zellvolumina steigen mit der Temperatur linear an (Abbildungen 5.68 bis 5.70).

**Abb. 5.68:**

Verlauf der a-Gitterkonstanten von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehler der Gitterkonstanten liegen innerhalb der Markierungen.

**Abb. 5.69:**

Verlauf der c-Gitterkonstanten von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehler der Gitterkonstanten liegen innerhalb der Markierungen.

**Abb. 5.70:**

Verlauf des Zellvolumens von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehler des Zellvolumens liegen innerhalb der Markierungen.

Die Auftragung der isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter von Arsen unterstreicht das isotrope Schwingungsverhalten des Anionenteilgerüsts (Abbildung 5.71). Der lineare Verlauf der Auslenkungsparameter und die Extrapolation auf 0 K bestätigen die Ergebnisse der Thermoanalyse, die keinen Hinweis auf Phasenumwandlungen zeigte. Einzige Ausnahme im Anionenteilgerüst bildet die gemischtbesetzte Br₂/S₂-Lage (Abbildung 5.72). Bei einer linearen Extrapolation auf 0 K resultiert ein Wert von $0,0287 \text{ \AA}^2$. Die signifikante Ab-

weichung resultiert aus der Mischbesetzung, die für das nichtideale Verhalten verantwortlich ist.

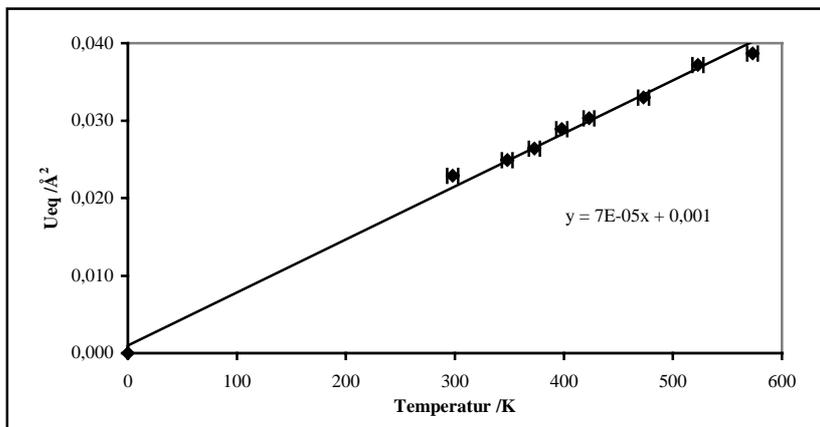


Abb. 5.71:

Verlauf der isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter von Arsen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehler der Auslenkungsparameter liegen innerhalb der Markierungen. Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse bei $0,001 \text{ Å}^2$.

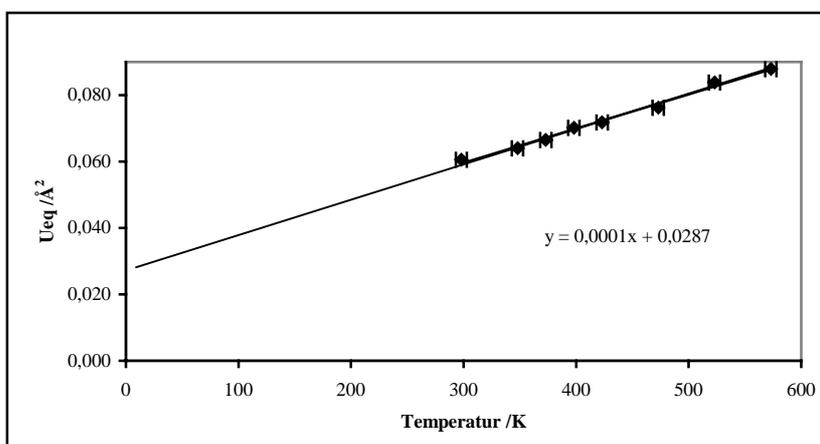


Abb. 5.72:

Verlauf der isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter der Br/S-Position von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehler der Auslenkungsparameter liegen innerhalb der Markierungen. Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse bei $0,0287 \text{ Å}^2$.

Erwartungsgemäß zeigen die Silberionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ kein isotropes Verhalten, was auf das nichtharmonische Schwingungsverhalten und die Überlappungen der einzelnen pdf's zurückzuführen ist. Exemplarisch sind die isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter von Ag1 in Abbildung 5.73 dargestellt.

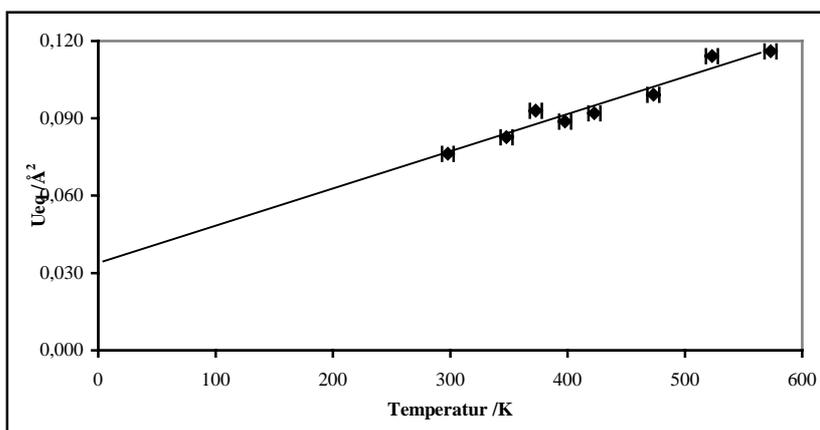


Abb. 5.73:

Verlauf der isotropen, äquivalenten Auslenkungsparameter des Ag1 von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehler der Auslenkungsparameter liegen innerhalb der Markierungen. Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit der Abszisse bei $0,0321 \text{ Å}^2$.

Analog den Silber(I)-iodid-Thiometallaten sind die Änderungen im Silberteilerüst die strukturdominierenden Faktoren, wohingegen das Anionenteilgerüst nahezu unverändert bleibt. Aus diesem Grund konzentriert sich die Diskussion auf die Silberteilerstruktur von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$.

5.5.6.4 Die Silberteilerstruktur von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

In die strukturchemischen Betrachtungen fließen die Ergebnisse der 298 K-Verfeinerung des Kristalls 2 aus Kapitel 5.5.4 mit ein. Aus den insgesamt 8 Untersuchungen lassen sich Rückschlüsse über die Dynamik und die Kinetik der Silberionendiffusion in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ziehen.

Silberverteilung innerhalb der polyanionischen Doppelschicht

Signifikante Unterschiede in den strukturellen Parametern treten bei den Silber1-Positionen (Ag1, Ag1') der polyanionischen Doppelschicht und den Ag4-Positionen des Silberringes auf. Bis 423 K zeigen die Abstände zwischen den Silber1- und den Ag4-Positionen einen uneinheitlichen Trend: Die Abstände variieren abhängig voneinander. Bei Temperaturen über 423 K steigen beide Abstände linear mit der Temperatur an (Abbildung 5.74).

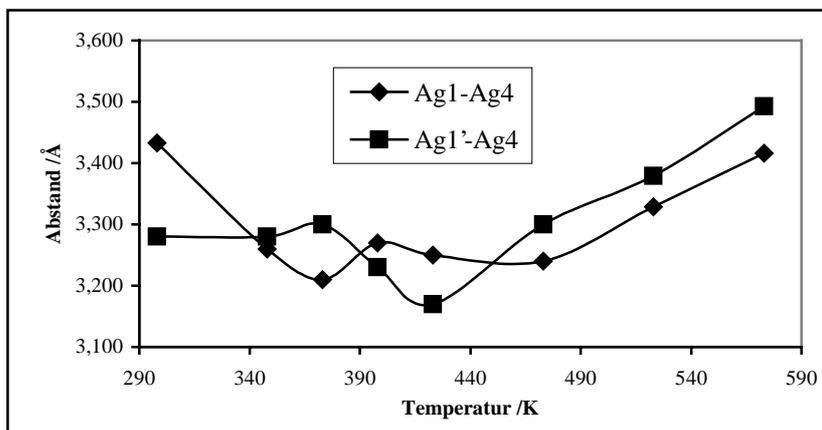


Abb. 5.74:

Verlauf der Ag1-Ag4 und Ag1'-Ag4-Abstände in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Punkte miteinander verbunden.

Die Koordination der Silber1-Position (Modeposition im Maximum der Elektronendichte) ändert sich mit steigender Temperatur nicht. Dennoch sind signifikante Unterschiede in der jpdf zu erkennen (Abbildung 5.75). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Ag1 und Ag1' in Richtung der über die S1-Ecken verknüpften, benachbarten Silber1-Koordinationspolyeder verstärkt sich und deutet einen Diffusionsweg innerhalb der polyanionischen Doppelschicht an.

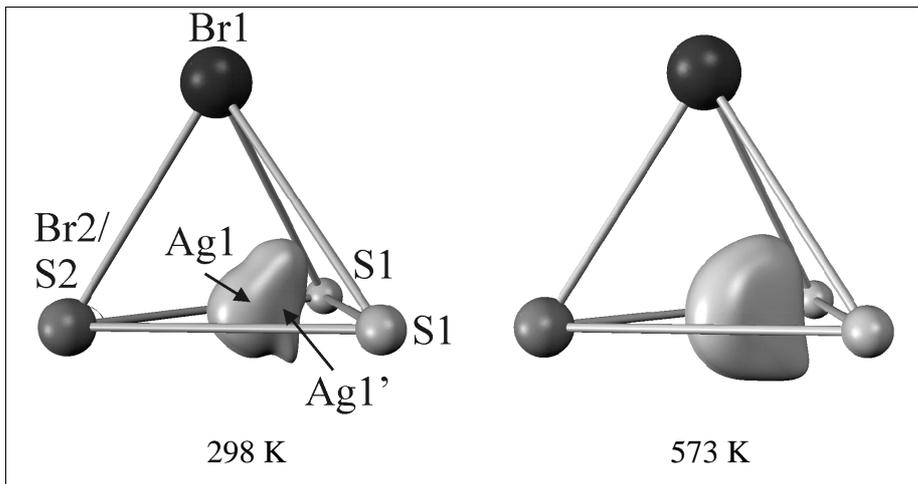


Abb. 5.75:
jpdf der Silber1-
Positionen in
 $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}$
 Ag_3AsS_3 bei 298 K
und 573 K.

In Richtung der Br1-S1-S1-Fläche und somit auf die Silberlingschicht zu, zeigt Ag1 mit steigender Temperatur keine wesentlich stärkere Population, was auf eine geringe Tendenz zur Diffusion des Silbers aus der Doppelschicht in die Silberlingschicht hindeutet. Die Signifikanz der jpdf wurde durch eine Fehleranalyse mittels der Monte-Carlo-Methode nach Kuhs [Kuhs 1992] nachgewiesen. Schnitte durch die Maxima der Ag1 und Ag1'-Position unterstreichen das nichtharmonische Verhalten der Silber1-Positionen (siehe Abbildung 5.76 auf der folgenden Seite).

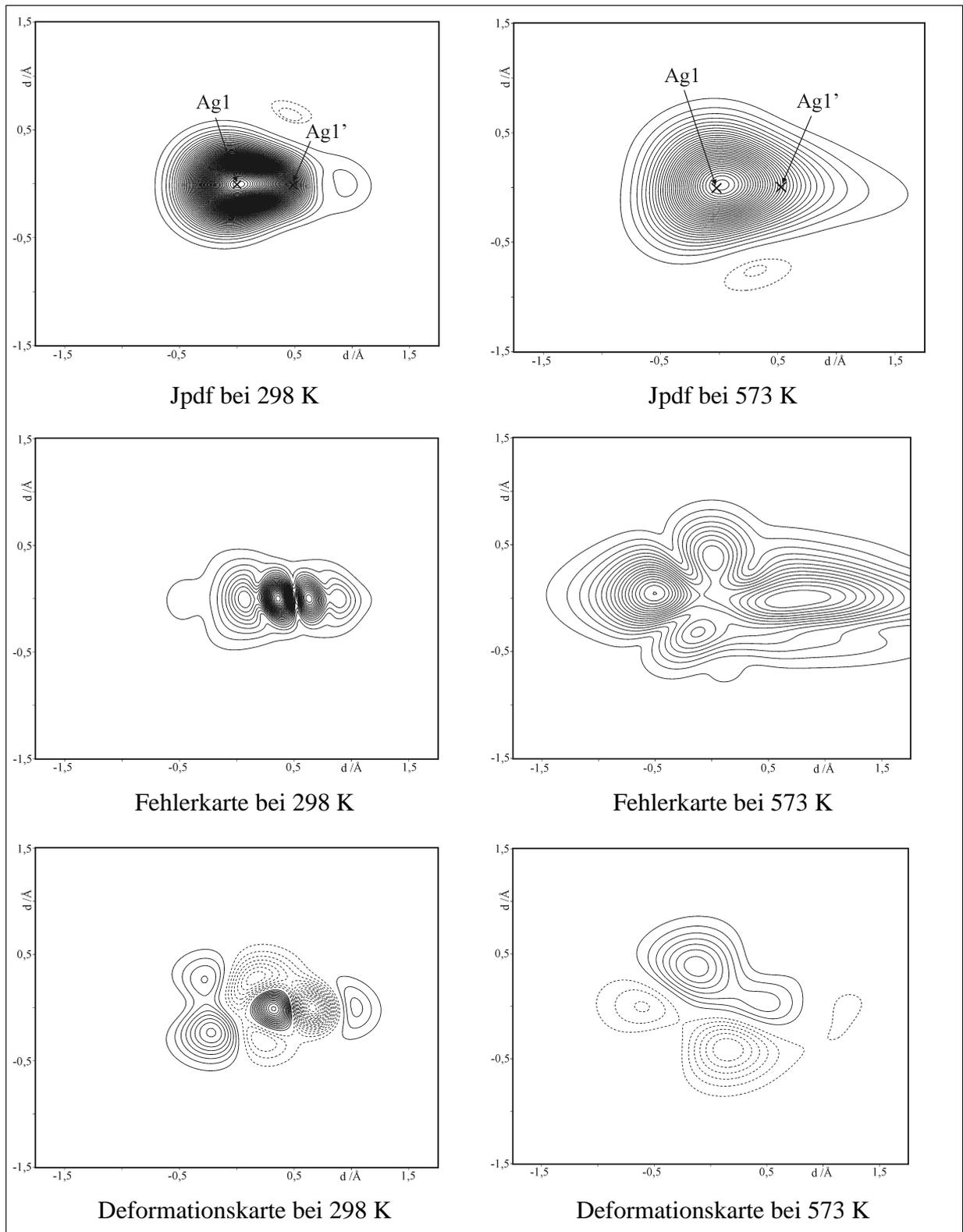


Abb. 5.76: Schnitte durch die Maxima der Elektronendichte von Ag1 und Ag1' in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. **Oben:** Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der jpdf bei 298 K ($3,08/-0,0014 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,05/-0,0005 \text{ \AA}^{-3}$) und bei 573 K ($1,67/-0,011 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,05/-0,005 \text{ \AA}^{-3}$). **Mitte:** Fehlerkarten bei 298 K ($0,28 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinie $0,01 \text{ \AA}^{-3}$) und bei 573 K ($0,018/0 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinie $0,001 \text{ \AA}^{-3}$). **Unten:** Deformationskarten bei 298 K ($0,28/-0,35 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $\pm 0,02 \text{ \AA}^{-3}$) und bei 573 K ($0,15/-0,14 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $\pm 0,02 \text{ \AA}^{-3}$). Die verfeinerten Positionen von Ag1 und Ag1' sind in der jpdf-Map mit Kreuzen markiert. Achsabschnitte in \AA . Negative Konturlinien gestrichelt.

Silberverteilung innerhalb der Silberringschichten

Die Abstände der Silber-Positionen des Silberringes zeigen einen gegenüber den Ag1-Ag4- und Ag1'-Ag4-Abständen umgekehrten Verlauf. Während der Ag2-Ag3-Abstand bis 473 K nahezu invariant ist, zeigt der Verlauf des Ag3-Ag4-Abstandes bis 423 K einen steigenden und ab 423 K einen abfallenden Trend (Abbildung 5.77).

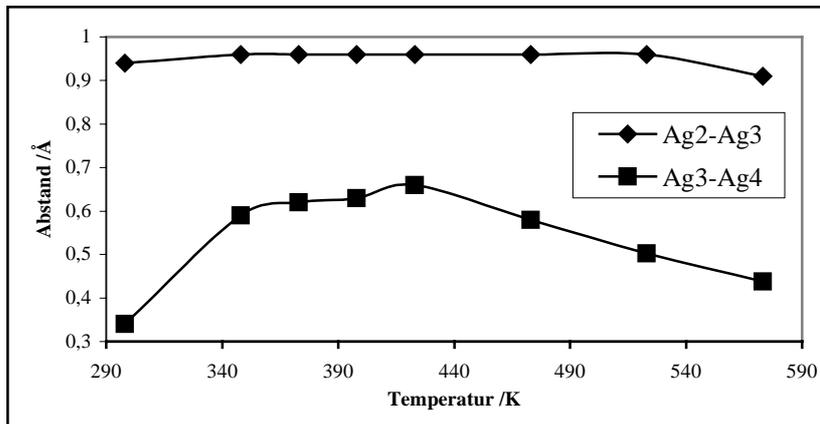


Abb. 5.77: Verlauf der Ag2-Ag3- und Ag3-Ag4-Abstände innerhalb des Silberringes von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ mit steigender Temperatur.

Beide Trends decken sich mit der Besetzungsfaktoränderung der Ag4-Position (siehe Kapitel 5.5.6.5.2). Bis 423 K erniedrigt sich die Besetzung der Ag4-Position, um anschließend wieder auf einen Wert entsprechend dem bei 298 K zu steigen.

Zur Interpretation dieser Ergebnisse spielen die koordinativen Änderungen eine entscheidende Rolle. Die jpdf's der am Silberring beteiligten Atome Ag2, Ag3 und Ag4 sind mit steigender Temperatur immer weniger strukturiert (Abbildung 5.78).

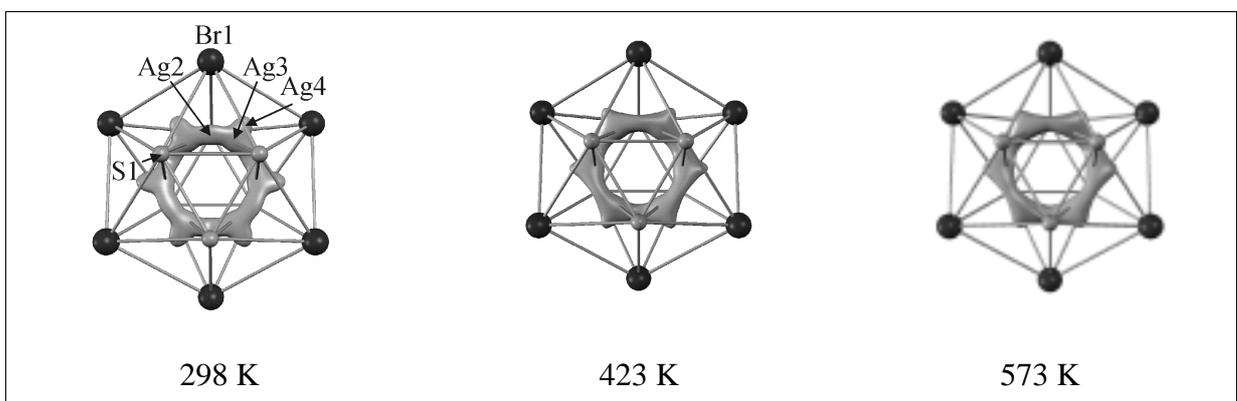
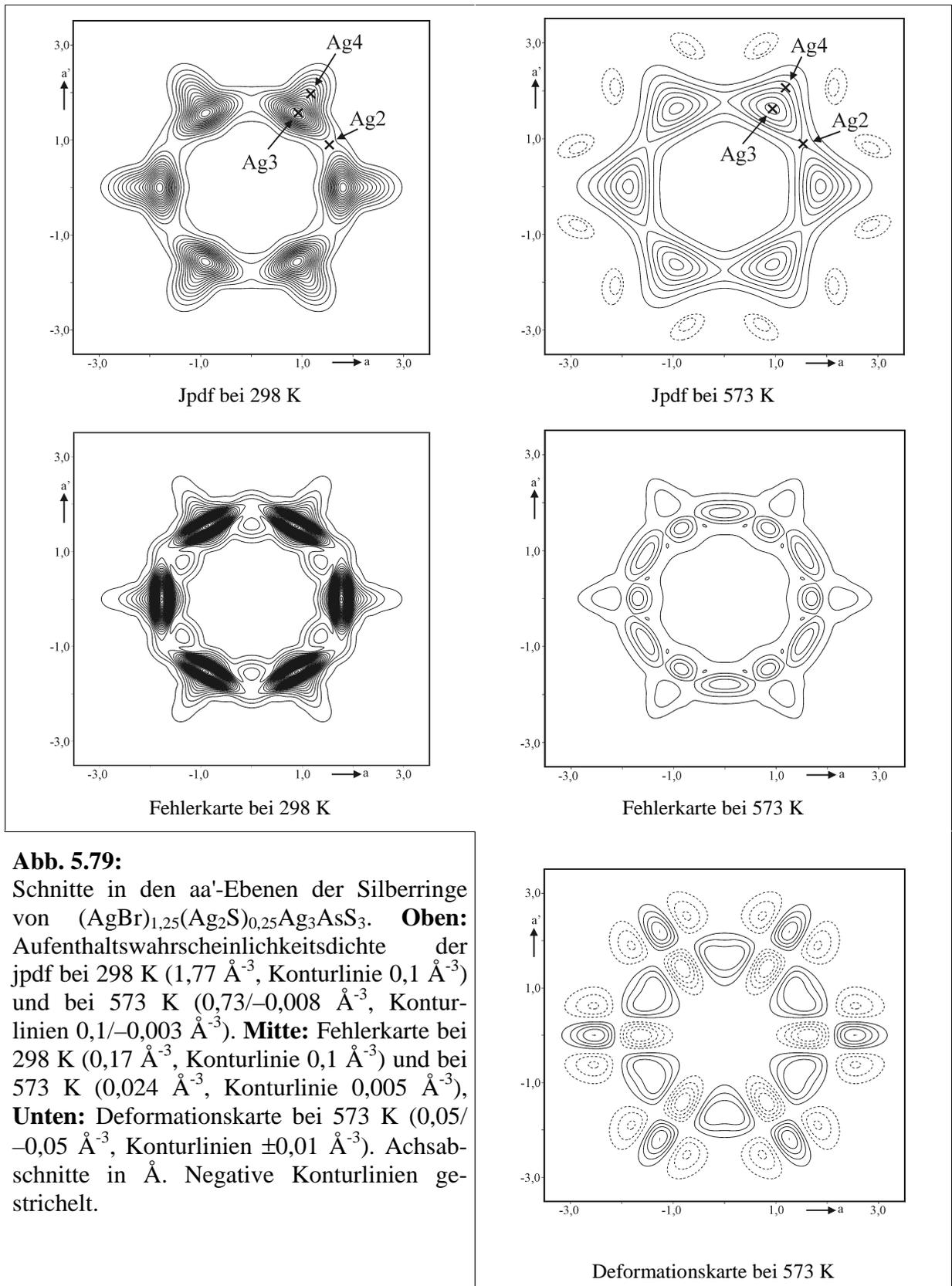


Abb. 5.78: Jpdf's der am Silberring beteiligten Atome Ag2-, Ag3-, und Ag4 von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 298 K, 423 K und 573 K. Blick entlang der c-Achse.

Ein Schnitt durch die aa'-Ebene mit dem Zentrum im Ursprung (0 0 0), in Verbindung mit einer Monte-Carlo-Fehleranalyse (Abbildung 5.79), unterstreicht die Signifikanz der jpdf und deutet auf eine hohe Mobilität der Silberionen hin.



Ag2

Die Koordination von Ag2 ändert sich mit steigender Temperatur nicht, so dass auf eine detaillierte Abstands- und Winkeldiskussion verzichtet wird.

Ag3

Im Gegensatz dazu geht die Koordination von Ag3 durch S1 (2x) nach einer anfänglichen Erniedrigung des Winkels von $176,4(2)^\circ$ auf $172,8(4)^\circ$ mit steigender Temperatur immer stärker zu einer linearen Koordination über (573 K: $177,2(3)^\circ$). Im Besetzungsfaktormaximum der Lage bei 423 K gehen die Bindungswinkel zum Schwefel mit $172,8(4)^\circ$ durch ein Minimum (Abbildung 5.80). Aufgrund der geringen Winkelabweichung von 180° kann man jedoch die Ag3-Position durchaus als annähernd linear von Schwefel koordiniert betrachten.

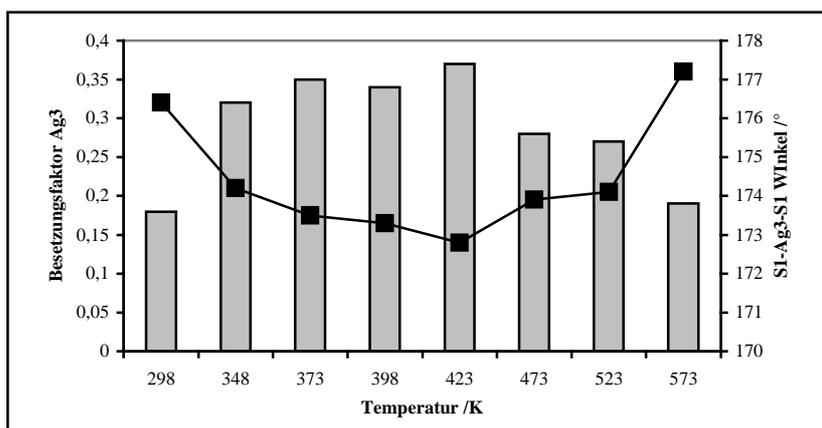


Abb. 5.80:

Vergleich der Besetzungsfaktoren (Säulen) und der S1-Ag3-S1-Winkel (schwarze Quadrate) in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Besetzung und Winkel korrelieren direkt miteinander.

Die Bindungsabstände zu Schwefel bleiben mit Werten von $2,483(2) \text{ \AA}$ (298 K) bis $2,491(5) \text{ \AA}$ (573 K) nahezu unverändert.

Ag4

Die Ag4-Position ist tetraedrisch koordiniert und stellt damit die am höchsten koordinierte Position innerhalb des Silberringes dar. Mit den kürzesten Abständen zu benachbarten Ringen und zur Ag1-Position der polyanionischen Doppelschicht, markiert diese Position die Schlüsselstelle für den Ionentransport.

Unterstrichen wird diese Tatsache durch eine jpdf-Analyse der Ag1/Ag1'- und Ag4-Positionen benachbarter Silberringe (siehe Abbildung 5.81). Die Progression der Ag1'-Position parallel zu der Silberringschicht kann in Abbildung 5.81 ebenfalls verfolgt werden. Wie schon bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ scheint der direkte Diffusionspfad zwischen den Silberringen über die Ag4'-Positionen durch die Halogenid-Positionen gestört zu werden (durch Pfeile in

der Abbildung markiert). Besonders in der jpdf bei 523 K ist eine auffällig flache Form der jpdf im Bereich zwischen den Ag4-Positionen zu beobachten. Bei 573 K wurde die Ag4-Position sowohl mit einer nichtharmonischen Verfeinerung 3. Ordnung als auch 4. Ordnung verfeinert. Das besondere Verhalten von Ag4 konnte durch die nichtharmonische Verfeinerung höherer Ordnung bestätigt werden.

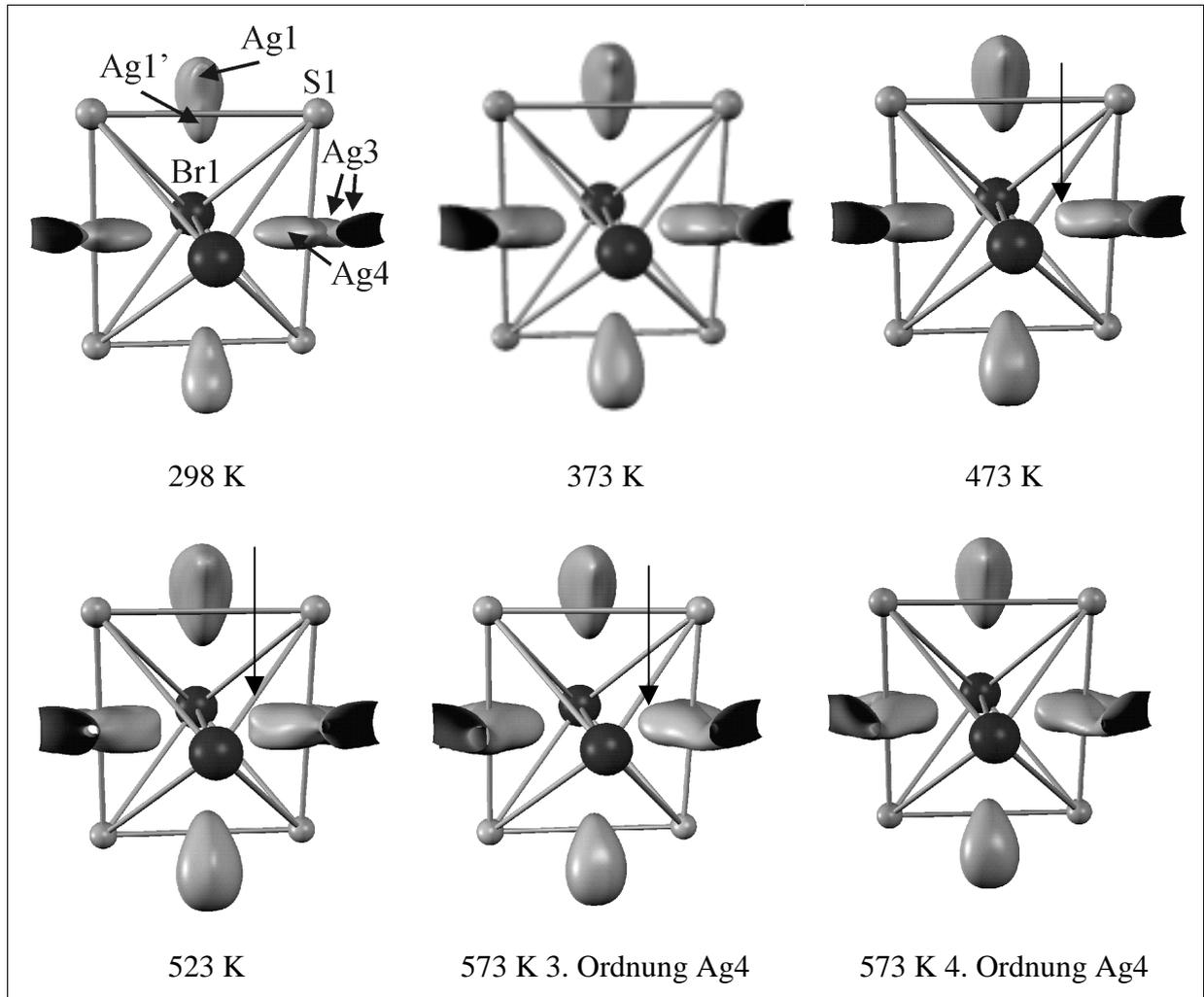


Abb. 5.81: Jpdf-Analyse der Silber1- und Silber1'- und Silber3- und Silber4-Ringionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Ag1 und Ag1' wurden ab 298 K und Ag4 ab 473 K nichtharmonisch (3. Ordnung) verfeinert. Der Pfeil markiert die flache Form der jpdf zwischen den Ag4-Positionen benachbarter Silber1-Ringionen.

Der Besetzungsfaktor der Ag4-Position und die Bindungswinkel zu den Atomen des Koordinationspolyeders korrelieren, analog zu der Ag3-Position, miteinander (Abbildung 5.82).

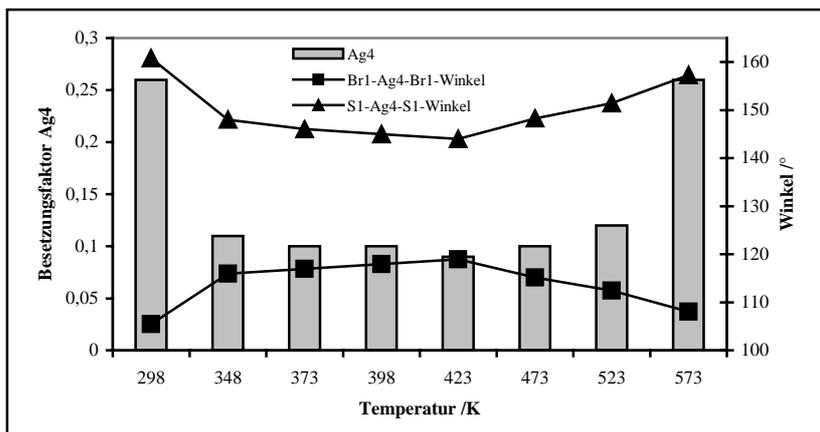


Abb. 5.82:
Gegenüberstellung der Besetzungsfaktoren und der Br1-Ag4-Br1- und S1-Ag4-S1-Winkel in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen.

Detaillierte Angaben zu allen Bindungsabständen und -winkeln sind im Anhang in Kapitel 9.3 zusammengefasst.

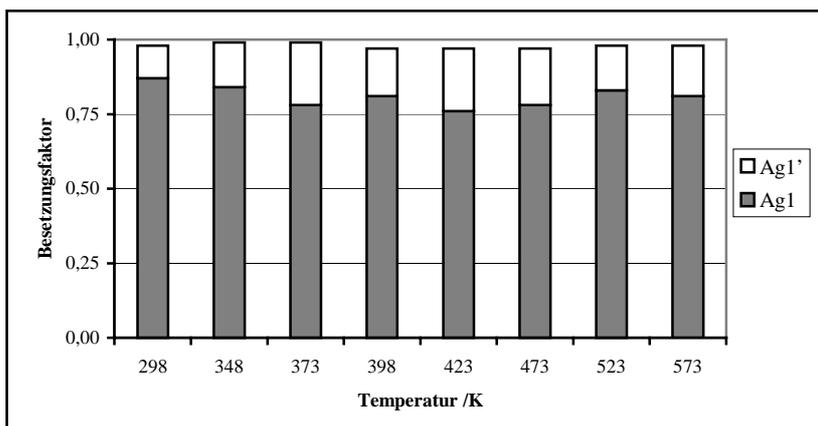
5.5.6.5 Silber-Diffusionspfade in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

5.5.6.5.1 Einleitung

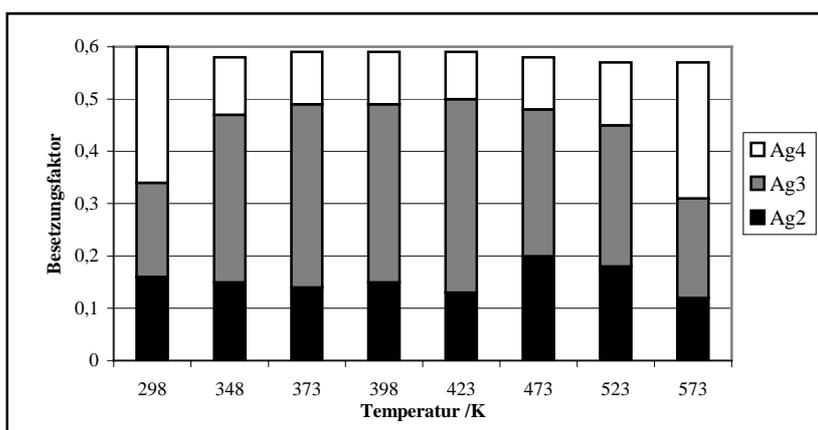
Die Untersuchung der Diffusionswege eines Ionenleiters ist wichtig zum Verständnis des Mechanismus des Ionentransports und bildet die Grundlage zur Optimierung der Ionenleitung. Hinweise für die Ausbildung von Diffusionspfaden innerhalb der polyanionischen Schichten und den Silberringschichten konnten durch die jpdf-Analysen und die Abstands- und Winkelbetrachtung in Kapitel 5.5.6.4 herausgearbeitet werden. Mittels einer Besetzungsfaktoranalyse aller Silberpositionen und der Berechnung von effektiven Einteilchen-Potentialen werden die Diffusionspfade im folgenden untersucht und die Aktivierungsbarrieren für die einzelnen Diffusionsschritte bestimmt.

5.5.6.5.2 Besetzungsfaktoranalyse

Vergleicht man die Summe der Besetzungsfaktoren der Silber-Positionen der anionischen Doppelschicht und der Silberringschicht miteinander, zeigt sich, dass die Summe der Besetzungsfaktoren der Silber-Positionen in den jeweiligen Schichten über den untersuchten Temperaturbereich, innerhalb der Fehlergrenzen, konstant bleibt (Abbildungen 5.83 und 5.84).

**Abb. 5.83:**

Besetzungsfaktoren der Silber1-Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. In der Summe addieren sich die Silber1-Positionen zu einem Besetzungsfaktor von 1.

**Abb. 5.84:**

Besetzungsfaktoren der Ag2-, Ag3-, und Ag4-Position der Silber ring-schicht von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Alle Faktoren addieren sich zu Werten um 0,6.

Ein möglicher Ionentransport zwischen den Schichten ist somit nicht mit einer signifikanten lokalen Änderung des Silbergehaltes verbunden. Zwischengitterplätze mit definierten Elektronendichtemaxima wie bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ konnten nicht gefunden werden. Aus Abbildung 5.84 wird jedoch eine starke Korrelation der Besetzungsfaktoren innerhalb des Silber ringes deutlich. Bis zum Maximalwert bei 423 K wird die Position mit der geringsten Koordinationszahl, die Ag3-Position, auf Kosten der höher koordinierten Ag2- und Ag4-Positionen, vermehrt durch Silber besetzt. Erst ab 423 K zeigt sich der für Silber(I)-Ionen bekannte und auch bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ beobachtete Trend der Besetzung von Positionen mit erhöhter Koordinationszahl durch eine stetige Zunahme von Silber auf der Ag4-Position. Auch die [2+2]-koordinierte Ag2-Position gibt Silber zugunsten der Ag4-Position ab. Das Ergebnis der jpdf-Analyse, das die Ag4-Position als Schlüsselposition des Ionentransports ausgewiesen hat, wird durch die Besetzungsfaktoranalyse bestätigt.

5.5.6.5.3 Analyse der effektiven Einteilchen-Potentiale

Die Analyse der effektiven Einteilchen-Potentiale der Silberionpositionen bestätigen die hohe Mobilität der Silberionen und zeigen die erwarteten niedrigen Aktivierungsbarrieren.

Effektive Einteilchen-Potentiale innerhalb der Silberringe

Untersucht wurde ein Schnitt in der aa' -Ebene von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$, der in der Höhe von $(0\ 0\ 0)$ den Silberring schneidet.

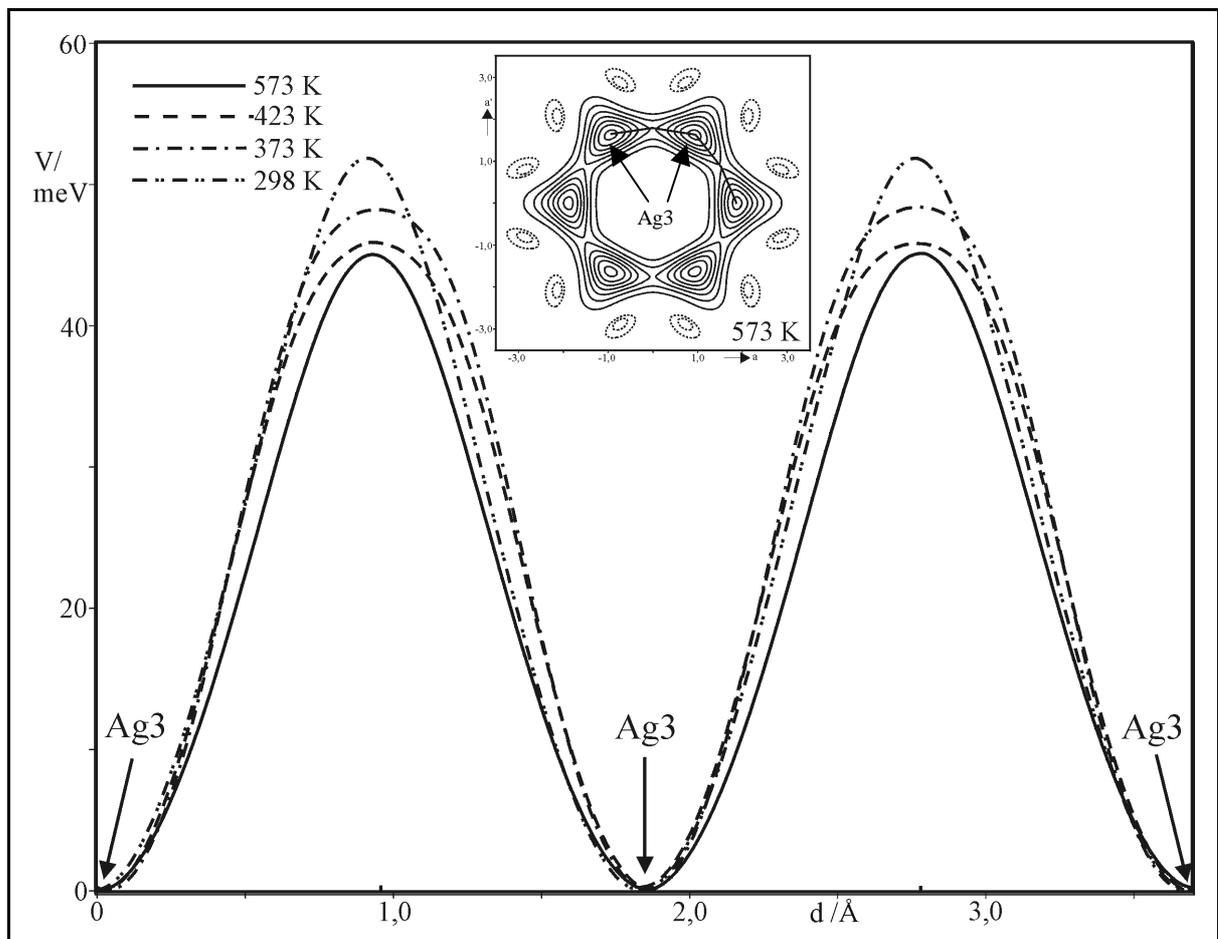


Abb 5.85: Effektive Einteilchen-Potentiale von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. **Mitte:** Schnitt durch die jpdf bei 573 K in der aa' -Ebene (Zentrum bei $(0\ 0\ 0)$) mit dem zur Potentialberechnung gewählten Weg (Linie). Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der jpdf: $(0,73/-0,008\ \text{\AA}^{-3})$, Konturlinien $0,1/-0,001\ \text{\AA}^{-3}$. Das Potential bei 473 K entspricht dem bei 573 K und wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Negative Konturlinien gestrichelt.

Im untersuchten Temperaturbereich liegen die Aktivierungsbarrieren um $0,05\ \text{eV}$. Mit steigender Temperatur erniedrigt sich die Barriere, erreicht bei 473 K ihr Minimum und ändert sich ab dieser Temperatur nicht mehr. Die Potentialbarrieren stimmen gut mit den bei

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ im Bereich der Silberringe bestimmten Werten überein. In beiden Fällen erfolgt der Ionentransport durch eine $\text{S}_2\text{-X}$ -Fläche ($\text{X} = \text{Halogen}$) (Koordinationsverhältnisse: siehe Abbildung 5.78). Somit kann das bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ beobachtete Verhalten, dass $\text{S}_2\text{-X}$ -Flächen niedrige Barrieren begünstigen, bestätigt werden. Der geringere Silbergehalt des Silberringes bei $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (1,75 Formeleinheiten Silber) gegenüber $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ (2 Formeleinheiten Silber) hat dagegen keinen großen Einfluss auf die Barrieren.

Effektive Einteichen-Potentiale zwischen benachbarten Silberringen

Innerhalb der Silberringsschicht besitzen die Ag4-Positionen die kürzesten Abstände zwischen benachbarten Silberringen. Abstände und Besetzungsfaktoren dieser Lage laufen durch ein Minimum bei 423 K (siehe Abbildung 5.84 und Tabelle 10.3.24). Abbildung 5.86 verdeutlicht den Verlauf der effektiven Einteichen-Potentiale der Ag4-Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Potentialbarriere hat bei 298 K einen Wert von 0,24 eV, der dem der impedanzspektroskopischen Untersuchung (0,20 eV) nahezu entspricht. Bei 423 K durchläuft die Potentialbarriere ein Maximum von 0,42 eV um sich dann bei 0,38 eV einzupendeln. Ein Ausreißer bei 473 K mit 0,29 eV kann mit keinen strukturellen Parametern korreliert werden. Der gegensinnige Verlauf der Potentialbarriere im Vergleich zu den Abständen zu Schwefel und Brom und der Besetzung der Ag4-Positionen kann bis zu Temperaturen von 423 K mit einer Verstärkung der Ag4-Br1-Bindung und entsprechend einer Schwächung der Ag4-S1-Bindung korreliert werden (Tabelle 5.13).

Tab. 5.13: Ag4-S1-, Ag4-Br1-Abstände, Ag4-Besetzungsfaktoren und Ag4-Ag4-Potentiale bei unterschiedlichen Temperaturen

	298 K	348 K	373 K	398 K	423 K	473 K	523 K	573 K
Ag4-S1 / Å	2,517(7)	2,58(3)	2,60(2)	2,60(3)	2,61(2)	2,5861(8)	2,5658(7)	2,5395(7)
Ag4-Br1 / Å	2,86(1)	2,69(6)	2,67(5)	2,66(6)	2,64(5)	2,6997(1)	2,7432(1)	2,8195(1)
sof Ag4	0,26(1)	0,11(2)	0,10(1)	0,10(2)	0,09(1)	0,10(2)	0,13(2)	0,26(2)
V / eV	0,24	0,35	0,40	0,40	0,41	0,29	0,38	0,38

Die Tatsache, dass die Potentialbarriere trotz eines Anstiegs der Besetzung und einer Annäherung der Bindungsabstände an die Raumtemperaturwerte, bei erhöhter Temperatur, nicht mehr den Ausgangswert bei 298 K erreicht, resultiert aus einer steigenden Störung aufgrund der thermischen Bewegung des Bromids. Während die Br1-Br1-Abstände sich kaum

verändern ($4,5551(1) \text{ \AA}$ (298 K) auf $4,562(1) \text{ \AA}$ (573 K)), werden die isotropen Auslenkungsparameter im gleichen Temperaturbereich nahezu verdoppelt.

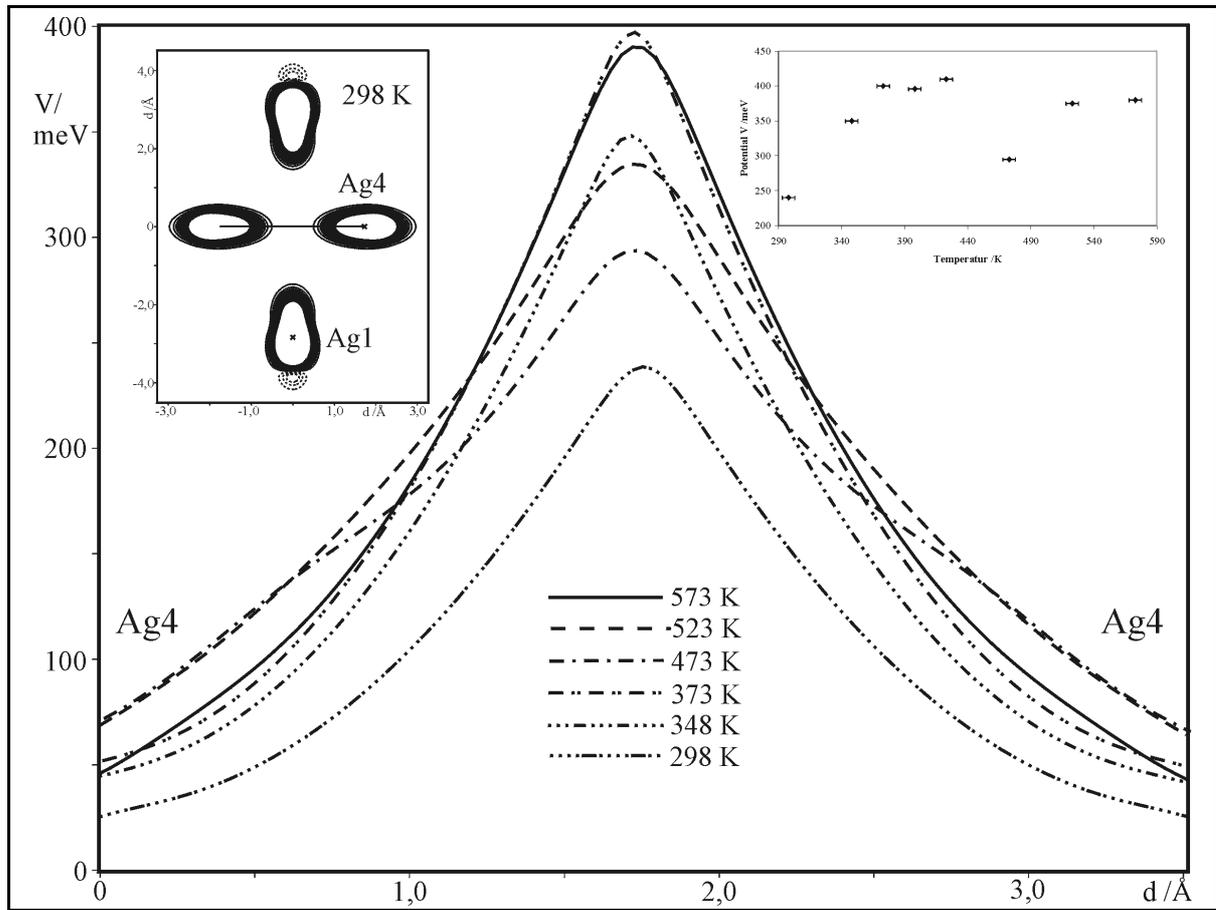


Abb. 5.86: Effektive Einteichen-Potentiale durch die Maxima zweier Ag4-Positionen benachbarter Silberringe von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. **Oben links:** Schnitt durch die jpdf in Höhe benachbarter Ag1 und Ag4-Positionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 298 K mit dem zur Potentialberechnung herangezogenen Weg (Linie). Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der jpdf: $(2,74/-0,04 \text{ \AA}^{-3})$, Konturlinien $\pm 0,01 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$. Negative Konturlinien gestrichelt. **Oben rechts:** Verlauf der Diffusionsbarrieren mit der Temperatur.

Effektive Einteichen-Potentiale zwischen den Silberringen und polyanionischen Schichten

Die Ausbildung eines zweidimensionalen Transportweges unter Beteiligung der Ag1-Position der polyanionischen Doppelschicht und zwei Ag4-Positionen jeweils benachbarter Silberringe deutete sich schon in der jpdf-Analyse in Kapitel 5.5.6.4 an. Schnitte durch die Ag1- und Ag4-Positionen mit dem Zentrum bei $(0,5 \ 0,5 \ 0)$ bestätigen die Ausbildung eines Diffusionsweges. Bei der höchsten untersuchten Temperatur von 573 K erkennt man eine Rückbildung des Diffusionspfades und ein „Zurückweichen“ von Ag4 auf eine mit der Raumtemperaturstruktur vergleichbare Position (siehe Abbildung 5.87).

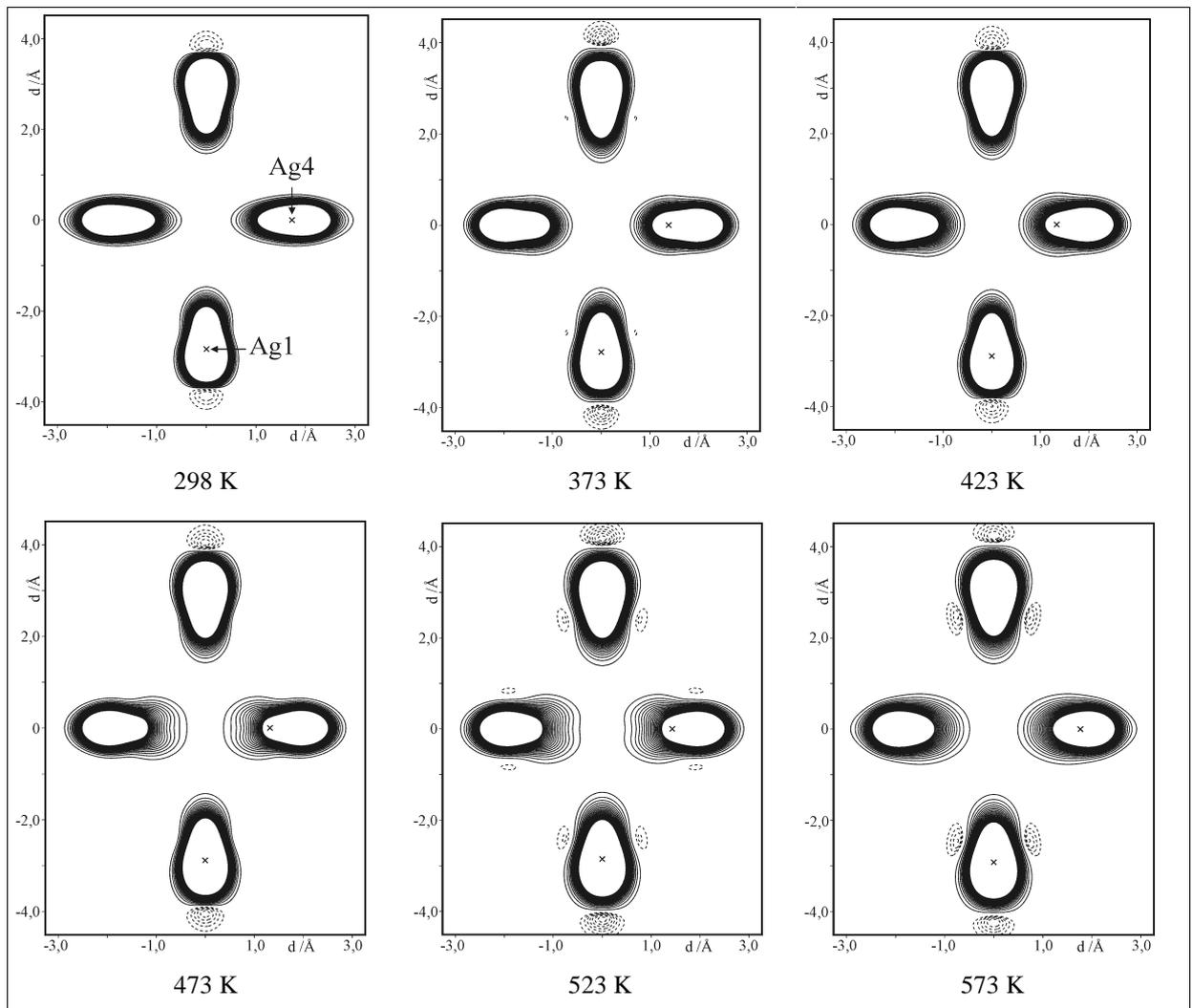


Abb. 5.87: Schnitt durch die Maxima der Elektronendichte der Ag1- und Ag4-Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Zentrum der Schnitte bei $(0,5 \ 0,5 \ 0)$. Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der jpdf's:

298 K: $(2,74/-0,04 \text{ \AA}^{-3})$ Konturlinien $\pm 0,01 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$

373 K: $(2,46/-0,007 \text{ \AA}^{-3})$, Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$

423 K: $(2,03/-0,03 \text{ \AA}^{-3})$, Konturlinien $0,01/-0,005 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$

473 K: $(1,84/-0,02 \text{ \AA}^{-3})$, Konturlinien $0,01/-0,003 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$

523 K: $(1,64/-0,008 \text{ \AA}^{-3})$, Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$

573 K: $(1,51/-0,006 \text{ \AA}^{-3})$, Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$

Die Ag1- und Ag4-Positionen sind durch Kreuze markiert. Negative Konturlinien gestrichelt.

Eine Verfeinerung der Ag4-Position mit Tensoren höher als 3. Ordnung führt zu keiner signifikanten Änderung der jpdf (573 K) und bestätigt diesen Trend.

Die effektiven Einteichen-Potentiale entlang des sich in Abbildung 5.87 abzeichnenden Diffusionsweges sind für ausgesuchte Temperaturen in Abbildung 5.88 herausgezeichnet. Die Potentialbarriere steigt von ca. 0,38 eV bei niedrigen Temperaturen auf ca. 0,47 eV bei 573 K.

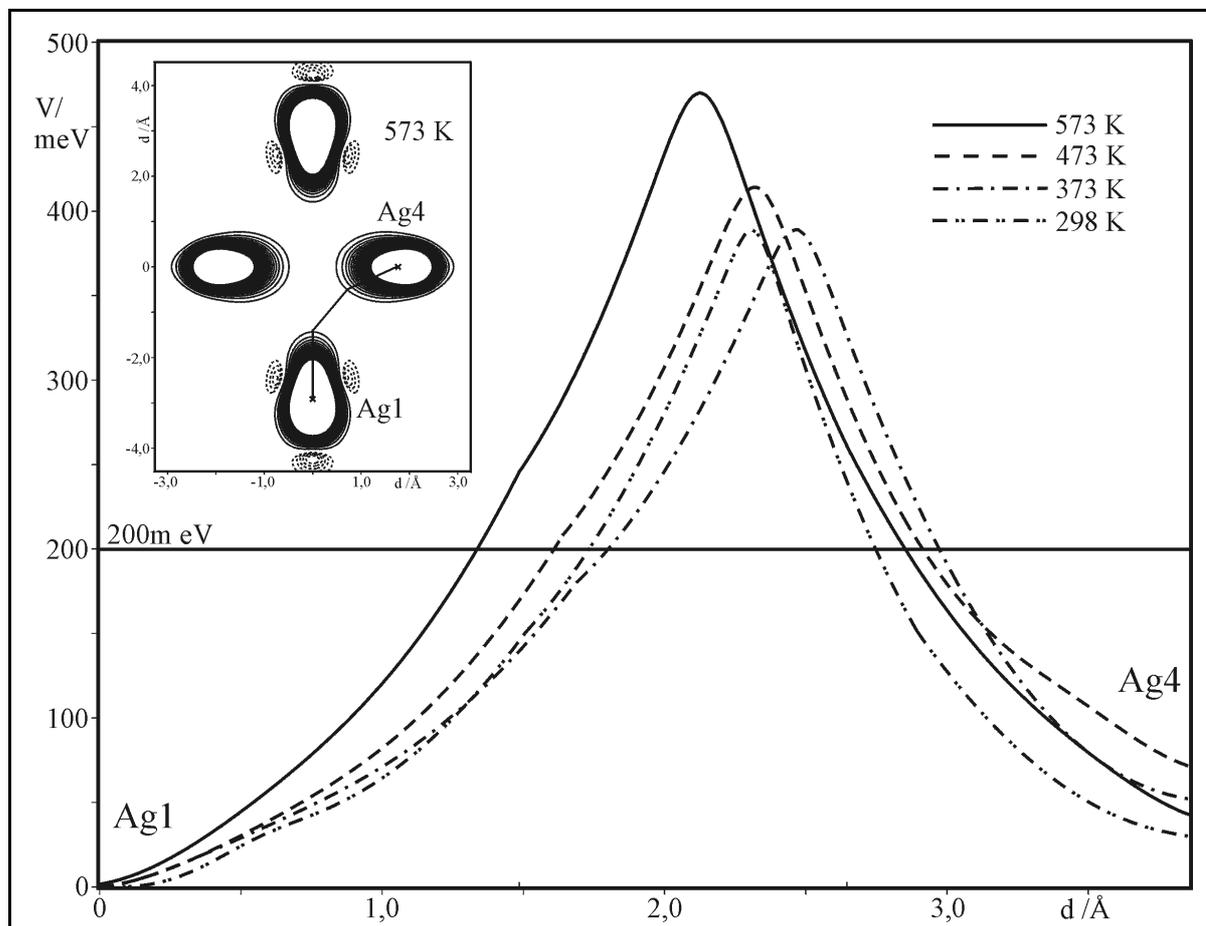
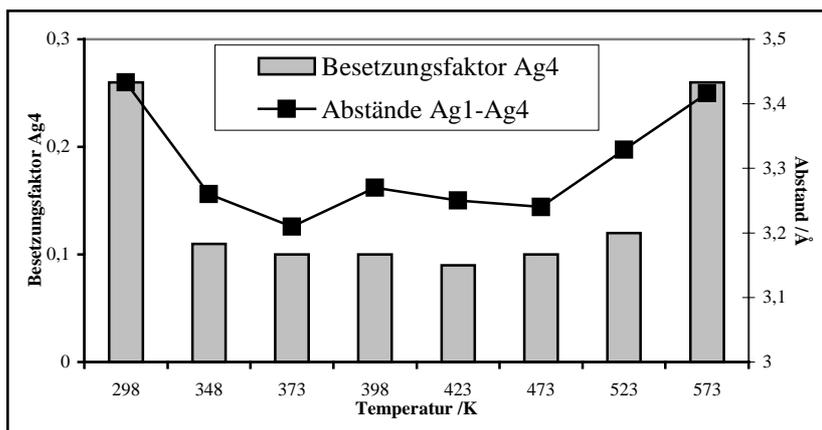


Abb. 5.88: Effektive Einteichen-Potentiale durch die Maxima der Ag1- und Ag4-Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Die waagerechte Linie bei 0,20 eV markiert die aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen bestimmte Aktivierungsenergie der Ionenleitung. **Oben links:** Schnitt durch die jpdf in Höhe benachbarter Ag1- und Ag4-Positionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 298 K mit dem zur Potentialberechnung herangezogenen Weg (Linie). Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der jpdf: $(1,51/-0,006 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$). Negative Konturlinien gestrichelt.

Vergleicht man den temperaturabhängigen Verlauf der Besetzungsfaktoren der Ag4-Position mit den Ag1-Ag4-Abständen, kann man Aussagen über den Einfluss dieser Strukturparameteränderungen machen.

**Abb. 5.89:**

Vergleich der Ag4-Besetzungsfaktoren und den Ag1-Ag4-Abständen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehler der Abstände liegen innerhalb der Markierungen.

Bei sinkender Besetzung der Ag4-Position zwischen 298 K und 423 K und sich verkürzendem Ag1-Ag4-Abstand steigt die Diffusionsbarriere an. Ab 423 K steigt dann die Besetzung und die Abstände verlängern sich wieder, ohne dass sich der Trend bei der Diffusionsbarriere umkehrt. Diese Parameter sind somit ohne Einfluss auf die Barriere. Der Grund für den stetigen Anstieg ist im Diffusionsweg selbst zu suchen. Silber muss beim Platzwechsel durch eine aus Br1 (2x) und S1 aufgespannte trigonale Fläche diffundieren. Bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ konnte gezeigt werden, dass diese Konstellation, im Vergleich zu einer Fläche aus zwei Schwefel und einem Iod, die Diffusionsbarriere aufgrund des geringeren Durchtrittsvolumens negativ beeinflusst. Der Anstieg der Barriere mit der Temperatur kann mit der höheren thermischen Auslenkung der Atome an der Durchtrittsfläche und damit den daraus resultierenden größeren Wechselwirkungen erklärt werden.

Effektive Einteichen-Potentiale benachbarter polyanionischer Doppelschichten

Betrachtet man die Potentialbarrieren zwischen zwei Ag1-Positionen benachbarter Doppelschichten, lässt sich auch eine direkte Diffusion über die $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ -Position nicht ausschließen. An dieser Stelle kreuzen sich die Diffusionswege zwischen den Silberringen und den Ag1-Positionen. Im Gegensatz zum Potentialverlauf zwischen den Ag4-Positionen fällt die Ausbildung von Doppelmaxima zwischen den Ag1-Positionen auf (siehe Abbildung 5.90).

