

**Strukturchemische und  
impedanzspektroskopische Untersuchungen  
an silberionenleitenden Substanzen,  
Münzmetallthiophosphaten und  
Kupferargyroditen**



Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Michael Leitl  
aus Straßkirchen

September 2007



Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.  
Einreichung des Promotionsgesuchs: September 2007  
Tag der mündlichen Prüfung:

Prüfungsausschuss:  
Vorsitzender: Herr Prof. Dr. R. Winter  
1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner  
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. N. Korber  
Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. B. Dick

*Gewidmet meinen Eltern*

„So what?“  
Prof. Wolfgang Jeitschko, Rothenberge 2006

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis Juni 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen, die interessante Themenstellung und die Freiheit mich selbstständig in vielen wissenschaftlichen Fragestellungen zu entfalten.

Für die Unterstützung während meiner Arbeit möchte ich folgenden Personen herzlich danken:

- Ganz besonders Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber für das unkomplizierte und häufige zur Verfügung stellen von Messzeit und das Vertrauen im Umgang mit den Messgeräten, das mir entgegengebracht wurde.
- Herrn Michael Bräu für die gute Laborkameradschaft, die gemeinsamen Experimentalvorlesungen und die ausgesprochen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen.
- Frau Diana Hoppe für die wissenschaftlichen Diskussionen, die gute Kameradschaft und das angenehmen Zusammenarbeiten während der Praktika.
- Frau Iris Luber für ihre unermüdliche Arbeit, die gute Laborkameradschaft und die Hilfe bei den Praktika.
- Herrn Dr. Richard Weihrich für die Unterstützung in theoretischen Fragestellungen.
- Herrn Dr. Thomas Bernert für die gute Kameradschaft, den Ansporn zur „Mittagsrunde“ und die große Spontanität bei den Experimentalvorlesungen.
- Frau Dr. Martina Andratschke für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die Hilfe bei den temperaturabhängigen Pulvermessungen.
- Frau Katharina Kaschura für ihre gute Laune bei der morgendlichen Kaffeerunde und ihre Unterstützung bei vielen organisatorischen Problemen.
- Allen weiteren Mitgliedern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Arno Pfitzner und Prof. Dr. Nikolaus Korber für die gute Kameradschaft und das gute Arbeitsklima: Irina Anuscă, Karoline Brandl, Anatoli Esch, Dr. Tobias Hanauer, Dr. Florian Kraus, Alois Lecker, Patrik Pohla, Anton Pointner, Thomas Rödl, Dr. Thomas Roßmeier, Thomas Scheubeck, Stefan Seidlmaier, Dr. Christof Suchentrunk, Matthias Übler, Marta Walczak, Karolina Warzycha und Katharina Wiesler.
- Allen technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls Pfitzner für ihre tatkräftige Unterstützung und die Vielzahl an Messungen, die in meinem Auftrag durchgeführt wurden: Manuele Avola, Freya von Krziwanek, Kurt Lange, Franz Rau, Ulrike Schießl und Florian Truksa.
- Herrn Dr. Stefan Lange und Frau Melanie Bawohl für die Hilfe bei der Weiterentwicklung des Impedanzmessstandes.
- Frau Maria Eckhardt, Herrn Wolfgang Schmucker, Herrn Matthias Fleischmann und allen anderen Studenten, die mich in der praktischen Arbeit unterstützt haben.
- Herrn Dr. Tom Nilges für viele ausgesprochen hilfreiche Informationen und das Übermitteln der festkörperchemischen Grundlagen.
- Herrn PD Dr. Christian Näther und Herrn Dr. Jan Hanss für die thermogravimetrischen, massenspektroskopischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen.
- Herrn Prof. Dr. Hans-Jörg Deiseroth für das zur Verfügung stellen der Synchrotron-Daten.

- Herrn Prof. Otto S. Wolfbeis, Herrn Appl. Prof. Dr. Vladimir M. Mirsky und Herrn Benjamin Wolpert für die Untersuchungen zur Entwicklung eines ammoniaksensitiven Gassensors.
- Frau Sophia Scherm für ihre Unterstützung und die schöne Zeit, die wir zusammen verbringen.
- Trent, Kurt, Maynard, Mike und Billy für ihre langjährige musikalische Unterstützung.

### Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, September 2007

Michael Leitl

# Inhaltsverzeichnis

<b>I Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>II Experimenteller Teil</b>	<b>5</b>
<b>1 Apparatives und Chemikalien</b>	<b>7</b>
1.1 Chemikalienliste . . . . .	7
1.2 Präparation . . . . .	8
1.3 Pulverdiffraktometrie . . . . .	9
1.4 Einkristalldiffraktometrie . . . . .	9
1.5 Thermische Analysen . . . . .	10
1.6 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	10
1.7 Massenspektroskopie und FT-Infrarotspektroskopie . . . . .	10
1.8 Impedanzspektroskopie . . . . .	10
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1 Impedanzspektroskopie . . . . .	13
2.1.1 Das Sprung-Relaxations-Modell . . . . .	13
2.1.2 Mathematische Beschreibung . . . . .	13
2.2 Strukturverfeinerung unter Berücksichtigung von Tensoren höherer Ordnung . . . . .	18
2.3 (Joint) Probability Density Function . . . . .	19
2.4 Effektive Einteilchenpotentiale . . . . .	19
<b>3 Ionenleitende Silberverbindungen</b>	<b>21</b>
3.1 Ag <sub>2</sub> S . . . . .	22
3.1.1 Synthese . . . . .	22
3.1.2 Einkristallstrukturanalyse . . . . .	22
3.1.3 JPDF- und opp-Analyse . . . . .	25
3.2 AgSbS <sub>2</sub> . . . . .	27
3.3 Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	27
3.3.1 Synthese . . . . .	28
3.3.2 Einkristallstrukturanalyse . . . . .	28
3.3.3 JPDF- und opp-Analyse . . . . .	31
3.4 Ag <sub>3</sub> P <sub>n</sub> S <sub>3</sub> , P <sub>n</sub> = As, Sb . . . . .	33
3.4.1 Synthese . . . . .	33
3.4.2 Einkristallstrukturanalyse . . . . .	34
3.4.3 JPDF-Analyse . . . . .	34
3.4.4 opp-Analyse und Temperaturabhängigkeit von U <sup>ij</sup> . . . . .	37
3.5 Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> . . . . .	41
3.5.1 Einkristallstrukturanalyse . . . . .	42

3.5.2	JPDF- und opp-Analyse . . . . .	45
3.6	(Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11-z</sub> Se <sub>z</sub> . . . . .	49
3.6.1	Synthese . . . . .	49
3.6.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	49
3.6.2.1	Raumtemperatur . . . . .	50
3.6.2.2	Tieftemperatur . . . . .	58
3.6.2.3	Hochtemperatur . . . . .	64
3.6.3	JPDF-Analyse . . . . .	67
3.6.4	Substitutionseffekte . . . . .	73
3.6.4.1	(Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> . . . . .	74
3.6.4.2	(Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> . . . . .	77
3.6.4.3	(Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11</sub> . . . . .	78
3.6.4.4	(Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11-z</sub> Se <sub>z</sub> . . . . .	81
3.6.5	Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie . . . . .	83
3.7	β-AgI . . . . .	87
3.7.1	Synthese . . . . .	87
3.7.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	87
3.7.3	JPDF- und opp-Analyse . . . . .	89
3.8	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	92
3.8.1	Synthese . . . . .	92
3.8.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	92
3.8.2.1	α-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	92
3.8.2.2	β-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	96
3.8.2.3	γ-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	99
3.8.3	JPDF- und opp-Analyse . . . . .	104
3.8.4	Gruppe-Untergruppe-Beziehungen . . . . .	106
3.8.5	DSC-Messungen . . . . .	110
3.9	Impedanzspektroskopie . . . . .	111
3.9.1	Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	111
3.9.2	Gleichstromplateau . . . . .	118
3.10	Struktur-Eigenschafts-Beziehungen . . . . .	120
3.10.1	Leitfähigkeit – maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte	120
3.10.2	Effektive Einteilchenpotentiale – $d(\text{Ag}_i\text{-Ag}_j)$ . . . . .	121
3.10.3	Leitfähigkeit – Diffusionsvolumen . . . . .	123
<b>4</b>	<b>Münzmetallthiophosphate</b>	<b>127</b>
4.1	Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	127
4.1.1	Synthese . . . . .	127
4.1.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	127
4.2	Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , $x \approx 0.28$ . . . . .	136
4.2.1	Synthese . . . . .	136
4.2.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	136
4.3	Thermischer Abbau von Ag <sub>2</sub> AuPS <sub>4</sub> . . . . .	143
4.4	AgAu <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> . . . . .	147
4.4.1	Thermische Analyse . . . . .	147
<b>5</b>	<b>Gasabhängige Impedanzspektroskopie an kupferhaltigen Festkörpern</b>	<b>155</b>
5.1	Beschichtung der Messelektroden . . . . .	155
5.2	Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> , $x \approx 0.26$ . . . . .	157

5.2.1	Synthese . . . . .	157
5.2.2	Einkristallstrukturanalyse . . . . .	157
5.2.3	Impedanzspektroskopie . . . . .	163
<b>III</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>165</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>171</b>
<b>A Anhang</b>		<b>I</b>
A.1	Ag <sub>2</sub> S . . . . .	I
A.2	Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	II
A.3	Ag <sub>3</sub> PnS <sub>3</sub> , Pn = As, Sb . . . . .	III
A.4	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> . . . . .	VI
A.5	(Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11-z</sub> Se <sub>z</sub> . . . . .	VII
A.6	β-AgI . . . . .	XVII
A.7	α-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	XVII
A.8	β-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	XIX
A.9	γ-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	XXI
A.10	Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	XXIV
A.11	Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	XXVIII
A.12	Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> . . . . .	XXXIII

**Teil I.**

**Einleitung**



---

Die Anorganische Festkörperchemie ist im Grenzbereich zwischen der Chemie, der Physik und dem Gebiet der Materialforschung anzusiedeln. Durch die Synthese neuer Verbindungen liefert sie die Basis für die Weiterentwicklung, Anpassung und Optimierung einer Vielzahl von Materialien, die teilweise große wirtschaftliche Bedeutung besitzen. Im Gegensatz zu den anwendungsbezogenen Werkstoffwissenschaften existiert eine Forschungsrichtung der Festkörperchemie, die sich primär mit grundlagenorientierten materialwissenschaftlichen Fragestellungen, so genannten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, befasst. Auf diesem Gebiet können durch die Kombination von Synthesechemie, Strukturaufklärung und Bestimmung der physikalischen Eigenschaften wichtige neue Erkenntnisse über physikalisch-chemische Zusammenhänge erhalten werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Themen dieses Gebiets unter festkörperchemischen Aspekten untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden grundlegende strukturchemische Aspekte schnellerer Silberionenleiter unter Berücksichtigung anharmonischer Auslenkungsparameter untersucht. Der bekannteste Vertreter dieser Verbindungsgruppe ist  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , das 1967 von *Geller* strukturell beschrieben wurde [1]. Aufbauend auf dieser Verbindung entwickelte sich daraus das Forschungsgebiet der „Solid State Ionics“, das sich mit der Synthese neuer schneller Silberionenleiter und der Optimierung ihrer physikalischen Eigenschaften beschäftigt. Weiterhin zählen Untersuchungen zum grundlegenden Verständnis der Silberionenleitfähigkeit zum Arbeitsgebiet dieser Forschungsrichtung. Für eine Gruppe der schnellen Alkalimetall-Ionenleiter ist der Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und Ionenleitung gut verstanden [2]. Im Allgemeinen geht man davon aus, dass große, leicht polarisierbare Anionen in ähnlicher Weise die Leitfähigkeit von Silberverbindungen begünstigen, wie so genannte Volumeneffekte, durch die den mobilen Ionen durch Einbau von sterisch anspruchsvollen Strukturbaueteilen mehr Raum für die Diffusionsbewegung zur Verfügung gestellt werden soll. Weiterhin scheinen sich Netzwerke aus aneinander angrenzenden Tetraeder- und Oktaederlücken positiv auf die Ionenleitfähigkeitseigenschaften auszuwirken, z. B. [1]. Übersichten über das bisherige Verständnis der Ionenbeweglichkeit geben etwa [3] und [4]. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein neuer Aspekt in die Überlegungen zum Verständnis grundlegender Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ionenleitender Materialien einbezogen werden, der sich - ähnlich dem Volumeneffekt - mit den effektiven Volumina beschäftigt, die den mobilen Ionen zur Verfügung stehen.

Der zweite Teil befasst sich mit der Synthese und den strukturchemischen Besonderheiten quarternärer Münzmetallthiophosphate. Ternäre Vertreter dieser Familie sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt und gut charakterisiert. In einer vorangegangenen Arbeit [5] konnten mit  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  und  $\text{Ag}_{2.06}\text{Au}_{0.94}\text{PS}_4$  zwei zu diesem Zeitpunkt unbekannte Substanzen synthetisiert werden. Ihre Kristallstruktur wurde aufgeklärt und lieferte interessante Erkenntnisse zu den Koordinationsverhältnissen in gemischten Münzmetallverbindungen. Neben typischen Koordinationsgeometrien für Silber und Gold wurde bei der Verbindung  $\text{Ag}_{2.06}\text{Au}_{0.94}\text{PS}_4$  die Tendenz zur Ausbildung von teilbesetzten Edelmetalllagen beobachtet. Weitere Untersuchungen im System Silber–Gold–Phosphor–Schwefel sollen die erhaltenen Kenntnisse weiterführen und die Synthesebedingungen der Substanzen optimieren.

Der dritte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und der Aufklärung der Kristallstruktur eines halogenreichen Kupferargyrodits. Abgeleitet von dem Mineral Argyrodit  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [6] ergibt sich durch Substitution eine große Familie von Verbindungen, die zum Beispiel in [7] und [8] zusammengefasst werden. Aus festkörperchemischer Sicht sind Argyrodite interessant, da ihre Struktur von aufgefüllten kubischen Laves-Phasen abgeleitet werden kann. Ein dreidimensionales Netz aus interpenetrierenden Frank-Kasper-

Polyedern, das von der Schwefelteilstruktur in  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  aufgebaut wird, erzeugt eine Vielzahl von Tetraederlücken, die teilweise von den Kationen besetzt werden. Diese strukturelle Besonderheit steht in engem Zusammenhang mit der häufig bei Silberargyroditen beobachteten hohen Mobilität der Metallionen. *Wagener et al.* berichteten 2006 [9] über einen neuen Typ halogenreicher Argyrodite, der interessante strukturgeometrische Besonderheiten aufweist. Der in dieser Arbeit vorgestellte Vertreter der Kupferargyrodite wurde bei der Synthese von Kupferhalogenid-Addukten entdeckt, die als Basis für die Entwicklung eines gasspezifischen Sensors dienen sollten. Die Sensortechnologie ist eine der wichtigsten Teilbereiche der Industrie der letzten Jahre. So wurden 2005 etwa 35 Milliarden Euro für Sensoren jeglicher Art investiert [10]. Heute finden sie Anwendung in vielen technisch und kommerziell relevanten Produkten wie zum Beispiel der Automobilindustrie, der Medizin und der Digitalfotographie. Gassensoren sind weit verbreitet und eignen sich beispielsweise zur Detektion von  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HCl}$ . Dabei kommen sowohl elektrochemische als auch optische Detektionsmechanismen zum Einsatz, allerdings ist ein Großteil der bisher erhältlichen Sensoren sehr teuer und die Portabilität der Messapparate ist nur eingeschränkt gegeben. Von Kupferhalogeniden ist bekannt, dass sie ihre Leitfähigkeit durch Exposition mit verschiedenen Gasen verändern [11–13]. Auf Basis dieser Arbeiten wurde am Lehrstuhl von Prof. Wolfbeis am Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg unter Verwendung einiger im Laufe dieser Arbeit dargestellten Verbindungen an der Entwicklung eines ammoniakspezifischen Gassensors gearbeitet.

**Teil II.**

**Experimenteller Teil**



# 1. Apparatives und Chemikalien

## 1.1. Chemikalienliste

Zur Synthese der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen wurden die in Tabelle 1.1 aufgeführten Chemikalien verwendet.

**Tabelle 1.1.:** Chemikalienliste

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Antimon	Alpha Aesar	99.999 %
Arsen	Chempur	99.9999 %
Gold	Degussa	unbekannt
Iodwasserstoffsäure	Fluka	purum, p. A.
Kupfer	Alfa Aesar	99.999 %
Kupfer(I)-iodid	Merk	> 98 %
Phosphor, rot	Hoechst	99.9999 %
Rubidium(I)-iodid	Ventron	99.9 %
Schwefel	Chempur	99.999 %
Selen	Chempur	99.999 %
Silber	Strem	99.995 %
Silber	Chempur	99.99 %
Silber(I)-iodid	Chempur	99.9 %
Silber(I)-sulfid	Alpha Aesar	99 %

Da Arsen bei Raumtemperatur von Luftsauerstoff zu  $\text{As}_2\text{O}_3$  oxidiert wird, wurde graues Arsen vor der Umsetzung durch Sublimation ( $573\text{ K} \rightarrow 298\text{ K}$ ) gereinigt und anschließend unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Käufliches Kupfer(I)-iodid disproportioniert an feuchter Luft zu metallischem Kupfer und zweiwertigen Kupferverbindungen, was an der leicht rötlichen Färbung des Pulvers zu erkennen ist. Zur Reinigung der Substanz wurde CuI in konz. HI unter Stickstoff gelöst, durch Verdünnen mit großen Mengen destillierten Wassers wieder ausgefällt, im Anschluss mit Wasser und Ethanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Der nahezu farblose Niederschlag wurde unter Argon aufbewahrt. Weiterhin wurde Silberiodid im Dunkeln gelagert, da es zur Zersetzung durch Licht neigt. Da elementares Gold durch seinen edlen Charakter vergleichsweise reaktionsträge ist, ist die quantitative Umsetzung größerer Goldmengen schwierig, wenn diese in Draht- oder Blechform vorliegen. Aus diesem Grund wurde der in dieser Arbeit verwendete Golddraht vor der Umsetzung in Königswasser aufgelöst. Dabei bildet sich primär Tetrachlorogoldsäure  $\text{HAuCl}_4$ . Die Rückgewinnung des Goldes erfolgt durch Reduktion mit Hydrazin-Hydrochlorid. Dabei führt folgende Reaktionsgleichung zur Abscheidung von elementarem Gold:



Es fällt bei der Reduktion zunächst in Form fein verteilter Partikel an, die durch Kochen agglomerieren und ihre Farbe großenabhängig von anfangs schwarz über violett in letztendlich rot ändern. Zu langes Kochen der Lösung führt zur Zusammenballung des Niederschlags und letztendlich erneuter Goldfärbung.

## 1.2. Präparation

Die Substanzen wurden in entsprechendem molaren Verhältnis auf einer Analysenwaage der Firma Kern (Genauigkeit 0.1 mg) in Quarzglasampullen eingewogen. Diese wurden zuvor in einem Trockenschrank bei etwa 413 K aufbewahrt, um an der Glasoberfläche adsorbiertes Wasser zu entfernen. Nach dem Befüllen der Ampullen wurden diese an einer Vakuumapparatur evakuiert, nachdem mehrfach mit Argon gespült wurde. Nach dem Abschmelzen mit einem Knallgasbrenner wurden die Ampullen in einem Röhrenofen nach den Bedingungen aus Tabelle 1.2 getempert. Bei schwefelhaltigen Proben ist zu beachten, dass sie vor dem Heizen auf Temperaturen über 673 K mehrere Stunden bei dieser Temperatur gehalten werden, da die Ampullen sonst durch eventuell siedenden Schwefel platzen können.

**Tabelle 1.2.:**

Synthesebedingungen: Weitere Details zu den Synthesen sind in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

Substanz	Zeit / Tage	Temperatur / K
$\text{AgSbS}_2$	2	673
	2	873
	7	673
$\text{Ag}_3\text{CuS}_2$	2	673
	25	823
$\text{Ag}_3Pn\text{S}_3$ , $Pn = \text{As}, \text{Sb}$	2	673
	1	873
	21	713
$(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$	1	673
	3	973
	3 – 45	603 – 643
$\text{Ag}_2\text{S}$	1	673
	2	1223
	3	723
$\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$	in 7	973
	18	623
$\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$ , $x \approx 0.28$	150	653
$\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$	2	873
	7	673
$\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	14	673 in $\text{KCl}/\text{LiCl}$ nach [14]
$\text{RbAg}_4\text{I}_5$	2	873
		Abschrecken in Eiswasser

### 1.3. Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie diente als Standardmethode zur Charakterisierung der Proben. Aus den Pulverdiffraktogrammen phasenreiner Substanzen wurden die Zellparameter der Verbindungen nach der Indizierung der Reflexe unter Verwendung des Programm Pakets WinX<sup>Pow</sup> [15] der Firma STOE & Cie bestimmt. Die pulverförmigen Proben wurden mit Baysilone Paste der Bayer AG zwischen zwei Mylar-Folien fixiert und in der Transmissionsgeometrie auf einem STOE Stadi P Diffraktometer vermessen. Die Beugungsintensitäten wurden von einem ortsempfindlichen Detektor (PSD – position sensitive detector) gesammelt. Als Messstrahlung wurde Cu K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) verwendet, die an einem Germaniumeinkristall monochromatisiert wurde. Standardmäßig wurden die Proben innerhalb von 160 Minuten in einem Winkelbereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  vermessen. Für die Proben des Pearceit-Polybasit-Systems wurde der Bereich auf  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  erweitert. Als externer Standard diente Silizium.

Temperaturabhängige Messungen wurden in Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0.3 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm durchgeführt. Um übermäßige Absorptionseffekte zu vermeiden, wurden die Substanzen im Volumenverhältnis 1 : 4 mit gemörsertem Quarzglas verdünnt. Der Messbereich wurde auf  $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$  verkleinert. Die Temperatursteuerung erfolgte mit einem Oxford Cryosystems Cryostream Controller 600 Series ( $T = \pm 2 \text{ K}$ ). Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden mehrere äquivalente Messungen addiert.

Weitere Pulveruntersuchungen wurden bereits 1999 im Hamburg am Forschungszentrum DESY (Deutsche Elektronen-Synchrotron) im Auftrag von Herrn Professor Deiseroth durchgeführt. Die Probe wurden in Reflexionsgeometrie unter Verwendung von polarisierter Synchrotron-Strahlung (Polarisationsgrad 0.15, symmetrischer Scan) mit einer Wellenlänge von  $1.2064 \text{ \AA}$  vermessen. Ein Ge(111) Doppelkristallmonochromator und ein Ge(111) Kristall dienten als Analysator vor einem Szintillationszähler. Die Schrittweite  $\Delta 2\theta$  betrug  $0.004^\circ$ .

### 1.4. Einkristalldiffraktometrie

Für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter dem Mikroskop auf Glasfäden aufgeklebt. Voruntersuchungen zur Überprüfung der Qualität der Kristalle wurden an Weissenbergkameras der Firma Huber Diffraktionstechnik durchgeführt.

Geeignete Kristalle wurden auf einem STOE IPDS I bzw. auf einem Xcalibur S Diffraktometer der Firma Oxford Instruments vermessen. Als Messstrahlung diente auf beiden Geräten MoK $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ . In beiden Geräten kam ein Graphitmonochromator zu Einsatz. Die Messdaten des STOE IPDS wurden unter Verwendung der Softwarepakete X-RED und X-SHAPE [16, 17] einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die entsprechende Verarbeitung der Messdaten wurde bei den Messungen auf dem Xcalibur S Diffraktometer durch Anwenden der Software CrysAlis RED [18] erreicht. Temperaturabhängige Messungen wurden am STOE IPDS I Diffraktometer mit einer Temperatursteuereinheit Cryostream Controller 600 Series ( $T = \pm 2 \text{ K}$ ) der Firma Oxford Cryosystems durchgeführt.

Die Strukturlösung erfolgte auf Basis direkter Methoden unter Verwendung der Softwarepakete SHELXS [19], Sir92 [20] oder Sir97 [21]. Die Strukturverfeinerungen wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  mit dem Paket JANA2000 [22] durchgeführt.

## 1.5. Thermische Analysen

Es wurden DTA (Differenz-Thermo-Analyse)- und DSC (Differential Scanning Calorimetry)-Messungen durchgeführt, um Schmelz- und Phasenumwandlungspunkte der Substanzen zu untersuchen. Die DTA-Messungen wurden an einer Setaram TMA 92 16.18 Einheit durchgeführt. Dazu wurden die Proben in evakuierte Quarzglasampullen von etwa 10 mm Länge und 2 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die Auswertung der Messungen erfolgte mit der Software SETSOFT 2000 Version 1.2. Für die DSC Messungen kam ein Mettler Toledo DSC 30 Gerät zum Einsatz. Die Steuerung der Messung erfolgte über einen Mettler TA-Controller. Mit der Software Mettler Toledo STAR<sup>e</sup> Version 5.1 wurden die Analysen ausgewertet. Weiterhin wurden TG-Messungen (Thermogravimetrie) ebenfalls an dem Setaram TMA 92 16.18-Gerät durchgeführt, um Informationen über den thermischen Abbau einiger Substanzen zu erhalten. Zusätzlich wurden TG-Messungen am Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg an einer TG/MS-Anlage der Firma Netzsch mit der Bezeichnung STA 409C Skimmer durchgeführt.

## 1.6. Rasterelektronenmikroskopie

Zur genauen Betrachtung der Morphologie einiger Proben wurde ein Rasterelektronenmikroskop DSM 950 der Firma Zeiss benutzt.

## 1.7. Massenspektroskopie und FT-Infrarotspektroskopie

Um den thermischen Abbau einer Verbindung genauer zu untersuchen, wurden massenspektroskopische Untersuchungen in Verbindung mit FTIR-Untersuchungen (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) und einer thermogravimetrischen Analyse am Lehrstuhl für Festkörperchemie der Universität Augsburg durchgeführt. Bei der TG/MS-Anlage handelte es sich um eine STA 409C Skimmer der Firma Netzsch. Das Detektionsmaximum lag bei 300 amu. Als Trägergas diente Argon mit einem Flussrate von 70 ml/min. Die Temperatur wurde während der Messung mit einer Rate von 20 K/min von 293 K auf 1323 K erhöht. Nach einem isothermen Abschnitt von 10 min wurde mit der selben Rate abgekühlt. Bei der TG/FTIR-Anlage handelt es sich um eine Q500 der Firma TA Instruments mit einem Bruker Equinox 55 als FTIR (mit MCT-Detector). Der Transferweg TG-FTIR wurde ebenso wie das FTIR auf 473 K beheizt. Die Probe wurde wie schon bei den TG/MS-Messungen mit einer Heizrate von 20 K/min auf 1223 K aufgeheizt.

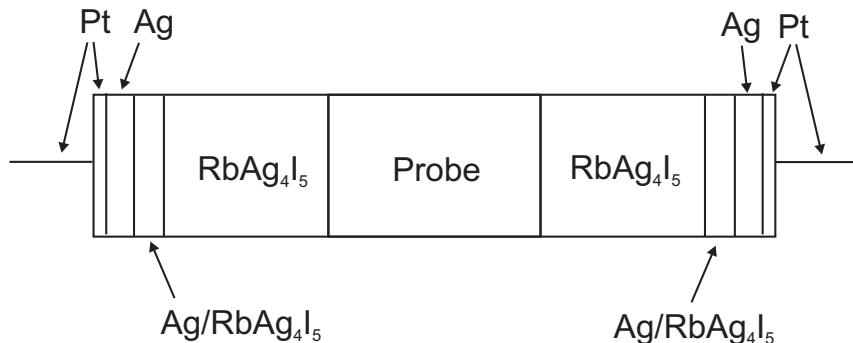
## 1.8. Impedanzspektroskopie

Impedanzspektroskopische Messungen zur Untersuchung der Ionenleitfähigkeit der Proben wurden an einem ZAHNER IM6 Impedanzmessstand durchgeführt, der mit einer selbst gebauten Messzelle ausgestattet ist [23]. Pulverförmige Proben wurden in einer Presse bei etwa 6000 kg/cm<sup>2</sup> zu Tabletten mit einem Durchmesser von 8 mm gepresst. Es wurden ausschließlich Tabletten vermessen, deren Dichte über 90 % der kristallographischen Dichte lag. Die Spektren wurden im Frequenzbereich zwischen 100 mHz und 4 MHz im Temperaturbereich zwischen 313 K und 473 K in Schritten von 10 K vermessen. Zwischen den einzelnen Messungen wurde eine Wartezeit von jeweils 40 min eingehalten, um eine möglichst gute Thermostatisierung zu erreichen. Sämtliche Messungen wurden unter ei-

nem konstanten Argonstrom durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte mit Hilfe der Software THALES [24].

Da sich die Gesamtleitfähigkeit immer aus elektronischer Leitfähigkeit und ionischer Leitfähigkeit zusammensetzt, wurden zwei unterschiedliche Messaufbauten angewendet. Zur Erzeugung eines reinen Ionenstroms wurden elektronenblockierende Elektroden aus  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  verwendet. Die Ionenleitfähigkeit der Elektrodensubstanz muss um mehrere Größenordnungen über der Leitfähigkeit der untersuchten Probe liegen. Weiterhin muss ein vernachlässigbar kleiner elektronischer Anteil an der Gesamtleitfähigkeit gegeben sein. Beide Bedingungen erfüllt  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $\sigma_i = 0.27 \text{ S/cm}$ ,  $\sigma_e \approx 10^{-9} \text{ S/cm}$ ) [25]. Zur Herstellung der elektronenblockierenden Elektrode wurden  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , ein Gemisch aus  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  und Silberpulver (1 : 1) und reines Silberpulver übereinander geschichtet und gepresst. Die einzelnen Phasen standen zueinander in einem Volumenverhältnis von etwa 6 : 1 : 1. Je einer dieser Presslinge wurde wie in Abbildung 1.1 dargestellt an beiden Seiten der zu vermessenden Probe befestigt und mit Platinplättchen und Platindrähten kontaktiert.

Da die Voraussetzungen für die Eignung von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  als elektronenblockierende Elektrode bei den Messungen von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  (Kapitel 3.9) und  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  mit  $x \approx 0.26$  (Kapitel 5.2) nicht mehr erfüllt sind, wurden hier Goldplättchen als Elektroden verwendet, die wiederum mit Platindrähten kontaktiert wurden. In diesen Fällen wurde die Gesamtleitfähigkeit gemessen.



**Abbildung 1.1.:**

Schematischer Aufbau der Kontaktierung der Impedanzpresslinge mit elektronen-blockierenden Elektroden.



## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Impedanzspektroskopie

#### 2.1.1. Das Sprung-Relaxations-Modell

Das von *Funke* entwickelte Sprung-Relaxations-Modell [26] ist ein weitreichendes Modell, um die Vorgänge während eines Ionentransports anschaulich zu beschreiben. Dabei wird ein geladenes Teilchen betrachtet, das sich in einem globalen energetischen Minimum befindet. Durch eine Anregung bzw. durch das Ausführen eines Sprungs, wird dieses Teilchen aus dem Minimum ausgelenkt, wodurch eine energetisch ungünstigere Situation entsteht. Das Teilchen befindet sich nun in einem lokalen Energieminimum, da es von anderen gleichgeladenen Teilchen in der Umgebung durch elektrostatische Wechselwirkung abgestoßen wird. Diese energetisch ungünstige Situation kann einerseits dadurch behoben werden, dass das Teilchen einen Sprung zurück auf seine Ausgangslage ausführt (erfolgloser Sprung) oder andererseits kann die neue Umgebung des Teilchens relaxieren und ein neues globales Minimum bildet sich aus (erfolgreicher Sprung). Weiterentwicklungen dieses Modells stellen das MIGRATION Konzept (MIsmatch Generaton of the Acomodacomaton and Transpontof IONs) [27, 28] und das CMR (Concept of Mismatch and Relaxaton) [29] dar, die sich nur in einigen Feinheiten unterscheiden, die den Niederfrequenzbereich betreffen, der in dieser Arbeit nicht relevant ist.

Anhand dieses Modells kann das frequenzabhängige Verhalten des Realteils der Impedanz erklärt werden. Bei kleinen Frequenzen, also einem großen Zeitfenster, tragen nur erfolgreiche Sprünge zur gemessenen Leitfähigkeit bei, da erfolglose Sprünge in einem um Größenordnungen kleineren Zeitintervall ablaufen. Wird die Messfrequenz erhöht, verkleinert sich das Zeitfenster und alle Sprünge, auch solche die sich durchaus noch als erfolglos herausstellen können, werden detektiert, da die Teilchen nicht genügend Zeit haben in ihre Ausgangslage zurückzukehren. Die gemessene Leitfähigkeit steigt also mit steigender Frequenz an.

#### 2.1.2. Mathematische Beschreibung

Eine der bedeutendsten physikalischen Methoden zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von Ionenleitern ist die Impedanzspektroskopie. Es können dadurch Informationen über die Ionenbeweglichkeit und den Transportmechanismus der mobilen Spezies abgeleitet werden. Da bei ionischer Leitung der Ladungstransport mit einem Materietransport der mobilen Spezies verbunden ist, kommt es beim Anlegen einer Gleichspannung zur Elektrolyse der Probe. Wird dagegen eine Wechselspannung mit ausreichend kleinen Amplituden an die Probe angelegt, lassen sich zahlreiche Informationen aus der Messung gewinnen. Weiterführende Informationen zum Thema Impedanzspektroskopie liefert [30].

Bei einer Impedanzmessung wird an eine Probe eine zeitabhängige periodische Wechselspannung der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Phase  $\phi$  mit niedriger Amplitude  $U_0$  angelegt, die sich durch Gleichung 2.1 beschreiben lässt.

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (2.1)$$

Durch diese Wechselspannung wird ein gegenüber der Spannung phasenverschobener Wechselstrom  $I(t)$  erzeugt:

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

Die Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  ist von der Art des elektrischen Schaltkreises abhängig und wurde hier willkürlich gleich 0 gesetzt. Wichtig für die Impedanzspektroskopie sind sowohl ohmsche Widerstände  $Z_R$  als auch kapazitative Widerstände  $Z_C$ , wobei erstere frequenzunabhängig sind (Gleichung 2.3).  $Z_C$  (Impedanz eines Kondensators mit der Kapazität  $C$ ) dagegen nimmt mit steigender Frequenz ab (Gleichung 2.4).

$$Z_R = \frac{U_R}{I} \quad (2.3)$$

$$Z_C = \frac{1}{\omega C} \quad (2.4)$$

Aus mathematischen Gründen ist es für die weitere Beschreibung von Vorteil, die reellen Größen durch komplexe Größen zu ersetzen. Im Weiteren gilt also:

$$\hat{I} = I_0 \cdot e^{j\omega t} \quad (2.5)$$

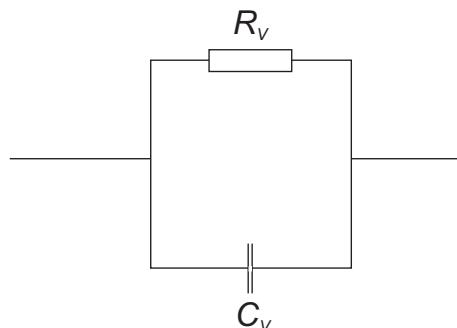
$$\hat{U} = U_0 \cdot e^{j(\omega t + \phi)} \quad (2.6)$$

wobei gilt  $j^2 = -1$ . Über die Eulerformel  $e^{jx} = \cos(x) + j \sin(x)$  können die komplexen Größen in die reellen Größen übertragen werden. Weiterhin wird der Realteil einer komplexen Zahl  $\hat{x}$  mit dem Symbol  $\Re(\hat{x})$  abgekürzt.  $\Im(\hat{x})$  beschreibt den dazugehörigen Imaginärteil. Es gilt also  $\Re(\hat{I}) = I = I_0 \cos(\omega t)$ ,  $|\hat{I}| = I_0$  und  $\omega t = \arctan(\frac{\Im(\hat{I})}{\Re(\hat{I})})$ . Für  $\hat{U}$  gelten entsprechende Beziehungen, wenn der Ausdruck  $\omega t$  durch  $\omega t + \phi$  ersetzt wird. Der komplexe Widerstand oder die Impedanz  $\hat{Z}$  ist nun analog zum Ohmschen Widerstand definiert als der Quotient aus Spannung  $\hat{U}$  und Strom  $\hat{I}$ . Durch Einsetzen von Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 erhält man Gleichung 2.7.

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} e^{j\phi} \quad (2.7)$$

Es folgt  $|\hat{Z}| = \frac{U_0}{I_0}$  und  $\phi = \arctan(\frac{\Im(\hat{Z})}{\Re(\hat{Z})})$ .

In vielen Fällen kann ein Ersatzschaltbild für ein elektrochemisches System erstellt werden. Beispielsweise wird die Volumenleitfähigkeit eines Ionenleiters oft durch die Parallelschaltung eines Ohmschen Widerstandes und eines Kondensators, ein so genanntes  $R-C$ -Glied, beschrieben. Ein Beispiel hierfür gibt Abbildung 2.1. Der Index  $V$  bezeichnet



**Abbildung 2.1.:** Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Volumenleitfähigkeit.

die Volumenleitfähigkeit. Die Gesamtmpedanz des Systems kann unter Anwendung der Kirchhoffschen Regeln für Serien- und Parallelschaltungen berechnet werden. Dies ergibt für das Beispiel aus Abbildung 2.1:

$$\hat{Z}_V = \left( \frac{1}{\hat{Z}_{R_V}} + \frac{1}{\hat{Z}_{C_V}} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{\hat{Z}_{R_V}} + j\omega C_V \right)^{-1} \quad (2.8)$$

Durch Einsetzen von  $\tau_V = RC$  und anschließendes mathematisches Umformen von Gleichung 2.8 ergibt sich:

$$\hat{Z}_V = \underbrace{\frac{R_V}{1 + \omega^2 \tau_V^2}}_{\Re(\hat{Z}_V)} + j \cdot \underbrace{\left( -\frac{R_V \omega \tau_V}{1 + \omega^2 \tau_V^2} \right)}_{\Im(\hat{Z}_V)} = \Re(\hat{Z}_V) + j \cdot \Im(\hat{Z}_V) \quad (2.9)$$

Durch Einsetzen kann man weiterhin zeigen, dass auch folgende Beziehung gilt:

$$\left( \Re(\hat{Z}_V) - \frac{R_V}{2} \right)^2 - \left( \Im(\hat{Z}_V) \right)^2 = \left( \frac{R_V}{2} \right)^2 \quad (2.10)$$

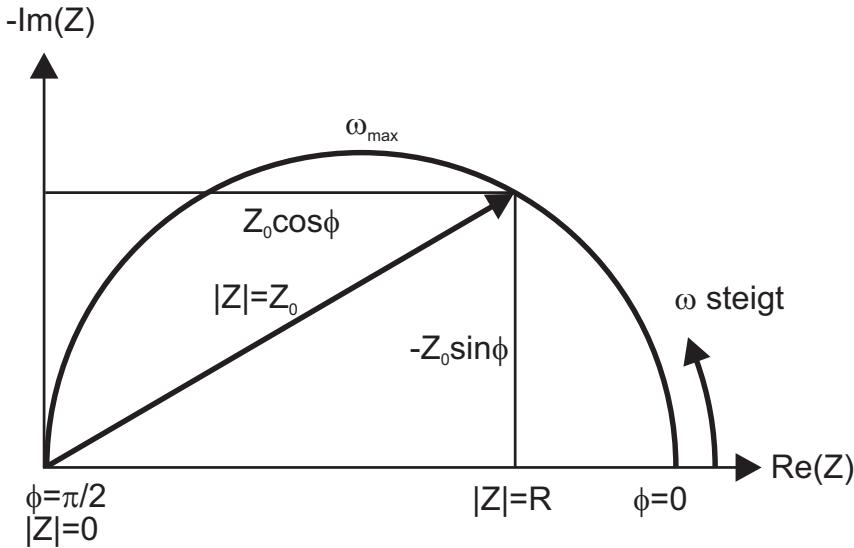
Gleichung 2.10 ist die mathematische Beschreibung eines Halbkreises um  $\Re(\hat{Z}_V) = \frac{R_Z}{2}$  mit Radius  $\frac{R_Z}{2}$ . Trägt man den Realteil der komplexen Impedanz gegen den Imaginärteil in einer so genannten Nyquist-Darstellung auf, erhält man für ein  $R-C$ -Glied einen Halbkreis um  $\frac{R_Z}{2}$  mit Radius  $\frac{R_Z}{2}$ . Am Scheitelpunkt des Halbkreises nimmt  $\Im(\hat{Z}_V)$  einen Maximalwert an. Die dazugehörige Frequenz wird als  $\omega_{max}$  bezeichnet. Unter Berücksichtigung der Beziehung  $\Re(\hat{Z}_V) = \frac{R_Z}{2}$  erhält man durch Einsetzen von Gleichung 2.9 in Gleichung 2.10 folgende Gleichung, die am Scheitelpunkt des Halbkreises gilt:

$$\omega_{max} = \tau_V^{-1} = \frac{1}{R_V C_V} \quad (2.11)$$

Durch Umformen kann daraus die Kapazität  $C_V$  am Scheitelpunkt des Halbkreises berechnet werden:

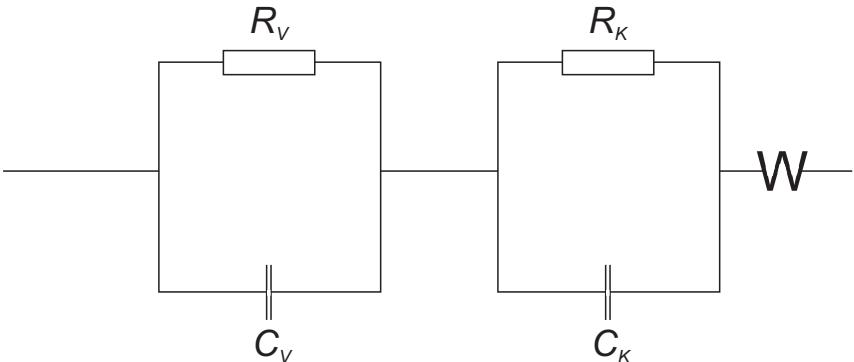
$$C_V = \frac{1}{\omega_{max} R_V} \quad (2.12)$$

Abbildung 2.2 stellt die beschriebenen Zusammenhänge grafisch dar. Reale Systeme sind meist deutlich komplizierter als das hier beschriebene Beispiel einer reinen Volumenleitfähigkeit. Zusätzlich können Korngrenzwiderstände, kapazitive Widerstände durch Ausbildung von Doppelschichten an den Elektroden, Diffusionswiderstände und andere Effekte auftreten. Dies führt zu einer deutlichen Verkomplizierung der Impedanzspektren. Für reale Systeme können ebenfalls Ersatzschaltbilder erstellt werden, die aber nicht in allen Fällen eine eindeutige Beschreibung des vorliegenden elektronischen Systems liefern, da deutlich unterschiedliche Kombinationen elektronischer Bauteile identische Spektren erzeugen können. Das Auftreten von Korngrenzwiderständen kann durch ein zusätzliches  $R-C$ -Glied beschrieben werden. Die in Ionenleitern eine wichtige Rolle spielende Diffusion wird durch ein so genanntes Warburgdiffusionsglied beschrieben, das aus einer unendlichen Reihe von  $R-C$ -Gliedern aufgebaut ist [31]. Das Auftreten eines Diffusionsanteils äußert sich im Impedanzspektrum durch einen so genannten „Spike“, einen linear verlaufenden Teilbereich bei niedrigen Frequenzen. Dieser Anstieg des Widerstandes kann durch die blockierende Wirkung der Elektroden erklärt werden. Eine Stauchung der Halbkreise entlang der Ordinate kann durch ein CPE (Constant Phase Element) anstelle eines Kondensators beschrieben



**Abbildung 2.2.:** Schematische Nyquist-Auftragung eines  $R-C$ -Kreises.

werden. Beispiele für das Ersatzschaltbild und das entsprechende Modellspektrum des besprochenen Systems sind in Abbildung 2.3 und 2.4 gegeben. In vielen Fällen überlagern

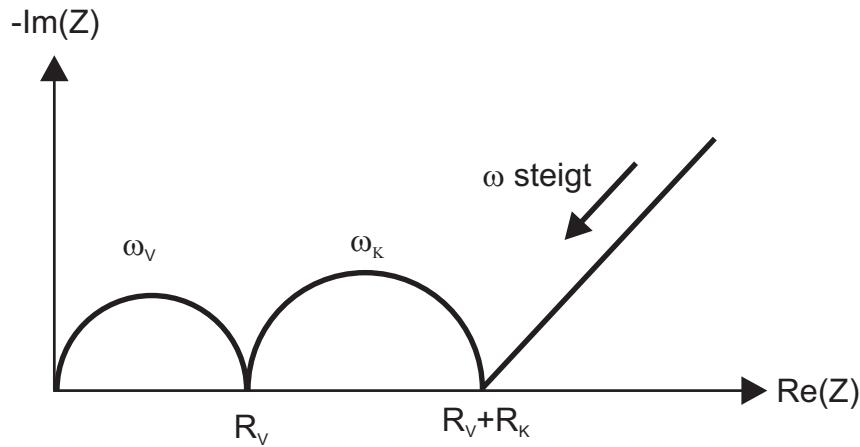


**Abbildung 2.3.:**

Ersatzschaltbild für eine Probe mit Volumendiffusion (Index  $V$ ), Korngrenzwiderständen (Index  $K$ ) und Warburgdiffusion.

die Halbkreise des Volumenanteils (Index  $V$ ) und des Korngrenzenanteils (Index  $K$ ) partiell oder nahezu vollkommen, so dass häufig keine eindeutige Unterteilung der beiden Mechanismen möglich ist. Anhand der Frequenz an den Scheitelpunkten der Halbkreise kann die zugehörige Kapazität der Kondensatoren nach Gleichung 2.12 berechnet werden. Die Schnittpunkte der Halbkreise liefern die dazugehörigen ohmschen und kapazitativen Widerstände  $R_V$  und  $R_K$ . Typische Kapazitätsbereiche für elektronische und elektrochemische Systeme sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Daraus können Rückschlüsse auf die reale physikalische Bedeutung der Messdaten gezogen werden.

Die Auswertung von impedanzspektroskopischen Daten erfordert das Verarbeiten von drei Variablen, des Realteils der Impedanz  $\Re(\hat{Z})$ , des Imaginärteils der Impedanz  $\Im(\hat{Z})$  und der Messfrequenz  $\omega$ . Eine dreidimensionale Auftragung dieser Größen würde alle Messpunkte enthalten. Eine Projektion entlang der Frequenzachse liefert eine Nyquist-Darstellung ( $\Re(\hat{Z})$  gegen  $-\Im(\hat{Z})$ ), Projektionen entlang der zwei anderen Achsen liefern

**Abbildung 2.4.:**

Schematische Nyquist-Auftragung eines komplexen  $R\text{-}C$ -Kreises mit zwei Halbkreisen und einem linearen Abschnitt, die durch Volumendiffusion (Index  $V$ ), Korngrenzwiderstände (Index  $K$ ) und Diffusionseffekte erzeugt werden.

**Tabelle 2.1.:**

Typische Kapazitätsbereiche elektronischer und elektrochemischer Systeme.

Kapazität / F	System
$10^{-12}\text{--}10^{-11}$	Volumenkapazität
$10^{-11}\text{--}10^{-7}$	Korngrenzkapazität
$10^{-10}\text{--}10^{-9}$	Kapazität eines Ferroelektrikums
$10^{-7}\text{--}10^{-5}$	Elektrode/Probe-Grenzschichtkapazität
$10^{-4}$	elektrochemische Reaktion

z. B. so genannte Bode-Diagramme, in denen  $|\hat{Z}|$  gegen die Phasenverschiebung  $\phi$  oder die Frequenz  $\omega$  aufgetragen wird. Weiterhin sind häufig Auftragungen von  $\Re(\hat{Z})$  oder  $\Im(\hat{Z})$  gegen  $\omega$  sinnvoll. Aus der Impedanz  $Z$  können weitere Größen, wie zum Beispiel der Modulus  $M$ , die Admittanz  $Y$  und die dielektrische Permittivität  $\epsilon$ , abgeleitet werden, deren Anwendungen bei gewissen Fragestellungen von Vorteil ist. Der Zusammenhang zwischen diesen Größen, deren Sammelbegriff Immittanz lautet, ist in Tabelle 2.2 gezeigt.

**Tabelle 2.2.:**

Zusammenhang der zwischen den vier zentralen Immittanzgrößen nach [30].  $\mu \equiv j\omega C_C$  mit  $C_C$  als Kapazität der leeren Zelle.

	$M$	$Z$	$Y$	$\epsilon$
$M$	$M$	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\epsilon^{-1}$
$Z$	$\mu^{-1}M$	$Z$	$Y^{-1}$	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$
$Y$	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	$Y$	$\mu\epsilon$
$\epsilon$	$M^{-1}$	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	$\epsilon$

Die aus den Nyquist-Diagrammen ermittelten reellen Widerstände können über Gleichung 2.13 mit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma_{spez}$  bzw. dem spezifischen Widerstand  $R_{spez}$

in Beziehung gesetzt werden.

$$R = R_{spez} \frac{l}{A} = \sigma_{spez}^{-1} \frac{l}{A} \quad (2.13)$$

$\frac{l}{A}$  beschreibt als geometrischer Faktor die Form einer zylindrischen Probe mit  $l$  als Länge und  $A$  als Grundfläche. Die auf diese Weise bestimmte spezifische Leitfähigkeit gehorcht in vielen Fällen einem Arrheniusverhalten nach

$$\sigma_{spez} = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.14)$$

mit  $k_B$  als Boltzmann-Konstante. Durch Logarithmieren erhält man:

$$\ln \sigma_{spez} = \ln \sigma_0 + \left( -\frac{E_A}{k_B} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (2.15)$$

bzw.

$$\log \sigma_{spez} = \log \sigma_0 + \left( -\frac{E_A}{\ln 10 k_B} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (2.16)$$

Eine Auftragung des dekadischen Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma_{spez}$  gegen die reziproke Temperatur  $\frac{1}{T}$  liefert also einen linearen Zusammenhang. Aus der Steigung der Geraden kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  berechnet werden.

## 2.2. Strukturverfeinerung unter Berücksichtigung von Tensoren höherer Ordnung

In der Kristallstrukturanalyse werden Atome in der Regel durch anisotrope Auslenkungsparameter beschrieben. Dazu setzt man ein harmonisches Schwingungsverhalten voraus. Die Streufaktoren der Atome werden um so genannte Temperaturfaktoren korrigiert. Da die räumliche Ausdehnung der Atome oft von sphärischem Verhalten abweicht, ist die Elektronendichte in Form eines Rotationsellipsoids um den Kern verteilt. Die Beschreibung dieser Verteilung erfolgt unter Verwendung eines Tensors 2. Ordnung, der durch sechs Auslenkungsparameter  $U^{ij}$  definiert wird.

Atome, deren Auslenkungen deutlich vom harmonischen Verhalten abweichen, sind mit diesem Modell nur schwer zu beschreiben, da es bei Verwendung von Mo-Strahlung in Abstandsbereichen  $< 0.5 \text{ \AA}$ , so genannte Splitpositionen, häufig zu starken Korrelationen kommt. Durch die Verwendung von Tensoren höherer Ordnung (anharmonische oder nichtharmonische Auslenkungsparameter) können diese Korrelationen oft vermieden werden und das Einführen von zusätzlichen Splitpositionen ist häufig nicht nötig. Dies führt in vielen Fällen zu einer Verbesserung des Reflex-Parameter Verhältnisses. In ionenleitenden Verbindungen liefert eine anisotrope Beschreibung der mobilen Ionen oft kein befriedigendes Ergebnis, da eine deutliche Anharmonizität vorhanden ist. Kuhs entwickelte dazu 1992 ein mathematisches Konzept, das diese Erweiterung des klassischen Strukturverfeinerungsmodells berücksichtigt [32].

So genannte effektive Einteilchenpotentiale (siehe Kapitel 2.4) beschreiben die Tendenz eines Atoms nach einer Auslenkung in die Ruheposition zurückzukehren. Diese Einteilchenpotentiale hängen nach Willis und Zucker direkt mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Atome zusammen [33, 34]. Die Anharmonizität der Atome kann durch eine Erweiterung des Ausdrucks für die Einteilchenpotentiale berücksichtigt werden. Eine

Möglichkeit stellt etwa die Gram-Charlier-Erweiterung [35] dar, die in das Programm Paket Jana2000 [22] implementiert ist.