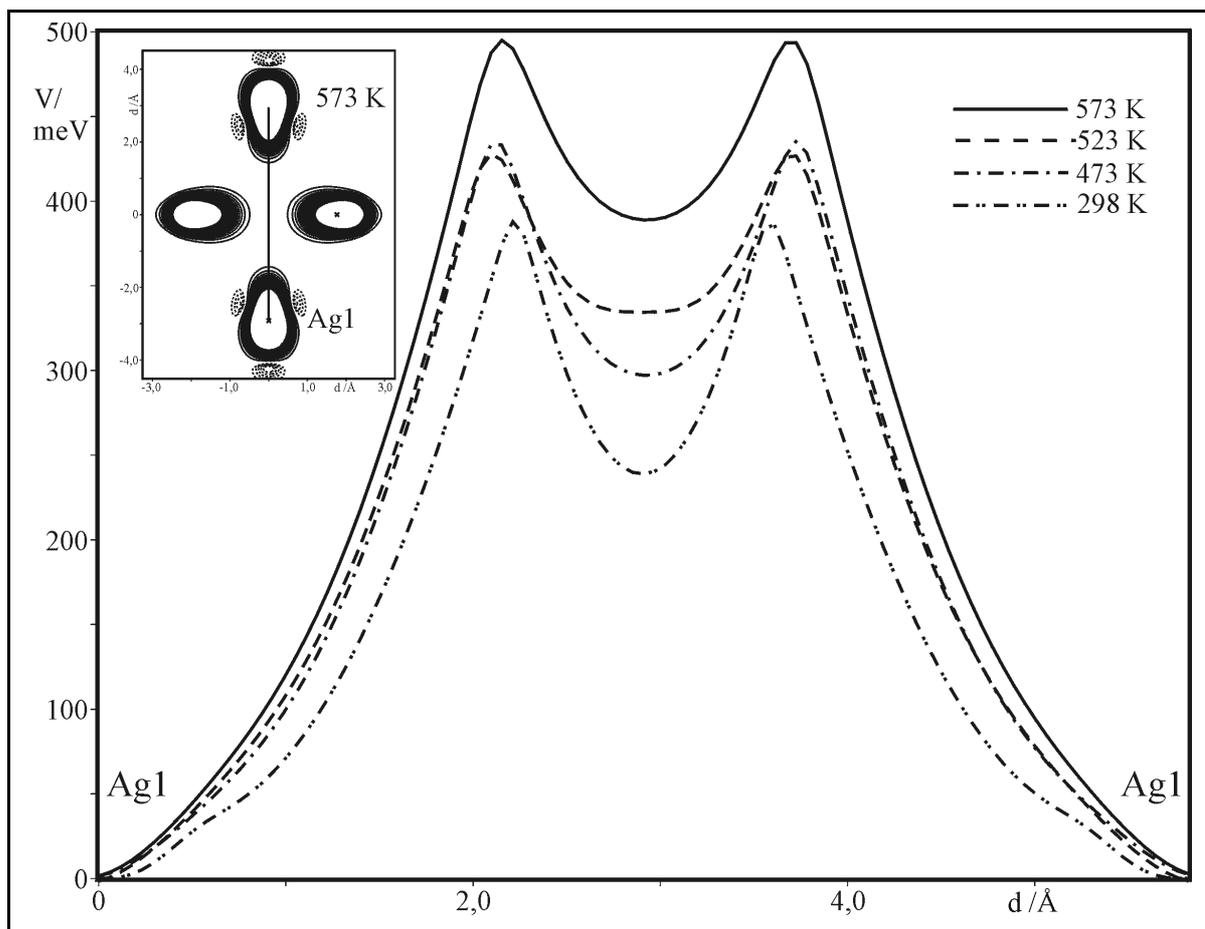
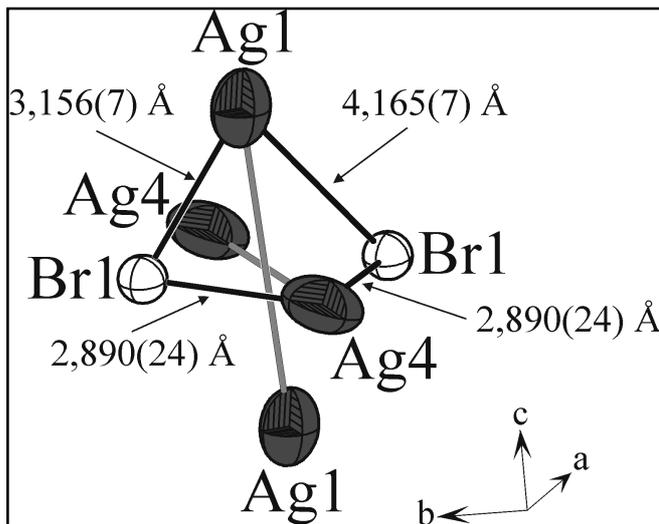


Abb. 5.90: Effektive Einteichen-Potentiale durch die Maxima der Ag1-Positionen aus gegenüberliegenden polyanionischen Doppelschichten von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. **Oben links:** Schnitt durch die jpdf in Höhe benachbarter Ag1- und Ag4-Positionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 573 K, mit dem zur Potentialberechnung herangezogenen Weg (Linie). Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der jpdf: $(1,51/-0,006 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$). Negative Konturlinien gestrichelt.

Grund hierfür sind Abstandsunterschiede der Ag1-Position zu den benachbarten Br1-Positionen, die sich auf der gewählten Potentiallinie in Form von Maxima widerspiegeln. Bei den Ag4-Positionen sind diese Unterschiede nicht vorhanden (siehe Abbildung 5.86). Die Orientierung der anisotropen Auslenkungsparameter unterstützt diese These. Die Auslenkungsparameter der Ag1-Positionen zeigen in Richtung des kürzer gebundenen Br1-Atoms und nicht, wie die Auslenkungsparameter der Ag4-Positionen, aufeinander zu. Aus dem Schnitt durch die jpdf in Abbildung 5.90 wird dieser Umstand jedoch nicht deutlich. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 5.91 ein Strukturausschnitt bei 573 K mit den entsprechenden Auslenkungsparametern dargestellt.

**Abb. 5.91:**

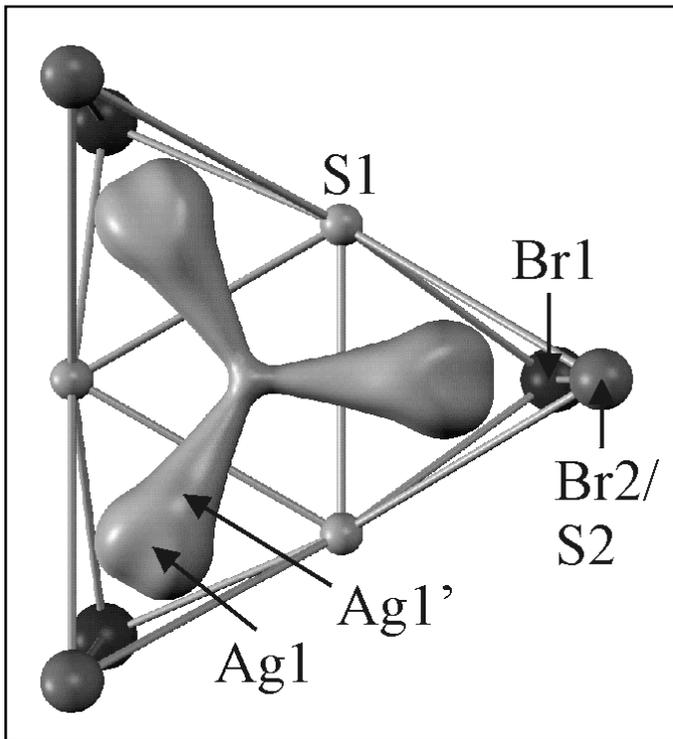
Koordination der Ag1- und Ag4-Position zu Br1 in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 573 K. Hellgraue Linien deuten die zur Potentialberechnung herangezogenen Wege an. Auslenkungsparameter: 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Effektive Einteichen-Potentiale innerhalb der polyanionischen Doppelschichten

Die Form der jpdf's und die Abstände zwischen den Ag1/Ag1'-Positionen lassen auf mehrere Diffusionspfade innerhalb der polyanionischen Doppelschichten schließen. Im folgenden werden alle Möglichkeiten separat diskutiert, wobei die unterschiedlichen Wege anhand der beteiligten Atome benannt wurden.

Ag1'-Ag1'

Innerhalb der polyanionischen Doppelschicht sind sehr geringe Aktivierungsbarrieren zwischen den Ag1'-Positionen zu beobachten. Diffusionspfade bilden sich zwischen den über die S1-Positionen eckenverknüpften Silber1-Koordinationspolyeder aus. Die jpdf's dieses Bereichs der polyanionischen Doppelschicht verdeutlichen diesen Sachverhalt (Abbildungen 5.92 und 5.93).

**Abb. 5.92:**

Jpdf der Silber1-Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Ausschnitt aus der polyanionischen Doppelschicht in der aa' -Ebene mit drei eckenverknüpften Silber1-Koordinationspolyedern.

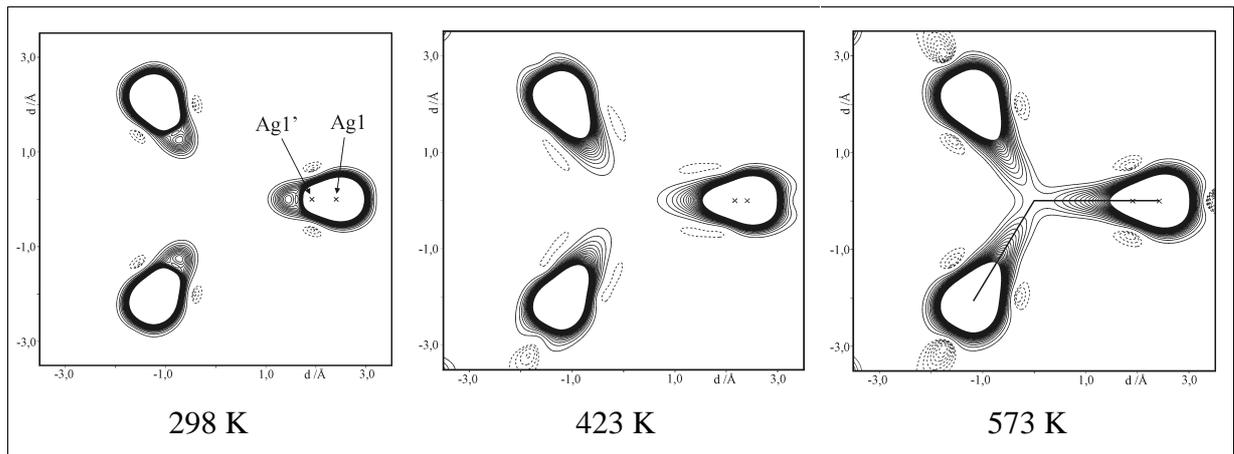


Abb. 5.93: Schnitt durch die Maxima der Elektronendichte der Ag1/Ag1'-Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten der jpdf: 298 K ($2,95/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$ Konturlinien $0,01/-0,0003 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$); 423 K ($2,38/-0,004 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$); 573 K ($1,67/-0,008 \text{ \AA}^{-3}$, Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$). Der Schnitt bei 573 K verdeutlicht den zur Potentialberechnung herangezogenen Weg. Achsteilung in \AA . Negative Konturlinien gestrichelt.

Aus effektiven Einteilchen-Potentialen ausgehend von Ag1 über Ag1' zu benachbarten Silber1-Positionen wurden die Potentialbarrieren der Silberdiffusion berechnet. Die Potentialbarrieren erniedrigen sich mit steigender Temperatur von 0,67 eV bei 298 K auf 0,21 eV bei 573 K. Das ausgeprägte Doppelminimum zwischen den Silber1-Position verschwindet bei hohen Temperaturen nahezu vollständig und geht bei 523 K und 573 K in ein Minimum im Knotenpunkt der Diffusionskanäle über. Dies deutet auf die Ausbildung einer

Zwischengitterposition hin. Bei ca. 423 K wird die 1%-Schwelle aus der Boltzmann-Verteilung fast erreicht, was auf eine hohe Diffusion zwischen diesen Positionen schließen lässt. Damit haben die impedanzspektroskopisch und durch effektive Einteichen-Potentiale ermittelten Aktivierungsbarrieren (0,20 eV Impedanz; 0,21 eV Potential) nahezu exakt den gleichen Wert. Der Diffusionspfad verläuft, analog zum Pfad im Bereich der Silberringe, durch eine S2-Br-Fläche, was sich hier ebenfalls in niedrigen Diffusionsbarrieren äußert. Die thermische Bewegung von Schwefel und Brom bei erhöhter Temperatur hat keinen signifikanten Einfluss auf die Diffusionsbarriere.

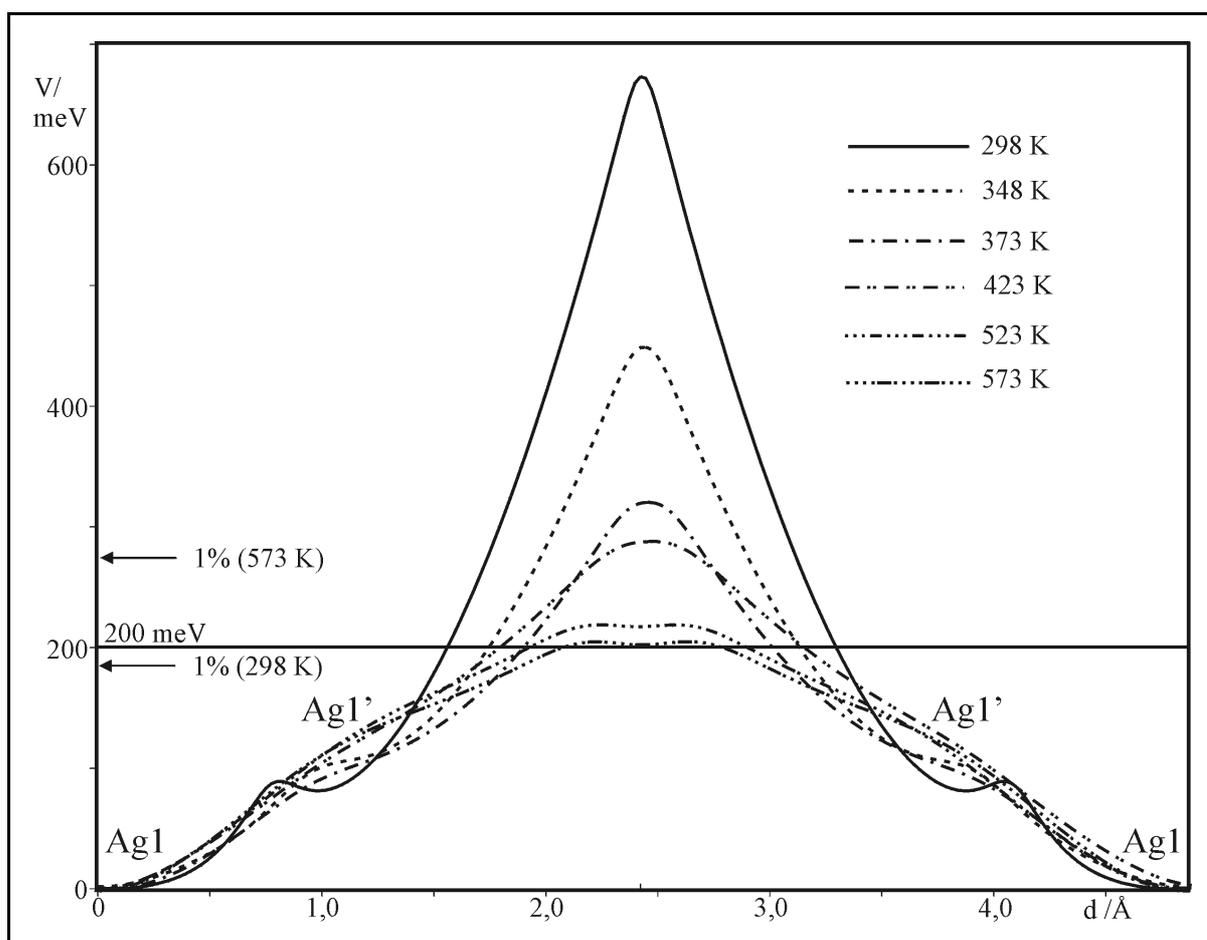
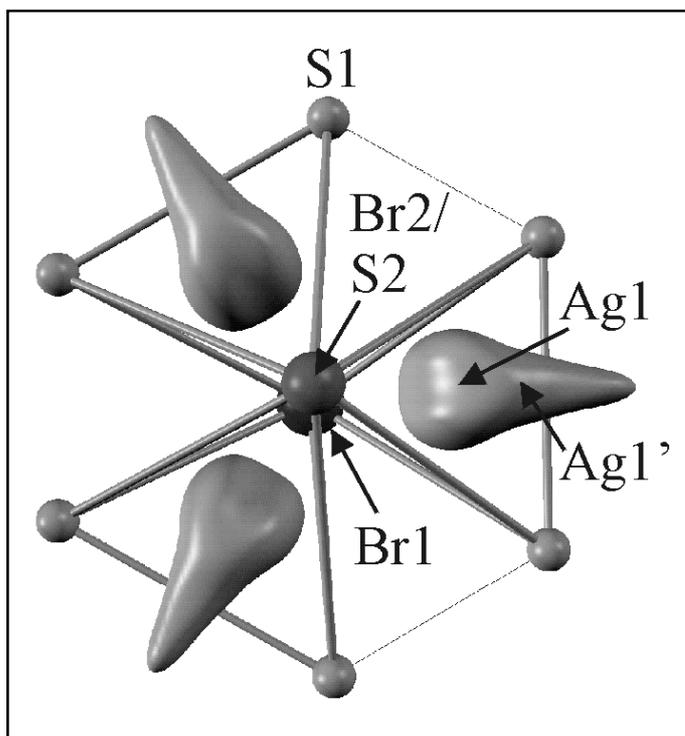


Abb. 5.94: Effektive Einteichen-Potentiale durch die Maxima zweier direkt benachbarter $\text{Ag1}'$ -Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Potentiale wurden entlang der in Abbildung 5.93 eingezeichneten Linie berechnet. Die waagerechte Linie markiert die aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen ermittelte Aktivierungsenergie der Ionenleitung. Für 298 K und 573 K sind die 1%-Schwellen der Boltzmann-Verteilung durch Pfeile eingezeichnet.

AgI-AgI in der Doppelschichtebene

Neben dem Diffusionspfad über die Ag1'-Position ist die Andeutung eines weiteren Pfades, ausgehend von der Ag1-Position, in Richtung der Br1-(Br2/S2)-S1-Flächen der Silber1-Koordinationspolyeder zu erkennen (siehe Abbildung 5.95).

**Abb. 5.95:**

Jpdf der Silber1-Positionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Ausschnitt aus der polyanionischen Doppelschicht in der aa'-Ebene mit drei, über die Br1-Br2/S2-Kante verknüpften, Silber1-Koordinationspolyedern. Die dünne Linie markiert unbesetzte verzerrte Tetraeder, über die der Diffusionsweg der Silberionen führt.

Mit diesem Kanal eröffnet sich ein zweidimensionaler Transportweg durch die polyanionische Doppelschicht. Die Analyse des effektiven Einteilchen-Potentials bei 573 K zeigt jedoch, dass hier eine hohe Diffusionsbarriere vorliegt. Zwei Gründe können für diese hohe Barriere diskutiert werden.

1. Der direkte Weg über die Br1-(Br2/S2)-Kante ist aufgrund sterischer Gründe durch die thermische Bewegung der Bromidionen ungünstig.
2. Silber bevorzugt bei dieser Temperatur hohe Koordinationszahlen, so dass die lineare Koordination vermieden wird.

Die jpdf bei 573 K besitzt im Bereich dieser Kante sogar eine schwach negative Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die diese Thesen unterstützt (siehe Abbildung 5.96).

Wie schon bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ beobachtet, vermeidet Silber die lineare Koordination und diffundiert um die Verbindungsachse der zwei Halogenid-Positionen herum. Dieser Weg führt

über den in Abbildung 5.95 eingezeichneten leeren, verzerrten Br-S-Tetraeder, der jedoch den Silber-Ionen wesentlich weniger Raum als das Silber1-Koordinationspolyeder zur Verfügung stellt. Die strukturellen Verzerrungen, die bei einer Diffusion über dieses Polyeder notwendig sind, führen zu einer hohen energetischen Barriere.

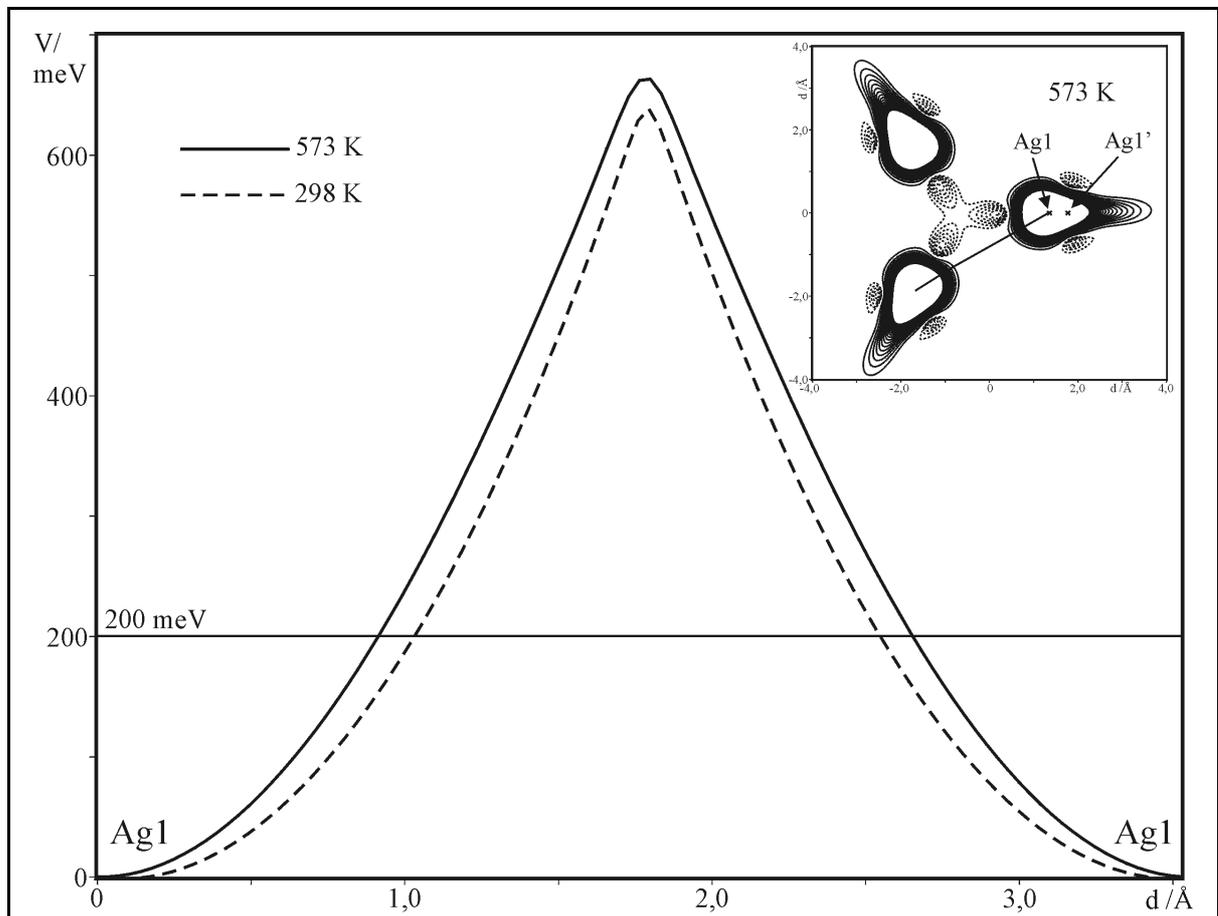


Abb. 5.96: Effektive Einteilchen-Potentiale durch die Maxima zweier benachbarter Ag1-Positionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die waagerechte Linie beschreibt die aus impedanzspektroskopischen Untersuchungen erhaltene Aktivierungsbarriere von 0,20 eV. **Oben rechts:** Schnitt durch die jpdf in Höhe der Ag1-Positionen bei 573 K mit dem zur Potentialberechnung herangezogenen Weg (Linie). Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der jpdf bei 573 K: $(1,71/-0,007 \text{ \AA}^{-3}$; Konturlinien $0,01/-0,001 \text{ \AA}^{-3}$, Schnitt bei $0,2 \text{ \AA}^{-3}$).

Mit steigender Temperatur erhöhen sich die Potentialbarrieren zwischen den Ag1-Positionen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Potentialanalysen der Ag1/Ag4-Positionen, wo ebenfalls ein Ionentransport durch trigonale Halogen₂-Schwefel-Flächen beobachtet und durch die thermische Bewegung der Atome negativ beeinflusst wird. Ein zweidimensionaler Transport der Silberionen parallel der aa'-Ebene ist somit nicht wahrscheinlich.

Ag1-Ag1 senkrecht zur Doppelschichtebene

Für einen dreidimensionalen Transport von Silber ist die Diffusion durch die polyanionische Doppelschicht notwendig. Diese Diffusion kann nur über benachbarte Ag1-Positionen zweier Einzelschichten der polyanionischen Doppelschicht erfolgen. Effektive Einteilchen-Potentiale zeigen jedoch, dass die Diffusionsbarriere zwischen den Ag1-Positionen innerhalb der Doppelschicht, selbst bei hohen Temperaturen, sehr große Werte annimmt (Abbildung 5.97).

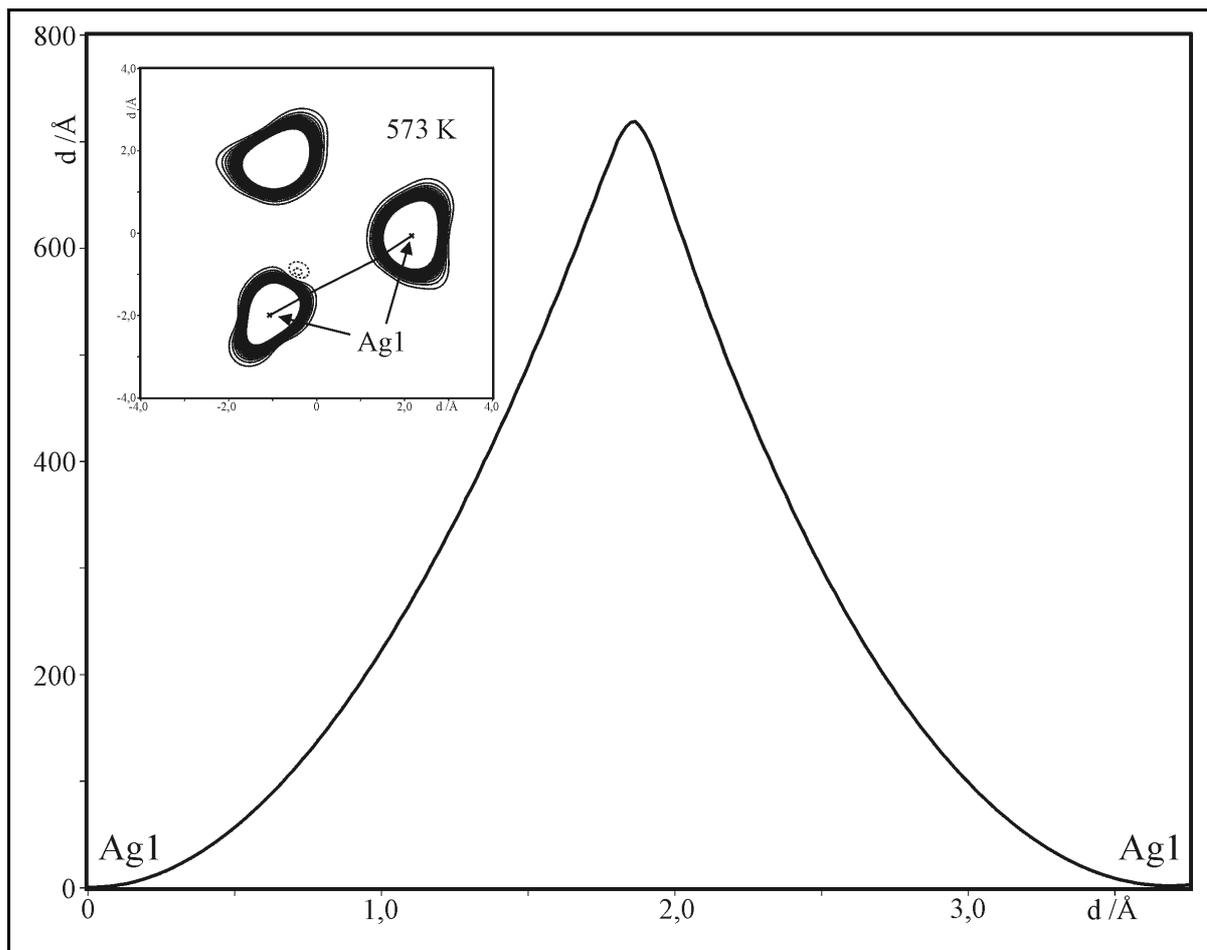


Abb. 5.97: Effektives Einteilchen-Potential bei 573 K durch die Maxima zweier benachbarter Ag1-Positionen aus gegenüberliegenden Einzelschichten der polyanionischen Doppelschicht von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. **Oben links:** Schnitt durch die jpdf mit dem zur Potentialberechnung herangezogenen Weg (Linie). Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der jpdf bei 573 K: $(1,70/-0,01 \text{ \AA}^{-3}; \text{Konturlinien } 0,01/-0,0005 \text{ \AA}^{-3}, \text{ Schnitt bei } 0,2 \text{ \AA}^{-3})$.

Die geringste Barriere konnte bei 573 K zu 0,71 eV bestimmt werden. Hauptgründe sind die hohen und mit steigender Temperatur invarianten Abstände zwischen den Ag1-Positionen und der aus koordinativer Sicht ungünstig in der Nähe der (Br2/S2)-S1-Kante verlaufende Diffusionspfad des Silbers (siehe Abbildung 5.98).

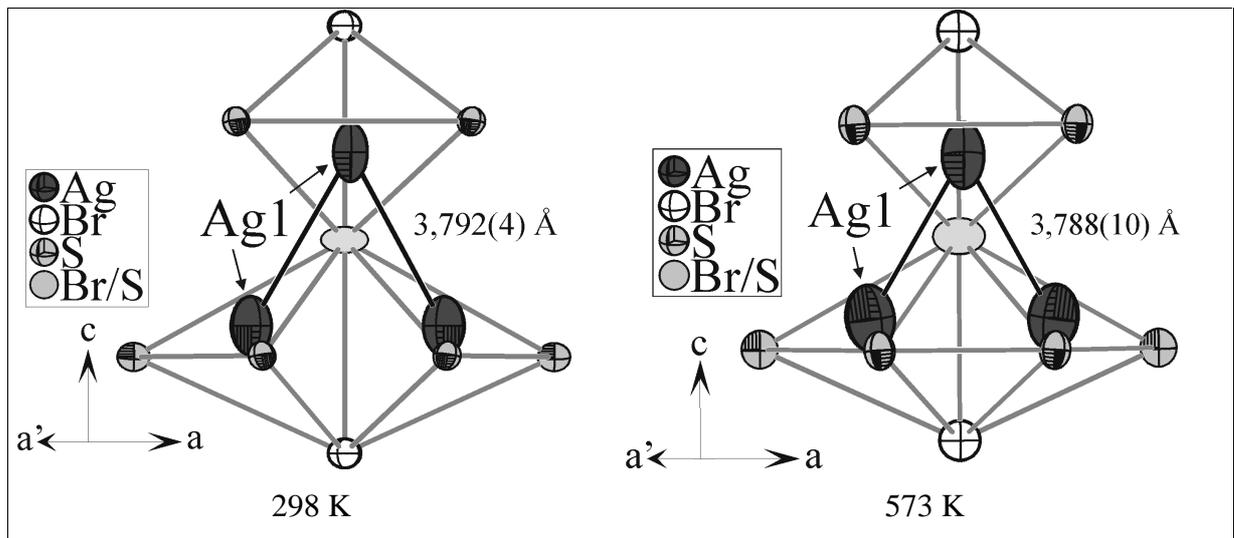
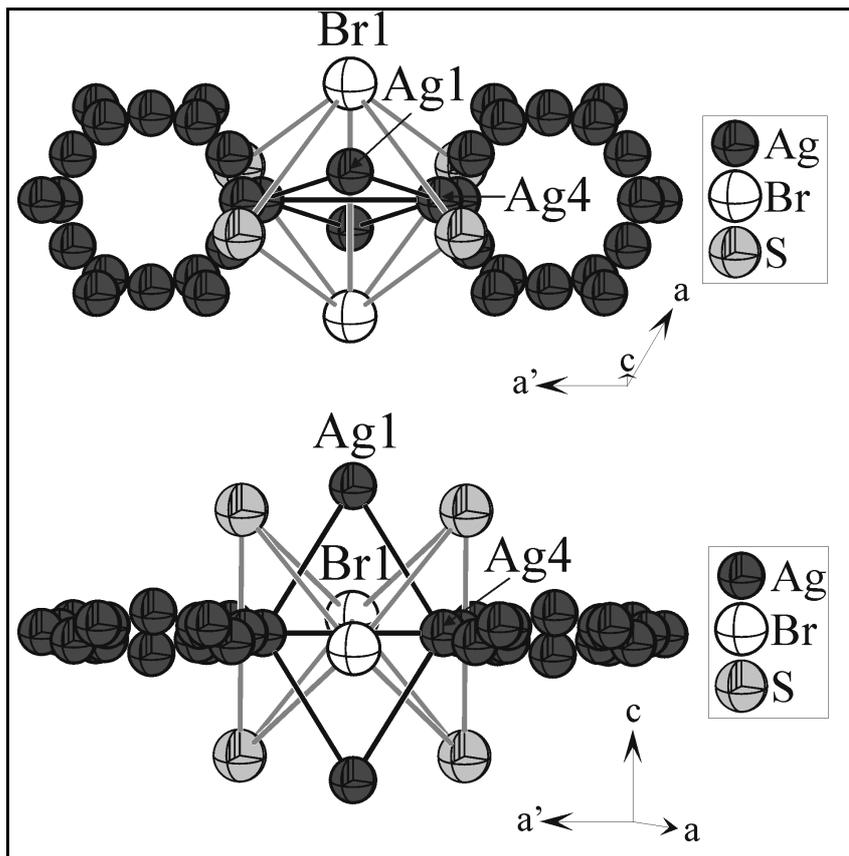


Abb. 5.98: Abstände und Koordinationsverhältnisse der Ag1-Positionen zweier Einzelschichten innerhalb einer polyanionischen Doppelschicht von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Silber1-Koordinationspolyeder sind grau und Diffusionswege schwarz gezeichnet.

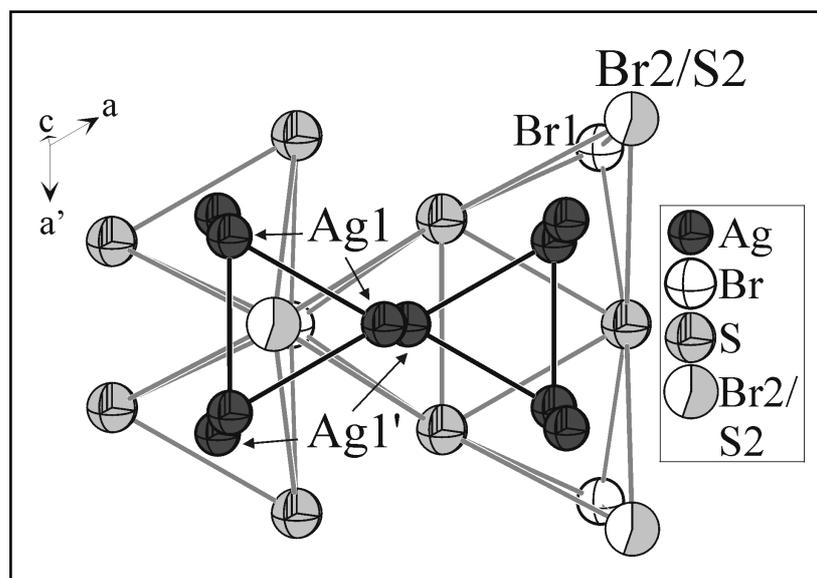
5.5.6.5.4 Silber-Diffusionspfade in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$.

Aus der kombinierten jpdf- und Einteilchen-Potential-Analyse konnten die Diffusionspfade von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bestimmt werden. Ausgehend von der Ag4-Position der Silberringe ist, bei niedrigen Temperaturen, die direkte Diffusion zwischen den Silberringen in der Silberringschicht (aa'-Ebene) der vorherrschende zweidimensionale Diffusionspfad (Abbildung 5.99, oben). Alternativ dazu bildet sich bei höheren Temperaturen ein Pfad über die Ag1-Position der polyanionischen Doppelschicht aus, der ebenfalls zum zweidimensionalen Silbertransport in der aa'-Ebene beiträgt (Abbildung 5.99, unten).

**Abb. 5.99:**

Diffusionspfade zwischen den Ag4- und Ag1-Positionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Graue Linien markieren die Koordinationspolyeder um die Ag4-Positionen. Mit schwarzen Linien sind die Ag4-Ag4- und Ag1-Ag4-Diffusionspfade hervorgehoben.

Innerhalb der polyanionischen Doppelschicht erfolgt der Transport des Silbers bevorzugt über die Ag1'- und die Ag1-Position zu benachbarten Silber1-Positionen (Abbildung 5.100). Zwischen den Ag1'-Positionen wird die geringste Diffusionsbarriere in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei erhöhter Temperatur (0,21 eV, 573 K) beobachtet. Diese Barriere stimmt nahezu exakt mit dem impedanzspektroskopischen Wert (0,20 eV) überein.

**Abb. 5.100:**

Diffusionspfade in der aa'-Ebene zwischen den Silber1-Positionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Graue Linien markieren die Koordinationspolyeder um die Silber1-Positionen. Mit schwarzen Linien sind die Ag1-Ag1- und Ag1'-Ag1'-Diffusionspfade hervorgehoben.

Ein weiterer Diffusionsweg verbindet zwei Silberringschichten und führt von der Ag4-Position des Silberrings über die Silber1-Positionen durch die polyanionische Doppelschicht (Abbildung 5.101). Durch Kombination mit den bisher diskutierten zweidimensionalen Wegen ist somit ein dreidimensionaler Transport von Silber denkbar. Dieser Pfad stellt, aufgrund der wesentlich höheren Diffusionsbarrieren im Vergleich zu den zweidimensionalen Diffusionspfaden, die bestimmende Barriere des dreidimensionalen Transports dar.

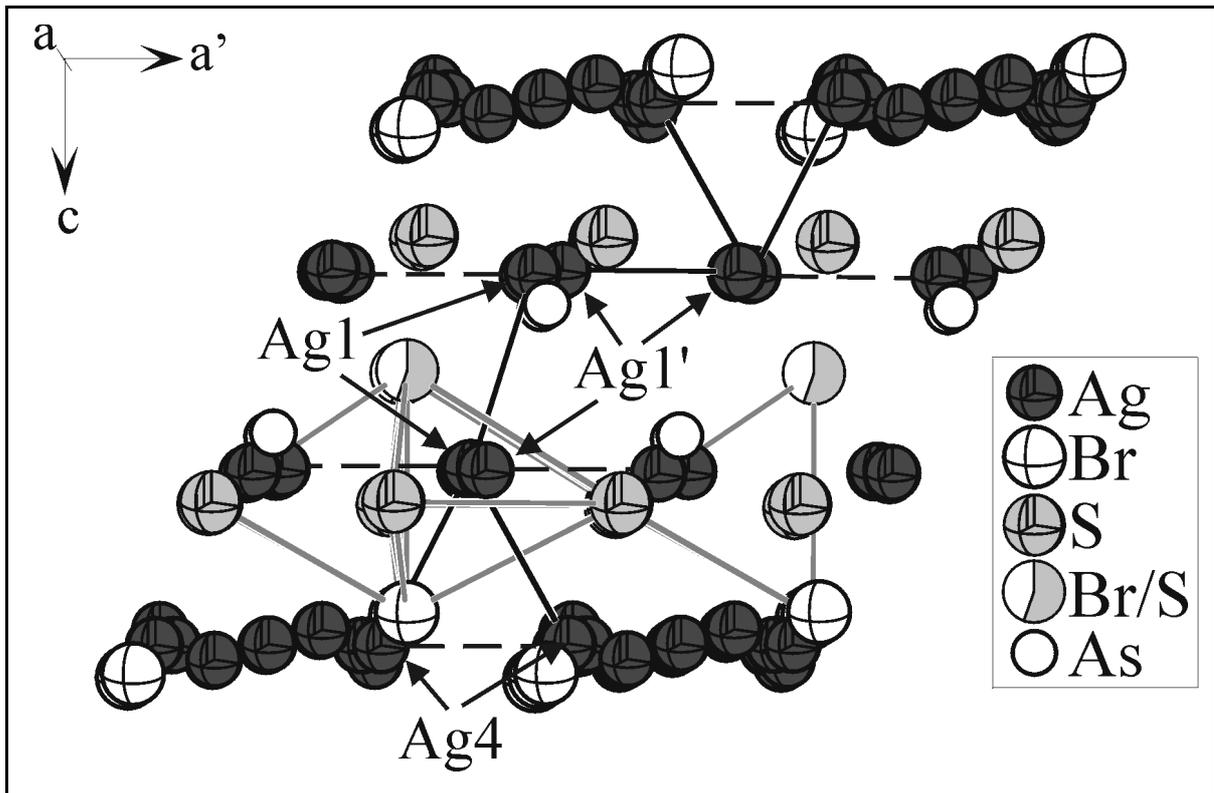


Abb. 5.101: Dreidimensionaler Diffusionspfad (in Kombination mit den zweidimensionalen Diffusionspfaden, gestrichelte Linien) der Silberionen von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ über die Ag4-Positionen der Silberringe und die Silber1-Positionen der polyanionischen Doppelschicht. Die Koordinationspolyeder sind grau und die Diffusionswege schwarz markiert.

5.5.6.5.5 Zusammenfassung

Aus den Hochtemperaturstrukturuntersuchungen im Temperaturbereich von 298 K bis 573 K konnten entscheidende Hinweise zur Aufklärung möglicher Diffusionswege der Silberionen in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ erhalten werden. Die größten strukturellen Änderungen wurden im Silberteilergerüst beobachtet. Jpdf-Analysen der Silberpositionen lieferten die Koordinationsverhältnisse der Silberionen. Nach Auswertung aller kristallographischen Daten konnte der Trend von Silber zur bevorzugten Besetzung höher koordinierter Positionen mit steigender Temperatur, analog zu den Beobachtungen bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$, bestätigt werden.

Insbesondere im Bereich der unterbesetzten Silberpositionen ließ sich dieser Trend verfolgen. Entlang der aus jpdf-Analysen ermittelten Diffusionswege wurden anhand der effektiven Einteichen-Potentiale die Diffusionsbarrieren berechnet. Auf der Basis der ermittelten Werte zeichnete sich der bevorzugte zweidimensionale Ionentransport über die Silberlingschichten und die Ag1-Position der polyanionischen Doppelschicht in der aa'-Ebene ab. Durch Kombination von zweidimensionalen Diffusionspfaden ist auch ein dreidimensionaler Transport denkbar. In Richtung der c-Achse, senkrecht zu den Silberling- und polyanionischen Schichten, wurden jedoch hohe Diffusionsbarrieren und Abstände zwischen den betreffenden Silberpositionen beobachtet, die einen Transport in diese Richtung nahezu ausschließen. Analog zu den Beobachtungen bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wurden die niedrigsten Barrieren beim Durchtritt der Ionen durch $\text{S}_2\text{-X-}$ gegenüber S-X_2 -Flächen und linearen X/S-X -Kanten ($\text{X} = \text{Halogen}$) beobachtet. Aufgrund der Tatsache, dass die S-X_2 -Flächen und die linearen X/S-X -Kanten an den entscheidenden Koordinationspunkten zwischen den Silberlingschichten und der polyanionischen Schicht lokalisiert sind, ist im Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ eine geringere Ionenleitfähigkeit zu erwarten. Die röntgenographisch ermittelte Diffusionsbarriere zwischen den Ag1'-Positionen innerhalb der polyanionischen Schicht stimmt bei 573 K exakt mit dem impedanzspektroskopischen Wert überein.

5.6 Untersuchungen zur Mischkristallbildung im System $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$)

5.6.1 Einleitung

Die strukturelle Verwandtschaft der Kupfer(I)- und Silber(I)-iodid-Thiometallate eröffnet die Möglichkeit zur Bildung von Mischkristallen, die eine Untersuchung des Koordinationsverhaltens der Kupfer- und Silberionen ermöglichen sollte. Durch den Einbau von Ionen mit unterschiedlichen Ionenradien sind Änderungen im strukturellen Aufbau denkbar, die sich auf die physikalischen Eigenschaften auswirken können. Der gleichzeitige Einbau zweier mobiler Spezies in das Kristallgitter lässt insbesondere Auswirkungen auf die Ionenleitfähigkeit erwarten. Vor allem die Leitfähigkeitsänderungen in Korrelation zu den strukturellen Parametern sind von Interesse.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche zur Darstellung von Mischphasen der allgemeinen Zusammensetzung $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$) durchgeführt, entsprechende Phasen strukturell untersucht und die Leitfähigkeiten bestimmt.

5.6.2 Präparation der Mischphasen

Die Darstellung der Mischphasen erfolgte durch Tempern der entsprechenden Randphasen $(CuI)_2Cu_3SbS_3$ und $(AgI)_2Ag_3SbS_3$ in variablen Verhältnissen. Dazu wurden die Randphasen in molaren Verhältnissen zwischen 90:10 und 10:90 vermischt und homogenisiert. Zur Vereinfachung wird das Verhältnis im Folgenden mit Cu:Ag abgekürzt. $(CuI)_2Cu_3SbS_3$ wurde gemäß der Präparationsvorschrift von Pfitzner [Pfitzner 1997] aus den Elementen und CuI dargestellt. Die Präparationsbedingungen für $(AgI)_2Ag_3SbS_3$ sind in Kapitel 5.2 beschrieben. Details zur Darstellung der Mischphasen sind in Tabelle 5.14 zusammengefasst.

Tab. 5.14: Details zur Präparation der Mischphasen $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$)

Verhältnis Cu:Ag mol%	Tempertemperatur /°	Temperdauer /d
100:0	430	27
90:10	420	73
70:30	420	73
50:50	390	73
30:70	390	73
10:90	390	73
0:100	390	27

Neben der Präparation durch Tempern der Randphasen, wurde die Darstellung aus einer Mischung der Elemente und CuI/AgI sowie alternativ durch Aufschmelzen und Tempern einer Mischung aus den Randphasen durchgeführt. Die Ansätze wurden dazu auf 873 K aufgeheizt, 5h auf dieser Temperatur gehalten und anschließend auf die in Tabelle 5.14 angegebenen Temperaturen abgekühlt und getempert.

5.6.3 Phasenanalyse

Die einzelnen Reaktionsprodukte wurden pulverröntgenographisch untersucht. Die homogenisierten Proben der Ansätze wurden dazu auf Flachbettträgern fixiert und im Winkelbereich von $10-90^\circ$ (2θ) mit einem D5000-Pulverdiffraktometer vermessen. Sowohl bei den Präparationsversuchen aus den Elementen und den Metall(I)-halogeniden, als auch den in die Schmelze überführten Mischungen der Randphasen, wurden keine mischkristallinen Phasen gebildet. In allen Fällen konnten nur die binären Metall(I)-Chalkogenide und -Halogenide neben M_3SbS_3 -Phasen ($M = Cu, Ag$) nachgewiesen werden. Einzig bei den aus den Randphasen hergestellten Mischungen, die nicht in die Schmelze überführt wurden, konnten Teilerfolge erzielt werden. Mischkristalline Phasen bildeten sich bei den Ansätzen der Zusammensetzungen Cu:Ag = 90:10 und 10:90. Bei den Mischungen mit höheren Gehalten der Unterschussphase, bis hin zu äquimolaren Ansätzen, trat eine Entmischung bzw. Zersetzung der eingesetzten Randphasen in die entsprechenden Metall(I)-halogenide und M_3SbS_3 -Phasen auf. Tabelle 5.15 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tab. 5.15: Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen an $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$)

Verhältnis Cu:Ag mol%	Kristallsystem	a /Å	b /Å	c /Å	V /Å ³	Lit.
100:0	orthorhombisch	10,488(2)	12,619(2)	7,316(1)	968,2(2)	[Pfitzner 1997]
90:10	orthorhombisch	10,520(1)	12,666(1)	7,3359(6)	977,5(2)	d. Arbeit
70:30	Entmischung					
50:50	Entmischung					
30:70	Entmischung					
10:90	orthorhombisch	10,952(2)	13,442(2)	7,630(1)	1123,3(3)	d. Arbeit
0:100	orthorhombisch	10,9528(4)	13,4982(5)	7,7347(3)	1153,5(1)	d. Arbeit

Die Gitterkonstanten und Zellvolumina der Mischkristalle und der Randphasen zeigen einen linearen Trend und folgen damit der Vegard'schen Regel [Vegard 1921] (Abbildung 5.102).

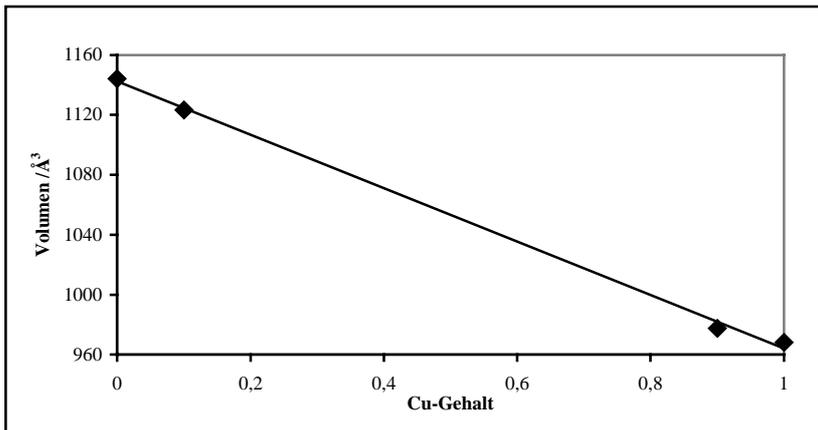


Abb. 5.102: Auftragung der Zellvolumina gegen den Kupfergehalt der Mischkristallreihe $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$). Die Standardabweichungen der Werte liegen innerhalb der Dimension der abgebildeten Punkte. Daten von $(CuI)_2Cu_3SbS_3$ aus [Pfitzner 1997].

Abbildung 5.103 verdeutlicht die Unterschiede der gemessenen Pulverdiffraktogramme der Mischphasen. Die Reflexmuster der Mischphasen lassen auf eine Isotypie zu den Randphasen schließen. Zur Eingrenzung des Existenzbereiches der mischkristallinen Phasen wurden weitere Mischungen mit Verhältnissen größer als 90:10 und 10:90 untersucht. Die Ergebnisse zeigten eindeutig, dass ein Einbau von mehr als 10% der Unterschussphase nicht möglich ist. Im Diffraktogramm der 30:70-Phase treten neben den Reflexen der Entmischungsprodukte schon Reflexe der 10:90-Phase auf.

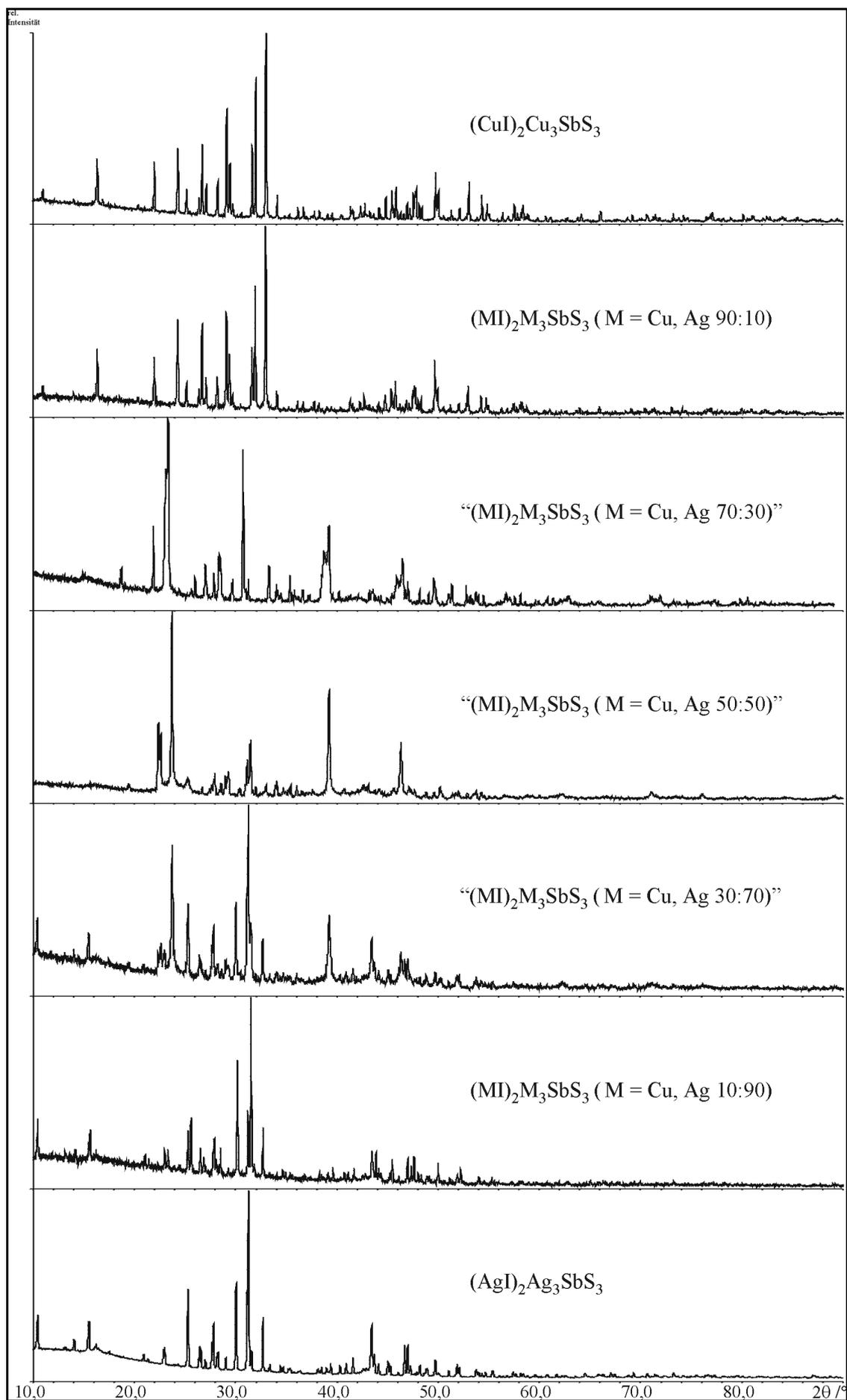


Abb. 5.103: Pulverdiffraktogramme der Mischphasen $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$).

5.6.4 Untersuchungen zur Mischkristallbildung im System (MI)₂M₃SbS₃ (M = Cu, Ag)**5.6.4.1 Strukturbestimmungen und -diskussionen der Mischphasen (MI)₂M₃SbS₃ (M = Cu, Ag)**

Aus den Ansätzen der Zusammensetzungen Cu:Ag = 10:90 und 90:10 konnten für eine Kristallstrukturuntersuchung geeignete Kristalle isoliert werden. Entsprechend den Ergebnissen der Phasenanalyse und aus Analysen der systematischen Auslöschungen wurde für die Mischphasen die den Randphasen analoge Raumgruppe *Pnmm* zugrunde gelegt. Die wichtigsten kristallographischen Daten und Messparameter sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst.

Tab. 5.16: Kristallographische Daten und Messparameter von (MI)₂M₃SbS₃

	Cu:Ag = 10:90		Cu:Ag = 90:10
	Kristall 1	Kristall 2	
Idealisierte Summenformel; M (g mol ⁻¹)	Cu _{0,5} Ag _{4,5} I ₂ SbS ₃ ; 988,93		Cu _{4,5} Ag _{0,5} I ₂ SbS ₃ ; 811,63
röntg. Zusammensetzung	Cu _{0,77} Ag _{4,23} I ₂ SbS ₃	Cu _{0,66} Ag _{4,34} I ₂ SbS ₃	Cu _{4,89} Ag _{0,11} I ₂ SbS ₃
M _{röntg.} (g mol ⁻¹)	976,95	981,84	794,35
Raumgruppe, Zellbesetzung	<i>Pnmm</i> (Nr. 58), Z = 4		
Kristallgröße (mm)	0,16x0,14x0,05	0,26x0,26x0,12	0,24x0,20x0,12
Kristallsystem	orthorhombisch		
a (Å)	10,977(2)	10,947(1)	10,534(1)
b (Å)	13,487(2)	13,497(2)	12,6727(9)
c (Å)	7,657(1)	7,668(1)	7,3346(5)
V (Å ³)	1133,6(6)	1132,9(4)	972,2(2)
ρ _{berechnet} (g cm ⁻³)	5,723	5,754	5,387
Absorptionskoef. μ(MoKα) (mm ⁻¹)	16,827	16,836	20,091
Diffraktometer	IPDS		
Bildplattenabstand (mm)	60	60	50
φ - Bereich (°); Δφ (°)	-2 ≤ φ ≤ 185,2; 1,8	0 ≤ φ ≤ 210,6; 1,8	-2 ≤ φ ≤ 220,4; 1,6
Absorptionskorrektur	19 Flächen	6 Flächen	6 Flächen
		Größe mit X-SHAPE [Stoe 1996] optimiert	
Anzahl Bilder	104	117	139
Belichtungszeit/Bild (min)	5	5	3,5
Temperatur (K)	293	293	293
2θ - Bereich (°)	3,8 ≤ 2θ ≤ 56,3	3,8 ≤ 2θ ≤ 56,3	4,6 ≤ 2θ ≤ 60,9
hkl - Bereich	-14 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14
	-17 ≤ k ≤ 17	-17 ≤ k ≤ 17	-17 ≤ k ≤ 17
	-10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ l ≤ 10	-10 ≤ l ≤ 10
gemessene Reflexe	9825	11193	12408
symmetrieunabhängige Refl.; R _{int}	1484; 0,0729	1485; 0,0626	1586; 0,0417
davon mit I > 3σ(I)	1041	1083	1344
Anzahl der Parameter	127	127	173
Strukturverfeinerung	Jana98 [Petricek 1998]		
R/wR (I _{obs} > 3σ(I _{obs}))	0,0326/0,0523	0,0305/0,0469	0,0239/0,0297
R/wR (alle Reflexe)	0,0515/0,0567	0,0587/0,0604	0,0477/0,0488
GooF	1,32	1,88	1,61
Extinktionskoeffizient	0,180(9)	0,77(2)	0,50(1)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1,04/-1,79	1,15/-1,32	1,45/-1,53

Entgegen der Erwartung wird das Zellvolumen bei den 10-90-Phasen mit steigendem Silbergehalt tendenziell kleiner ($Cu_{0,77}Ag_{4,23}I_2SbS_3$: $V = 1133,6(6) \text{ \AA}^3$; $Cu_{0,66}Ag_{4,34}I_2SbS_3$: $V = 1132,9(4) \text{ \AA}^3$). Betrachtet man die Änderungen der Gitterkonstanten und setzt diese in Relation zu den strukturellen Gegebenheiten (vergleiche dazu Kapitel 5.5.1.2), kann dieses Verhalten erklärt werden. Die b- und c-Achsen werden mit steigendem Silbergehalt größer, während die a-Achse kleiner wird. Die Abmessungen der b- und c-Achse werden im wesentlichen durch die Art bzw. Größe der Ionen innerhalb der Schichten (Kupfer/Silberringschicht und polyanionische Schicht) bestimmt (Schichtebenen parallel der bc-Ebene), während die a-Achse unter anderem durch die Stapelung der polyanionischen Schichten und Kupfer/Silberringschichten bestimmt wird. Diese Stapelung lässt offensichtlich eine kleinere a-Achse zu.



Zur Verfeinerung der silberreichen Phase wurde die gleiche Verfeinerungsstrategie wie bei $(AgI)_2Ag_3SbS_3$ angewendet. Lage- und Auslenkungsparameter von $(AgI)_2Ag_3SbS_3$ dienten als Startwerte für die ersten Verfeinerungszyklen. Die Cu/Ag-Positionen wurden dabei mit Silber besetzt und ihre Besetzungsfaktoren frei verfeinert. Aufgrund der Ergebnisse einer Differenzfourieranalyse im Bereich der Ag4-Position konnte auf die Einführung eines Splitmodells verzichtet werden. Die Mischbesetzung der Ag-Positionen äußerte sich in einer Unterbesetzung der entsprechenden Lagen. Zur Bestimmung der Anteile an Kupfer auf den Lagen, wurden die Besetzungsfaktoren der betreffenden Positionen gemäß den Gesamtbesetzungsfaktoren der Randphase festgehalten und anschließend jede Position auf eine Mischbesetzung hin untersucht. Die kristallographischen Daten sind für alle Verfeinerungen in Kapitel 9.4 zusammengefasst.



Das Strukturmodell der Kupfer-Randphase [Daten aus Pfitzner 1997] diene entsprechend als Startmodell für die Verfeinerung der kupferreichen Phase. Im Gegensatz zu der reinen nichtharmonischen Verfeinerung der vier d^{10} -Ionen-Positionen in $(CuI)_2Cu_3SbS_3$ musste die Cu2-Position zusätzlich gesplittet werden. Differenzfourierkarten in der ab-Ebene durch die Cu2-Position verdeutlichen diese Notwendigkeit (Abbildung 5.104).

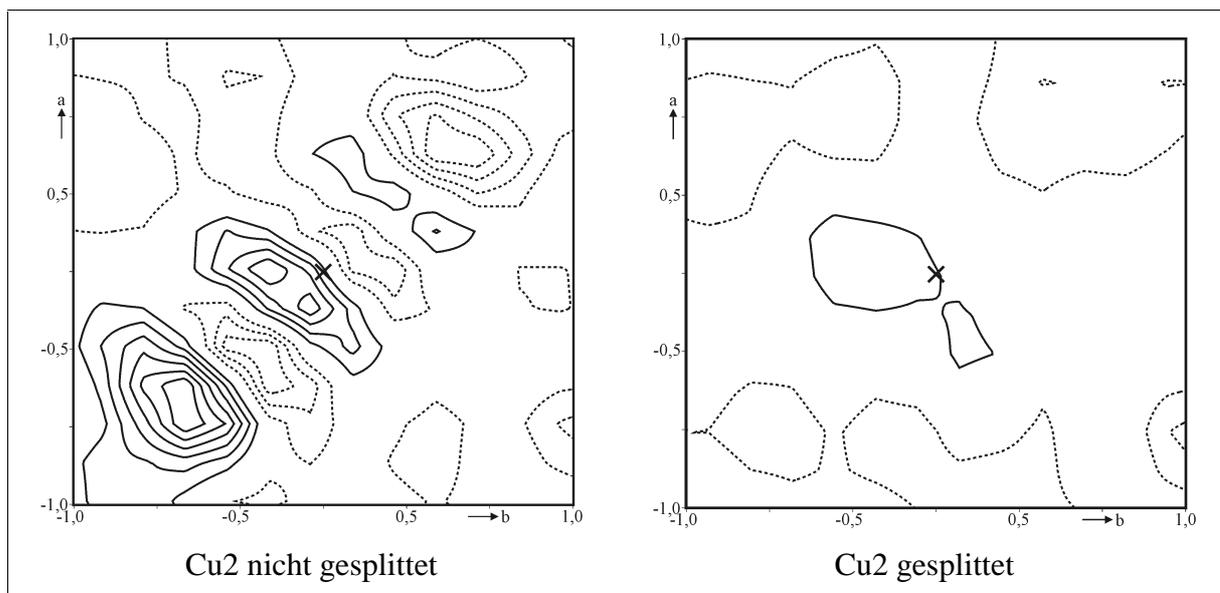


Abb. 5.104: Differenzfourierkarten in der ab -Ebene durch die Cu2-Positionen von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 90:10). **Links:** Ohne Split der Cu2-Position ($2,07/-1,59 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, Konturlinien $\pm 0,3 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$). **Rechts:** Mit einem Split der Cu2-Position ($0,52/-0,69 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$, Konturlinien $\pm 0,3 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$). Negative Konturlinien gestrichelt. Achsteilung in Å. Die Cu2-Positionen sind durch ein Kreuz markiert.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der silberreichen Phase konnte im Rahmen der Verfeinerung nur auf einer der vier d^{10} -Ionen-Positionen (Cu4) der Einbau von Silber bestätigt werden. Grund ist vermutlich der geringe Silbergehalt im untersuchten Kristall.

Eine Besonderheit die in der Randphase nicht beobachtet wurde, weist jedoch die I2-Position des kupferreichen Mischkristalls auf. Entsprechend dem Strukturmotiv der Randphasen werden bei der 90:10-Phase polyanionische Schichten und Kupferringschichten in a -Richtung gestapelt. Die I2-Position bildet das anionische Brückenglied zwischen zwei, in b -Richtung benachbarten Kupferringen der Kupferringschicht, mit einem kurzen Abstand von $2,6186 \text{ Å}$ zur Cu2-Position und zwei längeren Abständen von $2,7776 \text{ Å}$ zur Cu1- und von $2,8738 \text{ Å}$ zur Cu3-Position (siehe Abbildung 5.105). Cu1 und Cu2 liegen innerhalb der polyanionischen Doppelschicht und Cu3 in der Silberlingschicht. Aus Differenzfourierkarten ergab sich die Notwendigkeit einer nichtharmonischen Verfeinerung dieser Position (Abbildung 5.106).

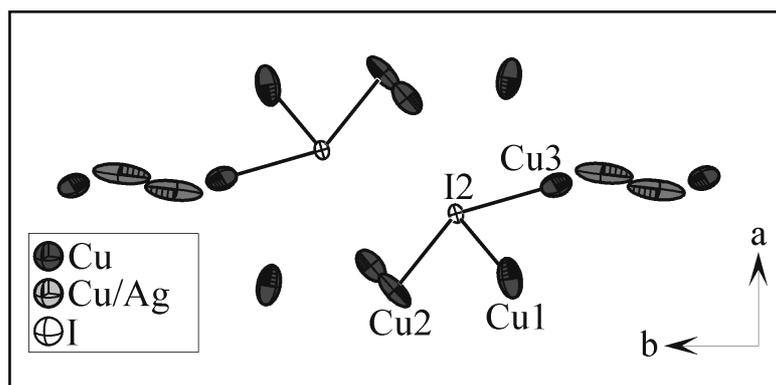


Abb. 5.105: Strukturausschnitt von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 90:10). Blick entlang der c -Achse. Die Linien verdeutlichen die Koordination der I2-Position durch die umliegenden Silber-Positionen. Schwingungsellipsoide: Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%.

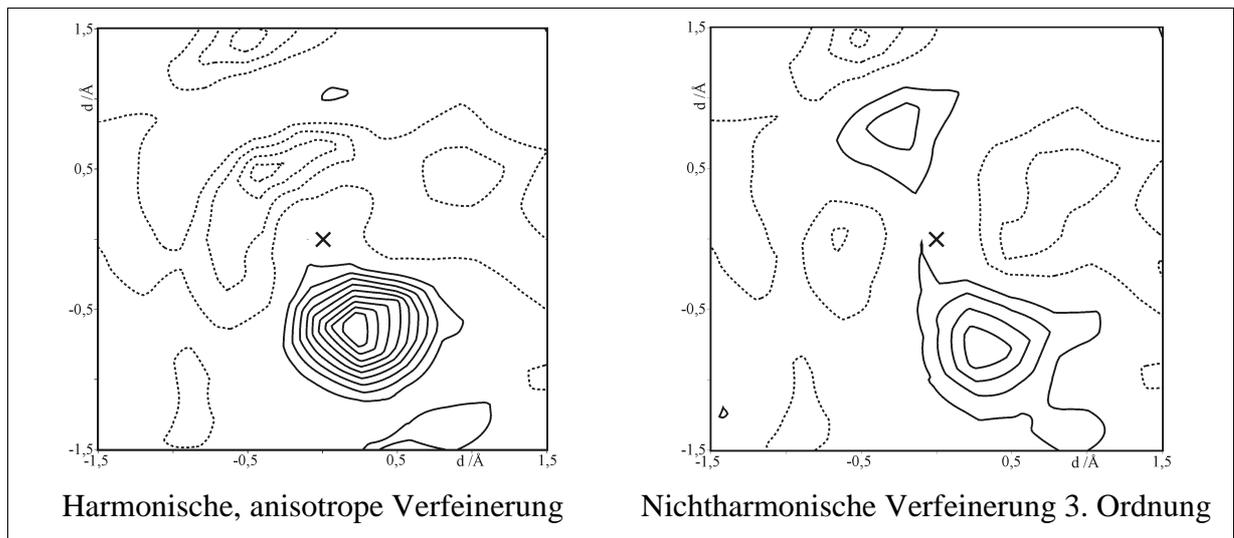


Abb. 5.106: Differenzfourierkarten im Bereich von I2 in $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 90:10) in Richtung auf Cu1 und Cu2. **Links:** Harmonische, anisotrope Verfeinerung von I2, Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $(1,99/-0,95 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3})$, Konturlinien $\pm 0,2 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. **Rechts:** nichtharmonische Verfeinerung 3. Ordnung von I2, $(0,94/-0,68 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3})$, Konturlinien $\pm 0,2 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Signifikante Restelektronendichte kann bei der anisotropen Verfeinerung der I2-Position im Abstand von $0,7 \text{ \AA}$ beobachtet werden.

Eine jpdf von I2 in Abbildung 5.107 verdeutlicht die Auslenkung des Iods in Richtung der Cu1- und Cu3-Positionen.

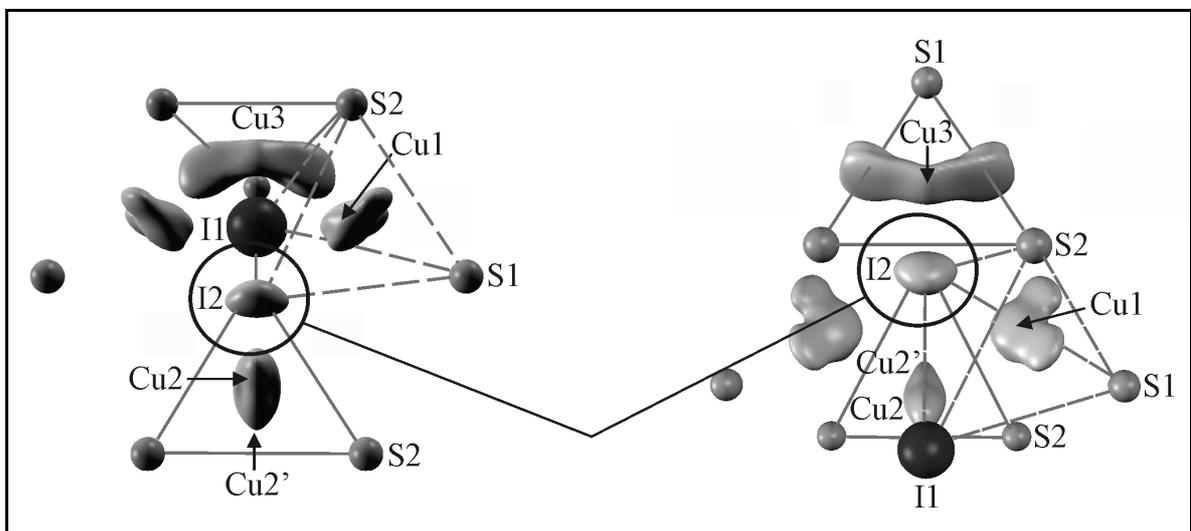


Abb. 5.107: jpdf der nichtharmonisch verfeinerten I2-Position und den umgebenden Kupfer-Positionen aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von I2 in Richtung Cu1 und Cu3 ist zu erkennen (Kreise markieren die jpdf von I2). Das rechte Bild entspricht dem in Abbildung 5.106 dargestellten Strukturausschnitt. Die gestrichelten, grauen Linien markieren die tetraedrische und die durchgezogenen Linien die trigonale Koordination der Kupfer-Positionen.

Die Abstände von I2 zu Cu1 und Cu3 werden dadurch verkürzt. Abbildung 5.108 verdeutlicht diese Beobachtung anhand eines Splitmodelles für die I2-Position.

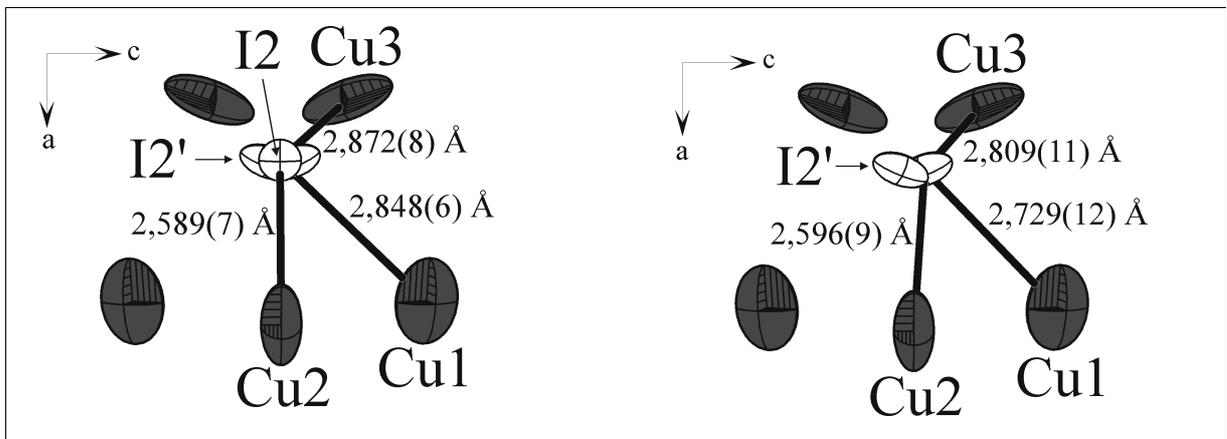


Abb. 5.108: Bindungsabstände der I2- und I2'-Positionen von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 90:10). Zur besseren Übersicht wurde auf eine Darstellung von I2 in der rechten Abbildung verzichtet.

Aufgrund der geringen strukturellen Änderungen der Mischkristalle im Vergleich zu den Randphasen wird auf eine detaillierte Strukturbeschreibung verzichtet. Aus jpdf-Analysen der Mischkristallphasen konnten keine signifikanten Unterschiede in der d^{10} -Ionen-Verteilung im Vergleich zu den Randphasen ermittelt werden. Für eine detaillierte Strukturbeschreibung sei auf Kapitel 5.5.1.2 für die silberreiche 10:90-Phase und auf Pfitzner [Pfitzner 1997] für die kupferreiche 90:10-Phase verwiesen.

Quantitative Analyse der Zusammensetzung der röntgenographisch untersuchten Mischkristalle

Die röntgenographisch ermittelten Zusammensetzungen bezüglich dem Cu/Ag-Verhältnis zeigen für die untersuchten Kristalle jeweils eine Abweichung von den Bruttozusammensetzungen der Ansätze, aus welchen sie entnommen wurden. Aus diesem Grund wurden die zur Strukturbestimmung verwendeten Kristalle einer qualitativen und quantitativen, rasterelektronenmikroskopischen EDX- und WDX-Untersuchung unterzogen. Als Standard für die quantitativen Messungen dienten die Randphasen, wobei alle Elemente der kupferreichen Phase mit Ausnahme von Silber gegen $(CuI)_2Cu_3SbS_3$ und vice versa vermessen wurden, um die Absorptionseffekte aufgrund der Dichteunterschiede und unterschiedlichen Zusammensetzung möglichst gering zu halten. Typische Untersuchungen an Einkristallen und dessen Vergleich mit den röntgenographischen Ergebnissen sind in Tabelle 5.17 gegenübergestellt.

Tab. 5.17: Gegenüberstellung der eingewogenen, röntgenographischen und mittels WDX-Untersuchungen ermittelten Zusammensetzungen der mischkristallinen Phasen $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag) in Atom-%

	Cu /at%	Ag /at%	Sb /at%	I /at%	S /at%
$(MI)_2M_3SbS_3$ (Cu:Ag = 10:90 Kristall 1)					
Einwaage	4,55	40,91	9,09	18,18	27,27
Röntgenographisch	7,0(4)	38,5(3)	9,09	18,18	27,27
WDX-spektroskopisch	7,6(3)	40(1)	8,5(7)	20(1)	24,2(8)
$(MI)_2M_3SbS_3$ (Cu:Ag=90:10 Kristall 1)					
Einwaage	40,91	4,55	9,09	18,18	27,27
Röntgenographisch	44,5(3)	1,0(2)	9,09	18,18	27,27
WDX-spektroskopisch	44,5(8)	4,5(3)	8,8(5)	17,2(7)	25,1(8)

Während die prozentualen Anteile von Kupfer, Antimon und Iod gut mit den erwarteten Werten der Einwaage übereinstimmen, zeigen die Werte für Silber und für Schwefel eine systematische Abweichung. Bei allen Untersuchungen wurden für Silber zu hohe und für Schwefel zu niedrige Werte ermittelt. Vergleicht man die zur quantitativen Bestimmung zugrundeliegenden Wellenlängen der Röntgenlinien zeigt sich, dass die energieärmsten Linien die Silber- und Schwefel-Linien sind und somit durch Absorptionseffekte am stärksten verfälscht werden. Der größere Fehler des Silbergehaltes bei den 90:10-Phasen gegenüber den 10:90-Phasen bestätigt diese These, da der Silbergehalt und damit die Anzahl der emittierten Röntgenquanten wesentlich geringer ist. Zwangsläufig wirken sich die durch Absorption hervorgerufenen Fehler stärker aus.

Trotz dieser Umstände kann jedoch zweifelsfrei belegt werden, dass der 10:90-Kristall einen höheren und der 90:10-Kristall einen wesentlich niedrigeren Gehalt des im Unterschuss eingesetzten d^{10} -Ions besitzt. Die röntgenographisch ermittelten Zusammensetzungen spiegeln diesen Umstand somit korrekt wieder. Aus den Daten der Tabelle 5.17 ergeben sich für die Summenformeln des 10:90-Kristalls $Cu_{0,83(3)}Ag_{4,4(1)}I_{2,2(1)}Sb_{0,94(8)}S_{2,7(2)}$ und für den 90:10-Kristall $Cu_{4,9(3)}Ag_{0,1(1)}I_{1,89(8)}Sb_{0,97(6)}S_{2,76(8)}$. Der Silbergehalt bei der 90:10-Phase liegt sehr nahe an der Nachweisgrenze. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Präparationsmethode (Tempern der Randphasen ohne Überführen in die Schmelze) aufgrund der diffusionskontrollierten Festkörperreaktion zu signifikanten Zusammensetzungsunterschieden von einzelnen Kristallen gegenüber der Hauptphase führen kann.

5.6.4.2 Besetzungsfaktoranalyse der Phasen $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag)

Aus der Besetzungsfaktoranalyse und den Koordinationsverhältnissen geht eindeutig hervor, dass Kupfer überproportional stark die nahezu trigonal planar koordinierten Positionen

Cu_2/Ag_2 und Cu_2''/Ag_2'' besetzt, während Silber eine höhere Koordination (Cu_2'/Ag_2') bevorzugt. Abbildung 5.109 gibt einen Überblick über die Verteilung der d^{10} -Ionen auf die einzelnen Positionen in den Mischphasen.

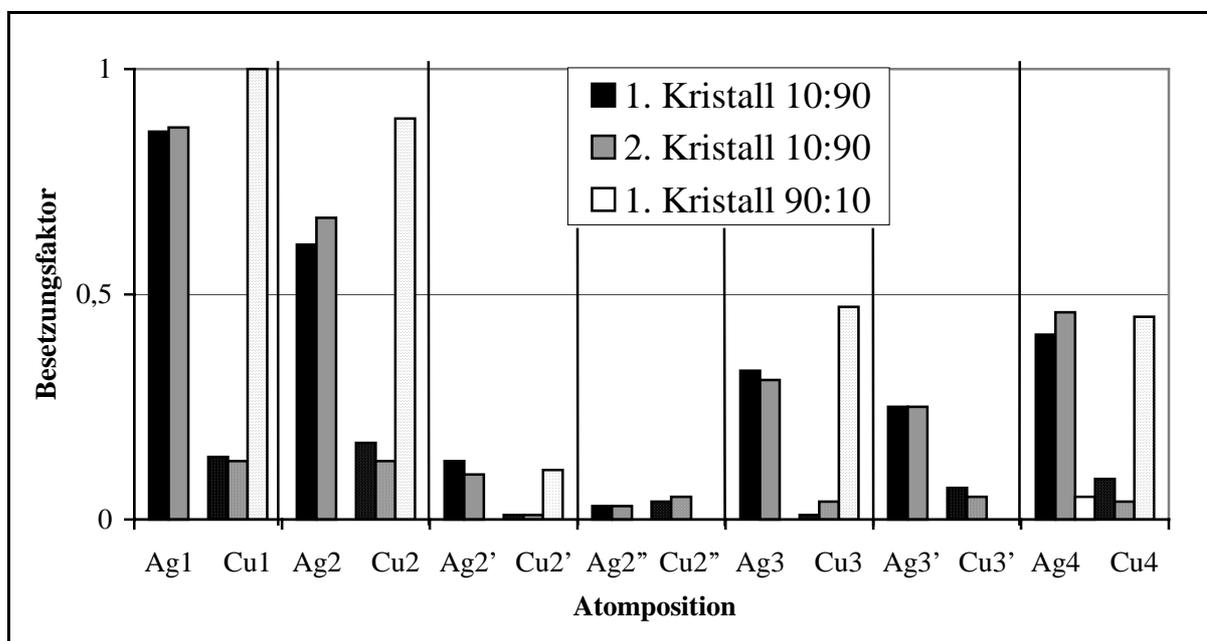


Abb. 5.109: Besetzungsfaktoren der Silber- und Kupfer-Positionen der mischkristallinen Phasen $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$).

Wie schon bei den Randphasen diskutiert wurde, ist die Tendenz des Kupfers und Silbers zur Vermeidung von ideal trigonal planarer Koordination bekannt und schon an zahlreichen Beispielen untersucht worden. Bei $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ [Pfitzner 1997b] als auch bei $Ag_2MnP_2Se_6$ [Van der Lee 1993] wurde dieses Verhalten beobachtet. In beiden Fällen weichen die Ionen in höher koordinierte Positionen aus. Die Untersuchungen der Mischreihe belegen, dass Kupfer diese „weniger günstigen“ Positionen nahe einer trigonal planaren Koordination im Vergleich zu Silber bevorzugt populierte.

5.7 Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten

5.7.1 Einleitung

Ionenleitende Verbindungen besitzen kleine, niedrig geladene Ionen, die in einer gut polarisierbaren, nach dem Pearsonkonzept weichen Umgebung eingebettet sind [Pearson 1997]. Kandidaten sind bei den Kationen die frühen Alkalimetall-Ionen [Liang 1973] und die d^{10} -Ionen des Kupfers [Matsui 1977] und Silbers [Shahi 1981]. Auf der Anionenseite sind dotiertes Zirkondioxid [West 1995] als Sauerstoff-Ionenleiter und CaF_2 [Derrington 1975] als Fluorid-Ionenleiter bekannte Vertreter. Diese Verbindungen gehören zu den am besten untersuchten Systemen und lassen sich in die Kategorie der netzwerkkrystallinen Materialien (framework crystalline materials) einordnen. Die netzwerkkrystallinen Materialien werden nochmals in zwei Gruppen aufgeteilt. AgI , CuI , RbAg_4I_5 oder Ag_2HgI_4 sind Beispiele aus der Gruppe der Materialien mit einem weichen Netzwerk (soft-framework crystals) und lassen sich als feste Lösungen von Doppelsalzen auffassen [Agrawal 1999]. Charakteristische Eigenschaften sind:

- überwiegend ionische Bindung
- niedrige Debye-Temperaturen
- schwere und polarisierbare mobile Ionen (Cu, Ag)
- scharfe Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge

β -Alumina, dotiertes Zirkondioxid, oder LiAlSO_4 gehören dagegen zu der Gruppe mit hartem Teilgitter (hard-framework crystals), die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- überwiegend kovalente Bindung
- hohe Debye-Temperaturen
- gering polarisierbare mobile Ionen
- weniger scharfe oder nicht vorhandene Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge

Neben diesen homogenen Systemen wurden in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von heterogenen Mischsystemen und Gläsern untersucht. Die Leitfähigkeiten binärer Halogenide wie z. B. LiI , CuI oder AgI konnten durch Mischung mit oxidischen Materialien wie Al_2O_3 ,

SiO₂, TiO₂, B₂O₃ und Ag₂O im Bereich von 10-40 mol% um das 2-50 fache gesteigert werden [Dudney 1988, Agrawal 1996]. Hohe Ionenleitfähigkeiten mit Werten im Bereich von Flüssigelektrolyten konnten bei glasartig erstarrten heterogenen Systemen wie z. B. AgI/Ag₂SeO₄-Mischungen erhalten werden [Ngai 1999].

Die Impedanzspektroskopie ist eine universelle Meßmethode zur Untersuchung von elektrischen Eigenschaften eines Stoffes. Sie wird sowohl zur Bestimmung von Dielektrizitäts-, Reaktionsgeschwindigkeits- und Diffusionskonstanten als auch zur Messung der Leitfähigkeit von leitenden Materialien angewendet. Aufgrund der Verwendung von Wechselstrom erlaubt die Impedanzspektroskopie die Trennung von elektronischer und ionischer Teilleitfähigkeit und stellt eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeiten von Festkörperelektrolyten dar.

Aufgrund des nichtharmonischen Schwingungsverhaltens von Silber in Silber(I)-halogenid - Thiometallaten, mit Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten in Richtung benachbarter Ionen und den ionenleitenden Eigenschaften der isostrukturellen Kupferverbindung (CuI)₂Cu₃SbS₃, wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

5.7.2 Theoretische Grundlagen

Umfassende theoretische Grundlagen wurden durch Macdonald [Macdonald 1987], Solinas [Solinas 1993] und Freudenthaler [Freudenthaler 1997] ausführlich diskutiert. An dieser Stelle soll deshalb nur eine kurze Einführung in die Impedanzspektroskopie gegeben werden.

Für den Widerstand R einer Probe zwischen zwei Elektroden gilt unter Verwendung von Gleichspannung und Gleichstrom das Ohmsche Gesetz, sofern der Widerstand unabhängig von der Zeit t und der angelegten Spannung U ist:

$$R = \frac{U}{I} \quad (5.3)$$

Aus dem Probenquerschnitt A parallel zu den Elektrodenflächen und der Dicke L der Probe kann der spezifische Widerstand berechnet werden.

$$\rho = \frac{(R \cdot A)}{L} \quad (5.4)$$

Der Kehrwert des spezifischen Widerstands beschreibt die spezifische Leitfähigkeit σ .

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5.5)$$

Die Leitfähigkeit einer Substanz hängt direkt von der Anzahl n , der Wertigkeit z und der Beweglichkeit μ der Ladungsträger ab. Ladungsträger können sowohl Elektronen als auch Ionen sein.

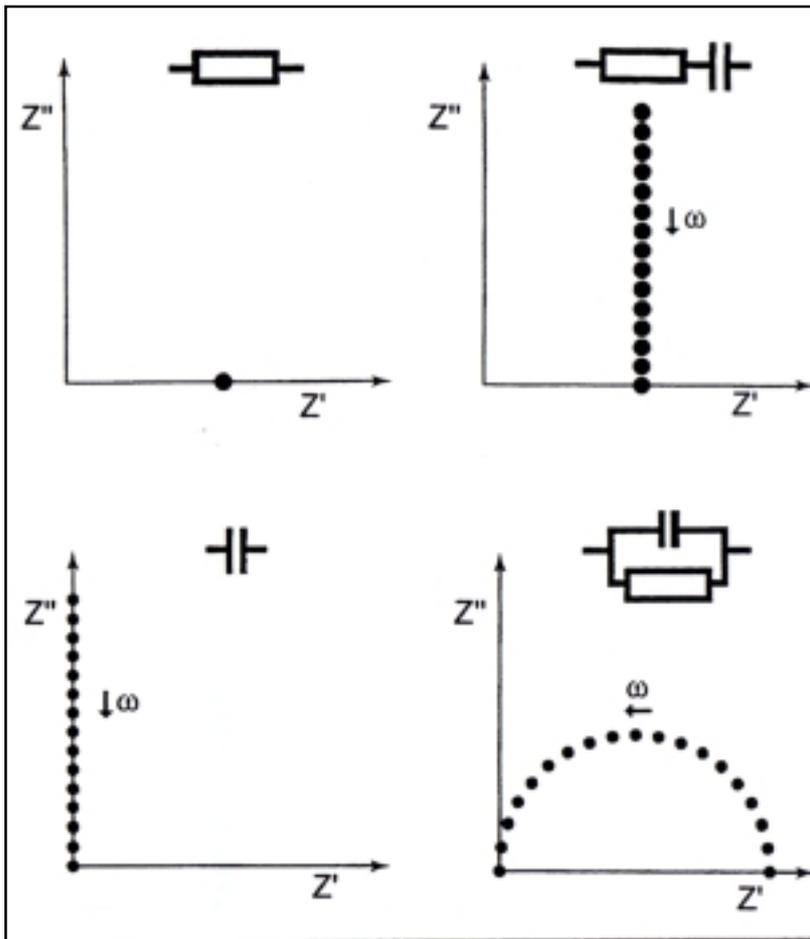
$$\sigma = \sum_i n_i \cdot z_i \cdot \mu_i \cdot e \quad (5.6)$$

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Neben der Messung von Überführungszahlen und der EMK - Bestimmung mit galvanischen Zellen ist die Polarisationsmessung weit verbreitet. Die Impedanzspektroskopie bedient sich der letztgenannten Methode. Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur nach Bauerle [Bauerle 1969] beruht darauf, dass die Probensubstanz zwischen zwei, für die zu untersuchende Spezies vollständig blockierenden Elektroden, mittels einer angelegten Wechselspannung $U(t)$ polarisiert und der resultierende Strom $I(t)$ aufgezeichnet wird. Die Messungen erfolgen frequenzabhängig. Die Resultate erhält man durch Auswertung des komplexen Widerstandes Z , der Impedanz. Bei kleinen Amplitudenwerten U_0 (Linearität) ist die Impedanz analog dem Ohmschen Gesetz definiert.

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_1)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_2)} = \frac{U_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi_1)}}{I_0 \cdot e^{i(\omega t + \varphi_2)}} = \frac{U_0(\omega)}{I_0(\omega)} \cdot e^{i\varphi(\omega)} = Z' + iZ''$$

mit $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, $\omega = 2\pi\nu$ (5.7)
 ν = Frequenz, t = Zeit, φ = Phasenwinkel

Die Auswertung der Impedanzmessdaten erfolgt nach spektroskopischer Darstellung in Form von Bode-Diagrammen (Auftragung von $|Z|$ bzw. φ gegen die Frequenz) oder nach einer Parameterdarstellung (Nyquist-Diagramm; Auftragung von Z'' gegen Z'), bei der Real- und Imaginärteil der Impedanz gegeneinander aufgetragen werden. Mittels der Berechnung von Ersatzschaltbildern können die Spektren simuliert und damit Rückschlüsse auf das elektrochemische Verhalten gezogen werden. Das frequenzabhängige Impedanzverhalten von idealen Bauteilen wird in Abbildung 5.110 erläutert.

**Abb. 5.110:**

Frequenzabhängiges Impedanzverhalten von idealen Bauteilen in der Nyquistauftragung. Abbildung aus [Solinas 1993].

Zum Verständnis der Spektren entwickelte Brick [Macdonald 1987] ein Modell für das Verhalten von polykristallinen Materialien zwischen blockierenden Elektroden. Gemäß der Brick'schen Modellvorstellung kann man das polykristalline Material durch Würfel annähern, die durch Korngrenzphasen voneinander separiert werden. Den Ladungsträgern stehen nun prinzipiell zwei Transportwege zur Verfügung. Zum einen abwechselnd durch die Körner (Volumendiffusion) und die Korngrenzphasen (Korngrenzendiffusion) oder ausschließlich über die Korngrenzen. Die Beiträge der Volumen- und Korngrenzendiffusion des polykristallinen Materials zur Impedanz lassen sich durch Ersatzschaltbilder simulieren. Körner und Korngrenzen werden im Ersatzschaltbild durch je einen parallelgeschalteten ohmschen (R_k (Kornwiderstand), R_{kg} (Korngrenzwiderstand) und kapazitiven Widerstand (C_k , C_{kg}) simuliert (Abbildung 5.111). Der ohmsche Widerstand repräsentiert dabei die langreichweitige Bewegung der Ladungsträger und der kapazitive Widerstand das dielektrische Verhalten der Materialien (z. B.: Dipolorientierung, Polarisierungseffekte der Elektronenhüllen). Zusätzlich tritt an der Grenzfläche zwischen der Probe und den Elektroden aufgrund eines Ladungsträgerstaus eine elektrische Doppelschicht auf, die durch einen in Reihe geschalteten Kondensator (C_{ds}) berücksichtigt wird.

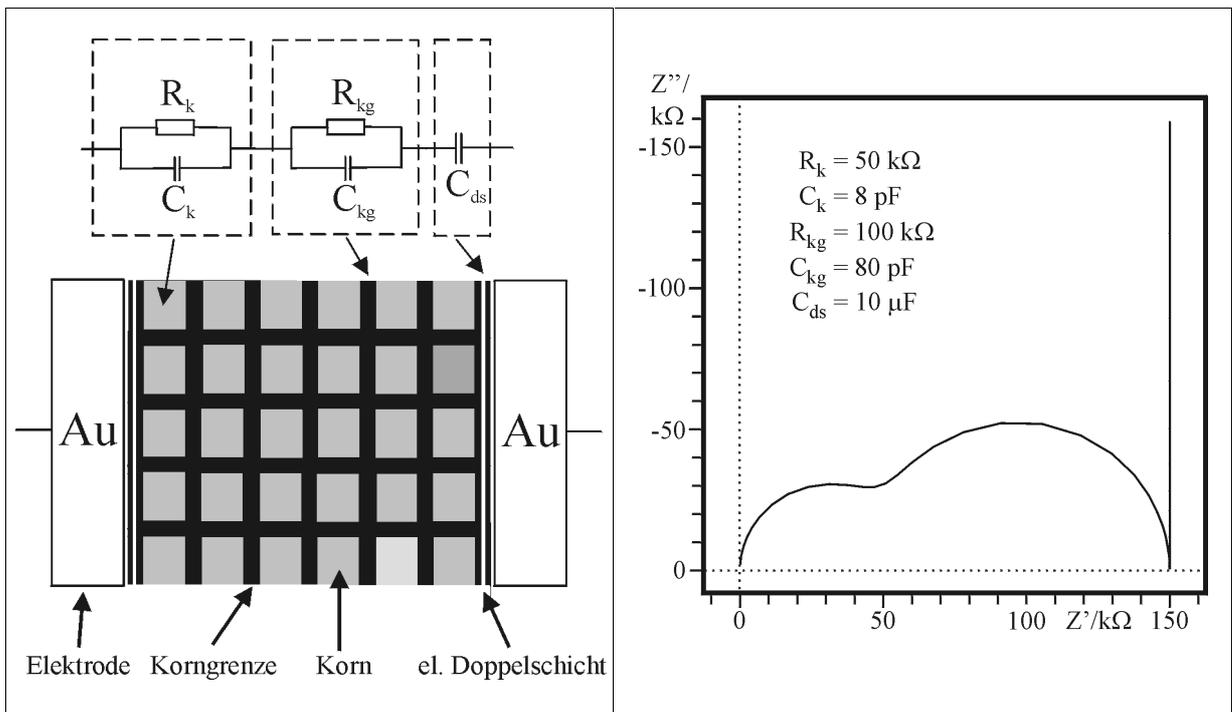


Abb. 5.111: Links: Brick'sches Modell eines polykristallinen Materials zwischen blockierenden Elektroden mit zugehörigem Ersatzschaltbild.
 Rechts: Beispiel einer Nyquist-Auftragung mit den zugehörigen ohmschen und kapazitiven Widerständen.

Die elektrische Doppelschicht kann durch verschiedene Diffusionselemente beschrieben werden. Eine gute Näherung ist das Diffusionselement nach Warburg [Macdonald 1987].

Bei ionenleitenden Verbindungen wird in der Nyquist-Auftragung ein linearer Ast bei niedrigen Frequenzen beobachtet, der die ionische Teilleitfähigkeit repräsentiert.

Abbildung 5.112 zeigt ein typisches Impedanzspektrum unter Berücksichtigung der Warburg-Diffusion.

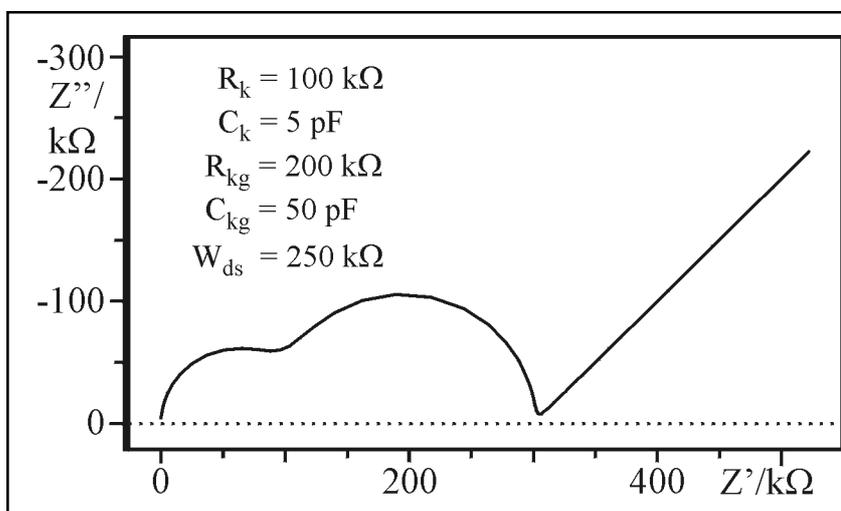


Abb. 5.112: Nyquist-Auftragung unter Berücksichtigung der Warburg-Diffusion zur Beschreibung der Vorgänge im Bereich der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Probe-Elektrode.

Die Schnittpunkte der Halbkreise mit der Z' -Achse repräsentieren die zugehörigen ohmschen Widerstände. Aus den Frequenzwerten in den Scheitelpunkten der Halbkreise und den ohmschen Widerständen können gemäß Gleichung 5.8 die Kapazitäten berechnet werden.

$$C \cdot R \cdot \omega = 1 \quad (5.8)$$

Anhand der ermittelten Kapazitäten lassen sich die Ergebnisse interpretieren. Tabelle 5.18 gibt einen Überblick über die Kapazitätswerte und deren Ursachen.

Tab 5.18: Kapazitätsbereiche und deren Interpretation
[aus Freudenthaler 1997]

Kapazitätsbereich /F	Ursache
10^{-12}	Volumen der Hauptphase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Korngrenzen
$10^{-9} - 10^{-7}$	Oberflächen- bzw. Grenzflächenschicht
$10^{-7} - 10^{-5}$	Grenzschicht Elektrode/Probe
10^{-4}	Elektrochemische Reaktion

Die Separation der einzelnen Teilwiderstände stellt einen der entscheidendsten Vorteile der Impedanzspektroskopie gegenüber der Gleichstrommessung dar. Bei Verwendung von Gleichstrom setzt sich der resultierende Widerstand aus einer Vielzahl von Teilwiderständen zusammen, die nicht voneinander getrennt werden können. Mittels der Impedanzspektroskopie ist dagegen die Bestimmung von Volumenwiderständen aus polykristallinen Proben möglich.

5.7.3 Experimentelles

Röntgenographisch phasenreine, gepulverte Proben der zu untersuchenden Verbindung wurden zu Tabletten mit 0,4 cm Radius verpresst. Das maximale Pressgewicht betrug 3 t. Aufgrund der Konsistenz der Proben konnten nur Presslinge mit 0,5-1 mm Dicke erhalten werden. Die Dicke wurde durch eine Schieblehre mit einer Genauigkeit von 0,025 mm bestimmt. Aus der Fläche A ($A = \pi \cdot r^2$) und der Dicke L wurde die Zellkonstante der Messanordnung ermittelt:

$$Z_k = A/L \quad (5.9)$$

Aus der röntgenographischen Dichte und der aus den Tablettendaten berechneten Dichte wurde ein Dichtekorrekturfaktor f berechnet. Der Dichtekorrekturfaktor f hängt in folgender Weise mit dem Volumen V und der Dichte ρ zusammen:

$$V = A \cdot L \quad (5.10)$$

$$\rho = m/V \quad (5.11)$$

$$f = \rho/\rho_{\text{rönt.}} \quad (5.12)$$

Die Zellkonstante Z_k wurde für jede Messung um den Faktor f gemäß Gleichung 5.12 korrigiert.

$$Z_k' = Z_k \cdot f \quad (5.13)$$

Die Dichte der Presslinge schwankte zwischen 70% und 88% der röntgenographischen Dichte. Mittels der korrigierten Zellkonstante errechnet sich der spezifische Widerstand $R_{\text{spez.}}$ zu:

$$R_{\text{spez.}} = R \cdot Z_k' \quad (5.14)$$

Aus dem spezifischen Widerstand lässt sich die spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{spez.}}$ berechnen:

$$\sigma_{\text{spez.}} = 1/R_{\text{spez.}} \quad (5.15)$$

Die Messungen wurden mit einem computergesteuerten Impedanzmesssystem IM6 der Fa. Zahner unter Verwendung der Steuer- und Regelsoftware Thales [Thales 1996] durchgeführt. Der Frequenzbereich betrug 0,1 Hz bis 4 MHz. In allen Fällen wurden temperaturabhängige Messungen von Raumtemperatur bis ca. 523 K angefertigt. Die zwischen blockierenden Goldelektroden fixierten Presslinge wurden unter einer Inertgas-Atmosphäre (Argon) in einer selbstgebauten Messzelle vermessen. Details zum Aufbau der Messzelle und Temperierung des Probenraumes sind von Freudenthaler [Freudenthaler 1997] beschrieben worden.

5.7.4 Leitfähigkeitsverhalten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ zeigt bei einer Messung mit blockierenden Elektroden ein für ionenleitende Verbindungen typisches Verhalten. In einer Nyquist Darstellung können der Halbkreis der elektronischen (Bulk-) Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen und der lineare Ast der ionischen Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen beobachtet werden. Aus einer Arrheniusauftragung lassen sich typische spezifische Leitfähigkeiten von $8,15 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (332 K) und $1,52 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (479 K) bei einer Aktivierungsenergie von 0,29 eV ableiten (siehe Abbildung 5.113).

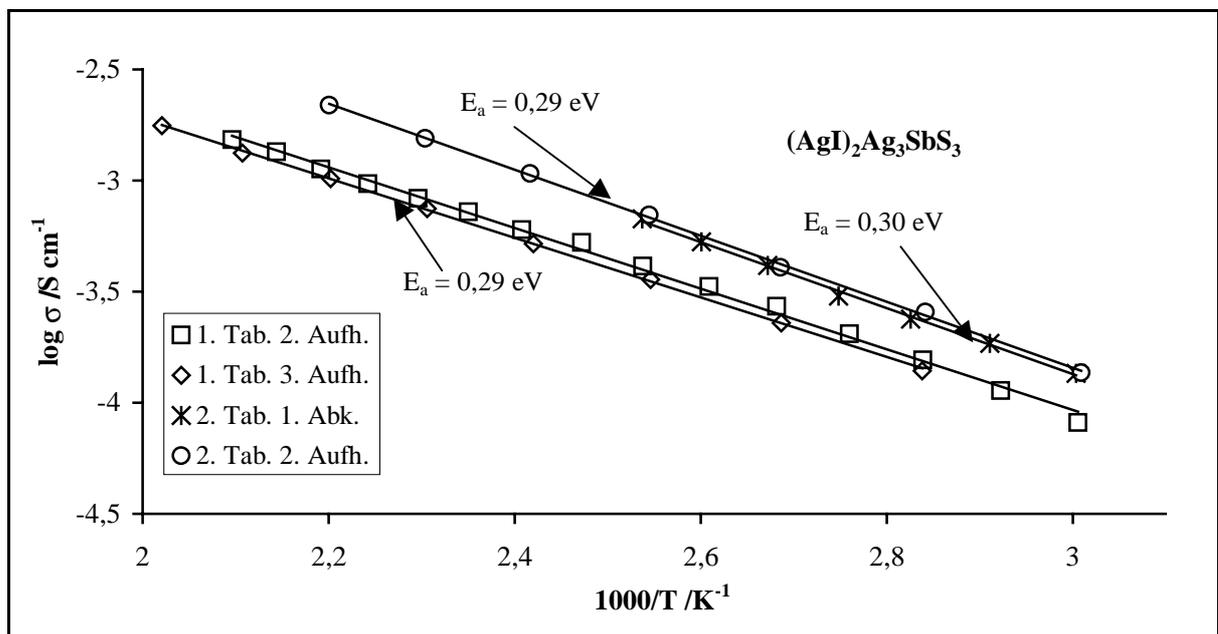


Abb. 5.113: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ (Zwei Proben). Unterschiede im Absolutwert der Leitfähigkeit sind auf die Anisotropie der Kristallite zurückzuführen.

Unterschiede in der Absolutleitfähigkeit können auf die Anisotropie der Kristalle zurückgeführt werden. Der plättchenförmige Habitus der Kristallite bedingt eine mehr oder weniger starke Vorzugsorientierung in den Pulverpresslingen, woraus unterschiedliche Leitfähigkeiten resultieren können (vergleiche dazu Kapitel 5.5.3.5.3). Eine analoge Beobachtung wurde von Pfitzner bei $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ [Pfitzner 1999b] beschrieben.

5.7.5 Leitfähigkeitsverhalten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Das Leitfähigkeitsverhalten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ist mit dem von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ vergleichbar. Unterschiede in den Absolutwerten der Leitfähigkeit konnten nicht beobachtet werden. Die

Messwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Aus der Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeiten resultiert eine gemittelte Aktivierungsenergie von 0,33 eV bei typischen Leitfähigkeiten von $1,82 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (312 K) und $1,44 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (479 K).

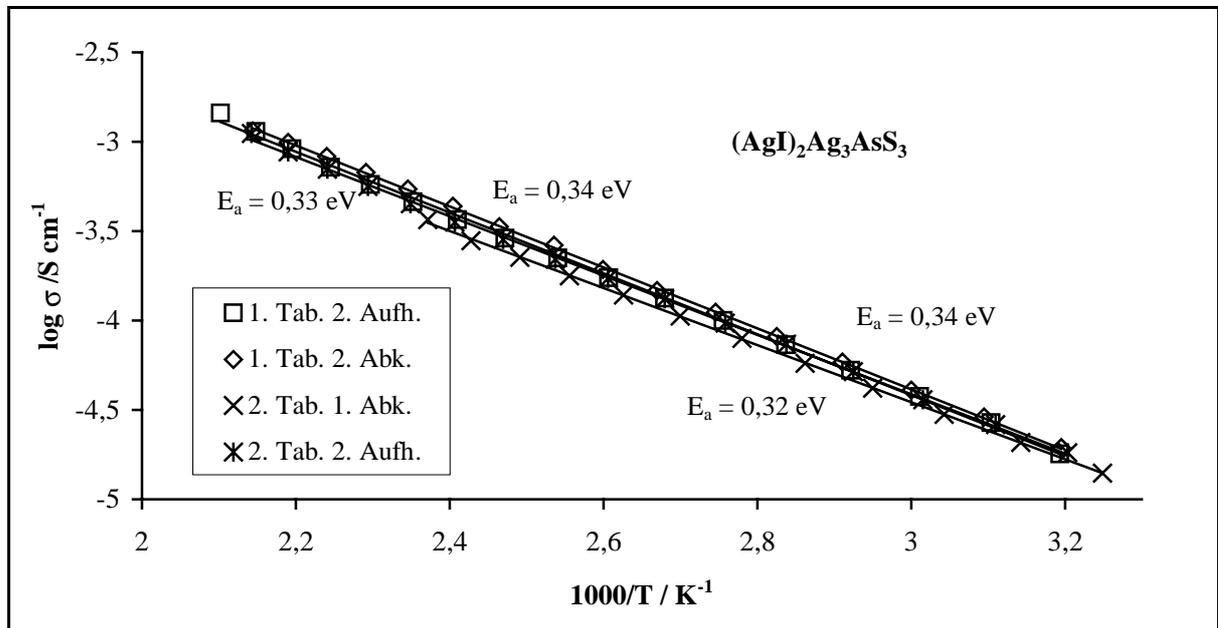


Abb. 5.114: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Messungen an verschiedenen Proben unterstreichen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die mittlere Aktivierungsenergie beträgt 0,33 eV.

5.7.6 Leitfähigkeitsverhalten von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Aus einer Arrheniusauftragung lassen sich typische spezifische Leitfähigkeiten von $1,64 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (312 K) und $1,21 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (430 K) bei einer Aktivierungsenergie von 0,20 eV ableiten (siehe Abbildung 5.115). Die Messungen verschiedener Proben zeigen nur eine geringe Streuung der Messwerte und keine Unterschiede für die Aktivierungsenergien.

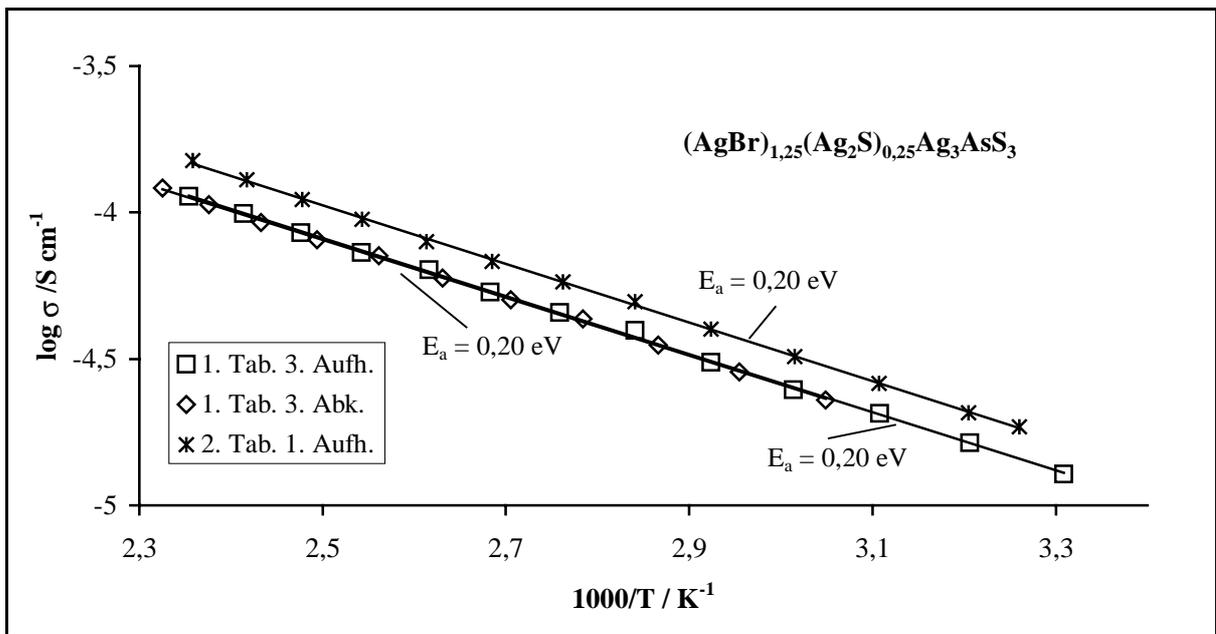


Abb. 5.115: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$.

5.7.7 Vergleich der Leitfähigkeiten von Kupfer(I)- und Silber(I)-halogenid-Thiometallaten

Aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten zwischen den drei Thiometallaten $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$, $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ lassen sich Aussagen über den Einfluss der mobilen Spezies und der Thiometallatgruppe auf die Leitfähigkeit machen. Abbildung 5.116 stellt je eine Messreihe der untersuchten Thiometallate gegenüber.

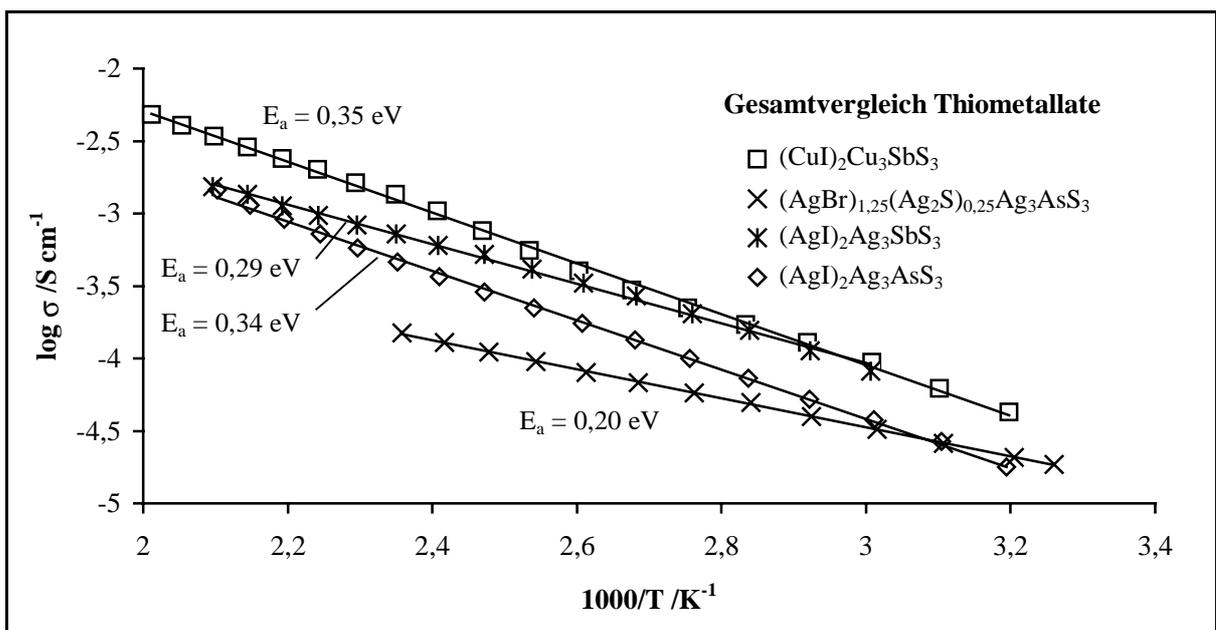


Abb. 5.116: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit der Kupfer(I)- und Silber(I)-halogenid-Thiometallate (jeweils eine Messreihe jeder Verbindung).

Vergleich von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Die Leitfähigkeiten von $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ liegen bei Raumtemperatur im Bereich von $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Art der mobilen Spezies hat in diesem speziellen Fall keinen signifikanten Einfluss auf die Absolutwerte der Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen. Diese Tatsache lässt vermuten, dass die bestimmenden Faktoren für die Leitfähigkeit in den jeweiligen Verbindungen die Anzahl der den mobilen Ionen zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze und die repulsiven Wechselwirkungen der Ionen untereinander sind. Die Anzahl der Zwischengitterplätze und die Ladung der Ladungsträger ändert sich beim Wechsel der mobilen Spezies nicht.

Signifikante Änderungen sind bei der Aktivierungsenergie zu beobachten. Die Aktivierungsenergie von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ist mit 0,29 eV um 0,06 eV oder 17,1% geringer als bei $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$. Dieser Trend korreliert mit der höheren Chalkophilie von Kupfer im Vergleich zu Silber.

Vergleich von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Ein Vergleich der Leitfähigkeiten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ lässt Rückschlüsse auf den Einfluss der Thiometallat-Gruppe zu. In der Arsenverbindung führt das kleinere Arsen-Atom zu einem größeren Abstand zweier benachbarter Thiometallat-Gruppen. Dies hat durch die Veränderung der $\text{Ag}4\text{-S}$ - und $\text{Ag}2'\text{-S}$ -Abstände einen direkten Einfluss auf den Diffusionspfad zwischen $\text{Ag}2'$ und $\text{Ag}4$ (Abbildung 5.117). Die zur Koordinationssphäre von $\text{Ag}2'$ gehörenden $\text{S}2$ -Atome zweier benachbarter Thiometallat-Gruppen vergrößern ihren Abstand von 4,144(1) Å auf 4,279(1) Å. Während die Bindungsabstände zu Iod durch den Metallaustausch nicht beeinflusst werden, verkleinert sich der $\text{Ag}2'\text{-S}2$ -Abstand von 2,612(8) Å auf 2,520(13) Å.

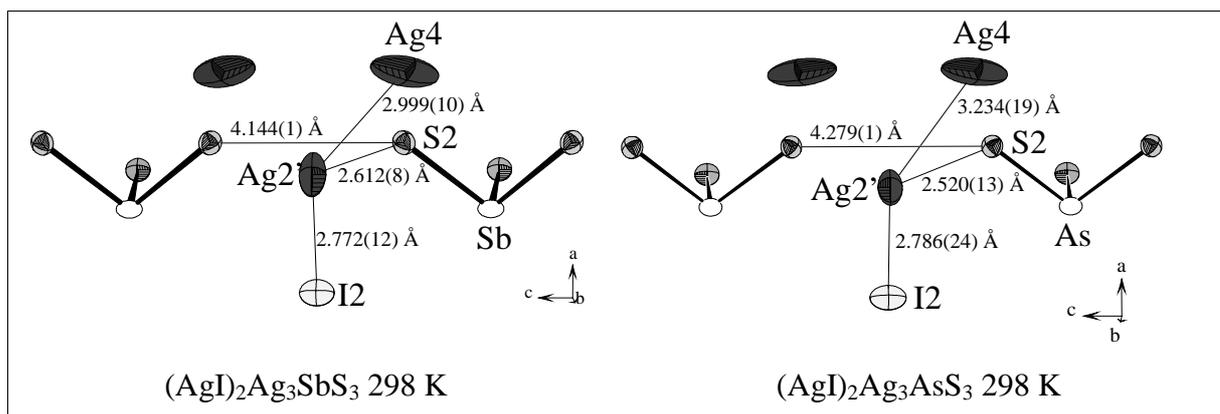


Abb. 5.117: Strukturausschnitt im Bereich des Ag2' von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Blick entlang der b-Achse. Die anisotropen Auslenkungsparameter repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Stärkere Bindungswechselwirkungen zwischen Ag2' und S2 sind die Folge und führen zu einer geringeren Leitfähigkeit und höheren Aktivierungsbarriere bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$.

Mit steigender Temperatur vergrößert sich der Ag2'-S2-Abstand unter gleichzeitiger Abschwächung der Bindungswechselwirkungen. Nimmt man den Diffusionsschritt Ag2'-Ag4 als einen leitfähigkeitsbestimmenden Schritt an (gilt für eine 2D-Leitfähigkeit in der bc-Ebene siehe Kapitel 5.5.3.5), ist die Abnahme der Bindungsstärke des Schwefels zu Silber der leitfähigkeitsdeterminierende Faktor. Zusätzlich wirkt sich aber der größere Ag2'-Ag4-Abstand bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ im Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ungünstig auf die Leitfähigkeit aus. Mit steigender Temperatur nähern sich die Leitfähigkeiten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ immer mehr an. Der bei niedrigen Temperaturen bestimmende Einfluss der Bindungswechselwirkung für die Leitfähigkeit wird durch die, in beiden Verbindungen gleichermaßen auftretende, thermische Auslenkung des Anionengerüsts überdeckt.

Vergleich von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Stellt man die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ gegenüber, lassen sich zwei Einflussfaktoren auf die Leitfähigkeit herausarbeiten. Zum einen unterscheiden sich die Silbergehalte bei $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (46,3 Atom-%) im Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (45,5 Atom-%), was einen Einfluss auf die Absolutleitfähigkeit haben kann. Auf der anderen Seite unterscheiden sich, aufgrund der strukturellen Unterschiede beider Strukturen und dem Austausch des Halogenids, die Koordinationsverhältnisse im Bereich der Silber-Diffusionspfade. Speziell

die für die Diffusion der Silberionen wichtigen Tetraeder-Flächen besitzen unterschiedliche Geometrien und Ausdehnungen.

Betrachtet man die Leitfähigkeiten beider Verbindungen im Arrheniusdiagramm in Abbildung 5.116 erkennt man, dass sich die Leitfähigkeiten bei Temperaturen um Raumtemperatur kaum unterscheiden. Der Unterschied im Gesamtsilbergehalt bei den Thiometallaten ist offensichtlich zu gering um einen wesentlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit zu besitzen.

In den Kapiteln 5.5.3 und 5.5.6 konnte anhand von Hochtemperaturstrukturuntersuchungen der Einfluss der Koordinationsverhältnisse der Zwischengitterpositionen bei den Diffusionswegen herausgearbeitet werden. Speziell die Bevorzugung der S_2 -X- gegenüber der S-X₂-Flächen (X = Halogen) der bei der Diffusion beteiligten flächenverknüpften Tetraeder war ein zentrales Ergebnis. Der Austausch des Halogenids und damit die unterschiedliche Geometrie und Ausdehnung der Tetraederflächen ist der entscheidende Grund für die signifikante Differenz der Aktivierungsenergien und damit auch der höheren Leitfähigkeit von $(AgI)_2Ag_3SbS_3$ bei erhöhter Temperatur.

5.7.8. Impedanzspektroskopische Untersuchungen an $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag)

Von röntgenographisch phasenreinen Proben der Mischkristallreihe $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag) mit den Verhältnissen Cu:Ag = 10:90 und 90:10 wurden temperaturabhängige Impedanzmessungen durchgeführt. Ziel war es, die Einflüsse der Substitution im Teilgitter der mobilen Spezies auf die Leitfähigkeiten zu untersuchen.

5.7.8.1 Leitfähigkeitsverhalten von $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag; 10:90)

Die silberreiche Phase $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu:Ag; 10:90) zeigt, wie die Randphase $(AgI)_2Ag_3SbS_3$, das typische Verhalten eines Ionenleiters zwischen blockierenden Elektroden. Sowohl der Halbkreis für die elektrische Teilleitfähigkeit, als auch der lineare Ast der ionischen Teilleitfähigkeit konnten beobachtet werden. In Abbildung 5.118 sind die Ergebnisse zweier Messungen in Form von Arrhenius-Auftragungen gegenübergestellt. Aus der Arrhenius-Auftragung wurden typische spezifische Leitfähigkeiten von $8,2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (313 K) und $8,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (414 K) bei einer Aktivierungsenergie von 0,24 eV bestimmt.

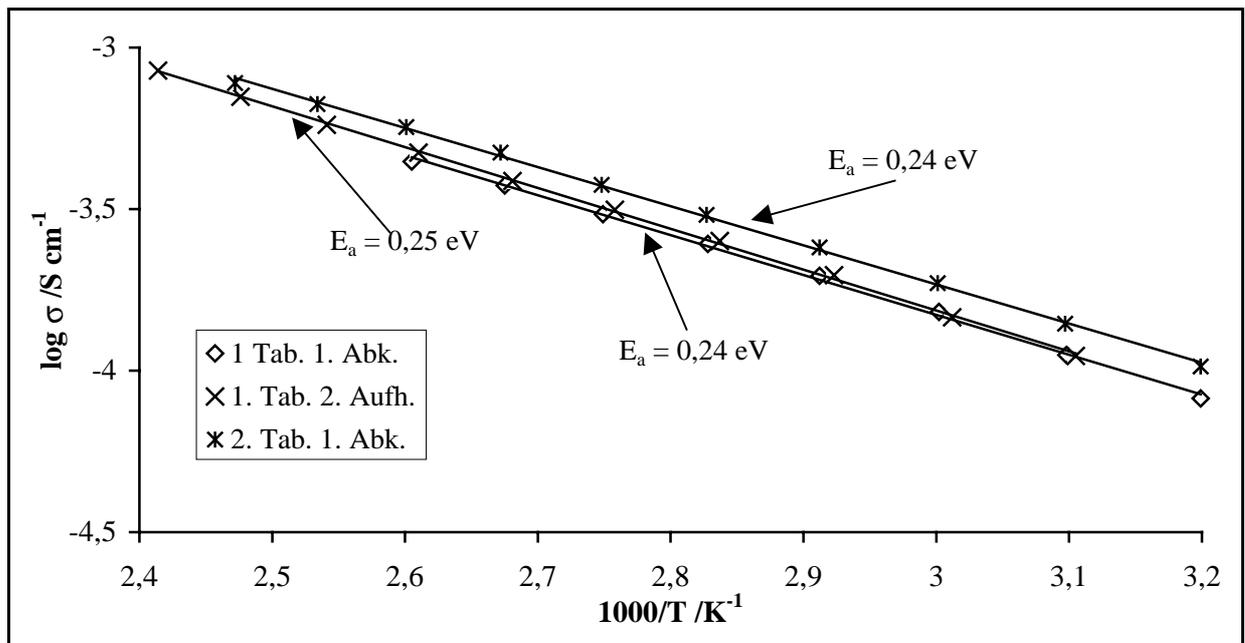


Abb. 5.118: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag; 10:90$). Aufgetragen ist der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur zweier Proben.

5.7.8.2 Leitfähigkeitsverhalten von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu; Ag; 90:10$)

Die bei der silberreichen Phase beschriebenen Charakteristika lassen sich auch auf die kupferreiche Phase übertragen. Aus einer Arrhenius-Auftragung einer typischen Messung wurden spezifische Leitfähigkeiten von $2,5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (323 K) und $1,8 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (425 K) bei einer Aktivierungsenergie von 0,23 eV bestimmt. Die Messungen verschiedener Proben zeigten eine sehr gute Reproduzierbarkeit (Abbildung 5.119).

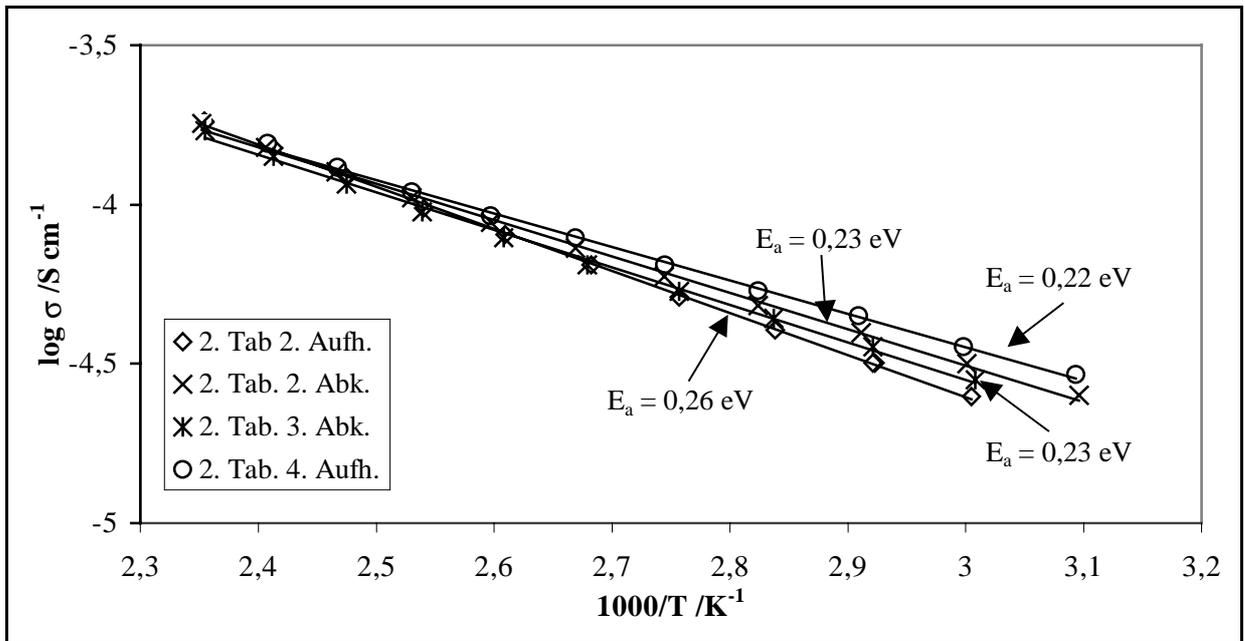


Abb. 5.119: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}:\text{Ag}; 90:10$). Aufgetragen ist der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur repräsentativer Proben.

Bis zu einer Temperatur von 425 K konnte eine hohe Stabilität der Proben beobachtet werden (hohe Zyklenzahl).

5.7.8.3 Vergleich der Leitfähigkeiten der Mischkristall-Phasen mit den Randphasen

Durch die Substitution der mobilen Spezies bei den Mischkristall-Phasen konnten signifikante Leitfähigkeitsunterschiede beobachtet werden.

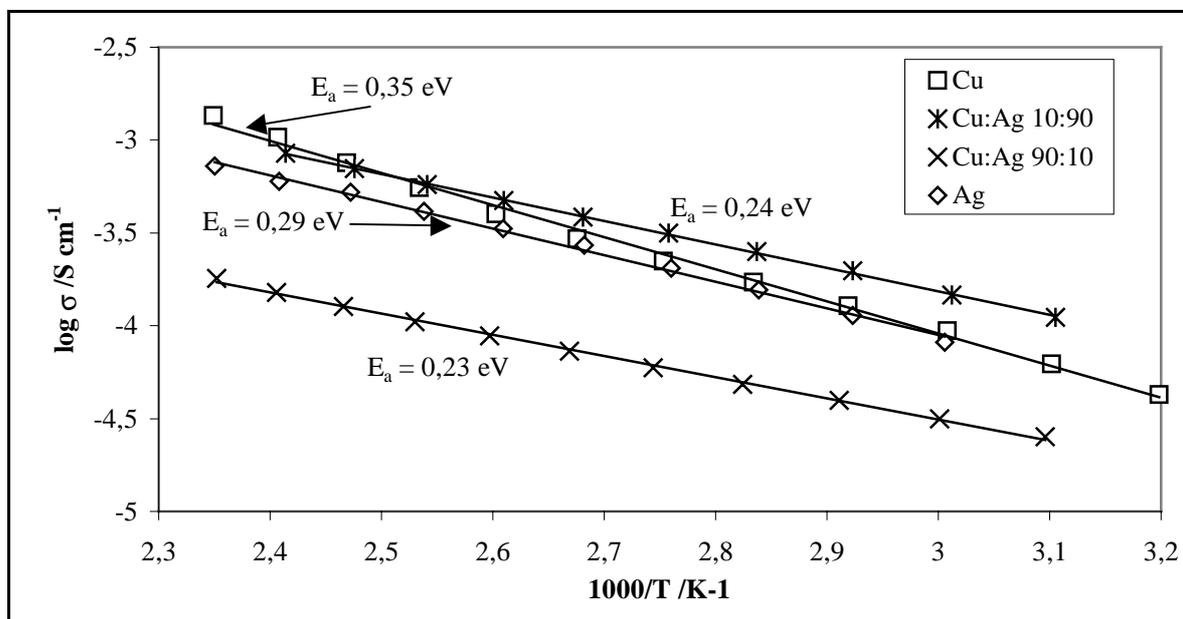


Abb. 5.120: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu:Ag$ 10:90 und 90:10) im Vergleich zu den quaternären Randphasen ($Cu \equiv (CuI)_2Cu_3SbS_3$, $Ag \equiv (AgI)_2Ag_3SbS_3$). Aufgetragen ist der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur repräsentativer Proben.

Die Substitution eines Teils der Silberionen durch Kupferionen ($(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu:Ag$ 10:90)) führte im untersuchten Temperaturbereich, im Vergleich zu der reinen Silberverbindung, zu einer Leitfähigkeitssteigerung. Die Aktivierungsenergie fiel von 0,29 eV bei der unsubstituierten auf 0,24 eV bei der substituierten Verbindung. Ein gegenteiliger Trend konnte bei der kupferreichen Phase ($(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu:Ag$ 90:10)) beobachtet werden. Die Leitfähigkeit erniedrigte sich signifikant gegenüber der reinen Kupferverbindung bei Aktivierungsenergien von 0,23 eV gegenüber 0,35 eV. Tabelle 5.19 fasst die Leitfähigkeitsdaten für zwei unterschiedliche Temperaturen zusammen.

Tab. 5.19: Vergleich der Leitfähigkeitsdaten und Aktivierungsenergien von $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag) bei 332 K und 415 K. Gegenübergestellt sind die Daten der Randphasen und der Mischkristalle

$\sigma / S \cdot \text{cm}^{-1}$	Cu	Cu:Ag 90:10	Cu:Ag 10:90	Ag
332 K	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
415 K	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$
E_a /eV	0,35	0,23	0,24	0,29

Auf Basis der Erkenntnisse aus den Strukturuntersuchungen der Silber(I)-halogenid-Thiometallate und der Analyse der Leitfähigkeitsunterschiede der Randphasen konnten strukturelle Aspekte wie Bindungsstärken der mobilen Ionen zum Chalkogengerüst (vergleiche Kapitel 5.7.7), Abstände der unterbesetzten Gitterpositionen und die Art und Zusammensetzung der bei den einzelnen Diffusionsschritten involvierten Anionenteilstruktur (siehe Kapitel 5.5.3 und 5.5.6) als leitfähigkeitsbestimmende Faktoren herausgearbeitet werden. Unter diesen Gesichtspunkten kann ein Modell zur Beschreibung der Leitfähigkeitsunterschiede bei den Mischkristallphasen abgeleitet werden. Bei einer Substitution der mobilen Spezies durch ca. 10 Atom-% der jeweils anderen Spezies wird der Aufbau des Anionenteilgitters im wesentlichen durch die Überschussphase bestimmt. Die im Unterschuss vorliegende Spezies bewirkt eine lokale Störung im Aufbau des Anionenteilgitters, die sich je nach Art der Substitution unterschiedlich äussert.

Kupferunterschuss, die 10:90-Phase

Bei der Substitution eines Teils des Silbers durch das kleinere Kupfer sind zwei Aspekte zu diskutieren. Zum einen wird das Kupfer aufgrund der höheren Chalkophilie stärker gebunden und verzerrt damit das Anionenteilgitter in der direkten Umgebung, so dass in den nächsten Koordinationssphären größere Diffusionskanäle für die Silberionen entstehen. Man muss davon ausgehen, dass die Leitfähigkeit erhöht und die Aktivierungsenergie gesenkt wird. Auf der anderen Seite begünstigen die durch das Silber definierten Diffusionskanäle aufgrund ihrer Größe die Diffusion der kleineren Kupferionen, bzw. senken die Diffusionsbarriere für eine Kupferdiffusion in der Mischphase im Vergleich zu der reinen Kupferverbindung. Die Erhöhung der Leitfähigkeit und Erniedrigung der Aktivierungsenergie der 10:90-Phase gegenüber $(AgI)_2Ag_3SbS_3$ wird somit verständlich.