Die Fehlerabschätzung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (PDF) (siehe 2.3) wird anhand einer Monte-Carlo-Routine durchgeführt, wobei die Varianz der PDF aus der gemittelten PDF berechnet wird [32, 36]. Der daraus berechnete integrale Ausdruck wird in Jana2000 durch eine Monte-Carlo-Simulation bestimmt.

### 2.3. (Joint) Probability Density Function

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (oder probability density function PDF) ist die zeitlich und räumlich gemittelte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des betrachteten Atoms in einem Volumenelement um seine Gleichgewichtslage [33]. *Kuhs* gibt eine exakte mathematische Herleitung der PDF in [32]. Die Funktion kann aus der Fouriertransformierten der Auslenkungsparameter der Atome berechnet werden.

Sind die Atomlagen nicht weit voneinander entfernt, was in fehlgeordneten Strukturen etwa entlang der Diffusionspfade in Ionenleitern oft der Fall ist, können die PDF der beteiligten Atome überlappen. In diesen Fällen muss die gewichtete Form der PDF, die joint probability density funktion (JPDF), zur Berechnung herangezogen werden, die 1984 von *Bachmann* erstmals beschrieben wurde [37]. Nach Gleichung 2.17 kann die JPDF aus den beteiligten PDFs berechnet werden.

$$JPDF_k(r) = \sum_i w_{ik} PDF_{ik}(r) \quad (2.17)$$

mit:

$k$  = Atomtyp

$w_{ik}$  = Besetzungs faktor des Atoms  $k$  am Ort  $i$

$PDF_{ik}(r)$  = probability density function des Atoms  $k$  am Ort  $i$

Signifikant sind die Ergebnisse dieser Methode, wenn keine Regionen hoher negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in der PDF-Karte enthalten sind. Mittels einer PDF-Analyse können anschauliche Informationen über Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und Koordinationsverhältnisse von Atomen erhalten werden.

### 2.4. Effektive Einteilchenpotentiale

Das effektive Einteilchenpotential (oder one particle potential opp) stellt die gemittelte potentielle Energie eines Atomes dar, die durch die Wechselwirkung mit allen Atomen des Kristalls bestimmt wird [37]. Die opps sind mit der PDF der Atome über Gleichung 2.18 verknüpft.

$$V(r) = V_0 - kT \ln(PDF(r)) \quad (2.18)$$

mit:

$V_0$  = Ruhepotential bei 0 K

$k$  = Boltzmannkonstante  $1.3806503 \cdot 10^{-23}$  J/K

$T$  = absolute Temperatur

Das Modell der Einteilchenpotentiale kann auch auf die JPDF angewendet werden. Es muss darauf geachtet werden, dass die Berechnung der opps nur aussagekräftige Ergebnisse liefert wenn keine Splitpositionen in der Kristallstruktur vorhanden sind. Andernfalls

unterschätzen die berechneten Potentiale die real vorhanden Werte deutlich. Ist diese Voraussetzung aber erfüllt, kann durch die Berechnung des effektiven Einteilchenpotentials entlang des Diffusionspfades eines Ionenleiters die Aktivierungsbarriere berechnet werden, siehe z. B. [37].

### 3. Ionenleitende Silberverbindungen

Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über verschiedene Trivialnamen, die in dieser Arbeit verwendet werden. Silberminerale sind für ihre interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften bekannt.  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  [38, 39] zum Beispiel sind beides Halbleiter und besitzen eine hohe Ionenleitfähigkeit. Einige Mineralien errangen technisches Interesse. So ist zum Beispiel  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  bekannt dafür, dass es gute nichtlineare optische Eigenschaften besitzt. Viele Silberminerale wurden bisher strukturell charakterisiert, allerdings liefert die Beschreibung der Silberverteilung mittels anisotroper Parameter in ionenleitenden Verbindungen oft kein befriedigendes Ergebnis. Ein Beispiel hierfür geben *Evain et al.* [40]. Von  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  sind in der Literatur außer einer kleinen trigonalen Elementarzelle mit  $a \approx 7.5 \text{ \AA}$  und  $c \approx 11.9 \text{ \AA}$  noch weitere Varianten dieser Metrik bekannt. Zur Vereinfachung wurde diese Aufstellung der Elementarzelle mit 111 gekennzeichnet. [41] und [42] berichten erstmal von einer trigonalen Form mit verdoppelter  $a$ - und  $b$ -Achse die mit 221 bezeichnet wird. Bei zusätzlicher Verdoppelung der  $c$ -Achse erhält man schließlich die Polybasit-Struktur, die das Kürzel 222 trägt.

Um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ionenleitender Verbindungen besser verstehen zu können, wurden die Kristallstrukturen mehrerer Silberverbindungen unter Verwendung nichtharmonischer Parameter verfeinert und mit den Ergebnissen impedanzspektroskopischer Untersuchungen in Beziehung gesetzt.

**Tabelle 3.1.:**

Trivialnamen der untersuchten Silberminerale. Stabilitätsgrenzen sind entnommen aus [43]. Die Bereiche zwischen den Grenzen stellen laut *Hall* [43] Zweiphasengebiete dar.

Trivialname	Summenformel
Akanthit	$\text{Ag}_2\text{S}$
Naumannit	$\text{Ag}_2\text{Se}$
Hochtemperaturform von	
Miargyrit	$\text{AgSbS}_2$
Jalpait	$\text{Ag}_3\text{CuS}_2$
Pyrargyrit	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$
Proustit	$\text{Ag}_3\text{AsS}_3$
Stephanit	$\text{Ag}_5\text{SbS}_4$
Arsenpolybasit	$(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ $0.030 \lesssim x \lesssim 0.052$
Pearceit	$(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ , $0.055 \lesssim x \lesssim 0.197$
Polybasit	$(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ $0.070 \lesssim x \lesssim 0.165$
Antimonpearceit	$(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ $0.171 \lesssim x \lesssim 0.387$

### 3.1. Ag<sub>2</sub>S

#### 3.1.1. Synthese

Ag<sub>2</sub>S wurde zusammen mit einer Spatelspitze Iod als Transportmittel in einer evakuierten Quarzglasampulle in einem Temperaturgradienten von 733 K nach 653 K über eine Strecke von etwa 15 cm innerhalb von 24 h transportiert. Neben einem dunkel gefärbten Regulus waren große schwarze Kristalle gewachsen, an denen schon unter dem Lichtmikroskop die Neigung zu unsystematischen Verwachsungen zu erkennen war. Eine Optimierung der Transportbedingungen wurde nicht weiter verfolgt.

#### 3.1.2. Einkristallstrukturanalyse

Ein Kristall wurde vom Regulus isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Dieser wurde auf einem STOE-IPDS I bei 293 K vermessen. Beim Abkühlen auf 173 K zerbrach der Kristall. Aus diesem Grund waren Tieftemperaturuntersuchungen nicht möglich. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS [19], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Strukturoptimierung ergab sich die Zusammensetzung Ag<sub>2</sub>S. Die Daten der Einkristallmessung sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst, Tabelle 3.3 enthält die dabei erhaltenen Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter. Die Tabellen A.1 bis A.4 enthalten weitere Informationen zur Einkristallstrukturbestimmung. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur monoklin in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c* mit den Zellkonstanten  $a = 4.2269(9)$  Å,  $b = 6.925(1)$  Å,  $c = 8.276(2)$  Å,  $\beta = 110.54(1)^\circ$  und  $Z = 4$ . Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0338 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0943 für 460 symmetrieunabhängige Reflexe und 46 Parameter. Die Strukturverfeinerung ergab, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um das Mineral Akanthit Ag<sub>2</sub>S handelt, dessen Stabilitätsbereich unterhalb von 446 K liegt. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich die kubische Hochtemperaturform ( $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S) aus, z. B. [44]. Die Kristallstruktur des Akanthit wurde bereits mehrfach untersucht und publiziert. Unter Berücksichtigung der Vorgaben einer Standardaufstellung ist die hier beschriebene Variante identisch zu den in [45] und [46] veröffentlichten Kristallstrukturen, in denen andere Aufstellungen gewählt wurden. Eine genauere Strukturbeschreibung kann diesen Stellen entnommen werden. Bei der Verfeinerung wurde eine partiell meroedrische Verzwilligung berücksichtigt. Das Verhältnis der beiden Zwillingsindividuen wurde zu 0.631(4) : 0.369(4) verfeinert. Die verwendete Zwillingsmatrix lautet

$$M_{\text{Ag}_2\text{S}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

und beschreibt die in Abbildung 3.1 dargestellte Zelltransformation. Zwei kristallographisch unabhängige Silberlagen und eine Schwefellagen ordnen sich wie in Abbildung 3.2 dargestellt in der Elementarzelle an. Die Lage Ag1 ist in einer 2+1 Koordination verzerrt trigonal-planar von drei Schwefelatomen mit Silber-Schwefel-Abständen zwischen 2.479(3) Å und 3.036(3) Å umgeben, die Lage Ag2 liegt verzerrt tetraedrisch in einer 3+1 Koordination vor. Hier liegen die Ag-S-Abstände zwischen 2.534(3) Å und 2.982(3) Å. Der kürzeste Silber-Silber-Abstand innerhalb der Struktur beträgt 3.078(3) Å (Ag1-Ag2). Abbildung 3.3 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berech-

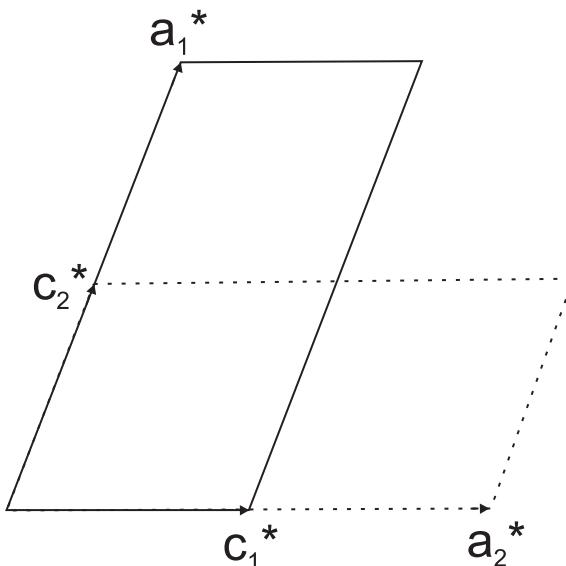
**Tabelle 3.2.:** Kristallographische Daten und Messparameter für Ag<sub>2</sub>S

Verbindung	Ag <sub>2</sub> S
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	247.8
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten aus Pulverdaten	
<i>a</i> / Å	4.2269(9)
<i>b</i> / Å	6.925(1)
<i>c</i> / Å	8.276(2)
$\beta$ / °	110.54(1)
<i>Z</i>	4
Volumen / Å <sup>3</sup>	226.9(1)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	7.3
Diffaktometer	STOE IPDS MoK <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Winkel-Bereich / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 360, 2.2
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]
Absorptionskoeffizient	
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	17.725
Temperatur / K	293
2θ-Bereich / °	3.8 – 56.3
<i>hkl</i> -Bereich	$-5 \leq h \leq 5; -9 \leq k \leq 8; -10 \leq l \leq 10$
Anzahl Reflexe	3499
unabh. Reflexe	532
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	460
$R_{int}$ , $R_\sigma$	0.0524, 0.0279
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]
Programm	Jana2000 [22]
Wichtungsschema	$\sigma$
Extinktionskoeffizient	0.007(5)
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0338
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0943
$R_1$ (alle)	0.0451
$wR_2$ (alle)	0.1040
Parameter	46
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	1.22
Goof (alle)	1.24
Zwillingsanteile	0.631(4) : 0.369(4)
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	0.99
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-0.81

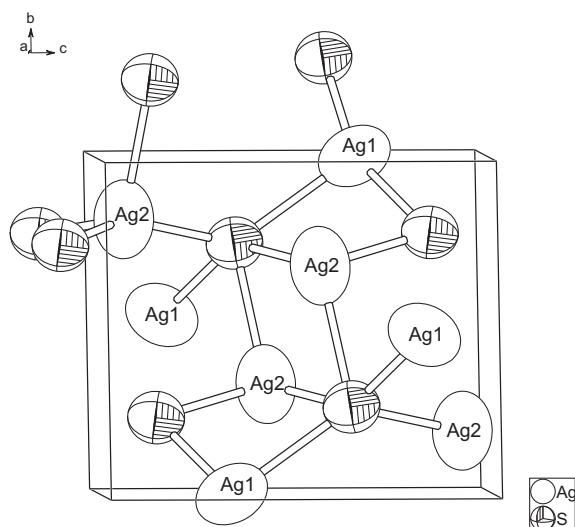
**Tabelle 3.3.:**

Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Alle Lagen sind voll besetzt.

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
Ag1	4e	0.0486(4)	0.0155(2)	0.3104(3)	0.0630(7)
Ag2	4e	0.6469(2)	0.3200(3)	0.4357(1)	0.0600(8)
S1	4e	0.2615(6)	0.2352(3)	0.1326(3)	0.0388(7)

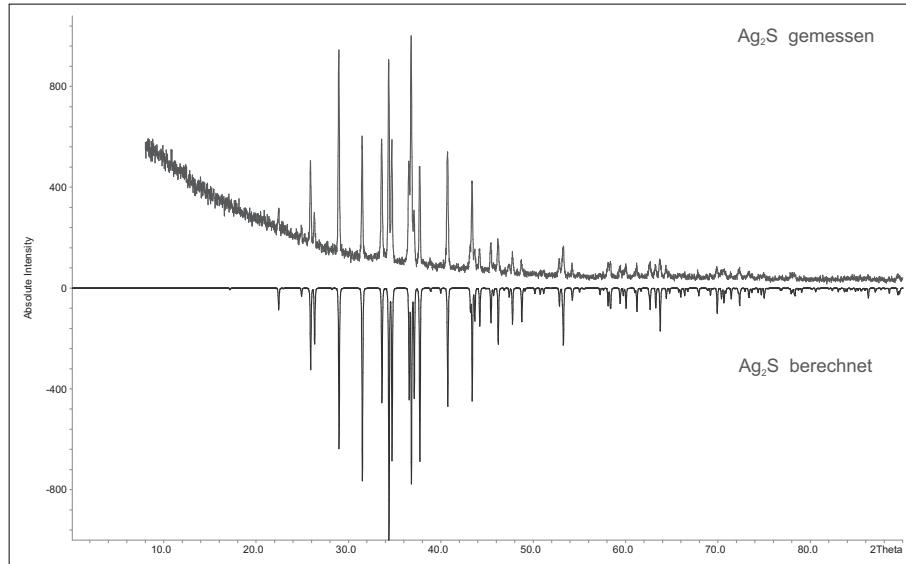
**Abbildung 3.1.:**

Schematische Darstellung der Verzwilligung von Akanthit  $\text{Ag}_2\text{S}$  im reziproken Raum.

**Abbildung 3.2.:**

Kristallstruktur von Akanthit  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 93 %.

neten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Auftretende Intensitätsunterschiede sind vermutlich auf Probleme beim Zerkleinern der duktilen Probe zurückzuführen.

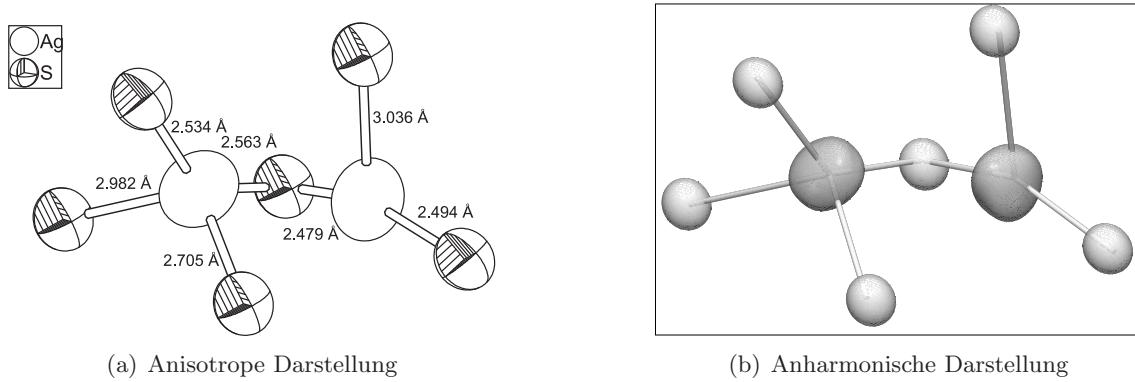


**Abbildung 3.3.:**

Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Akanthit  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

### 3.1.3. JPDF- und opp-Analyse

Beide Silberlagen in Akanthit wurden unter Verwendung nichtharmonischer Parameter 4. Ordnung verfeinert. Bei Verwendung ausschließlich anisotroper Parameter konvergiert die Strukturverfeinerung bei einem  $wR_2$  von 0.145 für alle Reflexe. Abbildung 3.4 zeigt einen Vergleich der anisotropen Darstellungsweise einer  $\text{Ag}_2\text{S}_6$ -Einheit mit der anharmonischen Darstellung. Die zusätzlichen Parameter erlauben eine Abweichung der Silbera-

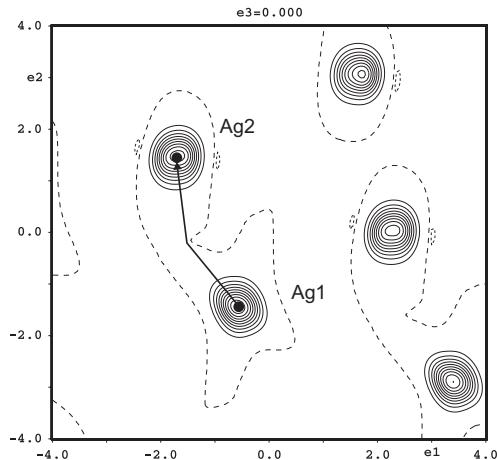


**Abbildung 3.4.:**

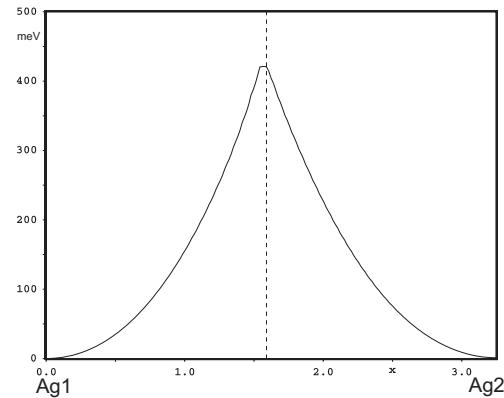
Vergleich der anisotropen und der anharmonischen Darstellungsweise anhand eines Ausschnitts aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Dargestellt sind 93 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

tome von harmonischem Auslenkungsverhalten. Das Schwingungsverhalten in Richtung

weiterer Silberlagen ist bevorzugt, die Ausdehnung in Richtung der Schwefelatome ist eingeschränkt. Dieses Verhalten zusammen mit Metall-Metall-Abständen nur knapp über 3 Å ist häufig in Verbindungen zu finden, die eine hohe Silberionenleitfähigkeit besitzen. In Kapitel 3.9 wird dieses Thema genauer behandelt.



(a) 2D-JPDF-Plot. Maximum der Elektronendichte liegt bei  $3.51 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Minimum liegt bei  $-0.013 \text{ \AA}^{-3}$ .



(b) Einteilchenpotential für den Sprung zwischen zwei Silberlagen in  $\text{Ag}_2\text{S}$  bei 293 K.

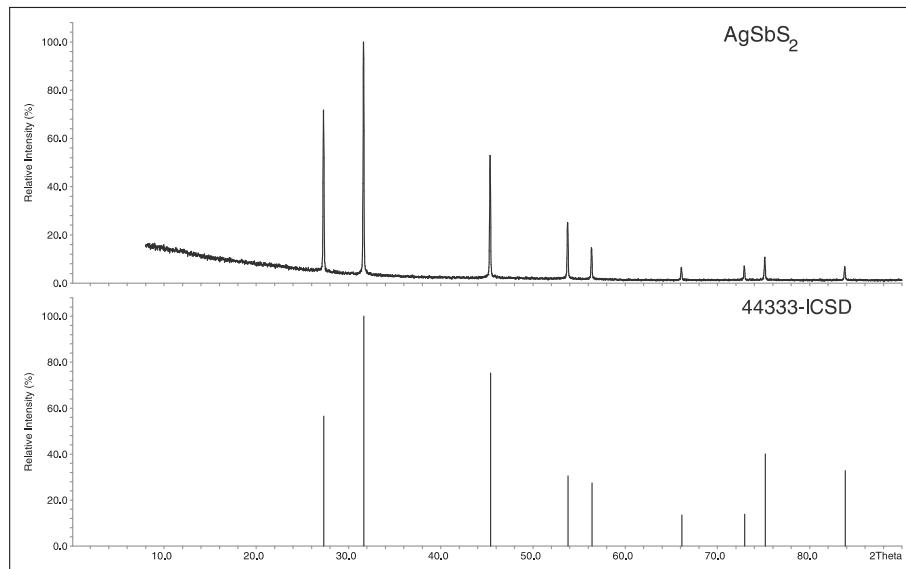
### Abbildung 3.5.:

Einteilchenpotentiale für die Sprünge zwischen einigen Silberlagen in  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Die Konturlinien stellen 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Silberatome dar. Die unterbrochenen Linien visualisieren Bereiche mit negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Der zugrunde liegende Diffusionsweg ist mit einem Pfeil markiert.

Abbildung 3.5(a) zeigt einen exemplarischen zweidimensionalen Schnitt durch die dreidimensionale JPD-Karte einiger Silberpositionen in  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Entlang des abgebildeten Pfeils wurde das wegabhängige Diffusionspotential, das in Abbildung 3.5(b) dargestellt ist, berechnet. Die ermittelte Aktivierungsenergie liegt bei 0.43 eV. Wie man der Abbildung entnehmen kann, war es nicht möglich, alle relevanten Einteilchenpotentiale zu berechnen, da Gebiete negativer JPD einige Silberlagen voneinander trennen. In diesen Bereichen ist ein opp nicht definiert und nimmt den Wert  $+\infty$  an. Weitere berechnete Aktivierungsenergien lagen zwischen 0.6 eV und 0.7 eV, was bedeutet, dass die Mobilität der Silberionen entlang dieser Diffusionswege im Vergleich zu dem in Abbildung 3.5 dargestellten Pfad eingeschränkt ist. Es konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Diffusionsstreckenlänge und der berechneten Aktivierungsenergie gefunden werden. Der Grund dafür ist, dass neben dem reinen Abstandskriterium der Atome noch die Vorzugsrichtung der anisotropen bzw. anharmonischen Auslenkung in diese Betrachtung mit einzubeziehen ist. Impedanzspektroskopische Messungen (siehe Kapitel 3.9) ergaben für Akanthit eine Aktivierungsenergie von 0.57 eV für die Bulkphase. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, dass neben dem in Abbildung 3.5 dargestellten Pfad noch weitere Diffusionswege am Ladungstransport innerhalb der Bulkphase beteiligt sein müssen, da sonst die global bestimmte Aktivierungsenergie im Bereich der lokal berechneten AktivierungsbARRIERE entlang dieses einen Diffusionspfades liegen müsste. Aus den oben aufgeführten Gründen war es nicht möglich, einen bevorzugten Diffusionspfad innerhalb der Kristallstruktur zu bestimmen.

### 3.2. AgSbS<sub>2</sub>

Es sind zwei Modifikationen einer Substanz mit der Summenformel AgSbS<sub>2</sub> bekannt. Eine monokline Variante mit dem Mineralnamen Miargyrit beschreiben unter anderem *Effenberger* [47] et al. 2002 in der Raumgruppe *C2/c*. Bei 380 °C geht diese Struktur in die kubische Hochtemperaturvariante über, die 1959 von *Geller* und *Wernick* [48] publiziert wurde. Diese Hochtemperaturmodifikation konnte bei Raumtemperatur stabilisiert werden und wurde für die weiteren Messungen an AgSbS<sub>2</sub> verwendet. Eine Neubestimmung der monoklinen Strukturvariante wurde nicht durchgeführt. Die kubische Hochtemperaturform ist eine Variante der NaCl-Struktur, in der eine Ag/Sb-Mischposition vorliegt. Das Vorhandensein dieser Mischbesetzung sollte anhand eines Einkristallstrukturanalyse genauer untersucht werden, allerdings konnte die Struktur aufgrund von Verwachsungen nicht aufgeklärt werden. Aufgrund von Pulverdiffraktogrammen wird allerdings vermutet, dass die beschriebene Form die realen Verhältnisse gut beschreibt, da keinerlei Hinweise auf eine Auslagerungsvariante gefunden werden konnten. Abbildung 3.6 zeigt den Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms einer Probe von AgSbS<sub>2</sub> mit den berechneten Reflexlagen auf Basis des ICSD-Eintrags 44333. Alle beobachteten Reflexe konnten in der Raumgruppe *Fm* $\bar{3}$ *m* indiziert werden.



**Abbildung 3.6.:**

Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von AgSbS<sub>2</sub> mit den aus Einkristalldaten [48] berechneten Reflexlagen.

### 3.3. Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub>

Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub> ist unter dem Mineralnamen Japlait bekannt. Strukturchemische Untersuchungen an dieser Verbindung auf der Basis von Rietvelddaten wurden 1992 von *Baker* et al. publiziert [49].

### 3.3.1. Synthese

Silber, Kupfer und Schwefel wurden im Verhältnis 3:1:2 in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen und zwei Tage bei 673 K gefolgt von 25 Tagen bei 823 K getempert. Ein schwarzgraues Produkt hatte sich gebildet. Als Nebenprodukt war eine geringe Menge von McKinstryit ( $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{S}$ ) [50] vorhanden.

### 3.3.2. Einkristallstrukturanalyse

Ein Kristall wurde vom Regulus isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Dieser wurde auf einem STOE-IPDS Einkristalldiffraktometer bei 293 K vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SIR92 [20], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Strukturoptimierung ergab sich die Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Tabelle 3.5 gibt die dabei erhaltenen Besetzungs- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. Alle Lagen sind voll besetzt. Tabelle A.5 bis Tabelle A.8 enthalten weitere Informationen zur Einkristallstrukturbestimmung. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur tetragonal in der Raumgruppe  $I4_1/\text{amd}$  mit den Zellkonstanten  $a = 8.707(1)$  Å,  $c = 11.860(2)$  Å und  $Z = 8$ . Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0179 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0460 für 254 symmetrieunabhängige Reflexe und 35 Parameter. Die Strukturverfeinerung ergab, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um das Mineral Jalpait  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  handelt, dessen Stabilitätsbereich unterhalb von 390 K liegt. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich nach [51] eine kupferreiche, innenzentriert kubische Argentitvariante  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{S}$  aus. Die Lagen Ag1 und Ag2 wurden unter Anwendung anharmonischer Parameter 4. Ordnung verfeinert. Es wurde keine Mischbesetzung der Münzmetalllagen beobachtet.

Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  enthält zwei unterschiedliche Silberlagen. Die Lage Ag1 ist in erster Koordinationssphäre linear von zwei Schwefelatomen koordiniert ( $d(\text{Ag1-S}1) = 2.563(1)$  Å). Mit einem Abstand  $d(\text{Ag1-S}1)$  von 3.0980(8) Å folgen vier weitere Schwefelatome, so dass ein verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder um die Lage Ag1 entsteht. Die Oktaeder-Winkel liegen bei 82.39(3)°, 88.79(2)° und 180°. Die Lage Ag2 ist von vier Schwefellagen in einer 2+2 Koordination verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Abstände liegen bei 2.558(1) Å und 2.9700(9) Å. Der S-Ag-S-Winkel zwischen zwei Schwefelatomen mit minimalem Abstand beträgt 144.73(5)°, die restlichen Tetraederwinkel liegen zwischen 78.29(4)° und 106.19(3)°. Zusätzlich zu den vier Schwefelatomen liegen in einem Abstand von 2.9889(9) Å zwei Kupferlagen von dem Atom Ag2 entfernt. Beide Koordinationssphären sind in Abbildung 3.7 gezeigt. Die Kupferlage ist, wie es für Cu(I) typisch ist, exakt linear von zwei Schwefelatomen in einem Abstand von 2.186(1) Å koordiniert. In der Struktur sind viele Silber-Silber-Abstände zwischen 3.1372(7) Å (Ag1-Ag2) und 3.282(1) Å (Ag2-Ag2) vorhanden, was zusammen mit den deutlich ausgeprägten anisotropen und anharmonischen Auslenkungsparametern auf eine hohe Interaktion der Silberatome untereinander und eine eventuell vorhandene gute Ionenleitfähigkeit hindeutet. Die Lagen Ag1 bilden miteinander Ketten stark anisotrop ausgelenkter Silberlagen parallel [100] und [010] aus. Der Metall-Metall-Abstand innerhalb dieser Ketten liegt bei mehr als 4.3 Å was auf den ersten Blick keine deutliche Wechselwirkung der Lagen untereinander vermuten lässt. Allerdings liegt die Vorzugsrichtung der anisotropen Auslenkung exakt in Richtung der nächsten Ag1-Lage, was wiederum auf eine durchaus nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung hindeutet. Eine Diskussion dieses Aspekts folgt im Kapi-

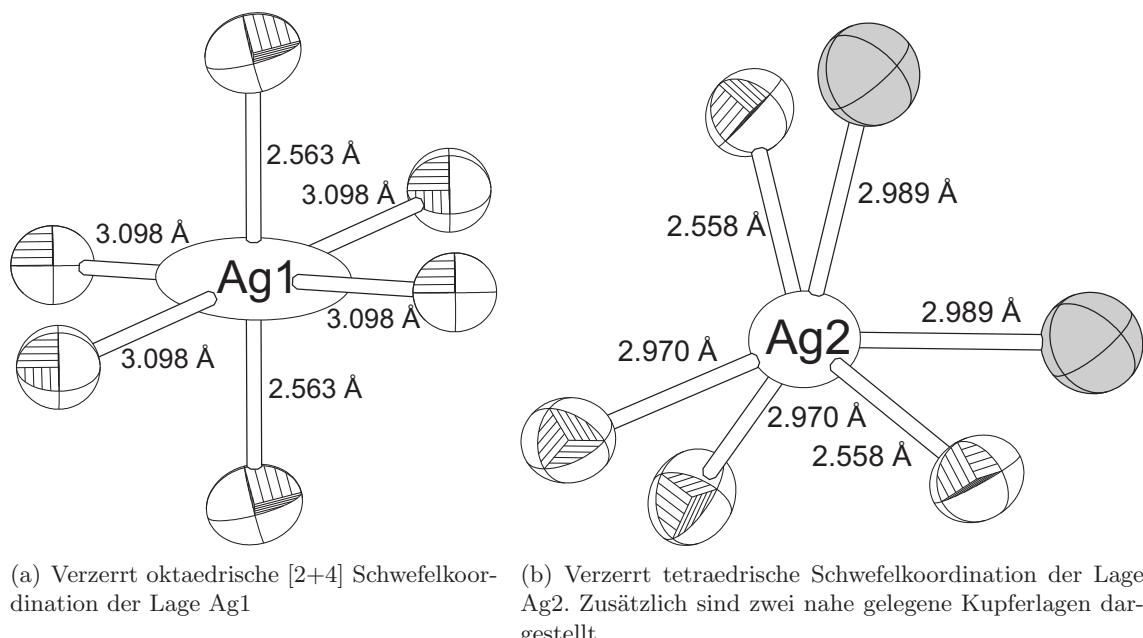
**Tabelle 3.4.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ .

Verbindung	$\text{Ag}_3\text{CuS}_2$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	451.3
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/AMD$ (Nr. 141)
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten	
$a$ / Å	8.707(1)
$c$ / Å	11.860(2)
$Z$	8
Volumen / Å <sup>3</sup>	899.1(3)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	6.67
Diffraktometer	STOE IPDS MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Winkel-Bereich / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 360, 1.5
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]
Absorptionskoeffizient	
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	18.262
Temperatur	293 K
2θ-Bereich / °	3.8 – 56.3
$hkl$ -Bereich	$-11 \leq h \leq 11; -11 \leq k \leq 11; -15 \leq l \leq 15$
Anzahl Reflexe	7047
unabh. Reflexe	296
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	254
$R_{int}$ , $R_\sigma$	0.0419, 0.0153
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]
Programm	Jana2000 [22]
Wichtungsschema	$\sigma$
Extinktionskoeffizient	0.021(6)
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0179
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0460
$R_1$ (alle)	0.0237
$wR_2$ (alle)	0.0510
Parameter	35
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	0.96
Goof (alle)	0.94
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	0.71
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-0.42

**Tabelle 3.5.:**

Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . Alle Lagen sind voll besetzt.

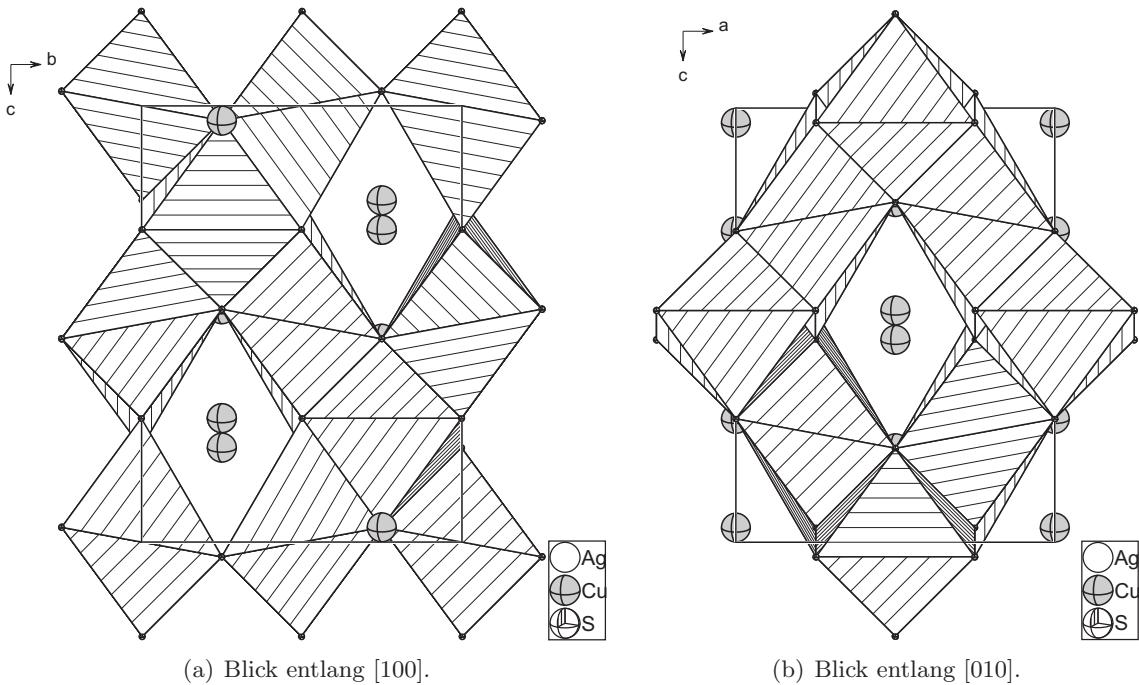
Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
Ag1	8d	$3/4$	$3/4$	$3/4$	0.0884(7)
Ag2	16g	0.8115(1)	0.9385(1)	$1/8$	0.0739(4)
Cu1	8e	0	$3/4$	0.96617(8)	0.0449(3)
S1	16h	0.7489(1)	$3/4$	0.9661(1)	0.0364(3)

**Abbildung 3.7.:**

Koordinationssphären der Lagen Ag1 und Ag2 in  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

tel 3.3.3. Jedes  $\text{Ag1S}_6$ -Oktaeder ist von insgesamt 16  $\text{Ag2S}_4$ -Tetraedern und sechs weiteren  $\text{Ag1S}_6$ -Oktaedern umgeben, 12 der Tetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft, vier über gemeinsame Flächen. Die Oktaeder sind über gemeinsame Kanten verknüpft. Aus diesem Verknüpfungsschema ergibt sich ein dreidimensionales System aus verknüpften Silber-Schwefel-Polyedern, das in Abbildung 3.8 aus zwei Blickrichtungen dargestellt ist. Zwischen den Polyedern sind Freiräume vorhanden, in denen die linear koordinierten Schwefellagen lokalisiert sind.

DTA-Messungen an  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  zeigen einen ausgeprägten endothermen Effekt bei 390 K was dem in der Literatur bekannten Umwandlungspunkt entspricht [51]. Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden nicht durchgeführt. Die im Rahmen der Messgenauigkeit phasenreine Synthese von  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  gelang nur ausgehend von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{3.1}\text{Cu}_{0.9}\text{S}_2$ . Bei einer Einwaage von  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  ist in allen Fällen Mckinstryit ( $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{S}$ ) als Verunreinigung zu finden. Auf welche Weise sich der Silberüberschuss strukturell auswirkt ist nicht bekannt. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte keinerlei Hinweise auf eine Mischbesetzung der Münzmetalllagen. Abbildung 3.9 zeigt den Vergleich



### Abbildung 3.8.:

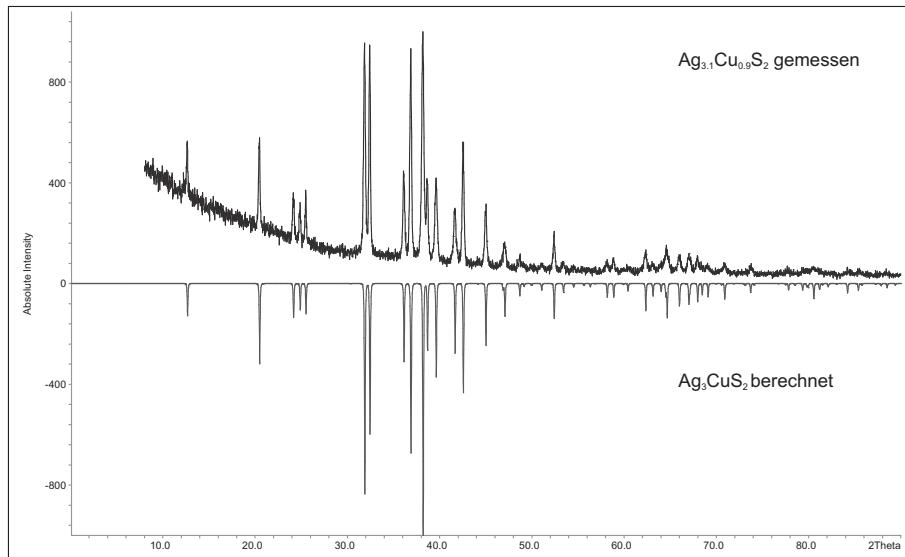
Verknüpfungsschema der Silber-Schwefel-Polyeder in  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . Die Silberatome sind innerhalb der Polyeder lokalisiert. Die koordinierenden Schwefelatome sind verkleinert dargestellt.

eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

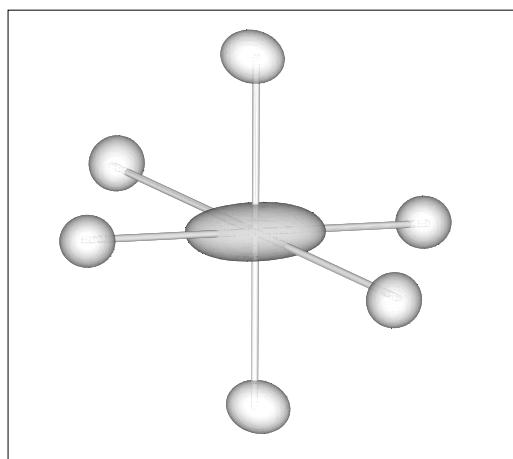
### 3.3.3. JPDF- und opp-Analyse

Beide Silberlagen in Jalpait wurden unter Verwendung nichtharmonischer Parameter 4. Ordnung verfeinert. Bei Verwendung ausschließlich anisotroper Parameter konvergiert die Strukturverfeinerung bei einem  $wR_2$  von 0.115 für alle Reflexe. In Abbildung 3.10 sind die Silberlagen zusammen mit ihrer Schwefelkoordination gezeigt. Die entsprechenden anisotropen Darstellungen gibt Abbildung 3.7. Die Auswirkungen der anharmonischen Parameter sind weniger deutlich zu erkennen als zum Beispiel bei den Mineralien  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  und  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  (siehe Kapitel 3.4.3), aber eine genauere Analyse ergibt in diesen Fall wieder die häufig beobachtete Tendenz, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Silberlagen bevorzugt in Richtung weiterer benachbarter Silberlagen erhöht ist und in Richtung der Schwefellagen erniedrigt ist. Klar zu erkennen ist zum Beispiel die deutlich eingeschränkte Ausdehnung der Lage Ag1 in Richtung der zwei nächsten Schwefellagen (oben und unten).

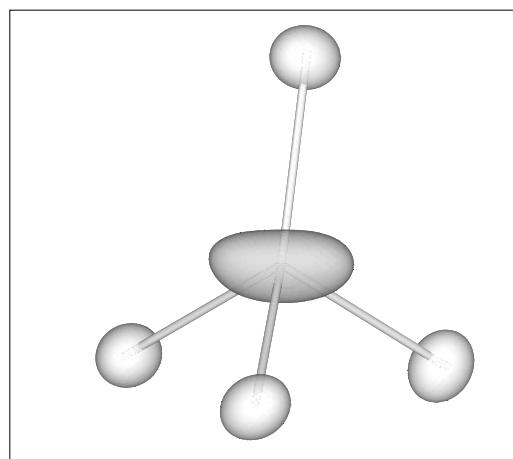
Eine Analyse der Einteilchenpotentiale zwischen den Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  wurde für alle potentiell möglichen Diffusionsstrecken der Silberatome durchgeführt, die kürzer als  $4.4 \text{ \AA}$  waren. Auf Grund der deutlich unterschiedlichen Auslenkungsparameter für Kupfer und Silber wird angenommen, dass Jalpait ein rein silberionenleitendes Material darstellt und damit die Kupferionen in der Struktur keine mobile Spezies darstellen. Aus diesem Grund wurden die Kupferlage nicht mit in die opp-Analyse miteinbezogen. Das Einteilchenpotential zwischen den Lagen Ag1 und Ag2 beträgt  $0.70 \text{ eV}$  ( $d(\text{Ag1-Ag2}) = 3.1372(7) \text{ \AA}$ ). Die Aktivierungsbarrieren zwischen den Lagen Ag2 untereinander sind

**Abbildung 3.9.:**

Vergleich eines gemessenen ( $\text{Ag}_{3.1}\text{Cu}_{0.9}\text{S}_2$ ) und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ .



(a) Verzerrt oktaedrische [2+4] Schwefelkoordination der Lage Ag1.

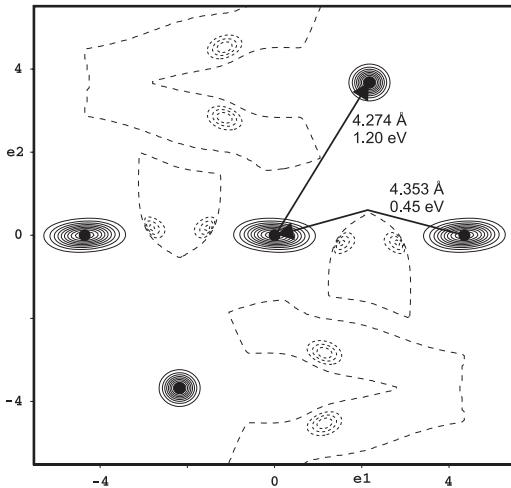


(b) Verzerrt tetraedrische Schwefelkoordination der Lage Ag2.

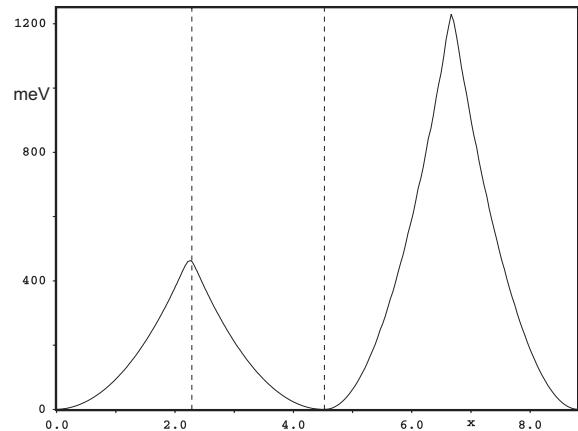
**Abbildung 3.10.:**

JPDF-Karten der Lagen Ag1 und Ag2 zusammen mit der Koordinationssphäre in  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . Isoflächen repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von 90 % für die Schwefellagen und 93 % für die Silberlagen. Die entsprechende anisotrope Darstellung ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

mit 0.55 eV ( $d(\text{Ag2-Ag2}) = 3.282(1) \text{ \AA}$ ) und 0.50 eV ( $d(\text{Ag2-Ag2}) = 3.1527(4) \text{ \AA}$ ) etwas geringer. In Abbildung 3.11 sind die opps zwischen den Lagen Ag1 gezeigt. Obwohl die



(a) 2D-JPDF-Plot. Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte liegt bei  $3.63 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Minimum liegt bei  $-0.004 \text{ \AA}^{-3}$ .



(b) Einteilchenpotential für den Sprung zwischen den Ag1-Lagen.

### Abbildung 3.11.:

Einteilchenpotentiale für die Sprünge zwischen einigen Ag1-Lagen in  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . Die Konturlinien stellen 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Silberatome dar. Die unterbrochenen Linien visualisieren Bereiche mit negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Der zugrunde liegende Diffusionsweg ist mit Pfeilen markiert.

interatomaren Abstände der Lagen Ag1 in beiden Fällen über  $4 \text{ \AA}$  liegen, unterscheiden sich die erhaltenen Einteilchenpotentiale mit 0.45 eV und 1.20 eV deutlich voneinander. In Abbildung 3.11 ist gezeigt, dass die Lage Ag1 primär in Richtung einer weiteren Lage Ag1 ausgelenkt ist, so dass der effektive Abstand der Atome unter Berücksichtigung der thermischen und dynamischen Anregung der Atome zumindest zu einem gewissen Zeitpunkt deutlich geringer ist, als der gemittelte Abstand der Schwerpunktslagen. An dieser Stelle ist die niedrigere Aktivierungsbarriere zu finden. Für die zweite Verbindungsstrecke Ag1-Ag1 ist dieses Kriterium nicht erfüllt, folglich liegt hier das ermittelte opp deutlich höher.

Abschließend kann man zusammenfassen, dass der Ladungstransport in  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  vermutlich primär über die Diffusionspfade zwischen den Lagen Ag1-Ag1 und Ag2-Ag2 verlaufen wird. Ein Austausch zwischen den Lagen ist im Vergleich dazu relativ unwahrscheinlich, da hier deutlich höhere Aktivierungsenergien vorliegen. Die Diffusionspfade über die Lagen Ag1 verlaufen parallel [100] und [010] und besitzen trotz relativ großer interatomarer Abstände niedrigere Einteilchenpotentiale als die Pfade entlang Ag2-Ag2. Damit kann den Atomen der Lage Ag1 eine höhere Mobilität zugewiesen werden als den Atomen der Lage Ag2.

## 3.4. $\text{Ag}_3Pn\text{S}_3$ , $Pn = \text{As, Sb}$

### 3.4.1. Synthese

Silber, Antimon bzw. Arsen und Schwefel wurden im Verhältnis 3:1:3 in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen und zwei Tage bei 673 K, einen Tag bei 873 K und 21

Tage bei 713 K getempert. Ein einphasiges, rotbraunes Produkt hatte sich im Fall der Antimonverbindung gebildet. Die Arsenverbindung ist tiefrot gefärbt.

### 3.4.2. Einkristallstrukturanalyse

Je ein Kristall wurde vom Regulus isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Dieser wurde auf einem STOE-IPDS I bei 293 K, 235 K und 173 K vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS [19], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Strukturoptimierung ergab sich die Zusammensetzung  $\text{Ag}_3Pn\text{S}_3$ ,  $Pn = \text{As}, \text{Sb}$ . Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Die Tabellen 3.7 bis 3.9 geben die dabei erhaltenen Besetzungs- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. Alle Lagen sind voll besetzt.  $R3c$  ist eine nicht zentrosymmetrische Raumgruppe. Bei allen Strukturen konnte die absolute Konfiguration bestimmt werden, es liegt kein Inversionszwilling vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Weiteren für  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  nur auf die Unterschiede der beiden Messungen bei 293 K und 173 K eingegangen. Die Tabellen A.9 bis A.20 enthalten weitere Informationen zu den Einkristallstrukturbestimmungen.  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  kristallisiert bei Raumtemperatur trigonal in der Raumgruppe  $R3c$  mit den Zellkonstanten  $a = 11.115(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.8047(8) \text{ \AA}$  und  $Z = 6$ . Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0198 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0576 für 493 symmetrieunabhängige Reflexe und 35 Parameter. Eine Messung bei 173 K konvergierte ebenfalls unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0155 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0392 für 495 symmetrieunabhängige Reflexe und 36 Parameter. Im Vergleich dazu kristallisiert  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  bei Raumtemperatur in der selben Raumgruppe mit verkleinerten Zellkonstanten  $a = 10.821(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.705(1) \text{ \AA}$ . Die Strukturverfeinerung konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0206 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0499 für 439 symmetrieunabhängige Reflexe und 33 Parameter. Die erhaltenen Strukturen stimmt mit den von *Engel* und *Nowacki* 1966 publizierten Varianten [38] überein. Aus diesem Grund wird nicht detailliert auf die einzelnen, bekannten Strukturmerkmale eingegangen, sondern der Schwerpunkt auf die neuen Erkenntnisse, die sich durch die Verfeinerung mit nicht harmonischen Parametern nach der Gram Charlier Erweiterung [35] und der Temperaturabhängigkeit dieser Parameter ergaben, gelegt.

Die Strukturen des Pyrargyrit ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ) und des Proustit ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) sind isotyp zueinander. Erstere wird im Folgenden kurz beschrieben. Sie enthält  $\text{SbS}_3^{3-}$ -Einheiten, die entlang der  $c$ -Achse angeordnet sind. Diese sind durch Silberpositionen voneinander getrennt (Abbildung 3.12). Abbildung 3.13 zeigt den Vergleich eines bei 293 K gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

### 3.4.3. JPDF-Analyse

JPDF-Plots der Silberlage in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bei 293 K sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Strukturbestimmung bei 173 K lieferte bis auf verkleinerte Auslenkungsparameter äquivalente Ergebnisse. Ein Vergleich der beiden Messungen folgt in Abschnitt 3.4.4. Die Silberlage wurde mit nichtharmonischen Parametern dritter und vierter Ordnung verfeinert, siehe Tabelle A.12 und Tabelle A.15. Bei der Verwendung ausschließlich anisotroper Auslenkungsparameter konvergierten die Rechnungen bei einem  $R_1$ -Wert von etwa 0.05 und einem  $wR_2$ -Wert von etwa 0.18. Man kann in Abbildung 3.15 deutlich erkennen, dass

**Tabelle 3.6.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\text{Ag}_3Pn\text{S}_3$ ,  $Pn = \text{As}, \text{Sb}$ .