Silberunterschuss, die 90:10-Phase

Unterstützt wird diese Modellvorstellung durch die Tatsache, dass die Leitfähigkeit der 90:10-Phase signifikant niedriger als die der reinen Kupferverbindung ist. Zum einen sind die Diffusionskanäle für die Silberionen zu klein und zum anderen bewirkt die Substitution des Kupfers durch das größere Silber eine lokale Aufweitung des Anionenteilgitters mit einer Verengung in benachbarten Koordinationssphären. Beide Faktoren sollten sich negativ auf die Leitfähigkeit auswirken. Positiv für die Aktivierungsenergie ist jedoch die Tatsache, dass ein auf eine Silberposition nachrückendes Kupfer-Ion aufgrund der Aufweitung des Anionenteilgitters wesentlich geringere Diffusionsbarrieren überwinden muss.

5.7.9 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man die bei den Silber(I)- und Kupfer(I)-halogenid-Thiometallaten erarbeiteten Ergebnisse und vergleicht sie mit ionenleitenden Verbindungen, deren Eigenschaften durch Substitutionen der beteiligten Elemente verändert wurden, so zeigt sich, dass die Interpretation der Ergebnisse nicht trivial ist. Die Substitutionen werden im Folgenden anhand von Beispielen an kationischen Leitern diskutiert.

Substitution der mobilen Spezies

Betrachtet man die gut untersuchten β -Alumina-Phasen, kann man den Einfluss der Substitution der mobilen Spezies (hier die Alkalimetall-Ionen) analysieren. In Tabelle 5.20 sind die Leitfähigkeiten verschiedener β -Alumina-Phasen gegenübergestellt.

Tab. 5.20: Leitfähigkeiten $/S \cdot cm^{-1}$ unterschiedlicher β -Alumina mit Angabe der Temperaturen /K. [Daten aus Agrawal 1999]. Variiert wird die Art und damit die Größe und Polarisierbarkeit der mobilen Ionen.

Verbindung	$\sigma / S \cdot cm^{-1}$	Temperatur /K
Li-β-Alumina	$1,3 \cdot 10^{-4}$	298
Li-Na-β-Alumina	$5,0 \cdot 10^{-3}$	298
Na-β-Alumina	$1,4 \cdot 10^{-2}$	298
K-β-Alumina	$6,5 \cdot 10^{-5}$	673

Der Gang der Leitfähigkeit ist keineswegs an die Größe oder Polarisierbarkeit der Ionen gekoppelt. Natrium- β -Alumina stellt die Verbindung mit der höchsten Leitfähigkeit dar. Sie fällt sowohl bei größeren als auch bei kleineren Alkalimetall-Ionen ab. Leitfähigkeitsbestimmender Faktor sind die Diffusionskanäle.

Die Größe der Diffusionskanäle wird bei dieser Verbindungsklasse durch das rigide Teilgitter determiniert und ist durch die mobilen Ionen nur marginal verformbar. Die Na-Ionen besitzen den optimalen Durchmesser und damit Na- β -Alumina die höchste Leitfähigkeit. Betrachtet man im Gegenzug dazu die Verbindungen Ag_2HgI_4 , Cu_2HgI_4 und deren Eutektoid mit 43 mol% Kupfer [Suchow 1953], so zeigt die Silberverbindung sowohl bei der Tieftemperatur (β) als auch bei der Hochtemperaturphase (α) die höhere Leitfähigkeit. Die Polarisierbarkeit der mobilen Ionen überwiegt hier gegenüber dem Effekt der Ionengröße. Im Falle der Silber- und Kupfer-(I)-halogenid-Thiometallate besitzt die Kupferverbindung die höhere Leitfähigkeit und folgt somit dem Trend bei K- und Na- β -Alumina.

Substitutionen im nichtmobilen Kationenteilgitter

Analysiert man Kationenleiter, deren nichtmobile, kationische Spezies substituiert wird, zeigt sich ebenfalls ein uneinheitlicher Trend. Bei den superionenleitenden Vertretern, die sich von RbAg_4I_5 ableiten (siehe Tabelle 5.21, Einträge 1-3), hat die Substitution von Rb keinen merklichen Einfluss auf die Leitfähigkeit.

Tab. 5.21: Leitfähigkeiten $/\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ substituierter RbAg_4I_5 -Verbindungen mit Angabe der Temperaturen /K. [Daten aus Agrawal 1999]. Substituiert werden die nichtmobilen Kationen (1-3), ein Teil der Anionen (4) und die mobilen Ionen (5)

Verbindung	$\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Temperatur /K
RbAg₄I₅	$2,1 \cdot 10^{-1}$	295
KAg₄I₅	$2,1 \cdot 10^{-1}$	295
(NH₄)Ag₄I₅	$1,9 \cdot 10^{-1}$	295
RbAg₄I₄(CN)	$1,4 \cdot 10^{-1}$	298
KCu₄I₅	$6,0 \cdot 10^{-1}$	553

Im Gegensatz dazu konnte Laqibi [Laqibi 1987] zeigen, dass sich die Leitfähigkeit beim Austausch der nichtmobilen, kationischen Spezies in Silber-Argyroditen der Zusammensetzung $\text{Ag}_7\text{XS}_3\text{I}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) mit steigendem Ionenradius erhöht. Strukturelle Parameter, bedingt durch die Art bzw. Größe und Koordination der nichtmobilen Kationen

können, wie die Beispiele zweifelsfrei belegen, einen Einfluss auf die Leitfähigkeiten haben. Durch die nichtmobilen Kationen in der Struktur werden die Diffusionspfade der mobilen Spezies mitbestimmt. Bei den Silber(I)- und Kupfer(I)-halogenid-Thiometallaten spielt die Größe der Thiometallatgruppen und deren Anordnung in der Kristallstruktur ebenfalls eine entscheidende Rolle, wobei die höheren Leitfähigkeiten aufgrund größerer Diffusionskanäle bei den Antimon-Verbindungen auftreten. Die untersuchten Verbindungen folgen somit dem Trend der Argyrodit-Verbindungen.

Substitutionen im Anionenteilgitter

Substitutionen im Anionenteilgitter, wie z. B. der Austausch eines Iodid-Ions durch eine Cyanid-Gruppe bei RbAg_4I_5 , bewirken eine signifikante Leitfähigkeitserniedrigung (vergleiche Tabelle 5.21, Einträge 1 und 4). Durch die Einführung einer Störung im Anionenteilgitter wurde die Leitfähigkeit hier negativ beeinflusst. Die teilweise Substitution von Chalkogenid durch Halogenid bei den Argyroditen $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ [Kuhs 1979] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oder $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) [Laqibi 1987] äußert sich in einem unerwarteten Verlauf der Leitfähigkeiten. Während bei den Silberverbindungen keine signifikante Änderung der Leitfähigkeiten erfolgt, beobachtet man bei den Kupfer-Argyroditen einen unerwarteten Gang. $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ besitzt die höchste Leitfähigkeit, gefolgt von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$.

Nach einem vollständigen Austausch des Anionenteilgerüsts wie bei CuTeX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [v. Alpen 1977] (Te liegt in diesen Verbindungen formal neutral vor), zeigt die Bromid-Verbindung die höchsten Leitfähigkeiten, gefolgt von der Chlorid- und Iodid-Verbindung.

Ein direkter Vergleich von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ mit den Ergebnissen der Argyrodite und CuTeX kann nur bedingt erfolgen, da die Thiometallate nur strukturelle Gemeinsamkeiten aufweisen, aber nicht isostrukturell zueinander sind. Dennoch bleibt festzuhalten, dass der Austausch des Halogenids zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit führt und damit dem Trend der Kupfer-Argyrodite folgt.

Partielle Substitution der mobilen Spezies

In der Literatur finden sich auch Beispiele, in welchen der partielle Austausch der mobilen Spezies untersucht wurde. Bei CuTeBr konnten bis zu 15 mol% der Kupfer(I)-Ionen durch Silber(I)-Ionen ausgetauscht werden [Murakami 1999]. Die Leitfähigkeiten stiegen mit steigendem Silbergehalt an. Betrachtet man die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen der Mischkristallreihe $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$) und vergleicht sie mit den Ergebnissen von Murakami, ist bei einer 10%igen Substitution des Kupfers durch Silber der entgegengesetzte

Trend zu beobachten. Im Fall der $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{TeBr}$ -Phasen liegen formal neutrale Tellurketten in der Struktur vor, so dass die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ionen sich im wesentlichen auf einwertige Spezies beschränken. Die Hochtemperaturstrukturuntersuchungen, wie auch der Vergleich der Mischkristall-Phasen mit den quaternären Randphasen, machte dagegen die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von strukturellen Gegebenheiten, wie der Gestalt und Größe der Diffusionskanäle und der Chalkophilie deutlich.

Die Silber(I)-halogenid-Thiometallate nehmen, aufgrund ihrem in vielen Bereichen abweichenden Verhalten, eine Sonderstellung bei den ionenleitenden Verbindungen ein.

5.8. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten

5.8.1 Untersuchungen an Silber(I)-iodid-Thiometallaten

5.8.1.1 Einleitung

Durch die Transferierung des durch Pfitzner [Pfitzner 2000] entwickelten Synthesekonzeptes, das auf der Verwendung von Kupfer(I)-halogeniden als präparatives Instrument zur Synthese und Stabilisierung von geladenen und ungeladenen Baugruppen beruht, auf die Silber(I)-halogenide, konnten eine Reihe von Silber(I)-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Basis für die in diesem Kapitel besprochenen Verbindungen ist das durch Pfitzner [Pfitzner 1997] beschriebene Homologe $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$, in welchem $[\text{SbS}_3]^{2-}$ -Anionen in eine Matrix aus Kupfer(I)-iodid eingebettet sind.

Wang und Liebau [Wang 1994, Wang 1996, Wang 1996b] konnten zeigen, dass die Absättigung der Bindungswerten von Atomen mit freien Elektronenpaaren (unter anderem auch $[\text{SbS}_3]^{2-}$ und $[\text{AsS}_3]^{2-}$) nicht auf die nächsten Nachbarn begrenzt sind und bis in die 2. oder 3. Koordinationssphäre reichen kann, sofern diese Nachbarn in Wechselwirkung mit den betrachteten Gruppen treten können. Ebenso stellten sie eine Verbindung zwischen den Bindungseigenschaften von Atomen mit freien Elektronenpaaren und den Abständen und Winkeln dieser Baugruppen her.

Pfitzner et al. [Pfitzner 1997] konnte mittels ramanpektroskopischen Untersuchungen nachweisen, dass die Wechselwirkungen der $[\text{SbS}_3]$ -Baueinheiten in $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ mit Atomen der nächsten Koordinationssphäre gering sind und somit als isolierte Einheiten angesehen werden können. Abstände und Bindungswinkel und somit auch die Bandenlage und -intensität sollten daher bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ kaum von den Werten des $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ abweichen.

Durch entsprechende Untersuchungen an den dargestellten Silber(I)-halogenid-Thiometallaten soll der Adduktcharakter dieser neuen Verbindungsklasse nachgewiesen werden.

5.8.1.2 Schwingungstheoretische Betrachtungen

Änderungen der Bindungseigenschaften lassen sich durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen verfolgen und quantifizieren. Zur Interpretation wurde zunächst eine idealisierte C_{3v} -Symmetrie der EMS_3 -Baugruppe angenommen ($E \equiv$ freies Elektronenpaar, $M = As, Sb$). Für eine C_{3v} -symmetrische Baugruppe werden 4 Fundamentalschwingungen erwartet (Abbildung 5.121).

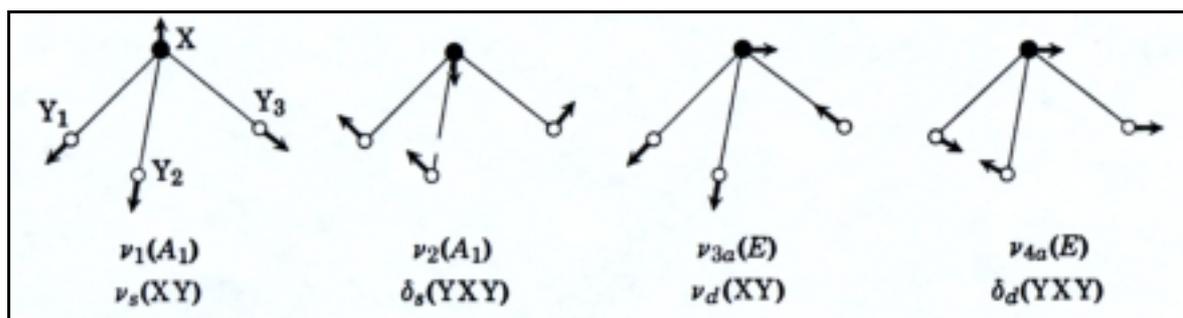


Abb. 5.121: Normalmoden C_{3v} -symmetrischer Moleküle nach [Nakamoto 1970].

Die symmetrischen Streck- (ν_1) und Deformationsbanden (ν_2) besitzen A_1 - und die antisymmetrischen Streck- (ν_3) und Deformationsbanden (ν_4) E-Symmetrie [Nakamoto 1970]. Alle vier Banden sind sowohl Raman- als auch IR-aktiv. In den Raman- und IR-Spektren findet man die Streckschwingungen generell bei größeren Wellenzahlen als die Deformationsschwingungen.

Im Festkörper bleibt die Symmetrie der EMS_3 -Baugruppen in der Regel nicht erhalten. Durch einen Abbau der Symmetrie kann ein Verlust der Dreh- und Spiegelsymmetrie von C_{3v} über C_3 oder C_s nach C_1 erfolgen. In den hier diskutierten Silber(I)-iodid-Thiometallaten erfolgt ein Symmetrieabbau nach C_s . Sowohl die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel werden verändert. Dies führt zu einer Lagegruppenaufspaltung, bei der die Entartung der E-Rassen aufgehoben wird. Während die Deformationsbanden stets dem Trend $\nu_2 > (\nu_{4a}, \nu_{4b})$ folgen, ist die Lage der ν_1 - und ν_{3a}/ν_{3b} -Moden von strukturellen Parametern abhängig. Sind die Massen der beteiligten Y-Atome ($Y = O, S, \dots$) der EXY_3 -Gruppe verschieden und unterscheiden sich die Bindungsabstände signifikant, liegt die ν_1 -Mode stets bei höheren Energien als die ν_3 -Mode (Beispiel: $SOCl_2$). Findet die Symmetrierniedrigung durch eine leichte Verzerrung der Geometrie statt, kann sich die Lage der Streckschwingungen auch umkehren (Beispiele ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-) [Pracht 1998]. Die Schwingungen der symmetrischen Banden sind im Raman-Experiment generell intensitätsstärker als im IR-Experiment und umgekehrt.

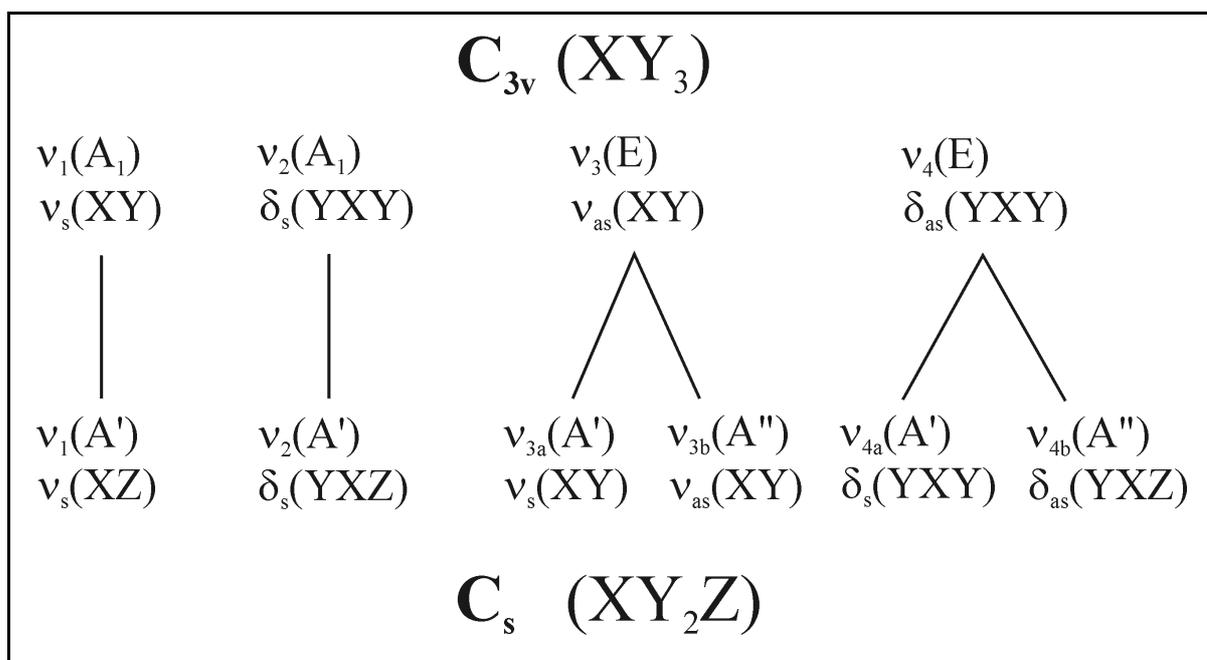


Abb. 5.122: Schema des Symmetrieabbaus von C_{3v} -Symmetrie zu C_s -Symmetrie mit Angabe der Schwingungsgrassen und Fundamentalschwingungen

Als Grundlage für die Schwingungsinterpretation dienten die Arbeiten von Brill, Richter und Rey.

Brill et al. [Brill 1973] führten schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Arsen(III)- und Antimon(III)-thioestern durch. Die Streckerschwingungsbanden der Arsen(III)-thioester liegen zwischen 437 und 365 cm^{-1} und die Deformationsschwingungsbanden zwischen 296 und 230 cm^{-1} . Bei den untersuchten Antimon(III)-thioester wurden die Streckerschwingungsbanden zwischen 420 und 367 cm^{-1} die Deformationsschwingungsbanden zwischen 282 und 250 cm^{-1} beobachtet. Im Falle der Thioester liegen die MS_3 -Gruppen isoliert voneinander vor. Sekundäre Bindungswechselwirkungen untereinander oder mit den umgebenden organischen Resten sind gering.

Untersuchungen an Weissbergit $TlSbS_2$ [Richter 1982] mit zwei kristallographisch unterschiedlichen und stark verzerrten $[SbS_3]$ -Gruppen (jeweils 2 kurze ($2,40$ - $2,45\text{ \AA}$) und ein langer ($2,60\text{ \AA}$ bzw. $2,71\text{ \AA}$) Sb-S-Abstand, S-Sb-S-Winkel: 93° bis 101° [Rey 1983]) zeigen Banden bei 335 , 330 , 296 , 291 , 251 und 231 cm^{-1} . Aufgrund der Symmetrierniedrigung auf C_s sind die v_3 - und v_4 -Moden aufgespalten. Anders als bei den Thioestern sind sekundäre Bindungswechselwirkungen vorhanden. Im Abstand von $2,961\text{ \AA}$ und $2,812\text{ \AA}$ zu Sb liegen weitere Schwefelatome, die das Schwingungsverhalten der $[SbS_3]$ -Gruppe beeinflussen. Eine deutliche bathochrome Verschiebung der Bandenlagen von 40 - 80 Wellenzahlen gegenüber den Thioestern ist die Folge.

5.8.1.3 Schwingungsabzählung von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{As}$)

Die Schwingungsabzählungen erfolgten nach der tabellarischen Methode von Rousseau [Rousseau 1981]. Die Silber(I)-iodid-Thiometallate kristallisieren in der Raumgruppe $Pnmm$ (D_{2h}^{12}) mit einer Zellbesetzung von $Z = 4$. Eine Elementarzelle enthält somit 44 Atome, woraus sich unter Berücksichtigung der Translationen eine Gesamtzahl von 132 Schwingungen ergibt. Zwei der Silber-Atome und ein Schwefel-Atom besetzen die Lage 8h (Symmetrie C_1) und zwei Iod-, ein Antimon-, ein Schwefel- und ein Silber-Atom die Lagen 4g (Symmetrie C_s^{xy}). Im Falle der Silber-Splitpositionen wurde die höher besetzte Lage als vollbesetzt angenommen.

Für die irreduzible Darstellung der Punktsymmetrie C_1 folgt:

$$\Gamma = 3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3u}$$

Für die Punktsymmetrie C_s^{xy} gilt:

$$\Gamma = 2A_g + A_u + 2B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + 2B_{2u} + B_{3g} + 2B_{3u}$$

Die Gesamtzahl der Schwingungen verteilt sich auf folgende Rassen:

$$\Gamma_{\text{total}} = 19A_g + 14A_u + 19B_{1g} + 14B_{1u} + 14B_{2g} + 19B_{2u} + 14B_{3g} + 19B_{3u}$$

Die Translationen entfallen auf die Rassen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} . Schwingungen der Rassen A_g , B_{1g} , B_{2g} und B_{3g} sind Raman- und die Schwingungen der Rassen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} IR-aktiv. Die Schwingungen der Rasse A_u sind inaktiv. Aus der Korrelationstafel für die C_s -symmetrischen Thiometallatgruppen wird ersichtlich, dass die Moden der A' -Rasse mit den Moden der A_g -, B_{1g} -, B_{2u} -, und B_{3u} -Rassen und die Moden der A'' -Rasse mit den Moden der A_u -, B_{1u} -, B_{2g} - und B_{3g} -Rassen korrelieren.

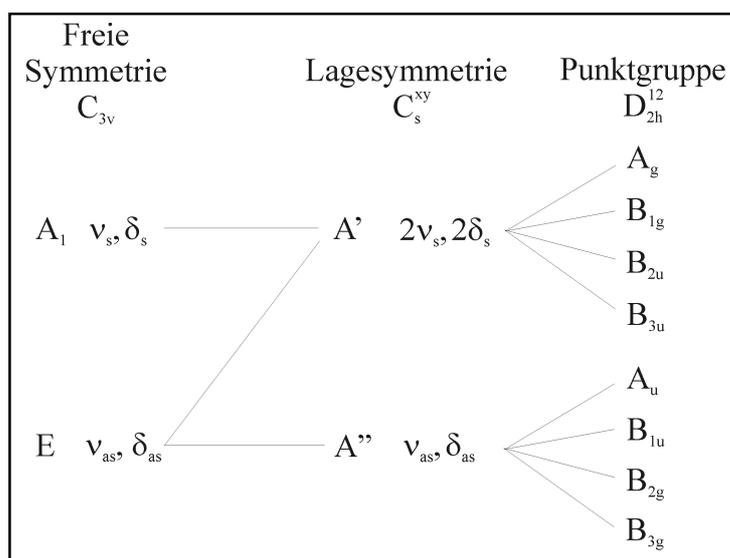
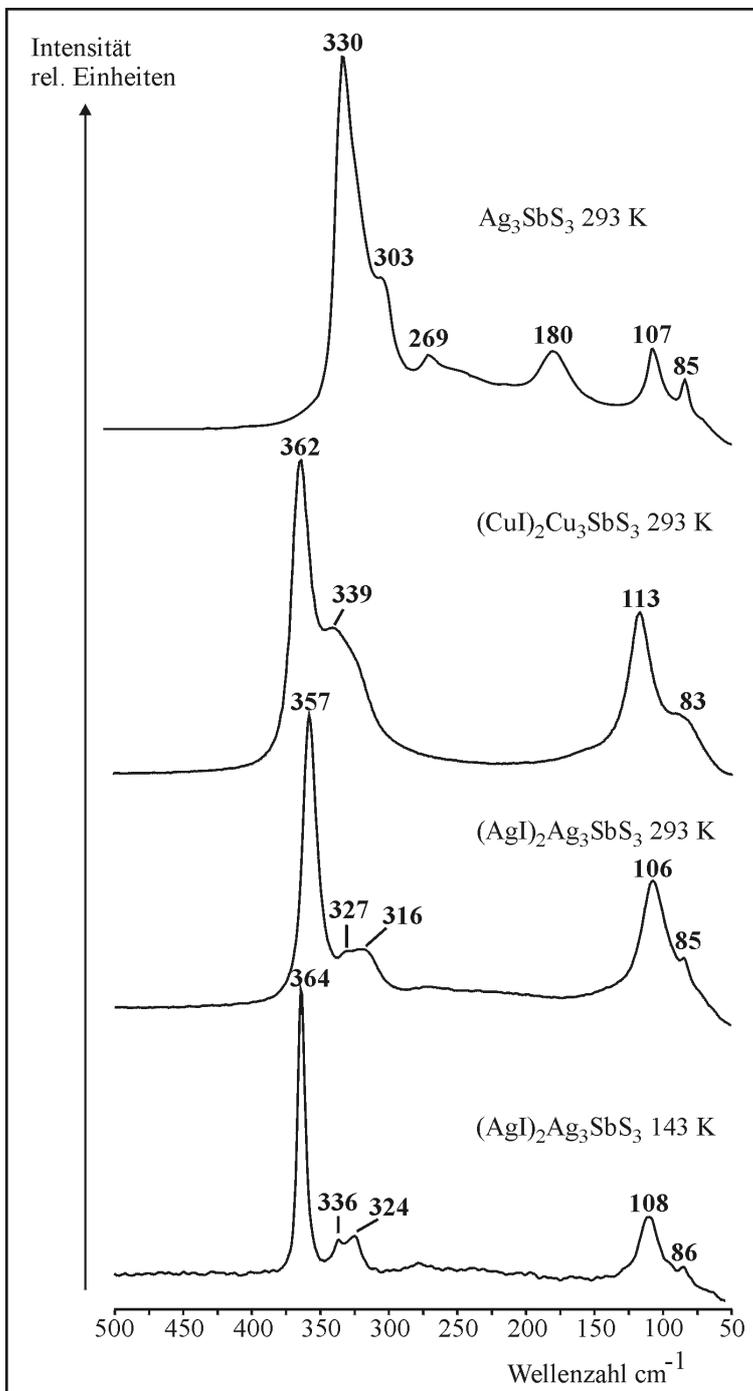


Abb. 5.123:

Korrelationstafel der Thiometallat-Gruppen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$).

5.8.1.4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Pulverförmige Proben von Ag_3SbS_3 , $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wurden in Glaskapillaren eingeschmolzen und bei Raumtemperatur und 143 K ($(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$) untersucht. Die Ramanspektren sind in Abbildung 5.124 dargestellt.

**Abb. 5.124:**

Ramanspektren von Ag_3SbS_3 , $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Die Ramanspektren der Kupfer- und Silberverbindungen werden durch die Banden der $[\text{SbS}_3]$ -Baueinheit geprägt. Bandenlagen und -intensitäten sind bei $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ nahezu identisch. Im Vergleich zu Ag_3SbS_3 ist eine hypsochrome Verschiebung der Bandenlagen um ca. 30 cm^{-1} zu beobachten. Auflösung 2 cm^{-1} .

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ besitzt eine starke Bande bei 357 cm^{-1} , ein nicht aufgelöstes Bandendoppel um 320 cm^{-1} und eine Bande bei 106 cm^{-1} . Das Bandendoppel konnte bei 143 K aufgelöst und die Bandenlagen exakt bestimmt werden (336 und 324 cm^{-1} (143 K)).

Zur Bestimmung der Bandenlagen der antisymmetrischen Moden und zur sicheren Zuordnung aller Banden wurden IR-Spektren angefertigt (Abbildung 5.125). Die Banden der antisymmetrischen Moden ν_{3b} und ν_{4b} sollten im IR-Spektrum intensitätsstärker als im Ramanspektrum zu beobachten sein.

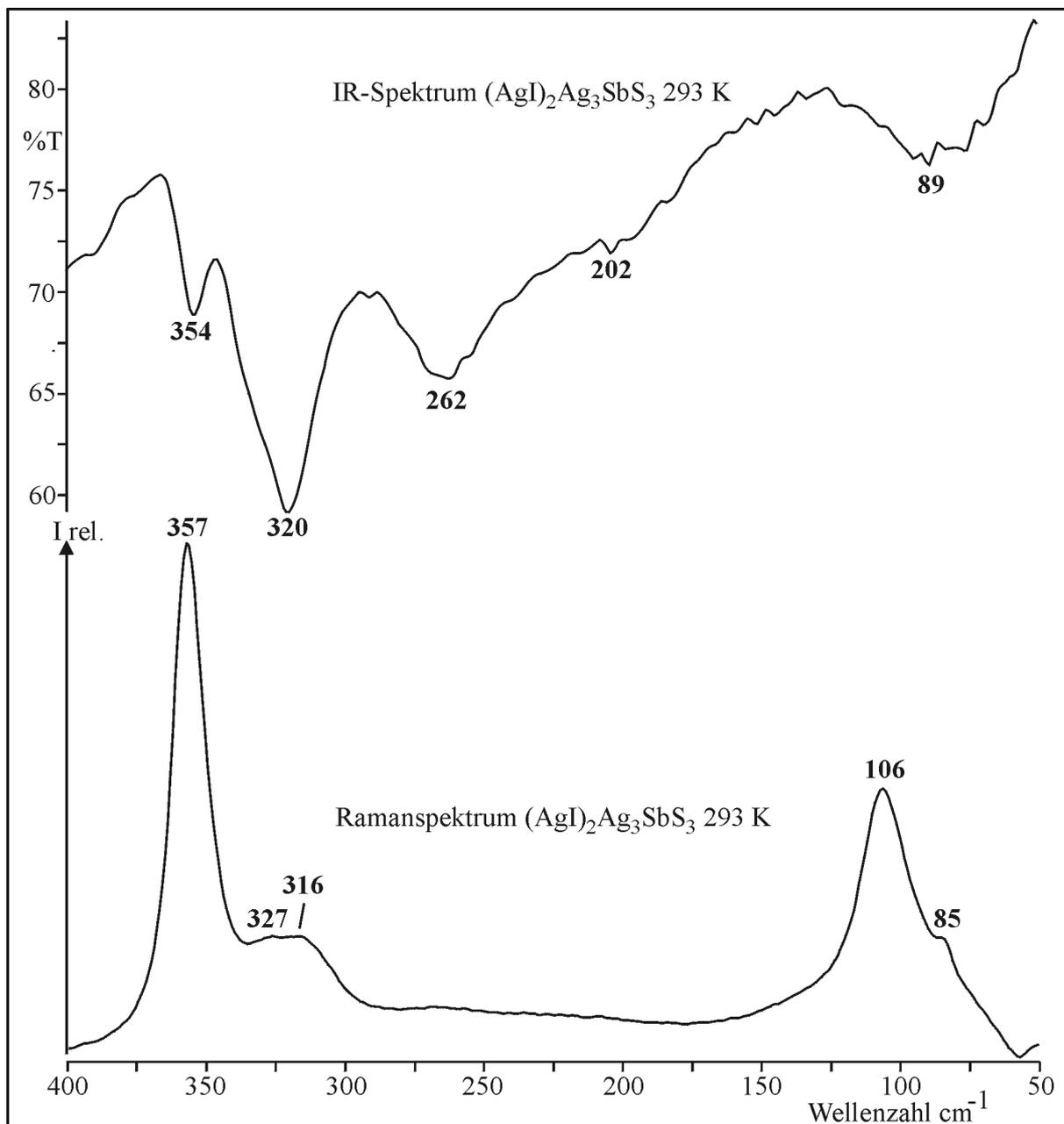


Abb. 5.125: Raman- und IR-Spektrum von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$. Auflösung: IR-Spektrum 4 cm^{-1} ; Ramanspektrum 2 cm^{-1} .

Die intensitätsstarke Ramanbande bei 357 cm^{-1} besitzt ihr Pendant im IR-Spektrum bei 354 cm^{-1} . Das Bandendoppel um 320 cm^{-1} tritt im IR-Spektrum an gleicher Stelle deutlich intensiver, aber nicht aufgelöst auf. Die IR-Bande bei 320 cm^{-1} besitzt jedoch eine Schulter, deren Lage sich mit der Lage der Ramanbande bei 327 cm^{-1} deckt. Die im Raman-Experiment

nur im Ansatz zu erkennende Bande im Bereich unterhalb von 270 cm^{-1} tritt im IR-Experiment deutlich bei 262 cm^{-1} hervor. Zusätzlich ist eine schwache, breite Bande bei ca. 202 cm^{-1} zu beobachten.

5.8.1.5 Schwingungsinterpretation und Diskussion

Die Spektren werden von Banden der $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppe dominiert. Der direkte Vergleich der Ramanspektren der Kupfer- und Silberverbindung belegt eindeutig, dass weder Kupfer noch Silber an den Schwingungen beteiligt sind. Durch die Masseunterschiede beider Metallionen wären große Lageunterschiede der Banden im Spektrum zu erwarten. Abstands- und Winkelbetrachtungen zeigen, dass die Symmetrie der $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppe von der idealen C_{3v} - auf C_s -Symmetrie erniedrigt ist. Eine Aufspaltung der antisymmetrischen ν_3 - und ν_4 -Moden, analog zu dem von Richter et al. [Richter 1982] untersuchten Weissbergit, ist zu beobachten. Aufgrund der Gegenüberstellung von IR- und Ramanspektren und der Intensitätsunterschiede der Banden zwischen $360\text{-}320\text{ cm}^{-1}$ und $270\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ist eine Bandenzuordnung möglich. Auf Grundlage der in Kapitel 5.8.1.2 genannten Untersuchungen an vergleichbaren Systemen lässt sich die Bande bei 357 cm^{-1} der A_1 -symmetrischen ν_1 -Mode zuordnen. Die Bandenlage entspricht nahezu der Lage der ν_1 -Schwingung bei den durch Brill et al. [Brill 1973] untersuchten Antimon(III)-thioestern. Das Doppel um 320 cm^{-1} repräsentiert die durch Symmetrierniedrigung aufgespaltene ν_3 -Mode. Die Ausprägung der entsprechenden IR-Bande, im Vergleich zum Ramanspektrum, untermauert diese Zuordnung. Bei der Bande um 320 cm^{-1} handelt es sich somit vermutlich um die ν_{3b} -Mode. Die Banden der Deformationsschwingungen (ν_2 und ν_{4a}, ν_{4b}) sind zu schwach, um im Raman-Experiment aufgelöst zu werden. Eine Andeutung dieser Banden ist zwar im Tieftemperatur- und Raumtemperaturramanspektrum im Bereich von 280 cm^{-1} zu erahnen, kann jedoch nicht sinnvoll ausgewertet werden. Etwas besser auflösen lassen sich diese Banden im IR-Experiment im Bereich von $280\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 5.125, S. 171). Folgt man den bisherigen Ergebnissen und der theoretischen Vorhersage, ist die Bande bei 262 cm^{-1} der ν_2 -Mode und die Bande bei ca. 202 cm^{-1} den ν_{4a}, ν_{4b} -Moden zuzuordnen. Im Bereich unterhalb 110 cm^{-1} treten weitere Banden auf, die jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Zuordnung der Streck- und Deformationsschwingungen der $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppe kann durch einen Vergleich mit dem Ramanspektrum von kristallinem SbCl_3 [Kondyurin 1992] untermauert werden. Die Bandenmuster von SbCl_3 und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ zeigen im Bereich von

400-200 cm^{-1} eine signifikante Übereinstimmung. Tabelle 5.22 stellt die Bandenlagen und -intensitäten von kristallinem SbCl_3 und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ gegenüber.

Tab. 5.22: Vergleich der Ramanbandenlagen $/\text{cm}^{-1}$ und -intensitäten von kristallinem SbCl_3 und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

	Streckschwingungen $/\text{cm}^{-1}$			Deformationsschwingungen $/\text{cm}^{-1}$		
	$\nu_1 (\text{A}')$	$\nu_{3a} (\text{A}')$	$\nu_{3b} (\text{A}'')$	$\nu_2 (\text{A}')$	$\nu_{4a} (\text{A}')$	$\nu_{4b} (\text{A}'')$
SbCl_3	342(vs)	319(m)	313(m)	167(w)	148(w)	137(w)
$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	357(vs)	327(m)	316(m)	262(w)	202(w)*	202(w)*

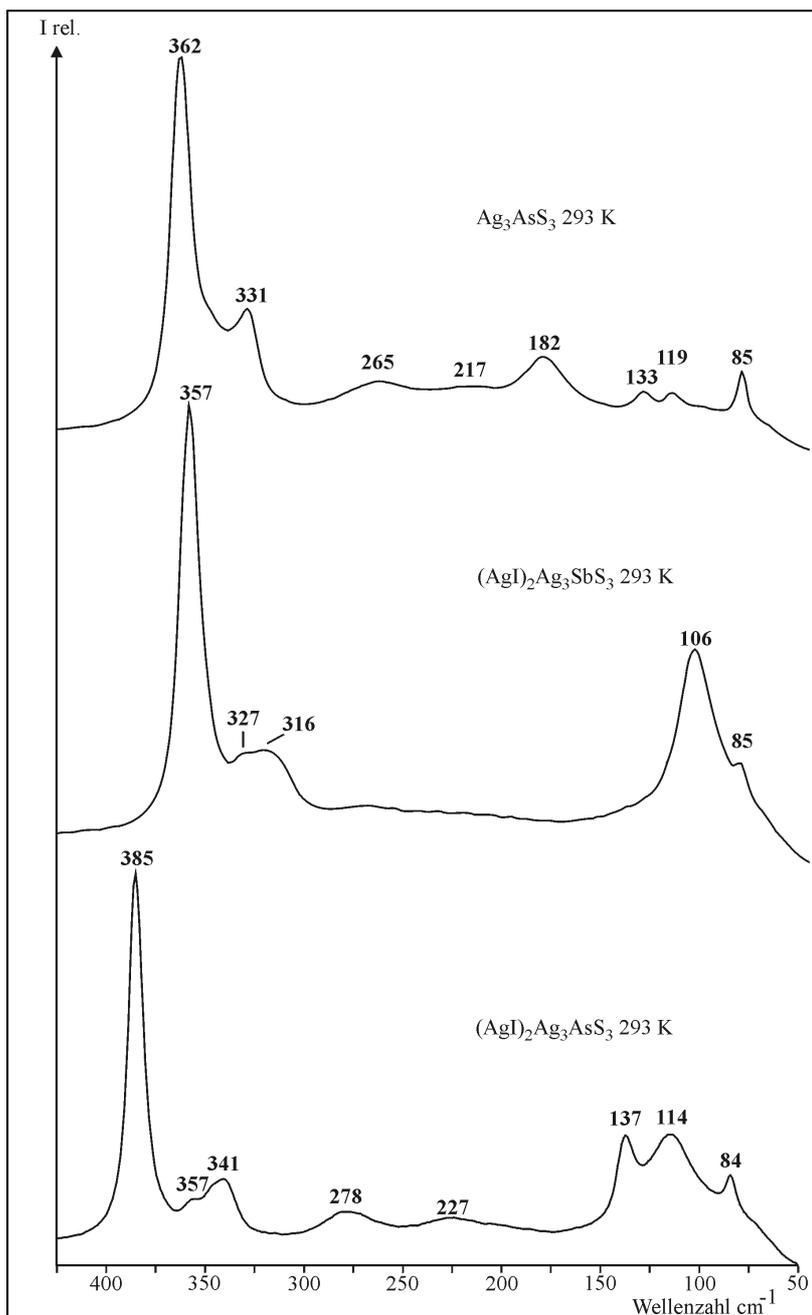
* Banden aus IR-Spektrum

Die Symmetrie ist bei kristallinem SbCl_3 , wie bei der $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppe, auf C_s erniedrigt. Alle Bandenzuordnungen lassen sich von SbCl_3 auf die $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppe übertragen.

Die Gegenüberstellung der Ramanspektren von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und Ag_3SbS_3 macht eine Verschiebung der Bandenlagen der Streckschwingungen von ca. 30 cm^{-1} deutlich. Entsprechend den Betrachtungen von Pfitzner [Pfitzner 1997] sind die Verschiebungen bei Ag_3SbS_3 auf die sekundären Wechselwirkungen der $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppe mit benachbarten Schwefelionen zurückzuführen. Diese Wechselwirkungen treten bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ nicht auf. Die gute Übereinstimmung der Bandenlagen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ mit $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und den Antimon(III)-thioestern unterstreichen den Adduktcharakter der Silber- und Kupferiodid-thioantimonate.

5.8.1.6 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ wurde Raman- und IR-spektroskopisch untersucht. Im Vergleich zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ sind die Banden erwartungsgemäß hypsochrom verschoben. Wie die $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppe besitzt die $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppe C_s -Symmetrie. In Abbildung 5.126 sind Ramanspektren von Ag_3AsS_3 , $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ gegenübergestellt.

**Abb. 5.126:**

Ramanspektren von Ag_3AsS_3 , $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Ramanspektren werden durch die Banden der $[\text{SbS}_3]$ -Baueinheiten geprägt. Das Bandenmuster von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ stimmt mit dem von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ überein. Gegenüber Ag_3AsS_3 ist eine hypsochrome Verschiebung der Bandenlagen um ca. 25 cm^{-1} zu beobachten. Auflösung 2 cm^{-1} .

$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ besitzt eine starke Bande bei 387 cm^{-1} und ein im Gegensatz zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ aufgelöstes Bandendoppel bei 357 cm^{-1} und 341 cm^{-1} . Die bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ nur im Ansatz zu erkennenden Banden im Bereich der Deformationsschwingungen unterhalb

300 cm^{-1} treten bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ deutlich hervor. IR-spektroskopische Untersuchungen vereinfachen auch hier die Bandenzuordnung aufgrund der Intensitätsunterschiede der Banden.

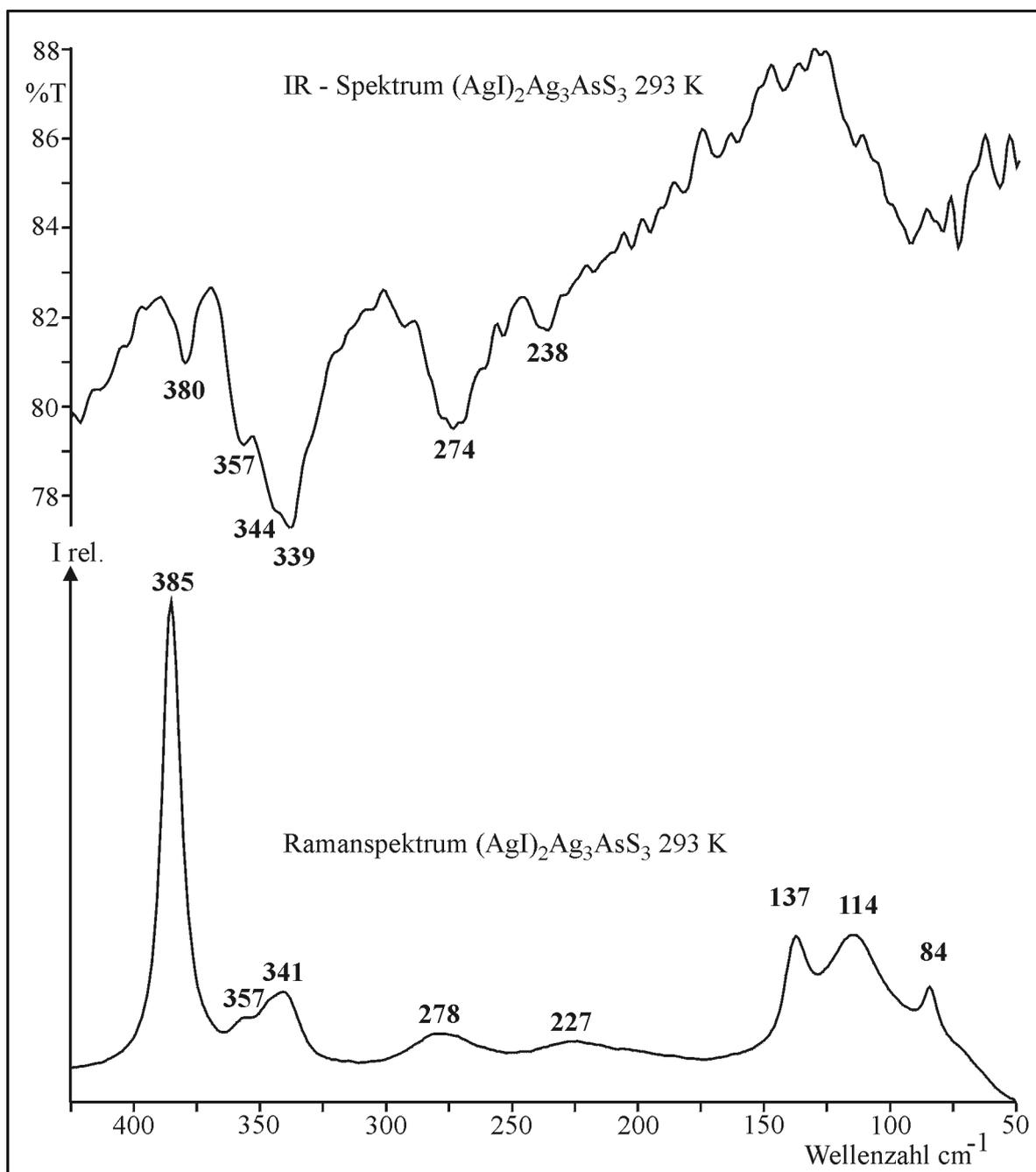


Abb. 5.127: Raman- und IR-Spektrum von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Auflösung: IR-Spektrum 4 cm^{-1} ; Raman-Spektrum 2 cm^{-1} .

5.8.1.7 Schwingungsinterpretation und Diskussion

Die Bandenzuordnung erfolgte nach den gleichen Gesichtspunkten wie bei der Antimonverbindung. Das Bandenmuster und die Intensitätsverteilung sind mit $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

vergleichbar. Entsprechend der Antimonverbindung lassen sich die Banden bei 385 cm^{-1} und das Bandendoppel bei 357 cm^{-1} und 341 cm^{-1} der symmetrischen ν_1 - und der aufgespaltenen, ν_3 -Mode zuzuordnen. Im Gegensatz zum Ramanspektrum von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ sind die ν_2 - und ν_{4a}/ν_{4b} -Moden der Deformationsschwingungen bei 278 cm^{-1} und ca. 227 cm^{-1} als breite, schwache Banden zu erkennen. Im IR-Experiment wird die ν_2 -Mode durch eine ausgeprägte Bande bei 274 cm^{-1} bestätigt. Aufgrund des qualitativ schlechten IR-Spektrums, mit einem hohen Rauschanteil, können die ν_{4a}/ν_{4b} -Moden nicht aufgelöst werden. Die eingezeichnete Bande bei 238 cm^{-1} liegt nicht signifikant über der Basislinie, kann jedoch mit der breiten Bande bei ca. 227 cm^{-1} im Ramanexperiment korreliert werden. Die Bandenlagen von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und der durch Brill untersuchten Arsen(III)-thioester (Streckschwingungen bei $437\text{-}365\text{ cm}^{-1}$, Deformationsschwingungen $296\text{-}230\text{ cm}^{-1}$) zeigen eine signifikante Übereinstimmung und lassen auf ein nahezu unbeeinflusstes Schwingungsverhalten schließen.

Die Gegenüberstellung der Ramanspektren von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und Ag_3AsS_3 (vergleiche Abbildung 5.126) macht eine Blauverschiebung der Bandenlagen der Streckschwingungen bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ gegenüber Ag_3AsS_3 von ca. 25 cm^{-1} deutlich. Analog zu den Betrachtungen bei Pfitzner [Pfitzner 1997] sind diese Verschiebungen auf die sekundären Wechselwirkungen der $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppe mit benachbarten Schwefelionen zurückzuführen. Diese Wechselwirkungen treten bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ nicht auf. Die gute Übereinstimmung der Bandenmuster von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und die Übereinstimmung in der Bandenlage von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und den Arsen(III)-thioestern bestätigen die Bandenzuordnung und unterstreichen den Adduktcharakter dieser Verbindungsklasse.

5.8.2 Untersuchung des Silber(I)-bromid-Thiometallats

5.8.2.1 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Probenvorbereitung und -messung erfolgte analog zu den vorherigen Silber(I)-iodid-Thiometallaten. $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ wurde Raman- und IR-spektroskopisch untersucht. Sollte sich die nicht isotype Verbindung $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ in das Matrixkonzept einordnen lassen und einen ähnlichen Adduktcharakter wie die Silber(I)-iodid-Thiometallate besitzen, sind gleiche Bandenlagen und Intensitätsmuster zu erwarten. Die Gegenüberstellung der Spektren in Abbildung 5.128 bestätigt diese Erwartung.

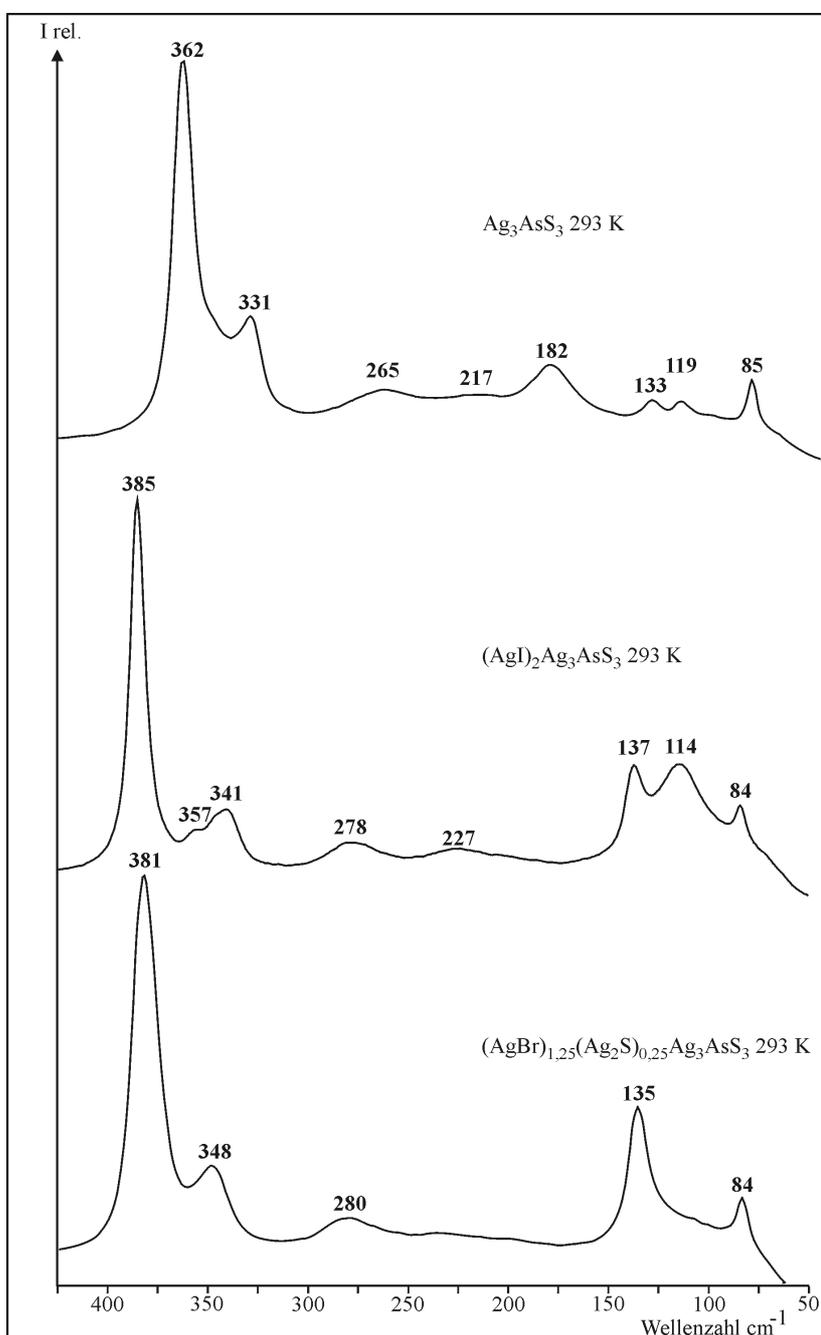


Abb. 5.128:

Ramanspektren von Ag_3AsS_3 , $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Die Ramanspektren werden durch die Banden der $[\text{AsS}_3]$ -Bau-einheiten geprägt. Das Bandenmuster von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ stimmt mit dem Muster von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ im Bereich von 390 bis 150 cm^{-1} nahezu überein. Das Bandendoppel von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 357 und 341 cm^{-1} geht jedoch in eine einzelne Bande bei 348 cm^{-1} in $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ über. Gegenüber Ag_3AsS_3 ist eine hypsochrome Verschiebung der Bandenlagen von ca. 20 cm^{-1} zu beobachten. Auflösung 2 cm^{-1} .

$(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ weist eine starke Bande bei 381 cm^{-1} auf, an die sich eine mittelstarke Bande bei 348 cm^{-1} anschließt. Die Ausbildung einer Doppelbande in diesem Spektrbereich, in Anlehnung an die Iodide, kann nicht beobachtet werden.

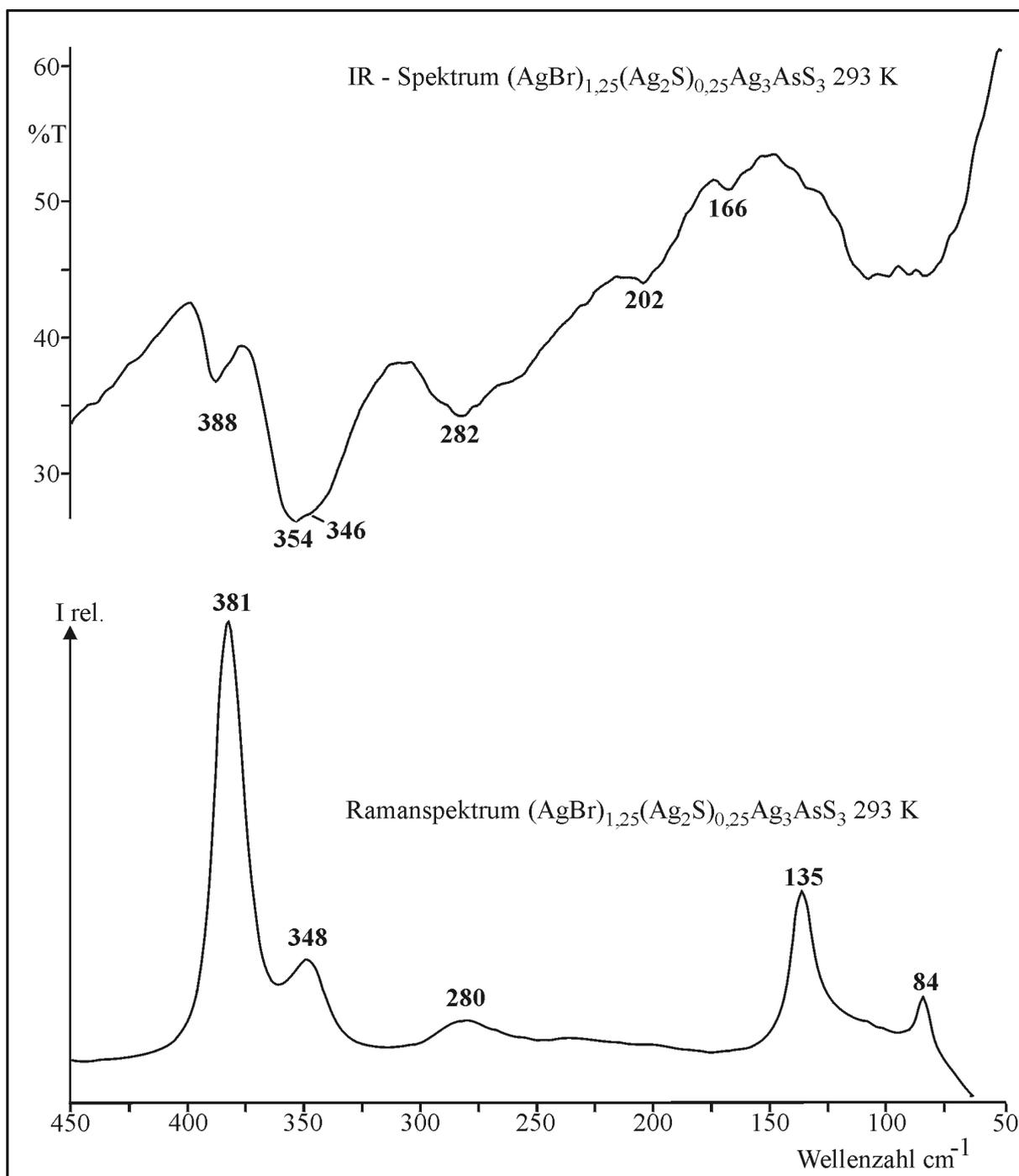


Abb. 5.129: Raman- und IR-Spektrum von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Auflösung IR-Spektrum 4 cm^{-1} ; Ramanspektrum 2 cm^{-1} .

Der linke Flankenbereich zeigt bei den Iodid-Verbindungen eine Schulter bzw. eine ausgeprägte Bande, die im Bromidspektrum fehlt. Die Progression im Maximum der IR-Bande ist vermutlich auf den hohen Rauschanteil des Spektrums zurückzuführen und findet

im Raman-Spektrum kein Pendant. Als Bandenschwerpunkt wird daher der Mittelwert von 350 cm^{-1} angenommen.

Bei 280 cm^{-1} tritt im Ramanspektrum eine schwache und breite Bande auf, die sich in Form und Intensität mit der 278 cm^{-1} -Bande von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ deckt. Im Bereich unterhalb von 140 cm^{-1} unterscheiden sich die beiden Spektren durch eine mittelstarke Bande bei 114 cm^{-1} die bei $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ auftritt und bei $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ nicht beobachtet wird.

5.8.2.2 Schwingungsinterpretation und Diskussion

Das Raman- wie auch das IR-Spektrum zeigen eine hohe Übereinstimmung in Lage und Intensität der Banden mit den bisher untersuchten Silber(I)-iodid-Thiometallaten (siehe Abbildung 5.128, S. 176). Die Bandeninterpretation kann somit analog zu den bisherigen Ergebnissen erfolgen. Im Gegensatz zu den Silber(I)-iodid-Thiometallaten mit C_s -symmetrischen $[\text{MS}_3]$ -Baugruppen werden bei der ideal C_{3v} -symmetrischen $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppe von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ nur 4 Banden beobachtet. Die starke Ramanbande bei 381 cm^{-1} kann der A_1 -symmetrischen ν_1 -Mode zugeordnet werden. Im Anschluss daran wird bei 348 cm^{-1} die E-symmetrische ν_3 -Mode beobachtet. Es folgen bei 280 cm^{-1} die breite Bande der ν_2 -Mode und bei 202 cm^{-1} die noch fehlende ν_4 -Mode. Bei 166 cm^{-1} wird eine schwache Bande beobachtet, die in den vorherigen Spektren nicht auftritt und somit ihre Ursache in der Substitution des Halogenids haben muss.

Die Verschiebung der Bandenlagen im Vergleich zu Ag_3AsS_3 ist mit ca. 20 cm^{-1} nur unwesentlich kleiner als im Falle von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$. Auch hier sind sekundäre Wechselwirkungen der $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppen mit Atomen in den nächsten Koordinationssphären also nicht vorhanden.

5.8.3 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten durchgeführt. Bei allen Spektren konnten ähnliche Schwingungs- und Intensitätsmuster beobachtet werden. Die Bandenlagen der Streck- und Deformationsschwingungen sowohl der $[\text{SbS}_3]$ -Baugruppen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$, als auch der $[\text{AsS}_3]$ -Baugruppen in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ zeigen eine signifikante Übereinstimmung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.23 zusammengefasst.

Tab. 5.23: Bandenlagen, -intensitäten, und -zuordnung der Schwingungen der $[\text{MS}_3]$ -Baugruppen aller untersuchter Silber(I)-halogenid-Thiometallate

	<i>Ramanbanden</i>					
	Streckschwingungen /cm ⁻¹			Deformations- schwingungen /cm ⁻¹		
	$\nu_1 (\text{A}')$	$\nu_{3a} (\text{A}')$	$\nu_{3b} (\text{A}'')$	$\nu_2 (\text{A}')$	$\nu_{4a} (\text{A}')$	$\nu_{4b} (\text{A}'')$
$(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3^{**}$	362 (vs)	339 (m)*	339 (m)*	n.b.	n.b.	n.b.
$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	357(vs)	327(m)	316(m)	n.b.	n.b.	n.b.
$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	385(vs)	357(m)	341(m)	278(w)	227(w)*	227(w)*
	$\nu_1 (\text{A}_1)$	$\nu_3 (\text{E})$		$\nu_2 (\text{A}_1)$	$\nu_4 (\text{E})$	
$(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	381(vs)	348(m)		280(w)	n.b.	
	<i>IR-Banden</i>					
	$\nu_1 (\text{A}')$	$\nu_3 (\text{A}')$	$\nu_{3b} (\text{A}'')$	$\nu_2 (\text{A}')$	$\nu_{4a} (\text{A}')$	$\nu_{4b} (\text{A}'')$
$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$	354(w)	320(s)*	320(s)*	262(m)	202(w)*	202(w)*
$(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	380(w)	357(m)	344(s)	274(m)	238(w)*	238(w)*
	$\nu_1 (\text{A}_1)$	$\nu_3 (\text{E})$		$\nu_2 (\text{A}_1)$	$\nu_4 (\text{E})$	
$(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$	388(w)	350(s)	-	282(m)	202(w)	-

* Bande nicht aufgelöst, bzw. Schulter; n.b. = nicht beobachtet; ** Daten aus [Pfitzner 1997]

Auf Basis von in der Literatur beschriebenen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an SbCl_3 , TlSbS_2 sowie Arsen(III)- und Antimon(III)-Thioestern konnte eine Bandenzuordnung bei den untersuchten Silber(I)-halogenid-Thiometallaten vorgenommen werden. Im Gegensatz zu den Silber-Thiometallaten Ag_3SbS_3 und Ag_3AsS_3 , die sich durch sekundäre Wechselwirkungen der $[\text{MS}_3]$ -Baugruppen mit benachbarten Schwefelionen auszeichnen, konnte bei den entsprechenden Silber(I)-halogenid-Thiometallaten eine

Blauverschiebung der Bandenlagen zwischen 20 cm^{-1} und 30 cm^{-1} beobachtet werden. Dieses Ergebnis unterstützt die These, dass die $[\text{MS}_3]$ -Gruppen in den Silber(I)-halogenid-Thiometallaten nur wenig von Atomen in nächster Koordinationssphäre beeinflusst werden.

6 Die quaternären Argyrodite des Kupfers

6.1 Einleitung

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Verbindungen sind Vertreter der Strukturfamilie der Argyrodite, benannt nach dem gleichnamigen Mineral der Zusammensetzung Ag_8GeS_6 [Palache 1944]. Erstmals wurde der Begriff der Strukturfamilie durch Kuhs [Kuhs 1978] geprägt. Die Argyrodite zeichnen sich durch Ordnungs-Unordnungs-Phänomene im Metall-Kationen-Teilgitter (Silber, Kupfer) aus. Das Anionen-Teilgitter und das Nichtmetall-Kationenteilgitter sind dagegen rigide und kaum veränderlich. Interessanterweise entspricht der Aufbau des Anionen-Teilgitters der Hochtemperaturmodifikationen nahezu exakt der Anordnung der A und B Atome der Laves-Phasen und repräsentiert somit eine dichte Tetraeder-Packung. Die Argyrodite lassen sich als aufgefüllte Laves-Phasen auffassen.

Das Metall-Kationen-Teilgitter geht von einer geordneten Tieftemperaturphase (Hettotyp) in eine ungeordnete Hochtemperaturphase (Aristotyp) über. Der Aristotyp der Argyrodit-Familie stellt die Struktur mit der höchstmöglichen Symmetrie dar, in der sich die Metall-Kationen ungeordnet auf die Lücken im Anionenteilgitter verteilen. Ist ihre Verteilung jedoch geordnet oder partiell geordnet liegt ein Hettotyp mit niedrigerer Symmetrie vor. Der Aristotyp und die Hettotypen sind durch Gruppe-Untergruppe-Beziehungen miteinander verknüpft [von Unterrichter 1978]. Aufgrund des ungeordneten Kationenteilgitters im Aristotyp der Argyrodite verwundert es nicht, dass einige der Silber- [Laqibi 1987, Wada 1992] und Kupferargyrodite [Khanafar 1974, Kuhs 1979] gute Ionenleiter darstellen. Eine Vielzahl von Untersuchungen konzentrierten sich auf diese Verbindungen. Kuhs und Mitarbeiter führten systematische Untersuchungen an einer Reihe von Verbindungen durch, die sich aus der Stammverbindung durch Substitutionen im Anionen- und Kationen-Teilgitter ableiten lassen. Neben einer Vielzahl von Cadmium- [Frenzel 1984] und Silber-Argyroditen wurden quaternäre Kupfer-Argyrodite der Zusammensetzung $\text{Cu}_{8-x}\text{M}'\text{Q}_{6-x}\text{X}_x$ und $\text{Cu}_{7-x}\text{M}'\text{Q}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{M} = \text{Si, Ge}$; $\text{M}' = \text{P, As}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) beschrieben. Die Untersuchungen beschränken sich jedoch auf die Ermittlung der Gitterkonstanten und Gittertypen ohne eine detaillierte Strukturanalyse anzuschließen. Da Einkristall-Strukturanalysen an diesen Systemen bisher noch nicht durchgeführt wurden, bestand ein großes Interesse daran, möglichst exakte Informationen über das Verhalten der mobilen Kupfer-Ionen in diesen Verbindungen zu gewinnen. Besonders das durch die mobilen Metallionen gebildete Kationen-Teilgitter macht diese Verbindungen für eine Strukturanalyse interessant. Tabelle 6.1 fasst die bisher in der Literatur erwähnten quaternären Kupfer-Argyrodite zusammen.

Tab. 6.1: Zusammensetzungen und kristallographische Daten quaternärer Kupfer-Argyrodite [Kuhs 1979]

Verbindung	x	Raum- gruppe*	a /Å	b /Å	c /Å
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{Cl}_x$	0,10	2	6,994(3)	6,904(3)	9,773(4)
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,60	1	9,876(3)		
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{I}_x$	0,90	1	9,930(2)		
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiSe}_{6-x}\text{I}_x$	0,83	1	10,346(2)		
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Cl}_x$	0,07	2	7,039(3)	6,968(4)	9,868(4)
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,70	1	9,953(3)		
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$	0,78	1	10,012(4)		
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$	0,54	1	10,376(3)		
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$	1,00	1	9,687(2)		
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$	1,00	1	9,723(2)		
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$	1,00	1	9,787(2)		
$\text{Cu}_{7-x}\text{PSe}_{6-x}\text{I}_x$	0,96	1	10,178(3)		
$\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,36	1	9,843(3)		
$\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{I}_x$	0,95	1	9,892(3)		

* 1 = $F\bar{4}3m$; 2 = $Pmn2_1$

Außer den Gitterkonstanten und Gittertypen wurden keine strukturellen Daten angegeben. Eine detaillierte Untersuchung der Strukturen steht somit noch aus.

6.2 Darstellung und Phasenanalyse der quaternären Kupfer-Argyrodite

6.2.1 Darstellung der quaternären Kupfer-Argyrodite

Die Darstellung der quaternären Kupfer-Argyrodite erfolgte aus den Elementen und den entsprechenden Kupfer(I)-halogeniden. Die Edukte wurden in die Schmelze überführt, anschließend homogenisiert und getempert (gemäss den Angaben in Tabelle 6.2). Im Anschluss daran wurde bei allen Proben eine pulverröntgenographische Phasenanalyse durchgeführt.

Tab. 6.2: Tempertemperaturen und -zeiten der untersuchten Mischungen

Zusammensetzung	Aufschmelz- temperatur /K	Temper- temperatur /K	Temperzeit /d	Bemerkungen
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	1223	923	41	
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	1223	923	41	
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	1223	1023	37	
$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$	1273	853	62	
$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	1273	873	30	
$\text{Cu}_{7,9}\text{SiS}_{5,9}\text{Cl}_{0,1}$	1273	1073	21	Inhomogenes Produkt
$\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$	1273	1193	19	
$\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	1373	1173	19	
$\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$	1273	1193	19	
$\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$	1273	1193	19	
$\text{Cu}_{7,93}\text{GeS}_{5,93}\text{Cl}_{0,07}$	1273	1023	26	Inhomogenes Produkt
$\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$	1273	1153	23	
$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	1273	1123	25	
$\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$				
$\text{Cu}_7\text{SnS}_5\text{I}$	1373	973	47	Inhomogenes Produkt
$\text{Cu}_7\text{SnSe}_5\text{I}$	1373	973	47	Inhomogenes Produkt, Sublimation von Se
Cu_7NbS_6	1273	973	38	Inhomogenes Produkt
$\text{Cu}_6\text{NbS}_5\text{I}$	1273	973	30	Inhomogenes Produkt
Cu_7NbSe_6	1273	923	120	Inhomogenes Produkt
Cu_7TaS_6	1273	973	42	Inhomogenes Produkt
$\text{Cu}_7\text{TaS}_5\text{I}$	1273	973	30	Inhomogenes Produkt

6.2.2 Pulverröntgenographische Phasenanalyse an quaternären Kupfer-Argyrodite

Alle Ergebnisse der pulverröntgenographischen Phasenanalysen sind in Tabelle 6.3 zusammengestellt. Anhand der Pulverdiffraktogramme konnte die Bildung von $\text{Cu}_7\text{SnS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_7\text{SnSe}_5\text{I}$ und der Niob- und Tantal-Argyrodite ausgeschlossen werden. In allen Fällen wurden bekannte binäre Produkte (z.B. Kupfer-Chalkogenid, Kupfer-Halogenid) nachgewiesen. Bei den übrigen Phasen konnte die Bildung von Argyroditen anhand der Zellmetrik und Vergleich mit den Kuhs'schen Arbeiten nachgewiesen werden. Die

Zusammensetzung der Argyrodite wurde aus Einkristallstrukturdaten ermittelt. Der Fehler in der Zusammensetzung kann mit $x = \pm 0,05$ abgeschätzt werden. Zur Kontrolle wurden die Argyrodite gemäss diesen Zusammensetzungen nachpräpariert und die Phasenreinheit röntgenographisch überprüft.

Tab. 6.3: Ergebnisse der pulverröntgenographischen Untersuchungen und Gegenüberstellung der Daten von Kuhs [Kuhs 1979]

Zusammensetzung	x nach [Kuhs 1979]	x [diese Arbeit]	Gitterkonstanten nach [Kuhs 1979]	Gitterkonstanten [diese Arbeit]	Kristallsystem
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$	1,00	1,00	9,687(2)	9,6828(7)	1
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$	1,00	1,00	9,723(2)	9,7268(5)	1
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$	1,00	1,00	9,787(2)	9,7846(8)	1
$\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,36	1,00	9,843(3)	9,8463(2)	1
$\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{I}_x$	0,95	1,00	9,892(3)	9,8989(8)	1
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{Cl}_x$	0,10	n.b.	a = 6,994(3) b = 6,904(3) c = 9,773(4)	n.b.	2
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,60	0,18	9,876(3)	9,8356(9)	1
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{I}_x$	0,90	1,00	9,930(2)	9,9461(2)	1
		0,51		9,8967(2)	1
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiSe}_{6-x}\text{I}_x$	0,83	0,56	10,346(2)	10,2852(4)	1
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Cl}_x$	0,07	n.b.	a = 7,039(3) b = 6,968(4) c = 9,868(4)	a = 7,0415(5) b = 6,9656(4) c = 9,8648(6)	2
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,70	0,25	9,953(3)	9,9398(1)	1
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$	0,78	1,00	10,012(4)	10,0181(2)	1
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$	0,54	0,48	10,376(3)	10,3799(1)	1

1 \equiv kubisch; 2 \equiv orthorhombisch; n.b. \equiv nicht bestimmt

Die Gegenüberstellung der kristallographischen Daten macht Unterschiede zwischen den Kuhs'schen und den in dieser Arbeit ermittelten Daten deutlich. Im folgenden werden diese Unterschiede thesenhaft zusammengefasst.

1. Bei $\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{X}_x$ (X = Br, I) konnten Phasen mit $x = 1$ (Kuhs: X = Br, $x = 0,36$; X = I, $x = 0,95$) dargestellt werden. Trotz der unterschiedlichen Zusammensetzungen unterscheiden sich jedoch die Gitterkonstanten innerhalb der Standardabweichungen nicht.

2. Bei $\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{I}_x$ und $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$ wurden ebenfalls Phasen mit $x = 1$ (Kuhs: $\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{I}_x$ $x = 0,90$; $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$ $x = 0,78$) dargestellt. Hier liegen die ermittelten Gitterkonstanten über den Kuhs'schen Werten.
3. Bei $\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0,18$), $\text{Cu}_{8-x}\text{SiSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($x = 0,56$) und $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x = 0,25$) wurden wesentlich kleinere Werte für x und für die Gitterkonstanten im Vergleich zu den Werten von Kuhs ermittelt.
4. Das Beispiel $\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{I}_x$ mit $x = 1$ und $x = 0,51$ verdeutlicht die Phasenbreite bei den Kupfer-Argyroditen.
5. $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Cl}_x$ und $\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$ zeigen gute Übereinstimmungen in den Gitterkonstanten und den Zusammensetzungen.

Generell ist festzuhalten, dass die unterschiedlichen Ergebnisse der Zusammensetzungen auf eine Phasenbreite bei allen Verbindungen hindeuten. Dies macht eine Bestimmung der Grenzzusammensetzung der durch festkörperchemische Reaktion dargestellten Verbindungen schwierig und erklärt die Diskrepanzen in den Ergebnissen. In fast allen Fällen, in welchen die ermittelten Zusammensetzungen von den Kuhs'schen Werten abweichen, geben die Veränderungen der Gitterkonstanten diesen Sachverhalt richtig wieder. Eine Ausnahme bildet $\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{X}_x$ ($X = \text{Br}, \text{I}$), wo die Übereinstimmung der Gitterkonstanten trotz unterschiedlicher x -Werte auf eine ungenaue Bestimmung der Zusammensetzung durch Kuhs schließen lässt.

6.2.3 Phasenübergänge der quaternären Kupfer-Argyroditen

6.2.3.1 Thermoanalytische Untersuchungen

Die quaternären Kupfer-Argyrodite wurden mit einer kombinierten DSC/DTA-Untersuchung auf thermische Effekte im Temperaturbereich von 173 K bis 1473 K hin untersucht. Im Temperaturbereich von 173 K bis 373 K wurde die DSC7 der Firma Perkin Elmer und im Bereich von 298 K bis 1473 K die DTA L62 der Firma LINSEIS eingesetzt. Die Daten der Messungen sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tab. 6.4: Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse an quaternären Kupfer-Argyroditen

Zusammensetzung	x [diese Arbeit]	Phasenumwandlung /K	Schmelzpunkt /K
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$	1,00	165*, 247**	n.b
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$	1,00	257*, 268**	n.b
$\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$	1,00	113*, 270**	n.b
$\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{Br}_x$	1,00	k.E.	894
$\text{Cu}_{7-x}\text{AsS}_{6-x}\text{I}_x$	1,00	253	950
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{Cl}_x$	n.b.	333*	n.b.
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,18	k.E.	n.b.
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{I}_x$	1,00	k.E.	>1473
	0,51	k.E.	>1473
$\text{Cu}_{8-x}\text{SiSe}_{6-x}\text{I}_x$	0,56	k.E.	1344
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Cl}_x$	n.b.	309*	1245
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{Br}_x$	0,25	k.E.	1229
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeS}_{6-x}\text{I}_x$	1,00	k.E.	1239
$\text{Cu}_{8-x}\text{GeSe}_{6-x}\text{I}_x$	0,48	k.E.	1061

* Daten aus [Kuhs 1979]; ** Daten aus [Fiechter 1985]; k.E. \equiv kein Effekt zwischen 173 K und dem Schmelzpunkt

Die thermoanalytischen Untersuchungen bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse durch Kuhs und Fiechter. Ergänzend zu diesen Ergebnissen konnte bei $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ einen schwachen thermischen Effekt bei 253 K nachgewiesen werden, der auf eine Phasenumwandlung hindeutet. Durch röntgenographische Messungen an gepulverten Proben wie auch an Einkristallen konnte diese Phasenumwandlung bestätigt werden. Trotz intensiver

Bemühungen gelang es jedoch nicht, die korrekte Zellmetrik der Tieftemperatur-Phase zu bestimmen. Weder Pulverdiffraktogramme noch Einkristallstrukturuntersuchungen konnten somit Aufschluss über die strukturellen Änderungen während des Phasenüberganges liefern.

6.2.3.2 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Als Ergänzung zu den thermoanalytischen Untersuchungen und zur Verfolgung der Vorgänge im Kupfer-Teilgerüst wurden temperaturabhängige Festkörper-NMR-Spektren (^{63}Cu und ^{75}As) von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$, $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ und $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ angefertigt. In den Abbildungen 6.1 und 6.2 auf den folgenden Seiten sind die erhaltenen Spektren abgebildet.

Mit steigender Temperatur können bei allen Verbindungen signifikante Änderungen in den Spektren beobachtet werden. Bei tiefer Temperatur werden breite, intensitätsschwache Signale beobachtet, die mit Erhöhung der Temperatur an Intensität gewinnen, in Multipletts übergehen und in einem einzigen, relativ starken Signal münden.

Da es sich bei ^{63}Cu um einen Kern mit einem Quadrupolmoment handelt, sind aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Kerndipol und Kernquadrupol die Relaxationszeiten stark verkürzt, was zu Verbreiterungen in den Signalen führt [Friebolin 1992]. Bei einer geordneten Verteilung von Kupfer auf verschiedene Positionen innerhalb der Anionenteilstruktur kann diese Verbreiterung so stark sein, dass die Signale sich nicht mehr signifikant vom Untergrund abheben. Dieses Phänomen ist bei den Tieftemperatur-Spektren von $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ ($T < 280 \text{ K}$) und $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ ($T < 270 \text{ K}$) zu beobachten. Unterhalb dieser Temperaturen liegt somit ein geordnetes Kupfer-Teilgitter vor, bei dem Quadrupolwechselwirkungen die Kupfer-Signale stark verbreitern.

Im Verlauf des Phasenüberganges der Verbindungen von der geordneten in eine ungeordnete Struktur, respektive vom Hettotyp mit geordnetem Kupfer-Teilgitter und niedriger Symmetrie in einen Hettotyp höherer Symmetrie bzw. den Aristotyp, nimmt die Verbreiterung der Signale ab und damit die Unordnung im Kupferteilgitter zu. Die Kopplungen zwischen den Kernen werden mit geringer werdender Signalverbreiterung aufgelöst, was zu Multipletts führt. Bei allen drei Verbindungen sind diese Multipletts zu beobachten.

Im Aristotyp der Strukturfamilie mit statistischer Verteilung der Kupfer-Atome über das gesamte Anionen-Teilgitter, respektive auf Positionen mit einer nahezu äquivalenten chemischen Umgebung, ist ein einziges, breites Signal für Kupfer zu erwarten. Alle Hochtemperaturspektren zeigen dieses Signal.

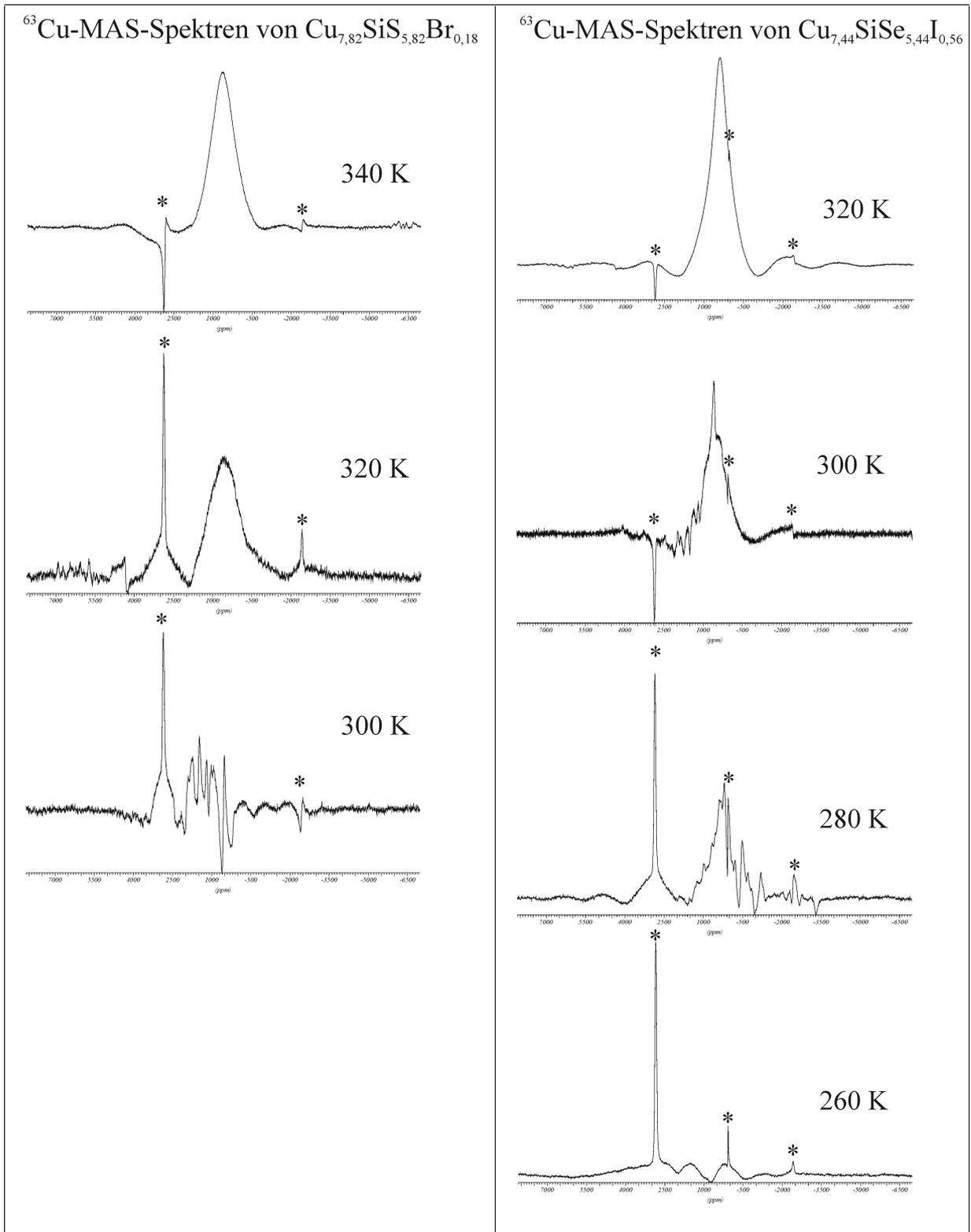


Abb. 6.1: ^{63}Cu -MAS-Spektren (keine Rotation) von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ und $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Messtechnisch bedingte Signale sind mit * markiert.

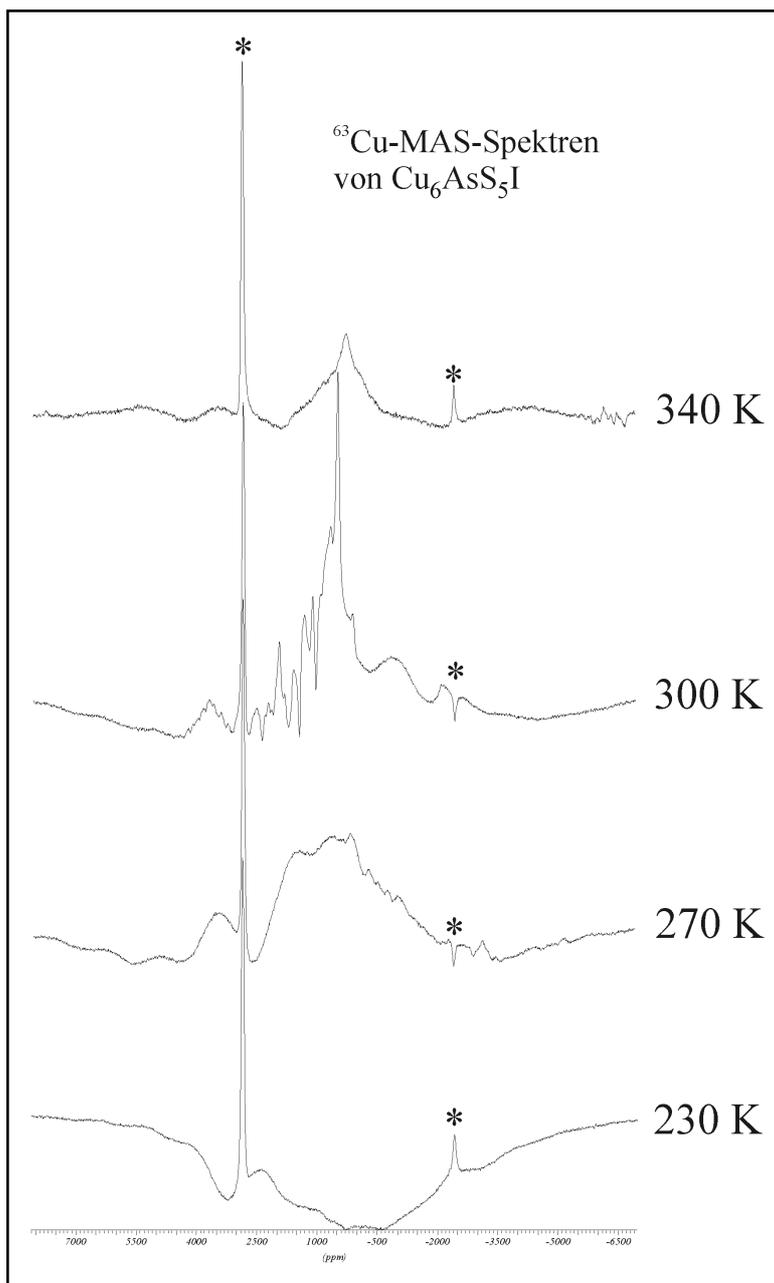


Abb. 6.2:
⁶³Cu-MAS-Spektren von Cu₆AsS₅I bei unterschiedlichen Temperaturen. Messtechnisch bedingte Signale sind mit * markiert (keine Rotation).

Die temperaturabhängigen Unterschiede in den Spektren der drei untersuchten Kupfer-Argyrodite zeigen, dass Diffusionsvorgänge innerhalb des Kupfer-Teilgitters unterhalb der Phasenumwandlung vernachlässigbar sind und mit steigender Temperatur dominierend werden. Vergleichbare Spektren wurden von Ohki et al. bei der ionenleitenden Verbindung Cu₆PS₅Br beim Durchgang der Phasenumwandlung bei 247 K beobachtet [Ohki 1993].

Eine ergänzende Untersuchung zur Eingrenzung des Phasenumwandlungsbereiches wurde an Cu₆AsS₅I durchgeführt. Die Phasenumwandlung von Cu₆AsS₅I lässt sich durch die Änderung der chemischen Verschiebung des ⁷⁵As-Kerns verfolgen. Abbildung 6.3 zeigt den Verlauf der chemischen Verschiebung mit steigender Temperatur.

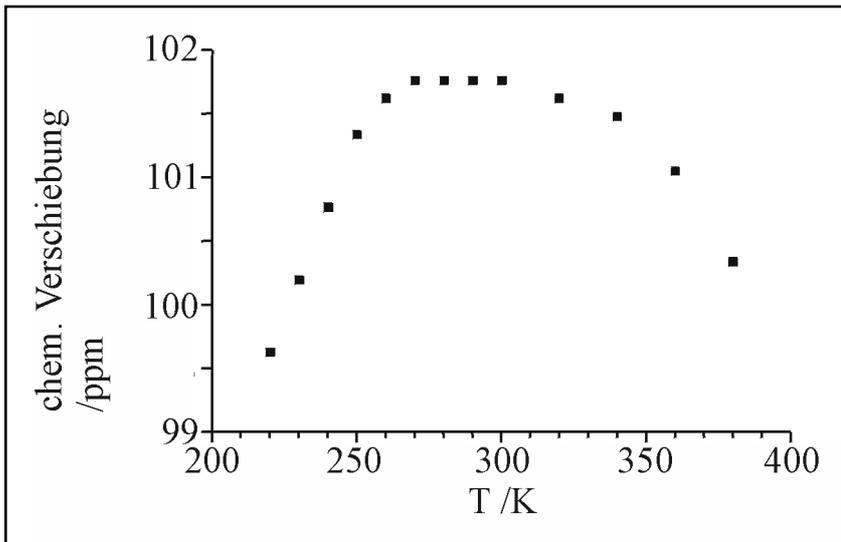


Abb. 6.3:
Auftragung der chemischen Verschiebung /ppm von ^{75}As in $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ gegen die Temperatur.

Bis zu einer Temperatur von ca. 260 K nimmt die Abschirmung des As-Kerns ab, bleibt dann für ca. 40 K konstant und nimmt im weiteren Verlauf wieder zu. Der Verlauf der chemischen Verschiebung spricht für einen kontinuierlichen Phasenübergang höherer Ordnung.

6.3.1. Strukturbestimmung der quaternären Kupfer-Argyrodite

Alle quaternären Kupfer-Argyrodite zeichnen sich durch ein ausgezeichnetes Kristallwachstum bei Temperaturen ca. 10% unterhalb des Schmelzpunktes aus. Es konnten bei allen Argyroditen ausreichend große Kristalle für Einkristallstrukturuntersuchungen isoliert werden. Die Datensammlung erfolgte sowohl am IPDS wie auch am CAD4. Das CAD4 eignet sich im Gegensatz zum IPDS besonders für die Datensammlung, da der maximal messbare 2θ -Bereich größer ist und somit ausreichend Reflexe bei hohen 2θ -Winkeln gesammelt werden können. Aus pulverdiffraktometrischen Untersuchungen konnte für alle im Folgenden diskutierten Argyrodite eine kubische Zellmetrik und F-Zentrierung bestimmt werden. Diese Tatsache macht das Vorliegen einer engen strukturellen Verwandtschaft all dieser Verbindungen wahrscheinlich und deckt sich mit den Ausführungen von Kuhs. Aus diesem Grund wurde für alle Argyrodite als Startmodell für die Strukturverfeinerung die Struktur des in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisierenden, quaternären Kupfer-Argyrodits $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ [Kuhs 1978] herangezogen. Die Kupferatome besetzen die 24g- und 48h-, die Anionen die 16e-, 4c- (Chalkogen-Lagen) und die 4a- (Halogen-Lage) und das Nichtmetall-Kation die 4b-Lage. Während die Anionen-Positionen und die Nichtmetall-Kation-Position voll besetzt sind, bleiben die Metall-Kationen-Positionen stets unterbesetzt. Daher wurden die Metall-Kationen-Positionen ohne jegliche Restriktionen bezüglich der Besetzung frei verfeinert und gemischtbesetzte Anionen-Positionen auf Vollbesetzung eingeschränkt. Zur umfassenden Analyse und besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse der quaternären Kupfer-Argyrodite wurden die durch Kuhs [Kuhs 1978] ermittelten Strukturen von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ nochmals bestimmt.

Nach der Verfeinerung der Lage- und anisotropen Auslenkungsparameter, sowie einer Extinktionskorrektur mittels einer Lorentz-Funktion des Typ 1 wurden die Strukturmodelle durch Differenzfourierkarten auf Restelektronendichten hin überprüft. Kupfer-Positionen mit Abständen $< 0,4 \text{ \AA}$ zu signifikanten Restelektronendichtemaxima wurden nichtharmonisch beschrieben und bei Abständen $> 0,4 \text{ \AA}$ als Split-Position verfeinert. Bei nicht zentrosymmetrischen Raumgruppen wie $F\bar{4}3m$, ist das Auftreten von Inversionszwillingen möglich. Alle Verfeinerungen wurden dahingehend geprüft, wobei in keinem Fall eine derartige Verzwillingung nachgewiesen werden konnte. Die kristallographischen Daten zu Lagen, Auslenkungsparametern, Abständen und Winkeln sind im Anhang im Kapitel 9.5 in tabellarischer Form zusammengefasst.

Im Folgenden werden Abweichungen der einzelnen Strukturmodelle und die Verfeinerungsstrategie näher diskutiert.

Cu_{7-x}M'S_{6-x}X_x-Argyrodite (M' = P, As; X = Cl, Br, I)

Das Strukturmodell von Kuhs wurde bei allen Argyroditen mit einem Nichtmetall-Kation der 14. Gruppe des Periodensystems ohne grundlegende Modifikationen angewendet. Mit Ausnahme von Cu₆PS₅Cl konnte bei allen Argyroditen der Zusammensetzung Cu_{7-x}M'S_{6-x}X_x (M' = P, As; X = Br, I) auf eine nichtharmonische Beschreibung der Kupferpositionen verzichtet werden. Bei Cu₆PS₅Cl war die nichtharmonische Beschreibung der Cu₂-Position und die Einführung einer dritten Kupferposition notwendig. Aufgrund der gleichen Streubeiträge von Schwefel und Chlor bei Verwendung von Röntgenstrahlen sind zur exakten Bestimmung der Chlorid-Verteilung über die Anionenpositionen Neutronenbeugungsuntersuchungen notwendig. Da Neutronenbeugungsuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten, wurde eine dem homologen Bromid und Iodid entsprechende Verteilung des Chlors angenommen und dieses ausschließlich auf der 4a-Lage verfeinert. Die Zusammensetzung wurde auf Basis der Ergebnisse der pulverröntgenographischen Phasenanalyse mit x = 1 angenommen.

Cu_{8-x}MQ_{6-x}X_x-Argyrodite (M = Si, Ge, Q = S, Se; X = Br, I)

Der steigende Kupfergehalt beim Übergang von Argyroditen mit Nichtmetall-Kationen der 14. Gruppe (Cu_{7-x}M'Q_{6-x}X_x) zu Argyroditen der 15. Gruppe Cu_{8-x}MQ_{6-x}X_x (M = Nichtmetall-Kation, Q = Chalkogen, X = Halogen), macht sich durch ein nichtharmonisches Verhalten von Cu₂ sowie dem Auftreten von zusätzlichen Positionen bemerkbar. Eine ausführliche Diskussion dieses Sachverhalts wird in Kapitel 6.4 angeschlossen.

Eine Besonderheit in der Anionenteilstruktur zeigt Cu_{7,44}SiSe_{5,44}I_{0,56}. In Differenzfourierkarten um die Se₂-Position auf der 4c-Lage (1/4 1/4 1/4) wurde signifikante Restelektronendichte nachgewiesen. Durch eine zu einem Viertel besetzte, symmetrisch um diese Lage angeordnete 16e-Lage konnte diese Restelektronendichte vollständig beseitigt werden. Die kristallographischen Daten und Messparameter sind in den Tabellen 6.5 bis 6.7 zusammengestellt. Von Cu_{7-x}SiS_{6-x}I_x wurden Kristalle mit unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht, um den Einfluss des Kupfergehaltes auf die Kupfer-Teilstruktur zu bestimmen.

Tab. 6.5: Kristallographische Daten und Messparameter von $\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$)

	$\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$	$\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$
röntg. Zusammensetzung	$\text{Cu}_{6,80}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$	$\text{Cu}_{6,85}\text{SiS}_{5,03}\text{I}_{0,97}$	$\text{Cu}_{7,88}\text{SiS}_{5,82}\text{I}_{0,18}$
röntg. Zusammensetzung (idealisiert)	$\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$	$\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{I}_{0,18}$
$M_{\text{röntg.}}$ (g mol^{-1})	744,78	760,11	725,99
Raumgruppe, Zellbesetzung		$F\bar{4}3m$ (Nr. 216), $Z = 4$	
Kristallgröße (mm)	0,26x0,20x0,12	0,24x0,22x0,18	0,21x0,16x0,13
Kristallsystem		kubisch	
a (Å)	9,8967(2)	9,9461(2)	9,8356(9)
V (Å ³)	969,33(6)	983,93(7)	951,5(3)
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm^{-3})	5,102	5,130	5,066
Absorptionskoef. $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm^{-1})	18,970	19,091	19,218
Diffraktometer, Scanart	IPDS	CAD4, ω -Scan	CAD4, ω -Scan
Bildplattenabstand (mm)	40	–	–
φ - Bereich (°); $\Delta\varphi$ (°)	$-2 \leq \varphi \leq 180$; 2,0	–	–
Absorptionskorrektur		numerisch	
	11 Flächen	15 Flächen	15 Flächen
		Größe mit X-SHAPE [Stoe 1996] optimiert	
Scanart für Absorptionkorrektur	–	ψ -Scan	ψ -Scan
Anzahl Bilder	90	–	–
Belichtungszeit/Bild (min)	12	–	–
Temperatur (K)	298	298	298
2θ - Bereich (°)	$5,7 \leq 2\theta \leq 66,0$	$7,1 \leq 2\theta \leq 69,74$	$7,18 \leq 2\theta \leq 69,84$
hkl - Bereich	$-13 \leq h \leq 14$	$-16 \leq h \leq 16$	$-15 \leq h \leq 15$
	$-15 \leq k \leq 15$	$-16 \leq k \leq 0$	$0 \leq k \leq 15$
	$-15 \leq l \leq 14$	$-16 \leq l \leq 0$	$0 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	3135	1173	1141
symmetrieunabhängige Refl.; R_{int}	223; 0,0637	257; 0,0355	251; 0,0281
davon mit $I > 3\sigma(I)$	208	244	233
Anzahl der Parameter	29	29	33
Strukturverfeinerung		Jana98 [Petricek 1998]	
R/wR ($I_{\text{obs}} > 3\sigma(I_{\text{obs}})$)	0,0275/0,0553	0,0265/0,0641	0,0221/0,0560
R/wR (alle Reflexe)	0,0321/0,0562	0,0284/0,0649	0,0265/0,0577
GooF	2,85	1,65	2,0
Extinktionskoeffizient	1,36(7)	0,69(4)	0,56(3)
Restelektronendichte (e Å^{-3})	1,31/-0,66	0,89/-0,40	0,82/-0,63

Tab. 6.6: Kristallographische Daten und Messparameter von $\text{Cu}_{8-x}\text{MQ}_{6-x}\text{X}_x$ (M = Ge, Si; Q = S, Se; X = I, Br)

	$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$	$\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$	$\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$
röntg. Zusammensetzung	$\text{Cu}_{7,00}\text{GeS}_5\text{I}_{0,99}$	$\text{Cu}_{7,37}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$	$\text{Cu}_{7,34}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$	$\text{Cu}_{6,78}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$
röntg. Zusammensetzung (idealisiert)	$\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{I}_{0,25}$	$\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$	$\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$
$M_{\text{röntg.}}$ (g mol ⁻¹)	804,62	769,39	1001,48	1047,23
Raumgruppe, Zellbesetzung		$F\bar{4}3m$ (Nr. 216), Z = 4		
Kristallgröße (mm)	0,21x0,16x0,15	0,26x0,22x0,12	022,x014,x0,05	0,28x0,20x0,14
Kristallsystem		kubisch		
a (Å)	10,0181(2)	9,9398(1)	10,2852(4)	10,3799(1)
V (Å ³)	1005,43(5)	982,04(3)	1088,04(8)	1118,35(5)
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	5,314	5,202	6,112	6,218
Absorptionskoef. $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	21,495	21,622	34,094	35,885
Diffraktometer, Scanart	CAD4, ω -Scan	CAD4, ω -Scan	IPDS	CAD4, ω -Scan
Bildplattenabstand (mm)	–	–	40	–
φ - Bereich (°); $\Delta\varphi$ (°)	–	–	$-2 \leq \varphi \leq 360$; 2,0	–
Absorptionskorrektur		numerisch		
	14 Flächen	13 Flächen	10 Flächen	12 Flächen
		Größe mit X-SHAPE [Stoe 1996] optimiert		
Scanart für Absorptionkorrektur	ψ -Scan	ψ -Scan	–	ψ -Scan
Anzahl Bilder	–	–	181	–
Belichtungszeit/Bild (min)	–	–	8	–
Temperatur (K)	298	298	298	298
2θ - Bereich (°)	$7,1 \leq 2\theta \leq 69,84$	$7,1 \leq 2\theta \leq 69,78$	$5,7 \leq 2\theta \leq 66$	$6,8 \leq 2\theta \leq 69,32$
hkl - Bereich	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$	$-15 \leq h \leq 15$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-16 \leq k \leq 16$	$0 \leq k \leq 16$	$-15 \leq k \leq 15$	$0 \leq k \leq 16$
	$-16 \leq l \leq 16$	$0 \leq l \leq 16$	$-15 \leq l \leq 15$	$0 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	1874	1173	7134	1341
symmetrieunabhängige Refl.; R_{int}	223; 0,0730	257; 0,1201	245; 0,0719	290; 0,0452
davon mit $I > 3\sigma(I)$	241	234	227	272
Anzahl der Parameter	29	34	31	32
Strukturverfeinerung		Jana98 [Petricek 1998]		
R/wR ($I_{\text{obs}} > 3\sigma(I_{\text{obs}})$)	0,0299/0,0561	0,0427/0,0970	0,0319/0,0675	0,0223/0,0582
R/wR (alle Reflexe)	0,0379/0,0586	0,0473/0,1010	0,0356/0,0682	0,0275/0,0619
GooF	2,22	1,44	2,45	1,19
Extinktionskoeffizient	0,299(7)	1,0(1)	0,77(4)	0,21(2)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1,26/-1,20	0,93/-0,91	1,29/-0,97	0,71/-0,74

Tab. 6.7: Kristallographische Daten und Messparameter von $\text{Cu}_{7-x}\text{MS}_{6-x}\text{X}_x$ (M = P, As; X = I, Br, Cl)

	$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$
röntg. Zusammensetzung	$\text{Cu}_{6,06}\text{AsS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_{5,95}\text{AsS}_5\text{Br}$	$\text{Cu}_{5,99}\text{PS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_{6,04}\text{PS}_5\text{Br}$	$\text{Cu}_{6,16}\text{PS}_5\text{Cl}$
röntg. Zusammensetzung (idealisiert)	$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$
$M_{\text{röntg.}}$ (g mol ⁻¹)	743,40	696,40	699,45	652,45	608,00
Raumgruppe, Zellbesetzung	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216), Z = 4				
Kristallgröße (mm)	0,22x0,20x0,16	0,40x0,28x0,14	0,26,x0,20,x0,19	0,24x0,20x0,15	0,30x0,23x0,19
Kristallsystem	kubisch				
a (Å)	9,8989(8)	9,8463(2)	9,7846(8)	9,7268(5)	9,6828(7)
V (Å ³)	970,0(1)	954,60(4)	936,8(1)	920,27(8)	907,8(1)
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	5,089	4,844	4,958	4,708	4,447
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ (mm ⁻¹)	20,491	21,773	17,883	19,190	15,346
Diffraktometer; Scanart	CAD4; ω	IPDS	CAD4; ω	CAD4; ω	CAD4; ω
Bildplattenabstand (mm)	–	45	–	–	–
φ - Bereich (°); $\Delta\varphi$ (°)	–	$-2 \leq \varphi \leq 360$; 2,0	–	–	–
Absorptionskorrektur	16 Flächen	14 Flächen	17 Flächen	18 Flächen	18 Flächen
	Größe mit X-SHAPE [Stoe 1996] optimiert				
Scanart für					
Absorptionkorrektur	ψ -Scan		ψ -Scan	ψ -Scan	ψ -Scan
Anzahl Bilder	–	181	–	–	–
Belichtungszeit/Bild (min)	–	5	–	–	–
Temperatur (K)	298	298	298	298	298
2θ - Bereich (°)	$7,1 \leq 2\theta \leq 69,5$	$5,1 \leq 2\theta \leq 63,4$	$7,2 \leq 2\theta \leq 69,9$	$7,2 \leq 2\theta \leq 69,6$	$7,2 \leq 2\theta \leq 69,8$
hkl - Bereich	$0 \leq h \leq 15$ $0 \leq k \leq 15$ $-15 \leq l \leq 15$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 15$	$-15 \leq h \leq 15$ $0 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 15$	$-15 \leq h \leq 15$ $0 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	1169	5665	2151	1103	1081
symmetrieunabhängige Refl.; R_{int}	256; 0,0425	197; 0,0639	248; 0,0414	244; 0,0330	241; 0,0619
davon mit $I > 3\sigma(I)$	253	197	239	226	229
Anzahl der Parameter	21	20	20	20	31
Strukturverfeinerung	Jana98 [Petricek 1998]				
R/wR ($I_{\text{obs}} > 3\sigma(I_{\text{obs}})$)	0,0172/0,0429	0,0158/0,0297	0,0126/0,0341	0,0170/0,0463	0,0348/0,0749
R/wR (alle Reflexe)	0,0175/0,0432	0,0158/0,0297	0,0137/0,0351	0,0193/0,0481	0,0377/0,0781
GooF	1,14	2,09	1,26	1,15	1,13
Extinktionskoeffizient	1,18(4)	0,77(3)	0,30(2)	0,12(1)	2,3(1)
Restelektronendichte (e Å ⁻³)	1,31/-0,82	0,40/-0,67	0,38/-0,35	0,22/-0,27	1,17/-0,93

Detaillierte Angaben zu den Bindungsabständen, -winkeln, Besetzungsfaktoren und Lageparametern der Argyrodite sind im Anhang in Kapitel 9.5 zusammengestellt.

6.4 Strukturbeschreibung und -diskussion

6.4.1 Die Anionen- und Nichtmetall-Teilstruktur der quaternären Argyrodite

Alle im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Argyrodite kristallisieren bei Raumtemperatur im Aristotyp der Strukturfamilie in der azentrischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Der Aufbau des Anionenteilgitters dieser Argyrodite lässt sich sehr anschaulich als Auffüllungsvariante einer kubisch dichtesten Kugelpackung sowie durch flächenverknüpfte oder sich durchdringende Polyeder beschreiben.

Aufgefüllte Kugelpackung

Bei den in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisierenden Argyroditen liegen drei kristallographisch unterschiedliche Anionen-Positionen vor, die durch Chalkogen- und Halogenatome besetzt werden. Die bevorzugt bzw. vollständig (abhängig von der Zusammensetzung) durch Halogen besetzte 4a-Position (0 0 0) spannt einen allseitig flächenzentrierten Würfel entsprechend einer kubisch dichtesten Kugelpackung auf. Vier der Tetraederlücken dieses Würfels werden durch ein Chalkogenatom aufgefüllt (Lage 4c (0,25 0,25 0,25) bzw. 4d (0,75 0,75 0,75) je nach realisierter Konfiguration). In einigen Fällen wird diese Position ebenfalls partiell durch Halogen besetzt. Die Zentren der restlichen vier Tetraederlücken werden tetraedrisch durch Anionen der Lage 16e (x x x) umgeben. Abbildung 6.4 verdeutlicht den strukturellen Aufbau des Anionen-Teilgitters am Beispiel von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

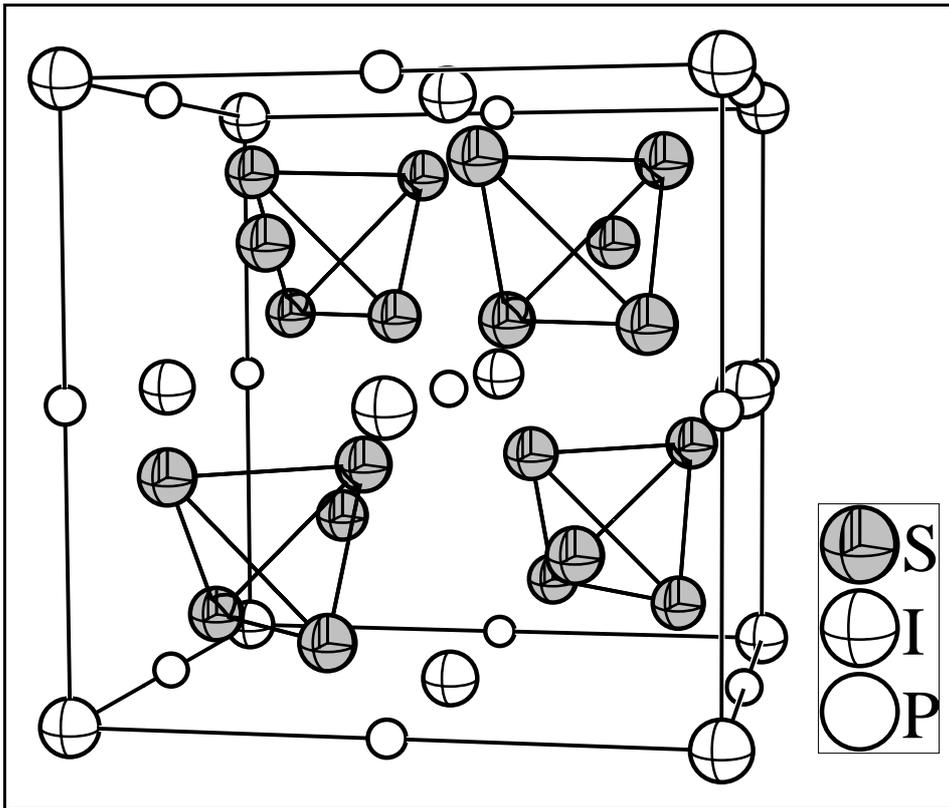


Abb. 6.4: Aufbau der Anionenteilstruktur kubischer Argyrodite (RG: $F\bar{4}3m$) am Beispiel von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$.

Das Nichtmetall-Kation (Si, Ge, P, As) besetzt alle Oktaeder-Lücken (0 0,5 0) des allseitig flächenzentrierten Würfels und wird von den Anionen auf den 16e-Lagen tetraedrisch umgeben (Abbildung 6.5).

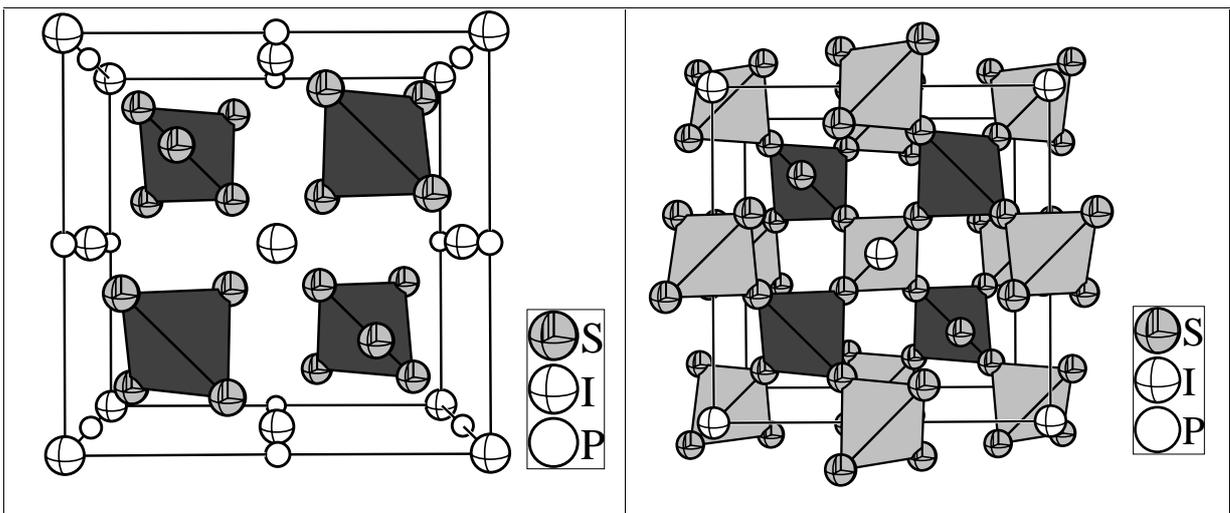


Abb. 6.5: Auffüllung der Anionenteilstruktur der kubischen Argyrodite (RG: $F\bar{4}3m$) durch die Nichtmetall-Kationen am Beispiel von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Die Nichtmetall-Kationen (hier P) besetzen alle Oktaederlücken (**links**) des allseitig flächenzentrierten, durch I aufgespannten Würfels und werden von den Anionen auf der 16e-Lage tetraedrisch umgeben (**graue Tetraeder rechts**).

Polyederdarstellung

Eine anschauliche Methode der Strukturbeschreibung stellt die Polyederdarstellung dar. Wählt man bei den kubischen Argyroditen die 4c/4d-Lage als Polyederzentrum, lässt sich die Anionenteilstruktur aus Frank-Kasper-Polyedern der Koordinationszahl 16, sogenannten Friauf-Polyedern aufbauen. Die Polyeder sind über Halogen-(Chalkogen)₂-Flächen miteinander verknüpft (Abbildung 6.6).

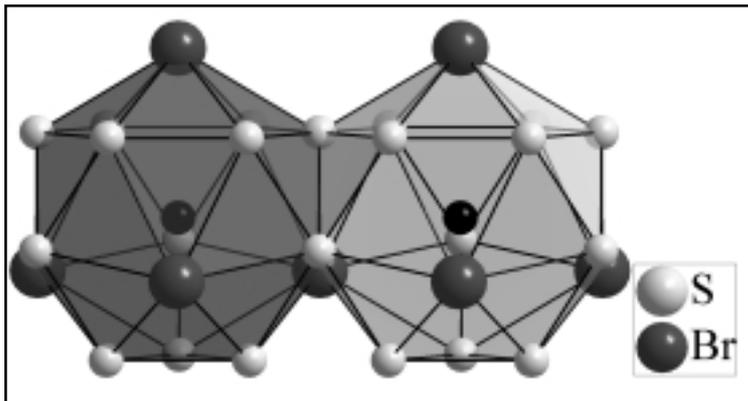


Abb. 6.6:

Zentrierte Friauf-Polyeder der kubischen Argyrodite (RG: $F\bar{4}3m$) am Beispiel von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$. Das Zentralatom (Anion auf 4c/4d) ist schwarz markiert. Beide Polyeder sind über eine Br-S_2 -Fläche verknüpft.

Vier dieser Friauf-Polyeder haben ihr Zentrum innerhalb der Elementarzelle der Argyrodite (Abbildung 6.7). Ein Teil der Anionen der Elementarzelle gehört Polyedern benachbarter Zellen an.

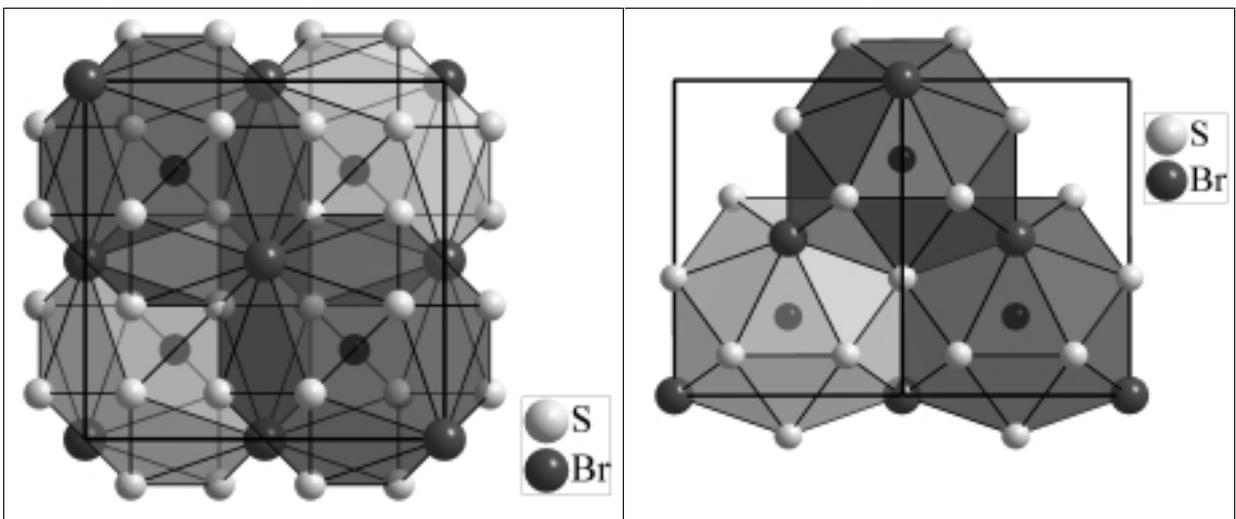


Abb. 6.7: Anordnung der Friauf-Polyeder innerhalb einer Elementarzelle der kubischen Argyrodite (RG: $F\bar{4}3m$). **Links:** Blick auf eine Fläche der Elementarzelle. **Rechts:** Blick auf eine Kante der Elementarzelle. Die Zentralatome (4c/4d-Lage) sind schwarz gezeichnet.

Kuhs [Kuhs 1978] konnte am Beispiel der $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ -Argyrodite zeigen, dass sich das Anionenteilgerüst auch durch zentrierte, sich durchdringende Ikosaeder beschreiben lässt. Als

zentrierendes Atom fungiert ein Chalkogenatom der 16e-Lage des MQ_4 -Tetraeders (Q = Chalkogen). Abbildung 6.8 verdeutlicht die Durchdringung der verzerrten Ikosaeder am Beispiel von Cu_6AsS_5Br .

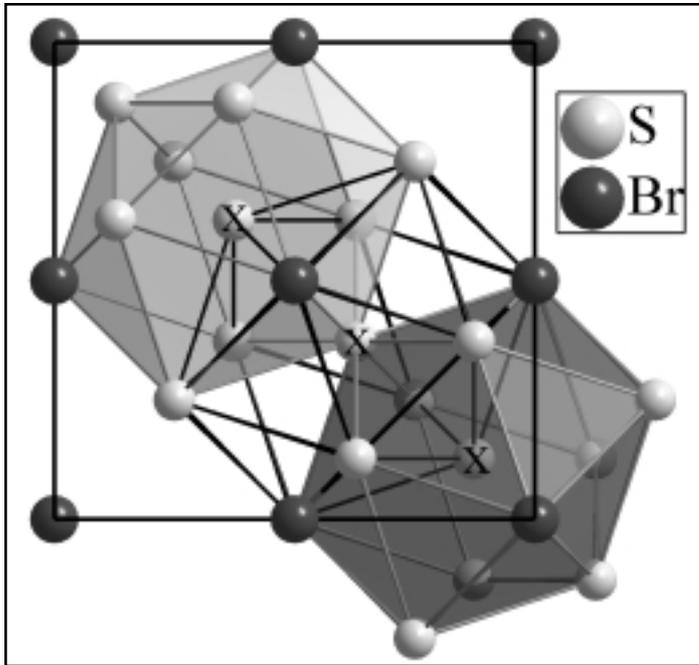


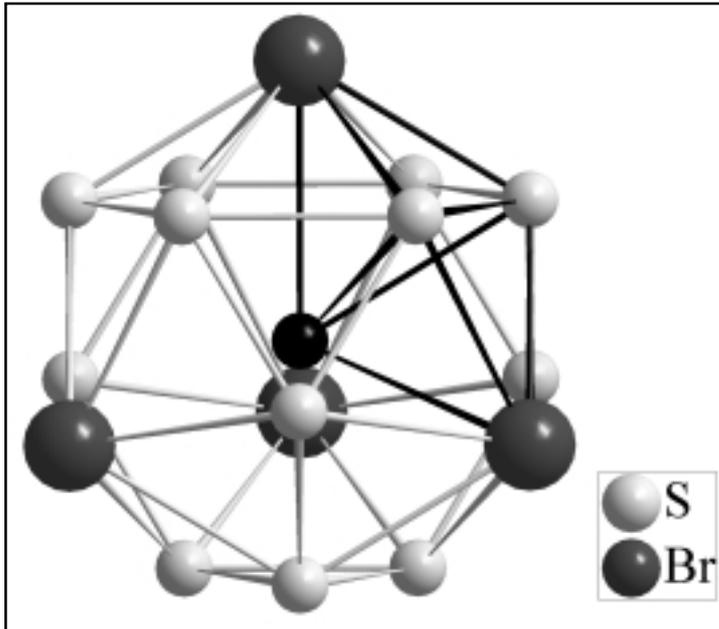
Abb. 6.8:

Strukturausschnitt von Cu_6AsS_5Br mit sich durchdringenden verzerrten Ikosaedern. Die Zentralatome sind mit x markiert.

Friauf-Polyeder und sich durchdringende Ikosaeder lassen sich auch bei der kubischen Laves-Phase $MgCu_2$ beobachten. Das Packungsprinzip ist in beiden Verbindungsklassen identisch. Die Halogenatome befinden sich dabei auf Magnesium-, und die Chalkogen-Atome sowohl auf Kupfer- als auch auf Magnesium-Plätzen.

6.4.2 Die Kupfer-Teilstruktur der Argyrodite

Die Kupfer-Teilstruktur lässt sich bei den in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ kristallisierenden quaternären Kupfer-Argyroditen durch minimal zwei bis maximal drei kristallographisch unterschiedliche Kupfer-Positionen beschreiben. Kupfer besetzt tetraedrisch, trigonal-planar und linear koordinierte Positionen innerhalb der Anionenteilstruktur. Zur Veranschaulichung der Kupferverteilung reicht ein aus fünf Anionen aufgespanntes Doppeltetraeder aus (Abbildung 6.9). Das Zentralatom des Friauf-Polyeders sowie zwei Chalkogen- und zwei Halogenatome der Peripherie spannen das Doppeltetraeder auf.

**Abbildung 6.9:**

Lage eines Doppeltetraeders in einem Friauf-Polyeder der kubischen Argyrodite (RG: $F\bar{4}3m$) am Beispiel von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$. Ein Friauf-Polyeder baut sich aus sechs, über das Zentralatom eckenverknüpften, Doppeltetraedern auf.

Sechs über das Zentralatom eckenverknüpfte Doppeltetraeder bilden somit einen Friauf-Polyeder. Das Zentralatom wird im folgenden mit S2 bzw. S2/X2 (Mischbesetzung der Lage), die Chalkogenatome der Polyederflächen mit S1 und die Halogenatome mit X bzw. X3/S3 bezeichnet (X = Br, I).

Anhand der Unterschiede in der Kupferverteilung lassen sich 4 Typen von quaternären Kupfer-Argyroditen unterscheiden. Typenkriterien sind die Zahl der Kupferpositionen und deren Lage relativ zum Anionen-Teilgitter (Abbildung 6.10a und 6.10b).

Typ 1 : Zwei Kupferpositionen in trigonaler (Cu1) und tetraedrischer (Cu2) Koordination.

Typ 2: Drei Kupferpositionen, davon zwei Positionen analog zu Typ 1 und eine dritte Position (Cu3) in linearer Koordination.

Typ 3: Drei Kupferpositionen, davon zwei analog zu Typ 1 und eine dritte Position (Cu3) in annähernd trigonal-planarer Koordination.

Typ 4: Drei Kupferpositionen, davon zwei analog zu Typ 1 und eine dritte Position (Cu3) außerhalb des Doppeltetraeders über vier der Tetraederflächen.

Die Abbildungen 6.10a und 6.10b verdeutlichen die Unterschiede der vier Argyrodit-Typen und ordnen anhand von jpdf-Bildern die Argyrodite den einzelnen Typen zu.

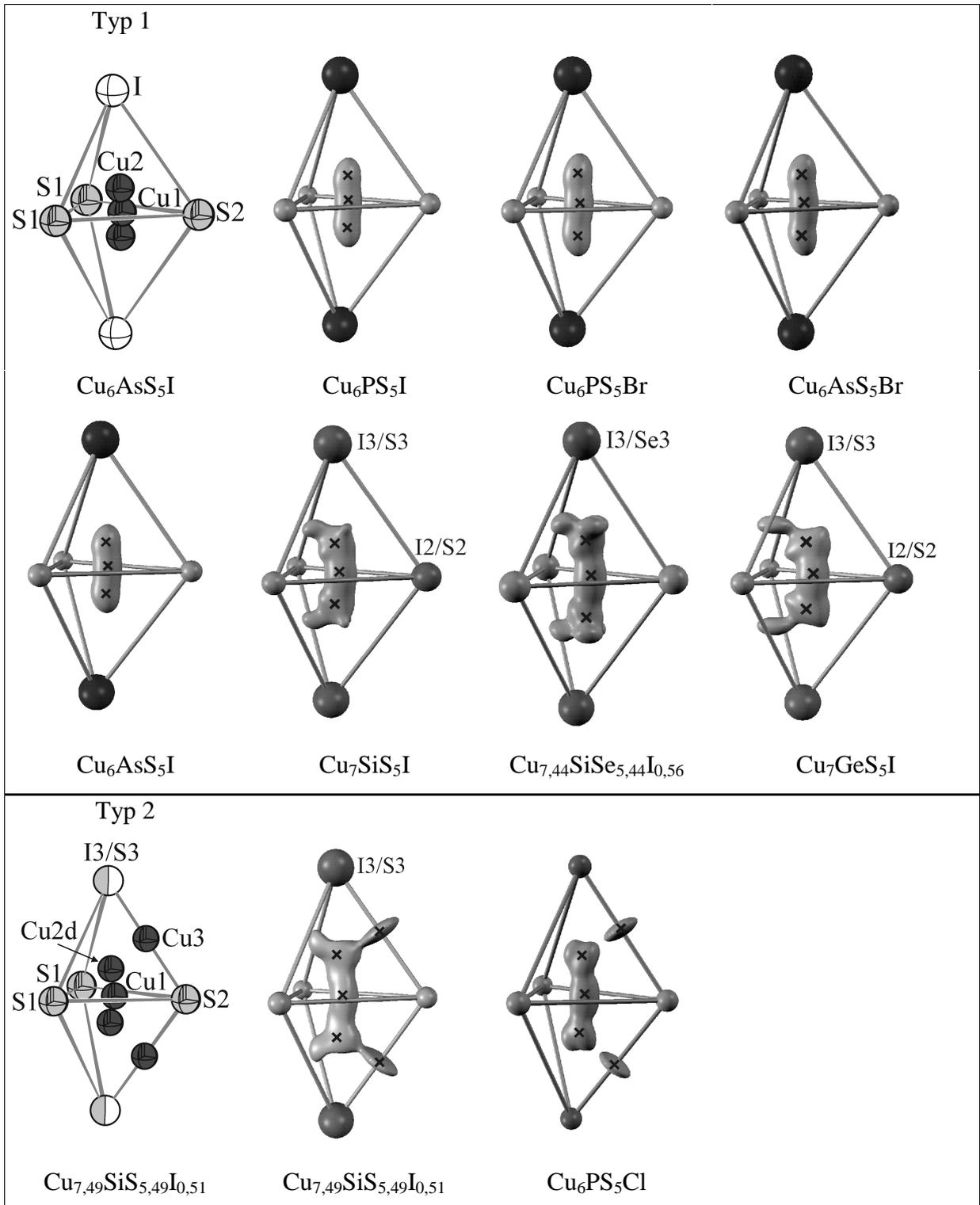


Abb. 6.10a: Zusammenstellung der quaternären Kupfer-Argyrodite (Typ 1 und Typ 2). Die Kupferverteilung innerhalb der Anionenteilstruktur wird anhand eines Struktur-ausschnittes dargestellt und die Vertreter des jeweiligen Typs anhand von jpdf-Bildern unter Verwendung vergleichbarer Isoflächen gegenübergestellt. Die verfeinerten Kupferpositionen sind durch Kreuze markiert.

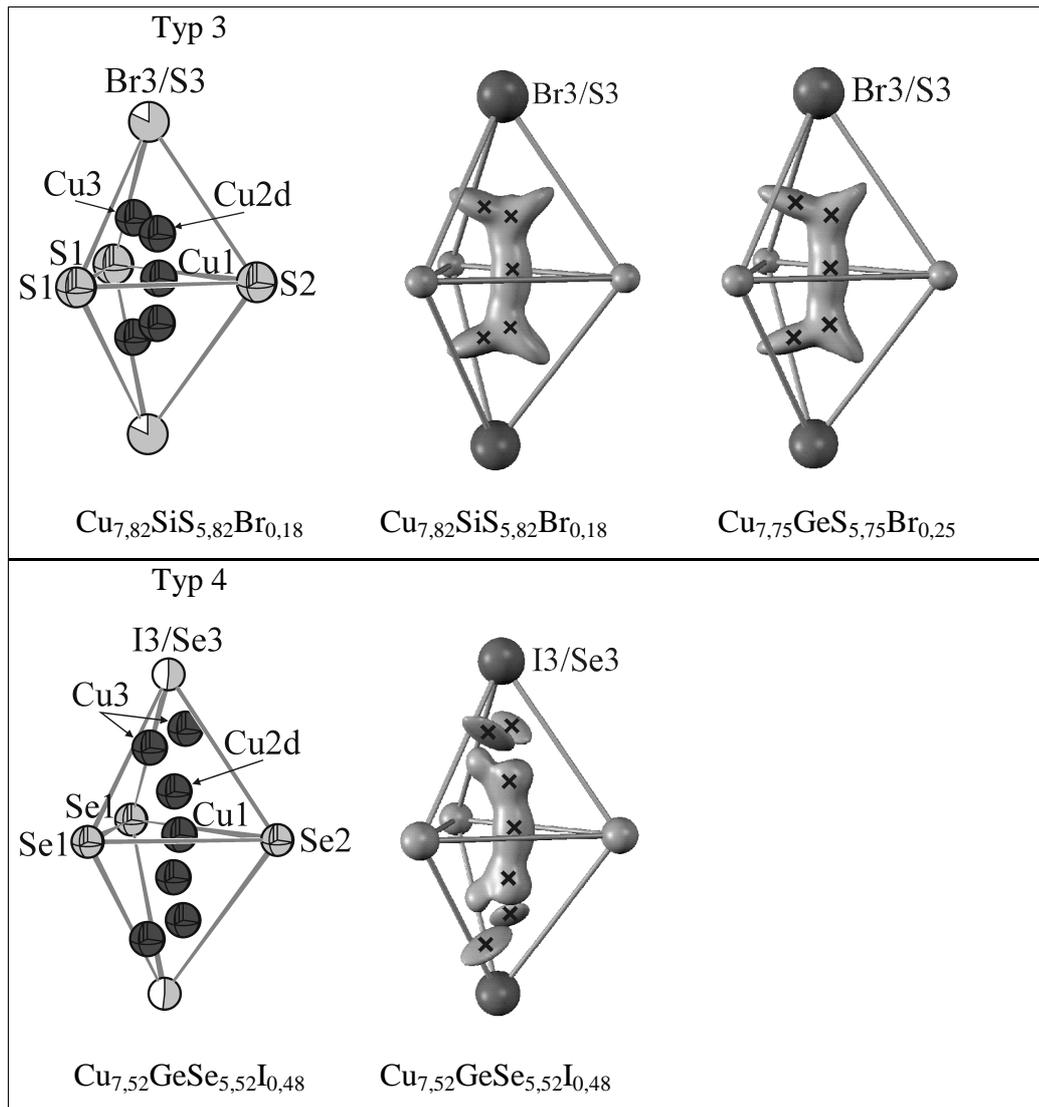


Abb. 6.10b: Zusammenstellung der quaternären Kupfer-Argyrodite (Typ 3 und Typ 4). Die Kupferverteilung innerhalb der Anionenteilstruktur wird anhand eines Strukturausschnittes dargestellt und die Vertreter des jeweiligen Typs anhand von jpdf-Bildern unter Verwendung vergleichbarer Isoflächen gegenübergestellt. Die verfeinerten Kupferpositionen sind durch Kreuze markiert.

Typ 1 - Argyrodite

Zu den Argyroditen des Typs 1 gehören $\text{Cu}_7\text{MS}_5\text{I}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$), $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ und die Bromide und Iodide mit Nichtmetall-Kationen der 15. Gruppe des Periodensystems $\text{Cu}_{7-x}\text{MS}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{M} = \text{P}, \text{As}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

Die Argyrodite des Typs 1 zeigen signifikante Unterschiede in der Kupferverteilung zwischen den Kupfer-Positionen (siehe Abbildung 6.10a), die mit dem Kupfergehalt korreliert werden können. Durch eine Gegenüberstellung der Besetzungsfaktoren der Kupferpositionen wird deutlich, dass sich der Unterschied im Kupfergehalt zwischen den Argyroditen der 14. und

15. Gruppe des Periodensystems in einer höheren Besetzung der Cu1-Position äußert. Die Besetzung der Cu2-Position bleibt bei allen Sulfiden dagegen nahezu konstant. In der Abbildung 6.11 werden die Besetzungsfaktoren von Cu1 und Cu2 gegenübergestellt. Die eingezeichneten Linien dienen als Orientierungshilfe zur Abschätzung des Besetzungsfaktors und stellen keine Trendlinien zwischen den Punkten dar.