Verbindung	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3$			$\text{Ag}_3\text{AsS}_3$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>		541.6		494.7
Kristallfarbe		rotbraun		dunkelrot
Kristallsystem		trigonal		
Raumgruppe		$R\bar{3}c$ (Nr. 161)		
Temperatur / K	<b>293</b>	<b>235</b>	<b>173</b>	<b>293</b>
Gitterkonstanten aus				
Einkristalldaten				
$a$ / Å	11.115(1)	11.133(3)	11.087(1)	10.821(2)
$c$ / Å	8.8047(8)	8.815(2)	8.7619(7)	8.705(1)
$Z$		6		
Volumen / Å <sup>3</sup>	942.0(2)	946.2(4)	932.8(2)	882.8(3)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	5.73	5.70	5.78	5.58
Diffraktometer		STOE IPDS MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator		
Winkelbereich $\varphi$ / °,	0.0 – 290.0	0.0 – 187.2	0.0 – 360.0	0.0 – 228.0
$\Delta\varphi$ / °	1.0	1.8	1.0	1.9
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]		
Absorptionskoeffizient	14.324	14.261	14.466	16.377
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>				
2Θ-Bereich / °		3.8 – 56.3		
$hkl$ -Bereich		$-13 \leq h \leq 13; -14 \leq k \leq 14; -11 \leq l \leq 11$		
Anzahl Reflexe	4021	2499	3054	2877
unabh. Reflexe	500	490	502	456
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	493	481	495	439
$R_\sigma$	0.0155	0.0172	0.0177	0.0235
$R_{int}$	0.0355	0.0277	0.0304	0.0396
Verfeinerung		least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nichtharmonische Erweiterung [35]		
Programm		JANA2000 [22]		
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0198	0.0164	0.0155	0.0206
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0576	0.0393	0.0392	0.0499
$R_1$ (alle)	0.0201	0.0170	0.0159	0.0218
$wR_2$ (alle)	0.0579	0.0402	0.0394	0.0510
Parameter	35	30	36	33
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	1.21	1.06	1.04	0.96
Goof (alle)	1.20	1.08	1.04	0.96
Wichtungsschema		$\sigma$ -Wichtung		
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	0.27	0.50	0.41	0.41
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-0.26	-0.38	-0.23	-0.36

**Tabelle 3.7.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bei 293 K.

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
Sb1	6a	0	0	0	0.0273(2)
Ag1	18b	0.6952(2)	0.9413(2)	0.7201(2)	0.0811(5)
S1	18b	0.8799(1)	0.7782(1)	0.8598(2)	0.0317(5)

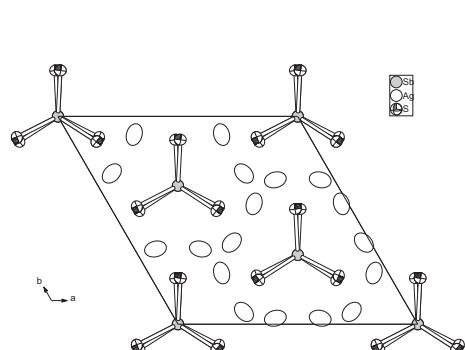
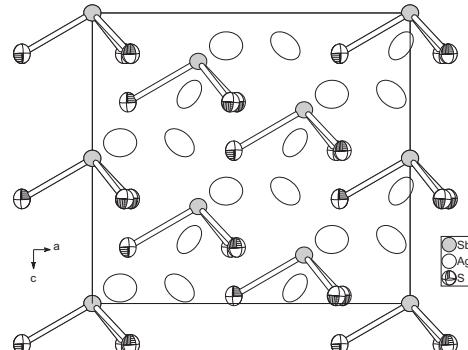
**Tabelle 3.8.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bei 173 K.

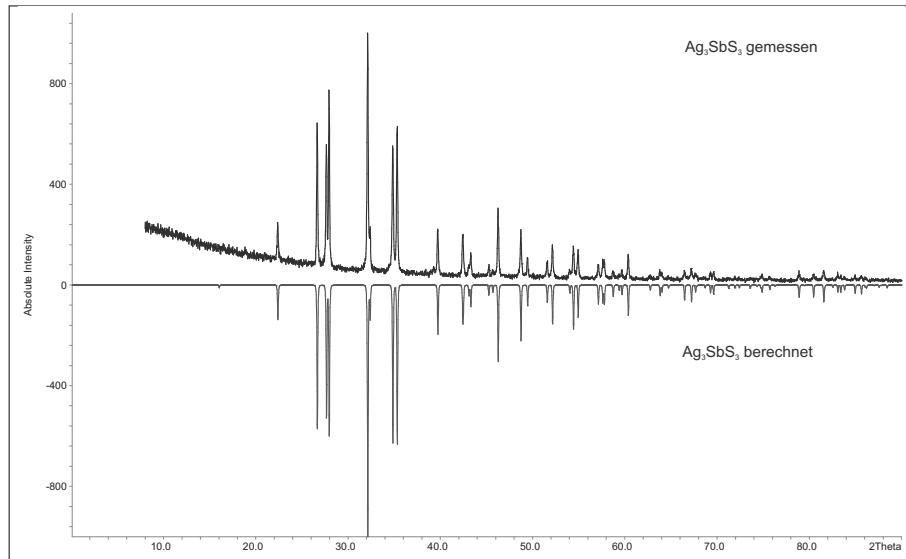
Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
Sb1	6a	0	0	0	0.0203(1)
Ag1	18b	0.6964(1)	0.9435(1)	0.7172(2)	0.0654(4)
S1	18b	0.87866(9)	0.77806(9)	0.8595(1)	0.0238(3)

**Tabelle 3.9.:** Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ .

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
As1	6a	0	0	0.0	0.0226(2)
Ag1	18b	0.3052(2)	0.0607(2)	0.2676(3)	0.0785(4)
S1	18b	0.1167(1)	0.2124(1)	0.1242(1)	0.0278(4)

(a) Blick entlang der  $c$ -Achse(b) Blick entlang der  $b$ -Achse**Abbildung 3.12.:**

Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  293 K. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

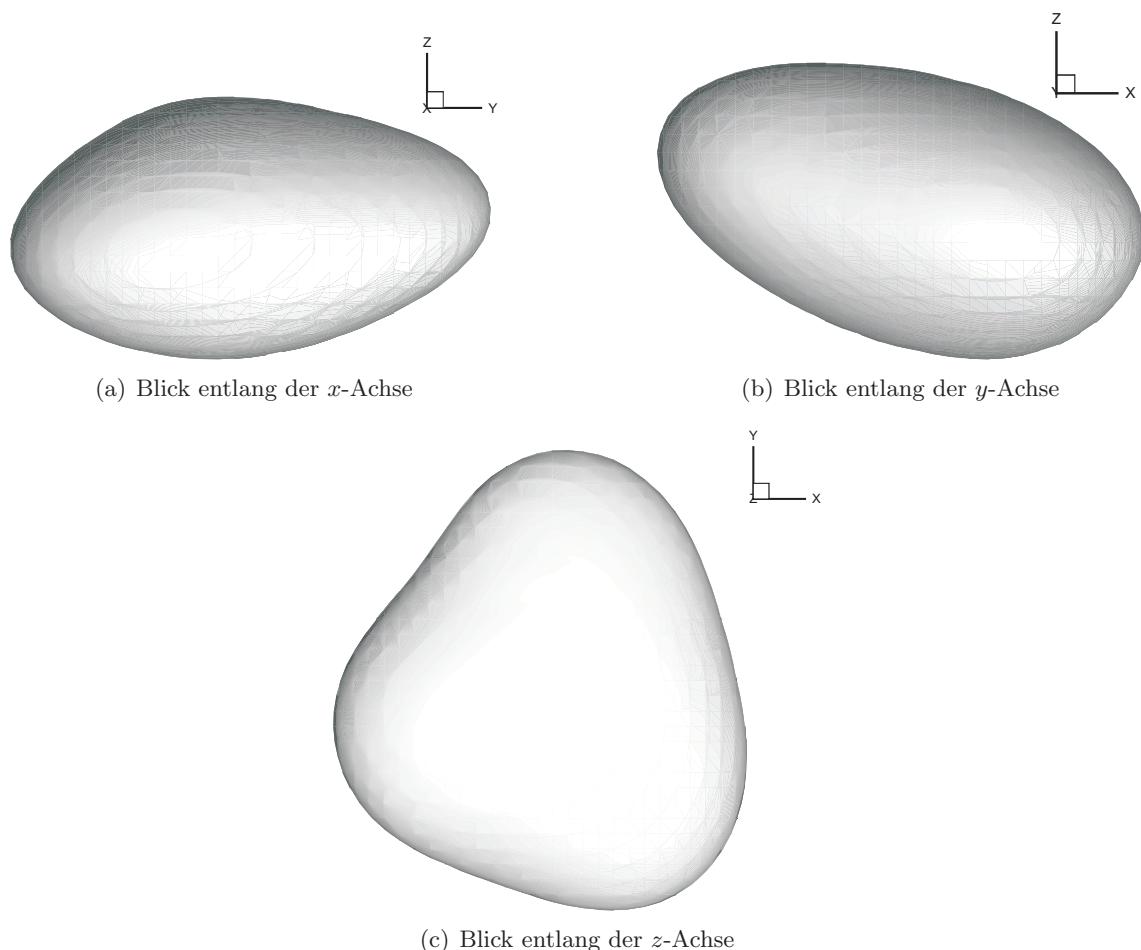
**Abbildung 3.13.:**

Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Pyrargyrit  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .

die Form der Atomlage von den normalerweise zur Darstellung verwendeten Ellipsoiden abweicht. Die Auslenkung ist in einer Raumrichtung deutlich geringer, als in den restlichen beiden Richtungen. Dadurch ergibt sich die leichte Diskusform der Lage. Weiterhin ist auffällig, dass drei Einbuchtungen zu erkennen sind, die in etwa gleichmäßig um die Lage verteilt sind. Diese Silberlage ist von vier Schwefelpositionen umgeben, von denen bei 293 K zwei im Abstand von 2.459(2) Å und 2.468(2) Å annähernd linear die Silberlage koordinieren (Winkel S-Ag-S = 160.7(1)°). Zwei weitere Schwefelpositionen folgen im Abstand von 2.907(3) Å und 3.143(3) Å (Abbildung 3.15). Bei Betrachtung von Abbildung 3.15(b) und Abbildung 3.15(d) ist erkennbar, dass die Ausdehnung der Silberlage in Richtung der Schwefellagen eingeschränkt ist. Die beiden nahen Schwefellagen bewirken die leichte Abflachung der JPDF, zwei der drei Einbuchtungen liegen in Richtung der zwei weiteren Schwefellagen (Abbildung 3.15(d)). Der Abstand der Silberlagen untereinander beträgt zwischen 3.2 Å und 3.9 Å. In Abbildung 3.16(a) ist die Koordination der Silberlagen dargestellt. Abbildung 3.16(b) zeigt diese Situation als JPDF-Plot, es sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Silbers dargestellt.

#### 3.4.4. opp-Analyse und Temperaturabhängigkeit von $U^{ij}$

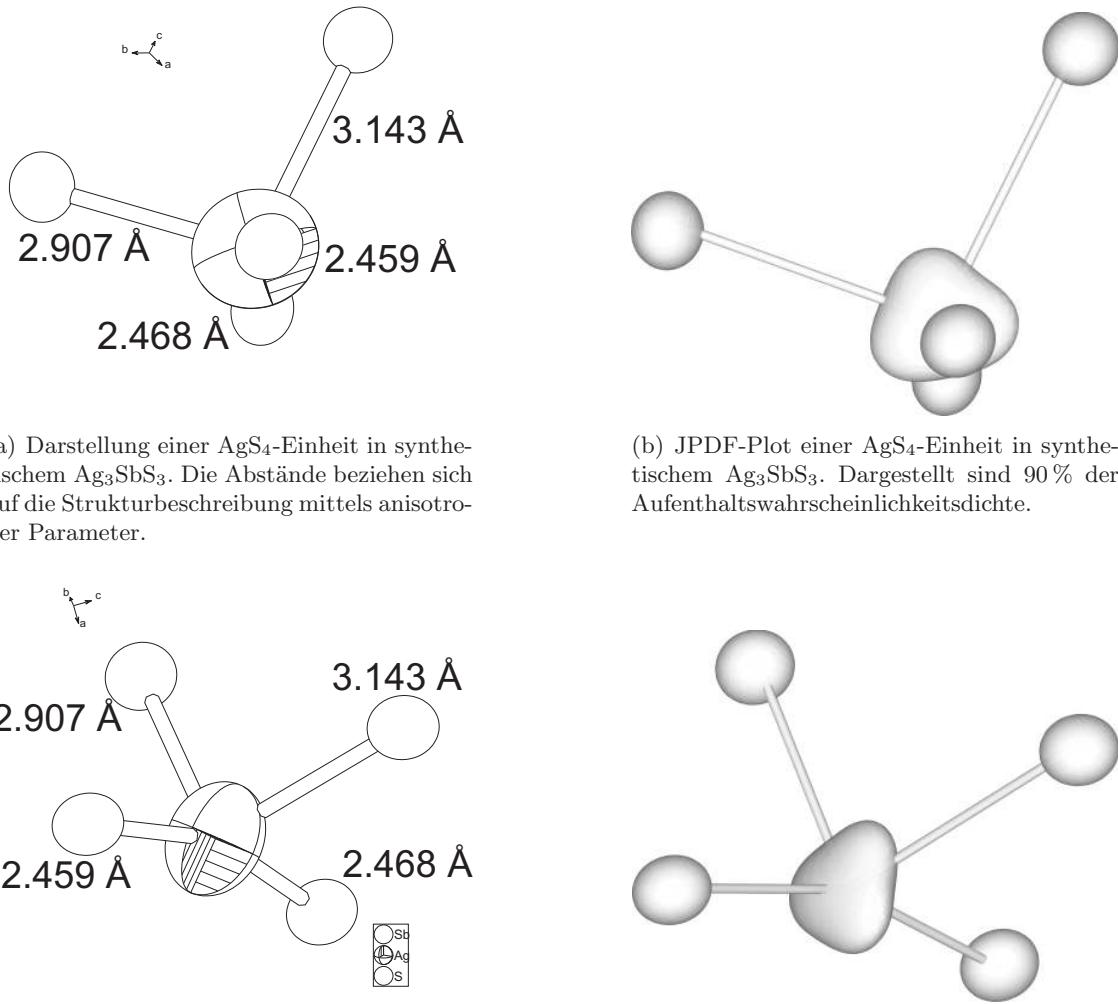
Die Berechnung der Einteilchenpotentiale zwischen den Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (173 K und 293 K) und  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  (293 K) ergaben Werte zwischen 0.3 eV und 0.55 eV. Dies stimmt gut mit den Aktivierungsenergien überein, die *Schönau* und *Redfern* 2002 [39] in ausführlichen Impedanzmessungen an  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  und  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bestimmt haben. Eigene Impedanzmessungen der Substanzen werden in Kapitel 3.9 besprochen. Es ergaben sich Aktivierungsenergien von 0.30 eV für  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  und 0.25 eV für  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . In Abbildung 3.17 sind 2D JPDF-Karten und Einteilchenpotentiale, die basierend auf den Einkristallstrukturbestimmungen bei 293 K und 173 K berechnet wurden, dargestellt. Im Falle von  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  liegt bei 173 K das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Silberatome bei  $5.15 \text{ \AA}^{-3}$ . Bei 293 K hat sich dieser Wert auf  $3.50 \text{ \AA}^{-3}$  verringert. Für  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  liegt der Raumtemperaturwert bei  $3.86 \text{ \AA}^{-3}$ . Dies ist ein plausibles Ergebnis, da sich die Ionenleitfähigkeit und



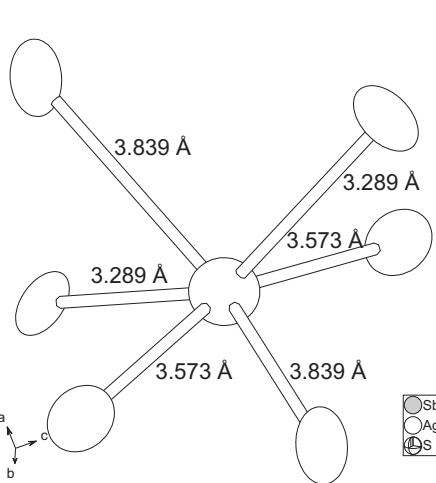
**Abbildung 3.14.:**

JPDF-Plot der Silberlage in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bei 293 K. Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte.

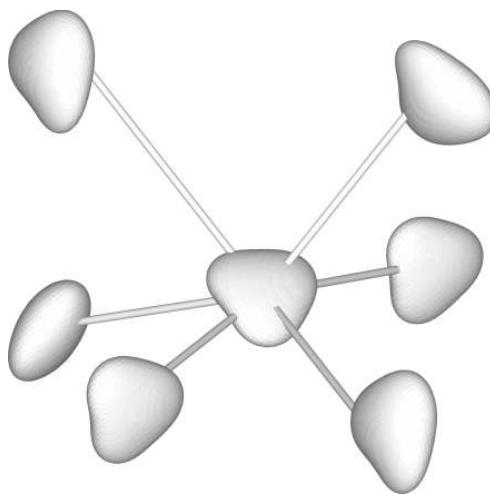
damit die Delokalisation der geladenen Ionen mit steigender Temperatur vergrößert. Diese vergrößerte Delokalisation ist auch an den bei Raumtemperatur angestiegenen Auslenkungsparametern aus den Tabellen A.9 bis A.17 erkennbar. Obwohl sich das Elementarzellenvolumen bei 293 K bei Substitution von Sb durch As um etwa 6% verkleinert (siehe Tabelle 3.6), hat dies nur einen geringen Einfluss auf das Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichtemaximum. Dies ist ebenfalls ein schlüssiges Ergebnis, da die Pnikogenatome keinen entscheidenden Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit besitzen. Bei der Betrachtung der JPDF-Karten in Abbildung 3.17 erkennt man gut den verringerten Volumenbedarf der Silberlagen bei 173 K im Vergleich zu 293 K. Auf Basis der nicht harmonischen Strukturverfeinerung wurden potentielle Diffusionswege der Silberatome auf ihre dazu benötigten Aktivierungsenergien  $E_a$  hin untersucht. Die Ergebnisse sind im unteren Teil von Abbildung 3.17 dargestellt. Es existieren drei unterschiedliche Silber-Silber Abstände innerhalb der Kristallstrukturen von Proustit und Pyrrargyrit, die durch Symmetrieeoperationen aus einer Silberlage erzeugt werden. Die zur Auswertung notwendigen Lagen sind mit Ag\_a, Ag\_b und Ag\_c gekennzeichnet. Die wegabhängigen Einteilchenpotentiale wurden beginnend bei Ag\_a entlang der Pfeile in Abbildung 3.17 berechnet. Es ergeben sich ähnliche Ergebnisse für alle drei Messungen. Der Energiebetrag, der von einem Silberatom aufge-

**Abbildung 3.15.:**

Darstellung einer  $\text{AgS}_4$ -Einheit in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bei 293 K. Vergleich zwischen einer Strukturverfeinerung mit rein anisotropen Auslenkungsparametern und einer Berechnung mit nichtharmonischen Parametern 4. Ordnung.



(a) Koordination der Silberlagen untereinander in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ .



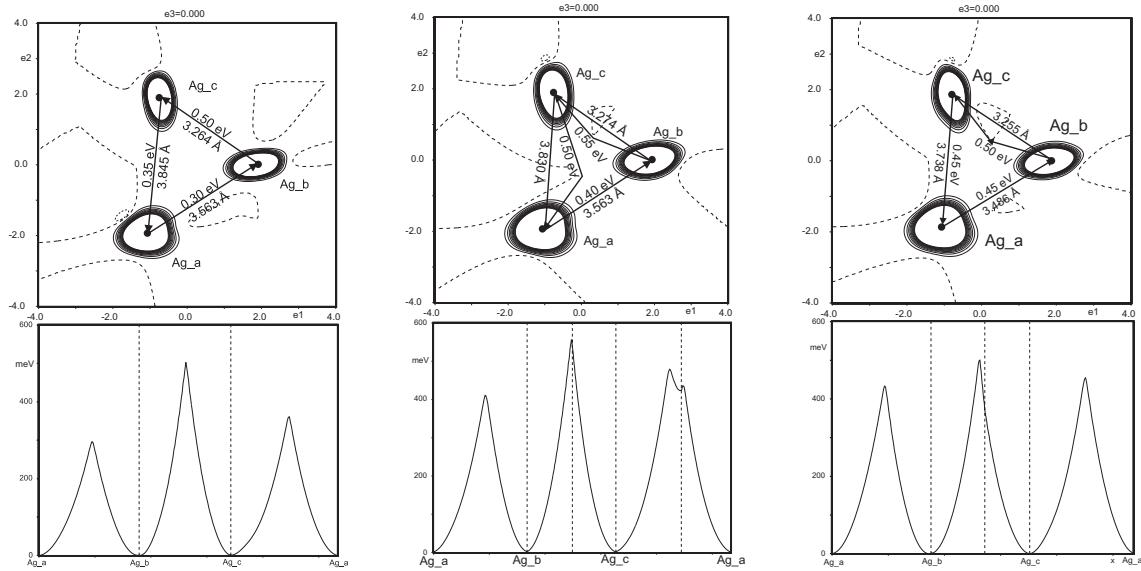
(b) JPDF-Plot der Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte.

**Abbildung 3.16.:**

Darstellung der Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bei 293 K. Vergleich zwischen einer Strukturverfeinerung mit rein anisotropen Auslenkungsparametern und einer Berechnung mit nichtharmonischen Parametern 4. Ordnung.

wendet werden muss, um einer Atomlage zur nächsten zu springen liegt zwischen 0.3 und 0.6 eV. Es scheint, dass die Aktivierungsenergien bei Raumtemperatur geringfügig höher sind, als bei 173 K, allerdings ist dieser Unterschied unter Berücksichtigung der zu erwartenden Fehler nicht signifikant. Dies bedeutet, dass bestimmte Diffusionswege innerhalb der Kristallstruktur anscheinend bevorzugt sind. Der Ladungstransport scheint primär über die Diffusionswege, die in Abbildung 3.17 mit den Lagen Ag<sub>a</sub> und Ag<sub>b</sub> gekennzeichnet sind, zu verlaufen, da hierfür die geringste Potentialbarriere berechnet wurde. Auffällig ist hierbei, dass die Höhe der Aktivierungsenergie keinen direkten Zusammenhang mit den Abständen zwischen den Atomlagen zeigt. So ergab sich zum Beispiel für  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  bei 173 K für den kürzesten Silber-Silber-Abstand von 3.26 Å sogar die größte Aktivierungsenergie von etwa 0.5 eV, im Vergleich zu Aktivierungsenergien von 0.3 eV und 0.35 eV für Abstände von 3.56 Å und 3.85 Å. Dies ist dadurch erklärbar, dass die Lagen Ag<sub>b</sub> und Ag<sub>c</sub> zwar den kürzesten Abstand besitzen aber ihre Orientierung zueinander den Austausch nicht begünstigt. Die größte Auslenkung erfahren beide Lagen in einer Ebene senkrecht zur Bindungssachse Ag<sub>b</sub> – Ag<sub>c</sub>. Da die Lage Ag<sub>a</sub> ihre größte Auslenkung in Richtung der Ebene erfährt, die durch die drei Silberatome aufgespannt wird (siehe Abbildung 3.17), ist es plausibel, dass in dieser Richtung die Diffusion begünstigt ist, also geringere Aktivierungsenergien nötig sind. Weiter Details zu dieser Beobachtung sind in Kapitel 3.10.2 gegeben.

Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der anisotropen Auslenkungsparameter von  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  nach der „mean square displacement“ Methode [52] ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Aufgetragen werden hierbei die gemittelten und um die Zellachsen korrigierten anisotropen Auslenkungsparameter  $\lambda_i$  der Atome gegen die Messtemperatur. Die berechneten Werte wurden gegen 0 K extrapoliert. Bis auf zwei Parameter besitzen alle  $\lambda_i$  am absoluten Nullpunkt einen Wert nahe Null. Das bedeutet, dass die Auslenkungen der Atome rein thermischen Ursprungs sind. Die Werte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  der Silberlage sind deutlich er-



(a) Einteilchenpotentiale für die Sprünge zwischen den Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{Sb}_3$  bei 173 K. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt bei  $5.15 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Minimum liegt bei  $-0.018 \text{ \AA}^{-3}$ .

(b) Einteilchenpotentiale für die Sprünge zwischen den Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{Sb}_3$  bei 293 K. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt bei  $3.50 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Minimum liegt bei  $-0.013 \text{ \AA}^{-3}$ .

(c) Einteilchenpotentiale für die Sprünge zwischen den Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  bei 293 K. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt bei  $3.86 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Minimum liegt bei  $-0.011 \text{ \AA}^{-3}$ .

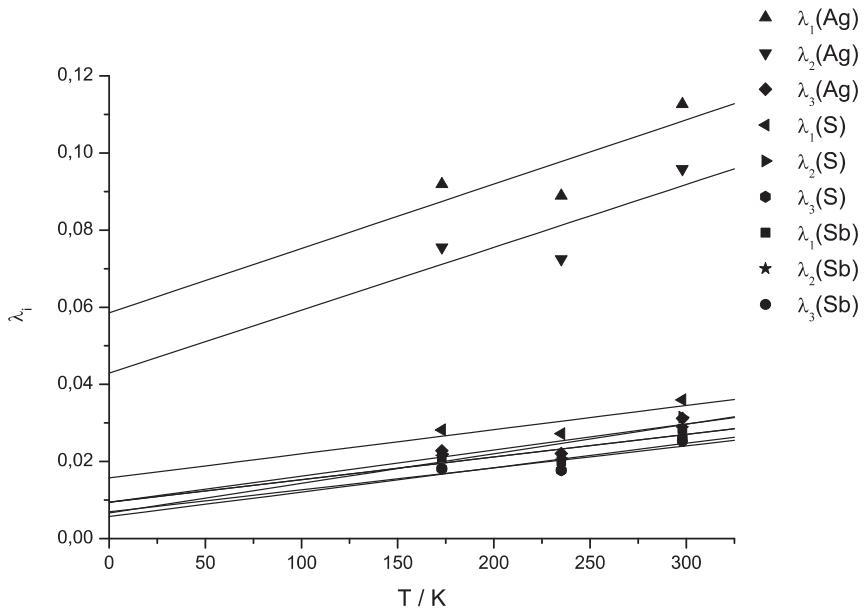
**Abbildung 3.17.:**

Einteilchenpotentiale für die Sprünge zwischen den Silberlagen in  $\text{Ag}_3\text{Sb}_3$  und  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ . Vergleich zwischen einer Messung bei 173 K mit einer Messung bei 293 K. Die Konturlinien stellen 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Silberatome dar. Die unterbrochenen Linien visualisieren Bereiche mit negativer Elektronendichte. Die zugrunde liegenden Diffusionswege wurden mit Pfeilen markiert.

höht, also sind zusätzlich zu den thermischen Effekten statische Fehlordnungen der Grund für die relativ große Auslenkungen der Atomlage. Derartige Fehlordnungsmodelle müssten bei einer anisotropen Behandlung des Atoms durch Splitmodelle beschrieben werden. Hier zeigt sich deutlich der Vorteil bei der Anwendung von nichtharmonischen Parametern. Die Verteilung der Elektronendichte kann durch die Einführung weniger zusätzlicher Freiheitsgrade exakt beschrieben werden. Zusätzlich Lagen sind nicht nötig.

### 3.5. $\text{Ag}_5\text{Sb}_3$

Die Synthese des Minerals Stephanit war trotz intensiver Versuche mittels verschiedener Hochtemperatur-, Druck- und Hydrothermalmethoden nicht möglich, was vermutlich an dem Zersetzungspunkt der Verbindung liegt, der sich laut Keighin und Honea [53] bei einer Temperatur von  $197 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  befindet. Die folgenden Untersuchungen wurden aus diesem Grund an einer Probe durchgeführt, die freundlicherweise von der Mineralogischen Staatssammlung München (Sammlungsnummer 51164) zur Verfügung gestellt wurde.

**Abbildung 3.18.:**

Temperaturabhängigkeit der Auslenkungsparameter von  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  nach der mean square displacement Methode [52].

### 3.5.1. Einkristallstrukturanalyse

Ein Splitter wurde vom Regulus isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Dieser wurde auf einem STOE-IPDS I bei 293 K vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS [19], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Verfeinerung der Reflexintensitäten ergab sich die Zusammensetzung  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Die Tabelle 3.11 gibt die Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. Tabelle A.21 bis Tabelle A.23 enthalten weitere Informationen zu der Einkristallstrukturbestimmung. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe  $Cmc2_1$  mit den Zellkonstanten  $a = 7.8329(6)$  Å,  $b = 12.458(1)$  Å,  $c = 8.8572(7)$  Å und  $Z = 4$ . Die Strukturverfeinerung konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 3. Ordnung an einer Silberlage bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0427 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.1106 für 998 symmetrieunabhängige Reflexe und 62 Parameter. Die Strukturbeschreibung stimmt mit der von Ribar und Nowacki 1970 publizierten Variante [54] überein, daher wird nur verkürzt auf die Einzelheiten der Kristallstruktur eingegangen. Wie schon in der Literatur bekannt ist, sind alle Stephanitkristalle systematisch nach (110) verzwillingt. Eine schematische Darstellung dieser partiell meroedrischen Verwachsung gibt Abbildung 3.19. Eine allgemeine Form der entsprechenden Zwillingsmatrix stellt Gleichung 3.2 dar, die an die Zellkonstanten angepasste und hier verwendete Matrix ist in Gleichung 3.7 wiedergegeben. Der Betrag von  $x$  kann unter Verwendung der Gleichungen 3.3 - 3.5 berechnet werden. Die reziproken Zellachsen  $a_1^*$  und  $b_1^*$  sind über den Zusammenhang  $a = \frac{1}{a_1^*}$  und  $b = \frac{1}{b_1^*}$  definiert. Die Bedeutung der Variablen und ihre geometrischen Zusammenhänge

**Tabelle 3.10.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ .

Verbindung	$\text{Ag}_5\text{SbS}_4$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	789.1
Kristallfarbe	grau
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$ (Nr. 36)
Gitterkonstanten aus Pulverdaten	
$a$ / Å	7.8329(6)
$b$ / Å	12.458(1)
$c$ / Å	8.8572(7)
$Z$	4
Volumen / Å <sup>3</sup>	832.1(1)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	6.299
Diffraktometer	STOE IPDS MoK <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Winkel-Bereich / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 280.5, 1.5
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]
Absorptionskoeffizient	
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	15.647
Temperatur	298 K
2θ-Bereich / °	3.8 – 56.3
$hkl$ -Bereich	$-10 \leq h \leq 10; -16 \leq k \leq 16; -11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe	5362
unabh. Reflexe	1041
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	998
$R_\sigma$	0.0344
$R_{int}$	0.0632
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]
Programm	Jana2000 [22]
Wichtungsschema	$\sigma$ , 0.03
Extinktionskoeffizient	0.068(6)
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0427
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.1106
$R_1$ (alle)	0.0466
$wR_2$ (alle)	0.1125
Parameter	62
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	1.53
Goof (alle)	1.54
Zwillingssanteile	0.91(1) : 0.09(1)
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	2.24
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-1.64

**Tabelle 3.11.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Alle Lagen sind voll besetzt.

Atom	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
Sb1	4a	0	0.82095(7)	0.5143	0.0305(2)
Ag1	8b	0.1856(1)	0.12312(9)	0.6010(2)	0.0508(3)
Ag2	8b	0.3139(4)	0.0648(3)	0.2849(3)	0.0676(4)
Ag3	4a	1/2	0.8549(1)	0.4456(3)	0.0587(5)
S1	4a	1/2	0.0276(3)	0.5917(4)	0.0335(8)
S2	4a	0	0.0142(2)	0.4096(4)	0.0305(8)
S3	8b	0.7706(3)	0.7670(2)	0.3464(3)	0.0326(6)

sind Abbildung 3.19 zu entnehmen.

$$M_x = \begin{pmatrix} x & 1+x & 0 \\ 1-x & -x & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Nach dem Sinussatz gilt:

$$\sin(\alpha) = \frac{y}{b_2^*} \quad (3.3)$$

Weiterhin gilt basierend auf der Zellgeometrie und dem Zwillingsgesetz:

$$\alpha + 2\beta = 90^\circ \quad (3.4)$$

Nach dem Sinussatz in Kombination mit dem Satz von Pythagoras gilt:

$$\sin(\beta) = \frac{b_1^*}{\sqrt{a_1^{*2} + b_1^{*2}}} \quad (3.5)$$

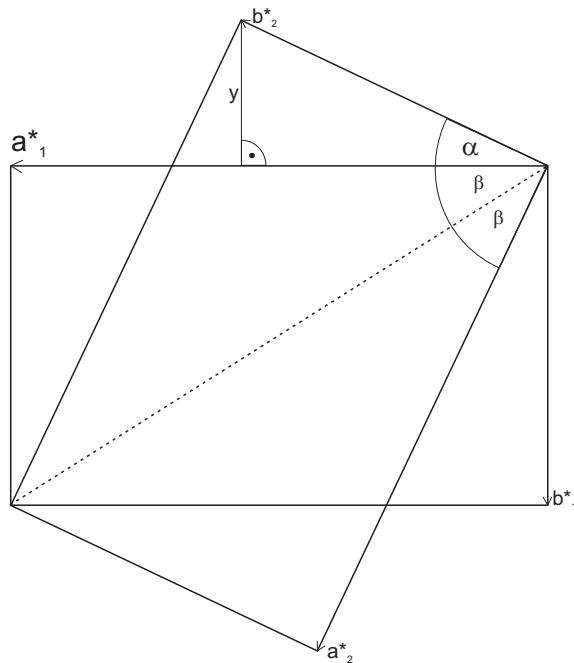
Es gilt  $a_1^* = a_2^*$  und  $b_1^* = b_2^*$ . Durch das Auflösen der Gleichung 3.5 nach  $\beta$  und Einsetzen in Gleichung 3.4 gefolgt von dem Auflösen der Gleichung 3.4 nach  $\alpha$  und Einsetzen in Gleichung 3.3 erhält man Gleichung 3.6.

$$x = \frac{y}{b_1^*} = \cos(2 \arcsin(\frac{b_1^*}{\sqrt{a_1^{*2} + b_1^{*2}}})) \quad (3.6)$$

$x$  ist also nur noch vom Verhältnis der Zellachsen abhängig. Das Einsetzen des Betrages von  $x$  in Gleichung 3.2 liefert Gleichung 3.7, die auch in dieser Verfeinerung als Zwillingsmatrix verwendet wurde.

$$M_{\text{Ag}_5\text{SbS}_4} = \begin{pmatrix} 0.43 & 1.43 & 0 \\ 0.56 & -0.43 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Es stellte sich heraus, dass der Anteil eines zweiten Zwillingsindividuums am Kristall sehr gering war. Der Zwillingsanteil wurde auf einen Wert von 0.09(1) verfeinert.

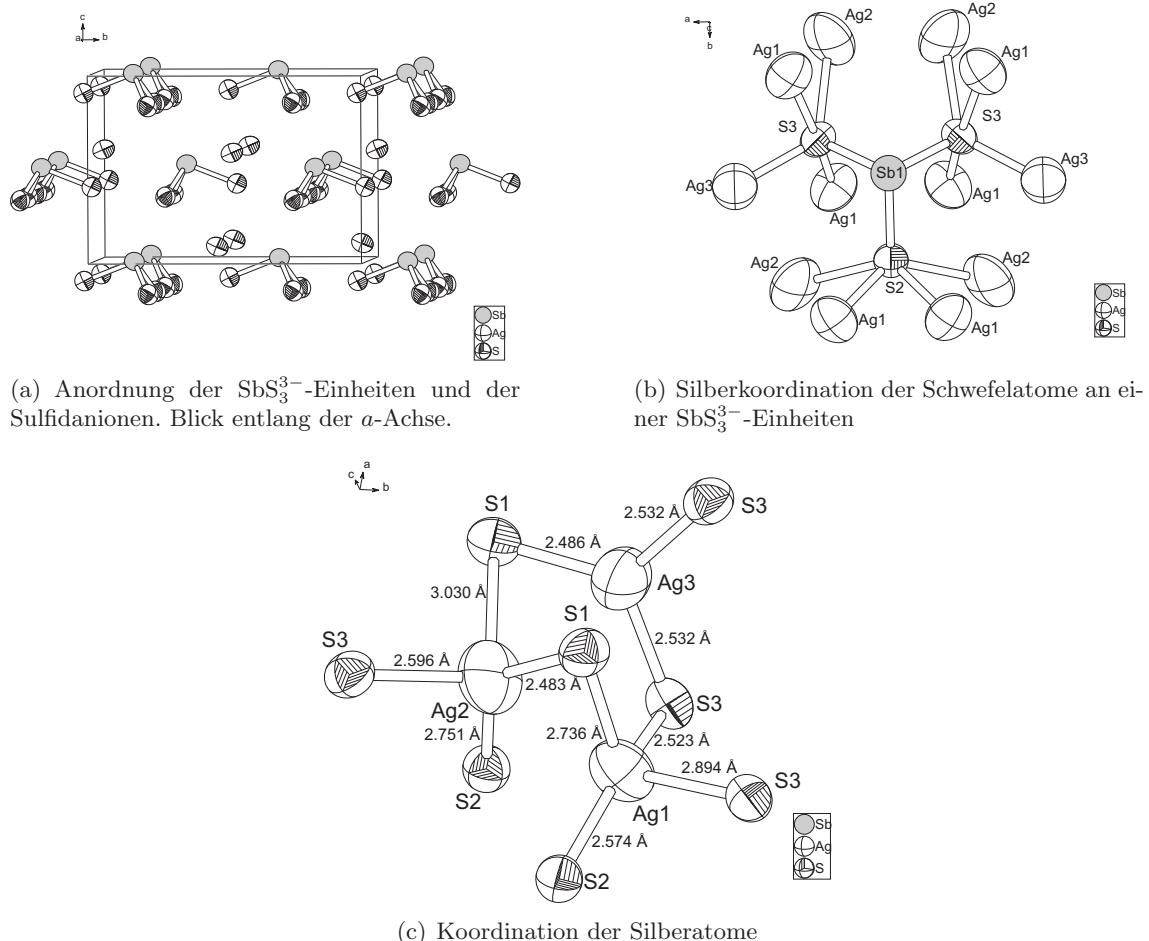
**Abbildung 3.19.:**

Schematische Darstellung der Verzwilligung von  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  im reziproken Raum nach (110). Die beiden Zwillingsindividuen sind mit den Indizes 1 und 2 gekennzeichnet. Die unterbrochene Linie deutet die Zwillingsebene an.

Die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  enthält sowohl Sulfidionen (S1-Lage) als auch anionische Einheiten des Typs  $\text{SbS}_3^{3-}$ . Die Thioantimonat-Gruppen haben den aus vielen Verbindungen bekannten pyramidalen Aufbau, mit einem freien Elektronenpaar am Antimonatom. Die Summe der S-Sb-S-Bindungswinkel am Antimon beträgt  $285.7^\circ$ , was ein weit verbreiteter Wert für Thioantimonate ist. Dies trifft ebenfalls auf die Schwefel-Antimon-Bindungsabstände von  $2.451(3)$  Å und  $2.431(2)$  Å zu. Die  $\text{SbS}_3^{3-}$ -Einheiten sind schichtartig entlang der  $c$ -Achse angeordnet (siehe Abbildung 3.20). Man sieht deutlich, dass die Einheiten leicht seitlich geneigt sind, wobei die Richtung der Neigung von der Lage innerhalb der Zelle abhängig ist. Das bedeutet die Basisfläche der Pyramide, die durch die drei Schwefelatome aufgespannt wird, ist im Vergleich zur  $ab$ -Ebene geneigt. Von einer Pyramidenschicht zur nächsten wechselt die Richtung dieser Verkipfung. Der Abstand der Schichten beträgt  $\frac{z}{2}$ . Jedes der Schwefelatome ist von vier Silberatomen im Abstand zwischen  $2.523$  Å (S3-Ag1) und  $2.894$  Å (ebenfalls S3-Ag1) koordiniert. Die Sulfidionen (S1) sitzen im Zentrum zwischen drei  $\text{SbS}_3^{3-}$ -Einheiten einer Schicht und sind über sieben Silberlagen im Abstand von weniger als  $3.1$  Å von den Thioantimonateinheiten abgetrennt. Die drei Silberlagen in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  sind, wie es für Silberthioantimonate üblich ist, von Schwefelatomen im Abstand zwischen  $2.483$  Å und  $3.030$  Å umgeben. Abbildung 3.20 zeigt, dass die Lagen Ag1 und Ag2 eine verzerrt tetraedrische Viererkoordination besitzen, wobei an der Lage Ag3 eine planare Dreierkoordination auftritt. Die Silberatome trennen die anionischen Baueinheiten voneinander.

### 3.5.2. JPDF- und opp-Analyse

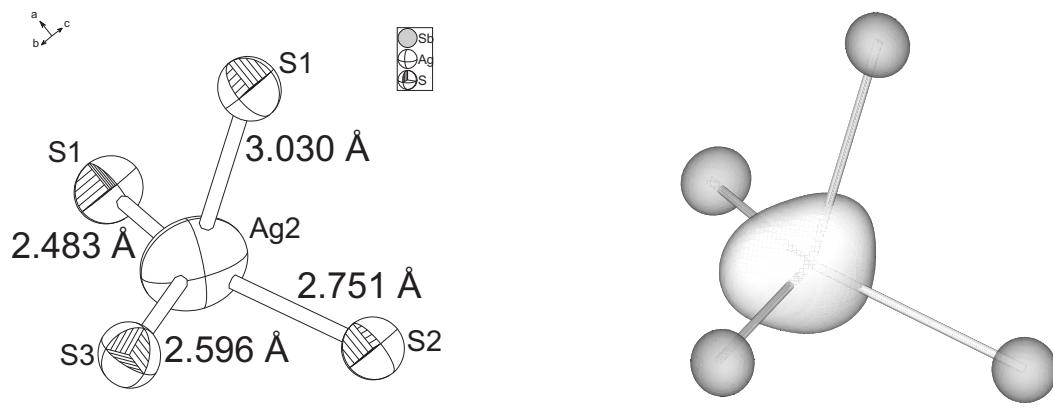
Die Lage Ag2 wurde unter Verwendung nichtharmonischer Parameter 3. Ordnung nach Gram-Charlier [35] verfeinert. Bei der Verwendung ausschließlich anisotroper Auslen-

**Abbildung 3.20.:**

Anordnung und Koordination der Baueinheiten in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

kungsparameter konvergierten die Rechnungen bei einem  $R_1$ -Wert von etwa 0.05 und einem  $wR_2$ -Wert von etwa 0.13. Die relevanten Daten sind in Tabelle A.22 aufgeführt. Einen Vergleich zwischen anisotroper und nichtharmonischer Darstellungsweise zeigt Abbildung 3.21. Allgemein kann man sagen, dass die Verwendung nichtharmonischer Parameter die Auswirkungen der Schwefelkoordination auf eine Silberlage in ähnlicher Weise beschreiben wie es schon am Beispiel des Minerals Pyrargyrit (siehe Kapitel 3.4) gezeigt wurde. So ist das Silberatom Ag2 in seiner räumlichen Ausdehnung in Richtung der nahe gelegenen Schwefelatome S1 und S3 deutlich eingeschränkt. Das zweite Schwefelatom der Lage S1 ist 3.030 Å entfernt und hat einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Form der Silberlage. Generell sind eindeutige Abweichungen von der allgemein üblichen ellipsoiden Beschreibungsweise einer Atomlage erkennbar.

Eine Analyse der wegabhängigen Diffusionspfade in der Kristallstruktur von Stephanit ergab, dass, anders als in der Struktur des Pyrargyrits, ein Zusammenhang zwischen dem Abstand der Silberlagen und der Aktivierungsenergie existiert. So findet man mehrere relativ kurze Ag-Ag-Abstände im Bereich zwischen 2.90 und 3.05 Å. Eine zweite Gruppe von Metallabständen liegt zwischen 3.25 und 3.50 Å. Ein größerer Abstand liegt mit mehr als 3.8 Å zwischen Lagen Ag3 und Ag1 vor. Entlang dieses Diffusionsweges findet man



(a) Koordination der Ag<sub>2</sub>-Lage in natürlichem Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>. Darstellung unter Verwendung anisotroper Parameter.

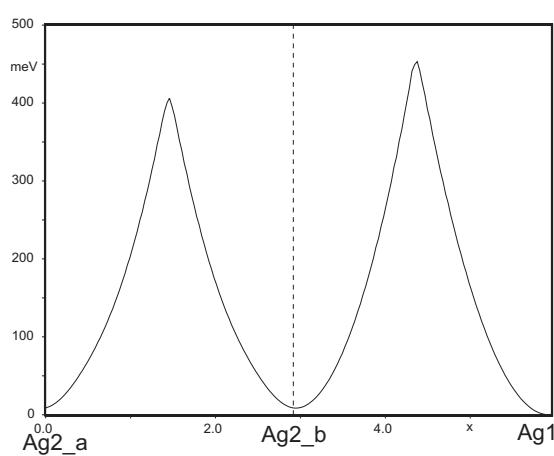
(b) Koordination der Ag<sub>2</sub>-Lage in natürlichem Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>. Darstellung unter Verwendung nichtharmonischer Parameter. Dargestellt sind 99 % der Elektronendichte des Silberatoms und 90 % der Elektronendichte der Schwefelatome.

### Abbildung 3.21.:

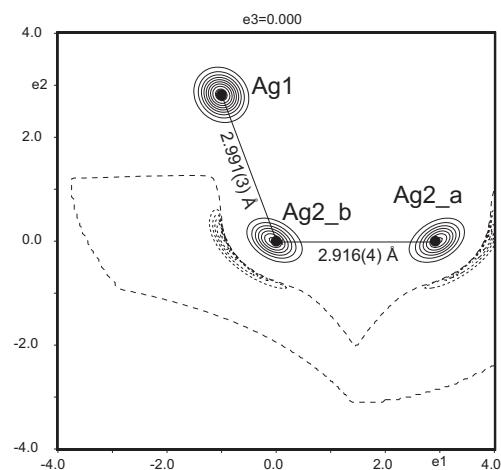
Koordination der Ag<sub>2</sub>-Lage in natürlichem Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>. Vergleich zwischen anisotroper und nichtharmonischer Darstellungsweise unter Verwendung von JPDF-Karten. Vier Schwefelatome umgeben das Silberatom in einer 3 + 1 Koordination.

mit knapp 1.0 eV auch die größte Aktivierungsenergie, die für einen Sprung eines Silberatoms auf die nächste Kationenlage nötig ist. Mit sich verkleinernden Ag-Ag-Abständen verringern sich auch die Einteilchenpotentiale. So liegen diese in der Gruppe mit mittleren Atomabständen zwischen 0.5 und 0.65 eV. Das geringste Aktivierungspotential, um einen Sprung eines Silberatoms auf eine andere Silberlage anzuregen, ist mit 0.4 eV zwischen zwei Ag<sub>2</sub>-Lagen nötig, die einen Abstand von 2.916 Å voneinander besitzen. Allgemein liegen bei Metall-Metall-Abständen um 3.0 Å die entsprechenden Aktivierungsenergien zwischen 0.4 und 0.5 eV. Zwei Ag<sub>1</sub>-Lagen besitzen mit 2.907(1) Å den geringsten Edelmetallabstand voneinander, zwischen diesen Lagen beträgt das Aktivierungspotential 0.5 eV. Die 2D-JPDF-Karten und die dazugehörigen wegabhängigen Aktivierungsenergien der Atomlagen, zwischen denen die geringsten Diffusionspotentiale vorliegen, sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Nach der Analyse der Energiebarrieren zwischen den Silberlagen kann man bevorzugte Diffusionswege innerhalb der Kristallstruktur des Stephanits definieren. So verläuft der Ladungstransport der Silberionen vermutlich bevorzugt entlang Diffusionswegen mit geringer Aktivierungsenergie, also in diesem Fall über die Lagen Ag<sub>1</sub> und Ag<sub>2</sub> mit einem Silber-Silber-Abstand von etwa 3.0 Å. Wenn man diese Wege innerhalb der Kristallstruktur durch Verbindungslinien visualisiert, ergeben sich gewellte zweidimensionale Netze aus Silberatomen innerhalb denen der Ionenleitungsmechanismus vermutlich abläuft. Abbildung 3.23 zeigt diese Netze. Sie verlaufen parallel zu ac-Ebene und haben keinen direkten Kontakt zueinander. Der Ladungsaustausch zwischen den Schichten muss unter Beteiligung der Ag<sub>3</sub>-Lage über Diffusionswege mit einer Energiebarriere, die größer als 0.5 eV ist, ablaufen.

Nach impedanzspektroskopischen Untersuchungen ergab sich für Stephanit eine Aktivierungsenergie von 0.35 eV. Diese Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Energiebarrieren. Näheres dazu siehe Kapitel 3.9

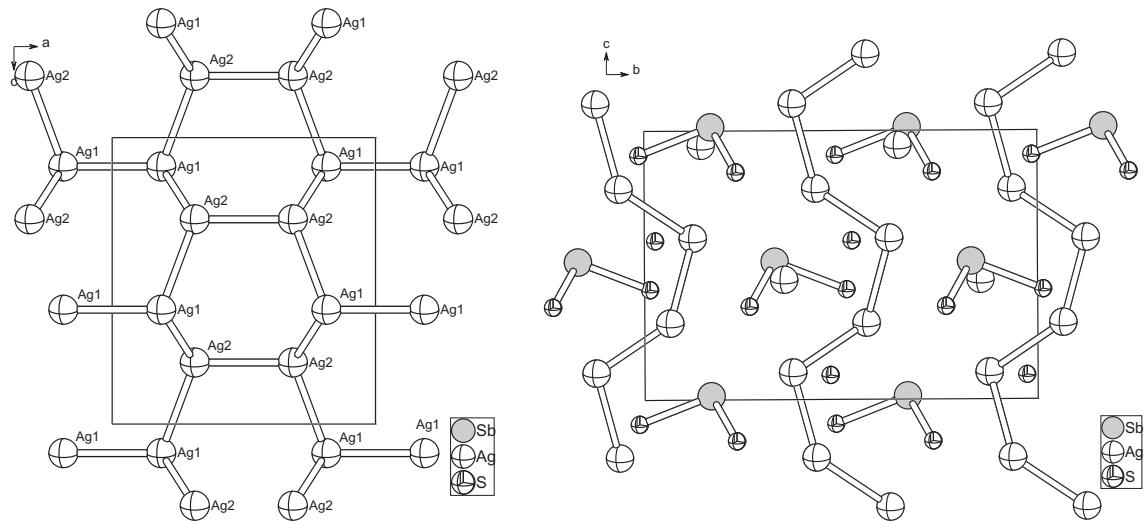


(a) Wegabhängige Energiebarrieren in  $meV$  entlang der Diffusionspfade mit den niedrigsten Aktivierungsenergien in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Verlauf des Pfades entlang der Pfeile rechts.



(b) JPDF-Karte der Silberlagen in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ , die an den Diffusionswegen mit den niedrigsten Aktivierungsenergien beteiligt sind. Die Lage  $\text{Ag}2$  wurde unter Verwendung nichtharmonischer Parameter dargestellt. Die durchgezogenen Linien begrenzen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abständen von  $0.591 \text{ \AA}^{-3}$ . Unterbrochene Linien begrenzen Bereiche negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abständen von  $0.0001 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Maximum der Elektronendichte liegt bei  $5.91 \text{ \AA}^{-3}$ , das Minimum liegt bei  $-0.0005 \text{ \AA}^{-3}$ .

**Abbildung 3.22.:** opp- und JPDF-Analyse einiger Silberlagen in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ .



(a) Gewelltes Netz aus Silberlagen in der  $ac$ -Ebene mit interatomaren Abständen kleiner  $3.1 \text{ \AA}$  in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ .

(b) Seitlicher Blick auf die Netze aus Silberatomen in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Kein direkter Kontakt ist zwischen den Schichten gegeben. Zusätzlich sind die Bindungen der  $\text{SbS}_3^{3-}$ -Einheiten eingezeichnet.

**Abbildung 3.23.:**

Bevorzugte Diffusionswege der Silberatome in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . Die Energiebarriere zwischen den verbundenen Lagen liegen zwischen 0.4 und 0.5 eV. Mit steigendem Abstand zwischen den Silberlagen erhöhen sich auch die Potentialbarrieren.

### **$(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$**

Ausführliche Untersuchungen an natürlichen Proben im Polybasit-Pearceit-System wurden zeitgleich zu den hier beschriebenen Ergebnissen 2006 von *Bindi* et al. durchgeführt [55–58]. Die in der hier vorliegenden Arbeit gefundene Basisstruktur der synthetischen Proben stimmt mit den Ergebnissen der natürlichen Mineralienproben überein, allerdings kommt es in einigen Details (Elementarzellengröße, Mehrlingsbildung) zu signifikanten Unterschieden.

#### **3.6.1. Synthese**

Silber, Kupfer, Antimon, Arsen, Schwefel und Selen wurden in den entsprechenden Verhältnissen in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen und nach [59] einen Tag bei 673 K, drei Tage bei 973 K und 21 Tage bei 603–643 K getempert. Um Einkristalle zu erhalten, sind teilweise auch deutlich längere Temperzyklen notwendig. Das Produkt ist in allen Fällen eine schwarzgraue Substanz. Ausgiebige Synthesevereuche ergaben in Kombination mit den Ergebnissen von [43] Stabilitätsbereiche für  $0.07 \leq x \leq 0.45$ ,  $0 \leq y \leq 1$  und  $0 \leq z \leq 3$ , wobei sich die einzelnen Variablen untereinander beeinflussen. Eine genauere Analyse dieser Abhängigkeiten ist in Kapitel 3.6.4 gegeben.

#### **3.6.2. Einkristallstrukturanalyse**

Mehrere Kristalle wurden isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Sie wurden auf einem STOE-IPDS I (390 K, 293 K und 123 K) und einem Xcalibur S Diffraktometer (293 K) vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS [19] bzw. der Software SIR97 [21], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit der Messergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen (systematisch zu groß bestimmte Elementarzelle am IPDS I Diffraktometer) wurden auch bei 293 K die aus der Einkristallmessung erhaltenen Zellparameter übernommen und nicht durch aus Pulverdiffraktogrammen erhaltene Daten ersetzt.

Während der Strukturverfeinerungen war es nötig mehrere Restriktionen einzuführen, um elektroneutrale Zusammensetzungen zu erhalten. So wurden bei den Berechnungen in einem ersten Schritt die Besetzungsparameter der mischbesetzten Münzmetallpositionen (siehe Abbildung 3.26) verfeinert, wobei deren Summe auf den Wert 1 gesetzt wurde. Im Anschluss daran wurde die Anzahl der restlichen Silberatome in der Verbindung auf einen Wert festgesetzt, so dass sich insgesamt 16 Münzmetallatome in der Summenformel ergeben. Grundsätzlich ist zu sagen, dass die Zuweisung der Elektronendichte auf Silber- oder Kupferatome in fehlgeordneten Strukturen schwierig ist. So können zum Beispiel auffällig große thermische Auslenkungsparameter durch fälschlicherweise als Silberatome verfeinerte Kupferlagen verursacht werden. Die hier angewendeten zusätzlichen Restriktionen sind darauf begründet, dass die teilbesetzten Lagen innerhalb eines schichtartigen Strukturausschnitts (Schicht B in Abbildung 3.25) zu großen interatomaren Abständen zu den benachbarten Schwefellagen aufweisen, als dass diese Positionen von Kupfer besetzt sein könnten. Die hier vorhandene Elektronendichte kann also Silberatomen zugeordnet werden. Eine Unterbesetzung der restlichen Münzmetallpositionen erscheint bei Betrachtung der Koordinationssphäre der Lagen unwahrscheinlich. Sowohl die interatomaren Abstände (siehe Abschnitt 3.6.3) als auch die verfeinerte Elektronendichte auf den Positionen sprechen für eine Silber-Kupfer-Mischbesetzung.

### 3.6.2.1. Raumtemperatur

Es wurden insgesamt sechs Einkristalle der Mineralien Pearceit  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  mit  $x = 0.30$  und  $0.40$ , Antimonpearceit  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  mit  $x = 0.30$  und  $0.45$ , einer Pearceit-Antimonpearceit-Mischphase  $((\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}(\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})_2\text{S}_{11})$  und Seleno-Antimonpearceit  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  bei Raumtemperatur untersucht. Die Daten der Einkristallmessungen sind in den Tabellen 3.12 und Tabellen 3.13 zusammengefasst. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind im Folgenden nur die Parametertabellen für die Verbindungen  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  und  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  angegeben. Weitere eventuell relevante Werte werden an der jeweiligen Stelle im Text angeführt. Die Tabellen 3.14 und 3.15 geben die dabei erhaltenen Besetzungs- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. Tabelle A.24 bis Tabelle A.31 enthalten weitere Informationen zu den Einkristallstrukturbestimmungen.

Eine Analyse der Messdaten des ersten untersuchten Kristalls  $(\text{Ag}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  ergab in einem ersten Versuch eine trigonale Metrik der Elementarzelle. Die Struktur ließ sich in der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  gut verfeinern, das Ergebnis war äquivalent zu der in [55] angeführten Strukturbeschreibung. Auffällig ist in dieser Raumgruppe, dass teilbesetzte und sehr stark anisotrop ausgelenkte Silberlagen vorhanden sind, was man aber unter gewissen Bedingungen auch von anderen Silberverbindungen kennt. Weiterhin war es nötig, eine Schwefellage entweder auf einer Wyckoff-Position  $1a$  (Symmetrie  $\bar{3}m1$ ) zu verfeinern, was eine extrem stark abgeflachte Auslenkung des Atoms zur Folge hatte, oder auf einer geringfügig von der  $1a$ -Lage ausgelenkten Position  $6i$  (Symmetrie  $.m.$ ). Dies ergibt sechs zu je  $1/6$  besetzte Schwefel-Splitpositionen, was sehr ungewöhnlich für diese Atomsorte ist. Dieses Schwefelatom ist oktaedrisch von sechs Metalllagen umgeben, die eine Silber-Kupfer-Mischbesetzung aufweisen. Diese mischbesetzten Lagen sind zusammen mit einem relativ hohen  $wR_2$ -Wert Hinweise auf einen möglichen nicht berücksichtigte Mehrlingsbildung. In der Literatur sind viele teilweise widersprüchliche Möglichkeiten angeführt, die verschiedenen Elementarzellen im Pearceit-Polybasit-System zu beschreiben [41, 43, 55–58, 60–62]. Die Publikationen von *Bindi* und *Evain* [55–58] aus dem Jahr 2006 berücksichtigen dabei teilweise auftretende Mehrlingsbildung. Grundsätzlich lässt sich die Diskussion darauf reduzieren, ob die Elementarzelle der untersuchten Verbindungen trigonal ( $P\bar{3}m1$ ) oder in niedrigerer Symmetrie aufgestellt werden muss. Zwischen den Zellkonstanten der trigonalen und einer möglichen monoklinen Variante besteht folgender einfacher mathematischer Zusammenhang:  $a_{mon} = \sqrt{3} \cdot a_{trig}$ ,  $b_{mon} = b_{trig}$ ,  $c_{mon} = c_{trig}$  und  $\beta_{mon} \approx 90^\circ$ . Bei einer Verfeinerung in der monoklinen Elementarzelle muss der Symmetriebau in Form einer Mehrlingsverfeinerung berücksichtigt werden. Wie den Tabellen 3.12, 3.13 und 3.18 zu entnehmen ist, wurde in dieser Arbeit die monokline Aufstellung zur Strukturbeschreibung der Messungen bei 293 K und 390 K gewählt. Die dabei verwendeten Zwillingsmatrizen lauten:

$$M_{\text{Pearceit}}^0 = \text{Hauptindividuum} \quad (3.8)$$

$$M_{\text{Pearceit}}^1 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 3/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

$$M_{\text{Pearceit}}^2 = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ -3/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

**Tabelle 3.12:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  bei 293 K.

	Einwaage (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> )	Einwaage (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> )	Einwaage (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub> )	Einwaage (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub> )
Frei verfeinerte Zusammensetzung	(Ag <sub>0.69(2)</sub> Cu <sub>0.29(2)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> )	(Ag <sub>0.71(2)</sub> Cu <sub>0.27(2)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> )	(Ag <sub>0.72(3)</sub> Cu <sub>0.28(3)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>7.99(1)</sub> Se <sub>3.01(1)</sub> )	(Ag <sub>0.70(2)</sub> Cu <sub>0.28(2)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8.06(2)</sub> Se <sub>2.94(2)</sub> )
Optimierte Zusammensetzung	(Ag <sub>0.72(2)</sub> Cu <sub>0.28(2)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> )	(Ag <sub>0.74(2)</sub> Cu <sub>0.26(2)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> )	(Ag <sub>0.72(3)</sub> Cu <sub>0.28(3)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>7.99(1)</sub> Se <sub>3.01(1)</sub> )	(Ag <sub>0.72(2)</sub> Cu <sub>0.28(2)</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8.07(1)</sub> Se <sub>2.93(1)</sub> )
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	2120.5	2135.6	2264.8	2262.1
Kristallfarbe	schwarz			
Kristallsystem	monoklin			
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>m</i> (Nr. 12)			
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten				
<i>a</i> / Å	12.893(2)	12.900(4)	12.995(4)	12.9108(2)
<i>b</i> / Å	7.435(2)	7.434(2)	7.500(1)	7.4530(1)
<i>c</i> / Å	11.856(4)	11.868(3)	11.991(4)	11.9032(2)
$\beta$ / °	90.06(3)	90.01(2)	89.94(2)	90.010(1)
Volumen / Å <sup>3</sup> , <i>Z</i>	1136.5(6), 2	1138.1(5), 2	1168.5(5), 2	1145.38(3), 2
Absorptionskoeffizient $\mu$ (Mo) / mm <sup>-1</sup>	17.10	17.05	21.04	21.35
Diffraktometer, Strahlung	6.23	6.44	6.44	6.56
Absorptionskorrektur				Xcalibur S, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å
Temperatur / K				CrysAlis RED [18]
2θ-Bereich / °	4.6 – 60.9	3.8 – 56.3	3.8 – 56.3	6.2 – 70.2
<i>hkl</i> -Bereich	$-18 \leq h \leq 17$ $-9 \leq k \leq 10$ $-16 \leq l \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 9$ $-15 \leq l \leq 15$	$-16 \leq h \leq 16$ $-9 \leq k \leq 9$ $-15 \leq l \leq 15$	$-20 \leq h \leq 20$ $-12 \leq k \leq 12$ $-19 \leq l \leq 19$
Anzahl Reflexe, unabh., $(I > 3\sigma)$	6591, 1781, 1195	5296, 2440, 1641	5625, 1452, 1101	59479, 2678, 1618
$R_{int}$ , $R_\sigma$ (alle)	0.0500, 0.0481	0.0346, 0.0488	0.0462, 0.0374	0.0729, 0.0382
Verfeinerung				least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]
Programm	Jana2000 [22]			
$R_1$ , $wR_2$ ( $I > 3\sigma$ )	0.0302, 0.0693	0.0327, 0.0740	0.0328, 0.0739	0.0398, 0.0915
$R_1$ , $wR_2$ (alle)	0.0528, 0.0785	0.0580, 0.0841	0.0483, 0.0809	0.0648, 0.0976
Parameter	133	131	135	143
Goof ( $I > 3\sigma$ ), Goof (alle)	0.98, 1.07	1.09, 1.01	1.15, 1.22	1.30, 1.59
Zwillingsverhältnis	0.352(7):0.299(5):0.349(4)	0.291(5):0.345(4):0.364(4)	0.338(7):0.330(5):0.332(4)	0.334(6):0.325(4):0.341(4)
Restelektronendichte max, min / (e Å <sup>-3</sup> )	0.73, -0.72	0.76, -0.64	0.81, -0.62	1.64, -1.19

**Tabelle 3.13.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  bei 293 K.

Verbindung	$(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}(\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$
Frei verfeinerte Zusammensetzung	$(\text{Ag}_{0.74(3)}\text{Cu}_{0.25(3)})_{16}(\text{As}_{0.21})\text{Sb}_{0.6(1)})_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.65(3)}\text{Cu}_{0.31(3)})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.71(4)}\text{Cu}_{0.27(4)})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$
Optimierte Zusammensetzung	$(\text{Ag}_{0.75(3)}\text{Cu}_{0.25(3)})_{16}(\text{As}_{0.59(1)}\text{Sb}_{0.41(1)})_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.69(3)}\text{Cu}_{0.31(3)})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.74(4)}\text{Cu}_{0.26(4)})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	2091.5	2006.3	2044.3
Kristallfarbe	schwarz	monoklin	monoklin
Kristallsystem	$C2/m$ (Nr. 12)	$C2/m$ (Nr. 12)	$C2/m$ (Nr. 12)
Raumgruppe			
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten			
$a/\text{\AA}$	12.751(2)	12.605(2)	12.730(4)
$b/\text{\AA}$	7.360(2)	7.269(1)	7.327(1)
$c/\text{\AA}$	11.870(2)	11.894(2)	11.968(4)
$\beta/\text{^\circ}$	90.05(2)	89.99(2)	90.02(3)
Volumen / $\text{\AA}^3$ , $Z$	1114.0(4), 2	1089.8(3), 2	1116.2(5), 2
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	17.74	18.454	17.95
$\rho_{calc} / (\text{g cm}^{-3})$	6.23	6.11	6.08
Diffraktometer, Strahlung	STOE IPDS I, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]
Absorptionskorrektur			
Temperatur / K	293	293	293
2 $\Theta$ -Bereich / $\text{^\circ}$	3.8 – 56.3	3.8 – 56.3	3.8 – 56.3
$hkl$ -Bereich			
	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-9 \leq k \leq 9$	$-9 \leq k \leq 9$	$-9 \leq k \leq 9$
Anzahl Reflexe, unabh., unabh. ( $I > 3\sigma$ )	$-14 \leq l \leq 14$	$-15 \leq l \leq 15$	$-15 \leq l \leq 15$
$R_{int}, R_o$ (alle)	5485, 1295, 957	9216, 2372, 1683	6392, 2470, 1449
Verfeinerung	0.0596, 0.0426	0.0412, 0.0355	0.0388, 0.0516
Programm	Jana2000 [22]		
$R_1, wR_2$ ( $I > 3\sigma$ )	0.0307, 0.0730	0.0275, 0.0591	0.0289, 0.0557
$R_1, wR_2$ (alle)	0.0459, 0.0797	0.0458, 0.0647	0.0624, 0.0624
Parameter	136	159	141
Goof( $I > 3\sigma$ ), Goof(alle)	1.06, 1.15	1.32, 1.45	1.17, 0.98
Zwillingssverhältnis	0.351(5):0.331(4):0.318(3)	0.342(4):0.318(3):0.340(3)	0.327(5):0.346(4):0.327(4)
Restelektronendichte max, min / (e $\text{\AA}^{-3}$ )	0.68, -0.59	0.39, -0.39	0.56, -0.52

**Tabelle 3.14.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  
 $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 293 K.

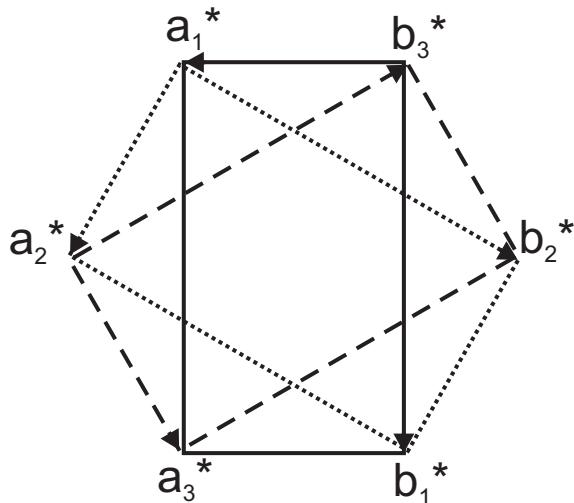
Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	$U^{eq}$
Sb1	4 <i>i</i>	1	0.1664(2)	1/2	0.08234(5)	0.0299(6)
Ag1	8 <i>j</i>	0.45(1)	0.8174(8)	0.122(2)	0.3807(6)	0.116(4)
Ag2	8 <i>j</i>	0.58(2)	0.380(2)	0.758(2)	0.3775(4)	0.44(2)
Ag3	8 <i>j</i>	0.53(2)	0.570(2)	0.807(2)	0.3767(5)	0.25(1)
Ag4	8 <i>j</i>	0.48(1)	0.6695(8)	0.616(4)	0.3868(9)	0.26(1)
Ag5	4 <i>i</i>	0.42(7)	0.539(2)	0	0.3832(11)	0.30(3)
Cu1	2 <i>c</i>	1	1/2	1/2	1/2	0.042(2)
Cu1a	8 <i>j</i>	0.65(2)	0.4277(4)	0.7180(6)	0.1173(4)	0.058(1)
Ag1a	8 <i>j</i>	0.35	0.4277	0.718	0.1173	0.058
Cu2a	4 <i>i</i>	0.47(5)	0.1494(5)	0	0.1188(5)	0.072(2)
Ag2a	4 <i>i</i>	0.53	0.1494	0	0.1188	0.072
S1	8 <i>j</i>	1	0.2486(5)	0.7473(6)	0.1876(4)	0.035(2)
S2	4 <i>i</i>	1	0.5025(6)	0	0.1863(7)	0.033(2)
S3	4 <i>i</i>	1	0.501(1)	1/2	0.3160(2)	0.041(2)
S4	4 <i>i</i>	1	0.668(1)	0	0.5207(3)	0.058(3)
S5	4 <i>g</i>	1/2	1/2	0.568(2)	0	0.064(6)

**Tabelle 3.15.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  
 $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  bei 293 K.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	$U^{eq}$
Sb1	4 <i>i</i>	1	0.6664(1)	0	0.58220(5)	0.0346(6)
Cu1	2 <i>a</i>	1	1/2	1/2	0	0.047(2)
Ag1a	4 <i>i</i>	0.18(5)	0.6442(5)	1/2	0.6118(5)	0.057(2)
Cu1a	4 <i>i</i>	0.82	0.6442	1/2	0.6118	0.057(2)
Ag2a	8 <i>j</i>	0.54(3)	0.4248(2)	0.7236(7)	0.6183(3)	0.078(1)
Cu2a	8 <i>j</i>	0.46	0.4248	0.7236	0.6183	0.078(1)
Ag1	8 <i>j</i>	0.41(2)	0.8169(5)	0.901(2)	0.8825(8)	0.147(6)
Ag2	8 <i>j</i>	0.65(4)	0.412(3)	0.227(4)	0.8744(6)	0.40(2)
Ag3	8 <i>j</i>	0.51(2)	0.573(2)	0.205(2)	0.8729(7)	0.22(1)
Ag4	8 <i>j</i>	0.58(2)	0.6829(7)	0.658(3)	0.8822(7)	0.181(6)
Ag5	4 <i>i</i>	0.21(4)	0.519(2)	0	0.884(2)	0.26(3)
Se1	4 <i>i</i>	1	0.6658(3)	0	0.0158(1)	0.072(1)
S1	4 <i>i</i>	0.29	0.5392	1/2	0.500	0.108
Se1a	4 <i>i</i>	0.21(2)	0.5392(6)	1/2	0.500(2)	0.108(6)
S2	8 <i>j</i>	1	0.7492(4)	0.2474(8)	0.6851(3)	0.032(1)
S3	4 <i>i</i>	0.71(1)	0.4999(4)	1/2	0.8134(1)	0.050(2)
Se3a	4 <i>i</i>	0.29	0.4999	1/2	0.8134	0.050
S4	4 <i>i</i>	1	0.5024(4)	0	0.6831(6)	0.032(2)

Abbildung 3.24 zeigt die daraus resultierenden Zelltransformationen. Die partiell mero-



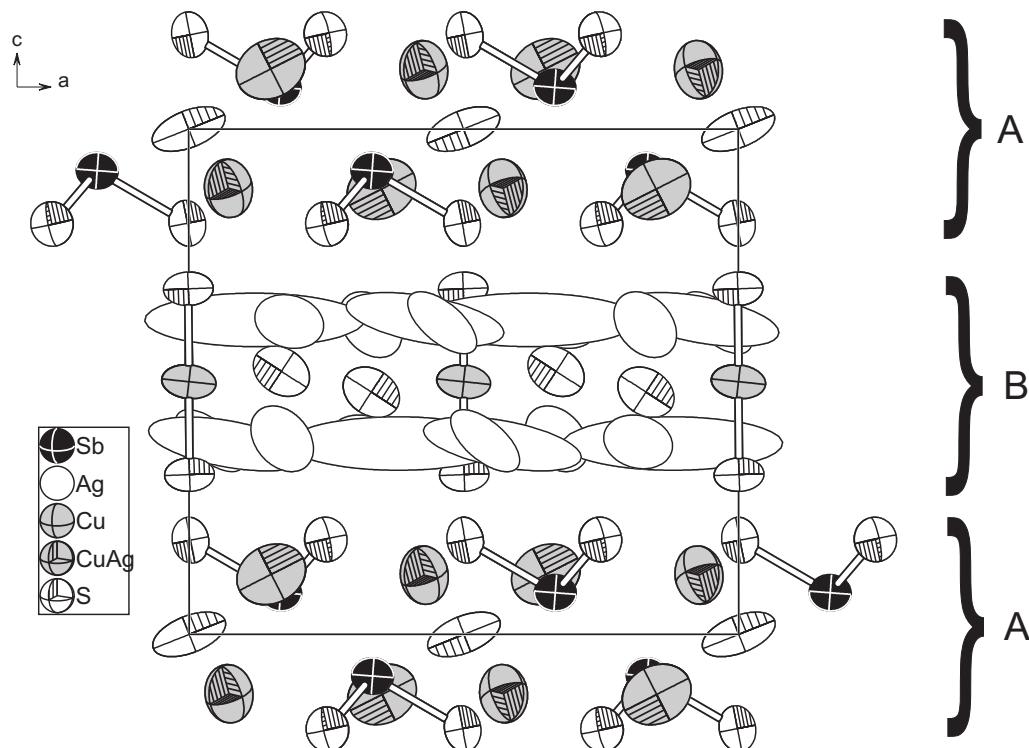
**Abbildung 3.24.:**

Schematische Darstellung der Verdrilligung von Pearceit bei 293 K im reziproken Raum. Drei monokline Zellen überlagern und täuschen trigonale Symmetrie vor.

drische Überlagerung der drei monoklinen Elementarzellen mit einem Winkel  $\beta$  nahe  $90^\circ$  täuscht eine trigonale Symmetrie vor, die im ersten Integrationsversuch auch gefunden wurde. Wird die Struktur in der Raumgruppe  $C2/m$  verfeinert, bleiben die Silbersplitpositionen erhalten, aber die Anzahl der teilbesetzten Schwefellagen reduziert sich auf zwei halb besetzte Lagen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die Fehlordnung der Schwefellage nicht real in der Struktur vorhanden ist, sondern als Artefakt einer Mehrlingsbildung aufgefasst werden muss. Aufbauend auf diese Erkenntnis sollte ein weiterer Symmetriebau letztendlich zu einer Ausordnung der Schwefelposition und einer Auflösung der mischbesetzten Metalllagen führen, die dieses Atom umgeben. Ein Abbau der Spiegelebene  $m$  und eine Verfeinerung in der Raumgruppe  $C2$  als Zwilling eines Drillings lieferte tatsächlich nur noch eine vollbesetzte Schwefellage, allerdings waren die Standardabweichungen nahezu aller verfeinerten Parameter außergewöhnlich hoch und eine große Anzahl an Korrelationen zwischen den Parametern, teilweise in der Größenordnung von 99 %, deuten darauf hin, dass die Qualität der Messungen nicht ausreicht, um die Symmetrie weiter als bis zur Raumgruppe  $C2/m$  zu reduzieren. Zusätzlich zu den Messungen an einem IPDS I Diffraktometer wurde eine Messung an einem Xcalibur S Vierkreis-Diffraktometer bis hin zu sehr hohen  $2\theta$ -Winkeln durchgeführt, in der Hoffnung, dass die größere Auflösung des Gerätes in Kombination mit dem vergrößerten Messbereich eine weitere Symmetriereduktion erlauben würden. Allerdings traten bei der Verfeinerung dieses Datensatzes die selben Probleme auf, wie bei den Messungen an dem IPDS I Diffraktometer. Im Folgenden wird also die Struktur der Raumtemperaturphase von Pearceit bzw. Antimonpearceit in der Raumgruppe  $C2/m$  beschrieben, in der Kenntnis, dass hier nur eine gemittelte Struktur beobachtet wird, die durch eine nicht berücksichtigte zusätzliche Mehrlingsbildung zustande kommt.

Wie schon erwähnt, werden im Anschluss zwei Vertreter des Antimonpearceit (Einwaage ( $\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45}$ )<sub>16</sub> $\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ ) und des Seleno-Pearceits (Einwaage ( $\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}$ )<sub>16</sub> $\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$ ) vorgestellt. Die reine Schwefelverbindung kristallisiert bei Raumtemperatur monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  mit den Zellkonstanten  $a = 12.893(2)$  Å,  $b = 7.435(2)$  Å,  $c = 11.856(2)$  Å,  $\beta = 90.06(3)^\circ$  und  $Z = 2$ . Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte

unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0302 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0693 für 1195 symmetrieunabhängige Reflexe und 133 Parameter. Die Strukturverfeinerung ergab die auf Elektroneutralität hin optimierte Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.72(2)}\text{Cu}_{0.28(2)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ , es wurde also ein deutlich niedrigerer Silberanteil eingebaut, als in der Einwaage enthalten war. Alle in der Struktur enthaltenen Silberlagen sind teilbesetzt, zwei Metalllagen weisen eine Silber-Kupfer-Mischbesetzung auf und eine Schwefellage wurde als halbbesetzte Splitlage verfeinert. Die Summe der Münzmetalle wurde dabei konstant gehalten, um eine chemisch sinnvolle Zusammensetzung zu erhalten. Weiterhin sind hier die Parameter einer selensubstituierten Variante angegeben. Sie kristallisiert bei Raumtemperatur ebenfalls monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  mit den vergrößerten Zellkonstanten  $a = 12.995(4)$  Å,  $b = 7.500(1)$  Å,  $c = 11.991(4)$  Å,  $\beta = 89.94(2)^\circ$  und  $Z = 2$  (IPDS I Messung). Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0328 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0739 für 1101 symmetrieunabhängige Reflexe und 135 Parameter. Die Strukturverfeinerung ergab die auf Elektroneutralität hin optimierte Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.72(2)}\text{Cu}_{0.28(2)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{7.99(1)}\text{Se}_{3.01(1)}$ . Während der Verfeinerung wurden hierbei dieselben Einschränkungen wie schon bei der reinen Schwefelverbindung angewendet. Zusätzlich war es nötig, zwei mischbesetzte Selen-Schwefel-Lagen einzuführen.

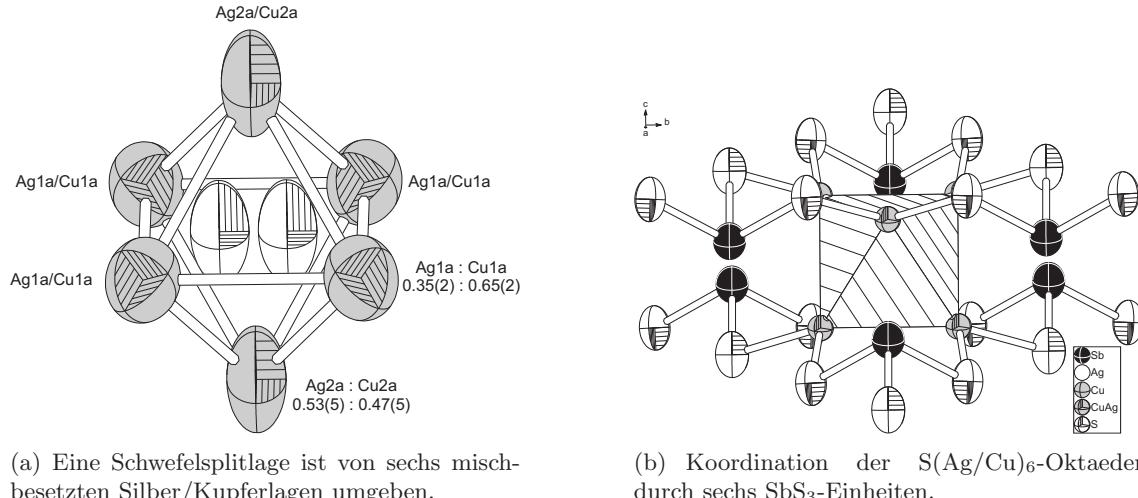


**Abbildung 3.25.:**

Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Antimonpearceit bei 293 K mit Blick entlang [010]. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. Zwei alternierende Schichten entlang [001] sind mit A und B gekennzeichnet.

Die Kristallstruktur von Antimonpearceit ist in Abbildung 3.25 gezeigt und kann grundsätzlich in zwei Schichten unterteilt werden, die entlang [001] gestapelt sind. Die erste Schicht, die im Folgenden mit Schicht A bezeichnet wird, enthält als anionische Bau-

einheiten neben pyramidenähnlichen  $\text{SbS}_3^{3-}$ -Einheiten, die beispielsweise schon in Kapitel 3.4 erwähnt wurden, reine Sulfidanionen  $\text{S}^{2-}$ . Der Abstand  $d(\text{Sb-S})$  liegt mit  $2.462(5)$  Å (Sb1-S1) und  $2.447(8)$  Å (Sb1-S2) im bekannten Bereich. Das sulfidische Anion ist in zwei teilbesetzte Lagen aufgespalten und wird von sechs Metalllagen verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Metalllagen weisen eine Silber-Kupfer-Mischbesetzung auf, die wie im vorangegangenen Text beschrieben, vermutlich auf eine nicht berücksichtigte Verzwilligung zurückzuführen ist. Die Lage  $\text{Ag1a}/\text{Cu1a}$  ist im Verhältnis  $0.35(2) : 0.65(2)$  besetzt, die Lage  $\text{Ag2a}/\text{Cu2a}$  im Verhältnis  $0.53(5) : 0.47(5)$ . Abbildung 3.26 zeigt diesen Ausschnitt

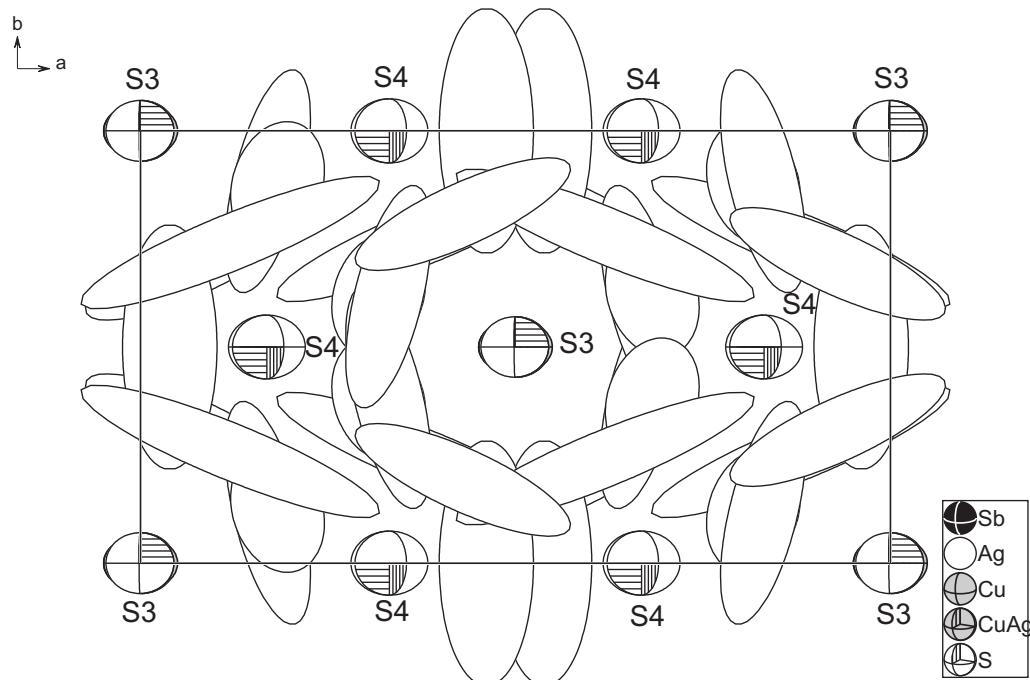


**Abbildung 3.26.:**

$\text{S}(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeder in Antimonpearceit ( $\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 293 K. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

aus der Kristallstruktur. Wie man der Tabelle A.27 entnehmen kann, kommt es dabei zu ungewöhnlichen Metall-Schwefel-Abständen. Bekannte Silber-Schwefel-Abstände liegen in etwa zwischen 2.35 Å und 2.80 Å, wogegen Kupfer-Schwefel-Abstände zwischen circa 2.00 Å und 2.35 Å variieren. Aus dieser Information lässt sich schließen, dass die lokal auftretende Anordnung der Atome innerhalb dieses Oktaeders, eine Ausordnungsvariante der in Abbildung 3.26 dargestellten Koordination sein muss, in der nur eine Schwefellage besetzt ist. Die dem Schwefelatom nächstgelegene Metalllage muss von einem Kupferatom okkupiert sein und folglich muss es sich bei den weiter entfernt liegenden Lagen um Silberatome handeln. Dieses Modell wird unterstützt durch die Beobachtung, dass die mischbesetzten Metalllagen keine, mit steigender Entfernung vom Oktaederzentrum gleichmäßig abnehmende Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte besitzen, sondern deutlich zwei Dichtemaxima zu erkennen sind, die den beiden unterschiedlichen Münzmetallen zugeordnet werden können, die die Lage besetzen. Es wäre also auch möglich gewesen, die Metalllagen nicht unter Verwendung anharmonischer Parameter auf einer Position zu verfeinern, sondern als zwei unabhängige, nahe nebeneinander liegende, teilbesetzte Lagen, die über anisotrope Parameter beschrieben sind. Dies hätte allerdings in den meisten Fällen zu einer Verschlechterung des Reflex-Parameter-Verhältnisses geführt. Jedes  $\text{S}(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeder ist wie in Abbildung 3.26 gezeigt von sechs  $\text{SbS}_3$ -Einheiten umgeben. Diese Koordination ist aus [36] bekannt. Die Schicht A in Antimonpearceit besteht also aus über  $\text{SbS}_3$ -Einheiten verknüpfte  $\text{S}(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeder und Sulfidionen und kann damit formal mit der Summenformel  $[(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_6\text{Sb}_2\text{S}_7]^{2-}$  beschrieben werden. Die zweite Schicht, im Folgenden Schicht B genannt (siehe Abbildung 3.25 und 3.27), besitzt die

formale Zusammensetzung  $[Ag_9CuS_4]^{2+}$ . Sie enthält eine Doppelschicht aus teilbesetzten Silberlagen, die von linearen CuS<sub>2</sub>-Einheiten getrennt werden. Der Abstand  $d(Cu1-S3)$  beträgt 2.181(2) Å. Zusätzlich sind zwischen den Schichten Sulfidionen lokalisiert. Die Silberverteilung in  $(Ag_{0.55}Cu_{0.45})_{16}Sb_2S_{11}$  ist über fünf teilbesetzte Lagen mit größtenteils außergewöhnlich deutlichem anisotropem Auslenkungsverhalten beschrieben. Die mobilen Ionen bilden kreisartige pseudotrigonale Strukturen, in deren Mitte die CuS<sub>2</sub>-Einheiten lokalisiert sind. Eine genauere Diskussion der Silberverteilung folgt in Kapitel 3.6.3. Durch die große Anzahl an teilbesetzten Silberpositionen tritt eine vergleichsweise hohe Streuung in den Silber-Schwefel-Abständen auf. Sie liegt bei  $(Ag_{0.55}Cu_{0.45})_{16}Sb_2S_{11}$  zwischen etwa 2.2 Å und knapp 3.0 Å. Diese Werte besitzen aber durch die extrem großen Auslenkungsparameter der Silberatome wenig Aussagekraft, allerdings liegen sie im zu erwartenden Bereich für Ag-S-Abstände. Abbildung 3.27 zeigt einen Blick auf die Schicht B entlang [001]. Deutlich sind die ausgeprägten anisotropen Auslenkungsanteile der Silberlagen zu erkennen. Abbildung 3.28 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristall-

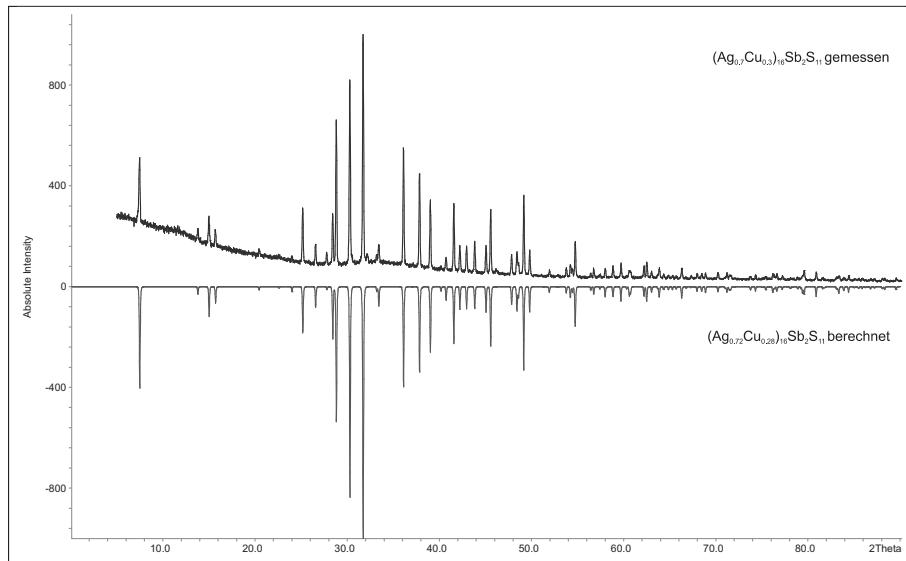


**Abbildung 3.27.:**

Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Antimonpearceit  $(Ag_{0.55}Cu_{0.45})_{16}Sb_2S_{11}$  bei 293 K mit Blick entlang [001]. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. Die Schicht B mit der Zusammensetzung  $[Ag_9CuS_4]^{2+}$  ist dargestellt. Eine ausgeprägte Delokalisation der Silberatome ist zu erkennen.

daten berechneten Pulverdiffraktogramms von Pearceit. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

Wie den Tabellen 3.12 und 3.13 zu entnehmen ist, wurden insgesamt sieben Raumtemperaturmessungen an Pearceit- bzw. Antimonpearceit-Kristallen durchgeführt. Die Basissstruktur ist bei allen Substanzen identisch, lediglich im Detail sind Unterschiede erkennbar. Wie auf Grund der Atomradien zu erwarten ist, nimmt das Zellvolumen mit steigendem Silber- und Selengehalt zu und nimmt mit steigendem Arsenanteil ab. Genaueres dazu in Kapitel 3.6.4. Die Variabilität des Pnukogenanteils äußert sich in einer Mischbesetzung der einzigen Atomlage in der Struktur, die von einem Element der 5. Hauptgruppe besetzt



**Abbildung 3.28.:**

Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Pearsonit. Die Verfeinerung der Einkristalldaten ergab die Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.72}\text{Cu}_{0.28})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ , folglich wird das Diffraktogramm mit den Messdaten der Verbindung  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  verglichen.

werden kann. Die unterschiedlichen Münzmetallgehalte sind mit der Besetzung der Münzmetalllagen in der Schicht A (siehe Abbildung 3.25 und 3.26) verknüpft, wobei mit steigendem Kupfergehalt die Kupferanteile auf beiden Lagen im Rahmen der Messgenauigkeit in ähnlichem Rahmen zunehmen. Eine vollständige Besetzung der Metalllagen mit nur einer Atomsorte würde zu den Grenzzusammensetzungen  $\text{Ag}_9\text{Cu}_7\text{Pn}_2\text{S}_{11}$  und  $\text{Ag}_{15}\text{Cu}\text{Pn}_2\text{S}_{11}$  führen, was  $(\text{Ag}_{0.56}\text{Cu}_{0.44})_{16}\text{Pn}_2\text{S}_{11}$  und  $(\text{Ag}_{0.94}\text{Cu}_{0.06})_{16}\text{Pn}_2\text{S}_{11}$  entspricht. Synthetische Untersuchungen in dieser Arbeit geben Hinweise darauf, dass es möglich ist, diesen Bereich abzudecken, wobei es allerdings bei geringen Kupfergehalten zur Ausbildung der Polybasitphase [43] (222 Zelle) kommt. In der Kristallstruktur von  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  zeigt sich, dass sowohl reine Selenlagen als auch mischbesetzte Chalkogenlagen vorhanden sind. So ist die innerhalb der Schicht B ausschließlich an Silberatome koordinierte Lage vollständig von einem Selenatom besetzt. Schwefel-Selen-Mischbesetzung treten einmal in derselben Schicht bei einem Kupferatom linear koordinierenden Atomlage auf. Weiterhin ist eine Mischbesetzung in der Schicht A an der Chalkogen-Splittlage, die im Zentrum des Münzmetalloktaeders sitzt (Abbildung 3.26), zu finden.

### 3.6.2.2. Tieftemperatur

DSC-Messungen an verschiedenen Vertretern der Pearsonit-Familie zeigen mehrere endotherme Signale zwischen 173 K und 473 K. Um zu untersuchen, ob diese Effekte strukturelle Auswirkungen besitzen, wurden vier Messungen an drei Einkristallen der Mineralien Antimonpearceit  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  und Seleno-Antimonpearceit  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  bei 123 K durchgeführt. Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst. Es wurden zwei verschiedene Elementarzellen bei den Untersuchungen ermittelt, wobei eine davon den bei Raumtemperatur beobachteten Zellen entspricht. Bis auf verkleinerte thermische Auslenkungsparameter und verringerte interatomare Abstände konnten keine weiteren Unterschiede zwischen den Messungen bei 293 K und 123 K

**Tabelle 3.16:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  123 K.

Einwaage	$(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{8.8}\text{Se}_3$
Frei verfeinerte Zusammensetzung	$(\text{Ag}_{0.71(6)}\text{Cu}_{0.30(6)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.67(4)}\text{Cu}_{0.30(4)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.71(2)}\text{Cu}_{0.27(2)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.69(4)}\text{Cu}_{0.30(4)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{8.16(1)}\text{Se}_{2.84(1)}$
Optimierte Zusammensetzung	$(\text{Ag}_{0.70(5)}\text{Cu}_{0.30(5)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.71(3)}\text{Cu}_{0.29(3)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.74(2)}\text{Cu}_{0.26(2)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$	$(\text{Ag}_{0.70(4)}\text{Cu}_{0.30(4)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{8.11(1)}\text{Se}_{2.88(1)}$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	2108.9	2115.4	2139.4	2248.3
Kristallfarbe	schwarz			
Kristallsystem	monoklin			
Raumgruppe	$P2/c$ (Nr. 13)			
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten				
$a$ / Å	11.823(3)	12.883(3)	12.933(3)	12.997(3)
$b$ / Å	14.894(2)	7.433(1)	7.457(2)	7.511(2)
$c$ / Å	12.858(3)	11.779(2)	11.808(2)	11.972(3)
$\beta$ / °	89.93(2)	90.15(2)	90.08(3)	90.19(2)
Volumen / Å <sup>3</sup> , $Z$	2264.2(8), 4	1127.9(4), 2	1138.7(4), 2	1168.7(5), 2
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	17.18	17.24	17.03	20.88
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	6.19	6.22	6.24	6.39
Diffraktometer, Strahlung		STOE IPDS I, MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å		
Absorptionskorrektur		numerisch, X-RD [16] und X-SHAPE [17]		
Temperatur / K	123	4.6 – 60.9	4.2 – 58.6	4.6 – 60.9
2Θ-Bereich / °				
$hkl$ -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-20 \leq k \leq 20$ $-18 \leq l \leq 17$	$-18 \leq h \leq 18$ $-10 \leq k \leq 10$ $-16 \leq l \leq 16$	$-17 \leq h \leq 17$ $-10 \leq k \leq 10$ $-15 \leq l \leq 15$	$-16 \leq h \leq 16$ $-10 \leq k \leq 10$ $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl Reflexe, unabh., unabh., $(I > 3\sigma)$	30742, 6615, 2460	10026, 1774, 1404	7407, 1585, 1204	7009, 1720, 1326
$R_{int}$ , $R_\sigma$ (alle)	0.1132, 0.0972	0.0523, 0.0358	0.0440, 0.0356	0.0379, 0.0330
Verfeinerung		least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]		
Programm		Jana2000 [22]		
$R_1$ , $wR_2$ ( $I > 3\sigma$ )	0.0564, 0.1305	0.0361, 0.0946	0.0333, 0.0871	
$R_1$ , $wR_2$ (alle)	0.1416, 0.1573	0.0483, 0.1018	0.0453, 0.0770	0.0463, 0.0977
Parameter	342	155	131	147
Go( $I > 3\sigma$ ), Go(falle)	1.58, 1.12	1.65, 1.56	1.19, 1.13	1.14, 1.11
Zwillingsverhältnis	0.544(5):0.204(4):0.252(4)	0.315(7):0.319(5):0.366(4)	0.343(6):0.327(5):0.330(5)	0.329(7):0.345(5):0.326(6)
Restelektronendichte max, min / (e Å <sup>-3</sup> )	3.45, -2.58	0.76, -0.64	0.70, -0.76	0.69, -0.80

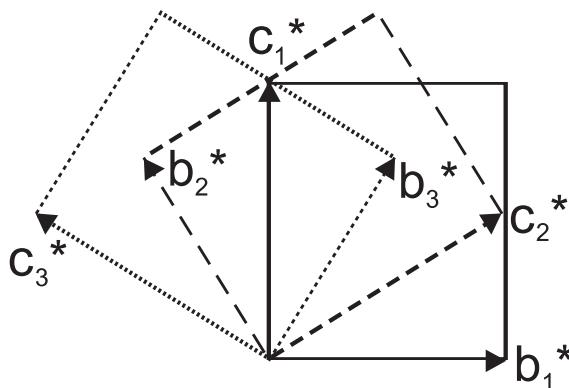
gefunden werden. Vermutlich handelt es sich bei diesen Spezies lediglich um die bei diesen Temperaturen metastabile Raumtemperaturphase des Pearceits. Eine der Tieftemperaturmessungen ergab eine im Vergleich zur Raumtemperaturphase vergrößerte Elementarzelle, die über die Gleichungen  $a_{123\text{K}} = c_{293\text{K}}$ ,  $b_{123\text{K}} = 2 \cdot b_{293\text{K}}$  und  $c_{123\text{K}} = a_{293\text{K}}$  mit der Raumtemperaturform in Beziehung stehen. Die Analyse des reziproken Raumes ergab ein kompliziertes Beugungsbild, das mit dieser Elementarzelle unter Berücksichtigung der schon aus der Raumtemperaturphase bekannten partiell meroedrischen Drillingsbildung indiziert werden konnte. Durch die Verdopplung der  $b$ -Achse ist eine Transformation der Zwillingsmatrizen aus Gleichung 3.9 und 3.10 nötig. Die verwendeten Matrizen lauten:

$$M_{\text{Pearceit}}^0 = \text{Hauptindividuum} \quad (3.11)$$

$$M_{\text{Pearceit}}^1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 3/4 \\ 0 & 1 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

$$M_{\text{Pearceit}}^2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & -3/4 \\ 0 & -1 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

Abbildung 3.29 zeigt die daraus resultierenden Zelltransformationen. Die in dieser Arbeit



**Abbildung 3.29.:**

Schematische Darstellung der Verdrilligung von Pearceit bei 123 K im reziproken Raum.

gefundenen Elementarzelle für die Phase bei 123 K entspricht vermutlich der in der Literatur mit 221 gekennzeichneten Variante. Da eine monokline Aufstellung gewählt wurde, war es nur nötig, eine Zellachse zu vergrößern.

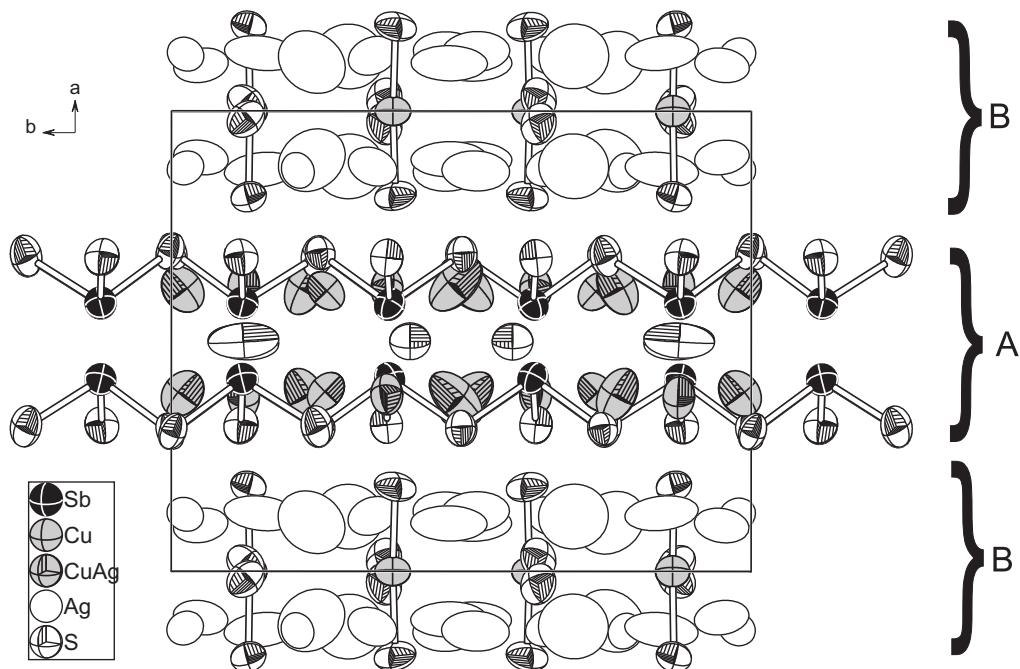
Im Folgenden sind nur die Parameter für die Verbindungen  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  angegeben. Weitere eventuell relevante Werte werden an der jeweiligen Stelle im Text angeführt. Die Tabelle 3.17 gibt die während der Strukturverfeinerung erhaltenen Besetzungs- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. Tabelle A.32 bis Tabelle A.35 enthalten weitere Informationen zur Einkristallstrukturbestimmung. Die Verbindung kristallisiert bei 123 K monoklin in der Raumgruppe  $P2/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 11.823(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.894(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.858(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.93(2)^\circ$  und  $Z = 4$ . Die Strukturverfeinerung bei 123 K konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0564 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.1305 für 2460 symmetriunabhängige Reflexe und 342 Parameter. Die relativ schlechten Gütefaktoren werden auf eine etwas zu geringe Belichtungszeit bei der Datensammlung und folglich viele Refle-

**Tabelle 3.17.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  
 $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 123 K.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	$U^{eq}$
Sb1	4g	1	0.5807(1)	0.6238(1)	0.0817(1)	0.0231(4)
Sb2	4g	1	0.5833(1)	0.8777(1)	0.5782(1)	0.0235(4)
Cu1	2e	1	0	0.8649(3)	$\frac{1}{4}$	0.027(1)
Cu2	2e	1	0	0.6184(3)	$\frac{3}{4}$	0.027(1)
Ag1a	4g	0.34(3)	0.6096(4)	0.7337(3)	0.8175(3)	0.026(1)
Cu1a	4g	0.66	0.6096	0.7337	0.8175	0.026
Ag2a	4g	0.26(3)	0.6158(5)	0.6286(2)	0.6064(3)	0.036(1)
Cu2a	4g	0.74	0.6158	0.6286	0.6064	0.036
Ag3a	4g	0.43(3)	0.6130(5)	0.9807(2)	0.3235(2)	0.044(1)
Cu3a	4g	0.57	0.613	0.9807	0.3235	0.044
Ag4a	4g	0.39(4)	0.6239(3)	0.4906(3)	0.3295(3)	0.062(2)
Cu4a	4g	0.61	0.6239	0.4906	0.3295	0.062
Ag5a	4g	0.32(3)	0.6157(3)	0.7693(3)	0.3254(2)	0.049(1)
Cu5a	4g	0.68	0.6157	0.7693	0.3254	0.049
Ag6a	4g	0.45(4)	0.6206(3)	0.8755(2)	0.0971(4)	0.050(1)
Cu6a	4g	0.55	0.6206	0.8755	0.0971	0.050
Ag1	4g	1	0.1235(2)	0.0240(3)	0.3104(6)	0.059(2)
Ag2	4g	1	0.8997(3)	0.9494(4)	0.4281(2)	0.050(1)
Ag3	4g	1	0.8794(2)	0.6533(2)	0.94113(16)	0.0435(7)
Ag4	4g	1	0.8737(2)	0.1543(2)	0.56557(15)	0.065(3)
Ag5	4g	1	0.8807(2)	0.6939(2)	0.2140(3)	0.132(4)
Ag6	4g	1	0.8960(3)	0.5211(6)	0.58320(17)	0.074(2)
Ag7	4g	1	0.1287(2)	0.7823(1)	0.7456(2)	0.068(2)
Ag8	4g	1	0.1297(2)	0.5247(6)	0.1843(5)	0.124(3)
Ag9	4g	1	0.894(1)	0.7583(8)	0.5411(8)	0.128(3)
S1	4g	1	0.8148(4)	0.8671(4)	0.2557(5)	0.028(2)
S2	4g	1	0.6826(6)	0.8801(4)	0.7459(5)	0.029(2)
S3	4g	1	0.6853(6)	0.7493(4)	0.5013(5)	0.034(2)
S4	4g	1	0.6811(5)	0.6291(4)	0.2490(4)	0.027(2)
S5	4g	1	0.6957(5)	0.9976(3)	0.4942(4)	0.025(2)
S6	4g	1	0.6891(5)	0.5012(4)	0.5046(5)	0.027(2)
S7	4g	1	0.6910(5)	0.7439(4)	0.9961(4)	0.025(2)
S8	4g	1	0.0279(6)	0.6333(4)	0.0848(6)	0.038(2)
S9	4g	1	0.9827(5)	0.1281(5)	0.4013(5)	0.034(2)
S10	4g	1	0.8162(5)	0.6140(5)	0.7444(5)	0.032(2)
S11	2f	1	$\frac{1}{2}$	0.4114(9)	$\frac{1}{4}$	0.090(7)
S12	4g	$\frac{1}{2}$	0.498(1)	0.876(2)	0.2077(9)	0.057(6)

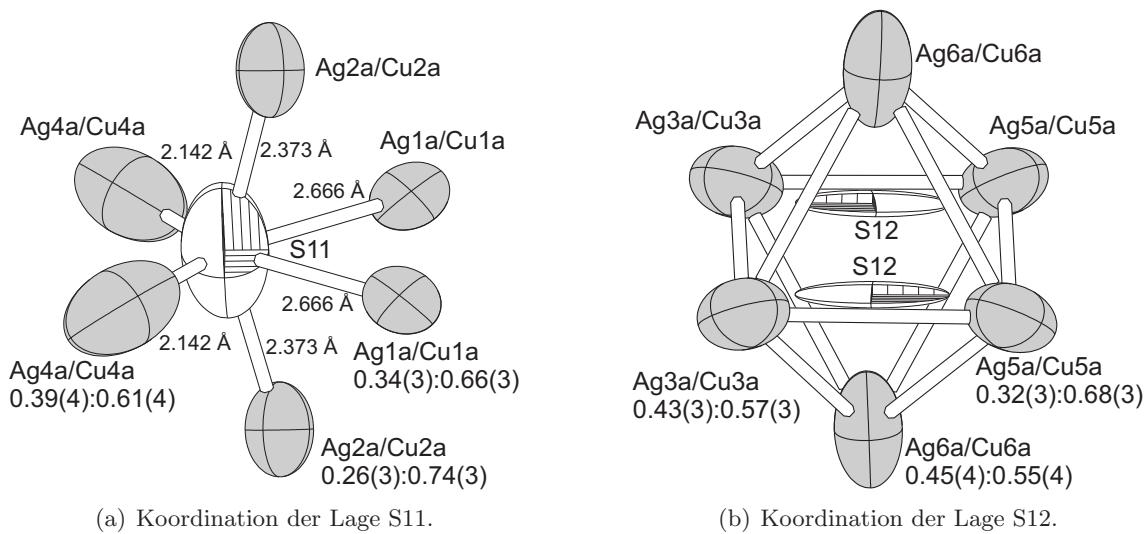
xe, die das  $\sigma$ -Kriterium nicht erfüllen, zurückgeführt. Weiterhin beeinflusst die Ausbildung von Mehrphasenomänen die Qualität der Messung. Die Strukturverfeinerung lieferte die Zusammensetzung  $(Ag_{0.70(5)}Cu_{0.30(5)})_{16}Sb_2S_{11}$ , was in guter Übereinstimmung zu dem Ergebnis der Raumtemperaturmessung ist. Alle in der Struktur enthaltenen reinen Silberlagen sind vollbesetzt, sechs Metalllagen weisen eine Silber-Kupfer-Mischbesetzung auf und eine Schwefellage wurde als halbbesetzte Splitlage verfeinert. Die Summe der Münzmetalle wurde dabei konstant gehalten, um eine chemisch sinnvolle Zusammensetzung zu erhalten.