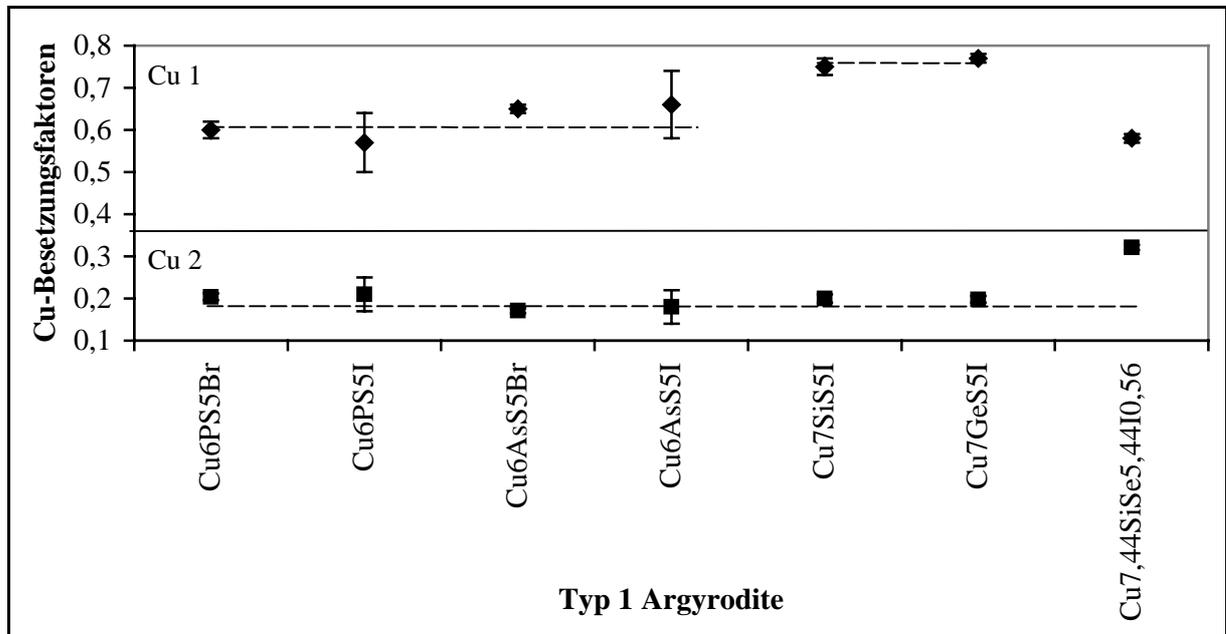


Abb. 6.11: Gegenüberstellung der Cu1- und Cu2-Besetzungsfaktoren der Typ 1 - Argyrodite. Die Hilfslinien verdeutlichen die Unterschiede in den Werten zwischen den Argyroditen mit einem Nichtmetall-Kation der 14.- und 15. Gruppe des Periodensystems. Die Standardabweichung der Besetzungsfaktoren ist in Form von Fehlerbalken berücksichtigt.

Die Kupferverteilung im einzigen Selenid der Typ 1 - Argyrodite weicht signifikant von den beobachteten Trends ab. Der Besetzungsfaktor der Cu1-Position ist niedriger und der Besetzungsfaktor der Cu2-Position höher als die vergleichbaren Werte bei den Sulfiden. Damit wird die tetraedrische gegenüber der trigonalen Koordination bevorzugt.

Betrachtet man die jpdf-Bilder in Abbildung 6.10a fällt auf, dass die Typ 1 - Argyrodite mit Elementen der 14. Gruppe eine verstärkte Tendenz zur Population der Halogen-S1-S1-Fläche zeigen. Diese Tendenz wird mit steigendem Kupfergehalt verstärkt.

Typ 2 - Argyrodite

Zu den Argyroditen des Typs 2 gehören $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$. Zusätzlich zu den zwei Kupfer-Positionen des Typs 1 ist zur korrekten Beschreibung der Kupferverteilung die Einführung einer dritten Kupfer-Position notwendig. Diese Position liegt auf der direkten Verbindungslinie zwischen der Halogenid-Position bei (0 0 0) und der S2-Position. Zusätzlich zur trigonal koordinierten Cu1- und tetraedrisch koordinierten Cu2- wird somit eine linear koordinierte Cu3-Position realisiert. Der Grad der Besetzung der einzelnen Lagen folgt bei beiden Vertretern dem Trend $\text{Cu1} > \text{Cu2} > \text{Cu3}$. Tabelle 6.8 fasst die Daten zusammen.

Tab. 6.8: Besetzungsfaktoren der Typ 2 - Argyrodite $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Wyckhoff-Position	Cu1-Besetzungsfaktor 24g	Cu2-Besetzungsfaktor 48h	Cu3-Besetzungsfaktor 16e
$\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$	0,616(8)	0,221(4)	0,112(8)
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	0,562(5)	0,214(3)	0,078(8)

Die Besetzung der Cu3-Position liegt in beiden Verbindungen signifikant über der dreifachen Standardabweichung.

Aus der Form der jpdf (siehe Abbildung 6.10a) lässt sich neben der Tendenz von Kupfer zur Population der Halogen-S1-S1-Fläche auch die Ausbreitung in Richtung der Halogen-S1-Kante nachweisen.

Typ 3 - Argyrodite

Zu den Argyroditen des Typs 3 gehören $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ und $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$. Analog zu den Typ 2 - Argyroditen sind drei Kupfer-Positionen zur Beschreibung der Kupferverteilung notwendig. Im Unterschied zu den Typ 2 - Argyroditen liegt die dritte Position von Cu2 ausgehend, in Richtung der Halogen-S1-S1-Fläche. Cu3 wird durch ein Halogen- und zwei S1-Atome nahezu trigonal-planar koordiniert. Typ 3 - Argyrodite zeichnen sich durch eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von Kupfer, sowohl in Richtung der Halogen-S1-Kante, als auch zur Halogen-S1-S1-Fläche hin aus. In der jpdf (Abbildung 6.10b) kann sogar eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von Kupfer beiderseits der Halogen-S1-S1-Fläche nachgewiesen werden.

Der Grad der Besetzung der einzelnen Lagen folgt bei beiden Vertretern dem Trend $\text{Cu1} > \text{Cu2} > \text{Cu3}$. Tabelle 6.9 fasst die Daten zusammen.

Tab. 6.9: Besetzungsfaktoren der Typ 3 - Argyrodite $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ und $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$

Wyckhoff-Position	Cu1-Besetzungsfaktor 24g	Cu2-Besetzungsfaktor 48h	Cu3-Besetzungsfaktor 48h
$\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$	0,546(5)	0,236(7)	0,148(7)
$\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$	0,52(2)	0,21(1)	0,15(1)

Typ 4 - Argyrodite

Einziger Vertreter des Typs 4 ist $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$. Ebenso wie bei den Typ 2 - und Typ 3 - Argyroditen sind drei kristallographisch unterschiedliche Kupfer-Positionen zur Beschreibung der Kupferverteilung notwendig. Neben den zwei Kupfer-Positionen analog zu den Typ 1 - Argyroditen, liegt die dritte Position über den Halogen-S1-S2-Flächen außerhalb des in Abbildung 6.10b dargestellten Doppeltetraeders. Zusätzlich zeigt Kupfer innerhalb des Doppeltetraeders, analog zu den Typ 1 - Argyroditen, eine signifikante Tendenz zur Population der Halogen-Se1-Se1-Fläche und Halogen-Se2-Kante.

Die Unterscheidung anhand der Kupferverteilung hilft, die im Aristotyp kristallisierenden Argyrodite zu klassifizieren und gibt Hinweise auf Diffusionspfade, die einer möglichen Ionenleitung zugrundeliegen. Jedoch zeigt die Variationsbreite im Kationen-Teilgitter und die damit verbundene Typenvielfalt bei den kubischen Argyroditen der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ auch den Mittelungseffekt der aus der röntgendiffraktometrischen Methodik resultiert und eine hohe Symmetrie vortäuscht. Aufgrund der Geometrie des Anionenteilgitters stehen den Kupfer-Ionen allein 48 tetraedrisch koordinierte Positionen (4 Friauf-Polyeder mit jeweils 6 Doppeltetraedern) zur Verfügung, die innerhalb *einer* Elementarzelle eher statistisch besetzt werden. Die Kupferverteilung innerhalb einer Elementarzelle ist weitestgehend asymmetrisch und die Beschreibung der Argyrodite in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ stellt nur eine gemittelte Struktur dar.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der jpdf-Analysen verwendet, um Diffusionswege und -barrieren der vier unterschiedlichen Typen von kubischen Argyroditen (RG: $F\bar{4}3m$) zu analysieren.

6.5 Effektive Einteilchen-Potential-Analyse der quaternären Kupfer-Argyrodite

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten quaternären Kupfer-Argyrodite sind $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) als Ionenleiter bekannt [Kuhs 1979]. Aufgrund der großen Auslenkungsparameter und des nichtharmonischen Verhaltens von Kupfers sind ionenleitende Eigenschaften auch bei den übrigen Kupfer-Argyroditen zu erwarten (vergleiche dazu die Werte für die Auslenkungsparameter in Kapitel 9.5). Aus der Analyse der effektiven Einteilchen-Potentiale entlang der möglichen Diffusionspfade kann man Aufschluss über die Aktivierungsbarrieren der Kupferdiffusion erhalten.

Am Beispiel von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ und $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$ werden stellvertretend für alle Typen die verschiedenen Möglichkeiten der Kupferdiffusion in den Kupfer-Argyroditen deutlich. Aus der jpdf-Analyse und einer Abstandsbetrachtung zwischen den verschiedenen Kupfer-Positionen lassen sich drei unterschiedliche Diffusionspfade ableiten. Abbildung 6.13 beschreibt die Diffusionspfade 1 und 2 am Beispiel von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$. Ausgehend von Cu1 ist über Cu2d und Cu3 eine Diffusion in angrenzende Doppeltetraeder (Diffusionspfad 1) denkbar. Als weitere Möglichkeit ist ein direkter Weg zwischen zwei Cu2d-Positionen durch die Halogen-S1-S1-Fläche möglich (Diffusionspfad 2)

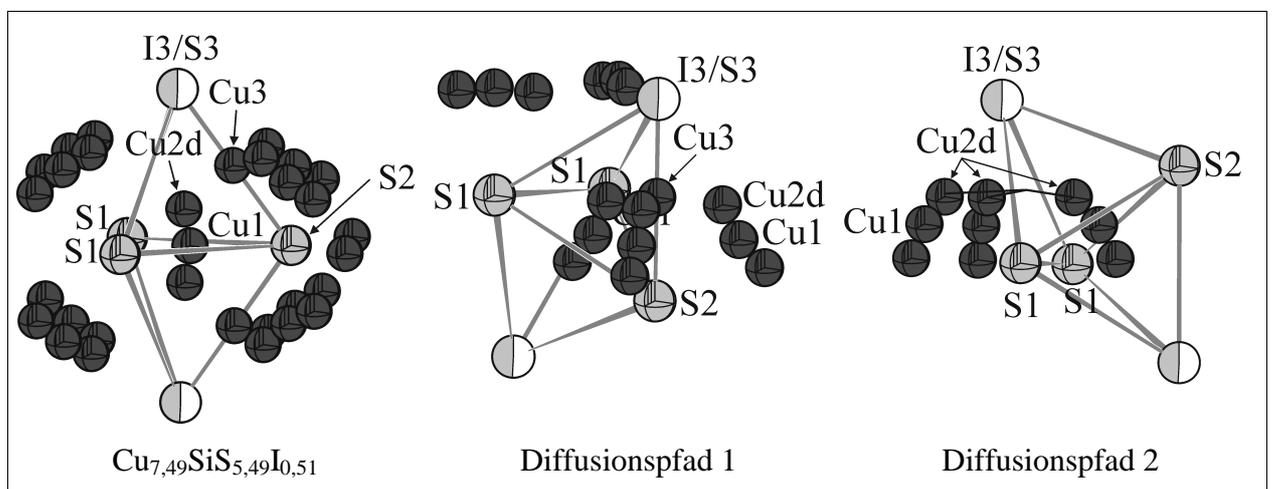
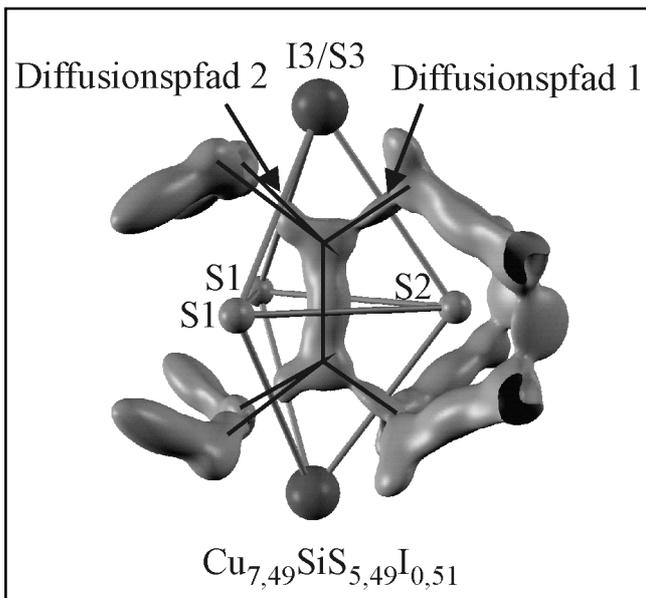


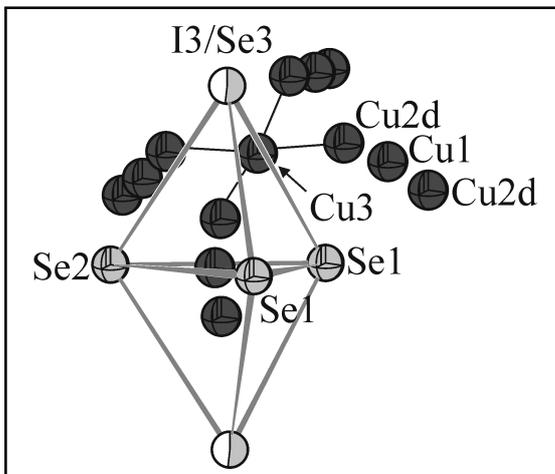
Abb. 6.13: Strukturausschnitte von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ zur Verdeutlichung der möglichen Diffusionspfade in quaternären Kupfer-Argyroditen. Diffusionspfad 1 führt über eine linear koordinierte und Diffusionspfad 2 über eine trigonal koordinierte Zwischengitter-Position in benachbarte Doppeltetraeder.

In Abbildung 6.14 ist die jpdf von Kupfer in $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ dargestellt. Die Diffusionspfade 1 und 2 gemäss Abbildung 6.13 sind eingezeichnet.

**Abb. 6.14:**

Jpdf von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ bei 298 K. Die Diffusionspfade 1 und 2 von Kupfer in benachbarte Doppeltetraeder sind durch Linien markiert.

Bei $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$ zeichnet sich ein dritter Diffusionspfad ab. Ausgehend von Cu2d ist die Diffusion durch die Halogen-Se1-Se2-Fläche, über Cu3 zu benachbarten Kupferpositionen denkbar.

**Abb. 6.15:**

Strukturausschnitt von $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$. Abgebildet ist der Diffusionspfad 3, ausgehend von Cu2d durch die I3/Se3-Se2-Se1-Fläche, über Cu3 hin zu benachbarten Kupferpositionen.

Entlang der Diffusionspfade 1-3 und zwischen den Cu1- und Cu2-Positionen wurden effektive Einteilchen-Potentiale berechnet. Die Ergebnisse der Potential-Analyse der Argyrodite sind nach Typen geordnet (Typen 1-4) in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Mit d_{\max} wurde der maximale Kupfer-Kupfer-Abstand des jeweiligen Diffusionspfades bezeichnet und dem Potential des Diffusionspfades gegenübergestellt.

Tab. 6.10: Ergebnisse der Einteilchen-Potential-Analysen der quaternären Kupfer-Argyrodite. In Klammern sind die maximalen Cu-Cu-Abstände d_{\max} /Å des jeweiligen Diffusionspfades aufgeführt

Typ 1	Cu ₆ PS ₅ Br	Cu ₆ PS ₅ I	Cu ₆ AsS ₅ Br	Cu ₆ AsS ₅ I	
Potential Diffusions- pfad 1 /eV	0,61 (2,356(8))	0,81 (2,51(2))	0,62 (2,394(7))	0,78 (2,53(2))	
Potential Diffusions- pfad 2 /eV	1,05 (2,898(8))	1,38 (3,05(2))	1,14 (2,923(7))	1,32 (3,07(2))	
Potential Cu1-Cu2d /eV	0,03 (0,813(8))	0,01 (0,68(2))	0,03 (0,825(7))	0,01 (0,70(2))	
Typ1	Cu ₇ SiS ₅ I	Cu _{7,44} SiSe _{5,44} I _{0,56}	Cu ₇ GeS ₅ I	d_{\max} (Typ 1) Diffusionspfad 1≡ Cu2d-Cu2d d_{\max} (Typ 1) Diffusionspfad 2≡ Cu2d-Cu2d	
Potential Diffusions- pfad 1 /eV	0,15 (2,554)	0,14 (2,407)	0,13 (2,552)		
Potential Diffusions- pfad 2 /eV	0,17 (2,861)	0,19 (2,873)	0,07 (2,88)		
Potential Cu1-Cu2d /eV	0,04 (0,818)	0,03 (1,006)	0,04 (0,836)		
Typ 2	Cu _{7,49} SiS _{5,49} I _{0,51}	Cu ₆ PS ₅ Cl	Typ 3	Cu _{7,82} SiS _{5,82} Br _{0,18}	Cu _{7,75} GeS _{5,75} Br _{0,25}
Potential Diffusions- pfad 1 /eV	0,07 (1,457(6))	0,12 (1,333(7))	Potential Diffusions- pfad 1 /eV	0,07 (2,194)	0,10 (2,284)
Potential Diffusions- pfad 2 /eV	0,18 (2,841)	0,70 (2,783)	Potential Diffusions- pfad 2 /eV	0,09 (1,66(2))	0,09 (1,67(3))
Potential Cu1-Cu2d /eV	0,04 (0,834)	0,04 (0,896)	Potential Cu1- Cu2d /eV	0,04 (0,998)	0,04 (0,916)
Typ 4	Cu _{7,52} GeSe _{5,52} I _{0,48}	d_{\max} (Typ 2) Diffusionspfad 1 ≡ Cu2d-Cu3 d_{\max} (Typ 2) Diffusionspfad 2 ≡ Cu2d-Cu2d d_{\max} (Typ 3) Diffusionspfad 1 ≡ Cu2d-Cu2d d_{\max} (Typ 3) Diffusionspfad 2 ≡ Cu3-Cu3 d_{\max} (Typ 4) Diffusionspfad 1 ≡ Cu2d-Cu2d d_{\max} (Typ 4) Diffusionspfad 2 ≡ Cu2d-Cu2d d_{\max} (Typ 4) Diffusionspfad 3 ≡ Cu2d-Cu3			
Potential Diffusions- pfad 1 /eV	0,17 (2,431)				
Potential Diffusions- pfad 2 /eV	0,17 (2,927)				
Potential Diffusions- pfad 3 /eV	0,15 (1,911(2))				
Potential Cu1-Cu2d /eV	0,03 (0,999)				

Die Potentiale der verschiedenen Diffusionspfade lassen Trends erkennen, die Vorhersagen über eine mögliche Ionenleitfähigkeit der Verbindungen erlauben.

1. Die niedrigen Werte der Potentialbarrieren lassen eine Diffusion von Kupfer generell möglich erscheinen.
2. Die Potentialbarrieren zwischen Cu1 und Cu2 sind extrem niedrig, was auf einen stetigen Austausch von Kupfer zwischen diesen Positionen schließen lässt.
3. Mit zunehmender Kupfer-Konzentration bei den Argyroditen werden die Potentialbarrieren kleiner. Die höchsten Barrieren zeigt $\text{Cu}_6\text{MS}_5\text{I}$ und die niedrigsten $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$.
4. Bei geringer Kupfer-Konzentration ist der Diffusionspfad 1 gegenüber 2 bevorzugt. Mit steigender Kupferkonzentration gleichen sich die Potentialbarrieren beider Pfade an.
5. Ein Zusammenhang zwischen den maximalen Kupfer-Abständen und den zugehörigen Potentialbarrieren lässt sich nicht erkennen. Beispielsweise variieren die maximalen Cu-Cu Abstände in $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$ bei den Diffusionspfaden 2 und 3 zwischen 2,927 Å (Pfad2) und 1,911 Å (Pfad3) bei nahezu identischen Diffusionsbarrieren (0,17 eV und 0,19 eV). Es lässt sich daraus schließen, dass die Abstände zwischen den Positionen nicht allein für die Höhe der Potentialbarriere verantwortlich, sondern andere Faktoren wie z. B. Besetzung der Lagen und Koordination des Kupfers im Verlauf des Diffusionspfades ebenso zu berücksichtigen sind.

Anhand der Ergebnisse der Potential-Analyse ist eine hohe Mobilität der Kupfer-Ionen bei den Kupfer-Argyroditen wahrscheinlich. Die Potentialbarrieren lassen auf eine Diffusion der Kupferionen innerhalb der Kupfer-Argyrodite schließen. In Zukunft müssen Leitfähigkeitsmessungen an den Kupfer-Argyroditen diese These bestätigen.

Vergleicht man die Ergebnisse der Potentialanalyse mit den Leitfähigkeitsmessungen von Kuhs an $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br, I), lassen sich Übereinstimmungen erkennen. Kuhs ermittelte für $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ eine niedrigere Aktivierungsbarriere (0,22 eV) als für $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (je 0,35 eV). $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ zeigt die höchste Leitfähigkeit gefolgt von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Gründe für diese Unterschiede wurden durch Kuhs nicht angeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Barrieren von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br, I) liegen bei Raumtemperatur bei 0,70 eV (Cl), 1,05 eV (Br) und 1,38 eV (I). $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ zeigt auch hier die niedrigste Barriere. Betrachtet man die Unterschiede in der Kupferverteilung zwischen den Typ 1 - Argyroditen $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ und $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ gegenüber $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (Typ 2) wird dieser Sachverhalt verständlich.

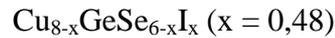
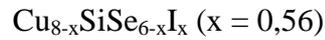
6.6 Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchungen an quaternären Kupfer-Argyroditen thesenhaft zusammengefasst werden. Untersucht wurden die quaternären Kupfer-Argyrodite, die bei Raumtemperatur im Aristotyp der Argyrodit-Strukturfamilie ($F\bar{4}3m$) kristallisieren.

1. Die untersuchten, im Aristotyp der Strukturfamilie kristallisierenden, quaternären Kupfer-Argyrodite lassen sich anhand der unterschiedlichen Kupferverteilung in 4 Untertypen einteilen.
2. Bei den untersuchten quaternären Kupfer-Argyroditen der allgemeinen Formel $\text{Cu}_{8-x}\text{MQ}_{6-x}\text{X}_x$ und $\text{Cu}_{7-x}\text{M}'\text{Q}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{M} = \text{Si, Ge}$; $\text{M}' = \text{P, As}$; $\text{Q} = \text{Chalkogen}$; $\text{X} = \text{Halogen}$) konnte in den meisten Fällen ein Substitutionsgrad von Chalkogen durch Halogen von $x = 1$ erreicht werden. Ausnahmen bilden die Phasen $\text{Cu}_{8-x}\text{MS}_{6-x}\text{Br}_x$ ($\text{M} = \text{Si, Ge}$) und $\text{Cu}_{8-x}\text{MSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($\text{M} = \text{Si, Ge}$), für die kleinere Werte bestimmt wurden.
3. Die Darstellung von zwei Phasen im System $\text{Cu}_{8-x}\text{SiS}_{6-x}\text{I}_x$ ($x = 1$ und $x = 0,51$), wie auch die Differenzen in der Zusammensetzung der Argyrodite zwischen den Kuhs'schen Arbeiten und den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte, deuten auf eine Phasenbreite bei den Kupferargyroditen hin. Eine Existenz von Mischreihen zwischen den ternären und quaternären Kupfer-Argyroditen ist wahrscheinlich.
4. Der Austausch des Halogens I-Br-Cl hat bei den Argyroditen mit Nichtmetallkationen der 15. Gruppe des Periodensystems (P, As) keinen Einfluss auf den Kupfergehalt, während sich der Gehalt bei Argyroditen der 14. Gruppe von I nach Br erniedrigt.



5. Der Einbau von Halogen in Phasen mit $x < 1$ ist nahezu unabhängig vom Nichtmetallkation (Fehler in $x \pm 0,05$):



6. Das nichtharmonische Schwingungsverhalten, die hohen Werte für die Auslenkungsparameter und die effektiven Einteichen-Potentiale entlang möglicher Diffusionspfade der Kupfer-Ionen deuten auf eine erhöhte Mobilität hin und lassen ionenleitendes Verhalten erwarten.
7. Anhand von temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen konnten thermoanalytisch nur schwer bzw. nicht nachweisbare Phasenumwandlungen bei $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ (ca. 300 K (NMR)), $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ (ca. 270 K (NMR)) und $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ (253 K (DSC), ca. 260 K (NMR)) detektiert werden. Desweiteren wurden Diffusionsvorgänge im Kupfer-Teilgitter direkt im NMR-Spektrum verfolgt.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden neuartige Silber(I)-halogenid-Thiometallat-Adduktverbindungen der Zusammensetzung $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) bzw. $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$, sowie eine Reihe von quaternären Kupfer-Argyroditen der Zusammensetzung $\text{Cu}_{8-x}\text{MQ}_{6-x}\text{X}$ und $\text{Cu}_{7-x}\text{M}'\text{Q}_{6-x}\text{X}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$; $\text{M}' = \text{P}, \text{As}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vorgestellt.

Die Arbeiten an den Silber(I)-halogenid-Thiometallaten konzentrierten sich auf die Aufklärung der Kristallstrukturen, den Nachweis des Adduktcharakters und die elektrischen Eigenschaften, insbesondere die Silber-Ionenleitung. Durch Substitution von Kupfer in der ionenleitenden Verbindung $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ konnte isostrukturelles $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ dargestellt werden. Mit diesem Schritt wurde das Synthesekonzept der Verwendung von Kupfer(I)-halogeniden als präparatives Werkzeug zur Stabilisierung von neutralen und geladenen Molekülen bzw. Ionen erstmals erfolgreich auf ein Silber(I)-halogenid übertragen. Ausgehend von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wurden durch systematische Untersuchungen weitere Verbindungen synthetisiert, die diesem Synthesekonzept unterliegen. So wurden die Verbindungen $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ dargestellt und charakterisiert. Während $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ isostrukturell zu $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ (RG: $Pn\bar{m}$) ist, kristallisiert $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ (RG: $R\bar{3}m$) in einem eigenen Strukturtyp. Die Silber(I)-halogenid-Thiometallate besitzen einen vergleichbaren strukturellen Aufbau aus polyanionischen Schichten, die durch Silberring-Schichten separiert werden. So werden in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) polyanionische Einzelschichten beobachtet, während bei $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ polyanionische Doppelschichten die Silberringschichten separieren. Aus der Orientierung der Thiometallatgruppen und der Ladung der polyanionischen Schichten resultieren verschiedene Silbergehalte und -verteilungen in den Silberringschichten.

In raman- und IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde der Adduktcharakter der Silber(I)-halogenid-Thiometallate nachgewiesen. Die Spektren werden von den Streck- und Deformations-Banden der Thiometallat-Gruppen dominiert. Die Bandenlagen sind sowohl bei einem Vergleich der Arsen-Baugruppen untereinander, als auch bei den Antimon-Baugruppen nahezu identisch. Unterschiede im Bandenmuster zwischen den Silber(I)-iodid-Thiometallaten und dem Silber(I)-bromid-Thiometallat sind durch eine Symmetrieänderung von C_s -symmetrischen zu einer C_{3v} -symmetrischen Baugruppe zu erklären. Durch Vergleich der Spektren der Silber(I)-halogenid-Thiometallate mit Spektren von Ag_3MS_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$)

konnten signifikante Verschiebungen der Bandenlagen nachgewiesen werden, die auf sekundäre Wechselwirkungen zwischen den Metall-Ionen der Thiometallatgruppen und benachbarten Schwefelatomen bei Ag_3MS_3 zurückzuführen sind. Das Fehlen vergleichbarer Wechselwirkungen unterstützt den Adduktcharakter der Silber(I)-halogenid-Thiometallate.

Aufgrund der isostrukturellen Beziehung zwischen $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ wurden Untersuchungen zur Mischkristallbildung durchgeführt. Eine lückenlose Mischkristallbildung wurde nicht beobachtet. Nur ca. 10 % des Kupfers bzw. Silbers konnte bei beiden Verbindungen ausgetauscht werden. An Kristallen der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0,77}\text{Ag}_{4,23}\text{I}_2\text{SbS}_3$, $\text{Cu}_{0,66}\text{Ag}_{4,34}\text{I}_2\text{SbS}_3$ und $\text{Cu}_{4,89}\text{Ag}_{0,11}\text{I}_2\text{SbS}_3$ wurden Einkristallstrukturuntersuchungen durchgeführt. Aus einer Besetzungsfaktoranalyse ging eindeutig hervor, dass von den linear, trigonal-planar und tetraedrisch koordinierten Positionen Kupfer überproportional stark die nahezu trigonal planar koordinierten Positionen besetzt, während Silber eine höhere Koordination bevorzugt.

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurden die Leitfähigkeiten der Silber(I)-halogenid-Thiometallate und der Kupfer-Silber-Mischphasen im Temperaturbereich zwischen 298 K und 480 K bestimmt. Die Silber(I)-halogenid-Thiometallate stellen ausnahmslos gemischte Leiter dar, in denen die ionische Leitfähigkeit gegenüber der elektrischen Leitfähigkeit dominiert. Die Leitfähigkeiten liegen bei 415 K im Bereich von $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei Aktivierungsenergien zwischen 0,20 eV und 0,34 eV. Unterschiede in den Leitfähigkeitswerten und Aktivierungsenergien konnten mit strukturellen Parametern korreliert werden.

Die niedrigsten Aktivierungsbarrieren wurden für die Diffusion des Silbers durch Tetraederflächen bestimmt, die aus drei Schwefel- ($(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$) bzw. zwei Schwefel- und einem Halogen-Atom ($(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{MS}_3$) aufgespannt werden. Bei einer Diffusion durch Tetraederflächen mit einem Schwefel- und zwei Halogen-Atomen oder Diffusionswegen mit linear koordinierten Zwischengitter-Positionen lagen die Barrieren stets höher.

Auf Basis der Erkenntnisse aus den Strukturuntersuchungen der Silber(I)-halogenid-Thiometallate und der Analyse der Leitfähigkeitsunterschiede konnten strukturelle Aspekte wie Bindungsstärken der mobilen Ionen zum Chalkogengerüst, Abstände der unterbesetzten Gitterpositionen und die Art und Zusammensetzung der bei den einzelnen Diffusionsschritten involvierten Anionenteilstruktur als leitfähigkeitsbestimmende Faktoren herausgearbeitet werden.

Durch Hochtemperaturstrukturuntersuchungen an $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ wurden die Diffusionswege und Diffusionsbarrieren der Silberionen bestimmt. Der Transport von Silber erfolgt in beiden Verbindungen bevorzugt zweidimensional, parallel der Silberring- und polyanionischen Schichten. Die röntgenographisch und impedanzspektroskopisch ermittelten Aktivierungsenergien zeigten eine gute Übereinstimmung.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen an den Kupfer-Argyroditen stand die Strukturaufklärung bisher nur unzureichend charakterisierter Verbindungen. Insgesamt 12 verschiedene Argyrodite wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Alle Verbindungen kristallisieren bei Raumtemperatur im Aristotyp der Argyrodit-Strukturfamilie in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. In allen Fällen konnte die Zusammensetzung aus Röntgendaten ermittelt und durch gezielte Präparation und Phasenanalyse bestätigt werden. Die Argyrodite zeichnen sich durch ein starres Anionenteilgitter aus, das sich anschaulich durch flächenverknüpfte, zentrierte Friauf-Polyeder darstellen lässt. Die Nichtmetall-Kationen (P, As, Si, Ge) besetzen reguläre und die Kupfer-Ionen verzerrte Tetraederlücken innerhalb dieser Polyeder. Aufgrund einer unterschiedlichen Kupferverteilung innerhalb der Anionen-Teilstruktur wurden die Argyrodite in vier Typen eingeteilt. Grosse Auslenkungsparameter und nichtharmonisches Verhalten von Kupfer deuten auf eine hohe Mobilität hin. Drei der untersuchten Argyrodite ($\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$; X = Cl, Br, I) zeigen ionenleitende Eigenschaften. Aus jpdf-Analysen wurden mögliche Diffusionswege von Kupfer in den Argyroditen ermittelt und aus effektiven Einteilchen-Potentialen entlang dieser Diffusionswege die Diffusionsbarrieren bei Raumtemperatur bestimmt. Die teilweise sehr niedrigen Barrieren ($< 0,1$ eV) deuten auf hohe Ionen-Mobilitäten im Kupfer-Teilgerüst hin. Aus den Ergebnissen der Potentialanalysen lässt sich ableiten, dass die ionischen Teilleitfähigkeiten der Argyrodite des Typs 1 und dort insbesondere von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Br, I) am geringsten sind. Bei den Argyroditen des Typs 2-4 ist die ionische Teilleitfähigkeit vermutlich deutlich höher, aber es tritt zusätzlich Elektronenleitung auf. In der Zukunft müssen Überführungsmessungen an den Kupfer-Argyroditen diese Thesen bestätigen.

Phasenumwandlungen von quaternären Kupfer-Argyroditen wurden durch NMR-Spektroskopie an $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$, $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ und $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ untersucht. Bisher nicht beobachtete Phasenumwandlungen bei ca. 300 K ($\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$), ca. 270 K ($\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$) und ca. 260 K ($\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$) wurden durch temperaturabhängige ^{63}Cu -MAS-Spektren verfolgt. Die Analyse der Signalformen und -intensitäten deutet auf einen Ordnungs-

Unordnungs-Übergang innerhalb der Kupfer-Teilstruktur hin. Ein schwacher thermischer Effekt bei 253 K bestätigt die Phasenumwandlung von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$. Die anderen Argyrodite zeigten in DSC-Untersuchungen keine entsprechenden thermische Effekte.

8 Literaturverzeichnis

Zur Wahrung der Priorität und in Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen von Herrn Prof. Dr. M. Westerhausen, Universität München, sowie Herrn Prof. Dr. H.-J. Deiseroth, Universität Siegen wurden folgende Arbeiten bereits veröffentlicht, bzw. auf Tagungen in Form von Postern präsentiert:

DGK Tagung 2000 in Aachen

Vortrag und Posterbeitrag: T. Nilges, A. Pfitzner

"(AgI)₂Ag₃SbS₃: Ein neuer Silber-Ionenleiter"

A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, W. Kockelmann

"Composite copper chalcogenide halides: Neutron powder diffraction of CuClCu₂TeS₃ and electrical properties of CuClCu₂TeS₃, (CuI)₂Cu₃SbS₃ and (CuI)₃Cu₂TeS₃", *J. Solid State Chem.*, **1999**, 147, 170.

M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, P. Mayer, T. Seifert, H. Nöth, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth

"Synthese und Struktur von Sr₆P₈-Polyedern in gemischten Phosphaniden/Phosphandiiden des Strontiums", *Z. anorg. allg. Chem.*, **2000**, 626, 1073.

J. Schlirf, H.-J. Deiseroth, T. Nilges

"Crystal structure of cesium-o-selenosilicate, Cs₄SiSe₄", *Z. Kristallogr. NCS*, **2000**, 215, 343.

A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges

"(CuI)₂P₈Se₃: Ein Addukt von D₃-symmetrischen P₈Se₃-Käfigmolekülen an Cu₂I₂-Rhomben", *Angew. Chem.*, **2000**, 112, 4328.

- [Agrawal 1996] R. C. Agrawal, R. Kumar, A. Chandra, "Transport studies on a new fast ion conducting system: $0.7[0.75\text{AgI}:0.25\text{AgCl}]:0.3[y\text{Ag}_2\text{O}(1-y)\text{B}_2\text{O}_3]$ ", *Solid State Ion.*, **1996**, 84, 51.
- [Agrawal 1999] R. C. Agrawal, R. K. Gupta, "Superionic Solids: Composite electrolyte phase - an overview", *J. Mat. Sc.*, **1999**, 34, 1131.
- [Armstrong 1973] R. D. Armstrong, R.S. Bulmer, T. Dickinson, "Some Factors Responsible for High Ionic Conductivity in Simple Solid Compounds", *J. Solid State Chem.*, **1973**, 8, 219.
- [Bachmann 1982] R. Bachmann, K. D. Kreuer, A. Rabenau, H. Schulz, "Relationship between crystal structure and ionic conductivity in CuTeBr", *Acta Cryst.*, **1982**, B38, 2361.
- [Bachmann 1984] R. Bachmann, H. Schulz, "Anharmonic Potentials and Pseudo Potentials in Ordered and Disordered Crystals", *Acta Cryst.*, **1984**, A40, 668.
- [Bärnighausen 1980] H. Bärnighausen, "Group-Subgroup Relations between Space Groups: A useful tool in Crystal Chemistry. MATCH", *Commun. Math. Chem.*, **1980**, 9, 139.
- [Bauerle 1969] J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarisation by a complex Admittance Method", *J. Phys. Chem. Solids*, **1969**, 30, 2657.
- [Boucher 1994] F. Boucher, M. Evain, R. Brec, "Second-order Jahn Teller effect in CdPS₃ and ZnPS₃ demonstrated by a non-harmonic behaviour of Cd²⁺ and Zn²⁺ d¹⁰ ions", *J. Alloys Comp.*, **1994**, 215, 63.
- [Brandenburg 1999] K. Brandenburg, Diamond, Informationssystem für Kristallstrukturen, Ver. 2.1c, Crystal Impact GbR, 1999.
- [Brill 1973] T. B. Brill, N. C. Campbell, "Arsenites and Antimonites. II Vibrational, Nuclear Quadrupole Resonance and Mass Spectral Properties of Arsenic(III) and Antimony(III) Esters and Thioesters", *Inorg. Chem.*, **1973**, 12(8), 1884.
- [Burdett 1992] J. K. Burdett, O. Eisenstein, "From three- to four-Coordination in Copper(I) and Silver(I)", *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1758.
- [Derrington 1975] C. E. Derrington, A. Linder, M. O'Keeffe, "Ionic conductivity of some Alkali Earth Halides", *J. Solid State Chem.*, **1975**, 15, 171.
- [Dudney 1988] N. J. Dudney, "Enhanced ionic conductivity in composite electrolytes", *Solid State Ion.*, **1988**, 28-30, 1073.
- [Fiechter 1985] S. Fiechter, E. Gmelin, "Thermochemical data and Phase Transition of Argyrodite-Type Ionic Conductors ME₆PS₅HAL and ME₇PS₆ (ME = Cu, Ag; HAL = Cl, Br, I)", *Thermochim. Acta*, **1985**, 87, 319.

- [Frenzel 1984] E. Frenzel, "Zur elektronischen und ionischen Leitfähigkeit von kupfer- und cadmiumhaltigen Argyroditen", Dissertation, **1984**, Universität Freiburg.
- [Freudenthaler 1997] E. Freudenthaler, "Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit polymeren Phosphor- bzw. Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen", Dissertation, **1997**, Universität Siegen, Shaker-Verlag, Aachen, 161ff.
- [Freudenthaler 1997b] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, "Copper(I)halide-phosphorus-adducts: A new family of copper(I) ionic conductors", *Solid State Ionics*, **1997**, 101-103, 1053.
- [Friebolin 1992] H. Friebolin, "Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie", 2. Auflage, **1992**, VCH, Weinheim, 103f.
- [Funke 1976] K. Funke, "AgI-type solid electrolytes", *Progr. Solid State Chem.*, **1976**, 11, 345.
- [Gabano 1983] J. P. Gabano, "Lithium Battery Systems: An Overview" in J. P. Ganabo, *Lithium Batteries*, London 1983.
- [Hamilton 1965] W. C. Hamilton, "Significance Tests on the crystallographic R factor", *Acta Crystallogr.*, **1965**, 18, 502.
- [Kawasaki 1999] M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura, M. Aniya, "Ionic conductivity of $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 0,571$) glasses", *Solid State Ionics*, **1999**, 123, 259.
- [Khanafar 1974] M. Khanafar, O. Gorochov, J. Rivet, "Etude des propriétés électriques des phases Cu_2GeS_3 , Cu_2SnS_3 , Cu_8GeS_6 et Cu_4SnS_4 ", *Mat. Res. Bull.*, **1974**, 9, 1543.
- [Kharton 1996] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. V. Nikolaev, "A method to investigate oxide ionic transport for materials with high electronic conductivity", *Solid State Ionics*, **1996**, 83, 301.
- [Knauth 1999] P. Knauth, J.-M. Debievre, G. Albinet, "Electrical conductivity of model composites of an ionic conductor (CuBr) and an insulator (TiO_2 , Al_2O_3): experiments and percolation-type model", *Solid State Ionics*, **1999**, 121, 101.
- [Kondyurin 1992] A. V. Kondyurin, N. K. Byelousova, S. L. Byelousova, A. T. Kozulin, "Influence of the Non-Diagonal Part of the Potential Energy Matrix in the SbCl_3 Molecule on the Results of Calculating the Force Constants of Intermolecular Interaction", *J. Raman Spectr.*, **1992**, 23, 589.

- [Kuhs 1978] W. F. Kuhs, "Die Verbindungen $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal = Cl, Br, I) und Cu_7PS_6 -Mitglieder einer neuen Strukturfamilie ionenleitender (Halogenid-) Chalkogenide mit ikosaedrisch gepackten Anionen", Dissertation, 1978.
- [Kuhs 1979] W. F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann, "The Argyrodites - A new family of tetrahedrally close-packed structures", *Mat. Res. Bull.*, **1979**, 14, 241 (und darin zitierte Literatur).
- [Kuhs 1992] W. F. Kuhs; "Generalized Atomic Displacements in Crystallographic Structure Analysis", *Acta Cryst.*, **1992**, A48, 80.
- [Kusakabe 1999] M. Kusakabe, M. Arai, Y. Ito, S. Tamaki, "The transport properties of AgI-AgBr system in its superionic phase", *Solid State Ionics*, **1999**, 121, 295.
- [Laqibi 1987] M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes, "New silver superionic conductors $\text{Ag}_7\text{XY}_5\text{Z}$ (X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I) – Synthesis and electric studies", *Solid State Ionics*, **1987**, 23, 21.
- [Liang 1973] C. C. Liang, "Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminium Oxide Solid Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, 120, 1289.
- [Linseis 1991] LINSEIS, Programm zur Datenauswertung von DTA- und DSC-Messungen, Ver. 2.18, Linseis GmbH, 1991.
- [Macdonald 1987] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy, emphasising solid materials and systems", 1st edition, **1987**, Wiley, New York.
- [Massa 1996] W. Massa, "Kristallstrukturbestimmung", 2. Auflage **1996**, Teubner Verlag Stuttgart, 175.
- [Matsui 1977] T. Matsui, J. B. Wagner Jr., "High conductivity Cuprous Halide-Metal Halide Systems", *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, 124, 937.
- [Möller 1986] M. H. Möller, W. Jeitschko, "Preparation, Properties and Crystal Structure of Solid Electrolytes $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$ and $\text{Ag}_2\text{P}_3\text{I}_2$ ", *J. Solid State Chem.*, **1986**, 65, 187.
- [Murakami 1999] A. Murakami, T. Sakuma, H. Takahashi, Y. Onoda, R.B. Beeken, "Ionic conduction in $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{BrTe}$ solid solutions", *Solid State Ionics*, **1999**, 120, 61.
- [Nakamoto 1970] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3. Edition, **1970**, Wiley, New York, 119ff.
- [Ngai 1999] K. L. Ngai, "Derivation of a relation between the activation energies of ionic conductivity in the glassy and molten states of glass-forming ionic conductors: an application to silver iodide-silver selenate", *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, 248, 194.

- [Ohki 1993] H. Okhi, K. Harazono, T. Erata, A. Tasaki, R. Ikeda, "Ionic Diffusion in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ studied by ^{63}Cu NMR", *Z. Naturforsch.*, **1993**, 48a, 1005.
- [Oliveria 1988] M. Oliveria, R. K. McMullan, B. J. Wuensch, "Single Crystal Neutron Diffraction Analysis of the cation distribution in the high-temperature Phases $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ ", *Solid State Ionics*, **1988**, 28-30, 1332.
- [Opus 1996] Opus, Programm zur Spektrenauswertung, Ver. 2.2, Bruker Analytische Messtechnik, Karlsruhe 1996.
- [Palache 1944] C. Palache, H. Berman, C. Fondel, "Dana's system of Mineralogy", 7th edition, **1944**, John Wiley, New York, S. 356.
- [Pearson 1997] R. G. Pearson, "Chemical Hardness", 1st edition, **1997**, Wiley, Weinheim, 1ff.
- [Pepke 1994] E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, T.-Y. Hwu, "SCIANT, Scientific Visualisation Package", Ver. 1.1a, Florida State University, 1994.
- [Petricek 1998] V. Petricek, "Jana98, Program for the refinement of crystal structures", Institute of Physics, Academy of Science in the Czech Republic, Prague, Czech Republic 1998.
- [Pfitzner 1993] A. Pfitzner, H. D. Lutz, "The systems $\text{CuCl-M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$) – crystal structures of Cu_2MnCl_4 and $\gamma\text{-CuCl}$ ", *Z. Kristallogr.*, **1993**, 205, 165.
- [Pfitzner 1997] A. Pfitzner, "(CuI) $_2$ Cu $_3$ SbS $_3$: Copper Iodide as Solid Solvent for Thiometalate Ions", *Chem. Eur. J.*, **1997**, 12, 2032.
- [Pfitzner 1997b] A. Pfitzner, M. Evain, V. Petricek, "Cu $_{12}$ Sb $_4$ S $_{13}$: A temperature dependent structure investigation", *Acta Crystallogr.*, **1997**, B53, 337.
- [Pfitzner 1998] A. Pfitzner, F. Baumann, W. Kaim, "TeS $_2^{\bullet-}$ -Radikalanionen in CuBrCu $_{1,2}$ TeS $_2$ ", *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 2057.
- [Pfitzner 1999a] A. Pfitzner, S. Reiser, "(CuI) $_3$ P $_4$ Se $_4$: $\beta\text{-P}_4\text{Se}_4$ cages between columns of copper iodide", *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2451.
- [Pfitzner 1999b] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, "Composite Chalcogenide Halides: Neutron Powder Diffraction of CuClCu $_2$ TeS $_3$ and Electrical Properties of CuClCu $_2$ TeS $_3$, (CuI) $_2$ Cu $_3$ SbS $_3$ and (CuI) $_3$ Cu $_2$ TeS $_3$ ", *J. Solid State Chem.*, **1999**, 147, 170.
- [Pfitzner 2000] A. Pfitzner, "The use of Copper(I) halides as a preparative Tool", *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6(11), 1891. (und darin zitierte Literatur)
- [Pracht 1998] G. Pracht, "Präparative, röntgenographische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Iodaten zweiwertiger Übergangsmetalle", Dissertation, **1997**, Universität Siegen, 18ff.

- [Reuter 1961] B. Reuter, K. Hardel, "Über die Hochtemperaturmodifikation von Silbersulfidiodid", *Naturwissenschaften*, **1961**, 48, 161.
- [Rey 1983] N. Rey, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, E. Phillipot, "Sur les composés III-V-IV: Etude structural du disulfure d'antimoine et de thallium, TlSbS_2 ", *Acta Cryst.*, **1983**, C39, 971.
- [Richter 1982] W. Richter, E. Zouboulis, E. Anastassakis, J. Horak, "Raman and IR-study of TlSbS_2 ", Raman Spectroscopy Linear and Nonlinear: Proceedings of the Eight International Conference of Raman Spectroscopy Bordeaux 6-11 September 1982, Wiley, New York, 453f.
- [Rousseau 1981] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, "Normal mode determination in crystals", *J. Raman Spectr.*, **1981**, 10, 253.
- [Sadanaga 1967] R. Sadanaga, S. Sueno, "X-ray study on the alpha-beta-trans of Ag_2O ", *Mineral. J. of Japan*, **1967**, 5, 124.
- [Salam 1996] F. Salam, S. Sh. Soulayman, J. C. Giuntini, J. V. Zanchetta, "Frequency dependent ionic conductivity in $(\text{Ag}_2\text{S})(\text{GeS}_2)_{1-x}$ glasses", *Solid State Ionics*, **1996**, 83, 235.
- [Shannon 1976] R.D. Shannon, "Revised effective Ionic Radii and Systematic Studies on interatomic Distances in Halides and Chalkogenides", *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751.
- [Shahi 1981] K. Shahi, J. B. Wagner Jr., "Ionic conductivity and Thermoelectric power of Pure and Al_2O_3 -dispersed AgI ", *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, 128, 6.
- [Shastri 1992] M. C. R. Shastri, K. J. Rao, "Thermal and electric properties of AgI -based composites", *Solid State Ionics*, **1992**, 51, 311.
- [Sheldrick 1997] Shelx 1997, "Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen", Universität Göttingen, 1997.
- [Solinas 1993] I. Solinas, "Ionenleitung in homogenen und heterogenen Systemen", Dissertation, Universität Siegen, Shaker, Aachen, **1993**, 8ff.
- [Stoe 1996] X-SHAPE, "Programm für die Optimierung der Kristallform zur numerischen Absorptionskorrektur", Ver. 1.02, Stoe GmbH, Darmstadt 1996.
- [Stoe 1998] SPACE, Programm zur Visualisierung des reziproken Gitters, Ver. 2.87, Stoe GmbH Darmstadt, 1998.
- [Stoe 1997] Visual X^{pow}, Stoe Powder Diffraction Software, Ver. 3.18, Stoe GmbH Darmstadt, 1997.
- [Stoe 1999] Win-X^{pow}, Stoe Powder Diffraction Software, Ver. 1.06, Stoe GmbH Darmstadt, 1999.

- [Suchow 1953] L. Suchow, G. R. Pond, "Electrical conductivity of Ag_2HgI_4 , Cu_2HgI_4 and their Eutectoid", *J. Amer. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 5242.
- [Thales 1996] Thales, Steuer und Regelsoftware für Impedanzmessstände, Zahner Messtechnik, Kronach, Deutschland.
- [v. Alpen 1977] U. v. Alpen, J. Fenner, J. D. Marcoll, A. Rabenau, "Structural aspects and high partial Cu^+ -ionic conductivity in compounds of CuTeX ($X = \text{Cl, Br, I}$)", *Electrochim. Acta*, **1977**, 22, 801.
- [v. Unterrichter 1978] J. von Unterrichter, K.-J. Range, " Ag_8GeTe_6 , ein Vertreter der Argyroditfamilie", *Z. Naturforschung*, **1978**, 33b, 866.
- [Van der Lee 1993] A. Van der Lee, F. Boucher, M. Evain, R. Brec, "Temperature dependence of the silver distribution in $\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$ by single crystal X-ray diffraction", *Z. Kristallogr.*, **1993**, 203, 247.
- [Wang 1994] X. Wang, F. Liebau, "Synthesis and Structure of $[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$: A Nanoporous Thioantimonate(III) with Two-Dimensional Channel System", *J. Solid State Chem.*, **1994**, 111, 385.
- [Wang 1996] X. Wang, F. Liebau, "Studies on Bond and Atomic Valences. I. Correlation between Bond Valence and Bond Angles in Sb^{III} Chalcogen Compounds: The influence of Lone-Electron Pairs", *Acta Cryst.*, **1996**, B52, 7.
- [Wang 1996b] X. Wang, F. Liebau, "Influence on lone-pair electrons of cation on bond-valence parameters", *Z. Kristallogr.*, **1996**, 211, 437.
- [West 1995] A. R. West, "Solid State Chemistry and its applications", 6. Edition, **1995**, Wiley, New York. 406ff.
- [Willis 1969] B. T. M. Willis, "Lattice Vibrations and the Accurate Determination of Structure Factors for the Elastic Scattering of X-rays and Neutrons", *Acta Cryst.*, **1969**, A25, 277.
- [Varta 2000] Varta GmbH, Broschüren zur Entwicklung und technischem Fortschritt bei Akkumulatoren und Batterien, **2000**.
- [Vegard 1921] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumerfüllung der Atome", *Z. Phys.*, **1921**, 17.
- [Wada 1992] H. Wada, "Crystal structures and silver ionic conductivity of the new compounds Ag_7NbS_6 , Ag_7TaSe_6 and $\text{Ag}_{7-x}\text{TaSe}_{6-x}\text{I}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$)", *J. Alloys Comp.*, **1992**, 178, 315.
- [Zahner 1995] THALES, Programm zur Steuerung und Auswertung von Impedanzmessungen, Zahner Messtechnik, Kronach, 1995.

- [Zheng-Johansson 1996] J. X. M. Zheng-Johansson, R. L. McGreevy, "A molecular dynamics study of ionic motion in CuI. II Local ionic motion and conduction mechanisms", *Solid State Ionics*, **1996**, 83, 35.
- [Zucker 1982] U. H. Zucker, H. Schulz, "Statistical Approaches for the treatment of Anharmonic Motion in crystals. II. Anharmonic Thermal Vibrations and Effective Atomic Potentials in the Fast Ionic Conductor Lithium Nitride (Li_3N)", *Acta Cryst.*, **1982**, A38, 568.

9 Kristallographische Daten der Kristallstrukturuntersuchungen

9.0 Definitionen

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o|^2 - |\bar{F}_o|^2}{\sum |F_o|^2}$$

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w \cdot (F_o^2)]^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{n - p}} \quad n = \text{Anzahl der Reflexe, } p = \text{Zahl der Parameter}$$

$$w = 1 / (\sigma^2(F_o^2) + (0,01 \cdot u \cdot F_o^2)^2) \quad u = \text{Wichtungsfaktor}$$

U_{eq} ist definiert als ein drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} -Tensors.

U^{ij} der anisotrope Temperaturfaktorexponent hat die Form:
 $-2\pi^2 \cdot (h^2 \cdot a^{*2} \cdot U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12} + \dots)$

9.1 Kristallographische Daten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Tab. 9.1: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 173 K

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,697(1)	0,27225(5)	0,23094(6)	0,2889(1)	0,0271(1)
Ag1'	8h	0,302	0,2826(2)	0,2407(1)	0,2558(3)	0,0526(5)
Ag2	4g	0,700(1)	0,21255(5)	0,49221(6)	0	0,0587(2)
Ag2'	4g	0,297	0,2579(1)	0,52958(9)	0	0,0354(3)
Ag3	8h	0,2881(8)	0,00664(5)	0,14508(5)	-0,13338(9)	0,0391(2)
Ag3'	4g	0,4165	0,01757(4)	0,87184(5)	0	0,0493(3)
Ag4	8h	0,2940(9)	0,53319(4)	0,43796(6)	0,2746(1)	0,0525(3)
Ag4'	4e	0,4110	0,5	x	0,1899(1)	0,0602(3)
I1	4g	1	0,55162(1)	0,29336(1)	0	0,02380(5)
I2	4g	1	0,04044(1)	0,64432(1)	0	0,02469(5)
Sb	4g	1	0,31672(1)	0,99527(1)	0	0,01657(4)
S1	4g	1	0,21048(4)	0,15283(4)	0	0,0157(1)
S2	8h	1	0,30288(3)	0,42211(3)	0,26787(5)	0,0153(1)

Tab. 9.2: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 173 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0371(1)	0,0229(2)	0,0214(3)	-0,0050(1)	-0,0020(1)	-0,0028(2)
Ag1'	0,114(1)	0,0216(5)	0,0218(7)	-0,0227(5)	-0,0095(5)	-0,0012(4)
Ag2	0,0657(4)	0,0940(6)	0,0164(2)	0,0561(3)	0	0
Ag2'	0,0480(7)	0,0411(6)	0,0171(4)	0,0271(4)	0	0
Ag3	0,0183(2)	0,0409(4)	0,0580(4)	-0,0024(2)	-0,0144(2)	-0,0067(3)
Ag3'	0,0139(3)	0,0337(3)	0,1003(7)	-0,0065(2)	0	0
Ag4	0,0196(3)	0,0658(6)	0,0721(6)	-0,0109(3)	-0,0015(3)	-0,0381(4)
Ag4'	0,0325(3)	0,0620(5)	0,0862(6)	-0,0288(4)	0	0
I1	0,01868(6)	0,03292(9)	0,01980(8)	0,00101(6)	0	0
I2	0,01905(7)	0,01634(8)	0,0387(1)	0,00063(6)	0	0
Sb	0,00770(5)	0,01997(8)	0,02204(7)	-0,00043(5)	0	0
S1	0,0162(2)	0,0135(3)	0,0175(3)	-0,0026(2)	0	0
S2	0,0163(2)	0,0155(2)	0,0141(2)	0,0007(1)	-0,0022(1)	-0,0023(1)

Tab. 9.3: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 293 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	1	0,27640(6)	0,23680(4)	0,27285(8)	0,0738(3)
Ag2	4g	0,69(2)	0,209(1)	0,482(1)	0	0,091(2)
Ag2'	4g	0,31	0,259(1)	0,534(1)	0	0,067(1)
Ag3	8h	0,348(6)	0,0040(5)	0,1416(4)	-0,124(2)	0,083(2)
Ag3'	4g	0,30(1)	0,0203(3)	0,8691(4)	0	0,074(2)
Ag4	8h	0,386(4)	0,5316(3)	0,4460(6)	0,2488(7)	0,136(2)
Ag4'	4e	0,228(8)	0,5	x	0,2011(8)	0,078(2)
I1	4g	1	0,55128(2)	0,28991(2)	0	0,03894(8)
I2	4g	1	0,04456(2)	0,64368(2)	0	0,04060(8)
Sb	4g	1	0,31556(2)	0,99610(2)	0	0,02581(6)
S1	4g	1	0,20921(7)	0,15318(6)	0	0,0260(2)
S2	8h	1	0,30350(5)	0,42357(4)	0,26785(8)	0,0263(2)
Ag1d			0,2721	0,2343	0,2841	
Ag2d			0,2098	0,4891	0	
Ag3d			0,0032	0,1445	-0,1249	
Ag4d			0,5283	0,4441	0,2603	

Tab. 9.4: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 293 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,1125(6)	0,0460(4)	0,0630(4)	-0,0143(3)	-0,0151(4)	-0,0178(3)
Ag2	0,111(5)	0,133(5)	0,0292(3)	0,082(5)	0	0
Ag2'	0,112(3)	0,055(3)	0,0336(9)	0,039(3)	0	0
Ag3	0,036(1)	0,0794(9)	0,133(6)	-0,004(1)	-0,033(2)	-0,019(2)
Ag3'	0,030(1)	0,062(1)	0,130(6)	-0,0068(8)	0	0
Ag4	0,0386(8)	0,165(4)	0,204(3)	-0,032(2)	0,009(1)	-0,126(3)
Ag4'	0,045(3)	0,069(3)	0,121(4)	-0,006(2)	0	0
I1	0,0323(1)	0,0521(2)	0,0325(1)	0,0029(1)	0	0
I2	0,0348(1)	0,0278(1)	0,0591(2)	0,0005(1)	0	0
Sb	0,01528(8)	0,0290(1)	0,0331(1)	-0,00105(8)	0	0
S1	0,0280(4)	0,0212(4)	0,0288(4)	-0,0029(3)	0	0
S2	0,0280(3)	0,0263(3)	0,0247(3)	0,0015(2)	-0,0021(2)	-0,0037(2)

Tab. 9.5: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 293 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,0092(2)	0,00292(8)	-0,0139(2)	-0,00087(5)	0,00121(7)	0,0061(2)
Ag2	0,007(2)	0,002(1)	0	-0,0035(6)	0	-0,0005(3)
Ag3	0,0008(4)	0,0010(2)	-0,0001(7)	0,0012(2)	0,0015(5)	-0,010(2)
Ag4	0,0019(3)	0,0022(4)	-0,0040(6)	-0,0036(7)	0,0072(9)	-0,011(2)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	-0,00022(6)	-0,00057(7)	0,0031(1)	-0,0112(4)		
Ag2	-0,0127(5)	0	0,0011(3)	0		
Ag3	-0,0009(3)	-0,0034(5)	-0,015(2)	0,053(10)		
Ag4	-0,004(1)	-0,010(2)	0,049(4)	-0,143(8)		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Ag1	0,0048(2)	-0,00104(8)	0,0001(1)	0,00050(3)	-0,00044(5)	0,0007(1)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
	-0,00015(3)	0,00013(3)	-0,00030(6)	0,0003(2)	-0,00004(4)	-0,00002(4)
	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}			
	-0,00012(6)	-0,0001(1)	-0,0003(4)			

Tab. 9.6: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 298 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	X	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,995(1)	0,27615(7)	0,23701(5)	0,2720(1)	0,0777(4)
Ag2	4g	0,74(3)	0,211(2)	0,485(2)	0	0,105(4)
Ag2'	4g	0,26(3)	0,262(1)	0,536(1)	0	0,073(2)
Ag2''	4g	0,024(3)	0,175(2)	0,377(2)	0	0,10(1)
Ag3	8h	0,352(8)	0,0060(8)	0,1395(5)	-0,128(2)	0,087(2)
Ag3'	4g	0,32(2)	0,0203(4)	0,8679(4)	0	0,077(4)
Ag4	8h	0,369(8)	0,5308(4)	0,4467(8)	0,245(1)	0,135(3)
Ag4'	4e	0,23(5)	0,5	x	0,204(1)	0,085(3)
I1	4g	1	0,55126(2)	0,28970(2)	0	0,0421(1)
I2	4g	1	0,04485(2)	0,64374(2)	0	0,0438(1)
Sb	4g	1	0,31547(2)	0,99623(2)	0	0,02854(8)
S1	4g	1	0,20908(8)	0,15318(7)	0	0,0289(3)
S2	8h	1	0,30372(5)	0,42359(5)	0,26814(9)	0,0287(2)
Ag1d			0,2726	0,2354	0,2801	
Ag2d			0,2106	0,4895	0	
Ag3d			0,0027	0,1444	-0,1245	
Ag4d			0,5306	0,4434	0,2634	

Tab. 9.7: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,1088(7)	0,0499(5)	0,0745(7)	-0,0134(4)	-0,0160(4)	-0,0194(4)
Ag2	0,123(8)	0,156(9)	0,0364(5)	0,098(8)	0	0
Ag2'	0,110(4)	0,062(3)	0,048(2)	0,040(4)	0	0
Ag2''	0,09(2)	0,06(2)	0,16(3)	0,028(11)	0	0
Ag3	0,039(2)	0,088(2)	0,134(6)	-0,007(2)	-0,033(3)	-0,013(4)
Ag3'	0,029(1)	0,064(1)	0,14(1)	-0,0074(9)	0	0
Ag4	0,041(1)	0,158(6)	0,205(5)	-0,032(2)	0,008(2)	-0,118(5)
Ag4'	0,043(4)	0,076(6)	0,134(5)	-0,018(4)	0	0
I1	0,0329(1)	0,0548(2)	0,0385(2)	0,0030(1)	0	0
I2	0,0361(1)	0,0293(1)	0,0661(2)	0,0005(1)	0	0
Sb	0,01605(9)	0,0304(1)	0,0392(2)	-0,0009(1)	0	0
S1	0,0290(4)	0,0217(4)	0,0359(6)	-0,0027(3)	0	0
S2	0,0290(3)	0,0269(3)	0,0303(4)	0,0017(3)	-0,0017(3)	-0,0034(3)

Tab. 9.8: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,0088(3)	0,00288(9)	-0,014789	-0,00101(6)	0,00124(8)	0,0069(3)
Ag2	0,012(3)	0,006(2)	0	0,000(1)	0	-0,0016(4)
Ag3	0,0020(5)	-0,0002(3)	-0,0019(9)	0,0016(4)	0,0027(7)	-0,004(2)
Ag4	0,0008(4)	0,0022(5)	-0,0068(8)	-0,0045(10)	0,009(1)	-0,012(2)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	-0,00013(7)	-0,00101(8)	0,0041(2)	-0,0139(7)		
Ag2	-0,009(1)	0	-0,0002(4)	0		
Ag3	-0,0023(6)	-0,004(1)	-0,016(2)	0,03(1)		
Ag4	0,002(2)	-0,018(3)	0,056(6)	-0,15(1)		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Ag1	0,0030(2)	-0,00074(8)	-0,0001(2)	0,00020(4)	-0,00024(6)	0,0010(2)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
	0,00017(4)	-0,00017(5)	0,00059(8)	-0,0007(2)	0,003(1)	-0,00015(3)
	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}			
	0,00015(4)	-0,00022(7)	-0,0000(3)			

Tab. 9.9: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 373 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,990(1)	0,27469(9)	0,24091(7)	0,2659(2)	0,1094(5)
Ag2	4g	0,75(2)	0,217(1)	0,488(2)	0	0,163(4)
Ag2'	4g	0,22(1)	0,291(3)	0,543(1)	0	0,132(4)
Ag2''	4g	0,12(1)	0,172(1)	0,411(3)	0	0,160(8)
Ag3	8h	0,41(1)	0,002(1)	0,1348(7)	-0,124(3)	0,125(3)
Ag3'	4g	0,21(2)	0,019(1)	0,864(1)	0	0,086(6)
Ag4	8h	0,37(1)	0,5325(5)	0,448(1)	0,234(2)	0,173(4)
Ag4'	4e	0,18(5)	0,5	X	0,229(2)	0,110(5)
I1	4g	1	0,54975(3)	0,28516(3)	0	0,0550(1)
I2	4g	1	0,04983(3)	0,64342(2)	0	0,0570(1)
Sb	4g	1	0,31421(2)	0,99825(2)	0	0,03532(9)
S1	4g	1	0,20635(9)	0,15401(7)	0	0,0371(4)
S2	8h	1	0,30441(6)	0,42571(6)	0,2679(1)	0,0376(2)
Ag1d			0,2712	0,2381	0,2778	
Ag2d			0,2099	0,4857	0	
Ag2'd			0,2725	0,5404	0	
Ag3d			0,0016	0,14	-0,1224	
Ag4d			0,5295	0,4448	0,2572	

Tab. 9.10: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 373 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,157(1)	0,0708(7)	0,101(1)	-0,0231(6)	-0,0151(6)	-0,0300(5)
Ag2	0,199(6)	0,24(1)	0,049(1)	0,164(8)	0	0
Ag2'	0,25(1)	0,074(5)	0,072(5)	0,045(8)	0	0
Ag2''	0,041(5)	0,35(2)	0,086(8)	0,010(6)	0	0
Ag3	0,059(3)	0,129(3)	0,187(9)	-0,011(3)	-0,056(4)	-0,013(5)
Ag3'	0,043(2)	0,079(4)	0,13(2)	-0,015(3)	0	0
Ag4	0,056(2)	0,20(1)	0,258(6)	-0,038(3)	-0,002(3)	-0,141(7)
Ag4'	0,049(5)	0,11(1)	0,169(8)	-0,008(8)	0	0
I1	0,0430(2)	0,0747(3)	0,0475(2)	0,0043(2)	0	0
I2	0,0500(2)	0,0397(2)	0,0814(3)	0,0010(1)	0	0
Sb	0,0220(1)	0,0373(1)	0,0467(2)	-0,0008(1)	0	0
S1	0,0376(5)	0,0287(5)	0,0452(8)	-0,0028(4)	0	0
S2	0,0390(4)	0,0364(4)	0,0374(5)	0,0027(3)	-0,0017(3)	-0,0043(3)