**Abbildung 3.30.:**

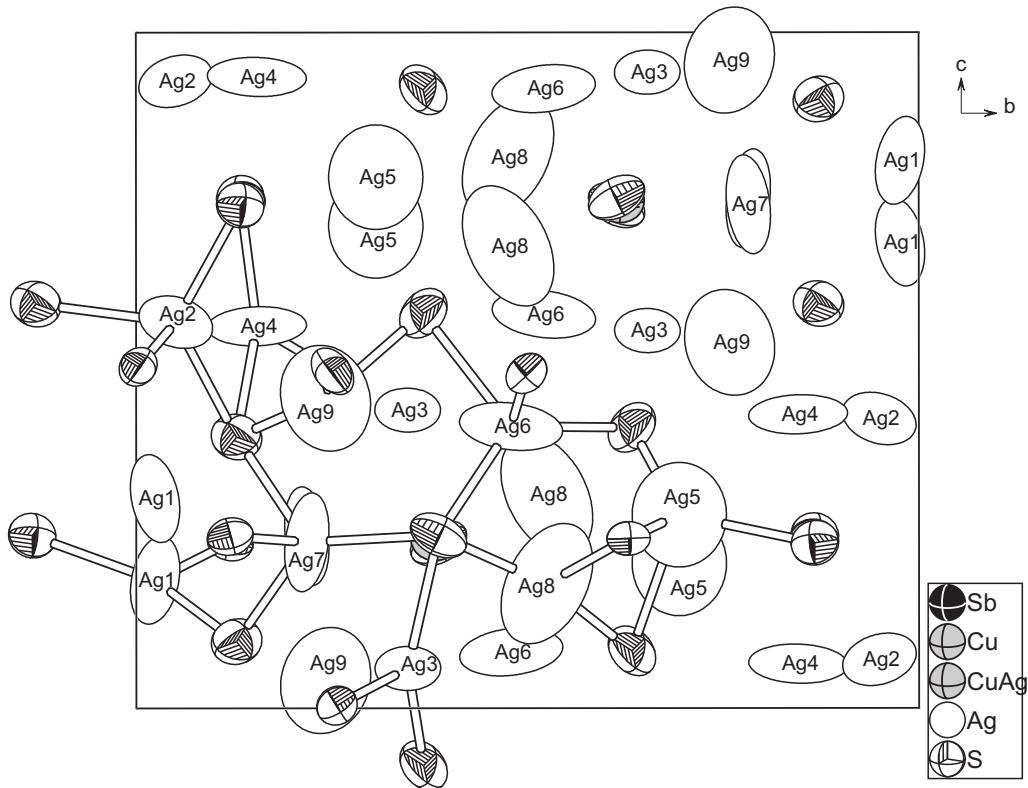
Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Antimonpearceit bei 123 K mit Blick entlang [001]. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. Wie schon in Abbildung 3.25 sind zwei alternierende Schichten entlang [100] mit A und B gekennzeichnet.

Abbildung 3.30 zeigt die Elementarzelle von  $(Ag_{0.55}Cu_{0.45})_{16}Sb_2S_{11}$  bei 123 K. Wie schon in der Raumtemperaturphase kann die Struktur in zwei alternierende Schichten unterteilt werden, die nun aufgrund der Zelltransformation entlang [100] gestapelt sind. Im Vergleich zu Abbildung 3.25 ist die Struktur in Abbildung 3.30 um  $1/2$  in  $a$  (bezogen auf die Zuweisung bei 123 K) verschoben und um  $90^\circ$  entlang dieser Achse gedreht. Der Aufbau der Schicht A blieb erhalten. Über sechs  $SbS_3$ -Einheiten verknüpfte und Sulfidionen enthaltende  $(Ag/Cu)_6$ -Oktaeder bilden eine Schicht parallel (011). Die Mischbesetzung der Münzmetallagen  $Ag_{1a}/Cu_{1a} - Ag_{6a}/Cu_{6a}$  wurde durch die Vergrößerung der Elementarzelle nicht aufgehoben. Mit Werten zwischen  $2.457(6)$  Å ( $Sb_2S_2$ ) und  $2.474(6)$  Å ( $Sb_2S_5$ ) liegen die Antimon-Schwefel-Abstände in gewohntem Bereich, und sind vergleichbar zu den Werten bei 293 K. Die Schwefelatome  $S_{11}$  und  $S_{12}$  sind innerhalb der  $(Ag/Cu)_6$ -Oktaeder lokalisiert, wobei die Lage  $S_{12}$  durch eine Splitlage beschrieben wird. Die Lage  $S_{11}$  ist voll besetzt. In der Raumtemperaturphase ist lediglich ein dieser Lage entsprechendes Atom vorhanden, das als Splitlage verfeinert wurde. Abbildung 3.31 zeigt die Koordinationsphäre der beiden angesprochenen Schwefellagen. Die Teilbesetzung der Lage  $S_{12}$  ist vermutlich

**Abbildung 3.31.:**

$S(Ag/Cu)_6$ -Oktaeder in Antimonpearceit ( $(Ag_{0.55}Cu_{0.45})_{16}Sb_2S_{11}$ ) bei 123 K. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. Die ungewöhnliche Auslenkung und die Splitlage des Atoms S12 ist auf eine vermutlich nicht korrekt beschriebene Mehrlingsbildung zurückzuführen.

auf eine nicht korrekt beschriebene zusätzliche Mehrlingsbildung zurückzuführen. Durch diese Fehlordnung liegen die interatomaren Abstände, wie schon bei der Strukturbestimmung bei 293 K, teilweise in sehr ungewöhnlichen Bereichen. Dies kann aber auch hier dadurch erklärt werden, dass die ermittelte Kristallstruktur nur ein gemitteltes Abbild der lokal in der Struktur vorhandenen Koordinationssphären darstellt. Die Mischbesetzung der Münzmetalllagen lagert in der realen Struktur zu voll besetzten Kupfer- bzw. Silberlagen aus, woraus sich dann sinnvolle interatomare Abstände ergeben. Die Schicht B aus Abbildung 3.30 besitzt analog zur Raumtemperaturphase die formale Zusammensetzung  $[Ag_9CuS_4]^{2+}$  und ist aufgebaut aus linearen CuS<sub>2</sub>-Einheiten ( $d(Cu1-S1) = 2.191(5)$  Å,  $d(Cu2-S10) = 2.176(6)$  Å), Sulfidionen und Silberatomen. Der Kupfer-Schwefel-Abstand bei 293 K lag zwischen den beiden hier bestimmten Abständen. Der wichtigste Unterschied zur Raumtemperaturstruktur liegt in der Ausordnung der Silberpositionen. Einige Silberatome innerhalb der Schicht B besitzen zwar auffällig große Auslenkungsparameter, alle Lagen sind aber voll besetzt. Bei 293 K ist die Silberverteilung über mehrere teilbesetzte Splitlagen beschrieben. Diese Ausordnung der Silberatome steht im Widerspruch zu der von *Bindi* [55] veröffentlichten These, dass die teilbesetzten Silberlagen in bestimmten Vertretern der Pearceit-Familie sogar bis zu einer Temperatur von 15 K erhalten bleibt. Vermutlich wurde auch hier die unterkühlte Raumtemperaturphase untersucht. Die Lagen Ag1, Ag4, Ag8 und Ag9 sind nahezu trigonal planar von Schwefelatomen umgeben, die restlichen Lagen besitzen eine verzerrt tetraedrische Koordination, wobei die interatomaren Abstände zwischen 2.3 Å und 3.0 Å über einen großen Bereich variieren, was aber für Ag-S-Abstände nichts Ungewöhnliches ist. Es ist bekannt, dass Silberatome bei tiefen Temperaturen kleine Koordinationszahlen bevorzugen, hier konnte ein derartiger Effekt nicht beobachtet werden. Abbildung 3.32 zeigt einen Blick auf die Schicht B entlang [100]. Im Vergleich zur entsprechenden Abbildung 3.27 sind die eingeschränkte Delokalisation der Silberatome und die verdoppelte *b*-Achse gut zu erkennen.

**Abbildung 3.32.:**

Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Antimonpearceit  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 123 K mit Blick entlang [100]. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %. Die Schicht B mit der Zusammensetzung  $[\text{Ag}_9\text{Cu}_4]^{2+}$  ist dargestellt. Die Schwefelkoordination einiger Silberlagen ist durch Bindungen gezeigt.

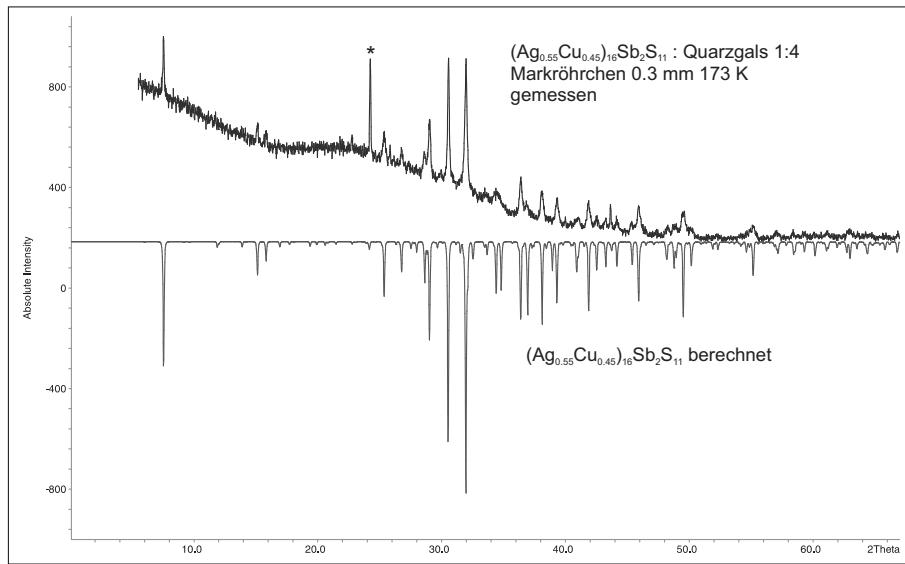
Abbildung 3.33 zeigt den Vergleich eines in Markröhren gemessenen (173 K) und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Pearceit. Es ist im Rahmen der eingeschränkten Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Der mit einem Stern markierte Reflex stammt von Eiskristallen, die sich während der Messung gebildet hatten.

### 3.6.2.3. Hochtemperatur

Ein Vertreter des Minerals Antimonpearceit  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  wurde bei 390 K röntgenographisch untersucht, da DSC-Messungen an der Bulkphase einen endothermen Effekt bei 337 K zeigen. Es ist denkbar, dass die bei Raumtemperatur stabile monokline Phase sich bei höheren Temperaturen in eine trigonale Phase umwandelt, deren Metrik schon bei 293 K vorgetäuscht wird. Während der Auswertung der Messdaten zeigte sich aber, dass diese Vermutung nicht bestätigt werden konnte. Eine Verfeinerung in einer höheren Symmetrie als in der Raumgruppe  $C2/m$  war nur unter Einführung der Einschränkungen möglich, die schon in Kapitel 3.6.2.1 diskutiert wurden. Die Daten der Einkristallmessung sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst. Die Tabelle 3.19 gibt die dabei erhaltenen Besetzungs- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. Tabelle A.36 bis Tabelle A.39 enthalten weitere Informationen zur Einkristallstrukturbestimmung. Die Verbindung kristallisiert bei 390 K monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  mit den Zellkonstanten  $a = 12.919(3)$  Å,  $b = 7.456(1)$  Å,  $c = 11.898(3)$  Å,  $\beta = 90.07(2)^\circ$  und  $Z = 2$ . Die Strukturverfeinerung konver-

**Tabelle 3.18.:**Kristallographische Daten und Messparameter für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  390 K.

Einwaage	$(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
Frei verfeinerte	
Zusammensetzung	$(\text{Ag}_{0.72(3)}\text{Cu}_{0.29(3)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
Optimierte Zusammensetzung	$(\text{Ag}_{0.71(3)}\text{Cu}_{0.29(3)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	2118
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
Gitterkonstanten aus	
Pulverdaten	
$a$ / Å	12.919(3)
$b$ / Å	7.456(1)
$c$ / Å	11.898(3)
$\beta$ / °	90.07(2)
$Z$	2
Volumen / Å <sup>3</sup>	1146.1(4)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	6.14
Diffraktometer	STOE IPDS MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Winkel-Bereich / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 314, 1.0
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]
Absorptionskoeffizient	
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	16.96
Temperatur / K	390
2θ-Bereich / °	3.8 – 56.3
$hkl$ -Bereich	$-16 \leq h \leq 16; -9 \leq k \leq 9; -15 \leq l \leq 15$
Anzahl Reflexe	8398
unabh. Reflexe	1422
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	1054
$R_{int}$ , $R_\sigma$	0.0428, 0.0288
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]
Programm	Jana2000 [22]
Wichtungsschema	$\sigma$
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0224
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0524
$R_1$ (alle)	0.0355
$wR_2$ (alle)	0.0576
Parameter	143
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	0.95
Goof (alle)	0.88
Zwillingssanteile	0.331(5) : 0.329(3) : 0.340(4)
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	0.42
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-0.43

**Abbildung 3.33.:**

Vergleich eines gemessenen (173 K) und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Pearceit 123 K. Die Zellparameter der berechneten Daten wurden entsprechend angepasst. Der mit einem Stern markierte Reflex stammt von Eiskristallen, die sich während der Messung angesammelt hatten.

**Tabelle 3.19.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für (Ag<sub>0.55</sub>Cu<sub>0.45</sub>)<sub>16</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>11</sub> 390 K.

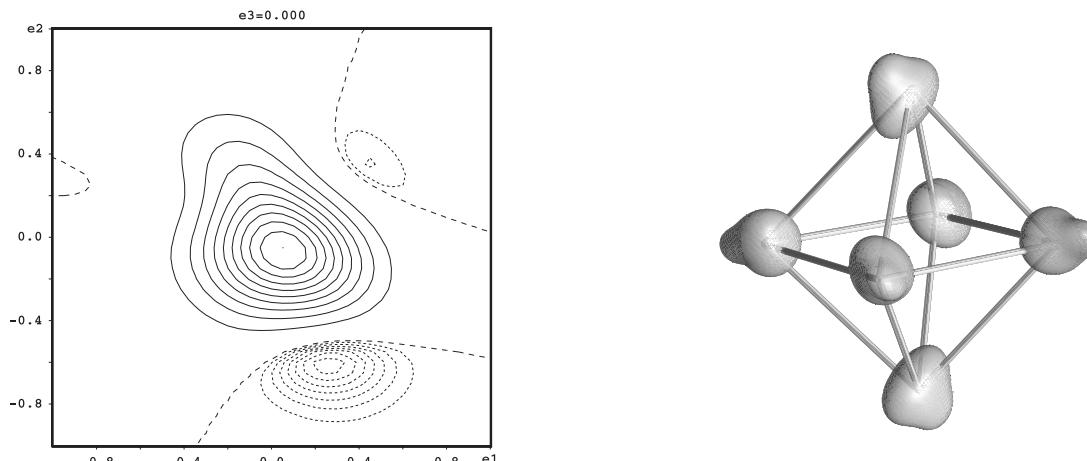
Atom	Wyckoff	Besetzung	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
Sb1	4 <i>i</i>	1	0.8334(1)	1/2	0.08288(4)	0.0360(5)
Cu1	2 <i>c</i>	1	1/2	1/2	1/2	0.050(2)
Cu1a	4 <i>i</i>	0.77(3)	0.8574(4)	0	0.1206(5)	0.065(1)
Ag1a	4 <i>i</i>	0.23	0.8574	0	0.1206	0.065
Cu2a	8 <i>j</i>	0.52(2)	0.5758(3)	0.7195(5)	0.1179(2)	0.079(1)
Ag2a	8 <i>j</i>	0.48	0.5758	0.7195	0.1179	0.079
Ag1	8 <i>j</i>	0.36(1)	0.6841(7)	0.437(3)	0.3792(6)	0.161(5)
Ag2	8 <i>j</i>	0.61(2)	0.622(3)	0.245(2)	0.3763(4)	0.47(2)
Ag3	8 <i>j</i>	0.55(2)	0.437(2)	0.184(2)	0.3787(5)	0.35(1)
Ag4	8 <i>j</i>	0.46(1)	0.3272(6)	0.393(2)	0.3830(6)	0.181(5)
Ag5	8 <i>j</i>	0.26(3)	0.756(4)	0.280(5)	0.400(1)	0.59(3)
S1	4 <i>i</i>	1	0.4981(4)	0	0.1876(5)	0.040(2)
S2	8 <i>j</i>	1	0.7510(3)	0.7461(7)	0.1863(3)	0.042(1)
S3	4 <i>i</i>	1	0.4990(6)	1/2	0.3172(1)	0.049(2)
S4	4 <i>i</i>	1	0.6656(6)	0	0.4808(2)	0.069(2)
S5	4 <i>g</i>	1/2	1/2	0.566(2)	0	0.070(6)

gierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0224 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0524 für 1054 symmetrieunabhängige Reflexe und 143 Parameter. Die Strukturverfeinerung ergab die auf Elektroneutralität hin optimierte Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.71(3)}\text{Cu}_{0.29(3)})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ , es wurde also ein deutlich niedrigerer Silberanteil eingebaut, als in der Einwaage enthalten war. Wie bei der 293 K-Messung sind alle in der Struktur enthaltenen Silberlagen teilbesetzt, zwei Metalllagen weisen eine Silber-Kupfer-Mischbesetzung auf und eine Schwefellage wurde als halb besetzte Splitlage verfeinert. Die Summe der Münzmetalle wurde dabei konstant gehalten, um eine chemisch sinnvolle Zusammensetzung zu erhalten. Die untersuchte Struktur lieferte also bei 390 K ein zu den Ergebnissen bei 293 K äquivalentes Strukturmodell, obwohl DSC-Messungen einen Umwandlungspunkt von 337 K für eine Verbindung mit der Bulk-Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  ergaben. Der vermessene Einkristall stammte aus einem Ansatz mit dieser Zusammensetzung, alle Einkristallverfeinerungen (123 K, 293 K und 390 K) an diesem Kristall ergaben allerdings im Vergleich zur Einwaage einen deutlich erhöhten Silbergehalt. Mit steigendem Silberanteil verschiebt sich die Phasenumwandlungstemperatur hin zu höheren Temperaturen, siehe Abbildung 3.44, vermutlich liegt der Kristall also bei 390 K immer noch in der Raumtemperaturmodifikation vor.

Die Kristallstruktur von  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 390 K ist isotyp zur Phase bei 293 K, siehe Kapitel 3.6.2.1. Lediglich an einer geringfügig vergrößerten Elementarzelle und erhöhten thermischen Auslenkungsparametern ist die erhöhte Messtemperatur erkennbar. Aus diesem Grund wird nicht weiter auf die strukturellen Eigenschaften eingegangen. Eine Analyse der Silberverteilung innerhalb der Silber-Doppelschichten wird in Kapitel 3.6.3 durchgeführt.

### 3.6.3. JPDF-Analyse

Ein Großteil der Münzmetallpositionen in allen untersuchten Kristallen im Pearceit-Antimonpearceit-System wurden unter Verwendung nichtharmonischer Parameter verfeinert. Im Folgenden werden die Auswirkungen dieser Methode auf die Metalllagen im  $(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeder (Abbildung 3.26) und die Doppelschicht aus delokalisierten Silberatomen (Abbildung 3.27) besprochen. Wie schon in den Kapiteln der Kristallstrukturdiskussionen erwähnt, bilden mischbesetzte Lagen aus Kupfer- und Silberatomen einen Oktaeder um eine Schwefelsplitleage aus. Diese Anordnung stellt nur eine gemittelte Abbildung der lokal in der Struktur auftretenden Bindungssituation dar, was zu ungewöhnlichen Bindungsabständen und auffälligen Auslenkungsparametern sowohl der Schwefel- als auch der Metalllagen führt. In einigen Fällen ergab die Anwendung von anharmonischen Parametern auf die mischbesetzten Lagen, Bereiche mit hoher negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, die physikalisch nicht sinnvoll ist. In diesen Fällen wurden die Lagen unter Anwendung eines Silber-Kupfer-Splitmodells anisotrop verfeinert. Der Abstand der beiden Splitleagen liegt im Bereich von 0.4 bis 0.5 Å. Abbildung 3.34 zeigt einen dieser Oktaeder aus  $(\text{Ag}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  bei 293 K. Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Vor allem an den äquatorialen Positionen des Oktaeders ist eine vergrößerte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte auf der dem Oktaederzentrum abgewandten Seite gut zu erkennen. Diese ungewöhnliche Form der Metalllagen kann, wie schon erwähnt, durch eine Überlagerung mehrerer Auslagerungsvarianten des  $(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeders erklärt werden. So ergeben sich ausschließlich dann sinnvolle Metall-Schwefel-Abstände, wenn die vom Zentrum des Oktaeders weiter entfernte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte einem Kupferatom zugeteilt wird. Das näher am Mittelpunkt gelegene Dichtemaximum muss dann durch eine Silberlage beschrieben werden, wenn die dem Kupferatom nächstgelegene



(a) Schnitt durch eine äquatoriale Lage des  $(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeders. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt bei  $4.81 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Minimum liegt bei  $-0.20 \text{ \AA}^{-3}$ . Die durchgezogenen Linien sind im Abstand von  $0.481 \text{ \AA}^{-3}$  gezeichnet, die unterbrochenen Linien begrenzen Dichtebereiche mit einem Unterschied von  $-0.02 \text{ \AA}^{-3}$ .

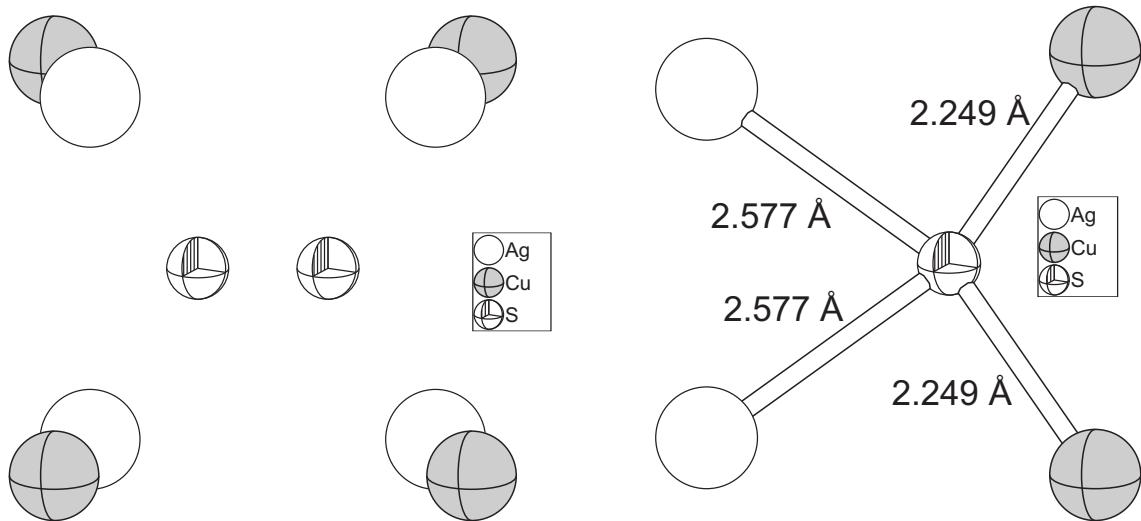
(b)  $(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeder - Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Die äquatorialen Lagen sind zu 24 % mit Silber besetzt, die apikalen Lagen zu 51 %.

### Abbildung 3.34.:

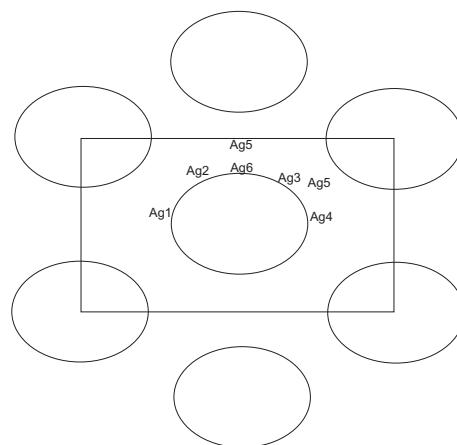
Mischbesetzte Münzmetalllagen aus  $(\text{Ag}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  bei 293 K. Eine vergleichbare anisotrope Darstellung zeigt Abbildung 3.26.

Schwefelsplitposition besetzt ist. In dieser Konstellation ergeben sich je nach Substitutionsvariante theoretische Cu-S-Abstände zwischen etwa  $2.1 \text{ \AA}$  und  $2.3 \text{ \AA}$ , die Ag-S-Abstände liegen bei etwa  $2.5 \text{ \AA}$  bis  $2.7 \text{ \AA}$ . Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 3.35 gezeigt.

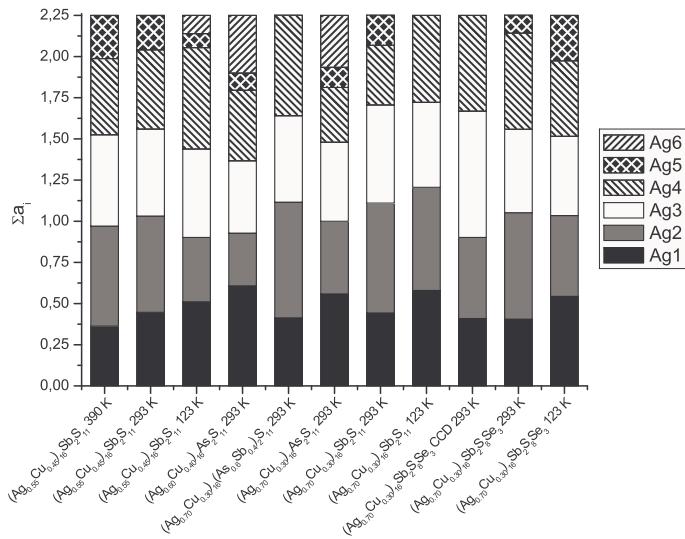
Zur Beschreibung der Elektronendichte innerhalb der Doppelschicht aus delokalisierten Silberatomen (Schicht B, siehe Abbildung 3.25) wurden je nach Struktur vier, fünf oder sechs teilbesetzte Lagen verwendet. Die grundlegende Silberverteilung ist zwar bei allen Strukturen identisch und ist dort durch vier Silberlagen beschrieben, allerdings erforderte das Auftreten signifikanter negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in einigen Fällen die Einführung von weiteren Splitlagen. Ihre Position innerhalb der Schicht ist in Abbildung 3.36 schematisch dargestellt. Zu sehen ist die Elementarzelle mit Blick entlang [001]. Die Ellipsen symbolisieren ringartige Strukturen aus mobilen Silberatomen, die in Abbildung 3.27 als Teil der Kristallstruktur gezeigt sind. Die Lagen Ag1 – Ag4 bilden die Grundstruktur des ellipsenartigen Körpers, teilweise vorhandene Restelektronendichte zwischen den Ellipsen, also auf Positionen, die mit Zwischengitterplätzen vergleichbar sind, wurden über die Atome Ag5 und Ag6 beschrieben. Abbildung 3.37 gibt Auskunft über die Besetzungen der einzelnen Lagen. Aufgeführt sind alle Kristallstrukturen, die in der 111 Zelle des Pearceit verfeinert wurden, auch wenn es sich bei den Messungen bei 123 K um die bei tiefen Temperaturen stabilisierte Form der Raumtemperaturphase handelt. Angegeben ist die prozentuale Besetzung der einzelnen Lagen, wobei die teilweise unterschiedliche Zähligkeit der Lagen berücksichtigt ist. Es ist keine eindeutige Tendenz in der Besetzung der Lagen zu erkennen, weder in Abhängigkeit von der Temperatur, des Münzmetallverhältnisses noch vom Selengehalt. In den Abbildungen 3.38 und 3.39 ist eine zweidimensionale JPDF-Karte der Bereiche mit maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte innerhalb einer Silberschicht dargestellt. Die durchgezogenen Konturlinien begrenzen Bereiche in

**Abbildung 3.35.:**

Schematische Darstellung der Atomzuordnung innerhalb der äquatorialen Grundfläche eines  $(Ag/Cu)_6$ -Oktaeders aus Abbildung 3.34.

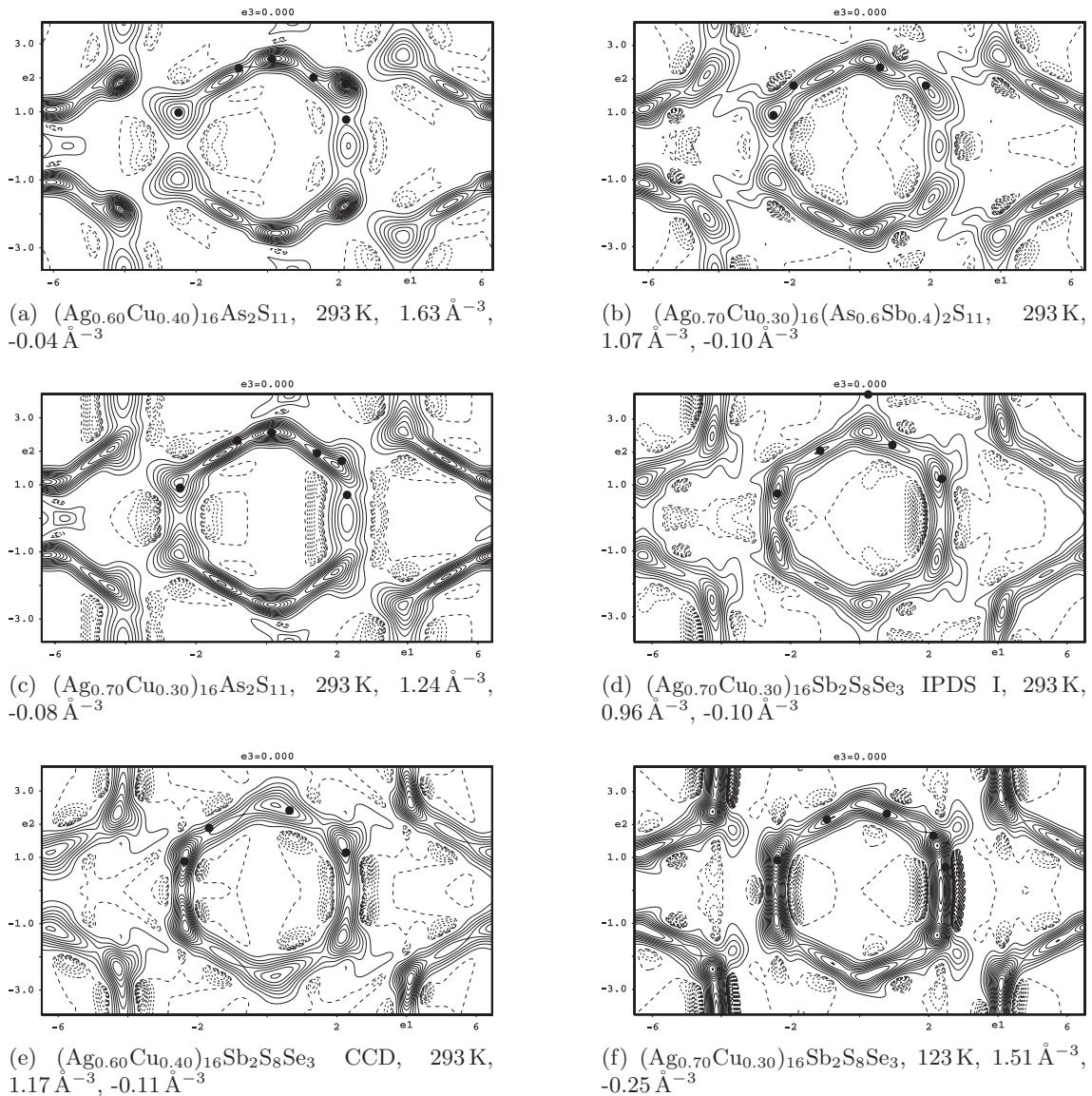
**Abbildung 3.36.:**

Schematische Verteilung der teilbesetzten Silberlagen in Pearceit. Zu sehen ist die Elementarzelle mit Blick entlang [001]. Die Ellipsen symbolisieren ringartige Strukturen aus mobilen Silberatomen. In allen Strukturen wurden die Lagen Ag1 – Ag4 zur Verfeinerung verwendet. In einigen Fällen war es nötig, zusätzliche Lagen zwischen den Ringen einzuführen, die mit Ag5 und Ag6 gekennzeichnet sind.

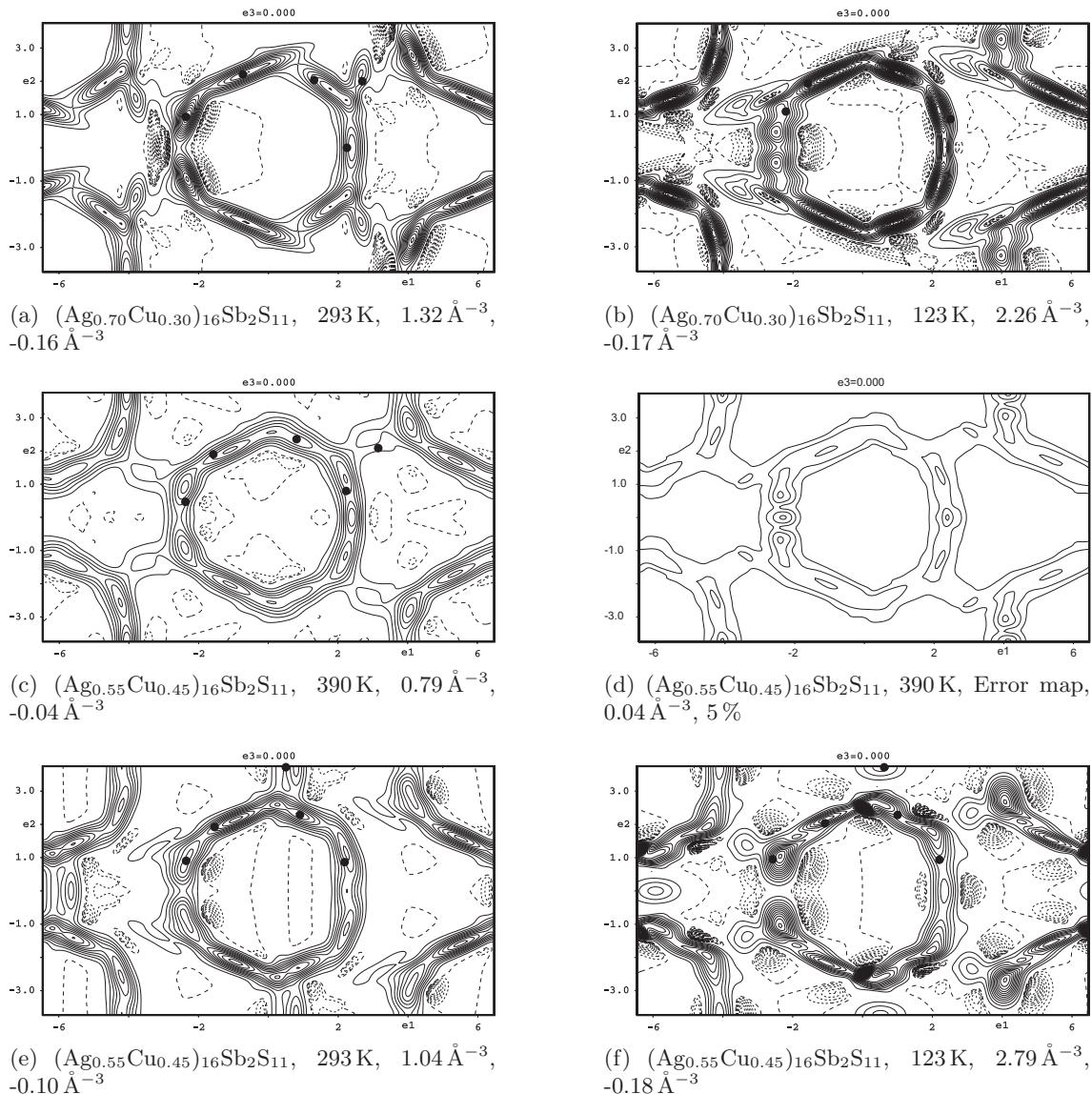
**Abbildung 3.37.:**

Besetzung der Silberlagen innerhalb der Schicht B in Pearceit. Die Angabe erfolgt in Prozent. Die unterschiedliche Zähligkeit der Lagen wurde berücksichtigt.

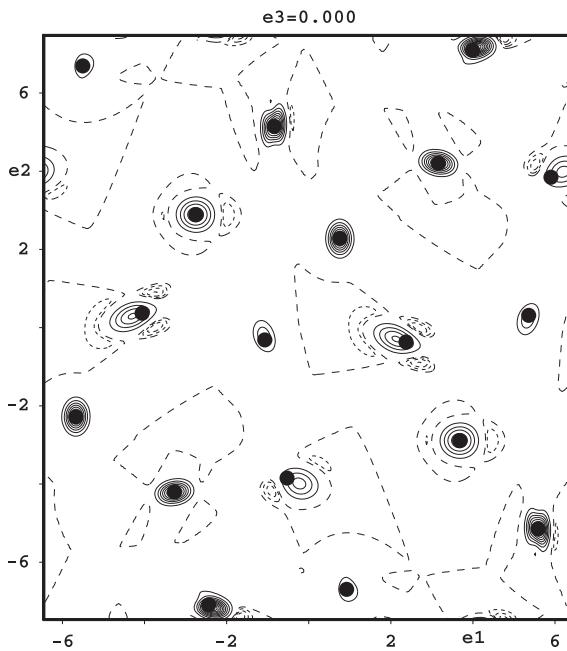
einem Abstand von  $0.1 \text{ \AA}^{-3}$ . Bereiche negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte werden durch unterbrochene Linien im Abstand von  $0.01 \text{ \AA}^{-3}$  begrenzt. Diese Anteile erreichen vor allen bei dem Tieftemperaturmessungen ungewöhnlich hohe Werte, was vermutlich auf die nicht vollständig beschriebene Mehrlingsbildung des Kristalls zurückzuführen ist. Bei niedrigen Temperaturen ist die Delokalisation der Atome geringer, folglich kommt es bei der beobachteten gemittelten Struktur zu deutlich ausgeprägteren Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichtemaxima, die weniger gut durch anharmonische Parameter zu beschreiben sind. Für die Untersuchung des Kristalls  $(\text{Ag}_{0,55}\text{Cu}_{0,45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 390 K wurde zusätzlich die Fehlerkarte (Error map, Genauigkeitslevel 5 %) berechnet. Hieran ist zu erkennen, dass die am stärksten fehlerbehafteten Bereiche, wie zu erwarten, in den Regionen mit höchster Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu finden sind. Die negativen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichtebereiche sind nur mit einem geringen Fehler behaftet. Sie können also nicht ausschließlich auf die Qualität der Messung zurückgeführt werden. Bei allen Verbindungen sind die maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten angegeben. Daran und an der Ausdehnung der Konturlinien ist gut zu erkennen, wie die Delokalisation der Silberatome hin zu geringeren Temperaturen abnimmt. Besonders ist hier das Beispiel  $(\text{Ag}_{0,55}\text{Cu}_{0,45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  hervorzuheben, in dem die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von  $0.79 \text{ \AA}^{-3}$  bei 390 K auf  $2.79 \text{ \AA}^{-3}$  bei 123 K ansteigt. In Abbildung 3.39 ist dies gut an der größeren Dichte der Konturlinien zu erkennen. Abbildung 3.40 zeigt die entsprechende Abbildung für die in  $P2/c$  kristallisierende Tieftemperaturmodifikation. Die isolierten, voll besetzten Silberpositionen sind gut zu erkennen. Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Die negativen Anteile sind vergleichsweise hoch, was auf die Mehrlingsbildung zurückgeführt werden kann. Bei Raumtemperatur liegen alle Metalllagen nahezu auf gleicher Höhe innerhalb der Silberschicht. In der Abbildung ist zu erkennen, dass bei 123 K einige Lagen deutlich von dieser Ebene ausgelenkt sind, da von diesen Atomen nur noch geringe Dichteanteile erkennbar sind. Grundsätzlich ist auch in Abbildung 3.40 eine deutlich höhere Lokalisation der Silberatome als in den Raumtemperaturphasen erkennbar.

**Abbildung 3.38.:**

2D-JPDF-Karte der Silberverteilung innerhalb der Schicht B in den untersuchten Pearceit-Varianten, die in der 111 Zelle verfeinert wurden, mit Blick entlang [001]. Die verfeinerten Atomlagen (Mean-Positionen) sind als ausgefüllte Kreise (●) dargestellt. Die Mode-Positionen (Bereiche maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte) können davon teilweise deutlich abweichen. In allen Fällen sind Bereiche positiver Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte mit durchgezogenen Linien (Abstand  $0.1 \text{\AA}^{-3}$ ) begrenzt, Bereiche negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte mit unterbrochenen Linien (Abstand  $0.01 \text{\AA}^{-3}$ ). Angegeben sind die Zusammensetzung der Einwaage und die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichtekarte.

**Abbildung 3.39.:**

2D-JPDF-Karte der Silberverteilung innerhalb der Schicht B in den untersuchten Pearceit-Varianten, die in der 111 Zelle verfeinert wurden, mit Blick entlang [001]. Die verfeinerten Atomlagen (Mean-Positionen) sind als ausgefüllte Kreise (●) dargestellt. Die Mode-Positionen (Bereiche maximaler Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte) können davon teilweise deutlich abweichen. In allen Fällen sind Bereiche positiver Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte mit durchgezogenen Linien (Abstand  $0.1 \text{ \AA}^{-3}$ ) begrenzt, Bereiche negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte mit unterbrochenen Linien (Abstand  $0.01 \text{ \AA}^{-3}$ ). Angegeben sind die Zusammensetzung der Einwaage und die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichtekarte. Zusätzlich ist für die Hochtemperaturmessung die Fehlerkarte angegeben. Der Abstand der Konturlinien beträgt hier  $0.01 \text{ \AA}^{-3}$ .



**Abbildung 3.40.:**

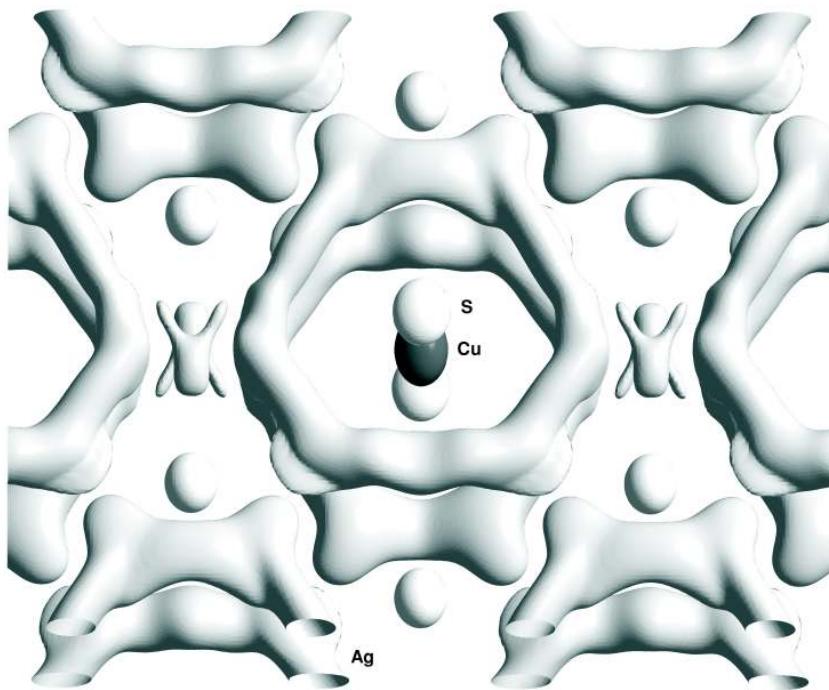
2D-JPDF-Karte der Silberverteilung innerhalb der Schicht B in der Tieftemperaturmodifikation des Pearceit, mit Blick entlang [100]. Die Atomlagen sind durch ausgefüllte Kreise (●) gekennzeichnet. Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Das Maximum liegt bei  $9.40 \text{ \AA}^{-3}$  (durchgezogenen Linien, Abstand  $0.94 \text{ \AA}^{-3}$ ), das Minimum liegt bei  $-0.37 \text{ \AA}^{-3}$  (unterbrochenen Linien, Abstand  $0.1 \text{ \AA}^{-3}$ ).

Da viele der Silberlagen von Bereichen negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte umgeben sind, war es nicht möglich, aussagekräftige wegabhängige Diffusionspfade zu berechnen.

Abbildung 3.41 zeigt die dreidimensionale Darstellung der Silberdoppelschicht (hellgrau) in  $(\text{Ag}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  bei 293 K, zusammen mit den Kupfer- (dunkelgrau) und Schwefellagen (weiß). Gut zu erkennen sind die schon besprochenen Silberlagen, die kanalartige Bereiche aus delokalisierte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte bilden. Zwischen den pseudotrigonalen Strukturen sind an einigen Stellen noch relativ geringe Dichteanteile zu finden, was bedeutet, dass zwischen den Ringen ein Austausch stattfindet. Ein Materietransport zwischen den beiden Hälften der Doppelschicht ist sehr unwahrscheinlich, da die Auslenkungsparameter der Atome keine derart gerichteten Anteile besitzen.

### 3.6.4. Substitutioneffekte

Der Kupfergehalt im System Pearceit-Polybasit wurde schon 1967 von Hall [43] ausführlich experimentell untersucht. Dabei wurde sowohl für das Antimon- als auch für das Arsen-System ein Phasendiagramm erstellt. Es wurde festgestellt, dass sich für einen Kupfergehalt  $x \lesssim 0.12$  für die Arsenverbindungen bzw.  $x \lesssim 0.17$  für die Antimonverbindungen die Polybasit- bzw. Arsenpolybasit-Strukturen mit der so genannten 222-Zelle ausbilden. Die Verfeinerung der Zellparameter in der vorliegenden Arbeit wurde anhand von Pulverdaten unter Verwendung der pseudotrigonalen Aufstellung der monoklinen Struktur durchgeführt. Zwischen den Zellkonstanten der beiden Aufstellungsvarianten besteht folgender einfacher mathematischer Zusammenhang:  $a_{mon} = \sqrt{3} \cdot a_{trig}$ ,  $b_{mon} = b_{trig}$  und  $c_{mon} = c_{trig}$ .



**Abbildung 3.41.:**

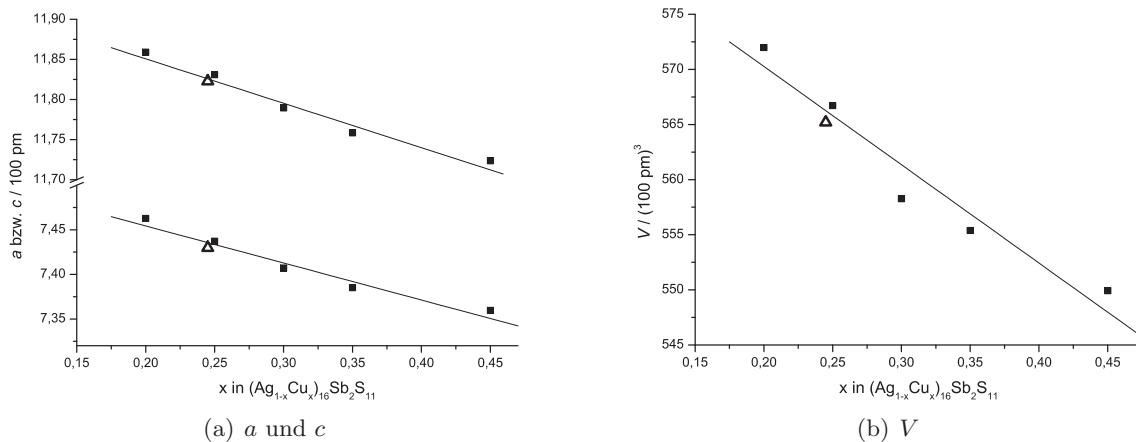
3D-JPDF der Silberdoppelschicht in  $(\text{Ag}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  bei 293 K. Dargestellt sind 93 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Silberlagen (hellgrau) und 90 % der Schwefel- (weiß) und Kupferlagen (dunkelgrau).

### 3.6.4.1. $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$

Es wurden Antimonpearceitproben mit den Zusammensetzungen  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  mit  $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$  und  $0.45$  dargestellt und ihre Reinheit anhand von Pulverdiffraktogrammen überprüft. Die Probe mit  $x = 0.10$  war mit geringen Mengen  $\text{Ag}_3\text{Sb}_3\text{S}$  verunreinigt. Alle weiteren Proben waren im Rahmen der Messgenauigkeit phasenrein. Laut den Untersuchungen von *Hall* [43] endet der Stabilitätsbereich für das Pearceit-System bei  $x \approx 0.39$  und eine Verbindung mit  $x = 0.45$  sollte nicht mehr stabil sein. Nach den Schlussfolgerungen in Kapitel 3.6.2.1 endet der Stabilitätsbereich allerdings erst bei  $x = 0.44$ , also ist innerhalb der zu erwartenden Fehler die Stabilität einer Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.65}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  durchaus möglich.