Tab. 9.11: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 373 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,0106(4)	0,0064(1)	-0,0256(4)	-0,0026(1)	0,0038(1)	0,0070(5)
Ag2	0,032(4)	0,023(4)	0	0,015(4)	0	0,000(1)
Ag2'	0,072(9)	-0,003(3)	0	-0,003(2)	0	0,020(3)
Ag2''	-0,005(2)	-0,012(2)	0	0,008(4)	0	-0,016(4)
Ag3	0,0005(9)	-0,0016(6)	0,001(2)	0,0027(7)	0,007(1)	-0,015(4)
Ag4	0,0048(7)	0,0007(7)	-0,011(1)	-0,006(1)	0,011(1)	-0,005(3)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	0,0001(1)	-0,0029(1)	0,0098(3)	-0,028(1)		
Ag2	0,002(4)	0	0,002(1)	0		
Ag2'	-0,001(1)	0	0,012(2)	0		
Ag2''	0,11(2)	0	-0,024(9)	0		
Ag3	-0,003(1)	-0,009(2)	-0,023(4)	0,05(2)		
Ag4	0,004(2)	-0,022(4)	0,068(6)	-0,21(2)		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Ag1	0,0063(6)	-0,0020(2)	0,0027(3)	0,00049(8)	-0,0005(1)	0,0005(3)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
	-0,00031(6)	0,00035(7)	-0,0008(1)	0,0019(5)	0,00051(8)	-0,00054(8)
	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}			
	0,0010(1)	-0,0009(3)	0,004(2)			

Tab. 9.12: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 423 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,982(2)	0,2739(1)	0,2432(1)	0,2621(2)	0,1279(7)
Ag2	4g	0,75(2)	0,216(2)	0,486(2)	0	0,197(6)
Ag2'	4g	0,24(2)	0,304(3)	0,549(1)	0	0,158(5)
Ag2''	4g	0,14(1)	0,174(1)	0,397(3)	0	0,136(8)
Ag3	8h	0,43(2)	0,000(1)	0,1318(8)	-0,128(3)	0,143(4)
Ag3'	4g	0,18(3)	0,017(1)	0,863(2)	0	0,089(8)
Ag4	8h	0,33(1)	0,5390(9)	0,448(1)	0,227(2)	0,207(5)
Ag4'	4e	0,20(6)	0,5	x	0,247(2)	0,15(1)
I1	4g	1	0,54894(4)	0,28255(4)	0	0,0622(2)
I2	4g	1	0,05269(4)	0,64334(3)	0	0,0644(2)
Sb	4g	1	0,31340(3)	0,99948(3)	0	0,0388(1)
S1	4g	1	0,2045(1)	0,1545(1)	0	0,0410(5)
S2	8h	1	0,30486(8)	0,42693(7)	0,2680(1)	0,0420(3)
Ag1d			0,2712	0,2403	0,2761	
Ag2d			0,2091	0,4852	0	
Ag2'd			0,2842	0,5444	0	
Ag3d			0,0017	0,1362	-0,123	
Ag4d			0,5312	0,4451	0,2485	

Tab. 9.13: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 423 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,186(2)	0,0807(9)	0,117(1)	-0,0305(8)	-0,0151(9)	-0,0371(7)
Ag2	0,25(1)	0,29(1)	0,056(1)	0,20(1)	0	0
Ag2'	0,29(1)	0,074(4)	0,107(7)	0,032(8)	0	0
Ag2''	0,041(4)	0,28(2)	0,086(7)	0,004(5)	0	0
Ag3	0,067(3)	0,157(5)	0,21(1)	-0,018(3)	-0,064(5)	0,005(6)
Ag3'	0,046(4)	0,101(6)	0,12(2)	-0,023(5)	0	0
Ag4	0,060(3)	0,246(9)	0,31(1)	-0,050(4)	-0,003(3)	-0,170(9)
Ag4'	0,038(5)	0,28(4)	0,137(7)	-0,01(1)	0	0
I1	0,0486(2)	0,0860(4)	0,0521(3)	0,0049(2)	0	0
I2	0,0572(2)	0,0457(2)	0,0902(4)	0,0021(2)	0	0
Sb	0,0248(1)	0,0408(2)	0,0507(2)	-0,0012(2)	0	0
S1	0,0420(7)	0,0294(7)	0,052(1)	-0,0018(5)	0	0
S2	0,0450(5)	0,0400(5)	0,0409(7)	0,0021(5)	-0,0013(5)	-0,0049(4)

Tab. 9.14: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 423 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,0104(7)	0,0092(3)	-0,0344(6)	-0,0042(2)	0,0065(2)	0,0066(7)
Ag2	0,045(7)	0,030(5)	0	0,017(5)	0	-0,000(2)
Ag2'	0,07(1)	-0,016(4)	0	-0,003(2)	0	0,035(5)
Ag2''	0,002(2)	-0,013(2)	0	0,003(3)	0	-0,015(3)
Ag3	-0,0028(10)	0,0001(8)	0,004(2)	0,0040(10)	0,008(2)	-0,012(5)
Ag4	0,012(10)	-0,001(1)	-0,017(2)	-0,007(1)	0,017(2)	-0,003(5)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	0,0000(2)	-0,0042(3)	0,0139(6)	-0,037(2)		
Ag2	0,000(6)	0	0,001(2)	0		
Ag2'	-0,000(1)	0	0,027(3)	0		
Ag2''	0,04(1)	0	-0,024(7)	0		
Ag3	-0,005(2)	-0,018(3)	-0,035(6)	0,03(2)		
Ag4	0,009(3)	-0,028(4)	0,071(7)	-0,23(2)		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Ag1	0,0085(9)	-0,0034(3)	0,0044(5)	0,0007(1)	-0,0003(2)	-0,0011(5)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
	-0,00035(9)	0,0003(1)	-0,0009(2)	0,0024(8)	0,0002(1)	-0,0007(1)
	D^{2233}	D^{3333}				
	0,0017(2)	-0,0015(5)	0,000(2)			

Tab. 9.15: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 473 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,988(2)	0,2733(2)	0,2451(1)	0,2583(3)	0,1486(9)
Ag2	4g	0,72(2)	0,215(2)	0,484(2)	0	0,215(8)
Ag2'	4g	0,27(2)	0,308(3)	0,550(1)	0	0,163(5)
Ag2''	4g	0,16(1)	0,174(1)	0,399(3)	0	0,142(7)
Ag3	8h	0,40(3)	0,004(2)	0,132(1)	-0,135(6)	0,146(6)
Ag3'	4g	0,24(5)	0,020(1)	0,864(2)	0	0,11(2)
Ag4	8h	0,33(1)	0,5346(8)	0,447(2)	0,227(3)	0,209(6)
Ag4'	4e	0,18(9)	0,5	x	0,248(3)	0,117(8)
I1	4g	1	0,54851(4)	0,28059(4)	0	0,0693(2)
I2	4g	1	0,05451(4)	0,64316(4)	0	0,0719(2)
Sb	4g	1	0,31276(3)	1,00029(3)	0	0,0433(1)
S1	4g	1	0,2032(1)	0,1547(1)	0	0,0465(5)
S2	8h	1	0,30528(8)	0,42782(8)	0,2677(1)	0,0476(4)
Ag1d			0,2705	0,2418	0,2735	
Ag2d			0,2084	0,484	0	
Ag2'd			0,2922	0,5472	0	
Ag3d			0,002	0,1349	-0,1267	
Ag4d			0,5294	0,4398	0,2574	

Tab. 9.16: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 473 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,212(2)	0,098(1)	0,136(2)	-0,0379(9)	-0,014(1)	-0,0420(8)
Ag2	0,27(1)	0,31(2)	0,065(1)	0,21(1)	0	0
Ag2'	0,29(1)	0,080(4)	0,122(7)	0,023(8)	0	0
Ag2''	0,048(4)	0,29(2)	0,092(7)	-0,010(5)	0	0
Ag3	0,075(6)	0,17(1)	0,19(2)	-0,025(6)	-0,059(8)	0,00(1)
Ag3'	0,059(3)	0,107(6)	0,18(5)	-0,020(4)	0	0
Ag4	0,086(4)	0,21(1)	0,33(1)	-0,030(6)	-0,032(5)	-0,15(1)
Ag4'	0,063(7)	0,13(2)	0,153(9)	-0,03(1)	0	0
I1	0,0551(2)	0,0947(4)	0,0581(4)	0,0048(2)	0	0
I2	0,0634(3)	0,0520(3)	0,1002(4)	0,0022(2)	0	0
Sb	0,0289(1)	0,0454(2)	0,0556(3)	-0,0011(2)	0	0
S1	0,0477(7)	0,0350(8)	0,057(1)	-0,0015(6)	0	0
S2	0,0509(5)	0,0460(6)	0,0459(7)	0,0019(5)	-0,0017(5)	-0,0054(5)

Tab. 9.17: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 473 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,0094(8)	0,0120(4)	-0,0425(8)	-0,0057(2)	0,0099(3)	0,0059(10)
Ag2	0,047(9)	0,029(7)	0	0,016(6)	0	-0,003(2)
Ag2'	0,05(1)	-0,017(4)	0	-0,004(2)	0	0,035(6)
Ag2''	0,004(2)	-0,010(2)	0	0,002(3)	0	-0,013(3)
Ag3	0,001(2)	-0,001(1)	-0,005(3)	0,004(2)	0,009(3)	0,003(7)
Ag4	0,012(2)	-0,001(1)	-0,022(2)	-0,005(2)	0,011(2)	0,018(7)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	0,0004(2)	-0,0064(4)	0,0186(7)	-0,045(2)		
Ag2	-0,000(7)	0	-0,000(2)	0		
Ag2'	-0,001(1)	0	0,028(3)	0		
Ag2''	0,04(1)	0	-0,032(6)	0		
Ag3	-0,002(2)	-0,011(4)	-0,027(7)	-0,00(2)		
Ag4	0,012(3)	-0,032(5)	0,09(1)	-0,32(3)		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Ag1	0,009(1)	-0,0046(4)	0,0065(6)	0,0011(2)	0,0003(2)	-0,0034(7)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
	-0,0006(1)	0,0002(1)	-0,0009(3)	0,0032(10)	0,0011(2)	-0,0010(2)
	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}			
	0,0017(3)	0,0001(6)	0,002(3)			

Tab. 9.18: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 523 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,992(2)	0,2727(2)	0,2474(1)	0,2539(2)	0,174(1)
Ag2	4g	0,70(2)	0,218(2)	0,485(2)	0	0,244(7)
Ag2'	4g	0,28(1)	0,312(2)	0,5526(9)	0	0,177(5)
Ag2''	4g	0,19(1)	0,172(1)	0,397(2)	0	0,153(6)
Ag3	8h	0,42(2)	-0,003(1)	0,1325(8)	-0,113(3)	0,189(6)
Ag3'	4g	0,16(4)	0,015(1)	0,862(1)	0	0,16(3)
Ag4	8h	0,35(1)	0,5379(9)	0,443(2)	0,227(3)	0,236(7)
Ag4'	4e	0,15(6)	0,5	x	0,257(4)	0,13(1)
I1	4g	1	0,54824(4)	0,27878(4)	0	0,0774(2)
I2	4g	1	0,05643(4)	0,64296(4)	0	0,0809(2)
Sb	4g	1	0,31196(3)	1,00115(3)	0	0,0482(1)
S1	4g	1	0,2019(1)	0,1548(1)	0	0,0525(5)
S2	8h	1	0,30564(8)	0,42867(8)	0,2678(1)	0,0532(4)
Ag1d			0,2706	0,2429	0,2707	
Ag2d			0,2083	0,4841	0	
Ag2'd			0,2996	0,5481	0	
Ag3d			0,0021	0,1316	-0,131	
Ag4d			0,5308	0,4388	0,258	

Tab. 9.19: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 523 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,248(2)	0,116(1)	0,159(2)	-0,043(1)	-0,014(1)	-0,0488(9)
Ag2	0,32(1)	0,34(2)	0,073(2)	0,24(1)	0	0
Ag2'	0,29(1)	0,085(4)	0,160(8)	0,005(6)	0	0
Ag2''	0,055(4)	0,30(2)	0,108(7)	-0,015(5)	0	0
Ag3	0,092(3)	0,210(8)	0,26(2)	-0,026(3)	-0,076(5)	-0,014(6)
Ag3'	0,028(5)	0,081(9)	0,37(9)	-0,012(3)	0	0
Ag4	0,086(5)	0,28(1)	0,34(2)	-0,038(7)	-0,033(5)	-0,16(1)
Ag4'	0,047(5)	0,18(3)	0,15(1)	0,00(1)	0	0
I1	0,0616(3)	0,1051(4)	0,0654(4)	0,0051(2)	0	0
I2	0,0698(3)	0,0595(3)	0,1134(5)	0,0029(2)	0	0
Sb	0,0321(2)	0,0509(2)	0,0617(3)	-0,0010(2)	0	0
S1	0,0542(8)	0,0392(7)	0,064(1)	-0,0002(6)	0	0
S2	0,0569(5)	0,0513(6)	0,0514(8)	0,0033(5)	-0,0011(5)	-0,0066(5)

Tab. 9.20: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 523 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,0069(10)	0,0153(4)	-0,0517(9)	-0,0072(3)	0,0130(4)	0,006(1)
Ag2	0,06(1)	0,036(8)	0	0,024(6)	0	-0,005(3)
Ag2'	0,04(1)	-0,018(3)	0	-0,004(1)	0	0,045(7)
Ag2''	0,004(2)	-0,010(2)	0	0,002(3)	0	-0,019(3)
Ag3	-0,009(2)	0,0044(9)	0,020(3)	0,0010(10)	-0,001(1)	-0,055(10)
Ag4	0,016(1)	-0,002(1)	-0,027(3)	-0,007(2)	0,014(2)	0,035(8)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	0,0010(3)	-0,0090(4)	0,0241(9)	-0,065(3)		
Ag2	0,008(7)	0	-0,001(2)	0		
Ag2'	0,001(1)	0	0,039(4)	0		
Ag2''	0,022(7)	0	-0,040(5)	0		
Ag3	-0,001(2)	-0,007(3)	-0,014(4)	0,20(5)		
Ag4	0,003(4)	-0,023(5)	0,095(10)	-0,41(3)		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Ag1	0,011(1)	-0,0059(5)	0,0115(7)	0,0016(2)	0,0013(3)	-0,0091(8)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
	-0,0003(2)	-0,0006(2)	0,0006(4)	0,002(1)	0,0015(2)	-0,0011(2)
	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}			
	0,0021(3)	0,0020(8)	0,006(4)			

Tab. 9.21: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 573 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,990(2)	0,2723(2)	0,2488(1)	0,2502(3)	0,197(1)
Ag2	4g	0,72(1)	0,227(1)	0,488(1)	0	0,294(6)
Ag2'	4g	0,241(6)	0,308(2)	0,5593(7)	0	0,173(5)
Ag2''	4g	0,21(1)	0,170(1)	0,398(2)	0	0,186(6)
Ag3	8h	0,32(2)	-0,0048(9)	0,1361(7)	-0,105(3)	0,215(7)
Ag3'	4g	0,22(3)	0,0178(9)	0,8624(8)	0	0,17(2)
Ag4	8h	0,37(1)	0,535(1)	0,427(2)	0,242(3)	0,32(8)
Ag4'	4e	0,26(6)	0,5	x	0,250(2)	0,184(8)
I1	4g	1	0,54887(9)	0,27863(8)	0	0,0853(2)
I2	4g	1	0,05746(4)	0,64270(4)	0	0,0887(2)
Sb	4g	1	0,31129(3)	1,00159(3)	0	0,0526(1)
S1	4g	1	0,2009(1)	0,1547(1)	0	0,0577(6)
S2	8h	1	0,30611(9)	0,42905(8)	0,2679(1)	0,0582(4)
Ag1d			0,2707	0,2444	0,2685	
Ag2d			0,2107	0,4857	0	
Ag2'd			0,2967	0,5516	0	
Ag3d			0,0011	0,1341	-0,1332	
Ag4d			0,5294	0,4223	0,2821	
I1			0,5471	0,2765	0	

Tab. 9.22: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 573 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,276(2)	0,138(2)	0,178(2)	-0,053(1)	-0,011(1)	-0,053(1)
Ag2	0,42(1)	0,39(1)	0,080(2)	0,29(1)	0	0
Ag2'	0,23(1)	0,088(3)	0,200(9)	-0,010(5)	0	0
Ag2''	0,068(4)	0,35(2)	0,139(7)	-0,041(5)	0	0
Ag3	0,100(4)	0,252(9)	0,29(2)	-0,029(3)	-0,080(6)	-0,060(8)
Ag3'	0,039(4)	0,088(7)	0,39(5)	-0,014(2)	0	0
Ag4	0,116(4)	0,34(2)	0,51(2)	-0,018(9)	-0,104(9)	-0,26(2)
Ag4'	0,089(7)	0,27(2)	0,196(7)	-0,09(1)	0	0
I1	0,0679(3)	0,1162(4)	0,0717(4)	0,0060(3)	0	0
I2	0,0745(3)	0,0656(3)	0,1260(5)	0,0033(2)	0	0
Sb	0,0353(1)	0,0558(2)	0,0666(3)	-0,0015(2)	0	0
S1	0,0606(8)	0,0420(7)	0,070(1)	0,0001(6)	0	0
S2	0,0625(5)	0,0566(6)	0,0556(8)	0,0048(6)	-0,0006(6)	-0,0083(5)

Tab. 9.23: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 523 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,004(1)	0,0200(6)	-0,064(1)	-0,0092(3)	0,0165(5)	0,003(1)
Ag2	0,16(1)	0,076(8)	0	0,033(5)	0	-0,005(3)
Ag2'	0,022(8)	-0,026(3)	0	-0,005(1)	0	0,078(8)
Ag2''	0,004(2)	-0,005(2)	0	-0,002(3)	0	-0,034(4)
Ag3	-0,013(3)	0,006(1)	0,029(6)	-0,002(2)	-0,002(3)	-0,07(2)
Ag4	0,020(2)	-0,002(2)	-0,047(5)	-0,016(3)	0,014(4)	0,09(1)
I1	0,0010(2)	0,0006(1)	0	0,0009(1)	0	0,0008(3)
C^{222} C^{223} C^{233} C^{333}						
Ag1	0,0009(4)	-0,0111(5)	0,029(1)	-0,075(3)		
Ag2	0,001(6)	0	0,001(2)	0		
Ag2'	0,007(1)	0	0,064(5)	0		
Ag2''	0,017(8)	0	-0,049(6)	0		
Ag3	0,002(3)	0,008(4)	-0,03(1)	0,30(7)		
Ag4	-0,001(5)	-0,032(7)	0,17(2)	-0,81(7)		
I1	0,0025(2)	0	-0,0007(3)	0		
D^{1111} D^{1112} D^{1113} D^{1122} D^{1123} D^{1133}						
Ag1	0,018(2)	-0,0086(6)	0,0140(10)	0,0020(3)	0,0020(4)	-0,014(1)
D^{1222} D^{1223} D^{1233} D^{1333} D^{2222} D^{2223}						
	-0,0006(2)	-0,0008(2)	0,0021(5)	0,003(1)	0,0034(3)	-0,0012(3)
D^{2233} D^{2333} D^{3333}						
	0,0018(4)	0,006(1)	0,001(4)			

Tab. 9.24: Abstände /Å von (AgI)₂Ag₃SbS₃ bei verschiedenen Temperaturen. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert.

		173 K	293 K	298 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K
Ag1 Ag1d	- Ag1'	0,309(2)							
	- Ag2'	3,178(1)	3,19(1)	3,22(1)	3,2233	3,24(1)	3,2513	3,2923	3,2807
	- Ag2''			3,09(2)	3,37(3)	3,20(3)	3,19(2)	3,16(2)	3,2453
	- Ag3d	3,1171(8)	3,0951	3,0637(7)	3,1242	3,16(1)	3,153	3,1739	3,1399
	- I1	2,9303(7)	2,9573(2)	2,9841(2)	2,9999(3)	3,0177(3)	3,0282(4)	3,0490(4)	3,0724
	- I2	2,8652(7)	2,8840(2)	2,9053(2)	2,9139(3)	2,9179(3)	2,9339(4)	2,9466(4)	2,9648(4)
	- S1	2,5545(9)	2,5500(4)	2,5338(5)	2,5380(5)	2,5443(7)	2,5383(8)	2,5355(8)	2,5399(8)
	- S2	2,5979(8)	2,5810(6)	2,5688(7)	2,5728(8)	2,566(1)	2,562(1)	2,566(1)	2,560(1)
Ag1'	- Ag2'	3,437(2)							
	- Ag3	3,016(2)							
	- I1	3,185(2)							
	- I2	2,996(2)							
	- S1	2,432(2)							
	- S2	2,451(2)							
Ag2d	- Ag2'	0,707(1)	0,81(1)	0,84(1)	1,0126	1,1548	1,2631	1,3355	1,3121
	- Ag2''			1,57(3)	1,10(3)	1,26(4)	1,22(3)	1,26(3)	1,1285
	- I2	2,7805(7)	2,7622(2)	2,7664(3)	2,7717(3)	2,7564(4)	2,7528(5)	2,7437(5)	2,7393(5)
	- I2	3,3217(7)	3,3128(2)	3,3308(3)	3,3522(3)	3,3740(4)	3,3785(5)	3,4034(5)	3,4508(5)
	- S2	2,4769(5)	2,4754(6)	2,4786(7)	2,4601(8)	2,459(1)	2,454(1)	2,458(1)	2,458(1)
	- S2	2,4769(5)	2,4754(6)	2,4786(7)	2,4601(8)	2,459(1)	2,454(1)	2,458(1)	2,458(1)
	- S2								
Ag2'	- I1	3,164(1)	3,15(1)	3,13(1)	3,0705(4)	2,9868(5)	2,9301(5)	2,9018(5)	2,9216
	- I2	2,836(1)	2,77(1)	2,79(1)	2,8209(3)	2,8852(4)	2,9303(5)	2,9853(5)	2,9278(5)
	- S2	2,5691(8)	2,600(9)	2,609(9)	2,6178(8)	2,629(1)	2,638(1)	2,641(1)	2,675(1)
	- S2	2,5691(8)	2,600(9)	2,609(9)	2,6178(8)	2,629(1)	2,638(1)	2,641(1)	2,675(1)
	- Ag4d	3,147(1)	3,093(9)	3,07(1)	2,9591	2,8045	2,807	2,748	2,9378
	- Ag4d	3,147(1)	3,093(9)	3,07(1)	2,9591	2,8045	2,807	2,748	2,9378
Ag2''	- I2			2,43(2)	3,43(3)	2,56(1)	2,59(1)	2,59(1)	2,6657(5)
	- S1			3,05(3)	2,55(2)	3,31(4)	3,34(4)	3,32(3)	3,490(1)
	- S2			2,59(2)	2,545(8)	2,559(9)	2,559(9)	2,584(8)	2,553(1)
	- S2			2,59(2)	2,545(8)	2,559(9)	2,559(9)	2,584(8)	2,553(1)
Ag3d	- Ag3'	1,0865(7)	1,016(1)	1,010(2)	0,976(3)	0,975(3)	1,010(4)	1,036(3)	1,056(2)
	- Ag4'	2,3815(8)	2,370(4)	2,360(5)	2,223(9)	2,106(9)	2,08(1)	1,99(1)	2,048(4)
	- Ag3d	2,058(1)	1,9322	1,9271	1,8962	1,9051	1,9619	2,0312	2,0681
	- I1	2,9875(7)	3,0788(1)	3,0859(1)	3,1411(1)	3,1648(2)	3,1528(2)	3,1531(2)	3,1413
	- I2	3,0572(6)	3,0630(2)	3,0668(3)	3,1393(3)	3,2021(4)	3,2371(5)	3,3056(5)	3,2923(5)
	- S1	2,4584(7)	2,4573(7)	2,4628(8)	2,4516(9)	2,443(1)	2,442(1)	2,453(1)	2,458(1)
	- S2	2,5233(6)	2,5134(5)	2,5096(6)	2,4948(7)	2,4817(9)	2,472(1)	2,453(1)	2,449(1)
	- S2								
Ag3'	- I2	3,0701(6)	3,054(5)	3,043(6)	3,02(1)	3,01(2)	3,04(2)	3,03(2)	3,04(1)
	- S1	2,5171(6)	2,531(4)	2,531(4)	2,49(1)	2,45(1)	2,47(2)	2,41(1)	2,43(1)
	- S2	2,7428(5)	2,737(3)	2,741(4)	2,778(9)	2,80(1)	2,78(1)	2,83(1)	2,807(8)
	- S2	2,7428(5)	2,737(3)	2,741(4)	2,778(9)	2,80(1)	2,78(1)	2,83(1)	2,807(8)
	- Ag4d	2,0300(8)	2,179(3)	2,169(3)	2,238(7)	2,31(1)	2,21(1)	2,208(9)	1,951(5)
	- Ag4d	2,0300(8)	2,179(3)	2,169(3)	2,238(7)	2,31(1)	2,21(1)	2,208(9)	1,951(5)
Ag4d	- Ag3'	2,0300(8)	2,179(3)	2,169(3)	2,238(7)	2,31(1)	2,21(1)	2,208(9)	1,951(5)
	- Ag4'	1,1206(9)	0,936(3)	0,953(4)	0,846(4)	0,8220(2)	0,884(2)	0,9025(1)	1,140(2)
	- I1	2,8828(8)	2,9067(2)	2,9197(2)	2,9514(3)	2,9372(4)	2,9518(4)	2,9686(4)	2,9705
	- S1	2,8767(8)	3,0147(6)	2,9815(7)	3,0201(8)	3,046(1)	2,977(1)	2,956(1)	2,753(1)
	- S2	2,5294(6)	2,4786(5)	2,5029(6)	2,4917(7)	2,5119(8)	2,4800(9)	2,4953(9)	2,476(1)
	- S2	2,6003(7)	2,5668(5)	2,5568(6)	2,5366(7)	2,5134(9)	2,566(1)	2,560(1)	2,734(1)
Ag4'	- I1	3,1918(4)	3,283(3)	3,301(4)	3,454(9)				
	- I1	3,1918(4)	3,283(3)	3,301(4)	3,454(9)				
	- S2	2,4720(4)	2,442(1)	2,439(2)	2,396(2)	2,375(2)	2,368(2)	2,361(1)	2,360(1)
	- S2	2,4720(4)	2,442(1)	2,439(2)	2,396(2)	2,375(2)	2,368(2)	2,361(1)	2,360(1)
Sb	- S1	2,4170(6)	2,4193(8)	2,4217(9)	2,424(1)	2,426(1)	2,424(2)	2,426(1)	2,428(1)
	- S2	2,4262(4)	2,4256(6)	2,4276(7)	2,4297(8)	2,429(1)	2,430(1)	2,432(1)	2,434(1)
	- S2	2,4262(4)	2,4256(6)	2,4276(7)	2,4297(8)	2,429(1)	2,430(1)	2,432(1)	2,434(1)

Tab. 9.25: Bindungswinkel /° von (AgI)₂Ag₃SbS₃ bei unterschiedlichen Temperaturen. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

			173 K	293 K	298 K	373 K	423 K	473 K	523 K	573 K
I1	- Ag1d	- I2	103,18(3)	101,282	100,25(1)	99,42(1)	98,76(1)	98,07(1)	97,29(1)	96,81(1)
I1	- Ag1d	- S1	102,77(2)	102,60(2)	102,38(2)	102,17(2)	101,59(3)	101,50(3)	101,23(3)	100,95(3)
I1	- Ag1d	- S2	104,56(2)	104,23(1)	103,96(2)	103,68(2)	103,50(2)	103,35(2)	102,88(2)	102,50(2)
I2	- Ag1d	- S1	121,19(3)	120,33(2)	120,23(2)	119,51(2)	118,98(3)	118,52(3)	118,31(3)	117,73(3)
I2	- Ag1d	- S2	110,22(2)	110,81(1)	110,61(1)	110,96(2)	111,43(2)	111,36(2)	111,41(2)	111,54(3)
S1	- Ag1d	- S2	112,75(3)	114,78(2)	116,12(2)	117,36(3)	118,34(3)	119,42(4)	120,46(4)	121,54(4)
I1	- Ag1'	- I2	94,50(5)							
I1	- Ag1'	- S1	98,76(6)							
I1	- Ag1'	- S2	101,11(6)							
I2	- Ag1'	- S1	120,62(7)							
I2	- Ag1'	- S2	110,39(7)							
S1	- Ag1'	- S2	122,96(8)							
I2	- Ag2d	- S2	123,38(2)	122,79(1)	122,80(2)	121,61(2)	121,32(2)	120,93(3)	120,77(3)	120,93(2)
S2	- Ag2d	- S2	113,07(3)	113,63(2)	113,70(2)	115,06(2)	115,08(3)	115,23(3)	115,26(3)	115,57(3)
I1	- Ag2'd	- I2	98,22(4)	99,0(4)	99,4(4)	99,86(1)	100,22(1)	100,39(1)	99,73(1)	101,06(1)
I1	- Ag2'd	- S2	107,30(3)	108,0(3)	108,9(3)	111,89(2)	115,17(2)	117,39(2)	119,24(2)	118,87(2)
I2	- Ag2'	- S2	117,82(3)	117,7(3)	116,9(3)	114,27(2)	111,10(2)	108,88(2)	106,90(2)	107,62(2)
S2	- Ag2'	- S2	107,08(5)	105,6(5)	105,4(5)	104,91(2)	104,27(3)	103,59(3)	103,65(3)	102,07(3)
I2	- Ag2''	- S2			124,7(5)	124,8(4)	125,8(2)	125,9(2)	126,4(2)	125,32(2)
S2	- Ag2''	- S2			106,8(9)	109,3(5)	108,3(6)	108,2(5)	106,9(5)	109,12(3)
I1	- Ag3d	- I2	95,14(2)	93,33(1)	93,18(1)	90,52(1)	99,99(2)	100,37(2)	100,35(2)	100,99(2)
I1	- Ag3d	- S2	87,65(2)	86,73(1)	86,79(2)	86,86(2)	87,18(2)	88,04(3)	89,05(3)	89,80(3)
S1	- Ag3d	- S2	160,57(3)	161,14(2)	161,15(3)	163,45(3)	165,51(4)	165,78(4)	166,95(4)	164,94(4)
I2	- Ag3'	- S1	87,10(2)	88,2(1)	88,6(2)	90,8(4)	92,1(6)	91,2(6)	93,3(5)	92,8(3)
I2	- Ag3'	- S2	100,80(2)	101,9(1)	102,2(1)	102,6(3)	102,6(5)	102,7(5)	102,2(4)	102,8(3)
S1	- Ag3'	- S2	137,95(1)	137,07(7)	136,95(9)	136,7(2)	136,6(3)	136,4(3)	136,8(3)	136,3(2)
S2	- Ag3'	- S2	81,51(2)	82,0(1)	81,8(1)	80,6(3)	79,8(4)	80,8(4)	79,0(4)	79,9(3)
I1	- Ag4d	- S1	96,35(2)	93,28(1)	93,79(1)	92,63(2)	92,44(2)	93,60(2)	93,89(2)	98,62(2)
I1	- Ag4d	- S2	89,87(2)	91,28(1)	90,64(2)	91,22(2)	91,80(2)	92,56(3)	92,55(3)	93,34(3)
I1	- Ag4d	- S2	115,16(2)	116,86(1)	117,09(2)	118,43(2)	120,82(2)	119,07(3)	119,63(3)	115,29(2)
S1	- Ag4d	- S2	130,43(3)	126,14(2)	126,64(2)	124,99(2)	122,75(3)	126,43(3)	126,57(3)	136,90(4)
S1	- Ag4d	- S2	81,62(2)	79,48(2)	80,37(2)	79,80(3)	79,55(3)	79,96(4)	80,47(4)	81,42(4)
S2	- Ag4d	- S2	138,39(3)	142,22(2)	141,41(2)	141,92(2)	141,15(3)	138,97(3)	138,03(3)	129,44(3)
S2	- Ag4'	- S2	151,82(4)	155,6(3)	156,6(4)	165,4(8)	172,3(9)	173(1)	176(1)	173,3(5)
S1	- Sb	- S2	95,52(1)	95,44(2)	95,45(2)	95,18(2)	95,01(3)	94,85(3)	94,80(3)	94,83(3)
S2	- Sb	- S2	95,13(1)	95,52(2)	95,32(2)	95,43(3)	95,41(3)	95,48(4)	95,53(4)	95,52(4)

9.2 Kristallographische Daten von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$

Tab. 9.26: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 173 K

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,69(3)	0,2648(3)	0,2309(1)	0,2838(2)	0,0274(3)
Ag1'	8h	0,31	0,286(2)	0,2349(4)	0,2794(7)	0,036(1)
Ag2	4g	0,6(1)	0,206(2)	0,489(2)	0	0,0327(9)
Ag2'	4g	0,4	0,230(4)	0,510(3)	0	0,036(3)
Ag3	8h	0,156(4)	0,0066(2)	0,1477(3)	-0,1326(9)	0,0297(9)
Ag3'	8h	0,346	0,0130(1)	0,87505(9)	-0,0305(3)	0,029(2)
Ag4	8h	0,15(2)	0,5285(1)	0,4403(2)	0,2796(3)	0,0335(5)
Ag4'	4e	0,52	0,5	0,5	0,200(1)	0,038(1)
Ag4''	4e	0,18	0,5	0,5	0,136(3)	0,029(2)
I1	4g	1	0,54519(2)	0,30308(2)	0	0,01846(6)
I2	4g	1	0,03444(2)	0,64776(2)	0	0,02300(6)
As	4g	1	0,31230(2)	0,99702(2)	0	0,01244(8)
S1	4g	1	0,21508(6)	0,14620(6)	0	0,0133(2)
S2	8h	1	0,29438(4)	0,42383(4)	0,27933(6)	0,0128(1)

Tab. 9.27: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 173 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0343(5)	0,0234(5)	0,0245(6)	-0,0090(3)	0,0011(7)	-0,0099(3)
Ag1'	0,050(3)	0,0131(8)	0,046(1)	-0,0028(9)	-0,025(1)	-0,0022(7)
Ag2	0,033(2)	0,050(2)	0,0149(4)	0,019(2)	0	0
Ag2'	0,044(6)	0,050(5)	0,0145(5)	0,031(5)	0	0
Ag3	0,0201(7)	0,032(1)	0,036(2)	0,0004(7)	-0,0086(9)	-0,007(2)
Ag3'	0,0160(3)	0,0240(3)	0,046(5)	-0,0032(2)	0,009(1)	0,0009(7)
Ag4	0,0161(6)	0,040(1)	0,0442(9)	-0,0065(6)	-0,0030(6)	-0,0207(9)
Ag4'	0,0228(5)	0,0357(9)	0,057(3)	-0,0134(4)	0	0
Ag4''	0,043(2)	0,010(2)	0,034(4)	-0,0062(9)	0	0
I1	0,01751(9)	0,0194(1)	0,0185(1)	0,00113(8)	0	0
I2	0,01762(9)	0,0128(1)	0,0385(1)	0,00058(8)	0	0
As	0,0092(1)	0,0136(2)	0,0145(1)	0,0000(1)	0	0
S1	0,0161(3)	0,0084(4)	0,0155(3)	-0,0012(3)	0	0
S2	0,0142(2)	0,0117(3)	0,0126(2)	0,0004(2)	-0,0007(2)	-0,0018(2)

Tab. 9.28: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 173 K

Ag1 - Ag1'	0,24(2)	Ag1' - Ag3	2,93(1)	Ag2 - Ag2'	0,37(5)	Ag2' - Ag1'	3,44(4)
- Ag2'	3,37(4)	- Ag3'	3,21(1)	- I2	2,81(2)	- Ag4''	3,10(4)
- I1	2,928(3)	- I1	3,14(1)	- I2	3,17(2)	- I1	3,48(4)
- I2	2,943(3)	- I2	2,82(1)	- S2	2,49(1)	- I2	2,80(4)
- S1	2,501(2)	- S1	2,556(7)	- S2	2,49(1)	- S2	2,52(2)
- S2	2,583(2)	- S2	2,510(5)			- S2	2,52(2)
Ag3 - Ag1	3,138(5)	Ag3' - Ag3'	0,466(3)	Ag4 - Ag3	1,368(5)	Ag4'' - I1	2,855(7)
- Ag1'	2,93(1)	- I2	3,036(1)	- Ag4'	1,048(7)	- I1	2,855(7)
- Ag3'	0,863(7)	- S1	2,493(1)	- Ag4''	1,39(2)	- S2	2,677(8)
- Ag4	1,368(5)	- S2	2,621(2)	- I1	2,814(2)	- S2	2,677(8)
- I1	2,913(7)	- S2	2,906(2)	- S1	2,868(2)		
- I2	2,933(5)			- S2	2,541(1)		
- S1	2,471(4)			- S2	2,631(2)		
- S2	2,573(3)						
As - S1	2,2426(8)						
- S2	2,2624(5)						

Tab. 9.29: Ausgewählte Bindungswinkel /° von (AgI)₂Ag₃AsS₃ bei 173 K

I1 - Ag1 - S1	102,93(5)	I1 - Ag1' - S1	100,6(2)	I2 - Ag2 - S2	83,5(4)
I1 - Ag1 - S1	104,2(1)	I1 - Ag1' - S1	97,2(5)	I2 - Ag2 - S2	120,9(4)
I1 - Ag1 - S2	105,11(8)	I1 - Ag1' - S2	101,0(4)	I2 - Ag2 - I2	83,5(4)
I2 - Ag1 - S1	118,47(9)	I2 - Ag1' - S1	121,1(3)	I2 - Ag2 - S2	96,6(6)
I2 - Ag1 - S2	106,74(9)	I2 - Ag1' - S2	112,7(4)	S2 - Ag2 - S2	117,8(8)
S1 - Ag1 - S2	117,47(7)	S1 - Ag1' - S2	118,1(3)		
I2 - Ag2' - S2	120,4(9)	I1 - Ag3 - I2	98,4(2)	I2 - Ag3' - S1	87,48(4)
S2 - Ag2' - S2	116(2)	I1 - Ag3 - S1	105,4(1)	I2 - Ag3' - S2	103,15(4)
		I1 - Ag3 - S2	87,6(2)	I2 - Ag3' - S2	96,67(4)
		I2 - Ag3 - S1	90,2(2)	S1 - Ag3' - S2	149,98(9)
		I2 - Ag3 - S2	107,3(1)	S1 - Ag3' - S2	132,28(8)
		S1 - Ag3 - S2	156,6(2)	S2 - Ag3' - S2	75,01(3)
I1 - Ag4 - S1	98,13(6)	I1 - Ag4' - I1	120,4(4)	I1 - Ag4'' - I1	137,4(8)
I1 - Ag4 - S2	90,43(5)	I1 - Ag4' - S2	85,33(7)	I1 - Ag4'' - S2	86,85(1)
I1 - Ag4 - S2	113,36(6)	I1 - Ag4' - I1	120,4(4)	I1 - Ag4'' - S2	110,65(2)
S1 - Ag4 - S2	131,84(8)	I1 - Ag4' - S2	108,8(1)	I1 - Ag4'' - I1	137,4(8)
S1 - Ag4 - S2	76,29(4)	I1 - Ag4' - S2	85,33(7)	I1 - Ag4'' - S2	110,65(2)
S2 - Ag4 - S2	141,64(8)	S2 - Ag4' - S2	152,0(5)	I1 - Ag4'' - S2	86,85(1)
				S2 - Ag4'' - S2	131,7(8)
S1 - As - S2	98,07(2)				
S2 - As - S2	96,37(2)				

Tab. 9.30: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{Å}^2$ von (AgI)₂Ag₃AsS₃ bei 293 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	1	0,27251(6)	0,23379(6)	0,2765(1)	0,0622(3)
Ag2	4g	0,42(5)	0,2018(7)	0,480(2)	0	0,050(1)
Ag2'	4g	0,56(5)	0,230(2)	0,509(2)	0	0,061(2)
Ag3	8h	0,245(5)	0,0039(6)	0,1394(4)	-0,107(2)	0,086(3)
Ag3'	4g	0,52(1)	0,0156(3)	0,8712(2)	0	0,065(1)
Ag4	8h	0,235(4)	0,5295(3)	0,4514(5)	0,2395(7)	0,123(2)
Ag4'	4e	0,54(8)	0,5	X	0,1920(3)	0,0673(8)
I1	4g	1	0,54581(2)	0,30172(2)	0	0,03190(9)
I2	4g	1	0,03686(2)	0,64679(2)	0	0,0385(1)
As	4g	1	0,31093(3)	0,99679(3)	0	0,0207(1)
S1	4g	1	0,21462(8)	0,14586(8)	0	0,0227(2)
S2	8h	1	0,29535(6)	0,42444(6)	0,27915(8)	0,0222(2)
Ag1d			0,2697	0,2329	0,2834	
Ag3d			0,0001	0,1437	-0,1063	
Ag4d			0,5238	0,4524	0,2562	

Tab. 9.31: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{Å}^2$ von (AgI)₂Ag₃AsS₃ bei 293 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0898(5)	0,0387(5)	0,0581(6)	-0,0114(4)	-0,0136(4)	-0,0139(4)
Ag2	0,048(2)	0,076(3)	0,0260(6)	0,021(2)	0	0
Ag2'	0,077(4)	0,078(4)	0,0284(5)	0,048(4)	0	0
Ag3	0,028(1)	0,078(2)	0,151(8)	0,003(1)	-0,033(3)	-0,051(4)
Ag3'	0,0283(8)	0,042(1)	0,125(4)	-0,0018(7)	0	0
Ag4	0,030(1)	0,122(4)	0,218(4)	-0,012(2)	0,000(2)	-0,124(3)
Ag4'	0,035(1)	0,044(1)	0,122(2)	-0,008(1)	0	0
I1	0,0283(1)	0,0353(2)	0,0321(2)	0,0027(1)	0	0
I2	0,0295(1)	0,0232(1)	0,0627(2)	0,0005(1)	0	0
As	0,0149(2)	0,0219(2)	0,0254(2)	-0,0003(1)	0	0
S1	0,0247(4)	0,0153(4)	0,0280(5)	-0,0019(4)	0	0
S2	0,0245(3)	0,0209(3)	0,0212(3)	0,0010(3)	0,0000(2)	-0,0029(3)

Tab. 9.32: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silberatome von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 293 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	0,0058(2)	0,00178(8)	-0,0098(2)	-0,00047(5)	0,00050(8)	0,0042(2)
Ag3	0,0002(7)	-0,0005(5)	0,003(2)	0,0006(5)	0,003(1)	-0,017(6)
Ag4	0,0025(5)	-0,0007(4)	-0,0003(7)	0,0022(7)	-0,001(1)	0,006(2)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	-0,00036(7)	-0,00032(6)	0,0018(9)	-0,0080(4)		
Ag3	-0,004(1)	0,005(2)	-0,031(6)	0,11(3)		
Ag4	-0,000(2)	-0,030(4)	0,108(8)	-0,32(2)		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Ag1	0,0019(2)	-0,00043(7)	-0,0006(1)	-0,00009(3)	-0,00002(5)	0,0012(1)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
	-0,00007(3)	0,00004(3)	-0,00004(6)	-0,0007(2)	0,00019(4)	-0,000014
	D^{2333}	D^{3333}	D^{3333}			
	-0,00000(6)	-0,0001(1)	0,0027(5)			

Tab. 9.33: Ausgewählte Bindungsabstände /Å von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 293 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Ag1d - Ag2'	3,42(2)	Ag2 - Ag2'	0,49(3)	Ag2' - Ag4'	3,28(2)	Ag3d - Ag3'	0,855(1)
- Ag3d	3,1094	- I2	2,85(2)	- I2	2,79(2)	- Ag4d	1,6781
- I1	2,9783(2)	- I2	3,09(1)	- S2	2,52(1)	- I1	3,1430(1)
- I2	2,9117(2)	- S2	2,481(7)	- S2	2,52(1)	- I2	2,9355(3)
- S1	2,5336(5)	- S2	2,481(7)			- S1	2,4664(8)
- S2	2,5674(7)					- S2	3,4707(6)
						- S2	2,5556(6)
Ag3' - Ag1d	3,402(3)	Ag4d - Ag2'	3,36(2)	Ag4' - Ag2'	3,28(2)	As - S1	2,244(1)
- Ag3d	0,855(1)	- Ag4'	0,843(1)	- I1	3,065(1)	- S2	2,2636(7)
- I2	2,998(3)	- I1	2,8183(2)	- I1	3,065(1)		
- S1	2,509(4)	- S1	3,0810(7)	- S2	2,5281(9)		
- S2	2,752(3)	- S2	2,5129(6)	- S2	2,5281(9)		
- S2	2,752(3)	- S2	2,5642(7)				

Tab. 9.34: Ausgewählte Bindungswinkel /° von $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ bei 293 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

I1 - Ag1d - S1	102,08(1)	I2 - Ag2 - S2	84,3(2)	S2 - Ag2' - S2	120,5(5)
I1 - Ag1d - S1	102,38(2)	I2 - Ag2 - S2	119,3(4)	S2 - Ag2' - S2	116,2(8)
I1 - Ag1d - S2	104,44(2)	I2 - Ag2 - I2	84,3(2)		
I2 - Ag1d - S1	118,58(2)	I2 - Ag2 - S2	100,4(5)		
I2 - Ag1d - S2	108,71(2)	S2 - Ag2 - S2	119,1(6)		
S1 - Ag1d - S2	118,01(2)				
I1 - Ag3d - I2	93,89(1)	I2 - Ag3' - S1	89,22(9)	I1 - Ag4d - S1	93,60(1)
I1 - Ag3d - S1	99,52(1)	I2 - Ag3' - S2	101,53(9)	I1 - Ag4d - S2	91,53(2)
I1 - Ag3d - S2	83,66(2)	S1 - Ag3' - S2	139,95(6)	I1 - Ag4d - S2	116,03(2)
I2 - Ag3d - S1	91,50(2)	S2 - Ag3' - S2	75,89(9)	S1 - Ag4d - S2	123,88(2)
I2 - Ag3d - S2	108,32(2)			S1 - Ag4d - S2	73,50(2)
S1 - Ag3d - S2	159,74(3)			S2 - Ag4d - S2	147,68(2)
I1 - Ag4' - I1	122,61(7)	S1 - As - S2	98,03(3)		
I1 - Ag4' - S2	85,76(2)	S2 - As - S2	96,78(3)		
I1 - Ag4' - S2	109,13(2)				
S2 - Ag4' - S2	149,4(1)				

9.3 Kristallographische Daten von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$

Tab. 9.35: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 173 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	36f	1	0,0225(1)	0,7568(2)	0,05550(4)	0,0455(5)
Ag2	36f	1	0,7541(2)	0,7545(2)	0,05146(4)	0,0534(5)
Ag3	36f	1	0,2377(2)	0,7505(2)	0,05232(7)	0,087(2)
Ag4	36f	1	0,7481(2)	0,4900(2)	0,05319(7)	0,079(2)
Ag5	36f	0,561(7)	0,1232(5)	0,9936(7)	0,0009(1)	0,108(3)
Ag6	36f	0,646(5)	0,1247(5)	0,6340(3)	0,00094(8)	0,084(2)
Ag7	36f	0,591(7)	0,1081(5)	0,6155(3)	0,49926(9)	0,136(2)
Ag8	36f	0,542(9)	0,0155(7)	0,6272(5)	0,49990(8)	0,103(4)
As1	12c	1	0	x	0,06404(3)	0,0103(4)
As2	36f	1	0,99995(8)	0,49679(6)	0,06383(1)	0,0159(3)
Br1	36f	1	0,83406(6)	0,66671(8)	0,99048(1)	0,0210(3)
Br2	12c	1	0,333333	0,666667	0,99034(3)	0,0273(5)
Br3	6a	0,50(2)	0,666667	0,333333	0,083333	0,030(1)
S3'	6a	0,50	0,666667	0,333333	0,083333	0,030
Br4	18e	0,41(1)	0,1826(3)	0,8492(3)	0,083333	0,058(1)
S4'	18e	0,59	0,1826	0,8492	0,083333	0,058
S3	36f	1	0,9351(2)	0,8528(1)	0,04293(4)	0,0144(8)
S4	36f	1	0,9285(2)	0,5762(2)	0,04403(3)	0,0188(9)
S5	36f	1	0,1462(2)	0,5677(3)	0,04281(5)	0,031(1)
S6	36f	1	0,9219(3)	0,3505(1)	0,04185(3)	0,0197(9)
Ag1d			0,0187	0,7569	0,0571	
Ag2d			0,749	0,7526	0,0527	
Ag3d			0,2366	0,7505	0,0553	
Ag4da			0,7447	0,4837	0,0572	
Ag4db			0,7524	0,4988	0,0505	
Ag5d			0,1241	1,0088	0,0002	
Ag6d			0,1257	0,6323	0,0003	
Ag7d			0,1017	0,6263	0,5001	
Ag8d			0,0079	0,6114	0,4996	

Tab. 9.36: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 173 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0376(5)	0,0262(5)	0,0831(8)	0,0237(5)	0,0045(4)	-0,0032(5)
Ag2	0,0148(5)	0,0322(6)	0,0995(9)	0,0015(3)	-0,0021(6)	-0,0103(6)
Ag3	0,055(2)	0,059(2)	0,122(2)	0,009(2)	-0,033(1)	0,017(1)
Ag4	0,065(2)	0,057(2)	0,108(2)	0,026(1)	0,019(1)	0,035(1)
Ag5	0,111(3)	0,196(5)	0,031(2)	0,087(3)	-0,014(1)	-0,039(2)
Ag6	0,172(3)	0,059(1)	0,0236(9)	0,059(1)	-0,017(1)	0,0048(9)
Ag7	0,166(4)	0,108(2)	0,039(1)	-0,003(2)	-0,048(2)	0,031(1)
Ag8	0,174(6)	0,112(3)	0,025(2)	0,072(4)	0,046(2)	0,016(2)
As1	0,0092(4)	U^{11}	0,0124(7)	0,0046(2)	0	0
As2	0,0229(4)	0,0136(4)	0,0135(4)	0,0109(3)	-0,0004(4)	0,0001(3)
Br1	0,0235(4)	0,0163(4)	0,0211(4)	0,0084(3)	0,0015(3)	0,0007(4)
Br2	0,0288(6)	U^{11}	0,0244(9)	0,0144(3)	0	0
Br3	0,040(2)	U^{11}	0,012(2)	0,0200(9)	0	0
S3'	0,040	U^{11}	0,012	0,0200	0	0
Br4	0,054(2)	0,0525(1)	0,015(1)	-0,013(1)	0,002(1)	-0,0032(1)
S4'	0,054	0,0525	0,015	-0,013	0,002	-0,0032
S3	0,012(1)	0,014(1)	0,016(1)	0,0053(9)	-0,0019(9)	-0,0037(7)
S4	0,030(1)	0,015(1)	0,0158(8)	0,0144(8)	0,002(1)	0,003(1)
S5	0,022(1)	0,039(2)	0,024(1)	0,010(1)	-0,003(1)	0,000(1)
S6	0,029(1)	0,0161(9)	0,0169(9)	0,014(1)	-0,002(1)	-0,0043(7)

Tab. 9.37: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 173 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1	-0,0001(2)	-0,0008(1)	0,00022(3)	0,0002(1)	0,00013(3)	-0,000098(8)
Ag2	0,0012(2)	-0,0003(1)	-0,00001(3)	0,0005(1)	0,00009(2)	0,00005(1)
Ag3	0,0005(4)	-0,0008(2)	-0,00137(7)	0,0001(2)	-0,00063(5)	0,00036(2)
Ag4	-0,0009(4)	0,0004(3)	-0,00019(7)	0,0028(2)	0,00019(5)	-0,00019(2)
Ag5	-0,001(1)	-0,017(1)	0,0023(2)	-0,032(3)	0,0026(2)	-0,00013(3)
Ag6	-0,021(2)	0,0045(6)	0,0012(1)	0,0087(4)	-0,00001(7)	-0,00004(2)
Ag7	-0,025(2)	-0,0014(9)	0,0020(2)	0,028(1)	0,0020(1)	0,00004(4)
Ag8	0,042(3)	0,011(2)	0,0026(3)	-0,009(1)	0,0013(2)	0,00017(3)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1	0,0005(2)	0,00008(3)	0,00006(1)	-0,000209(5)		
Ag2	0,0009(2)	0,00024(3)	0,00010(1)	-0,000204(6)		
Ag3	0,0045(5)	-0,00001(7)	-0,00001(2)	-0,00034(1)		
Ag4	0,0051(4)	0,00022(6)	-0,00040(2)	-0,00027(1)		
Ag5	-0,049(4)	0,0023(4)	-0,00015(4)	-0,000001(8)		
Ag6	0,0047(5)	-0,00020(6)	0,00001(1)	0,000006(6)		
Ag7	-0,034(2)	-0,0046(2)	-0,00045(3)	-0,00003(1)		
Ag8	0,007(2)	0,0001(2)	0,00019(2)	0,000003(7)		

Tab. 9.38: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 173 K. Die Tensorelemente 4. Ordnung sind mit 10^4 multipliziert

Atom	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}
Ag3	0,0017(2)	0,0009(2)	-0,00019(4)	0,0011(2)	-0,00027(2)
Ag4	0,0030(4)	0,0011(2)	0,00026(4)	0,0008(1)	0,00021(3)
	D^{1133}	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}
Ag3	-0,000082(8)	0,0012(2)	0,00001(2)	0,000063(8)	0,000039(3)
Ag4	-0,000012(8)	0,0004(1)	0,00022(3)	0,000022(6)	0,000006(2)
	D^{2222}	D^{2223}	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}
Ag3	0,0033(4)	0,00021(4)	0,000003(8)	-0,000009(3)	-0,000008(2)
Ag4	0,0011(2)	0,00039(4)	-0,000073(9)	0,000007(3)	0,000002(2)

Tab. 9.39: Bindungsabstände /Å von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 173 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lagen wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Ag1d	- Br1	3,211(1)	Ag2d	- Br1	3,152(1)	Ag3d	- Br1	3,173(1)
	- Br4	2,588(3)		- Br4	2,549(4)		- Br4	2,546(3)
	- Br4	2,5919(3)		- Br4	2,553(3)		- Br4	2,538(3)
	- S3	2,504(3)		- S3	2,529(2)		- S5	2,518(4)
	- S4	2,500(3)		- S6	2,480(4)		- S5	2,551(4)
	- Ag1d	3,3777		- Ag5d	3,4322		- Ag6d	3,4153
	- Ag3d	3,3952						
Ag4da	- Br2	3,224(1)	Ag4db	- Br2	3,092(1)	Ag5d	- Br1	2,9463(9)
	- Br3	2,4349		- Br3	2,8088		- Br1	3,107(1)
	- S4	2,541(3)		- S4	2,371(3)		- S3	2,484(2)
	- S6	2,565(4)		- S6	2,388(4)		- S3	2,497(2)
	- Ag4db	0,4091		- Ag6d	3,3073		- Ag2d	3,4322
				- Ag7d	3,3959		- Ag5d	1,8406
Ag6d	- Br1	2,873(1)	Ag7d	- Br1	2,851(1)	Ag8d	- Br1	3,075(1)
	- Br2	3,0050(3)		- Br2	3,3294(3)		- Br1	3,236(2)
	- S5	2,552(3)		- S4	2,447(2)		- S4	2,472(2)
	- S6	2,414(2)		- S5	2,583(3)		- S5	3,335(4)
	- Ag7d	2,2462		- S6	3,307(3)		- S6	2,522(2)
	- Ag8d	1,8687		- Ag8d	1,34		- Ag8d	3,3045
As1	- S3	2,260(2)						
As2	- S4	2,266(4)						
	- S5	2,243(3)						
	- S6	2,270(2)						

Tab. 9.40: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 298 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,87(2)	0,5138(5)	0,4862(5)	-0,1067(1)	0,0763(7)
Ag1'	18h	0,11(2)	0,478(4)	0,522(4)	-0,1052(7)	0,078(4)
Ag2	18h	0,16(2)	0,738(1)	0,8690(7)	0,0092(3)	0,09(1)
Ag3	18f	0,18(2)	0,7695(6)	x	0	0,076(4)
Ag4	18f	0,26(1)	0,725(2)	x	0	0,090(3)
Br1	6c	1	0,333333	0,666667	0,01886(2)	0,0362(2)
S1	18h	1	0,7063(1)	0,85317(6)	-0,08551(3)	0,0293(3)
Br2	3b	0,447(8)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0605(7)
S2	3b	0,553	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0605
As	6c	1	0	x	-0,12717(2)	0,0229(2)
Ag1d		1	0,5142	0,4858	-0,1109	
Ag1'd		1	0,4893	0,5107	-0,1043	

Tab. 9.41: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0469(7)	U^{11}	0,124(1)	0,015(1)	0,0001(4)	$-U^{13}$
Ag1'	0,048(4)	U^{11}	0,088(4)	-0,014(5)	0,038(4)	$-U^{13}$
Ag2	0,055(2)	0,15(2)	0,020(2)	0,028(1)	-0,009(2)	-0,005(1)
Ag3	0,068(6)	0,068(6)	0,019(3)	-0,021(5)	-0,004(4)	$-U^{13}$
Ag4	0,143(4)	U^{11}	0,038(2)	0,111(4)	-0,0076(7)	$-U^{13}$
Br1	0,0391(3)	U^{11}	0,0304(3)	0,0195(1)	0	0
S1	0,0223(4)	0,0333(4)	0,0286(3)	0,0111(2)	0,0013(3)	0,0007(1)
Br2/S2	0,079(1)	U^{11}	0,0243(6)	0,0393(5)	0	0
As	0,0260(2)	U^{11}	0,0165(2)	0,0130(1)	0	0

Tab. 9.42: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}	C^{222}
Ag1	0,0044(9)	0,0023(4)	-0,0006(3)	$-C^{112}$	-0,0002(2)	-0,00038(7)	$-C^{111}$
Ag1'	-0,022(7)	0,006(4)	-0,001(1)	$-C^{112}$	-0,001(1)	-0,0003(3)	$-C^{111}$
	C^{223}	C^{233}	C^{333}				
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,00207(9)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	-0,0001(2)				

Tab. 9.43: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 348 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,84(1)	0,5151(4)	0,4849(4)	-0,1059(2)	0,0827(9)
Ag1'	18h	0,15(1)	0,473(2)	0,527(2)	-0,1124(8)	0,068(3)
Ag2	18h	0,15(4)	0,737(1)	0,8683(7)	0,0087(3)	0,08(2)
Ag3	18f	0,32(3)	0,763(1)	x	0	0,074(4)
Ag4	18f	0,11(2)	0,687(7)	x	0	0,068(9)
Br1	6c	1	0,333333	0,666667	0,01872(1)	0,0410(2)
S1	18h	1	0,7059(1)	0,85295(5)	-0,08545(2)	0,0315(3)
Br2	3b	0,460(6)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0640(6)
S2	3b	0,540	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0640
As	6c	1	0	x	-0,12685(1)	0,0249(1)
Ag1d			0,5162	0,4838	-0,1094	
Ag1'd			0,4848	0,5152	-0,1105	

Tab. 9.44: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 348 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,049(1)	U^{11}	0,141(1)	0,0178(8)	-0,0010(7)	$-U^{13}$
Ag1'	0,041(3)	U^{11}	0,085(3)	-0,009(4)	0,007(3)	$-U^{13}$
Ag2	0,052(3)	0,14(5)	0,029(1)	0,026(2)	-0,007(2)	-0,0036(8)
Ag3	0,078(4)	U^{11}	0,035(4)	0,015(7)	-0,009(4)	$-U^{13}$
Ag4	0,08(1)	U^{11}	0,062(2)	0,06(1)	-0,0089(7)	$-U^{13}$
Br1	0,0427(2)	U^{11}	0,0378(2)	0,0213(1)	0	0
S1	0,0225(4)	0,0332(3)	0,0354(3)	0,0112(2)	0,0012(2)	0,0006(1)
Br2/S2	0,0802(8)	U^{11}	0,0315(5)	0,0401(4)	0	0
As	0,0270(2)	U^{11}	0,0205(2)	0,01352(9)	0	0

Tab. 9.45: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 348 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}	C^{222}
Ag1	0,004(1)	0,0019(5)	-0,0011(2)	$-C^{112}$	-0,0012(2)	-0,00049(5)	$-C^{111}$
Ag1'	-0,024(5)	0,016(2)	-0,0039(5)	$-C^{112}$	0,0024(6)	-0,0004(2)	$-C^{111}$
C^{223}			C^{233}			C^{333}	
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,00190(5)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	0,00011(8)				

Tab. 9.46: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 373 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,78(1)	0,5141(3)	0,4859(3)	-0,1054(2)	0,093(1)
Ag1'	18h	0,21(1)	0,488(1)	0,512(1)	-0,1126(4)	0,086(3)
Ag2	18h	0,14(3)	0,737(1)	0,8684(7)	0,0085(2)	0,08(1)
Ag3	18f	0,35(2)	0,761(2)	x	0	0,080(3)
Ag4	18f	0,10(1)	0,680(6)	x	0	0,065(8)
Br1	6c	1,00002	0,333333	0,666667	0,01878(1)	0,0433(2)
S1	18h	1	0,7061(1)	0,85304(5)	-0,08536(2)	0,0331(3)
Br2	3b	0,462(6)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0665(6)
S2	3b	0,538	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0665
As	6c	1	0	x	-0,12680(1)	0,0264(1)
Ag1d			0,516	0,484	-0,1078	
Ag1'd			0,4995	0,5005	-0,1119	

Tab. 9.47: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 373 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,055(1)	U^{11}	0,158(2)	0,018(1)	0,0013(5)	$-U^{13}$
Ag1'	0,061(3)	U^{11}	0,064(2)	-0,023(3)	-0,002(1)	$-U^{13}$
Ag2	0,054(3)	0,12(3)	0,036(2)	0,027(2)	-0,010(1)	-0,0052(7)
Ag3	0,084(3)	U^{11}	0,039(3)	0,018(6)	-0,012(4)	$-U^{13}$
Ag4	0,08(1)	U^{11}	0,063(3)	0,05(1)	-0,0078(8)	$-U^{13}$
Br1	0,0450(2)	U^{11}	0,0401(2)	0,0225(1)	0	0
S1	0,0229(4)	0,0350(3)	0,0372(3)	0,0115(2)	0,0018(2)	0,0009(1)
Br2/S2	0,0833(8)	U^{11}	0,0328(6)	0,0417(4)	0	0
As	0,0285(2)	U^{11}	0,0221(2)	0,0143(1)	0	0

Tab. 9.48: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 373 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}	C^{222}
Ag1	0,0053(9)	0,0040(4)	-0,0014(3)	$-C^{112}$	-0,0011(3)	-0,00063(7)	$-C^{111}$
Ag1'	-0,023(5)	0,024(3)	-0,0041(5)	$-C^{112}$	0,0022(5)	-0,0009(1)	$-C^{111}$
	C^{223}	C^{233}	C^{333}				
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,00157(6)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	0,00029(6)				

Tab. 9.49: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 398 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,81(2)	0,5126(3)	0,4874(3)	-0,1075(2)	0,0888(7)
Ag1'	18h	0,16(2)	0,486(3)	0,514(3)	-0,1056(7)	0,168(7)
Ag2	18h	0,15(4)	0,737(2)	0,8685(9)	0,0082(2)	0,09(2)
Ag3	18f	0,34(3)	0,761(2)	x	0	0,085(4)
Ag4	18f	0,10(2)	0,679(8)	x	0	0,07(1)
Br1	6c	1	0,333333	0,666667	0,01876(2)	0,0470(2)
S1	18h	1	0,7061(1)	0,85306(6)	-0,08527(3)	0,0354(3)
Br2	3b	0,469(8)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0702(7)
S2	3b	0,531	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0702
As	6c	1	0	0	-0,12665(2)	0,0289(2)
Ag1d			0,5138	0,4862	-0,1105	
Ag1'd			0,4866	0,5134	-0,1089	

Tab. 9.50: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^j / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 398 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0549(8)	U^{11}	0,140(1)	0,0149(8)	0,0018(5)	$-U^{13}$
Ag1'	0,122(9)	U^{11}	0,126(6)	-0,041(8)	0,056(7)	$-U^{13}$
Ag2	0,059(4)	0,14(5)	0,038(2)	0,029(2)	-0,009(1)	-0,0047(7)
Ag3	0,091(4)	U^{11}	0,041(5)	0,022(8)	-0,013(4)	$-U^{13}$
Ag4	0,08(1)	U^{11}	0,065(3)	0,05(1)	-0,009(1)	$-U^{13}$
Br1	0,0494(3)	U^{11}	0,0421(3)	0,0247(2)	0	0
S1	0,0250(5)	0,0379(4)	0,0391(4)	0,0125(2)	0,0016(3)	0,0008(1)
Br2/S2	0,088(1)	U^{11}	0,0354(7)	0,0438(5)	0	0
As	0,0320(2)	U^{11}	0,0226(2)	0,0160(1)	0	0

Tab. 9.51: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 398 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	$-C^{133}$	C^{222}
Ag1	0,0090(9)	0,0059(4)	-0,0021(2)	$-C^{112}$	-0,0012(3)	-0,00044(6)	$-C^{111}$
Ag1'	0,02(2)	0,05(1)	0,001(3)	$-C^{112}$	0,012(2)	-0,0012(6)	$-C^{111}$
	C^{223}	C^{233}	C^{333}				
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,00194(9)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	0,0001(2)				

Tab. 9.52: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 423 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,76(2)	0,5114(4)	0,4886(4)	-0,1072(2)	0,0920(8)
Ag1'	18h	0,21(2)	0,496(2)	0,504(2)	-0,1076(7)	0,176(6)
Ag2	18h	0,13(3)	0,737(2)	0,8687(9)	0,0081(2)	0,08(2)
Ag3	18f	0,37(3)	0,759(2)	x	0	0,091(4)
Ag4	18f	0,09(1)	0,674(6)	x	0	0,078(9)
Br1	6c	1	0,333333	0,666667	0,01873(2)	0,0493(2)
S1	18h	1	0,7061(1)	0,85306(7)	-0,08523(3)	0,0370(3)
Br2	3b	0,460(8)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0718(8)
S2	3b	0,540	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0718
As	6c	1	0	0	-0,12654(2)	0,0303(2)
Ag1d			0,5136	0,4864	-0,1104	
Ag1'd			0,4993	0,5007	-0,1071	

Tab. 9.53: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 423 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0552(8)	U^{11}	0,148(1)	0,0148(8)	0,0016(4)	$-U^{13}$
Ag1'	0,130(8)	U^{11}	0,128(5)	-0,039(6)	0,044(5)	$-U^{13}$
Ag2	0,054(5)	0,12(3)	0,041(2)	0,027(3)	-0,009(1)	-0,0045(6)
Ag3	0,097(3)	U^{11}	0,047(3)	0,024(6)	-0,015(4)	$-U^{13}$
Ag4	0,08(1)	U^{11}	0,080(5)	0,05(1)	-0,009(1)	$-U^{13}$
Br1	0,0513(3)	U^{11}	0,0453(3)	0,0256(2)	0	0
S1	0,0263(5)	0,0388(4)	0,0417(4)	0,0131(3)	0,0019(3)	0,0010(2)
Br2/S2	0,089(1)	U^{11}	0,0370(8)	0,0446(6)	0	0
As	0,0333(3)	U^{11}	0,0243(3)	0,0166(1)	0	0

Tab. 9.54: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 423 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}	C^{222}
Ag1	0,008(1)	0,007(6)	-0,0019(2)	$-C^{112}$	-0,0012(3)	-0,00040(6)	$-C^{111}$
Ag1'	-0,01(2)	0,07(1)	-0,007(2)	$-C^{112}$	0,012(2)	-0,0005(5)	$-C^{111}$
	C^{223}	C^{233}	C^{333}				
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,0021(1)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	0,0002(2)				

Tab. 9.55: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 473 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,78(2)	0,5117(4)	0,4883(4)	-0,1072(2)	0,0992(9)
Ag1'	18h	0,19(2)	0,491(3)	0,509(3)	-0,108(1)	0,189(7)
Ag2	18h	0,20(3)	0,737(1)	0,8683(5)	0,0090(3)	0,15(2)
Ag3	18f	0,28(3)	0,762(3)	x	0	0,091(4)
Ag4	18f	0,10(2)	0,67(1)	x	0	0,09(1)
Br1	6c	1	0,333333	0,666667	0,01870(2)	0,0538(3)
S1	18h	1	0,7062(1)	0,85309(7)	-0,08520(3)	0,0405(3)
Br2	3b	0,445(8)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0762(8)
S2	3b	0,555	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0762
As	6c	1	0	0	-0,12632(2)	0,0330(2)
Ag1d			0,5135	0,4865	-0,1102	
Ag1'd			0,4947	0,5053	-0,1105	
Ag4d			0,6878	0,6878	0	

Tab. 9.56: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 473 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,062(1)	U^{11}	0,157(2)	0,018(1)	0,0028(5)	$-U^{13}$
Ag1'	0,136(9)	U^{11}	0,127(6)	-0,057(8)	0,046(6)	$-U^{13}$
Ag2	0,066(3)	0,28(5)	0,040(2)	0,033(2)	-0,011(2)	-0,006(1)
Ag3	0,098(5)	U^{11}	0,042(3)	0,022(6)	-0,007(2)	$-U^{13}$
Ag4	0,10(2)	U^{11}	0,070(9)	0,07(1)	-0,013(2)	$-U^{13}$
Br1	0,0556(3)	0,0556(3)	0,0502(4)	0,0278(2)	0	0
S1	0,0286(5)	0,0418(4)	0,0467(4)	0,0143(2)	0,0021(3)	0,0010(2)
Br2/S2	0,094(1)	U^{11}	0,0396(8)	0,0472(6)	0	0
As	0,0360(3)	U^{11}	0,0272(2)	0,0180(1)	0	0

Tab. 9.57: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 473 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}	C^{222}
Ag1	0,012(1)	0,0088(6)	-0,0019(3)	$-C^{112}$	-0,0014(3)	-0,00043(6)	$-C^{111}$
Ag1'	-0,03(2)	0,07(1)	-0,005(2)	$-C^{112}$	0,010(3)	0,0000(5)	$-C^{111}$
Ag4	-0,04(2)	-0,06(1)	-0,003(1)	C^{112}	0	-0,0017(4)	C^{111}
	C^{223}	C^{233}	C^{333}				
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,00195(9)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	0,0008(2)				
Ag4	$-C^{113}$	C^{133}	0				

Tab. 9.58: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 523 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,83(2)	0,5123(3)	0,4877(3)	-0,1068(2)	0,1142(9)
Ag1'	18h	0,15(2)	0,477(5)	0,523(5)	-0,113(1)	0,181(6)
Ag2	18h	0,18(4)	0,738(1)	0,8690(6)	0,0092(3)	0,14(3)
Ag3	18f	0,27(3)	0,763(1)	x	0	0,104(3)
Ag4	18f	0,12(2)	0,686(9)	x	0	0,11(1)
Br1	6c	1	0,333333	0,666667	0,01865(2)	0,0605(2)
S1	18h	1	0,7061(1)	0,85306(5)	-0,08504(3)	0,0451(3)
Br2	3b	0,443(7)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0838(7)
S2	3b	0,557	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0838
As	6c	1	0	0	-0,12601(2)	0,0372(2)
Ag1d			0,514	0,486	-0,1099	
Ag1'd			0,494	0,506	-0,1122	
Ag4d			0,6977	0,6977	0	

Tab. 9.59: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 523 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,0755(7)	U^{11}	0,175(2)	0,025(1)	0,0042(4)	$-U^{13}$
Ag1'	0,125(7)	U^{11}	0,103(8)	-0,080(8)	0,036(6)	$-U^{13}$
Ag2	0,075(3)	0,25(7)	0,040(2)	0,037(2)	-0,013(2)	-0,006(1)
Ag3	0,109(4)	U^{11}	0,048(4)	0,021(5)	-0,004(3)	$-U^{13}$
Ag4	0,13(2)	U^{11}	0,090(6)	0,08(1)	-0,020(2)	$-U^{13}$
Br1	0,0620(3)	U^{11}	0,0576(3)	0,0310(1)	0	0
S1	0,0317(4)	0,0454(3)	0,0536(4)	0,0159(2)	0,0022(3)	0,0011(2)
Br2/S2	0,103(1)	U^{11}	0,0450(8)	0,0516(5)	0	0
As	0,0405(2)	U^{11}	0,0307(2)	0,0202(1)	0	0

Tab. 9.60: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 523 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}	C^{222}
Ag1	0,016(1)	0,0106(6)	-0,0015(2)	$-C^{112}$	-0,0019(3)	-0,00056(5)	$-C^{111}$
Ag1'	-0,091(9)	0,06(1)	-0,004(2)	$-C^{112}$	0,001(2)	0,0005(4)	$-C^{111}$
Ag4	-0,01(2)	-0,04(2)	-0,007(2)	C^{112}	0	-0,0018(4)	C^{111}
	C^{223}	C^{233}	C^{333}				
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,00187(7)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	0,0006(2)				
Ag4	$-C^{113}$	C^{133}	0				

Tab. 9.61: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 573 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	18h	0,81(2)	0,5131(4)	0,4869(4)	-0,1076(3)	0,116(1)
Ag1'	18h	0,17(2)	0,476(5)	0,524(5)	-0,114(1)	0,196(7)
Ag2	18h	0,12(2)	0,740(2)	0,870(1)	0,0047(4)	0,21(2)
Ag3	18f	0,19(2)	0,772(1)	x	0	0,153(5)
Ag4	18f	0,26(2)	0,730(3)	x	0	0,152(5)
Br1	6c	1,00002	0,333333	0,666667	0,01863(2)	0,0641(3)
S1	18h	1	0,7061(1)	0,85303(6)	-0,08487(3)	0,0468(3)
Br2	3b	0,394(7)	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0879(9)
S2	3b	0,606	0,666667	0,333333	-0,166667	0,0879
As	6c	1	0	0	-0,12562(2)	0,0387(2)
Ag1d			0,5137	0,4863	-0,1106	
Ag1'd			0,4885	0,5115	-0,1139	
Ag4d			0,7148	0,7148	0	

Tab. 9.62: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 573 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1	0,077(1)	U^{11}	0,177(2)	0,025(1)	0,0057(5)	$-U^{13}$
Ag1'	0,143(9)	U^{11}	0,109(8)	-0,073(8)	0,032(8)	$-U^{13}$
Ag2	0,053(8)	0,42(5)	0,040(5)	0,027(4)	0,007(3)	0,004(1)
Ag3	0,126(5)	U^{11}	0,092(6)	-0,024(7)	-0,055(4)	$-U^{13}$
Ag4	0,196(6)	U^{11}	0,089(5)	0,118(6)	-0,019(2)	$-U^{13}$
Br1	0,0644(3)	U^{11}	0,0636(3)	0,0322(2)	0	0
S1	0,0313(5)	0,0462(4)	0,0579(5)	0,0156(2)	0,0021(3)	0,0011(2)
Br2/S2	0,106(1)	U^{11}	0,0523(9)	0,0528(6)	0	0
As	0,0413(3)	U^{11}	0,0336(3)	0,0207(1)	0	0

Tab. 9.63: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 573 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}	C^{222}
Ag1	0,021(1)	0,0121(7)	-0,0015(2)	$-C^{112}$	-0,0022(4)	-0,00050(6)	$-C^{111}$
Ag1'	-0,07(2)	0,10(1)	-0,003(2)	$-C^{112}$	-0,001(2)	0,0002(5)	$-C^{111}$
Ag4	0,12(3)	-0,02(2)	-0,004(2)	C^{112}	0	-0,0013(3)	C^{111}
	C^{223}	C^{233}	C^{333}				
Ag1	C^{113}	$-C^{133}$	0,00176(9)				
Ag1'	C^{113}	$-C^{133}$	0,0002(2)				
Ag4	$-C^{113}$	C^{133}	0				

Tab. 9.64: Bindungsabstände /Å von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert.