In Abbildung 3.42 sind die Zellkonstanten verschiedener synthetischer Antimonpearceitproben in Abhängigkeit des Kupfergehalts dargestellt. Die Größe der Zellkonstanten wird, wie es ausgehend von den Atomradien des Kupfers und des Silbers zu erwarten ist, mit steigendem Kupfergehalt geringer. Sowohl für die  $a$ -Achse als auch für die  $c$ -Achse ist das Vegard'sche Verhalten gut erfüllt. Im daraus berechneten Zellvolumen zeigt sich eine etwas größere Abweichung davon. Die Zellparameter variieren für die untersuchten Kupfergehalte zwischen  $a = 7.4628(9)$  Å für  $x = 0.20$  und  $a = 7.3597(9)$  Å für  $x = 0.45$  und verringern sich damit um 1.4 %. Die Größe der  $c$ -Achse verkleinert sich in diesem Bereich um 1.2 % von  $c = 11.859(1)$  Å auf  $c = 11.724(1)$  Å. Das Zellvolumen nimmt um 4.0 % ab. Zellparameter, die einer Arbeit von *Sugaki* et al. [60] entnommen wurden, fügen sich gut in die hier erhaltenen Ergebnisse ein.

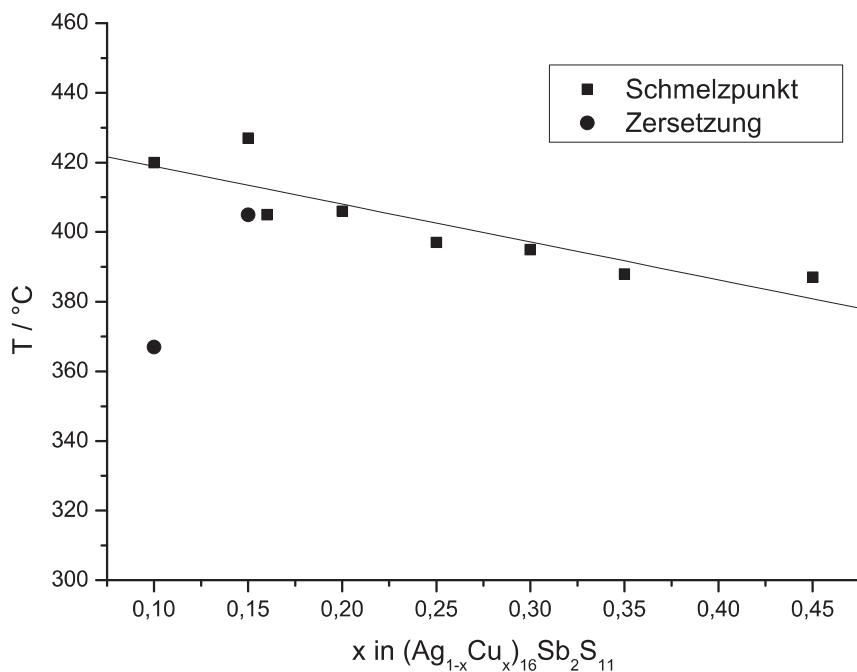
Abbildung 3.43 zeigt das Ergebnis von DTA-Untersuchungen an den Antimonpearceit-Proben. Die Messungen wurden im Bereich zwischen Raumtemperatur und 600 °C mit

**Abbildung 3.42.:**

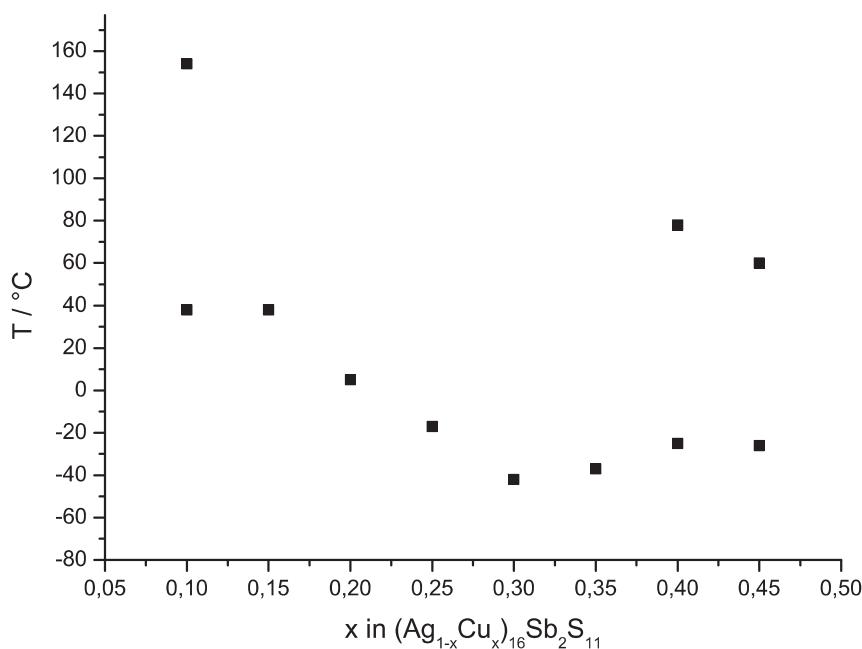
Abhängigkeit der verfeinerten Gitterkonstanten und des Zellvolumens vom Kupfergehalt  $x$  in  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ , aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur ermittelt. Verfeinert wurde in der pseudohexagonalen Aufstellung der monoklinen Zelle. Zur Berechnung der Ausgleichsgerade wurden die mit einem Quadrat (■) markierten Daten verwendet. Mit einem Dreieck (△) markierte Daten stammen aus [60].

einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  durchgeführt. Aufgetragen sind die Schmelz- und Kristallisationspunkte der untersuchten Verbindungen in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Zusätzlich sind für die Proben mit  $x = 0.10$  und  $x = 0.15$  Zersetzungspunkte angegeben, da sich das in diesem Bereich vorliegende Mineral Polybasit vor dem Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm aus [43] zersetzt. Im Stabilitätsbereich dieser Verbindung verschieben sich die Zersetzungspunkte mit steigendem Kupfergehalt zu höheren Temperaturen. Im Allgemeinen ist eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Hall* [43] zu beobachten. Für  $x > 0.16$  bildet sich das unzersetzt schmelzende Mineral Antimonpearceit. In diesem System verschiebt sich die Lage der Schmelzpunkte mit sich vergrößerndem Kupferanteil von etwa  $405^\circ\text{C}$  zu etwa  $385^\circ\text{C}$ . Allgemein liegen die Schmelzpunkte des Antimonpearceits etwas unter den von *Hall* gefundenen Werten.

DSC-Messungen wurden einmal im Bereich zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur und einmal im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $300^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  durchgeführt. Bei diesen Messungen traten erneut Probleme auf, die schon zu Schwierigkeiten bei den Einkristalluntersuchungen führten. So sind ein Großteil der detektierten thermischen Effekte nur schwer reproduzierbar. Unabhängig von der Heizrate während der Messung oder der thermischen Vorbehandlung der Proben zeigen einige Substanzen in äquivalenten Messzyklen unterschiedliche Ergebnisse. Letztendlich werden diese Probleme durch die große Tendenz der Substanz erklärt, unterkühlte Zustände auszubilden. Es wird vermutet, dass zwischen den Pearceit- und Polybasit-Strukturen ein Zusammenhang besteht, bei dem sich Pearceit reversibel beim Abkühlen unter Verdopplung der Zellachsen in Polybasit umwandelt. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Abbildung 3.44 gegen den Kupfergehalt aufgetragen. Alle untersuchten Proben zeigten einen endothermen Effekt zwischen  $+40^\circ\text{C}$  und  $-42^\circ\text{C}$ . Im Bereich zwischen  $x = 0.10$  bis  $x = 0.30$  fallen die Werte von  $+38^\circ\text{C}$  auf  $-42^\circ\text{C}$ . Für höhere Kupfergehalte steigen sie wieder leicht an. Zusätzlich konnte bei den Proben mit  $x = 0.10$ ,  $0.40$  und  $0.45$  jeweils ein Effekt bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Für  $x = 0.10$  liegt er bei  $154^\circ\text{C}$ , für  $x = 0.40$  liegt er bei  $78^\circ\text{C}$  und für  $x = 0.45$  bei  $60^\circ\text{C}$ . Grundsätzlich sollte man für alle Substanzen die Existenz mindestens

**Abbildung 3.43.:**

Schmelz- und Kristallisationspunkte des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ . Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DTA-Messzyklen.

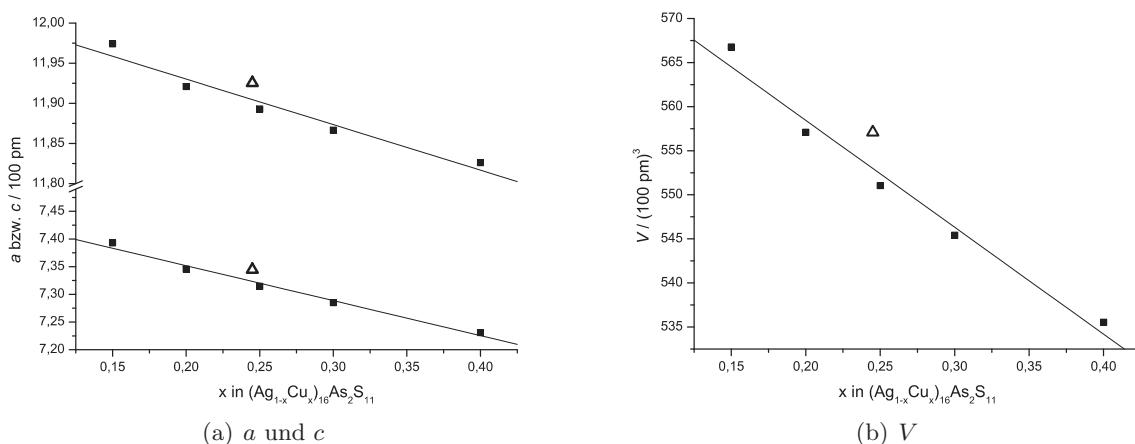
**Abbildung 3.44.:**

Thermische Effekte in DSC-Messungen des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ . Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DSC-Messzyklen.

einer Hochtemperaturphase erwarten. Diese sollte ausgehend von den Informationen, die aus den Einkristallstrukturdaten erhalten wurden, trigonale Symmetrie besitzen und sich beim Abkühlen in die beobachteten monoklinen Strukturen umwandeln. Auf diesem Wege könnte man die beschriebene Mehrlingsbildung erklären. Es ist offensichtlich, dass beim Abkühlen von Antimonpearceit eine weitere Phasenumwandlung auftritt.

### 3.6.4.2. $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$

Pearceitproben mit den Zusammensetzungen  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  mit  $x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$  und  $0.40$  wurden dargestellt und ihre Reinheit anhand von Pulverdiffraktogrammen überprüft. Bis auf die Probe mit  $x = 0.20$  waren alle Proben im Rahmen der Messgenauigkeit phasenrein. Die Substanz war mit geringen Mengen mit der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  verunreinigt. Von  $(\text{Ag}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  konnten bisher nur Pulverdiffraktogramme milderer Qualität erhalten werden. Aus diesem Grund werden keine Zellkonstanten dieser Verbindung angegeben.

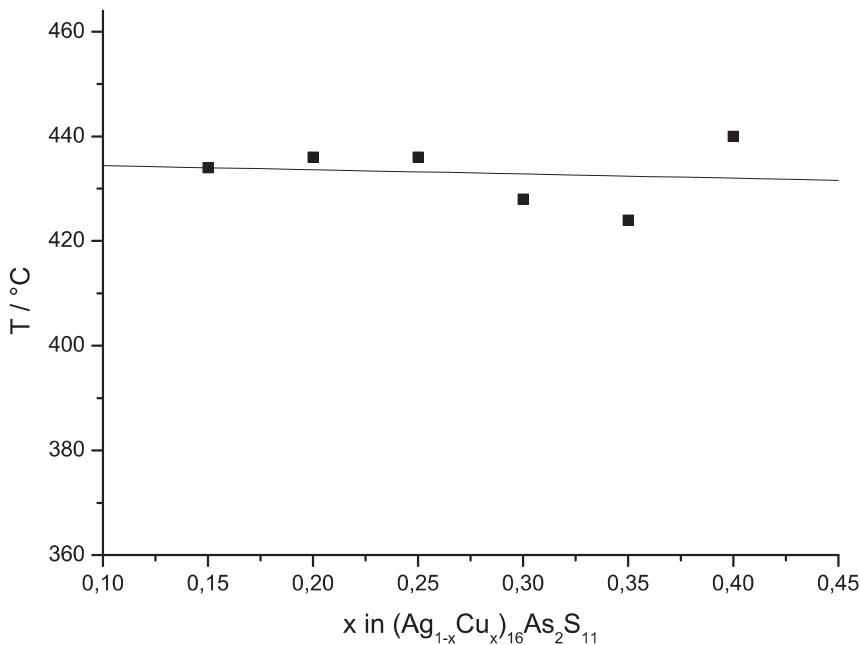


**Abbildung 3.45.:**

Abhängigkeit der verfeinerten Gitterkonstanten und des Zellvolumens vom Kupfergehalt  $x$  in  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ , aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur ermittelt. Verfeinert wurde in der pseudohexagonalen Aufstellung der monoklinen Zelle. Zur Berechnung der Ausgleichsgerade wurden die mit einem Quadrat (■) markierten Daten verwendet. Mit einem Dreieck (△) markierte Daten stammen aus [60].

In Abbildung 3.45 sind die Zellkonstanten verschiedener synthetischer Pearceitproben in Abhängigkeit des Kupfergehalts dargestellt. Die Größe der Zellkonstanten nimmt, wie es ausgehend von den Atomradien des Kupfers und des Silbers zu erwarten war, mit steigendem Kupfergehalt analog dem Antimonpearceit ab. Sowohl für die  $a$ -Achse als auch für die  $c$ -Achse ist das Vegard'sche Verhalten gut erfüllt. Die Zellparameter variieren für die untersuchten Kupfergehalte zwischen  $a = 7.393(1)$  Å für  $x = 0.15$  und  $a = 7.231(1)$  Å für  $x = 0.40$  und verringern sich damit um 2.2 %. Die Größe der  $c$ -Achse verkleinert sich in diesem Bereich um 1.3 % von  $c = 11.974(2)$  Å auf  $c = 11.826(1)$  Å. Das Zellvolumen nimmt um 5.8 % ab. Zellparameter, die einer Arbeit von Sugaki et al. [60] entnommen wurden, weichen geringfügig von den hier erhaltenen Ergebnissen ab.

Abbildung 3.46 zeigt das Ergebnis von DTA-Untersuchungen an den Pearceit-Proben. Die Messungen wurden im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $600^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  durchgeführt. Aufgetragen sind die Schmelzpunkte der untersuchten

**Abbildung 3.46.:**

Schmelz- und Kristallisationspunkte des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ . Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DTA-Messzyklen.

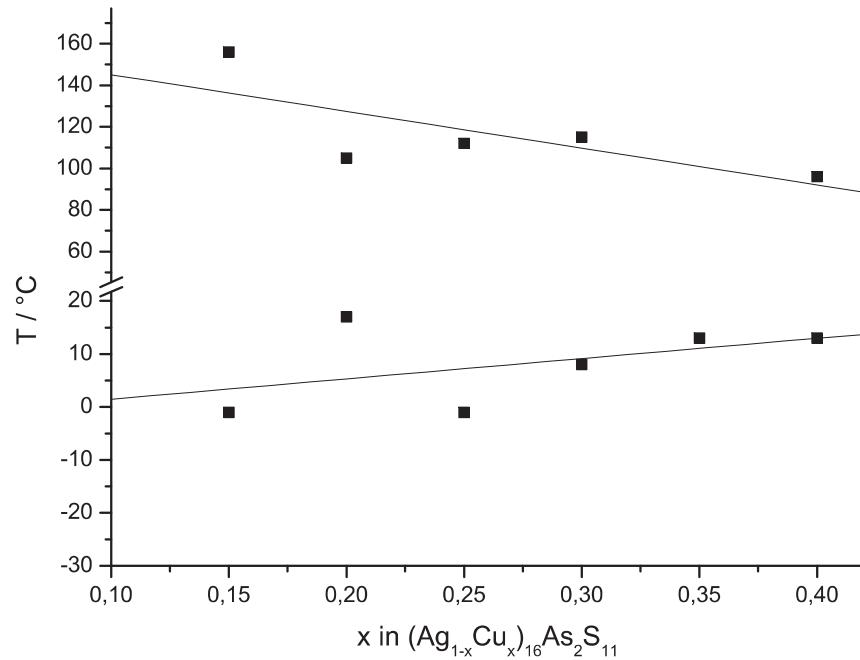
Verbindungen in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Im Pearceitsystem bleibt ihre Lage mit sich vergrößerndem Kupferanteil annähernd konstant bei etwa  $435^\circ\text{C}$ . Sie liegen damit etwas über den entsprechenden Werte im Antimonpearceit-System. Allgemein liegen die Schmelzpunkte des Pearceits deutlich unter den von *Hall* gefundenen Werten, stimmen allerdings tendenziell in ihrer geringen Abhängigkeit vom Substitutionsgrades gut überein [43].

DSC-Messungen wurden unter den selben Bedingungen wie die Untersuchungen der Antimonpearceitproben durchgeführt. Alle Proben zeigen Effekte im untersuchten Temperaturbereich. Die Ergebnisse der DSC-Messungen sind in Abbildung 3.47 gegen den Kupfergehalt aufgetragen. Bis auf die Probe der Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  zeigen alle untersuchten Proben zwei endotherme Effekte. Die Umwandlungspunkte der vermutlich vorliegenden Hoch- und Tieftemperaturphasen nähern sich mit steigendem Kupfergehalt aneinander an. So fallen die Messwerte für den Hochtemperaturbereich von  $+156^\circ\text{C}$  auf  $+96^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz dazu steigen die weiteren Umwandlungstemperaturen im selben Substitutionsbereich von  $-1^\circ\text{C}$  auf  $+13^\circ\text{C}$ . Der Wert für die Verbindung mit  $x = 0.20$  weicht in beiden Fällen stark von der Ausgleichsgerade ab. Dies liegt vermutlich daran, dass wie schon angesprochen wurde, diese Probe nicht phasenrein vorlag.

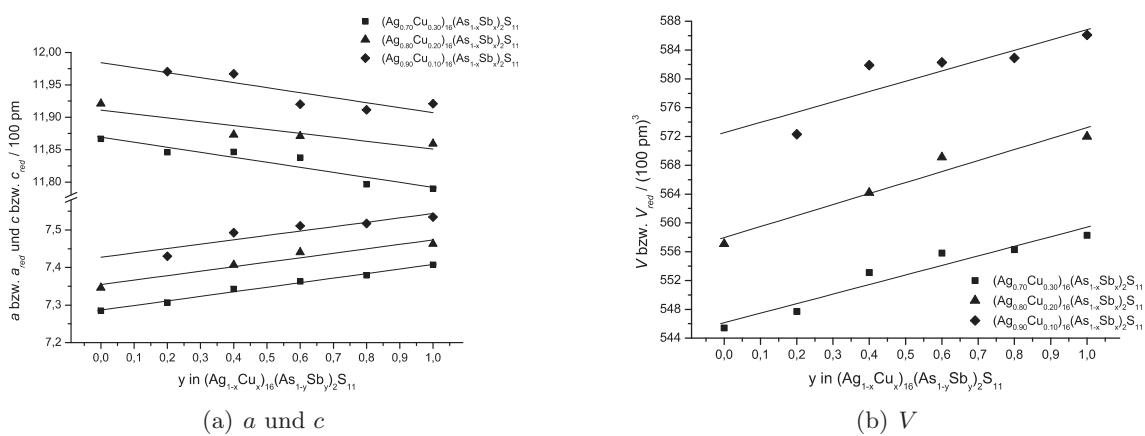
### 3.6.4.3. $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$

Proben mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$  mit  $y = 0.00, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80$  und  $1.00$  für  $x = 0.30$ , mit  $y = 0.00, 0.40, 0.60$  und  $1.00$  für  $x = 0.20$  und mit  $y = 0.20, 0.40, 0.60$  und  $1.00$  für  $x = 0.10$  wurden dargestellt und ihre Reinheit anhand von Pulverdiffraktogrammen überprüft. Alle Proben waren im Rahmen der Messgenauigkeit phasenrein.

In Abbildung 3.48 sind die Zellkonstanten einer Mischreihe in Abhängigkeit von Pnictogenverhältnis und von Münzmetallverhältnis dargestellt. Da die Substanzen der Reihe

**Abbildung 3.47.:**

Thermische Effekte in DSC-Messungen des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ . Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DSC-Messzyklen.

**Abbildung 3.48.:**

Abhängigkeit der verfeinerten Gitterkonstanten und des Zellvolumens vom Antimongehalt y in  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$ , aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur ermittelt. Für  $(\text{Ag}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$  sind die reduzierten Zellparameter ( $a/2$ ,  $c/2$  und  $V/8$ ) angegeben. Verfeinert wurde in der pseudohexagonalen Aufstellung der monoklinen Zelle.

$(Ag_{0.90}Cu_{0.90})_{16}(As_{1-y}Sb_y)_2S_{11}$  bei Raumtemperatur in der Polybasitstruktur kristallisieren, wurde hier die reduzierten Zellparameter  $a/2$ ,  $c/2$  und  $V/8$  angegeben um eine bessere Vergleichbarkeit zu erhalten. Eine reine Arsenphase mit der 222-Polybasitzelle konnte nicht dargestellt werden. Wie bei den reinen Pnicogenphasen, verkleinern sich die Zellkonstanten mit steigendem Kupfergehalt. Die Größe der  $a$ -Achse und das Zellvolumen nehmen mit steigendem Antimongehalt zu, wie es ausgehend von den Atomradien des Arsens und des Antimons zu erwarten ist. Die Länge der  $c$ -Achse verringert sich erstaunlicherweise mit steigendem Substitutionsgrad. Was der Grund hierfür ist, konnte nicht endgültig geklärt werden. Die Kristallstruktur des Pearceit ist in Kapitel 3.6.2.1 behandelt. Innerhalb der Reihe  $(Ag_{0.70}Cu_{0.30})_{16}(As_{1-y}Sb_y)_2S_{11}$  wurden drei Einkristallstrukturen mit  $y = 0.00$ ,  $0.40$  und  $1.00$  untersucht und ein Vergleich einiger interatomarer Abstände kann durchgeführt werden: Wie zu erwarten, vergrößern sich die Abstände  $d(Pn-S)$  von etwa  $2.28 \text{ \AA}$  auf  $2.45 \text{ \AA}$  mit steigendem Antimongehalt. In gleicher Reihe verringert sich die Summe der drei S- $Pn$ -S-Bindungswinkel innerhalb der  $SbS_3$ -Einheit (Abbildung 3.26) von  $299^\circ$  auf  $291^\circ$ . Beide Punkte sprechen für einen vergrößerten Platzbedarf der Baueinheit in Richtung [001] und widersprechen damit dem beobachteten Trend. Weitere interatomare Abstände innerhalb der Struktur zeigen nur eine geringe bis nicht vorhandene Abhängigkeit vom Pnicogenverhältnis. Lediglich der Abstand der beiden Silbernetze innerhalb der Schicht B (Abbildung 3.25) und der Abstand der beiden Schichten A und B selbst scheint sich mit steigendem Antimongehalt zu verringern. Diese Beobachtung konnte allerdings nicht durch interatomare Wechselwirkungen mit der Pnicogenlage erklärt werden. Eine unterschiedliche sterische Aktivität des freien Elektronenpaares an den Pnicogenatomen könnte eine Rolle in dieser Frage spielen. Eine Übersicht über die betrachteten Abstände gibt Tabelle 3.20. Sowohl für die  $a$ -Achse als auch für die  $c$ -Achse ist das Vegard'sche

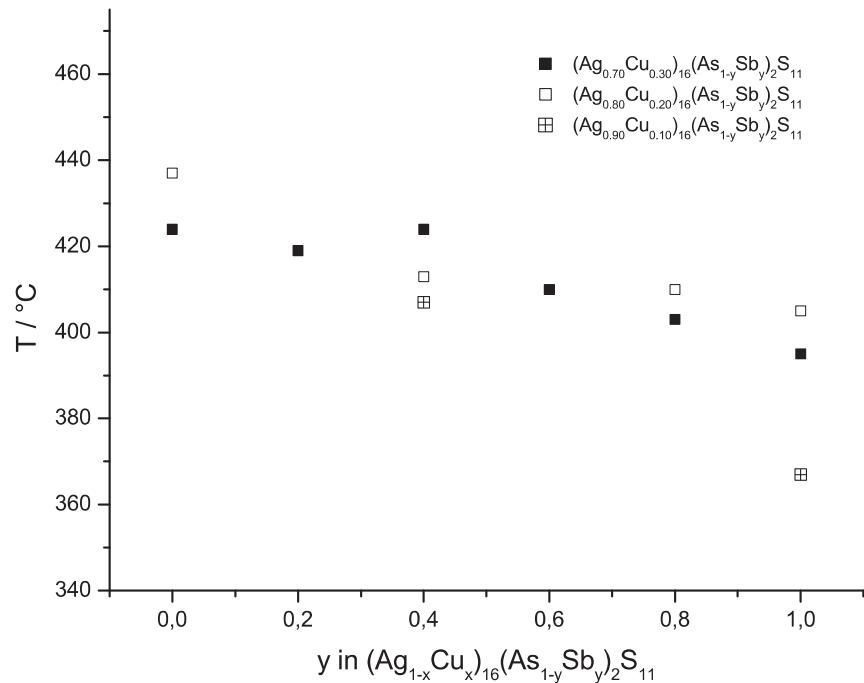
**Tabelle 3.20.:**

Vergleich verschiedener interatomarer Abstände in  $(Ag_{0.70}Cu_{0.30})_{16}(As_{1-y}Sb_y)_2S_{11}$  in  $\text{\AA}$ .

	$y = 0.00$	$y = 0.40$	$y = 1.00$
$c$ -Achse	11.9682	11.8700	11.8683
$d(Pn-S)$ in $PnS_3$ -Einheit	2.273	2.339	2.444
	2.287	2.342	2.450
$\sum \angle(S-Pn-S)$	$299^\circ$	$295^\circ$	$291^\circ$
$d(Cu-S)$ in linearer $CuS_2$ -Einheit	2.186	2.173	2.179
Dicke der Schicht A	4.35	4.35	4.41
mittlerer Abstand der Silbernetze	2.89	2.88	2.83
Abstand Schicht A - Schicht B	1.62	1.59	1.55

Verhalten gut erfüllt, obwohl die Abweichungen in zweiten Fall deutlich größer sind. Das Elementarzellenvolumen innerhalb der Mischreihen vergrößert sich mit steigendem Antimongehalt, das bedeutet die Reduktion der  $c$ -Achse wird durch den Anstieg der  $a$ -Achse kompensiert.

Abbildung 3.49 zeigt das Ergebnis von DTA-Untersuchungen am System Pearceit-Antimonpearceit. Die Messungen wurden im Bereich zwischen Raumtemperatur und  $600^\circ\text{C}$  mit einer Heizrate von  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  durchgeführt. Die Schmelzpunkte sinken innerhalb der Reihe  $(Ag_{0.70}Cu_{0.30})_{16}(As_{1-y}Sb_y)_2S_{11}$  mit steigendem Antimongehalt von  $424^\circ\text{C}$  nahezu linear auf  $395^\circ\text{C}$ . Ein ähnlicher Trend ist für das Pearceitsystem mit einem Kupfergehalt

**Abbildung 3.49.:**

Schmelzpunkte des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$ . Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DTA-Messzyklen.

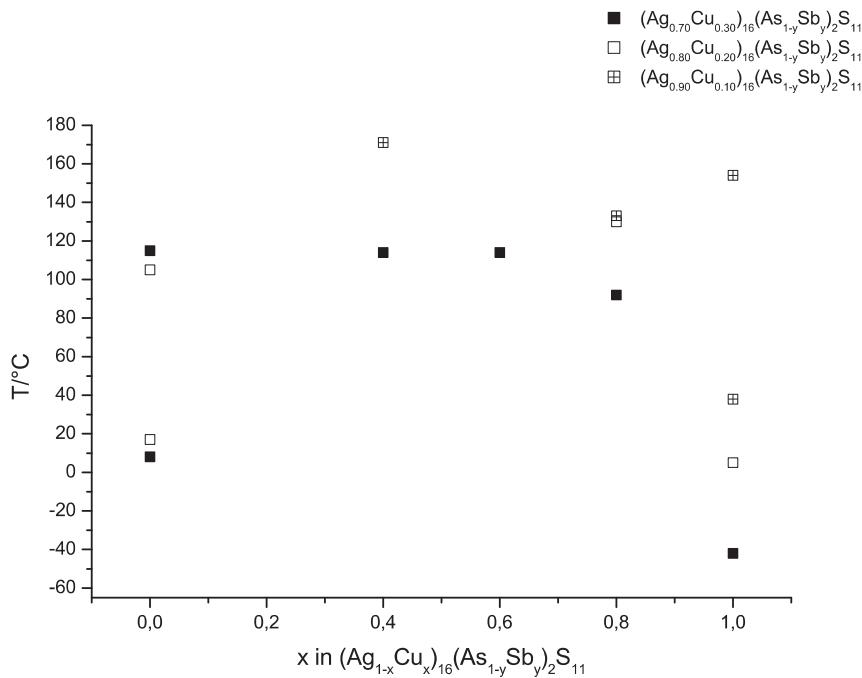
von 20 % zu erkennen. Für das System mit dem geringsten Kupfergehalt konnten lediglich zwei Proben untersucht werden, was eine tendenzielle Aussage erschwert.

Abbildung 3.50 zeigt die Ergebnisse der DSC-Messungen, die am System  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$  durchgeführt wurden. Bei diesen Untersuchungen waren die eingangs diskutierten Probleme in der Beobachtbarkeit der Effekte besonders deutlich, was an der geringen Anzahl der Messpunkte zu erkennen ist. Im Temperaturbereich unterhalb von etwa 60 °C konnten keine weiteren Effekte als die bereits in Abbildung 3.44 und 3.47 angeführten Werte erfasst werden, die Werte der Antimonverbindungen liegen hier geringfügig unterhalb der Umwandlungstemperaturen der Arsenverbindungen. Oberhalb dieser Temperatur zeigt sich innerhalb der Mischreihe  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$  eine geringfügige Verschiebung des Umwandlungspunktes mit steigendem  $y$  hin zu tieferen Temperaturen.

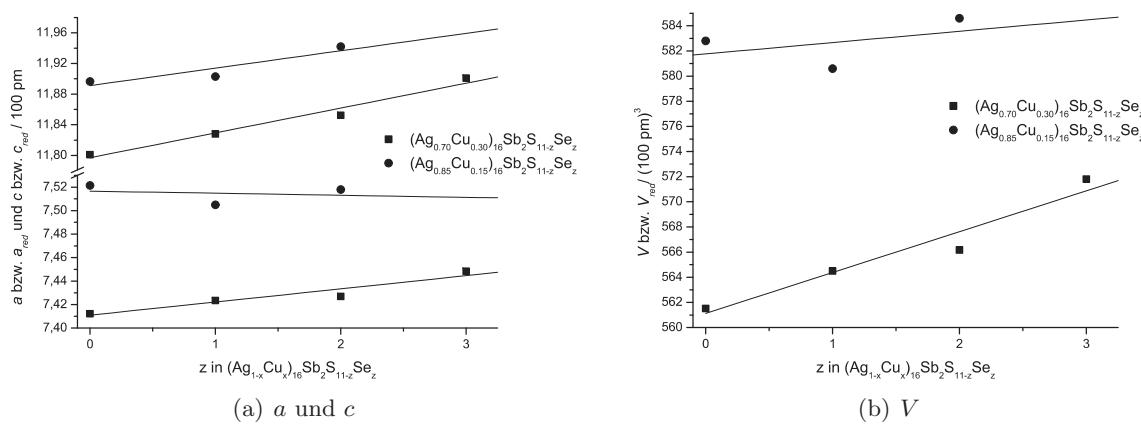
### 3.6.4.4. $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$

Proben mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  mit  $z = 1.0, 2.0$  und  $3.0$  für  $x = 0.30$  und mit  $z = 1.0$  und  $2.00$  für  $x = 0.15$  wurden dargestellt und ihre Reinheit anhand von Pulverdiffraktogrammen überprüft. Alle Proben waren im Rahmen der Messgenauigkeit phasenrein. Für einen höheren Selengehalt wurden Nebenprodukte in den Pulverdiffraktogrammen identifiziert.

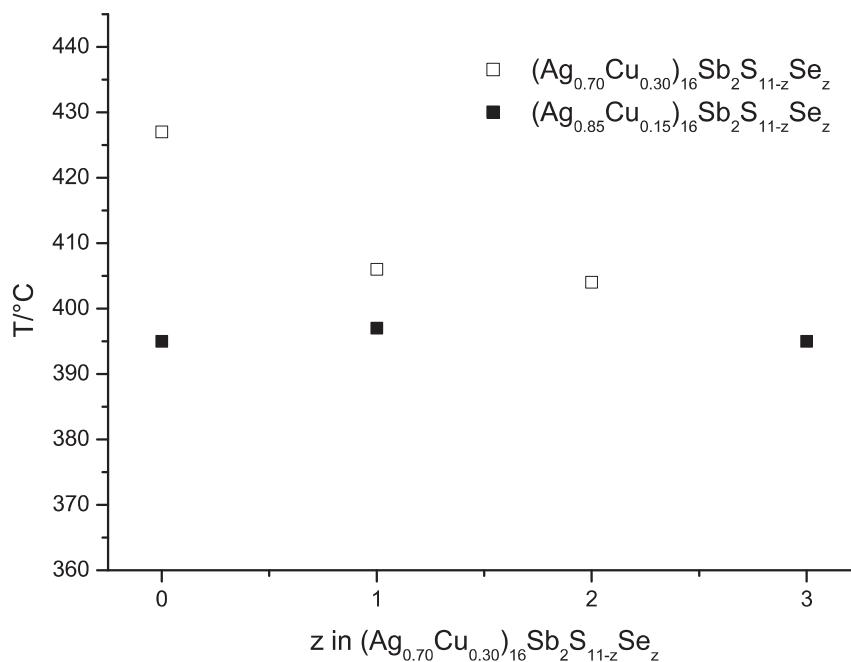
In Abbildung 3.51 ist die Abhängigkeit der Zellparameter vom Selengehalt der Proben dargestellt. Wie ausgehend von den Ionenradien zu erwarten ist, vergrößern sich die Zellkonstanten mit steigendem Selenanteil. Auffällig ist, dass die reine Schwefelphase  $(\text{Ag}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  in der 222-Zelle kristallisiert, allerdings bereits nach Einbau eines einzelnen Selenatoms die kleinere 111-Zelle stabilisiert wird. Für die unsubstituierte Variante sind die Zellparameter  $a/2$ ,  $c/2$  und  $v/8$  angegeben.

**Abbildung 3.50.:**

Thermische Effekte in DSC-Messungen des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$ .  
Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DSC-Messzyklen.

**Abbildung 3.51.:**

Abhängigkeit der verfeinerten Gitterkonstanten und des Zellvolumens vom Selengehalt  $z$  in  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$ , aus Röntgenpulverdaten bei Raumtemperatur ermittelt. Für  $(\text{Ag}_{0,85}\text{Cu}_{0,15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  sind die reduzierten Zellparameter ( $a/2$ ,  $c/2$  und  $V/8$ ) angegeben. Verfeinert wurde in der pseudohexagonalen Aufstellung der monoklinen Zelle.

**Abbildung 3.52.:**

Schmelzpunkte des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$ . Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DTA-Messzyklen.

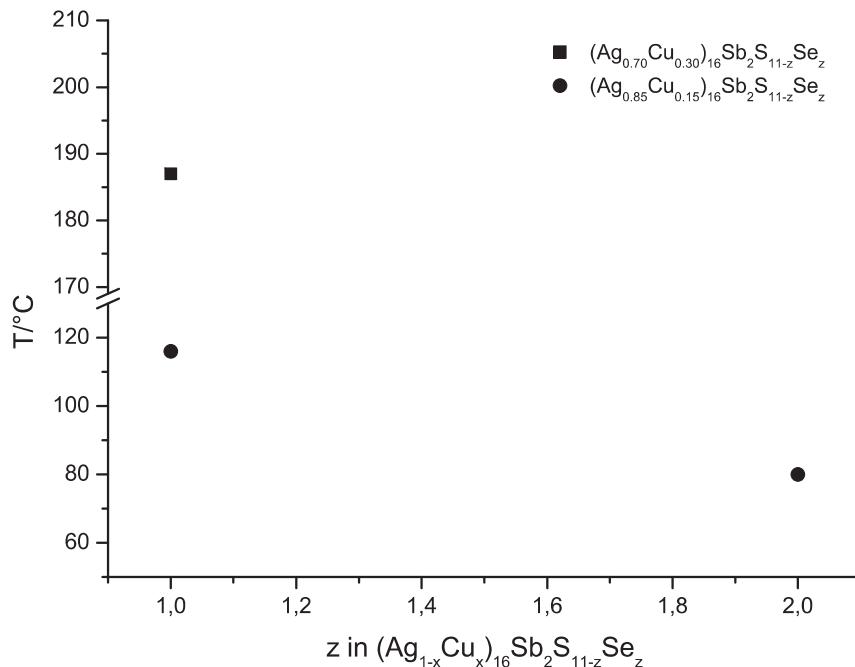
Die Veränderungen im Schmelzverhalten einiger selensubstituierter Antimon-Pearceitproben ist in Abbildung 3.52 dargestellt. Die Lage des Schmelzpunktes zeigt nur eine geringe Abhängigkeit vom Substitutionsgrad.

Die Abhängigkeit der Phasenumwandlungspunkte vom Selengehalt der Proben zeigt Abbildung 3.53. Wie schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt, konnten auch hier nicht alle erwarteten Effekte beobachtet werden. Die Umwandlungspunkte im Temperaturbereich zwischen 80 °C und 120 °C entsprechen vermutlich den Messpunkten bei erhöhter Temperatur aus Abbildung 3.44. Durch eine Interpolation der in dieser Abbildung gezeigten Werte, kann für die selenfreie Verbindung  $(\text{Ag}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  eine Umwandlungstemperatur von etwa 140 °C abgeschätzt werden. Dies ist ein Wert der gut mit dem in Abbildung 3.44 gezeigten Trend übereinstimmt. Zusätzlich wurde für  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{10}\text{Se}$  ein endothermer Effekt bei 187 °C detektiert, der in den selenfreien Proben nicht beobachtete wurde.

### 3.6.5. Temperaturabhängige Pulverdiffraktometrie

DSC-Untersuchungen ergaben für die Vertreter der Pearceit-Polybasit-Familie verschiedene thermische Effekte. Die Lage der Umwandlungspunkte ist abhängig von verschiedenen Substitutionsvarianten, siehe Kapitel 3.6.4. Um weitere Informationen über die Abläufe bei den Phasentransformationen zu erhalten, wurden temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente an Pulvern durchgeführt. Es wurde die Proben mit der Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  (223 K, 298 K),  $(\text{Ag}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  (298 K, 363 K) und  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  (173 K, 298 K, 368 K) untersucht.

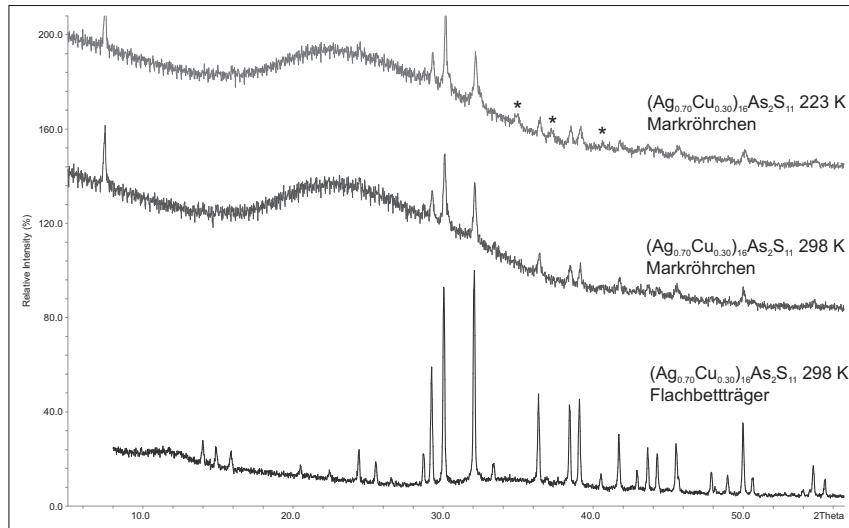
Erstgenannte Verbindung durchläuft laut DSC-Messung eine Phasenumwandlung bei 281 K. Bei Temperaturniedrigung ist im Allgemeinen ein Symmetrieabbau zu erwarten, was zu einer Erhöhung der Reflexanzahl führen sollten. Die Pulverdiffraktogramme der

**Abbildung 3.53.:**

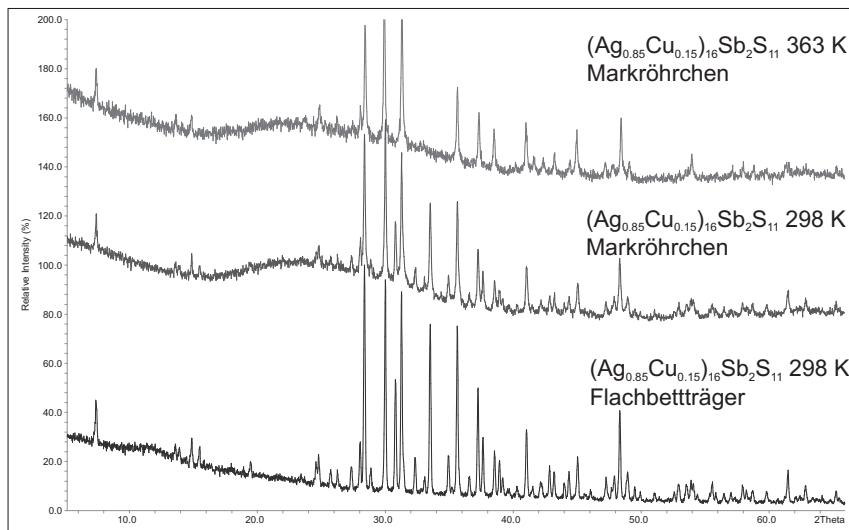
Thermische Effekte in DSC-Messungen des Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$ . Die Werte stammen aus der Mittelung der Onset-Werte zweier DSC-Messzyklen.

Messungen bei 298 K und 223 K sind in Abbildung 3.54 gezeigt. Die Messungen wurde in Markröhrchen durchgeführt, zum Vergleich ist zusätzlich eine Raumtemperaturmessung auf einem Flachbettträger angefügt. An diesem Vergleich sieht man die eingeschränkte Qualität der Markröhrchen-Messdaten. Es ist eine gute Übereinstimmung der starken Reflexe der beiden Messungen bei 298 K zu erkennen, allerdings ist eine exakte Diskussion intensitätsschwacher Reflexe aufgrund des Auflösungsvermögens der Messungen in Markröhrchen wenig sinnvoll. Es ist allerdings erkennbar, dass nach der Temperaturerniedrigung einige zusätzliche Reflexe zu beobachten waren, diese sind mit einem Stern markiert. Dies bestätigt die Vermutung einer Zellvergrößerung bei niedrigen Temperaturen, siehe Kapitel 3.6.2.2. Eine eindeutige Indizierung der Reflexe ist nicht möglich, allerdings können die zusätzlichen Reflexe durch Verdopplung mindestens einer Zellachse der Raumtemperaturphase (siehe Kapitel 3.6.2.1) beschrieben werden.

$(\text{Ag}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  durchläuft laut DSC-Messung eine reversible Phasenumwandlung bei 311 K. In diesem Fall liegt die bei Raumtemperatur stabile Form der Verbindung bereits in einer im Vergleich zu Kapitel 3.6.2.1 vergrößerten Elementarzelle vor. Sie kristallisiert in der Polybasit-Struktur (222-Zelle). Es ist zu erwarten, dass sich die Verbindung bei höheren Temperaturen in die Pearceit-Struktur (111-Zelle) umwandelt. Die Pulverdiffraktogramme der Messungen bei 298 K und 363 K sind in Abbildung 3.55 gezeigt. Die Messungen wurde in Markröhrchen durchgeführt, zum Vergleich ist zusätzlich eine Raumtemperaturmessung auf einem Flachbettträger angefügt. Es ist eine gute Übereinstimmung der Reflexe der beiden Messungen bei 298 K zu erkennen. Weiterhin ist gut erkennbar, dass nach der Temperaturerhöhung mehrere Reflexe nicht mehr zu beobachten sind. Dies bestätigt die Vermutung einer Symmetrieerhöhung bei erhöhten Temperaturen. Eine Indizierung aller Reflexe der Hochtemperaturmessung unter Verwendung der Pearceitzelle ist möglich.

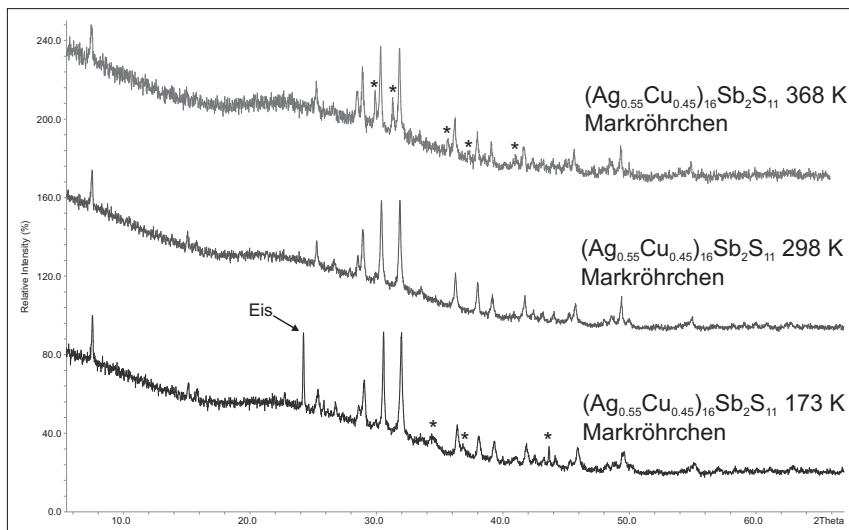
**Abbildung 3.54.:**

Pulverdiffraktogramme von  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  bei 223 K und 298 K. Mit einem Stern (\*) markiert sind die bei 223 K zusätzlichen Reflexe.

**Abbildung 3.55.:**

Pulverdiffraktogramme von  $(\text{Ag}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 298 K und 363 K.

An der Verbindung  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  sind in der DSC-Messung Effekte bei 247 K und 333 K zu beobachten, es sollten also zwei Umwandlungen auftreten. Die Pulverdiffraktogramme der Messungen bei 173 K, 298 K und 368 K sind in Abbildung 3.56 gezeigt. Bei der Tieftemperaturmessung kam es zur Vereisung des Probenhalters, so dass im



**Abbildung 3.56.:**

Pulverdiffraktogramme von  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei 173 K, 298 K und 368 K. Im Vergleich zur Raumtemperaturphase zusätzlich auftretende Reflexe sind mit einem Stern (\*) markiert.

Diffraktogramm ein Reflex der Fremdphase zu beobachten ist. Im Vergleich zur Raumtemperaturmessung zusätzliche Reflexe sind mit einem Stern markiert. Wie schon bei  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  sind nach dem Abkühlen wenige schwache zusätzlich Reflexe zu erkennen, die wiederum auf eine Zellvergrößerung hindeuten. Bei Temperaturen oberhalb von 337 K sollte eine weitere Erhöhung der Symmetrie und damit eine weitere Reduktion der Reflexanzahl eintreten. Diese Erwartung wurde nicht bestätigt. Wie deutlich zu erkennen ist, sind im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur ebenfalls zusätzlich Reflexe entstanden, was für einen Symmetriebau spricht. Dies ist ein selten beobachtetes Phänomen, das aber durchaus in der Literatur bekannt ist. Die neu entstandenen Reflexe konnten nicht indiziert werden. Weiterhin konnten sie auch keinem potentiellen Abbauprodukt zugeordnet werden. Nach erneutem Abkühlen auf 298 K wurde ein zweites Diffraktogramm aufgenommen, das mit der ersten Aufnahme identisch war.

Zusammenfassend lässt sich die Pearceit-Polybasit-Familie mit all seinen Substitutionsvarianten als ein komplexes System beschreiben, das temperaturabhängig mehrere Phasenumwandlungen durchläuft. Wenn man zusätzlich zu den in dieser Arbeit beschriebenen Strukturvarianten die von *Bindi* und *Evain* beschriebenen Strukturen [55–58] berücksichtigt, ist eine Vielzahl von Phasenzusammenhängen möglich. Die bisher in der Literatur bekannten Ergebnisse sind nicht immer mit den in dieser Arbeit erhaltenen Daten in Einklang zu bringen, allerdings wird auch zum Beispiel in [56] eine Symmetriereduktion bei Temperaturerniedrigung beschrieben. In Kapitel 3.6.2.2 wurde eine äquivalente Beobachtung vorgestellt. Die oben besprochenen temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimente zeigen eindeutig, dass sich die 222-Zelle der Polybasitstruktur bei Temperaturerhöhung reversibel in die 111-Zelle der Pearceit-Form umwandelt. DSC-Messungen lassen noch weitere Phasenumwandlungen erwarten, diese konnten aber bisher nicht an Einkristallen

beobachtet werden. Denkbar ist etwa, dass die Phasenumwandlung in mehreren Schritten abläuft und verschiedene Zwischenstufen stabilisiert werden können. So wird in [56] sowohl eine 221- als auch eine 222-Polybasit-Struktur beschrieben. Die Pearceit-Struktur durchläuft bei weiterer Temperaturerhöhung erneut eine in DSC-Messungen beobachtete Phasenumwandlung, allerdings konnten bisher keine verlässlichen Erkenntnisse über den strukturellen Aufbau der Hochtemperaturphase gewonnen werden.

## 3.7. $\beta$ -AgI

### 3.7.1. Synthese

AgI wurde in einer evakuierten Quarzglasampulle in einem Temperaturgradienten von 863 K hin zu Raumtemperatur über eine Strecke von etwa 15 cm innerhalb eines Tages transportiert. Neben einem grau gefärbten, nicht transportierten Regulus waren große farblose Kristalle an der kalten Seite der Ampulle gewachsen, an denen schon unter dem Mikroskop die Neigung zu unsystematischen Verwachsungen zu erkennen war. Die Synthese von Kristallen ausreichender Qualität in Agar-Agar- und Kieselgel gelang nicht.

### 3.7.2. Einkristallstrukturanalyse

Ein Kristall wurde isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Dieser wurde auf einem STOE-IPDS I bei 293 K vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SIR97 [21], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Strukturroptimierung ergab sich die Zusammensetzung AgI. Die Daten der Einkristallmessung sind in Tabelle 3.21 zusammengefasst. Die Tabelle 3.22 enthält die dabei erhaltenen Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter. Tabelle A.40 bis Tabelle A.42 enthalten weitere Informationen zur Einkristallstrukturbestimmung. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3mc$  mit den Zellkonstanten  $a = 4.598(1)$  Å,  $c = 7.526(5)$  Å und  $Z = 2$ . Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 3. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0369 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0920 für 153 symmetrieunabhängige Reflexe und 12 Parameter. Die Strukturverfeinerung ergab, dass es sich bei dem untersuchten Kristall um  $\beta$ -AgI handelt, dessen Stabilitätsbereich unterhalb von 420 K liegt. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich die kubische Hochtemperaturform  $\alpha$ -AgI aus, z. B. [63]. Die Kristallstruktur von  $\beta$ -AgI wurde bereits mehrfach untersucht und publiziert z. B. [64]. Eine genauere Strukturbeschreibung kann dieser Stelle und den darin zitierten Publikationen entnommen werden. Bei der Verfeinerung wurde eine partiell pseudomeroedrische Vierlingsbildung berücksichtigt. Das Verhältnis der Mehrlingsindividuen wurde zu 0.69(4) : 0.12(2) : 0.11(2) : 0.08(2) verfeinert. Die verwendeten Transformations-

**Tabelle 3.21.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\beta\text{-AgI}$ 

Verbindung	AgI
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	234.8
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Gitterkonstanten aus Pulverdaten	
$a$ / Å	4.598(1)
$c$ / Å	7.526(5)
$Z$	2
Volumen / Å <sup>3</sup>	137.8(1)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	5.66
Diffraktometer	STOE IPDS MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Winkel-Bereich / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 199.5, 1.9
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]
Absorptionskoeffizient	
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	18.13
Temperatur / K	293
2θ-Bereich / °	4.2 – 58.6
$hkl$ -Bereich	$-6 \leq h \leq 6; -6 \leq k \leq 6; -10 \leq l \leq 10$
Anzahl Reflexe	1134
unabh. Reflexe	167
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	153
$R_{int}$ , $R_\sigma$	0.0475, 0.0232
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]
Programm	Jana2000 [22]
Wichtungsschema	$\sigma$
Extinktionskoeffizient	0.005(4)
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0369
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0920
$R_1$ (alle)	0.0404
$wR_2$ (alle)	0.0938
Parameter	12
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	1.74
Goof (alle)	1.79
Mehrlingsanteile	0.69(4) : 0.12(2) : 0.11(2) : 0.08(2)
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	0.46
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-0.87

matrizen lauten

$$M_{\beta-\text{AgI}}^0 = \text{Hauptindividuum} \quad (3.14)$$

$$M_{\beta-\text{AgI}}^1 = \begin{pmatrix} -1 & 2/3 & 0.907 \\ 0 & 1/3 & 1.794 \\ 0 & 1/2 & -1/3 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

$$M_{\beta-\text{AgI}}^2 = \begin{pmatrix} -1/3 & 1 & -0.937 \\ -2/3 & 1 & 0.849 \\ 1/2 & 0 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

$$M_{\beta-\text{AgI}}^3 = \begin{pmatrix} -1/3 & 0 & 1.805 \\ 1/3 & -1 & 0.849 \\ 1/2 & 0 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

**Tabelle 3.22.:**

Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\beta$ -AgI. Alle Lagen sind voll besetzt.

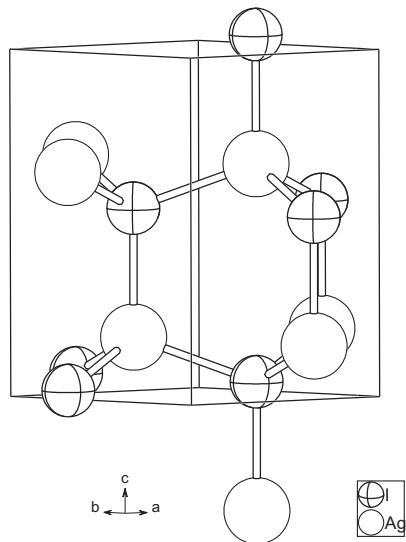
Atom	Wyckoff	x	y	z	$U^{eq}$
I1	2b	2/3	1/3	0.0424	0.0513(4)
Ag1	2b	2/3	1/3	0.6726(6)	0.0809(9)

$\beta$ -AgI kristallisiert in der Wurzitstruktur mit zwei kristallographisch unabhängigen Lagen. Die Atome sind tetraedrisch von der jeweils anderen Atomsorte koordiniert und die entstehenden allseits eckenverknüpften Tetraeder bilden die Schichtfolge ABAB aus. Die Abstände  $d(\text{Ag}-\text{I})$  liegen bei 2.783(4) Å und 2.830(2) Å. Die Tetraederwinkel sowohl an den Silberatomen als auch an den Iodatomen betragen 108.67(6)° und 110.26(8)°. Eine ideale Tetraedergeometrie ist also nahezu erfüllt. Die Elementarzelle von  $\beta$ -AgI ist in Abbildung 3.57 gezeigt. Abbildung 3.58 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\beta$ -AgI. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

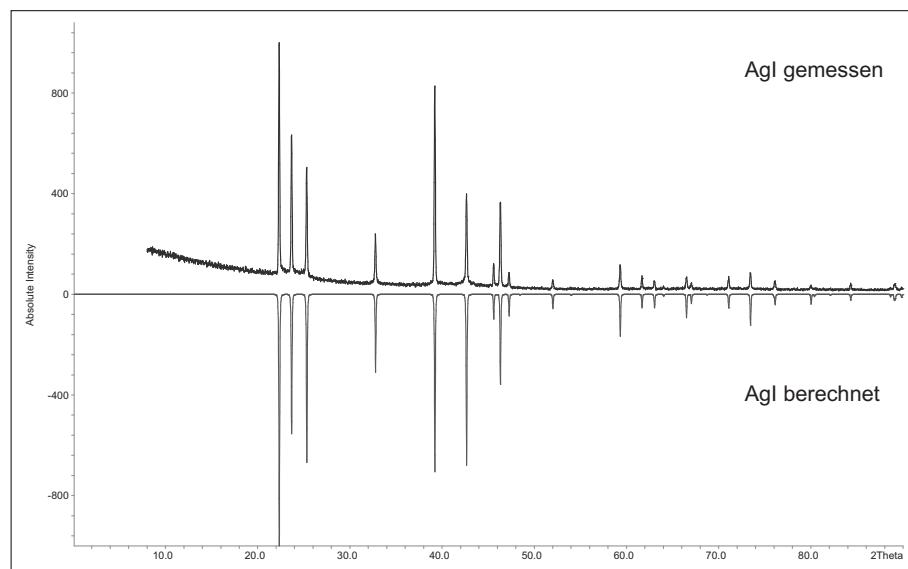
### 3.7.3. JPDF- und opp-Analyse

Die Silberlage in  $\beta$ -AgI wurde unter Verwendung nichtharmonischer Parameter 3. Ordnung verfeinert. Bei Verwendung ausschließlich anisotroper Parameter konvergiert die Strukturverfeinerung bei einem  $wR_2$  von 0.112 für alle Reflexe. Abbildung 3.59 zeigt ein  $\text{AgI}_4$ -Tetraeder unter Berücksichtigung der anharmonischen Anteile der Strukturverfeinerung. Eine geringfügige Ausdehnung der Silberlage hin zu den Flächenmittnen des Tetraeders ist zu erkennen, so dass sich für die Silberlage selbst wieder eine tetraederähnliche Form ergibt. Die Ausdehnung in Richtung der Iodatome ist eingeschränkt. Ähnliches war schon zum Beispiel bei  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Kapitel 3.1) oder  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (Kapitel 3.4) zu beobachten.

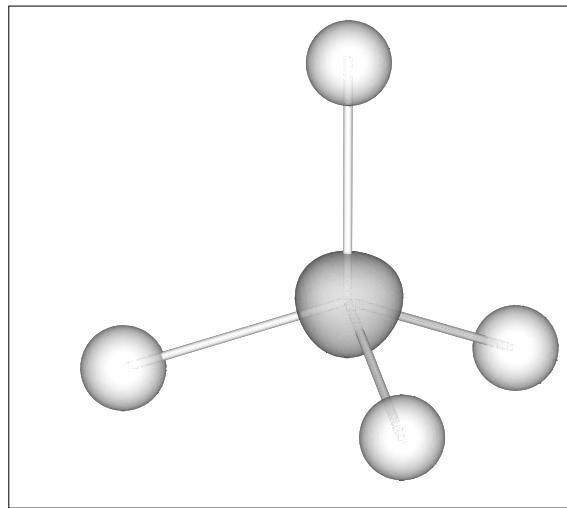
Abbildung 3.60(a) zeigt einen zweidimensionalen Schnitt durch die dreidimensionale JPD-Karte der Silberpositionen in  $\beta$ -AgI. Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Zwei Diffusionspfade kommen für die Ionenbewegung in Frage. Entlang des abgebildeten Pfeils wurde das wegabhängige Diffusionspotential, das in Abbildung 3.60(b) dargestellt ist, für eine dieser Möglichkeiten berechnet. Der Abstand der Lagen beträgt 4.5978 Å, die ermittelte Aktivierungsenergie liegt bei 0.80 eV. Wie man der

**Abbildung 3.57.:**

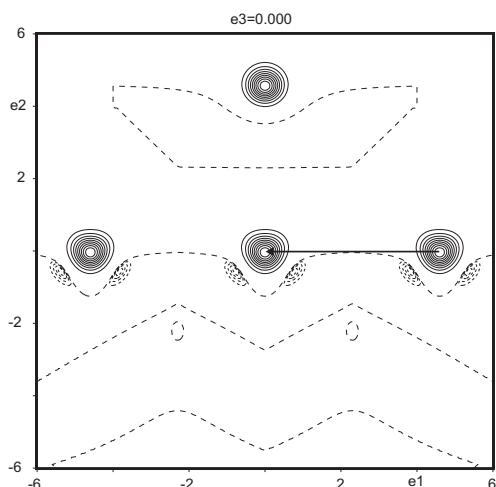
Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\beta\text{-AgI}$  mit Blick entlang [110]. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

**Abbildung 3.58.:**

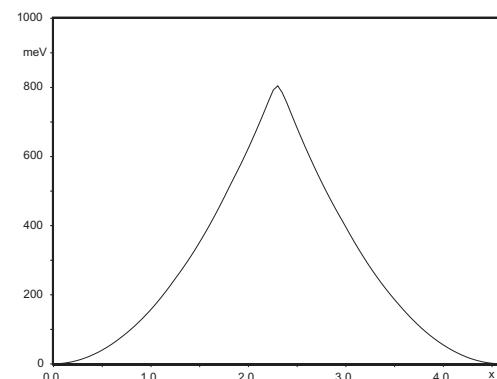
Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\beta\text{-AgI}$ .

**Abbildung 3.59.:**

$\text{AgI}_4$ -Tetraeder in  $\beta\text{-AgI}$ . Die Silberlage wurde unter Anwendung anharmonischer Parameter 3. Ordnung verfeinert. Die Isoflächen begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von 90 %.



(a) 2D-JPDF-Plot. Das Maximum der Elektronendichte liegt bei  $2.78 \text{ \AA}^{-3}$ . Das Minimum liegt bei  $-0.004 \text{ \AA}^{-3}$ .



(b) Einteilchenpotential für den Sprung zwischen zwei Silberlagen in  $\beta\text{-AgI}$  bei 293 K.

**Abbildung 3.60.:**

Einteilchenpotentiale für die Sprünge zwischen einigen Silberlagen in  $\beta\text{-AgI}$ . Die Konturlinien stellen 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Silberatome dar. Die unterbrochenen Linien visualisieren Bereiche mit negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Der zugrunde liegende Diffusionsweg ist mit einem Pfeil markiert. Der Abstand zwischen den beiden Lagen beträgt  $4.5978 \text{ \AA}$ .

Abbildung entnehmen kann, war es nicht möglich, das zweite Einteilchenpotential zu berechnen, da Gebiete negativer JPD die Silberlagen voneinander trennen. Wird kein direkter Diffusionspfad gewählt, kann die Energiebarriere zwischen den Lagen (Abstand 4.605 Å) mit etwa 1.0 eV abgeschätzt werden. Impedanzspektroskopische Messungen (siehe Kapitel 3.9) ergaben für  $\beta\text{-AgI}$  eine Aktivierungsenergie von 0.39 eV für die Bulkphase. Dies ist ein im Vergleich zu den opps zu geringer Wert. Die Diskrepanz zwischen den beiden Ergebnissen ist vermutlich auf die nicht ausreichende Qualität des Einkristalldatensatzes zurückzuführen (Mehrlingsproblem, Absorptionseffekte), der keine Strukturverfeinerung mit Tensoren höherer Ordnung zuließ.

## 3.8. $\mathbf{RbAg_4I_5}$

### 3.8.1. Synthese

RbI und AgI wurden im Verhältnis 1 : 4 in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen, zwei Tage bei 873 K getempert und anschließend in Eiswasser abgeschreckt. Ein röntgenographisch einphasiges, blass gelbes Produkt hatte sich gebildet. Nach weiteren 10 Tagen Tempern bei 438 K konnten lediglich stark verwachsene Kristalle aus der Probe isoliert werden. Ein für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall wurde aus einem Ansatz erhalten, der für 48 h in einem Temperaturgradienten von 463 K → 293 K innerhalb einer Strecke von etwa 20 cm aufbewahrt wurde. Ein Massetransport konnte in der Ampulle nicht beobachtet werden, allerdings hatten sich Kristalle geringer Größe am heißen Ende des Reaktionsgefäßes gebildet.

### 3.8.2. Einkristallstrukturanalyse

Da  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  sich bei direkter Bestrahlung mit Licht zersetzt, wurden sämtliche Arbeiten mit möglichst geringer Beleuchtung bzw. im Dunkeln durchgeführt. Ein farbloser Kristall wurde isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Dieser wurde auf einem STOE-IPDS I Diffraktometer (293 K, 170 K, 100 K) und einem Xcalibur S Diffraktometer (293 K) vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SIR97 [21], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Strukturoptimierung ergab sich die Zusammensetzung  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Während aller Messungen konnte keine Verschlechterung der Kristallqualität festgestellt werden. Eine Analyse der Reflexverteilung im reziproken Raum ergab, dass es sich beim vermessenen Kristall um keinen Einkristall handelte. Das zweite Intensitätsschwache Individuum wurde bei allen Integrationen berücksichtigt, indem alle überlagernden Reflexe der beiden Individuen von der Integration ausgeschlossen wurden. Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Die große Abweichung in den Zellkonstanten der beiden Raumtemperaturmessungen ist auf einen systematischen Messfehler des IPDS I Einkristalldiffraktometers zurückzuführen.

#### 3.8.2.1. $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$

Die Tabellen 3.24 und 3.25 enthalten die Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter von  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  der beiden Messungen, die an zwei unterschiedlichen Diffraktometern (Xcalibur S CCD und STOE IPDS) durchgeführt wurden. Die Tabellen A.43 bis A.48 enthalten weitere Informationen zur den Einkristallstrukturbestimmungen. Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur kubisch in der Raumgruppe  $P4_132$ . Für

**Tabelle 3.23.:**

Kristallographische Daten und Messparameter für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ .

Verbindung	$\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$	$\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$	$\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$	
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>		1151.5		
Kristallfarbe		farblos		
Kristallsystem	kubisch		trigonal	
Raumgruppe	$P4_132$ (Nr. 213)		$R32$ (Nr. 155) $P3_2$ (Nr. 145)	
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten				
$a$ / Å	11.2333(2)	11.314(1)	16.022(2)	
$c$ / Å			15.947(2)	
$Z$	4		12	
Volumen / Å <sup>3</sup>	1417.50(4)	1448(1)	4346(1)	
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	5.39	5.28	5.28	
Diffaktometer	Xcalibur S		STOE IPDS	
		MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator		
Winkelbereich $\varphi$ / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 360.0	0.0 – 360.0	0.0 – 264.0	
		1.5	1.0	
Absorptionskorrektur	CrysAlis RED [18]	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]		
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	19.694	19.275	19.268	
Temperatur / K		293	170	
2θ-Bereich / °	6.3 – 64.3		3.8 – 56.3	
<i>hkl</i> -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 13$ $-16 \leq l \leq 13$	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-23 \leq l \leq 23$	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-24 \leq l \leq 24$
Anzahl Reflexe	11881	22000	16343	
unabh. Reflexe	844	570	2162	
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	488	478	2062	
$R_\sigma$	0.0492	0.0175	0.0338	
$R_{int}$	0.0639	0.0610	0.0660	
Verfeinerung		least-squares bzgl. $F^2$ ;	Gram-Charlier nichtharmonische Erweiterung [35]	
Programm		JANA2000 [22]		
$R1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0258	0.0291	0.0288	
$wR2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0605	0.0777	0.0706	
$R1$ (alle)	0.0633	0.0383	0.0301	
$wR2$ (alle)	0.0730	0.0836	0.0714	
Parameter	46	43	105	
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	0.94	1.02	1.12	
Goof (alle)	1.05	1.04	1.13	
Wichtungsschema		$\sigma$ -Wichtung		
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	0.76	0.43	0.94	
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-0.74	-0.66	-0.73	
			-0.92	

**Tabelle 3.24.:**Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  CCD.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	$U^{eq}$
I1	12d	1	$1/8$	0.17776(5)	0.42776(5)	0.0565(2)
I2	8c	1	0.03039(4)	0.03039(4)	0.03039(4)	0.0507(1)
Rb1	4a	1	$3/8$	$3/8$	$3/8$	0.0940(5)
Ag1	24e	0.250(4)	0.0059(3)	0.3500(4)	0.2852(9)	0.111(2)
Ag2	24e	0.371(4)	0.0277(4)	0.2327(4)	0.2040(5)	0.092(1)
Ag3	8c	0.14(2)	0.166(1)	0.166(1)	0.166(1)	0.163(7)

**Tabelle 3.25.:**Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  IPDS.

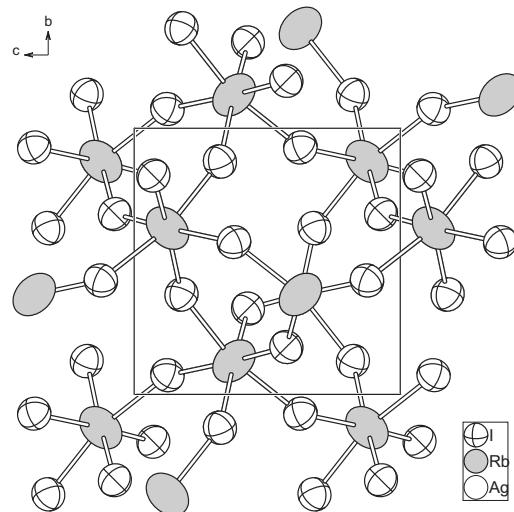
Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	$U^{eq}$
I1	12d	1	$1/8$	0.17790(6)	0.42790(6)	0.0631(2)
I2	8c	1	0.03029(5)	0.03029(5)	0.03029(5)	0.0571(2)
Rb1	4a	1	$3/8$	$3/8$	$3/8$	0.1032(7)
Ag1	24e	0.261(5)	0.0066(4)	0.3509(6)	0.284(1)	0.124(3)
Ag2	24e	0.363(5)	0.0303(6)	0.2316(5)	0.2020(7)	0.098(1)
Ag3	8c	0.13(2)	0.1730(9)	0.1730(9)	0.1730(9)	0.129(5)

eine Messung auf einem Stoe IPDS I Einkristalldiffraktometer ergaben sich die Zellkonstante  $a = 11.314(1)$  Å und  $Z = 4$ . Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter 3. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0291 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0777 für 478 symmetrieunabhängige Reflexe und 43 Parameter. Um exaktere Hochwinkeldaten zu erhalten, die für die Verfeinerung der anharmonischen Parameter von Vorteil sind, wurde eine zweite Messung bei Raumtemperatur auf einem Xcalibur S Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Es wurden Reflexintensitäten in dem Bereich  $6.2^\circ \leq 2\Theta \leq 90.8^\circ$  gesammelt, allerdings ergab die Auswertung der Daten, dass bei Beugungswinkeln von  $2\Theta > 65^\circ$  keine nennenswerte Beugungsintensität mehr zu beobachten war. Auf diesem Grund wurden diese Winkelbereiche bei der Datenintegration nicht berücksichtigt. Diese Verfeinerung konvergierte unter Verwendung anharmonischer Parameter 3. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0258 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0605 für 488 symmetrieunabhängige Reflexe und 46 Parameter. Die im Vergleich zur ersten Raumtemperaturmessung großen Unterschiede des  $R_{int}$  und des  $R_\sigma$  sind auf die unterschiedlichen Messbereiche zurückzuführen. Da die in den folgenden Kapitel besprochenen Tieftemperaturuntersuchungen an  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  an dem STOE IPDS I Diffraktometer durchgeführt wurden, werden in der folgenden Strukturbeschreibung und Strukturdiskussion die Daten der Einkristallmessung an dem Xcalibur S Diffraktometer nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse beider Messungen sind, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Zellachsen, ohnehin äquivalent.

Die Kristallstruktur von  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  wurde 1967 erstmals von *Geller* beschrieben [1]. Während der Forschungsarbeiten, die Silberionenleitfähigkeit ähnlicher Verbindungen zu optimieren, folgten viele weitere strukturchemische und physikalische Untersuchungen der  $\alpha$ -Phase, wie z. B. durch *Hull* et al [65]. Nach *Johnston* et al. [66] handelt es sich bei  $\alpha$ -

$\text{RbAg}_4\text{I}_5$  um die Hochtemperaturmodifikation von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , deren Stabilitätsbereich bei 209 K endet.

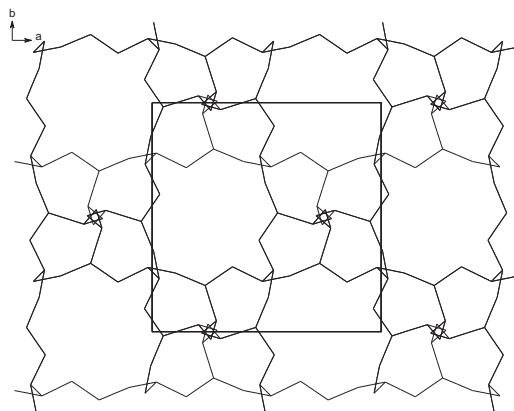
Die durchgeführten Untersuchungen konnten das Strukturmodell von *Geller* [1] bestätigen. Die Struktur ist aufgebaut aus zwei kristallographisch unabhängigen Iodlagen, einer Rubidiumlage und drei teilbesetzten Silberlagen, deren Besetzungssumme konstant gehalten wurde, um eine elektroneutrale Verbindung zu erhalten. Hier ist eine geringe Abweichung vom Gellerschen Modell zu finden, da in diesem eine vierte, nur zu einem relativ geringen Teil besetzte Lage zur Beschreibung der Silberverteilung nötig war. An den Restelektronendichthemaxima aus Tabelle 3.23 ist klar erkennbar, dass das Einführen einer zusätzlichen Lage in dem hier behandelten Fällen nicht nötig war. Die Verteilung der in der Struktur vorhandenen Iodlagen lässt sich von der  $\beta$ -Manganstruktur (dichte Tetraederpackung) ableiten. Die Rubidiumlage bildet zusammen mit der Lage I1 ein dreidimensionales Netzwerk aus allseits eckenverknüpften, teilweise stark verzerrten  $\text{RbI}_6$ -Oktaedern, das sich mit der Formel  $[\text{RbI}_3]_\infty$  beschreiben lässt. Ein Ausschnitt daraus ist in Abbildung 3.61 dargestellt. Der Abstand  $d(\text{Rb-I})$  beträgt 3.65(1) Å, was in guter Übereinstimmung mit



**Abbildung 3.61.:**

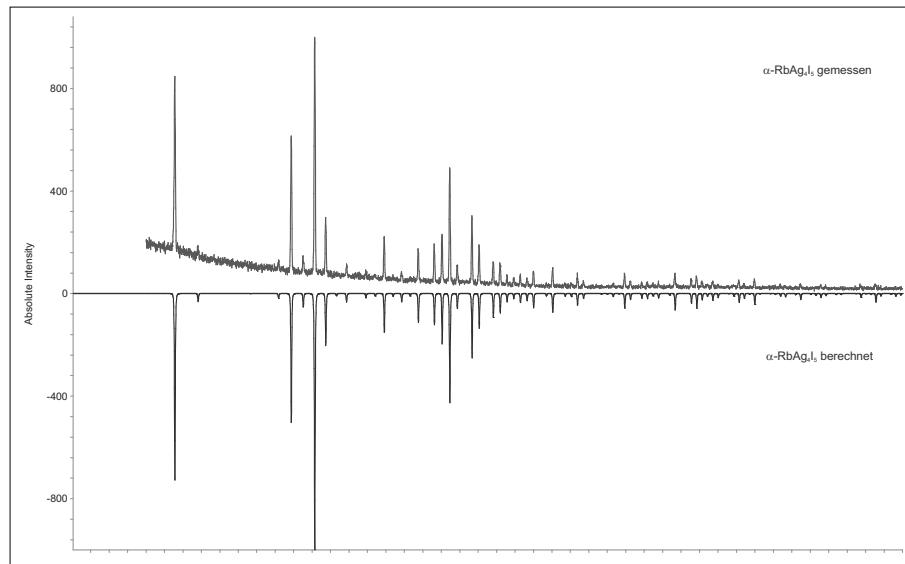
Aus  $\text{RbI}_6$ -Oktaedern aufgebautes  $[\text{RbI}_3]_\infty$ -Netzwerk in  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 93 %.

bekannten Abständen in vergleichbaren Systemen ist. Die Winkel  $\triangle(I-\text{Rb}-I)$  variieren zwischen 75.73(2) $^\circ$  und 166.71(2) $^\circ$ , was die Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie der Koordinationssphäre verdeutlicht. Die  $[\text{RbI}_3]_\infty$ -Teilstruktur bildet hexagonale Kanäle parallel zu den Zellachsen aus, an deren Rändern die restlichen Iodidionen lokalisiert sind. Diese koordinieren ausschließlich an Silberkationen. Die Abstände  $d(\text{Ag-I})$  liegen im zu erwartenden Bereich zwischen 2.777(6) Å (Ag1-I2) und 2.994(7) Å (Ag2-I2). Die dynamisch fehlgeordneten Silberatome sind primär innerhalb der Kanäle zu finden, wobei die Lagen Ag1 und Ag2 Stränge aus teilbesetzten Silberlagen ausbilden. Die Lage Ag3 ist an den Verknüpfungspunkten der Stränge zu finden. Eine verzerrt tetraedrische Koordination durch Iod ist allen Silberlagen gemein. Die Lagen Ag1 und Ag2 nehmen die Wyckoff-Position 24e ein und besitzen damit die Punktsymmetrie 1. Die in der Raumgruppensymmetrie enthaltene 4<sub>1</sub>-Schraubenachse generiert aus diesen Lagen eine chirale Substruktur. Die Anordnung der Lagen Ag1 und Ag2 innerhalb der Elementarzelle ist in Abbildung 3.62 als Stabmodell gezeigt. Abbildung 3.68 zeigt einen JPDF-Plot eines einzelnen Stranges. Nach [67] kann die Kristallstruktur von  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> als ein Geflecht

**Abbildung 3.62.:**

Stabmodell des aus den Lagen Ag1 und Ag2 aufgebauten Netzwerks in  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Ein zu den Zellachsen paralleler Verlauf ist zu erkennen. Die sternartigen Strukturen stellen einen Silberstrang mit Verlaufsrichtung entlang der  $c$ -Achse dar.

aus zwei interpenetrierenden (10,3)-Netzen [68] beschrieben werden. Eines dieser Netze ist das starre Rb-I-Gerüst, das zweite ist die Teilstruktur aus mobilen Silberionen.  $P4_132$  ist eine azentrische Raumgruppe (enantiomorphe Variante  $P4_332$ ), folglich ist eine zusätzliche Inversionsverzwillingung möglich. Dies wurde überprüft, und das Vorhandensein einer invertierten Spezies konnte eindeutig ausgeschlossen werden. Abbildung 3.63 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen.

**Abbildung 3.63.:**

Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten (CCD) berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>.

### 3.8.2.2. $\beta$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>

Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Die Tabelle 3.26 enthält die Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter von  $\beta$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> und

in den Tabellen A.49 und A.50 sind weitere Informationen zu der Einkristallstrukturbestimmung aufgeführt.

**Tabelle 3.26.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ .

Atom	Wyckoff	Besetzung	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
I1	18f	1	0.87801(7)	0.81862(8)	0.86726(6)	0.0355(4)
I2	18f	1	0.81747(7)	0.12478(6)	0.28004(7)	0.0344(4)
I3	9e	1	0.79863(9)	0	$1/2$	0.0369(5)
I4	6c	1	0	0	0.3489(1)	0.0332(5)
I5	9d	1	0.44494(9)	0	0	0.0370(5)
Rb1	9e	1	0.2492(2)	0	$1/2$	0.054(1)
Rb2	3a	1	0	0	0	0.053(1)
Ag1	18f	0.785(9)	0.8792(2)	0.0547(2)	0.7264(1)	0.062(1)
Ag2	18f	0.436(8)	0.6619(3)	0.0723(2)	0.4896(2)	0.049(2)
Ag3	6c	0.46(1)	0	0	0.2000(3)	0.053(2)
Ag4	18f	0.531(7)	0.7186(2)	0.0897(2)	0.4090(2)	0.050(1)
Ag5	18f	0.357(7)	0.7010(3)	0.9685(3)	0.3752(2)	0.041(2)
Ag6	18f	0.179(8)	0.029(1)	0.912(1)	0.7738(7)	0.092(8)
Ag7	18f	0.22(2)	0.8396(9)	0.0299(7)	0.6491(9)	0.109(7)

Die Verbindung kristallisiert bei 170 K trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}2$  mit den Zellkonstanten  $a = 16.022(2)$  Å,  $c = 19.551(4)$  Å und  $Z = 12$ . Die Strukturverfeinerung konvergierte unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0288 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0706 für 2062 symmetrieunabhängige Reflexe und 105 Parameter. Die Silberverteilung innerhalb der Struktur wurde anhand von sieben teilbesetzten Silberpositionen beschrieben, deren Besetzungssumme wie schon im Falle von  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  konstant gehalten wurde. Die Kristallstruktur von  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  wurde 1976 von Geller erstmals beschrieben [69], wobei in dieser Strukturbestimmung lediglich sechs Lagen verwendet wurden um die Silberverteilung zu beschreiben. Der Stabilitätsbereich von  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  erstreckt sich zwischen 209 K und 122 K [66], wobei beim Übergang von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Phase eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung [66] durchlaufen wird.

Die Raumgruppe  $R\bar{3}2$  kann sowohl in trigonaler ( $a \neq c, \gamma = 120^\circ$ ) als auch in rhomboedrischer ( $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ ) Aufstellung beschrieben werden. Hier wurde die erste Variante aus Gründen struktureller Verwandschaften zwischen  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ , auf die in Kapitel 3.8.4 näher eingegangen wird, gewählt. Die Raumgruppe  $R\bar{3}2$  stellt eine Untergruppe der Raumgruppe  $P4_132$  dar, beide stehen über einen *translationengleichen* Übergang vom Index 4 in Beziehung zueinander. Dies bedeutet, dass es beim Durchlaufen des Phasenüberganges sehr wahrscheinlich zu Mehrlingsbildung kommt. Diese muss anhand von Mehrlingsgesetzen während der Strukturverfeinerung berücksichtigt werden. Grundsätzlich existieren vier Möglichkeiten aus der kubischen Symmetrie  $P4_132$  in die trigonale Raumgruppe  $R\bar{3}2$  abzusteigen. Die entstehenden Zellachsen der trigonalen Elementarzelle stehen über folgende Gleichungen in Beziehung mit der kubischen

Symmetrie des Aristotyps:

$$a_1, b_1, c_1 = a - b, b - c, a + b + c \quad (3.18)$$

$$a_2, b_2, c_2 = -a - b, b + c, -a + b - c \quad (3.19)$$

$$a_3, b_3, c_3 = a + b, -b + c, a - b - c \quad (3.20)$$

$$\underbrace{a_4, b_4, c_4}_{\text{trig}} = \underbrace{-a + b, -b - c, -a - b + c}_{\text{kub}} \quad (3.21)$$

Diese vier Varianten des Symmetrieabbaus stehen grundsätzlich zur Verfügung, folglich ist die Verfeinerung eines Vierlings notwendig. In diesem Fall liegt eine meroedrische Mehrlingsbildung vor, da auch bei hohen Beugungswinkel keine Aufspaltung der Reflexe beobachtet werden konnten. Die entsprechenden Mehrlingsgesetze, die die einzelnen Individuen ineinander überführen, lauten:

$$M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^0 = \text{Hauptindividuum} \quad (3.22)$$

$$M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^1 = \begin{pmatrix} -1 & 1/3 & 2/3 \\ 0 & -1/3 & 4/3 \\ 0 & 2/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

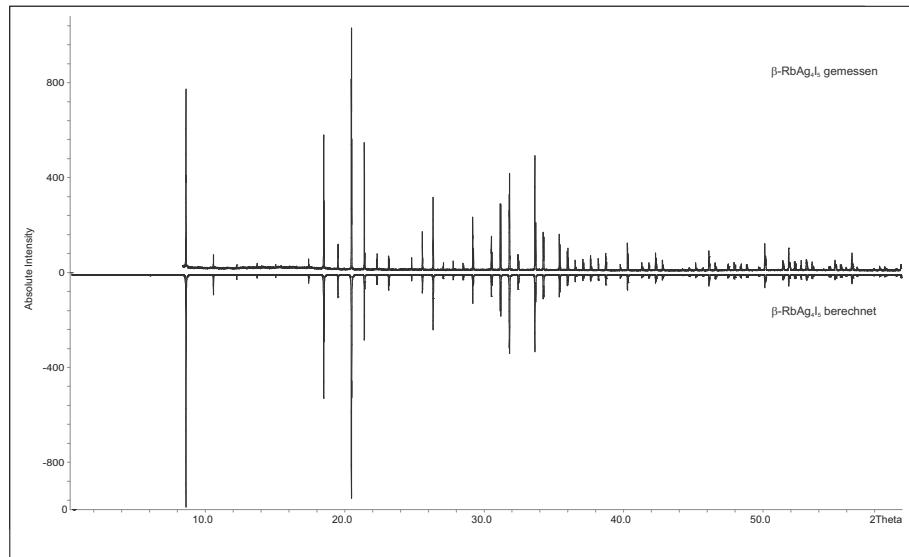
$$M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^2 = \begin{pmatrix} -1/3 & -2/3 & -2/3 \\ -2/3 & -1/3 & 2/3 \\ -2/3 & 2/3 & -1/3 \end{pmatrix} \quad (3.24)$$

$$M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^3 = \begin{pmatrix} 1/3 & 0 & 4/3 \\ 2/3 & -1 & 2/3 \\ 2/3 & 0 & -1/3 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Eine Veranschaulichung der Mehrlingsgesetze in der trigonalen Aufstellung ist nur bedingt möglich, da es sich um Zelltranslationen in allen drei Raumrichtungen handelt. In der rhomboedrischen Aufstellung der Elementarzelle vereinfachen sich die Mehrlingsgesetze, und können als Inversion je einer Zellachse, ausgehend von einem Hauptindividuum, gedeutet werden.  $R32$  ist eine azentrische Raumgruppe, folglich ist eine zusätzliche Inversionsverzwilligung möglich. Dies wurde überprüft, und das Vorhandensein einer invertierten Spezies konnte eindeutig ausgeschlossen werden. Die vier Mehrlingsanteile wurden zu  $0.590(4) : 0.140(3) : 0.126(3) : 0.143(3)$  verfeinert.

Die Kristallstruktur von  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  ist eine niedersymmetrische Variante der Struktur der  $\alpha$ -Phase. Das Rb-I-Grundgerüst bleibt unter geringer Verzerrung erhalten [69]. Aus den drei teilbesetzten Silberlagen der  $\alpha$ -Phase werden durch den Symmetrieabbau insgesamt zehn mögliche Silberlagen generiert. Im Laufe der Verfeinerung stellte sich heraus, dass davon aber nur sieben Positionen besetzt sind. Die Symmetrie wird also durch das Auslagern der mobilen Kationen durchbrochen. Die Abstände  $d(\text{Rb-I})$  liegen zwischen  $3.6361(6)$  Å (Rb1-I5) und  $3.670(3)$  Å (Rb1-I3), die Bindungswinkel  $\angle(\text{I-Rb-I})$  variieren zwischen  $75.91(3)^\circ$  (I3-Rb1-I5) und  $165.7(1)^\circ$  (I5-Rb1-I5). Die Unterschiede zur Hochtemperaturphase sind also ausgesprochen gering. Die Stränge der teilbesetzten Silberlagen, die in  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  noch parallel der Zellachsen verliefen, sind in der  $\beta$ -Phase durch die Zelltransformation parallel  $[\bar{1}11]$ ,  $[101]$  und  $[01\bar{1}]$  orientiert. Die verzerrt tetraedrische Iodkoordination der Silberatome bleibt erhalten, wobei die Abstände  $d(\text{Ag-I})$  zwischen  $2.79(1)$  Å (z. B. Ag7-I5) und  $3.02(1)$  Å (z. B. Ag6-I1) liegen. Abbildung 3.64 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von

$\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Die Intensitätsunterschiede sind auf Probleme bei der Bestimmung der Konturparameter der Synchrotronmessung zurückzuführen.



**Abbildung 3.64.:**

Vergleich eines gemessenen (Synchrotrondaten) und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ .

### 3.8.2.3. $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$

Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Die Tabelle 3.27 enthält die Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter von  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und in den Tabellen A.51 und A.52 sind weitere Informationen zu der Einkristallstrukturbestimmung aufgeführt.

Die Verbindung kristallisiert bei 100 K trigonal in der Raumgruppe  $P3_2$  mit den Zellkonstanten  $a = 15.947(2)$  Å,  $c = 19.535(4)$  Å und  $Z = 12$ . Die Strukturverfeinerung konvergierte unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0374 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0890 für 7900 symmetrieunabhängige Reflexe und 368 Parameter. Die Silberverteilung innerhalb der Struktur wurde anhand von 16 vollbesetzten Silberpositionen beschrieben. Der Stabilitätsbereich von  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  liegt unterhalb von 122 K [66]. Der Phasenübergang von der  $\beta$ - in die  $\gamma$ -Phase ist erster Ordnung [66]. Die relativ hohen Werte für  $R_{int}$  und  $R_\sigma$  sind vermutlich auf die Aufbildung von Antiphasedomänen zurückzuführen, die durch die Beteiligung eines *klassengleichen* Überganges bei der Phasenumwandlung entstanden sind. Funke et al. publizierten 2006 ein Strukturmodell für  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  in der Raumgruppe  $P3_121$  basierend auf Synchrotrondaten [67], allerdings wurde die Vermutung angestellt, dass eine weitere Symmetriereduktion eventuell nötig sei, um zur korrekten Kristallstruktur zu gelangen. Die Qualität der Messdaten lies dies allerdings nicht zu.

Eine genaue Analyse des komplizierten Beugungsbildes des in dieser Arbeit vermessenen Einkristalls ergab eindeutig eine Durchbrechung der rhomboedrischen Symmetrie der Kristallstruktur von  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . Ausgehend von der Raumgruppe  $R32$  kann ein *klassengleicher* Symmetriebau vom Index 3 hin zu den Raumgruppen  $P3_221$ ,  $P3_121$  und  $P321$  erfolgen. Eine Verfeinerung der Beugungsdaten in den beiden erstgenannten Raumgruppen ergab

**Tabelle 3.27.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . Alle Lagen sind voll besetzt (Wyckoff-Position 3a).

Atom	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
I1	0.3096(2)	0.8560(2)	0.615	0.0238(9)
I2	0.8607(2)	0.3136(2)	0.3845(2)	0.0232(9)
I3	0.5960(2)	0.1175(2)	0.5360(2)	0.0236(9)
I4	0.1262(2)	0.5994(2)	0.4691(2)	0.0237(9)
I5	0.8726(2)	0.3604(2)	0.6104(2)	0.0238(9)
I6	0.3507(2)	0.8762(2)	0.3836(2)	0.0230(9)
I7	0.3393(2)	0.3370(2)	0.6538(2)	0.0224(9)
I8	0.3418(2)	0.3377(2)	0.3495(2)	0.0223(9)
I9	0.0000(2)	0.1100(2)	0.3390(2)	0.0224(8)
I10	0.2727(2)	0.4601(2)	0.8692(2)	0.0240(9)
I11	0.4638(2)	0.2810(2)	0.1308(2)	0.025(1)
I12	0.3212(2)	0.1353(2)	0.4973(2)	0.0241(9)
I13	0.1313(2)	0.3225(2)	0.5101(2)	0.0241(9)
I14	0.0288(2)	0.2053(2)	0.7213(2)	0.024(1)
I15	0.2049(2)	0.0281(2)	0.2767(2)	0.0239(9)
I16	0.9970(2)	0.4574(2)	0.8301(2)	0.0255(9)
I17	0.2292(2)	0.5614(2)	0.6711(2)	0.0262(9)
I18	0.5439(2)	0.2247(2)	0.3373(2)	0.025(1)
I19	0.8302(2)	0.0536(2)	0.5355(2)	0.026(1)
I20	0.0546(2)	0.8377(2)	0.4693(2)	0.026(1)
Rb1	0.9409(3)	0.9966(3)	0.1746(3)	0.034(2)
Rb2	0.2369(3)	0.6666(3)	0.8383(3)	0.035(2)
Rb3	0.6676(3)	0.2442(3)	0.1762(3)	0.033(2)
Rb4	0.6521(2)	0.9933(3)	0.6707(3)	0.032(1)
Ag1	0.3946(2)	0.9981(2)	0.5046(2)	0.027(1)
Ag2	0.0006(2)	0.3967(2)	0.4922(2)	0.030(1)
Ag3	0.2049(2)	0.3868(2)	0.7208(2)	0.031(1)
Ag4	0.3591(4)	0.2183(3)	0.2499(3)	0.080(2)
Ag5	0.9506(2)	0.2353(2)	0.5937(2)	0.030(1)
Ag6	0.2346(2)	0.9676(2)	0.4088(2)	0.029(1)
Ag7	0.2967(2)	0.0336(2)	0.6231(2)	0.026(1)
Ag8	0.0482(2)	0.5929(2)	0.1098(2)	0.029(1)
Ag9	0.1144(2)	0.7378(2)	0.5584(2)	0.030(1)
Ag10	0.0737(2)	0.3261(2)	0.8452(2)	0.030(1)
Ag11	0.8409(2)	0.5036(2)	0.0643(2)	0.031(1)
Ag12	0.1483(2)	0.3052(2)	0.3651(2)	0.030(1)
Ag13	0.8377(2)	0.1190(2)	0.4010(2)	0.030(1)
Ag14	0.3818(2)	0.0942(2)	0.0730(2)	0.031(1)
Ag15	0.9613(2)	0.3606(2)	0.9614(2)	0.030(1)
Ag16	0.4789(2)	0.9432(2)	0.9471(2)	0.030(1)

ein Strukturmodell mit einer bereits aus den beiden Hochtemperaturmodifikationen bekannten Rb-I-Teilstruktur und partiell fehlgeordneten Silberlagen. Die Strukturrechnung konvergierte bei einem  $wR_2(\text{alle})$ -Wert von etwa 0.23. Eine Verfeinerung in der Raumgruppe  $P321$  ergab kein sinnvolles Strukturmodell. Es stellte sich heraus, dass ein weiterer *translationengleicher* Symmetriestieg mit Index 2 nötig war, um die Struktur korrekt zu beschreiben. Zur Auswahl stand das enantiomorphe Raumgruppenpaar  $P3_2$  und  $P3_1$ . Beide Möglichkeiten ergaben sinnvolle Strukturmodelle, in denen ausschließlich vollbesetzte Atomlagen vorhanden sind. Anschließend wurde die absolute Konfiguration durch Einfügen und Verfeinern eines Inversionszwillings bestimmt, was die Raumgruppe  $P3_2$  als korrekte Variante bestätigte. Da es bei *translationengleichen* Übergängen häufig zu Mehrlingsbildung kommt, musste diese, zusätzlich zu der bereits beim Phasenübergang von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Phase aufgetretenen Vierlingsbildung, in der Strukturverfeinerung berücksichtigt werden. Es muss also ein Zwilling eines Vierlings verfeinert werden. Es liegt eine partiell meroedrische Verzwilligung vor. Das durch den *translationengleichen* Übergang mit Index 2 abgebauten Symmetrieelement der Raumgruppe  $P3_121$  war eine zweizählige Drehachse parallel [010], [110] bzw. [100]. Diese Symmetriereduktion muss durch ein zusätzliches Zwillingselement berücksichtigt werden. In diesem Fall wurde das Zwillingselement für die *ab*-Diagonale eingeführt. Die zusätzlichen drei Mehrlingsgesetze ergeben sich durch Matrixmultiplikation der aus den Gleichungen 3.23 bis 3.25 bekannten Matrizen mit diesem neu hinzugekommenen Zwillingselement. Die Zwillingsgesetze lauten folglich:

$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^0 = \text{Hauptindividuum} \quad (3.26)$$

$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^1 = M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^1 \quad (3.27)$$

$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^2 = M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^2 \quad (3.28)$$

$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^3 = M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^3 \quad (3.29)$$

$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^4 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

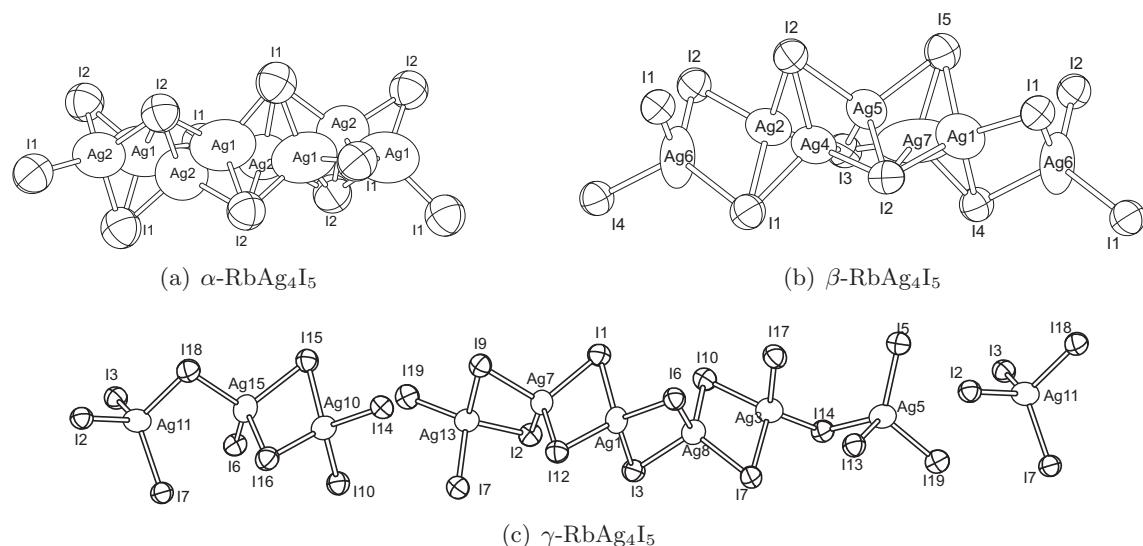
$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^5 = \begin{pmatrix} 1/3 & -1 & -2/3 \\ -1/3 & 0 & -4/3 \\ 2/3 & 0 & -1/3 \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^6 = \begin{pmatrix} -2/3 & -1/3 & 2/3 \\ -1/3 & -2/3 & -2/3 \\ 2/3 & -2/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

$$M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^7 = \begin{pmatrix} 0 & 1/3 & -4/3 \\ -1 & 2/3 & -2/3 \\ 0 & 2/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

Die acht Mehrlingsanteile wurden zu  $0.321(5) : 0.133(2) : 0.025(2) : 0.049(2) : 0.291(1) : 0.028(2) : 0.082(2) : 0.070(2)$  verfeinert. Die Abfolge entspricht der in den Gleichungen 3.27 bis 3.33 gegebenen Reihenfolge. Ein Vergleich mit den auf Seite 98 angeführten Mehrlingsanteilen zeigt, dass der Anteil je zweier Individuen, die durch den  $\beta$ - $\gamma$ -Phasenübergang miteinander in Beziehung stehen (also  $M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^x$  und  $M_{\gamma-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^{x+4}$ ) in  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> etwa dem Mehrlingsanteil des Individuums  $M_{\beta-\text{RbAg}_4\text{I}_5}^x$  entspricht.

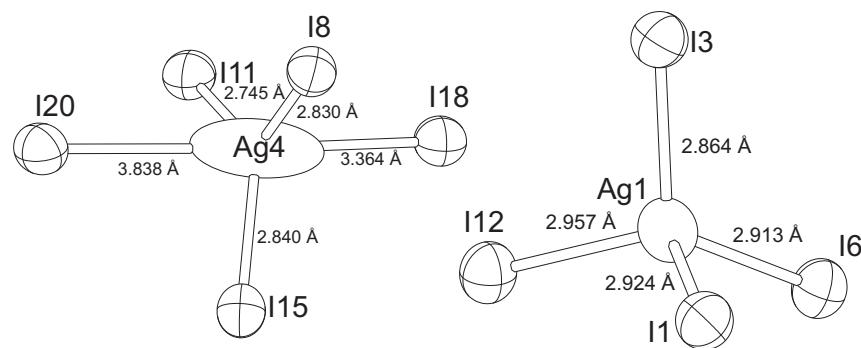
$\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  stellt eine niedersymmetrische Variante von  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und damit auch von  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  dar. Das Rb-I-Gerüst bleibt nahezu unverändert erhalten, lediglich die Rb-I-Bindungslängen streuen etwa stärker als in den Hochtemperaturphasen, zwischen 3.574(6) Å (Rb1-I9) und 3.782(7) Å (Rb1-I12). Die Bindungswinkel  $\sphericalangle(\text{I-Rb-I})$  variieren zwischen  $72.2(1)^\circ$  (I10-Rb4-I19) und  $177.7(1)^\circ$  (I9-Rb1-I9). Ein bedeutender Unterschied zwischen der  $\gamma$ -Phase und den beiden höhersymmetrischen Varianten ist die Anordnung der Silberatome, deren Lagen alle voll besetzt sind. Dies ist insofern erstaunlich, da  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  die Substanz mit der höchsten bisher bekannten Silberionenleitfähigkeit darstellt. Diese Dynamik der Silberatome äußert sich in der Kristallstruktur der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase durch teilbesetzte Lagen und große thermische Auslenkungsparameter. Hier ist gezeigt, dass die Silberatome in der  $\gamma$ -Phase von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  unterhalb von 122 K auslagern und keine Splitpositionen mehr zu Beschreibung nötig sind, auch wenn immer noch eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit vorhanden ist. Diese Erkenntnis sollte auch auf andere ionenleitende Verbindungen übertragbar sein. Die in  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  noch stark ausgeprägten Leitungskanäle entlang der Zellachsen sind in  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  nur noch partiell erhalten. In  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  sind die Silberstränge nur andeutungsweise erkennbar. Einen Vergleich entsprechender Strukturausschnitte gibt Abbildung 3.65. Die tetraedrische Koordination der



**Abbildung 3.65.:**

Unterschiedliche Iodkoordinationen der Silberstränge in den drei  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ -Phasen. Das Auslagern der in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase teilbesetzten Silberpositionen ist erkennbar. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 93 %.

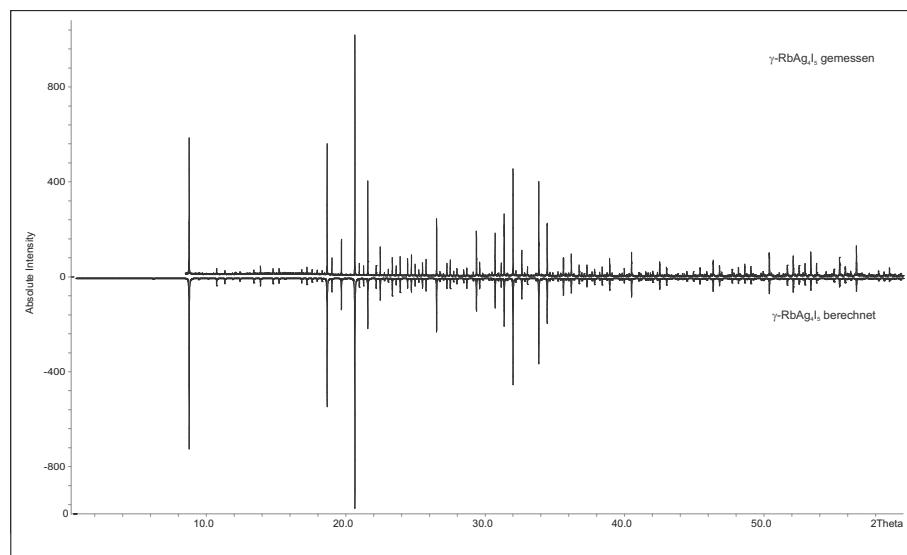
Silberlagen durch Iodatome bleibt bis auf eine Ausnahme - die Lage Ag4, die gesondert besprochen wird - erhalten. Die Abstände  $d(\text{Ag}-\text{I})$  innerhalb dieser verzerrten Tetraeder liegen zwischen 2.788(5) Å (Ag3-I17) und 3.110(6) Å (Ag3-I10). Bis auf die Lage Ag4 weisen alle Silberpositionen im Vergleich zu den Hochtemperaturvarianten deutlich verringerte Auslenkungsparameter auf. In Abbildung 3.66 ist die Koordinationssphäre der Lage Ag4 im Vergleich zur Lage Ag1 dargestellt, die ein typischer Repräsentant der übrigen Silberlagen ist. Wie gerade erwähnt, besitzt die Lage Ag1 eine vergleichsweise regelmäßige tetraedrische Iodumgebung, die Lage Ag4 dagegen liegt in einer 3+2 Koordination vor. Das Koordinationspolyeder kann als ein Körper aus zwei flächenverknüpften Tetraedern betrachtet werden. Die bevorzugte Auslenkungsrichtung des Silberatoms Ag4 liegt in

**Abbildung 3.66.:**

Koordination der Lagen Ag1 und Ag4 in  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 93 %.