		298 K	348 K	373 K	398 K	423 K	473 K	523 K	573 K
Ag1d	- Ag1'd	0,3754	0,4196	0,2457	0,3652	0,2102	0,2509	0,2741	0,3481
	- Ag4d	3,433(5)	3,26(2)	3,21(1)	3,27(2)	3,25(1)	3,24(2)	3,3285	3,4161
	- Br1	3,1858(4)	3,1421(3)	3,1136(3)	3,1900(4)	3,1945(5)	3,1944(5)	3,1886(5)	3,2129(5)
	- Br2/S2	2,5167	2,5211	2,5512	2,532	2,5379	2,5439	2,5459	2,5461
	- S1	2,5385(4)	2,5423(4)	2,5317(4)	2,5379(4)	2,5370(5)	2,5368(5)	2,5407(8)	2,4379(5)
Ag1'd	- Ag4d	3,280(5)	3,28(2)	3,30(1)	3,23(2)	3,17(1)	3,3000	3,3792	3,4927
	- Br1	3,2820(4)	3,4452(3)	3,3406(3)	3,4026(4)	3,2547(4)	3,3662(5)	3,4108(4)	-
	- Br2/S2	2,8887	2,8498	2,6659	2,855	2,7442	2,745	2,7307	2,7723
	- S1	2,3607(4)	2,3823(4)	2,4651(4)	2,3817(4)	2,4328(5)	2,4346(5)	2,4472(4)	2,4379(5)
Ag2	- Ag3	0,94(1)	0,96(2)	0,96(2)	0,96(2)	0,96(2)	0,96(3)	0,96(1)	0,91(2)
	- Br1	2,706(9)	2,701(9)	2,70(1)	2,71(1)	2,71(1)	2,703(7)	2,713(8)	2,74(1)
	- S1	2,536(7)	2,519(7)	2,517(5)	2,509(6)	2,510(7)	2,535(9)	2,541(7)	2,43(1)
	- S1	2,756(6)	2,770(6)	2,775(5)	2,780(6)	2,784(7)	2,769(7)	2,762(6)	2,852(9)
Ag3	- Ag4d	0,34(1)	0,59(4)	0,62(3)	0,63(4)	0,66(3)	0,58(2)	0,502(8)	0,438(7)
	- Br1	3,077(5)	3,05(1)	3,04(1)	3,04(1)	3,03(1)	3,05(2)	3,05(1)	3,10(1)
	- S1	2,483(2)	2,484(6)	2,487(6)	2,487(7)	2,491(6)	2,49(1)	2,490(5)	2,491(5)
Ag4d	- Ag4d*	3,46(1)	2,87(5)	2,78(4)	2,76(6)	2,68(5)	2,89	3,04	3,81
	- Br1	2,86(1)	2,69(6)	2,67(5)	2,66(6)	2,64(5)	2,6997(1)	2,7432(1)	2,8195(1)
	- S1	2,517(7)	2,58(3)	2,60(2)	2,60(3)	2,61(2)	2,5861(8)	2,5658(7)	2,5395(7)
As	- S1	2,2487(8)	2,2498(7)	2,2502(7)	2,2501(8)	2,2506(9)	2,2492(9)	2,2496(8)	2,2494(9)

* Abstände zwischen den Silberringen

Tab. 9.65: Ausgesuchte Bindungswinkel /° von $(\text{AgBr})_{1,25}(\text{Ag}_2\text{S})_{0,25}\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei unterschiedlichen Temperaturen. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert. Br2 ≡ Br2/S2

		298 K	348 K	373 K	398 K	423 K	473 K	523 K	573 K
Br1	- Ag1d - Br2	86,65(1)	87,6238	87,9243	86,69(1)	86,75(1)	86,79(1)	87,07(1)	87,02(1)
Br1	- Ag1d - S1	95,01(2)	96,13(1)	97,05(1)	95,07(2)	95,04(2)	95,12(2)	95,26(2)	94,61(2)
S1	- Ag1d - Br2	121,89(2)	121,77(2)	121,12(2)	121,79(2)	121,74(2)	121,66(2)	121,70(2)	121,99(2)
S1	- Ag1d - S1	115,81(3)	115,53(2)	116,36(2)	115,99(3)	116,09(3)	116,22(3)	116,05(3)	115,67(3)
S1	- Ag1'd - Br2	114,29(2)	115,15(2)	119,19(2)	115,24(2)	117,68(2)	117,73(2)	118,07(2)	117,14(2)
S1	- Ag1'd - S1	131,27(3)	129,02(2)	121,53(2)	129,27(3)	124,45(3)	124,44(3)	123,45(3)	124,28(3)
Br1	- Ag2 - S1	90,7(3)	91,0(3)	91,2(3)	91,3(3)	91,3(3)	91,0(3)	90,6(2)	92,5(4)
Br1	- Ag2 - S1	101,9(3)	101,9(3)	101,7(3)	101,5(4)	101,4(4)	102,0(3)	102,0(3)	99,2(4)
S1	- Ag2 - S1	139,4(2)	139,4(2)	139,5(2)	139,6(3)	139,8(3)	139,4(2)	139,3(2)	141,2(3)
S1	- Ag2 - S1	75,8(2)	75,6(2)	75,4(2)	75,2(2)	75,1(2)	75,6(2)	75,9(2)	73,2(3)
Br1	- Ag3 - Br1	95,37(9)	96,7(2)	97,2(2)	97,3(3)	97,5(2)	96,9(4)	96,8(2)	94,9(2)
Br1	- Ag3 - S1	83,6(1)	84,1(3)	84,3(3)	84,4(4)	84,5(3)	84,2(6)	84,1(3)	83,3(3)
Br1	- Ag3 - S1	98,93(8)	99,8(2)	100,0(2)	100,1(3)	100,2(2)	99,9(4)	99,8(2)	98,7(2)
S1	- Ag3 - S1	176,4(2)	174,2(4)	173,5(4)	173,3(5)	172,8(4)	173,9(7)	174,1(4)	177,2(3)
Br1	- Ag4d - Br1	105,5(3)	116(1)	117(1)	118(2)	119(1)	115,2	112,5	108,1
Br1	- Ag4d - S1	87,6(4)	90(2)	90(1)	90(2)	90(2)	89,93(3)	89,39(2)	88,33(2)
Br1	- Ag4d - S1	104,0(2)	107,3(9)	107,5(8)	108(1)	107,8(9)	107,12(2)	106,50(2)	105,07(2)
S1	- Ag4d - S1	160,8(4)	148(2)	146(1)	145(2)	144(1)	148,25(2)	151,51(2)	157,33(2)
S1	- As - S1	97,69(3)	97,97(2)	97,84(2)	97,87(3)	97,87(3)	97,99(3)	98,09(2)	98,17(3)

9.4 Kristallographische Daten von $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag)

Tab. 9.66: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ von $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag 10:90 Kristall 1) bei 293 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,861(7)	0,2699(1)	0,2414(1)	0,2754(2)	0,0693(3)
Cu1	8h	0,139	0,2699	0,2414	0,2754	0,0693
Ag2	4g	0,61(2)	0,217(2)	0,487(2)	0	0,118(5)
Cu2	4g	0,17	0,217	0,487	0	0,118
Ag2'	4g	0,13(2)	0,286(3)	0,548(1)	0	0,067(4)
Cu2'	4g	0,01	0,286	0,548	0	0,067
Ag2''	4g	0,03(3)	0,171(2)	0,402(5)	0	0,09(1)
Cu2''	4g	0,04	0,171	0,402	0	0,09
Ag3	8h	0,33(1)	-0,0011(5)	0,1391(8)	-0,126(1)	0,085(3)
Cu3	8h	0,01	-0,0011	0,1391	-0,126	0,085
Ag3'	4g	0,25(2)	-0,0240(7)	0,1318(7)	0	0,081(6)
Cu3'	4g	0,07	-0,0240	0,1318	0	0,081
Ag4	8h	0,41(1)	0,5227(6)	0,456(1)	0,236(1)	0,170(3)
Cu4	8h	0,09	0,5227	0,456	0,236	0,170
I1	4g	1	0,54557(4)	0,28385(5)	0	0,0435(2)
I2	4g	1	0,05303(5)	0,64130(4)	0	0,0463(2)
Sb	4g	1	0,31540(3)	1,00374(4)	0	0,0295(1)
S1	4g	1	0,2035(1)	0,1582(1)	0	0,0279(5)
S2	8h	1	0,30195(9)	0,4272(1)	0,2664(2)	0,0306(4)
Ag1d/Cu1d			0,2674	0,2392	0,2855	
Ag2d/Cu2d			0,2173	0,4917	0	
Ag3d/Cu3d			0,002	0,1429	-0,1263	
Ag4d/Cu4d			0,5265	0,4483	0,2483	

Tab. 9.67: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag 10:90 Kristall 1) bei 293 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1/Cu1	0,0984(5)	0,0472(4)	0,0623(5)	-0,0116(3)	-0,0117(3)	-0,0155(3)
Ag2/Cu2	0,151(8)	0,17(1)	0,0307(7)	0,121(9)	0	0
Ag2'/Cu2'	0,12(1)	0,035(8)	0,042(4)	0,022(8)	0	0
Ag2''/Cu2''	0,024(7)	0,20(4)	0,043(9)	0,02(1)	0	0
Ag3/Cu3	0,031(3)	0,090(3)	0,133(7)	-0,007(1)	-0,031(3)	-0,016(3)
Ag3'/Cu3'	0,028(2)	0,055(3)	0,16(2)	-0,010(2)	0	0
Ag4/Cu4	0,061(2)	0,248(8)	0,201(4)	-0,078(3)	0,035(3)	-0,150(5)
I1	0,0329(2)	0,0622(4)	0,0353(3)	0,0039(2)	0	0
I2	0,0435(3)	0,0325(3)	0,0630(4)	-0,0023(2)	0	0
Sb	0,0167(2)	0,0327(3)	0,0391(3)	-0,0012(2)	0	0
S1	0,0286(7)	0,021(1)	0,0345(9)	-0,0037(6)	0	0
S2	0,0314(5)	0,0291(7)	0,0314(7)	0,0010(5)	-0,0002(5)	-0,0031(6)

Tab. 9.68: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von von $(MI)_2M_3SbS_3$ (M = Cu, Ag 10:90 Kristall 1) bei 293 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1/Cu1	0,0055(3)	0,0029(1)	-0,0129(3)	-0,0010(1)	0,0016(1)	0,0038(4)
Ag2/Cu2	0,002(4)	-0,001(3)	0	-0,003(3)	0	-0,0008(8)
Ag3/Cu3	-0,0015(7)	0,0011(4)	-0,001(1)	0,0010(4)	0,001(1)	-0,004(3)
Ag4/Cu4	-0,004(1)	0,010(1)	-0,017(2)	-0,013(2)	0,016(3)	-0,021(5)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1/Cu1	-0,0002(2)	-0,0007(2)	0,0033(3)	-0,0123(9)		
Ag2/Cu2	-0,008(4)	0	0,0006(8)	0		
Ag3/Cu3	-0,0037(8)	-0,003(1)	-0,014(4)	0,03(1)		
Ag4/Cu4	0,004(5)	-0,001(6)	0,014(8)	-0,05(1)		

Tab. 9.69: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 10:90 Kristall 2) bei 293 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Ag1	8h	0,870(7)	0,2696(1)	0,24171(9)	0,2757(2)	0,0685(2)
Cu1	8h	0,130	0,2696	0,24171	0,2757	0,0685
Ag2	4g	0,67(2)	0,219(2)	0,490(2)	0	0,125(5)
Cu2	4g	0,13	0,219	0,490	0	0,125
Ag2'	4g	0,10(2)	0,290(3)	0,549(1)	0	0,062(5)
Cu2'	4g	0,01	0,290	0,549	0	0,062
Ag2''	4g	0,03(3)	0,171(2)	0,402(4)	0	0,09(1)
Cu2''	4g	0,05	0,171	0,402	0	0,09
Ag3	8h	0,31(1)	-0,0027(6)	0,1402(7)	-0,125(1)	0,083(2)
Cu3	8h	0,04	-0,0027	0,1402	-0,125	0,083
Ag3'	4g	0,25(2)	-0,0236(7)	0,1326(7)	0	0,078(5)
Cu3'	4g	0,05	-0,0236	0,1326	0	0,078
Ag4	8h	0,46(1)	0,5236(6)	0,455(1)	0,237(1)	0,178(2)
Cu4	8h	0,04	0,5236	0,455	0,237	0,178
I1	4g	1	0,54525(5)	0,28361(4)	0	0,0430(2)
I2	4g	1	0,05354(5)	0,64118(4)	0	0,0458(2)
Sb	4g	1	0,31544(4)	1,00416(4)	0	0,0290(1)
S1	4g	1	0,2031(1)	0,1585(1)	0	0,0283(4)
S2	8h	1	0,3018(1)	0,42747(9)	0,2662(1)	0,0307(3)
Ag1d/Cu1d			0,2675	0,2393	0,2862	
Ag2d/Cu2d			0,2165	0,4912	0	
Ag3d/Cu3d			0,0011	0,142	-0,1236	
Ag4d/Cu4d			0,5269	0,4463	0,2497	

Tab. 9.70: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 10:90 Kristall 2) bei 293 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag1/Cu1	0,0972(5)	0,0458(3)	0,0627(4)	-0,0119(3)	-0,0111(3)	-0,0161(2)
Ag2/Cu2	0,16(1)	0,18(1)	0,0308(6)	0,13(1)	0	0
Ag2'/Cu2'	0,11(1)	0,031(9)	0,047(5)	0,015(8)	0	0
Ag2''/Cu2''	0,023(7)	0,18(3)	0,059(9)	-0,01(1)	0	0
Ag3/Cu3	0,033(2)	0,083(2)	0,132(6)	-0,003(1)	-0,031(3)	-0,021(2)
Ag3'/Cu3'	0,026(2)	0,061(3)	0,15(1)	-0,010(2)	0	0
Ag4/Cu4	0,057(2)	0,263(6)	0,216(3)	-0,073(3)	0,030(2)	-0,161(4)
I1	0,0323(2)	0,0613(3)	0,0353(2)	0,0042(2)	0	0
I2	0,0432(3)	0,0315(3)	0,0627(3)	-0,0023(2)	0	0
Sb	0,0164(2)	0,0323(2)	0,0384(2)	-0,0006(2)	0	0
S1	0,0266(8)	0,0238(8)	0,0344(8)	-0,0033(6)	0	0
S2	0,0321(6)	0,0277(5)	0,0323(5)	0,0021(5)	-0,0006(5)	-0,0040(4)

Tab. 9.71: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 10:90 Kristall 2) bei 293 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Ag1/Cu1	0,0060(4)	0,0030(1)	-0,0128(3)	-0,00126(9)	0,0019(1)	0,0034(3)
Ag2/Cu2	0,007(6)	0,004(5)	0	0,003(4)	0	-0,0002(8)
Ag3/Cu3	-0,0015(7)	0,0015(4)	-0,001(1)	0,0003(3)	0,0006(9)	-0,006(3)
Ag4/Cu4	-0,0025(9)	0,009(1)	-0,017(2)	-0,014(2)	0,018(2)	-0,022(4)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Ag1/Cu1	-0,0002(1)	-0,0008(1)	0,0037(2)	-0,0119(7)		
Ag2/Cu2	-0,001(3)	0	0,0009(7)	0		
Ag3/Cu3	-0,0011(6)	-0,0026(9)	-0,013(3)	0,04(1)		
Ag4/Cu4	0,007(5)	-0,003(5)	0,015(7)	-0,045(9)		

Tab. 9.72: Abstände /Å < 3,5 Å von (MI)₂M₃SbS₃ (M = Cu, Ag 10:90 Kristall 1 und 2) Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

		Kristall 1	Kristall 2			Kristall 1	Kristall 2	
M1d	- M1d	3,2847	3,2787	M2''	- I2	3,48(6)	3,48(5)	
	- M2'	3,11(2)	3,11(1)		- I2	2,53(2)	2,52(2)	
	- M2''	3,28(4)	3,28(4)		- S1	3,31(6)	3,30(5)	
	- M3d	3,101	3,0959		- S2	2,52(1)	2,52(1)	
	- I1	2,9535(4)	2,9500(4)		M3d	- M3'	1,020(3)	0,994(2)
	- I2	2,8855(4)	2,8774(4)			- M4	1,5834	1,5633
	- S1	2,5423(9)	2,5498(8)			- I1	3,0646(2)	3,0938(2)
	- S2	2,568(1)	2,572(1)			- I2	3,1258(6)	3,1338(5)
M2d	- M2'	1,07(3)	1,12(2)	- S1	2,423(1)	2,416(2)		
	- M2''	1,31(6)	1,31(5)	- S2	2,528(1)	2,521(1)		
	- I2	2,7060(6)	2,6982(5)	M3'	- I2	3,077(9)	3,071(9)	
	- I2	3,4675(5)	3,4542(5)		- S1	2,523(8)	2,506(8)	
	- S2	2,404(1)	2,404(1)		- S2	2,735(6)	2,743(6)	
M2'	- M4d	2,80(2)	2,77(2)	M4d	- M3'	2,278(5)	2,263(5)	
	- I1	2,93(3)	2,89(2)		- I1	2,9288(5)	2,9202(4)	
	- I2	2,85(3)	2,87(3)		- S1	3,091(1)	3,067(1)	
	- S2	2,62(1)	2,621(8)		- S2	2,485(1)	2,481(1)	
Sb	- S1	2,419(2)	2,419(2)	- S2	2,527(1)	2,537(1)		
	- S2	2,434(1)	2,436(1)					

Tab. 9.73: Bindungswinkel /° von (MI)₂M₃SbS₃ (M = Cu, Ag 10:90 Kristall 1 und 2). Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

		Kristall 1	Kristall 2			Kristall 1	Kristall 2
I1	- M1d	101,45(1)	101,34(1)	I1	- M3d	91,08(1)	90,51(1)
	- I2	101,86(3)	101,86(3)		- I2	101,69(2)	101,13(2)
	- S1	104,91(3)	104,89(3)		- S1	87,29(3)	86,75(3)
	- S2	118,77(4)	118,79(4)		- S2	88,48(4)	88,28(4)
	- S	112,54(3)	112,90(3)		- S2	106,32(3)	106,47(3)
		2					
S1	- S2	114,58(5)	114,29(4)	S1	- S2	162,67(5)	163,34(4)
I2	- M2d	121,82(3)	121,69(3)	I2	- M3'	87,8(3)	88,1(3)
	- S2	116,08(4)	116,24(4)		- S2	102,5(2)	102,7(2)
S1	- S2	103,0(6)	102,9(4)	S1	- S2	137,1(2)	137,0(1)
	- S2	116,0(8)	117,3(7)		- S2	81,7(2)	81,6(2)
I2	- S2	109,7(8)	108,3(7)	I1	- M4d	90,45(3)	91,16(2)
	- S2	102,4(6)	102,3(4)		- S2	91,17(3)	91,42(3)
I2	- S2	109,7(8)	108,3(7)	I1	- S2	119,05(3)	119,13(3)
	- S2	102,4(6)	102,3(4)		- S2	122,38(4)	123,07(4)
I2	- M2''	125,9(4)	125,9(4)	S1	- S2	78,82(4)	79,26(4)
	- S2	108,2(8)	108,2(8)		- S2	144,31(4)	143,19(4)
S2	- S2	108,2(8)	108,2(8)	S1	- Sb	95,54(4)	95,64(4)
					- S2	94,59(4)	94,79(4)

Tab. 9.74: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag } 90:10$) bei 293 K. Die Lageparameter der mit d gekennzeichneten Atome beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	8h	1	0,2583(2)	0,2508(1)	0,2572(2)	0,0722(6)
Cu2	4g	0,89(4)	0,272(1)	0,5113(9)	0	0,057(1)
Cu2'	4g	0,11	0,21(1)	0,462(8)	0	0,05(1)
Cu3	8h	0,472(5)	-0,0086(3)	0,1531(3)	0,1152(6)	0,075(1)
Cu4	8h	0,45(1)	0,5207(5)	0,446(1)	0,2707(6)	0,131(2)
Ag4	8h	0,05				
I1	4g	1	0,54992(2)	0,26754(2)	0	0,02614(8)
I2	4g	1	0,08012(6)	0,63915(5)	0	0,02712(8)
Sb	4g	1	0,31115(2)	0,00772(2)	0	0,01900(7)
S1	4g	1	0,18786(8)	0,17043(7)	0	0,0189(2)
S2	8h	1	0,31625(6)	0,42477(5)	0,25978(8)	0,0196(2)
Cu1d			0,2551	0,2479	0,2681	
Cu2d			0,2563	0,4932	0	
Cu3d			-0,0084	0,1583	0,1458	
Cu4d/Ag4d			0,526	0,4405	0,2898	
I2d			0,0816	0,6402	0	

Tab. 9.75: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{\text{ij}} / \text{\AA}^2$ von $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag } 90:10$) bei 293 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,115(1)	0,0399(8)	0,0620(8)	-0,0166(8)	-0,0083(7)	-0,0234(6)
Cu2	0,079(3)	0,072(2)	0,0203(9)	0,053(2)	0	0
Cu2'	0,07(2)	0,06(2)	0,030(4)	0,03(2)	0	0
Cu3	0,038(2)	0,064(2)	0,124(3)	-0,009(1)	0,038(1)	0,022(1)
Cu4/Ag4	0,030(3)	0,229(6)	0,134(3)	-0,026(4)	0,008(2)	-0,016(5)
I1	0,0202(1)	0,0362(2)	0,0220(1)	0,0074(1)	0	0
I2	0,0241(1)	0,0152(1)	0,0421(1)	0,00285(9)	0	0
Sb	0,0126(1)	0,0160(1)	0,0284(1)	-0,00050(8)	0	0
S1	0,0195(4)	0,0106(4)	0,0266(4)	0,0004(3)	0	0
S2	0,0239(3)	0,0177(3)	0,0172(2)	0,0038(2)	-0,0005(2)	-0,0017(2)

Tab. 9.76: Abstände $/\text{\AA} < 3,5 \text{\AA}$ von $(\text{MI})_2\text{M}_3\text{SbS}_3$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag } 90:10$). Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1d	- Cu2'	3,39(8)	Cu2'	- I2d	2,6(1)	M4d	- I1	3,0637(2)
	- Cu3d	2,8318		- I2d	3,3(1)		- S1	2,6945(7)
	- Cu4d	3,4213		- S2	2,26(6)		- S2	2,2295(7)
	- I1	2,7574(2)		- S2	2,26(6)		- S2	2,3928(7)
	- I2d	2,7776		- Cu1d	3,39(8)			
	- S1	2,3092(5)		- Cu1d	3,39(8)	Sb	- S1	2,4368(9)
	- S2	2,3329(7)		- Cu2d	0,6(1)		- S2	2,4516(6)
Cu2d	- Cu2'	0,6(1)	Cu3d	- I1	2,8302(1)			
	- Cu4	3,170(6)		- I2d	2,8738			
	- Cu4	3,170(6)		- S1	2,3328(8)			
	- I2d	2,6186		- S2	2,2361(7)			
	- S2	2,1866(6)						
	- S2	2,1866(6)						

Tab. 9.77: Nichtharmonische Auslenkungsparameter der Silber-Atome von von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 90:10) bei 293 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}	C^{133}
Cu1	0,0169(8)	0,0063(2)	-0,0289(6)	-0,0031(1)	0,0047(2)	0,0060(6)
Cu2	0,0105(8)	0,0087(9)	0	0,0079(9)	0	0,0007(4)
Cu3	0,0006(5)	-0,0020(3)	-0,0074(6)	0,0001(3)	-0,0067(4)	-0,0418(1)
Cu4/Ag4	-0,0003(6)	0,0040(9)	-0,0054(9)	-0,010(2)	0,005(1)	0,001(2)
I2	-0,00016(9)	-0,00004(4)	0	0,00002(3)	0	-0,0018(1)
	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}		
Cu1	0,0012(2)	-0,0032(2)	0,0078(3)	-0,022(2)		
Cu2	0,0072(8)	0	0,0011(3)	0		
Cu3	0,0003(4)	-0,0004(5)	-0,021(1)	-0,168(6)		
Cu4/Ag4	-0,016(7)	0,018(4)	-0,004(2)	0,007(4)		
I2	-0,00005(5)	0	-0,00102(8)	0		
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}	D^{1133}
Cu1	0,0086(7)	-0,0016(2)	-0,0023(4)	0,0005(1)	-0,0012(1)	0,0041(3)
Cu2	-0,0060(4)	-0,0060(4)	0	-0,0058(4)	0	-0,0004(2)
Cu3	0,0006(4)	-0,0005(2)	0,000/(3)	-0,0004(1)	-0,0011(2)	-0,0021(6)
Cu4/Ag4	-0,0000(5)	-0,0005(2)	-0,0003(5)	-0,0009(5)	0,0024(9)	-0,004(1)
	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}	D^{2222}	D^{2223}
Cu1	-0,00018(7)	0,00057(8)	-0,0008(1)	-0,0003(4)	0,0004(1)	-0,00053(9)
Cu2	-0,0053(3)	0	-0,0001(2)	0	-0,0049(2)	0
Cu3	0,0004(1)	-0,0004(2)	-0,0027(4)	-0,012(1)	-0,0009(3)	-0,0003(3)
Cu4/Ag4	0,006(2)	-0,011(2)	0,011(1)	-0,014(2)	0,045(5)	0,036(6)
	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}			
Cu1	0,0006(1)	-0,0003(3)	0,005(1)			
Cu2	-0,0002(2)	0	0,0011(7)			
Cu3	-0,0018(5)	-0,010(1)	-0,066(5)			
Cu4/Ag4	-0,032(5)	0,024(5)	-0,040(5)			

Tab. 9.78: Bindungswinkel $/\circ$ von $(MI)_2M_3SbS_3$ ($M = Cu, Ag$ 90:10). Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

I1 - Cu1d - I2d	94,1796	S2 - Cu2' - I2d	116(3)	I1 - Cu4d - S1	88,38(1)
I1 - - S1	104,76(2)	S2 - - S2	115(4)	I1 - - S2	87,08(2)
I1 - - S2	107,50(2)			I1 - - S2	112,93(2)
S1 - - I2d	120,17(2)	I1 - Cu3d - I2d	96,01(1)	S1 - - S2	129,57(2)
S2 - - I2d	108,49(2)	I1 - - S1	101,92(1)	S1 - - S2	89,16(2)
S1 - - S2	118,09(2)	I1 - - S2	92,95(2)	S2 - - S2	137,99(2)
		S1 - - I2d	90,50(2)		
S2 - Cu2d - I2d	119,02(2)	S2 - - I2d	108,17(2)	S1 - Sb - S2	94,08(2)
S2 - - S2	121,24(2)	S1 - - S2	154,85(3)	S2 - - S2	91,89(2)

9.5 Kristallographische Daten der quaternären Kupfer-Argyrodite

9.5.1 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$

Tab. 9.79: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,617(7)	0,0244(1)	0,25	y	0,0476(5)
Cu2	48h	0,221(4)	0,0045(4)	0,1768(5)	y	0,070(1)
Cu3	16e	0,112(8)	0,1218(6)	x	x	0,113(6)
S1	16e	1	0,62333(5)	x	x	0,0086(1)
S2	4c	1	0,25	x	x	0,0165(2)
I3	4a	0,5082(2)	0	0	0	0,0185(1)
S3	4a	0,4918	0	0	0	0,0185
Si	4a	1	0	0,5	0	0,0063(2)
Cu2d	48h		0,0119	0,1911	Y	

Tab. 9.80: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{\text{ij}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0184(5)	0,062(1)	U^{22}	0	0	0,042(1)
Cu2	0,074(2)	0,068(2)	U^{22}	0,020(1)	U^{12}	0,045(2)
Cu3	0,11(1)	U^{11}	U^{11}	-0,048(5)	U^{12}	U^{12}
S1	0,0086(2)	U^{11}	U^{11}	-0,0026(1)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0165(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
I3/S3	0,0185(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Si	0,0063(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.81: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	-0,038(2)	-0,034(1)	C^{112}	-0,012(1)	-0,0125(9)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	C^{122}	0	0,0102(8)	C^{223}	0

Tab. 9.82: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_{7,49}\text{SiS}_{5,49}\text{I}_{0,51}$ bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1	- Cu1	3,157(1)	S1	- Cu1	- S1	100,97(6)
	- Cu3	2,036(6)	S1	- Cu1	- S2	129,51(3)
	- S1	2,298(1)	S1	- Cu1	- S1	100,97(6)
	- S2	2,233(1)	S1	- Cu1	- S2	129,51(3)
	- Cu2d	0,8336(2)				
Cu2d	- Cu2d	1,6487	S1	- Cu2d	- S1	96,88(2)
	- Cu3	1,457(6)	S1	- Cu2d	- S2	114,73(1)
	- S1	2,3693(5)	S1	- Cu2d	- I3/S3	108,83(1)
	- S2	2,4964	S2	- Cu2d	- I3/S3	111,803
	- I3/S3	2,6772				
Cu3	- S2	2,197(6)	S2	- Cu3	- I3/S3	180
	- I3/S3	2,089(6)				
Si	- S1	2,1141(5)	S1	- Si	- S1	109,47(2)

9.5.2 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ **Tab. 9.83:** Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,75(2)	0,0233(1)	0,25	y	0,050(1)
Cu2	48h	0,20(1)	0,001(1)	0,180(1)	y	0,085(3)
S1	16e	1	0,62304(6)	x	x	0,0123(2)
I2	4c	0,047(5)	0,25	x	x	0,0188(3)
S2	4c	0,953	0,25	x	x	0,0188
I3	4a	0,93(1)	0	0	0	0,0273(2)
S3	4a	0,07	0	0	0	0,0273
Si	4b	1	0	0,5	0	0,0076(2)
Cu2d	48h		0,0109	0,1925	0,1925	

Tab. 9.84: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{\text{ij}}/\text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0225(5)	0,064(3)	U^{22}	0	0	0,040(3)
Cu2	0,115(6)	0,070(4)	U^{22}	-0,005(3)	U^{12}	0,015(3)
S1	0,0123(3)	U^{11}	U^{11}	-0,0020(1)	U^{12}	U^{12}
I2/S2	0,0188(5)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
I3/S3	0,0273(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Si	0,0076(4)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.85: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ bei 298 K. Die Tensor-elemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	-0,047(8)	-0,023(2)	C^{112}	0	0
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	0	-0,014(2)	0	0	C^{222}
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}
Cu2	0	0	0	0,0045(9)	0
	D^{1133}	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}
	D^{1122}	-0,008(1)	0	0	D^{1222}
	D^{2222}	D^{2223}	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}
	0	-0,0044(7)	-0,0021(8)	D^{2223}	0

Tab. 9.86: Ausgewählte Bindungsabstände $/\text{\AA}$ und Bindungswinkel $/^\circ$ von $\text{Cu}_7\text{SiS}_5\text{I}$ bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1	-	Cu1	3,189(1)						
Cu1	-	Cu2d	0,8182(2)						
Cu1	-	S1	2,304(1)	S1	-	Cu1	-	S1	101,63(5)
Cu1	-	I2/S2	2,255(1)	S1	-	Cu1	-	I2/S2	129,18(3)
Cu2d	-	Cu2d	1,6176	S1	-	Cu2d	-	S1	97,78(2)
Cu2d	-	S1	2,3702(6)	S1	-	Cu2d	-	I2/S2	114,98(1)
Cu2d	-	I2/S2	2,5119	S1	-	Cu2d	-	I3/S3	108,57(1)
Cu2d	-	I3/S3	2,7099	I2/S2	-	Cu2d	-	I3/S3	111,076
Si	-	S1	2,1197(6)	S1	-	Si	-	S1	109,47(2)

9.5.3 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$

Tab. 9.87: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,546(5)	-0,02454(9)	0,25	y	0,0442(5)
Cu2	48h	0,236(7)	-0,0345(5)	0,1679(5)	y	0,0663(9)
Cu3	48h	0,148(7)	0,035(2)	0,1543(7)	y	0,080(4)
S1	16e	1	0,37631(5)	x	x	0,0122(1)
S2	4d	1	0,75	x	x	0,0192(2)
Br3	4a	0,181(9)	0	x	x	0,0317(3)
S3	4°	0,819	0	x	x	0,0317
Si	4b	1	0	0,5	x	0,0080(2)
Cu2d	48h		-0,0206	0,1783	y	

Tab. 9.88: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{\text{ij}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0210(4)	0,056(1)	U^{22}	0	0	0,035(1)
Cu2	0,074(2)	0,063(1)	U^{22}	0,033(2)	U^{12}	0,023(2)
Cu3	0,13(1)	0,056(2)	U^{22}	-0,030(3)	U^{12}	-0,014(2)
S1	0,0122(2)	U^{11}	U^{11}	-0,0025(1)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0192(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Br3/S3	0,0317(5)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Si	0,0080(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.89: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	-0,030(2)	-0,0184(9)	C^{112}	-0,0132(7)	-0,0035(6)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	C^{122}	-0,0135(8)	0	0	C^{222}

Tab. 9.90: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_{7,82}\text{SiS}_{5,82}\text{Br}_{0,18}$ bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1	- Cu1	3,1360(9)	S1 - Cu1	- S1	100,62(4)
	- Cu2d	0,9981	S1 - Cu1	- S2	129,69(2)
	- Cu3	1,46(1)			
	- S1	2,2831(8)			
	- S2	2,2175(9)			
Cu2d	- Cu2d	1,9946	S1 - Cu2d	- S1	90,73(2)
	- Cu3	0,64(2)	S1 - Cu2d	- S2	111,25(1)
	- S1	2,4689(5)	S1 - Cu2d	- Br3/S3	110,84(1)
	- S2	2,4669	S2 - Cu2d	- Br3/S3	118,517
	- Br3/S3	2,4884			
Cu3	- Cu3	1,66(2)	S1 - Cu3	- S1	95,7(4)
	- S1	2,37(1)	S1 - Cu3	- S2	95,2(4)
	- S2	3,11(2)	S1 - Cu3	- Br3/S3	127,8(4)
	- Br3/S3	2,174(7)	S2 - Cu3	- Br3/S3	106,2(7)
Si	- S1	2,1072(5)	S1 - Si	- S1	109,47(2)

9.5.4 Kristallographische Daten von Cu₇GeS₅I**Tab. 9.91:** Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq}/\text{\AA}^2$ von Cu₇GeS₅I bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,77(1)	0,0246(1)	0,25	y	0,053(1)
Cu2	48h	0,197(6)	-0,011(1)	0,1762(8)	y	0,112(3)
S1	16e	1	0,62651(7)	x	x	0,0152(2)
I2	4c	0,055(6)	0,25	x	x	0,0215(4)
S2	4c	0,945	0,25	x	x	0,0215
I3	4a	0,947(9)	0	0	0	0,0279(2)
S3	4a	0,053	0	0	0	0,0279
Ge	4b	1	0	0,5	0	0,0095(1)
Cu2d	48h		0,0116	0,1917	y	

Tab. 9.92: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij}/\text{\AA}^2$ von Cu₇GeS₅I bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0258(6)	0,067(2)	U^{22}	0	0	0,037(2)
Cu2	0,209(7)	0,063(3)	U^{22}	0,013(3)	U^{12}	0,017(3)
S1	0,0152(3)	U^{11}	U^{11}	-0,0030(2)	U^{12}	U^{12}
I2/S2	0,0215(6)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
I3/S3	0,0279(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Ge	0,0095(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.93: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von Cu₇GeS₅I bei 298 K. Die Tensor-elemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und die 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	-0,19(2)	-0,076(5)	C^{112}	-0,017(3)	-0,015(3)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	C^{122}	-0,010(1)	0	0	C^{222}
Atom	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}
Cu2	-0,04(1)	-0,018(6)	D^{1112}	0	0
	D^{1133}	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}
	0	-0,009(2)	-0,004(1)	D^{1223}	D^{1222}
	D^{2222}	D^{2223}	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}
	-0,0061(7)	-0,0062(6)	-0,0029(9)	D^{2223}	D^{2222}

Tab. 9.94: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von von Cu₇GeS₅I bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1 - Cu1	3,193(1)	S1 - Cu1 - S1	98,25(5)
Cu1 - Cu2d	0,8362(2)	S1 - Cu1 - I2/S2	130,87(3)
Cu1 - S1	2,314(1)		
Cu1 - I2/S2	2,258(1)		
Cu2d - Cu2d	1,652	S1 - Cu2d - S1	94,71(2)
Cu2d - S1	2,3786(7)	S1 - Cu2d - I2/S2	115,86(2)
Cu2d - I2/S2	2,5271	S1 - Cu2d - I3/S3	108,79(2)
Cu2d - I3/S3	2,7184	I2/S2 - Cu2d - I3/S3	111,528
Ge - S1	2,1951(7)	S1 - Ge - S1	109,47(3)

9.5.5 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$ **Tab. 9.95:** Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{Å}^2$ von $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$ bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,52(2)	-0,0256(3)	0,25	y	0,037(1)
Cu2	48h	0,21(1)	-0,036(1)	0,175(2)	y	0,082(5)
Cu3	48h	0,15(1)	0,037(3)	0,156(1)	y	0,083(7)
S1	16e	1	0,3730(1)	x	x	0,0145(2)
S2	4d	1	0,75	x	x	0,0213(3)
Br3	4a	0,25(3)	0	0	0	0,0296(7)
S3	4a	0,75(3)	0	0	0	0,0296(7)
Ge	4b	1	0	0,5	0	0,0091(2)
Cu2d	48h		-0,0224	0,1849	y	

Tab. 9.96: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{\text{ij}} / \text{Å}^2$ von $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,020(1)	0,046(2)	U^{22}	0	0	0,022(3)
Cu2	0,067(7)	0,090(9)	U^{22}	0,040(5)	U^{12}	0,06(1)
Cu3	0,17(2)	0,041(3)	U^{22}	-0,037(6)	U^{12}	-0,004(4)
S1	0,0145(4)	U^{11}	U^{11}	-0,0030(3)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0213(6)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Br3/S3	0,030(1)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Ge	0,0091(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.97: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	-0,024(6)	-0,020(4)	C^{112}	-0,016(3)	-0,010(3)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	C^{122}	-0,012(2)	0	0	C^{222}

Tab. 9.98: Ausgewählte Bindungsabstände /Å und Bindungswinkel /° von $\text{Cu}_{7,75}\text{GeS}_{5,75}\text{Br}_{0,25}$ bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1 - Cu1	3,155(3)	S1 - Cu1 - S1	97,5(1)
Cu1 - Cu2d	0,9157(1)	S1 - Cu1 - S2	131,26(5)
Cu1 - Cu3	1,46(2)		
Cu1 - S1	2,300(2)		
Cu1 - S2	2,231(3)		
Cu2d - Cu3	0,72(3)	S1 - Cu2d - S1	89,49(3)
Cu2d - S1	2,456(1)	S1 - Cu2d - S2	114,89(2)
Cu2d - S2	2,4404	S1 - Cu2d - Br3/S3	108,64(2)
Cu2d - Br3/S3	2,6087	S2 - Cu2d - Br3/S3	116,92
Cu3 - Cu3	1,67(3)	S1 - Cu3 - S1	94,4(7)
Cu3 - S1	2,36(2)	S1 - Cu3 - S2	96,2(6)
Cu3 - S2	3,14(3)	S1 - Cu3 - Br3/S3	128,1(6)
Cu3 - Br3/S3	2,22(1)	S2 - Cu3 - Br3/S3	105(1)
Ge - S1	2,187(1)	S1 - Ge - S1	109,47(4)

9.5.6 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ **Tab. 9.99:** Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,58(1)	0,0292(2)	0,25	y	0,069(2)
Cu2	48h	0,321(8)	0,0106(8)	0,1684(6)	y	0,078(2)
Se1	16e	1	0,62621(8)	x	x	0,0144(1)
Se2	16e	0,25	0,244(2)	0,256(2)	y	0,028(1)
I3	4a	0,56(2)	0	0	0	0,0298(3)
Se3	4a	0,44	0	0	0	0,0298
Si	4b	1	0	0,5	0	0,0117(3)
Cu2d	48h		0,016	0,1815	Y	

Tab. 9.100: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,027(1)	0,090(5)	U^{22}	0	0	0,063(5)
Cu2	0,093(5)	0,070(2)	U^{22}	0,002(2)	U^{12}	-0,002(3)
Se1	0,0144(2)	U^{11}	U^{11}	-0,0028(1)	U^{12}	U^{12}
Se2	0,028(2)	U^{11}	U^{11}	-0,010(4)	U^{12}	U^{12}
I3/Se3	0,0298(5)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Si	0,0117(6)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.101: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	-0,021(4)	-0,021(1)	C^{112}	0	-0,005(1)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	0	-0,019(2)	0,0047(8)	C^{223}	C^{222}
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}
	0,010(3)	0	0	0	0
	D^{1133}	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}
	0	-0,0042(8)	0	0	D^{1222}
	D^{2222}	D^{2223}	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}
	0	-0,0036(4)	0	D^{2223}	0

Tab. 9.102: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_{7,44}\text{SiSe}_{5,44}\text{I}_{0,56}$ bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1 - Se1	2,408(2)	Se1 - Cu1 - Se1	96,80(9)
Cu1 - Se2	2,21(2)	Se1 - Cu1 - Se2	131,6(4)
Cu1 - Se2	2,33(2)	Se1 - Cu1 - Se2	129,6(4)
Cu1 - Cu2d	1,0056(3)	Se1 - Cu1 - Se2	133,6(4)
Cu2d - Se1	2,5247(8)	Se1 - Cu2d - Se1	90,99(3)
Cu2d - Se2	2,58(2)	Se1 - Cu2d - Se2	111,2(3)
Cu2d - Se2	2,66(2)	Se1 - Cu2d - Se2	111,5(3)
Cu2d - I3/Se3	2,6451	Se1 - Cu2d - Se2	113,4(4)
Cu2d - Cu2d	1,9927	Se1 - Cu2d - Se2	114,3(3)
		Se1 - Cu2d - I3/Se3	110,97(2)
		Se2 - Cu2d - I3/Se3	118,2(3)
		Se2 - Cu2d - I3/Se3	115,6(3)
		Se2 - Cu2d - I3/Se3	114,8(4)
Si - Se1	2,2484(8)	Se1 - Si - Se1	109,47(3)

9.5.7 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$

Tab. 9.103: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$ bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,53(1)	-0,0292(3)	0,25	y	0,061(2)
Cu2	48h	0,270(6)	-0,0087(8)	0,1726(5)	y	0,068(1)
Cu3	24f	0,059(8)	0	0,200(2)	x	0,14(2)
Se1	16e	1	0,37119(4)	x	x	0,01676(9)
Se2	4d	1	0,75	x	x	0,0333(2)
I3	4a	0,48048	0	x	x	0,0306(2)
Se3	4a	0,519528	0	x	x	0,0306
Ge	4b	1	0	0,5	x	0,0114(1)
Cu2d	48h		-0,0169	0,1825	y	

Tab. 9.104: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,029(1)	0,076(3)	U^{22}	0	U^{12}	0,049(3)
Cu2	0,082(3)	0,062(2)	U^{22}	-0,016(2)	U^{12}	0,019(2)
Cu3	0,21(5)	0,018(9)	U^{11}	0	-0,12(5)	U^{12}
Se1	0,0168(2)	U^{11}	U^{11}	-0,0033(1)	U^{12}	U^{12}
Se2	0,0333(4)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
I3	0,0306(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Se3	0,0306(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Ge	0,0114(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.105: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	0.0314(5)	-0.020(2)	C^{112}	0.006(1)	0.009(1)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	C^{122}	-0.007(1)	0	0	C^{222}

Tab. 9.106: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_{7,52}\text{GeSe}_{5,52}\text{I}_{0,48}$ bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1 - Cu2d	0,9990(3)	Se1 - Cu1 - Se1	94,66(9)
Cu1 - Cu3	2,663(4)	Se1 - Cu1 - Se2	132,67(5)
Cu1 - Se1	2,420(2)		
Cu1 - Se2	2,292(3)		
Cu2d - Cu2d	1,9817	Se1 - Cu2d - Se1	89,07(1)
Cu2d - Cu3	1,911(2)	Se1 - Cu2d - Se2	113,81(1)
Cu2d - Se1	2,5366(5)	Se1 - Cu2d - I3/Se3	110,54(1)
Cu2d - Se2	2,6146	Se2 - Cu2d - I3/Se3	116,017
Cu2d - I3/Se3	2,6847		
Cu3 - Cu3	2,94(2)	Se1 - Cu3 - Se1	93,7(7)
Cu3 - Se1	2,59(1)	Se1 - Cu3 - I3/Se3	133,1(3)
Cu3 - I3/Se3	2,08(2)		
Ge - Se1	2,3158(5)	Se1 - Ge - Se1	109,47(2)

9.5.8 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$

Tab. 9.107: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ bei 298 K

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,65(8)	-0,0242(2)	0,25	y	0,056(8)
Cu2	48h	0,18(4)	-0,0192(9)	0,200(2)	y	0,028(2)
S1	16e	1	0,37330(5)	x	x	0,0115(1)
S2	4d	1	0,75	x	x	0,0175(2)
I	4a	1	0	0	0	0,01782(9)
As	4b	1	0	0,5	0	0,00759(9)

Tab. 9.108: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0184(6)	0,07(2)	U^{22}	0	0	0,06(2)
Cu2	0,023(1)	0,030(3)	U^{22}	0,003(1)	U^{12}	0,010(3)
S1	0,0115(2)	U^{11}	U^{11}	-0,0021(1)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0175(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
I	0,0178(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
As	0,0076(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.109: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{I}$ bei 298 K

Cu1 - Cu1	3,161(2)	S1 - Cu1 - S1	98,27(7)
Cu1 - Cu2	0,70(2)	S1 - Cu1 - S2	130,87(4)
Cu1 - S1	2,283(1)		
Cu1 - S2	2,236(2)		
Cu2 - Cu2	1,40(2)	S1 - Cu2 - S1	94,2(4)
Cu2 - S1	2,36(1)	S1 - Cu2 - S2	119,9(7)
Cu2 - S2	2,39(1)	S1 - Cu2 - I	104,7(5)
Cu2 - I	2,81(2)	S2 - Cu2 - I	110,9(5)
As - S1	2,1723(5)	S1 - As - S1	109,47(2)

9.5.9 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$

Tab. 9.110: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$ bei 298 K

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,65(1)	0,02475(8)	0,25	y	0,042(1)
Cu2	48h	0,171(6)	0,0190(2)	0,1909(7)	y	0,0317(8)
S1	16e	1	0,62695(3)	x	x	0,01092(7)
S2	4c	1	0,25	x	x	0,0176(1)
Br	4a	1	0	0	0	0,02850(8)
As	4b	1	0	0,5	0	0,00673(6)

Tab. 9.111: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{AsS}_5\text{Br}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0172(3)	0,055(2)	U^{22}	0	0	0,038(2)
Cu2	0,0243(9)	0,035(1)	U^{22}	-0,0043(5)	U^{12}	0,014(2)
S1	0,0109(1)	U^{11}	U^{11}	-0,0024(1)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0176(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Br	0,0285(1)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
As	0,0067(1)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.112: Ausgewählte Bindungsabstände /Å und Bindungswinkel /° von Cu₆AsS₅Br bei 298 K

Cu1 - Cu1	3,1365(7)	S1 - Cu1 - S1	97,83(3)
Cu1 - Cu2	0,825(7)	S1 - Cu1 - S2	131,08(2)
Cu1 - S1	2,2731(6)		
Cu1 - S2	2,2178(7)		
Cu2 - Cu2	1,65(1)	S1 - Cu2 - S1	92,0(1)
Cu2 - S1	2,383(6)	S1 - Cu2 - S2	116,7(3)
Cu2 - S2	2,419(3)	S1 - Cu2 - Br	107,6(2)
Cu2 - Br	2,665(7)	S2 - Cu2 - Br	113,9(2)
As - S1	2,1651(3)	S1 - As - S1	109,47(1)

9.5.10 Kristallographische Daten von Cu₆PS₅I

Tab. 9.113: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{Å}^2$ von Cu₆PS₅I bei 298 K

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,57(7)	-0,0234(2)	0,25	y	0,051(8)
Cu2	48h	0,21(4)	-0,0193(5)	0,201(2)	y	0,028(1)
S1	16e	1	0,37862(4)	x	x	0,01050(7)
S2	4d	1	0,75	x	x	0,0167(1)
I	4a	1	0	0	0	0,01542(6)
P	4b	1	0	0,5	0	0,0072(1)

Tab. 9.114: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{Å}^2$ von Cu₆PS₅I bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0169(4)	0,07(2)	U^{22}	0	0	0,05(2)
Cu2	0,0209(9)	0,031(2)	U^{22}	0,0027(8)	U^{12}	0,013(3)
S1	0,0105(1)	U^{11}	U^{11}	-0,0016(1)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0167(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
I	0,0154(1)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
P	0,0072(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.115: Ausgewählte Bindungsabstände /Å und Bindungswinkel /° von Cu₆PS₅I bei 298 K

Cu1 - Cu1	3,136(2)	S1 - Cu1 - S1	102,98(7)
Cu1 - Cu2	0,68(1)	S1 - Cu1 - S2	128,51(3)
Cu1 - S1	2,274(1)		
Cu1 - S2	2,218(2)		
Cu2 - Cu2	1,36(2)	S1 - Cu2 - S1	98,4(3)
Cu2 - S1	2,35(1)	S1 - Cu2 - S2	118,5(6)
Cu2 - S2	2,358(7)	S1 - Cu2 - I	104,5(5)
Cu2 - I	2,78(1)	S2 - Cu2 - I	110,7(4)
P - S1	2,0571(4)	S1 - P - S1	109,47(2)

9.5.11 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

Tab. 9.116: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ bei 298 K

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,60(2)	-0,0238(1)	0,25	y	0,042(1)
Cu2	48h	0,204(8)	-0,0197(2)	0,1910(8)	y	0,0332(9)
S1	16e	1	0,37802(5)	x	x	0,0125(1)
S2	4d	1	0,75	x	x	0,0201(2)
Br	4a	1	0	0	0	0,0242(1)
P	4b	1	0	0,5	0	0,0083(2)

Tab. 9.117: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0190(4)	0,054(3)	U^{22}	0	0	0,036(3)
Cu2	0,024(1)	0,038(2)	U^{22}	0,0033(6)	U^{12}	0,017(2)
S1	0,0125(2)	U^{11}	U^{11}	-0,0019(1)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0201(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Br	0,0242(2)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
P	0,0083(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.118: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ bei 298 K

Cu1 - Cu1	3,111(1)	S1 - Cu1 - S1	102,30(5)
Cu1 - Cu2	0,812(8)	S1 - Cu1 - S2	128,85(2)
Cu1 - S1	2,2612(8)		
Cu1 - S2	2,200(1)		
Cu2 - Cu2	1,62(1)	S1 - Cu2 - S1	95,5(2)
Cu2 - S1	2,379(7)	S1 - Cu2 - S2	115,4(3)
Cu2 - S2	2,382(3)	S1 - Cu2 - Br	107,3(3)
Cu2 - Br	2,635(8)	S2 - Cu2 - Br	114,1(2)
P - S1	2,0551(5)	S1 - P - S1	109,47(2)

9.5.12 Kristallographische Daten von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Tab. 9.119: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K. Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,563(9)	0,0246(1)	0,25	y	0,0383(9)
Cu2	48h	0,232(5)	0,0218(9)	0,1750(6)	y	0,056(2)
S1	16e	1	0,62195(7)	x	x	0,0115(2)
S2	4c	1	0,25	x	x	0,0198(3)
Cl	4a	1	0	0	0	0,0330(4)
P	4b	1	0	0,5	0	0,0081(2)
Cu2d	48h		0,0203	0,1858	y	

Tab. 9.120: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0169(6)	0,049(2)	U^{22}	0	0	0,031(2)
Cu2	0,078(4)	0,045(2)	U^{22}	-0,027(2)	U^{12}	0,021(2)
S1	0,0115(3)	U^{11}	U^{11}	-0,0028(2)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0198(5)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
P	0,0081(4)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Cl	0,0330(7)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.121: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K. Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 und 4. Ordnung mit 10^4 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	0,019(4)	-0,016(2)	C112	0,0069(8)	0,0046(8)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	C122	-0,0055(7)	0	0	C222
	D^{1111}	D^{1112}	D^{1113}	D^{1122}	D^{1123}
	0,0163)	-0,008(1)	D1112	0,0053(6)	0,0053(7)
	D^{1133}	D^{1222}	D^{1223}	D^{1233}	D^{1333}
	D1122	-0,0036(3)	-0,0031(3)	D1223	D1222
	D^{2222}	D^{2223}	D^{2233}	D^{2333}	D^{3333}
	0	0	0	0	0

Tab. 9.122: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K. Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1 - Cu1	3,086(1)	S1 - Cu1	- S1	102,02(5)
Cu1 - Cu2d	0,8801(1)	S1 - Cu1	- S2	128,99(3)
Cu1 - S1	2,256(1)			
Cu1 - S2	2,182(1)			
Cu2d - Cu2d	1,7583	S1 - Cu2d	- S1	94,04(2)
Cu2d - S1	2,3968(7)	S1 - Cu2d	- S2	113,55(2)
Cu2d - S2	2,3916	S1 - Cu2d	- Cl	108,75(2)
Cu2d - Cl	2,5518	S2 - Cu2d	- Cl	115,985
P - S1	2,0452(7)	S1 - P	- S1	109,47(3)

Tab. 9.123: Besetzungsfaktoren, Lagen und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K (hohe Extinktion). Die Lageparameter von Cu2d beziehen sich auf den Schwerpunkt der Elektronendichte, der zur Abstandsdiskussion herangezogen wurde

Atom	Lage	sof	x	y	z	U_{eq}
Cu1	24g	0,531(6)	0,0246(1)	0,25	y	0,0351(5)
Cu2	48h	0,229(4)	0,0170(3)	0,1805(3)	y	0,0403(7)
Cu3	16e	0,067(7)	0,1160(7)	x	x	0,061(4)
S1	16e	1	0,62228(6)	x	x	0,0127(1)
S2	4c	1	0,25	x	x	0,0208(2)
Cl	4a	1	0	0	0	0,0350(3)
P	4b	1	0	0,5	0	0,0082(2)
Cu2d	48h		0,0185	0,1847	y	

Tab. 9.124: Anisotrope Auslenkungsparameter $U^{ij} / \text{\AA}^2$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K (hohe Extinktion)

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0,0195(5)	0,0428(9)	U^{22}	0	0	0,024(1)
Cu2	0,033(1)	0,044(1)	U^{22}	-0,0012(6)	U^{12}	0,021(1)
Cu3	0,061(7)	U^{11}	U^{11}	-0,025(4)	U^{12}	U^{12}
S1	0,0127(2)	U^{11}	U^{11}	-0,0025(1)	U^{12}	U^{12}
S2	0,0208(4)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
Cl	0,0350(6)	U^{11}	U^{11}	0	0	0
P	0,0082(3)	U^{11}	U^{11}	0	0	0

Tab. 9.125: Nichtharmonische Auslenkungsparameter des Cu2-Atoms von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K (hohe Extinktion). Die Tensorelemente 3. Ordnung sind mit 10^3 multipliziert

Atom	C^{111}	C^{112}	C^{113}	C^{122}	C^{123}
Cu2	-0,0019(6)	-0,0033(3)	C^{112}	0	-0,0009(2)
	C^{133}	C^{222}	C^{223}	C^{233}	C^{333}
	0	0	0,0035(5)	C^{223}	0

Tab. 9.126: Ausgewählte Bindungsabstände / \AA und Bindungswinkel / $^\circ$ von $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ bei 298 K (hohe Extinktion). Im Falle der nichtharmonischen Verfeinerung der zugrundeliegenden Lage wurde der Schwerpunkt der Elektronendichte zur Abstandsbestimmung herangezogen. Die betreffenden Atome sind mit d markiert

Cu1 - Cu1	3,087(1)	S1 - Cu1	- S1	101,78(5)
Cu1 - Cu2d	0,8961(1)	S1 - Cu1	- S2	129,11(3)
Cu1 - Cu3	2,037(6)			
Cu1 - S1	2,2540(9)			
Cu1 - S2	2,183(1)			
Cu2d - Cu2d	1,7884	S1 - Cu2d	- S1	94,02(2)
Cu2d - S1	2,3909(6)	S1 - Cu2d	- S2	113,01(1)
Cu2d - S2	2,4133	S1 - Cu2d	- Cl	109,44(1)
Cu2d - Cl	2,5355	S2 - Cu2d	- Cl	115,799
Cu3 - Cu3	3,178(9)	S2 - Cu3	- Cl	180
Cu3 - S2	2,247(6)			
Cu3 - Cl	1,946(6)			
P - S1	2,0507(6)	S1 - P	- S1	109,47(2)