Richtung der beiden Tetraederlücken, was bedeutet, dass eine erhöhte Mobilität in diesem Strukturausschnitt vorhanden ist. Auf die Dynamik der Silberatome in  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> wird noch genauer im Kapitel 3.8.3 eingegangen. Eine Splitverfeinerung der Lage Ag4 mit zwei Atomlagen in den Tetraederlücken lieferte kein verbessertes Strukturmodell. Die Abstände  $d(\text{Ag-Ag})$  in  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> ohne Berücksichtigung der Lage Ag4 liegen zwischen 3.00(5) Å (Ag1-Ag7) und 3.189(5) Å (Ag6-Ag15), was durchaus übliche Werte für silberionenleitende Verbindungen sind. Die Abstände zu den nächsten Silberlagen ausgehend von der Lage Ag4 sind mit 3.350(7) Å (Ag4-Ag15) und 3.591(8) Å (Ag4-Ag9) deutlich größer.

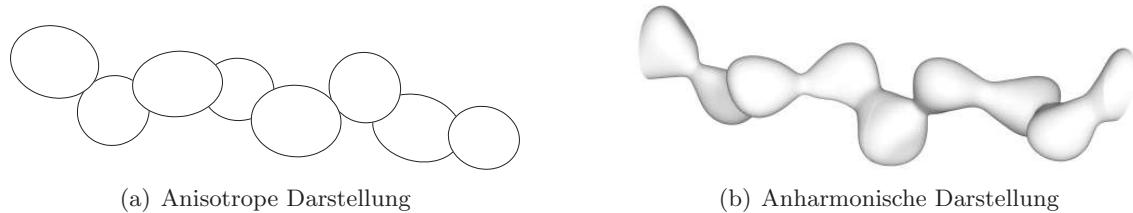
Abbildung 3.67 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Die Intensitätsunterschiede sind auf Probleme bei der Bestimmung der Konturparameter der Synchrotronmessung zurückzuführen.

**Abbildung 3.67.:**

Vergleich eines gemessenen (Synchrotrondaten) und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>.

### 3.8.3. JPDF- und opp-Analyse

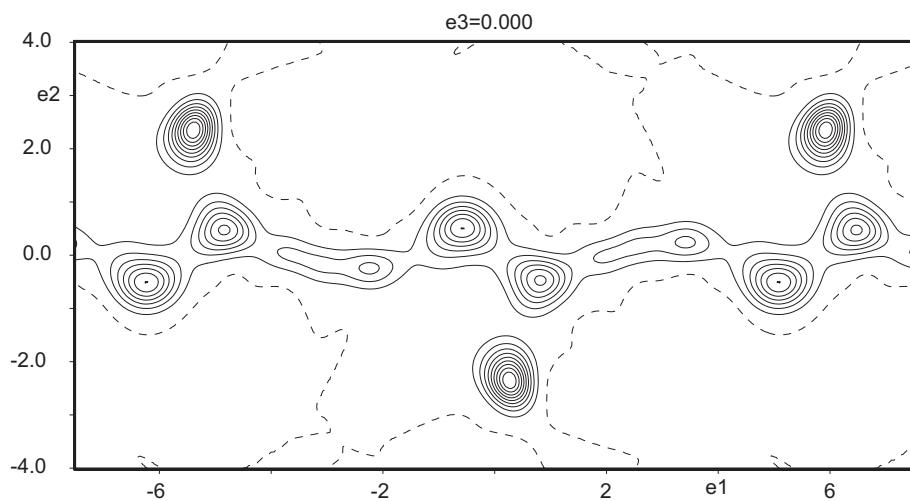
Die Silberlagen in  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  wurden unter Verwendung anharmonischer Parameter 3. Ordnung verfeinert. Bei Verwendung ausschließlich anisotroper Parameter konvergiert die Strukturverfeinerung bei einem  $wR_2$  von 0.115 für alle Reflexe. Für die Strukturverfeinerung von  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  war die Beschreibung durch anisotrope Auslenkungsparameter ausreichend. Es konnten keine signifikanten anharmonischen Anteile festgestellt werden. Abbildung 3.68 zeigt den Unterschied zwischen anisotroper und anharmonischer Darstellungsweise eines Silberstranges in  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . Die Isoflächen begrenzen jeweils Be-



**Abbildung 3.68.:**

JPDF-Plot eines Silberstranges in  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  im Vergleich mit der entsprechenden anisotropen Darstellungsweise. Dargestellt sind 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte.

reiche mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von 90 %. Der Strang ist aufgebaut aus einer alternierenden Abfolge der Lagen Ag1 und Ag2 und ist über die Lage Ag3 mit weiteren symmetrieequivalenten Strängen verknüpft, die hier nicht dargestellt sind. In der anharmonischen Darstellung ist ein durchgehender Pfad zu erkennen, der den Diffusionsbereich der mobilen Silberionen veranschaulicht. Einen zweidimensionalen Schnitt durch diesen Diffusionspfad zeigt Abbildung 3.69. Auch hier ist ein durchgehender Bereich mit positiver Silberaufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte erkennbar. Die Anordnung dieser

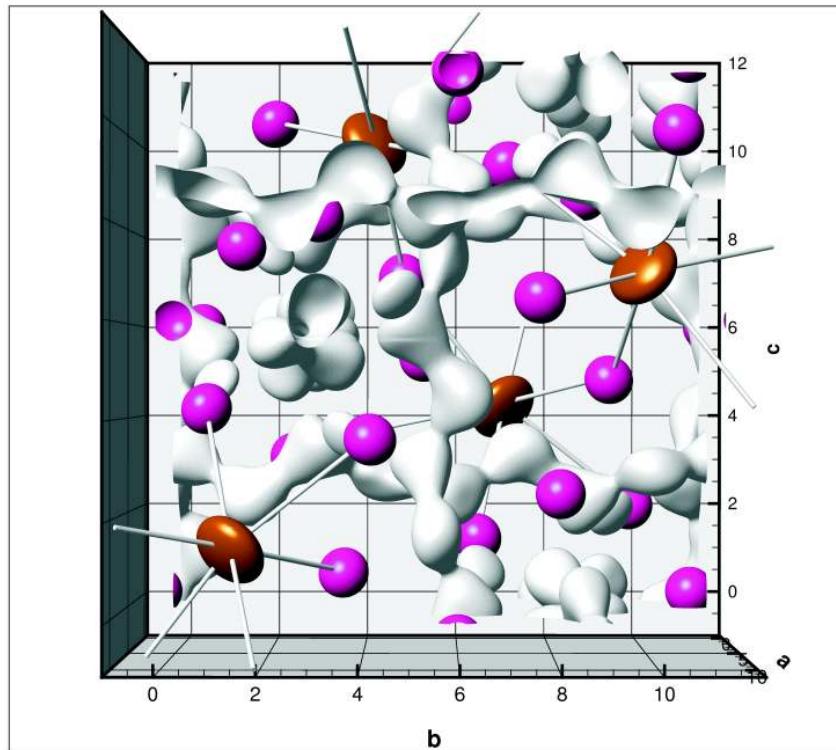


**Abbildung 3.69.:**

2D-JPDF-Karte eines Silberdiffusionspfades in  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . Die Extrema der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte liegen bei  $0.628 \text{ \AA}^{-3}$  und  $-0.007 \text{ \AA}^{-3}$ . Deutlich sind die Verzweigungen zu weiteren Diffusionspfaden erkennbar. Durchgezogene Isolinien sind im Abstand von  $0.0628 \text{ \AA}^{-3}$  gezeichnet.

Pfade innerhalb der Elementarzelle von  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und ihre Verknüpfung untereinander

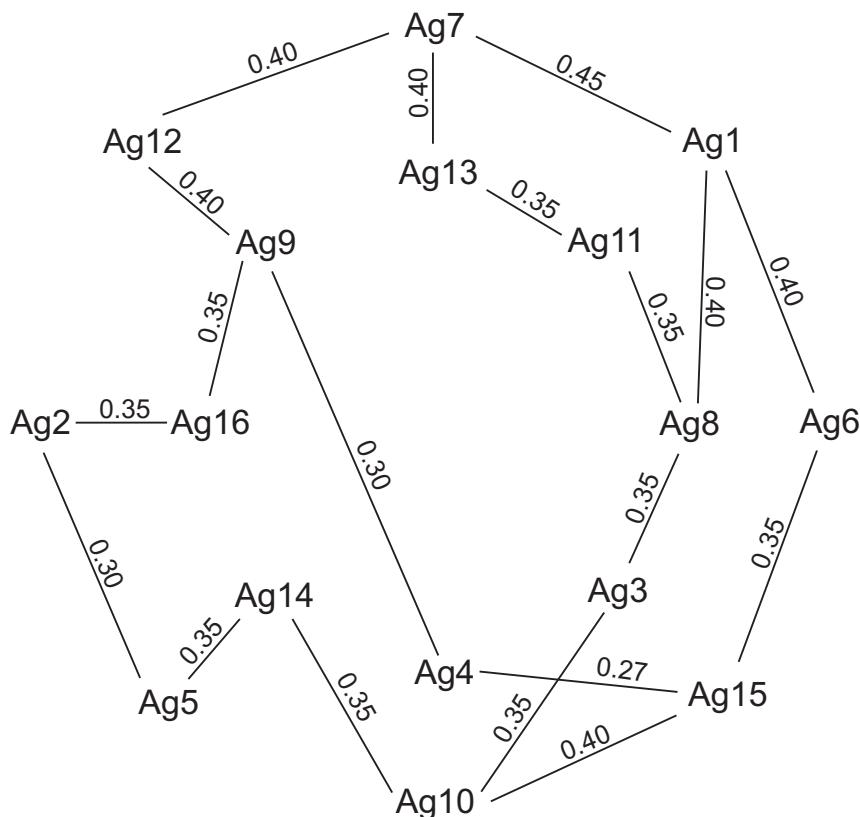
sind in Abb 3.62 und Abb 3.70 dargestellt. Die zweitgenannte Abbildung zeigt die gesamte Elementarzelle von  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  unter Verwendung anharmonischer Parameter der Silberionen. Auch hier begrenzen die Isoflächen jeweils Bereiche mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von 90 %.  $\text{RbI}_6$ -Oktaeder sind durch Bindungen hervorgehoben.



**Abbildung 3.70.:**

Anharmonische Darstellung der Elementarzelle von  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . Verbindungslinien zwischen den Iod- und den Rubidiumlagen sind eingezeichnet um die  $\text{RbI}_6$ -Oktaeder hervorzuheben. Isoflächen begrenzen Bereiche mit 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Grau = Silber, violett = Iod, braun = Rubidium.

Für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  ist die Berechnung von wegabhängigen Diffusionspotentialen nicht sinnvoll, da die Kristallstrukturen unter Verwendung von teilbesetzten Silberlagen verfeinert wurden. Im Gegensatz dazu war es in  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  möglich, sämtliche opps zwischen relevanten Silberpositionen auf Basis der anisotropen Strukturdaten zu berechnen. Funke et al. veröffentlichten 2006 [67] ein Modell zur Beschreibung des Ionenleitungsmechanismus in  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  unter Verwendung des MIGRATION Konzepts [27, 28]. Dieses Modell ergab, dass es isolierte Bereiche mit erhöhter Silberionenmobilität innerhalb der Struktur geben sollte. An selber Stelle wird vermutet, dass diese Bereiche kleinen Gruppen aus teilbesetzten Silberlagen zuzuordnen sind, die eine Verfeinerung der Kristallstruktur von  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  in der Raumgruppe  $P3_121$  lieferte. Das in Kapitel 3.8.2.3 vor gestellte verbesserte Strukturmodell für  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und die Möglichkeit daraus effektive Einteilchenpotentiale zu berechnen, sollte nun einen tieferen Einblick in den Leitungsmechanismus dieser Phase liefern. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 3.71 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein Großteil der Aktivierungsbarrieren zwischen 0.35 und 0.45 eV liegen. Einen Sonderstatus nimmt, wie schon im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, die Lage Ag4 ein. Sie unterscheidet sich von den restlichen Silberlagen durch ih-

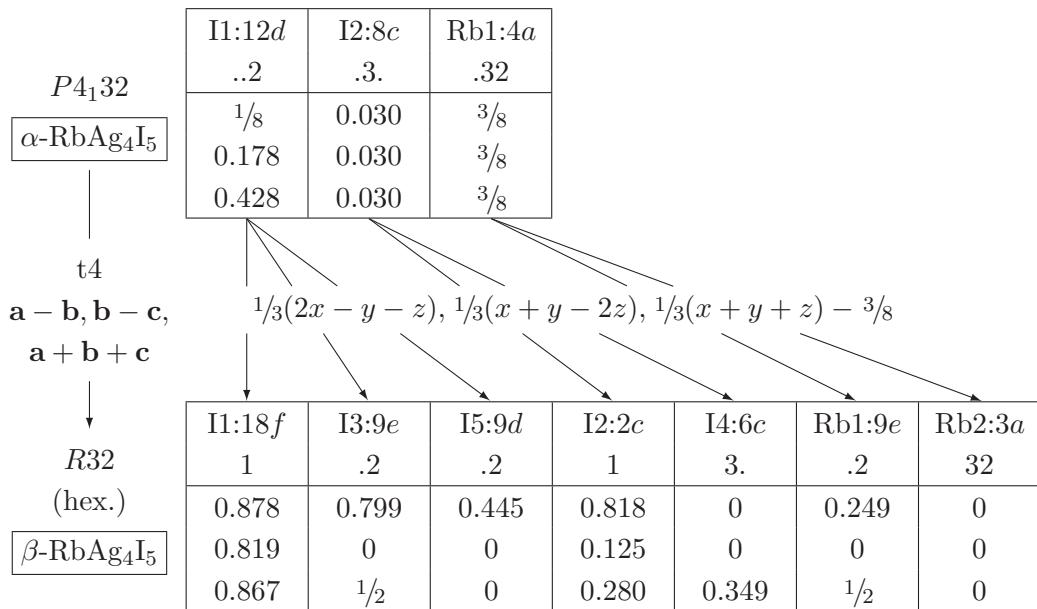
**Abbildung 3.71.:**

Schematische Übersicht über die effektiven Einteilchenpotentiale in eV zwischen benachbarten Silberlagen in  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . Die dazugehörigen Metall-Metall-Abstände sind Tabelle A.52 zu entnehmen.

re vergleichsweise großen Auslenkungsparameter, ihre ungewöhnliche Koordination durch die Iodatome (Abbildung 3.66) und ihre großen Abstände zu weiteren Silberlagen (Tabelle A.52). Es fällt auf, dass die berechneten opps zwischen der Lage Ag4 und dessen nächsten beiden Nachbarn Ag9 (0.30 eV) und Ag15 (0.27 eV) signifikant kleiner sind, als die opps zwischen den restlichen Silberlagen, obwohl die interatomaren Abstände größer sind als bei den restlichen Positionen. Eine genauere Diskussion des Zusammenhangs zwischen Einteilchenpotential und Metall-Metall-Abstand folgt in Kapitel 3.10.2. Mit einem opp von ebenfalls 0.30 eV zwischen den Lagen Ag2 und Ag5, liegt hier ebenfalls eine gesteigerte Mobilität zwischen diesen beiden Positionen vor. Dieses Ergebnis bestätigt die Erkenntnis von Funke et al. [67], dass isolierte Bereiche erhöhter Silberionenmobilität in der Struktur von  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  vorhanden sind. Diese sind aber nicht „Inseln“ aus teilbesetzten Silberlagen zuzuordnen, wie es in gleicher Veröffentlichung vermutet wird, sondern sind auf die ungewöhnliche Koordinationssphäre der Lage Ag4 und die damit verbundenen verkleinerten Diffusionsbarrieren zu benachbarten Lagen zurückzuführen.

### 3.8.4. Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

Zwischen den drei Phasen  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ ,  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  besteht eine strukturelle Verwandschaft, die in dem Kapitel 3.8.2 anhand von äquivalenten Baugruppen innerhalb der Kristallstruktur aufgezeigt wurde. Derartige strukturrechemische Zusammenhänge kön-

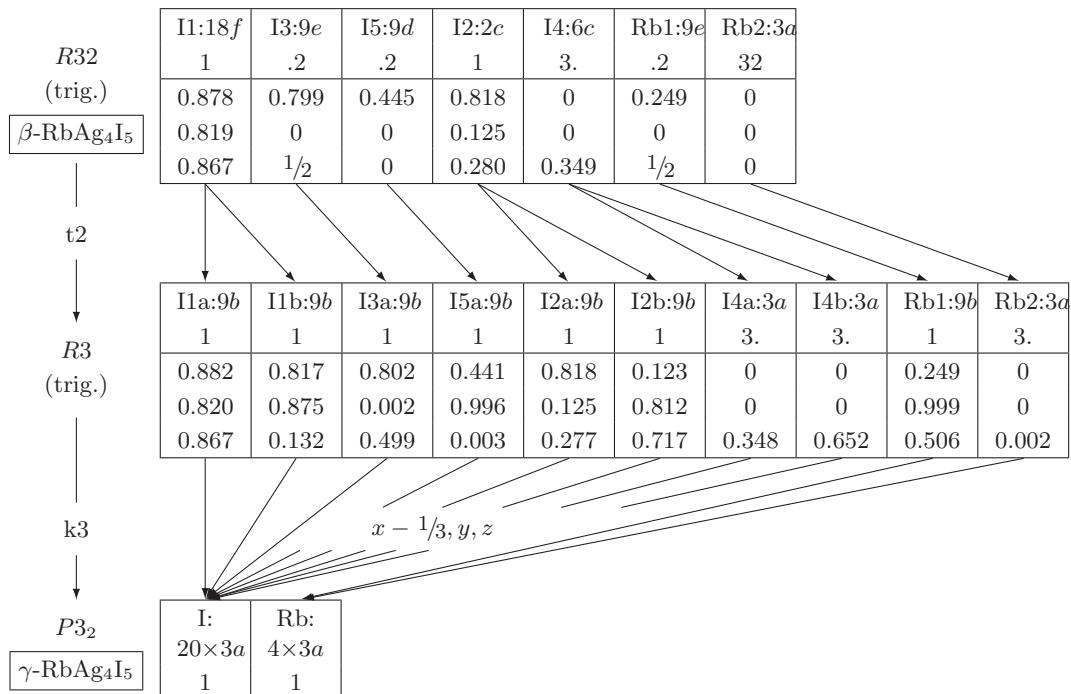
**Abbildung 3.72.:**

Bärnighausen-Stammbaum für den Abstieg der Rb- und I-Lagen von  $P4_132$  nach  $R32$  in  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

nen unter Verwendung von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen (abgeleitet aus der Gruppentheorie) in so genannten Bärnighausen-Stammbäumen aufgezeigt werden [70].

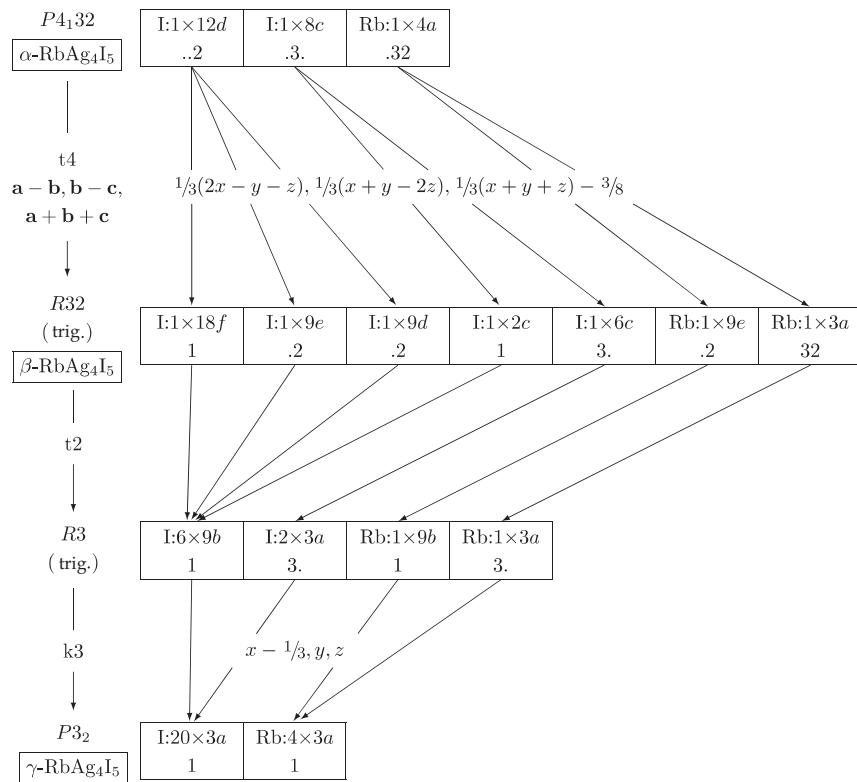
$\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $P4_132$ . Maximale *translationengleiche* Untergruppen davon sind  $P2_13$  ( $t_2$ ),  $R32$  ( $t_4$ ) und  $P4_12_12$  ( $t_3$ ). Es ist der Literatur zu entnehmen, dass bei der Phasenumwandlung in  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  eine  $4_1$ -Schraubenachse abgebaut wird und die Tieftemperaturform rhomboedrisch in der Raumgruppe  $R32$  kristallisiert. In Form von Mehrlingsgesetzen (Gleichungen 3.23 – 3.25), die aus dieser Information abgeleitet werden können, muss dieser Symmetrieabbau in der Strukturverfeinerung berücksichtigt werden. Der Zusammenhang zwischen  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  ist in Abbildung 3.72 am Beispiel der Rubidium- und Iodlagen dargestellt. Für die Silberlagen war die Zuweisung nicht eindeutig, in [69] wurde bereits versucht, diese Metalllagen ebenfalls zuzuordnen. Die beiden Raumgruppen stehen über einen *translationengleichen* Übergang mit Index 4 in Beziehung zueinander. Die Elementarzelle der  $\beta$ -Phase wurde in das trigonale Setting transformiert ( $a-b$ ,  $b-c$ ,  $a+b+c$ ), was eine Lagentransformation  $(\frac{1}{3}(2x - y - z), \frac{1}{3}(x + y - 2z), \frac{1}{3}(x + y + z) - \frac{3}{8})$  nach sich zieht. Die beiden Iod-Lagen ( $12d$  und  $8c$ ) in  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  spalten durch den Symmetrieabbau in fünf symmetrieabhängige Lagen ( $18f$ ,  $9e$ ,  $9d$ ,  $2c$  und  $6c$ ) auf. Aus einer Rubidiumlage ( $4a$ ) werden zwei Lagen ( $9e$  und  $3a$ ) in der  $\beta$ -Phase generiert. Da die Auslenkung aus den höhersymmetrischen Positionen ausgesprochen gering sind, ist die Zuteilung der Atomlagen einfach durchzuführen.

Aus den Messdaten für  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  geht deutlich hervor, dass ein weiterer Symmetrieabbau, unter Erhalt der Elementarzellengröße, bei der Umwandlung der  $\beta$ -Phase in die  $\gamma$ -Phase stattgefunden hat. Maximale *translationengleiche* Untergruppen von  $R32$  sind die Raumgruppen  $R3$  ( $t_2$ ) und  $C121$  ( $t_3$ ), maximale *klassengleiche* Raumgruppen sind

**Abbildung 3.73.:**

Bärnighausen-Stammbaum für den Abstieg der Rb- und I-Lagen von  $R32$  nach  $P3_2$  in  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

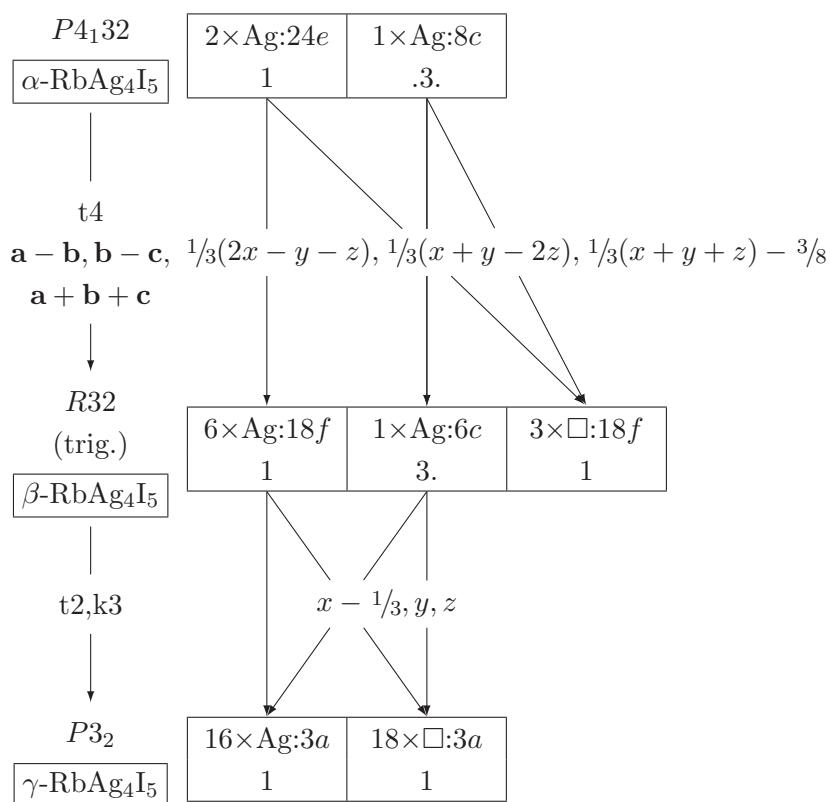
$P3_{21}$ ,  $P3_{121}$  und  $P3_{21}$  (alle  $k3$ ). Wie schon in Kapitel 3.8.2.3 erwähnt, lieferte keine dieser Raumgruppen ein befriedigendes Strukturmodell. In  $R3$  konnte die Struktur zwar erstaunlich gut verfeinert werden, allerdings war nach Analyse des reziproken Raumes eindeutig gezeigt, dass die  $R$ -Zentrierung durchbrochen ist. Diese Beobachtung konnte auch nicht durch Mehrlingsbildung erklärt werden. Folglich ist es notwendig, die Symmetrie weiter abzubauen und nach einem weiteren Abstieg stellte sich die Raumgruppe  $P3_2$  als korrekt heraus. Diese ist über beide Gruppe-Untergruppe-Beziehungen  $R32 \xrightarrow{t_2} R3 \xrightarrow{k_3} P3_2$  bzw.  $R32 \xrightarrow{k_3} P3_{21} \xrightarrow{t_2} P3_2$  möglich. Der Unterschied der beiden Varianten ist lediglich die Abfolge der Symmetriereduktionen, beide Möglichkeiten führen aber zum selben Ergebnis. Eine Umstellung der Elementarzelle ist nicht notwendig, lediglich eine Nullpunktsverschiebung um  $(-1/3, 0, 0)$  muss durchgeführt werden. In Abbildung 3.73 ist der Symmetriestammbaum für diese Gruppe-Untergruppe-Beziehung dargestellt. Als nicht real beobachtete Zwischenstufe wurde die Raumgruppe  $R3$  gewählt, da hier die Struktur unter Verwendung von teilbesetzten Silberlagen verfeinert werden konnte. Aus diesem Grund sind die Lageparameter für die Rubidium- und Iodlagen auch in dieser Raumgruppe angegeben. Für  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  wurden die einzelnen Lagen aus Platzgründen nicht angegeben. Ebenso wurden die Silberlagen nicht angeführt. Wiederum ist die Auslenkung der Rubidium- und Iodlagen aus ihren höhersymmetrischen Positionen gering. In  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  sind letztendlich 20 symmetrieeinabhängige Iodlagen und vier symmetrieeinabhängige Rubidiumlagen vorhanden, die alle die Wyckoffsymmetrie  $3a$  besitzen. Einen Überblick über die Symmetriebeziehungen in  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  gibt Abbildung 3.74. Auch hier sind aus Übersichtsgründen die Silberlagen und die Lageparameter nicht angegeben. Gut zu erkennen ist die Aufspaltung der Lagen durch den Symmetriebau.

**Abbildung 3.74.:**

Übersicht über die Lagenfortführung der Rubidium- und Iodatome in RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>. Der Symmetriezusammenhang ist über die nicht beobachtete Raumgruppe *R*3 beschrieben. Eine Beschreibung über die Raumgruppe *P*3<sub>2</sub>21 wäre ebenfalls möglich. In diesem Fall wäre die Abfolge der beiden Übergänge *t*2 und *k*3 vertauscht.

Auf die Aufspaltung der Silberlagen wird gesondert in Abbildung 3.75 eingegangen. Eine eindeutige gruppentheoretische Herleitung der Silberpositionen aus den Lagen des Aristotyp *P*4<sub>1</sub>32 war nicht möglich. Die Positionsunterschiede einiger Lagen waren zu groß, um sie eindeutig einer Lage in der höheren Symmetrie zuordnen zu können. Wie schon in Kapitel 3.8.2 erwähnt, sind in erster Linie die Silberatome für die Durchbrechung der Symmetrie verantwortlich, da sie mit abnehmender Temperatur immer stärker lokalisiert vorliegen. Dies hat zur Folge, dass einige durch die Symmetriereduktion generierte Lagen nicht mehr durch ursprünglich mobile Silberatome besetzt sind. So bleiben in  $\beta$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> drei der 10 potentiell möglichen Lagen frei, in  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> sind es sogar nur 16 von 34 Lagen, die besetzt sind. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 3.75 gezeigt. Aus den zwei 24e-Positionen in  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> werden acht 18f-Lagen in der  $\beta$ -Phase erzeugt, von denen zwei nicht besetzt sind. Weiterhin bleibt eine 18f-Lage frei, die sich aus der 8c-Lage ableitet. Aus diesen sieben teilbesetzten Silberpositionen in  $\beta$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> werden durch die Symmetriereduktion, wie gerade erwähnt, 34 3a-Lagen erzeugt, von denen allerdings nur 16 besetzt sind. Wichtig ist, dass diese Lagen keine Unterbesetzung mehr aufweisen, es hat sich also eine vollkommen geordnete Struktur ausgebildet.

Erstaunlicherweise besitzt die Verbindung Ag<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, auch wenn sich die chemische Zusammensetzung deutlich von RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> unterscheidet, große allgemeine strukturelle Ähnlichkeit [71] dazu. So sind von dieser Substanz insgesamt drei Modifikationen bekannt ( $\alpha$ -Ag<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> *P*3<sub>1</sub>21,  $\beta$ -Ag<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> *R*32 und  $\gamma$ -Ag<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> *P*4<sub>1</sub>32), deren Gruppe-Untergruppen-

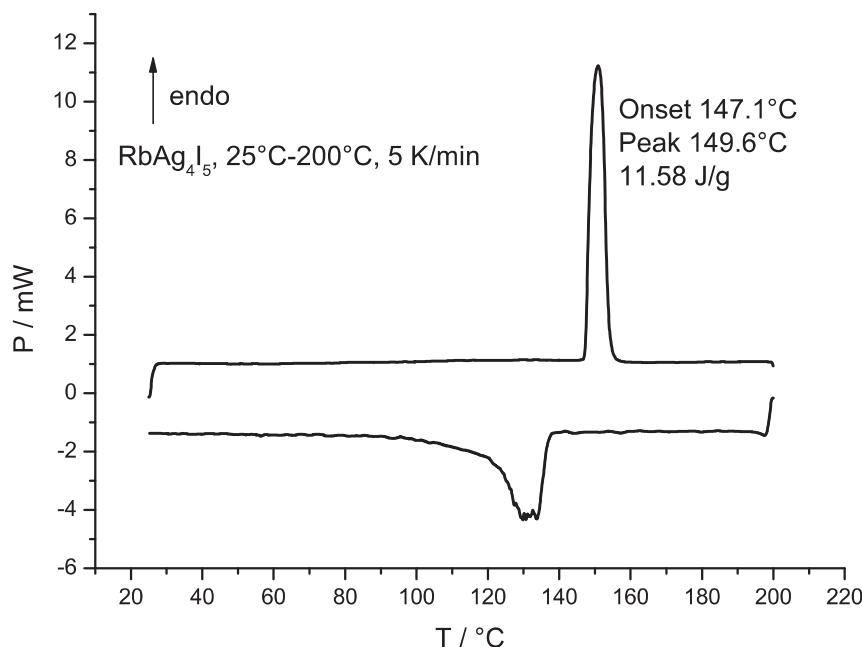
**Abbildung 3.75.:**

Bärnighausen-Stammbaum für den Abstieg der Ag-Lagen von  $P4_132$  nach  $P3_2$  in  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

Beziehungen stark an  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  erinnern. Hier konnte nun gezeigt werden, dass die Tieftemperaturmodifikationen der beiden Substanzen ( $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  und  $\alpha\text{-Ag}_4\text{Mn}_3\text{O}_8$ ), nicht wie bisher angenommen, in derselben Raumgruppe kristallisieren und die postulierte strukturellen Gemeinsamkeiten nur noch teilweise gültig sind.

### 3.8.5. DSC-Messungen

Es wurden an  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  DSC-Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen 103 K und 473 K durchgeführt. Tieftemperaturmessungen ergaben im Bereich der Messgenauigkeit die in [66] publizierten Umwandlungspunkte und Umwandlungsentnergien. Das thermische Verhalten von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  zwischen 5 K und 340 K wird in [66] ausführlich besprochen. Um Informationen über das Verhalten zwischen Raumtemperatur und dem Zersetzungspunkt von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  zu erhalten, der bei 503 K liegt, folgten Untersuchungen bei erhöhter Temperatur. Das Ergebnis einer DSC-Messung zwischen 298 K und 473 K ist in Abbildung 3.76 gezeigt. Es ist ein ausgeprägter endothermer Effekt bei einer Peaktemperatur von 423 K mit einem Umwandlungsentnergie von 11.6 J/g erkennbar. Bezogen auf die Molmasse von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $M_{\text{RbAg}_4\text{I}_5} = 1151.5 \text{ g/mol}$ ) bedeutet dies eine Energiemenge von 13.4 kJ/mol, was ein ausgesprochen hoher Wert ist. Diese Messung deuten darauf hin, dass bei Temperaturen oberhalb von 423 K eine bisher nicht beschriebene Hochtemperaturmodifikation von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  existent sein könnte. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass  $\text{AgI}$  bei 420 K eine Phasenumwandlung von  $\beta\text{-AgI}$  hin zu  $\alpha\text{-AgI}$  durchläuft [63]. Um ausschließen zu können, dass der beobachtete Effekt von  $\text{AgI}$ -Verunreinigungen in der  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ -Probe stammen,



**Abbildung 3.76.:** DSC-Messung an RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> zwischen 298 K und 473 K.

wurden Pulverdiffraktogramme der Substanz vor und nach der DSC-Messung aufgenommen. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnten keine Unterschiede der beiden Aufnahmen festgestellt werden. Weiterhin waren keine AgI-Spuren erkennbar. Eine im selben Temperaturbereich durchgeführte DSC-Messung an AgI ( $M_{\text{AgI}} = 234.8 \text{ g/mol}$ ) lieferte den aus der Literatur bekannten Umwandlungspunkt mit einem Energieinhalt von 26.2 J/g, was etwa 6.2 kJ/mol entspricht. Dies ist also deutlich kleinerer Wert als für RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, was ausschließt, dass der bei der RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-Messung beobachtete Effekt von Verunreinigungen durch AgI stammen kann. Angenommen, das gesamte RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> hätte sich unterhalb von 420 K zu AgI und RbI zersetzt, würde dies eine Umwandlungsenergie von etwa 3.4 kJ/mol bezogen auf den relativen AgI-Anteil bedeuten. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass tatsächlich eine weitere Hochtemperaturform von RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> oberhalb von 420 K existieren könnte. Eine eindeutige Klärung dieser Frage, war aber bis zum Abschluss dieser Arbeit nicht möglich. Ein auffälliger Anstieg der Leitfähigkeit in diesem Bereich ist nicht zu erkennen.

### 3.9. Impedanzspektroskopie

#### 3.9.1. Leitfähigkeitsmessungen

Es wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen an den Silbermineralien Miargyrit AgSbS<sub>2</sub> (Hochtemperaturmodifikation), Akanthit Ag<sub>2</sub>S, Jalpait Ag<sub>3.1</sub>Cu<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub>, Naumannit Ag<sub>2</sub>Se, Pyrargyrit und Proustit Ag<sub>3</sub>PnS<sub>3</sub> ( $Pn = \text{As, Sb}$ ), Stephanit Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub> [72], Pearceit (Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>16</sub>As<sub>2</sub>S<sub>11</sub> mit  $x = 0.15, 0.30$  und  $0.40$ , Antimonpearceit (Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>16</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>11</sub> mit  $x = 0.20, 0.30$  und  $0.45$ , Polybasit (Ag<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>16</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>11</sub> mit  $x = 0.10$  und  $0.15$ , Seleno-Antimonpearceit (Ag<sub>0.70</sub>Cu<sub>0.30</sub>)<sub>16</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>8</sub>Se<sub>3</sub> und der Mischvariante (Ag<sub>0.70</sub>Cu<sub>0.30</sub>)<sub>16</sub>(As<sub>0.6</sub>-Sb<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>11</sub> durchgeführt. Weiterhin wurden  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> und  $\beta$ -AgI untersucht. Bis auf die Stephanitprobe, handelte es sich bei allen Substanzen um synthetische Proben. Die Messungen an AgSbS<sub>2</sub>, Ag<sub>3.1</sub>Cu<sub>0.9</sub>S<sub>2</sub> und  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> wurden mit Gold-Elektroden und ohne

den Einsatz von elektronenblockierende Elektroden durchgeführt. In allen anderen Fällen wurden Platin-Elektroden und Filter aus RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> verwendet. Details zum Aufbau sind Kapitel 1.8 zu entnehmen. Die Dicke  $l$  der untersuchten Proben ist Tabelle 3.28 zu entnehmen. Der Anteil der RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>-Presslinge ist hierbei nicht berücksichtigt, da dieser auch nicht in die Berechnung des spezifischen Widerstandes  $\sigma_{\text{spez}}$  eingeht.

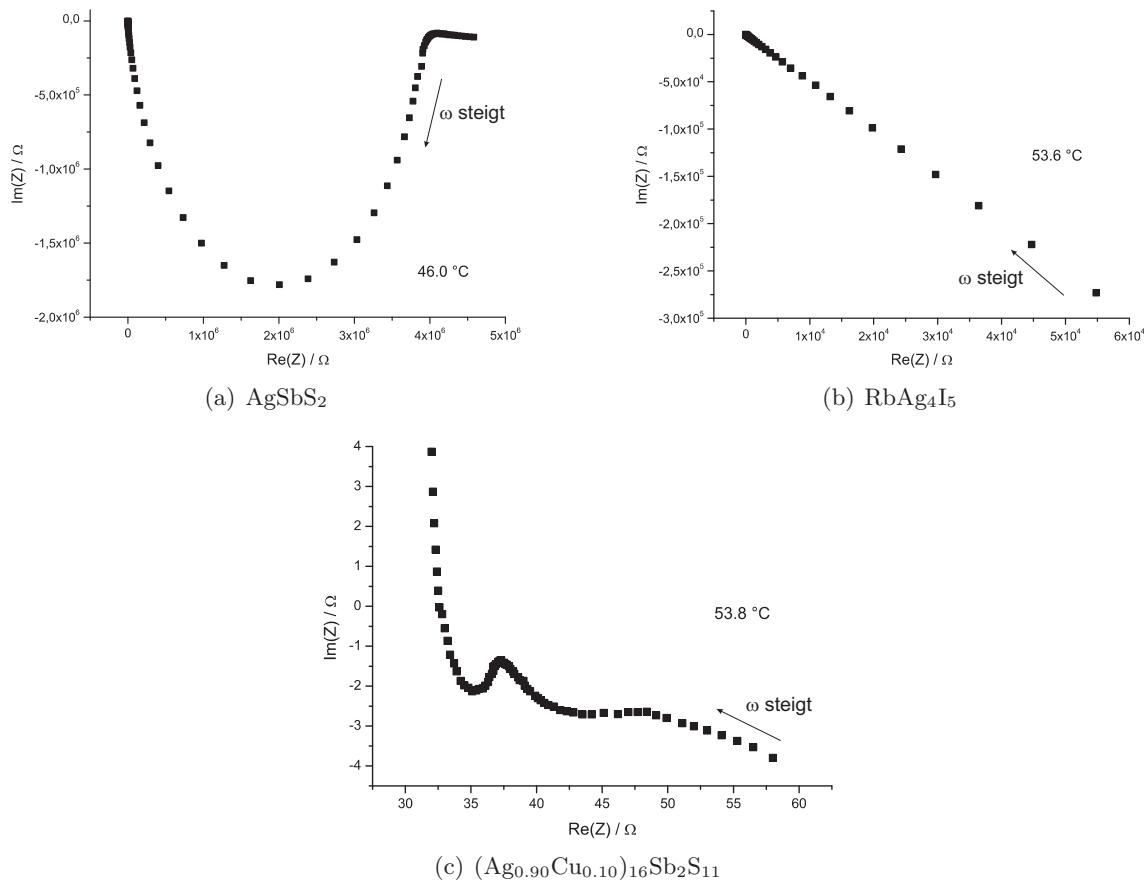
Es ist anzumerken, dass die Messungen mit elektronenblockierenden Elektroden vermutlich mit einem systematischen Fehler behaftet sind, der nicht beseitigt werden konnte. Grundsätzlich ist zu erwarten, dass derartige Messungen Leitfähigkeiten unterhalb der Gesamtleitfähigkeit liefern, die sich aus elektronischen und ionischen Anteilen zusammensetzt, da erstgenannte herausgefiltert werden. Die Reduktion der Leitfähigkeit kann verschwindend gering sein, allerdings auch durchaus mehrere Größenordnungen betragen. Es zeigte sich, dass ein Großteil der theoretisch rein ionischen Leitfähigkeiten etwa 0.5 bis 1 Größenordnung oberhalb der kombinierten Leitfähigkeit liegen, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Ein Grund dafür konnte bisher nicht gefunden werden, da es allerdings bei nahezu allen Proben zu beobachten war, wird auf ein systematisches messtechnisches Problem geschlossen.

**Tabelle 3.28.:**

Dicke  $l$  der Impedanzpresslinge. Der Radius der zylindrischen Tabletten betrug 4.0 mm.

Verbindung	$l/\text{mm}$	Verbindung	$l/\text{mm}$
AgI	1.55	Ag <sub>3.1</sub> Cu <sub>0.9</sub> S <sub>2</sub>	2.15
AgSb <sub>2</sub>	0.60	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	1.10
Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	1.80	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub>	1.60
Ag <sub>2</sub> S	1.50	Ag <sub>2</sub> Se	1.10
(Ag <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	2.00	(Ag <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	2.15
(Ag <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.20	(Ag <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.75
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub>	1.50	(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.75
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	2.25	(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>0.6</sub> Sb <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.80
(Ag <sub>0.60</sub> Cu <sub>0.40</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.50	(Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.80
RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	1.05		

Beispiele für die erhaltenen Impedanzspektren gibt Abbildung 3.77. Hier sind so genannte Nyquist-Plots dargestellt, in denen der Imaginäranteil des komplexen Widerstandes  $Z$  gegen den Realteil aufgetragen ist. In allen Messungen war die Ausbildung eines so genannten Spikes zu beobachten, der teilweise sehr deutlich ausgeprägt war. Bei einigen Substanzen mit hoher Leitfähigkeit wurde bei hohen Frequenzen ein starkes induktives Verhalten beobachtet, das an positiven Werten des Imaginäranteils des komplexen Widerstands  $Z$  zu erkennen ist. Dieser Effekt kann vermutlich auf Kabelinduktivitäten zurückgeführt werden und besitzt keine probenrelevante Bedeutung. Die Auswertung der Messungen als Arrhenius-Auftragung sind in den Abbildungen 3.78, 3.79 und 3.80 dargestellt. Die Fehlerabschätzung wurde auf der Basis von Fehlerfortpflanzung durchgeführt. Der dekadische Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  kann nach Gleichung 3.34 berechnet werden, wobei  $l$  für die Dicke der vermessenen Tablette steht,  $r$  den Radius der zylindrischen Tablette (4.0 mm) darstellt und  $R$  der Realteil des komplexen Widerstands  $Z$  am

**Abbildung 3.77.:**

Exemplarische Nyquistplots der Impedanzspektren der untersuchten Substanzen. Die Dicke der Proben ist Tabelle 3.28 zu entnehmen.

Schnittpunkt von Halbkreis und Spike ist.

$$\log(\sigma) = \log \frac{l}{R r^2 \pi} \quad (3.34)$$

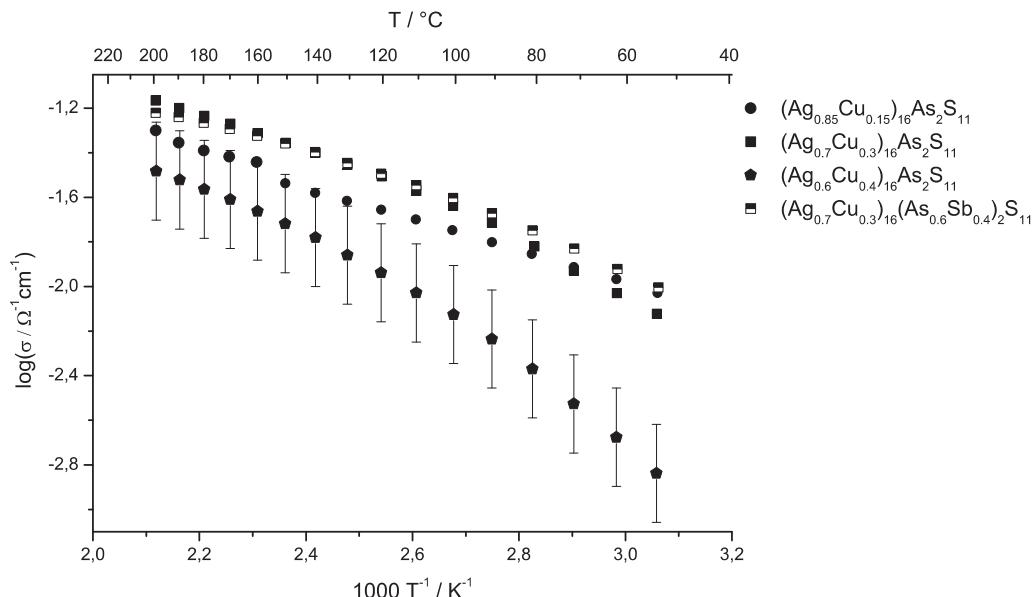
Die Messgenauigkeit des realen Widerstands  $\Delta R$  beinhaltet das mit Abstand größte Fehlerpotential der Messung. Der Fehler in  $\log(\sigma)$  unter Vernachlässigung der Fehler  $\Delta l$  und  $\Delta A$  in  $l$  und  $A$  kann nach Gleichung 3.35 berechnet werden.

$$\Delta \log(\sigma) = -\frac{1}{R \ln(10)} \Delta R \quad (3.35)$$

Mit einem potentiellen Messfehler von 50 % im realen Widerstand  $R$  ( $\Delta R = 0.5 R$ ) ergibt sich ein temperaturunabhängiger Wert von  $|\Delta \log(\sigma)| = 0.22$ .

In den Abbildungen 3.78, 3.79 und 3.80 sind Arrhenius-Auftragungen aller untersuchten Substanzen dargestellt. Stephanit zersetzt sich irreversibel bei  $197 \pm 5^\circ\text{C}$  [53] und wurde aus diesem Grund nur bis  $140^\circ\text{C}$  untersucht.  $\text{AgI}$  wurde nur bis  $120^\circ\text{C}$  untersucht, da sich die Verbindung darüber in die  $\alpha$ -Modifikation umwandelt, die eine zu  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  vergleichbare Leitfähigkeit besitzt. In diesem Fall würde die Messung keine verwertbaren Ergebnisse liefern, da die Annahmen, die in Kapitel 1.8 gemacht wurden, nicht mehr erfüllt wären. Dies ist bei Verbindungen  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{Se}$  oberhalb von  $170^\circ\text{C}$  bzw.  $140^\circ\text{C}$  zu be-

obachten. Aus diesem Grund liegt die gemessene Leitfähigkeit hier in etwa auf dem Niveau von reinem  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Für das Mineral Jalpait wurden die Messungen an einer Probe der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{3.1}\text{Cu}_{0.9}\text{S}_2$  (siehe Kapitel 3.3) ohne elektronenblockierende Elektronen und mit Goldkontakte durchgeführt, da für die Hochtemperaturphase oberhalb von 390 K eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit vermutet wurde. Diese Annahme wurde bestätigt, die Leitfähigkeit der untersuchten Probe übertrifft oberhalb von 100 °C sogar die Marke von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ .

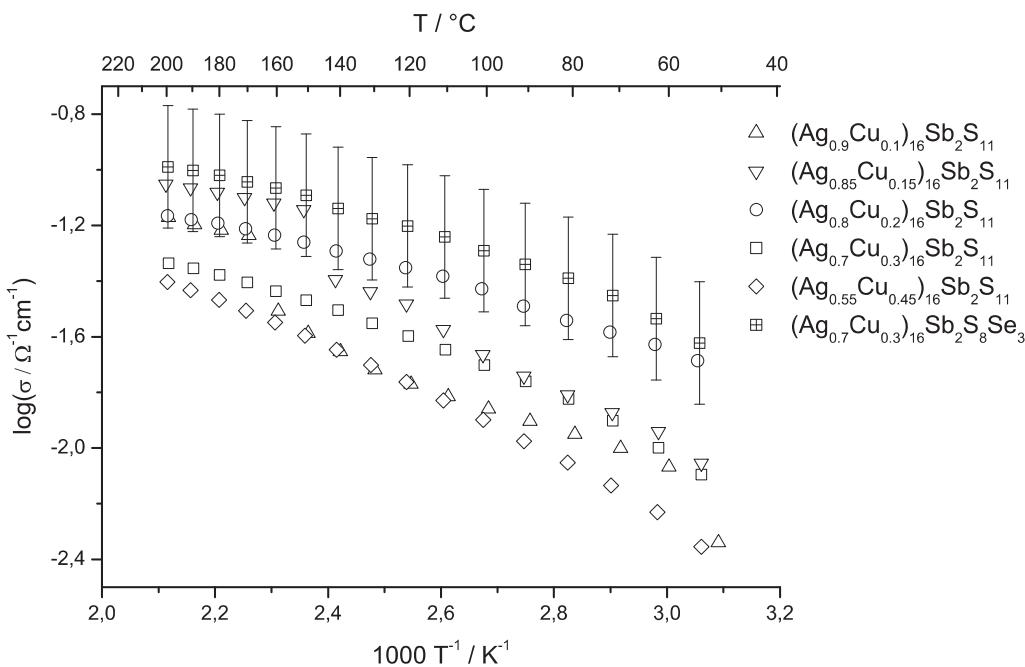


**Abbildung 3.78.:**

Übersicht über die Leitfähigkeiten der Verbindungen  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  mit  $x = 0.15, 0.30$  und  $0.40$  und  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}(\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})_2\text{S}_{11}$ . Die Fehlerbalken stehen für eine Toleranz von 50 % im Realteil des gemessenen Widerstands.

Tabelle 3.29 enthält eine Übersicht der aus den Impedanzmessungen ermittelten Aktivierungsenergien  $E_a$ . Dabei wurde in allen Fällen in denen aus DSC-Untersuchungen potentielle Phasenumwandlungstemperaturen bekannt sind, die Aktivierungsbarriere für die einzelnen Teilbereiche berechnet. Silberionenleiter können bezüglich ihrer Aktivierungsenergien in zwei Gruppen unterteilt werden. Verbindungen mit geordneter Silber teilstruktur (z. B.  $\text{Ag}_5\text{Sb}_4$  oder  $\text{Ag}_3\text{Sb}_3$ ) in denen alle Silberlagen voll besetzt sind, besitzen Aktivierungsenergien von etwa 0.25 eV oder darüber. Deutlich geringere Werte für  $E_a$  deuten auf eine fehlgeordnete Silberstruktur mit Atomen auf Zwischengitterplätzen hin (z. B.  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  oder  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ ). Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse stimmen bis auf wenige Ausnahmen mit diesem Modell überein.

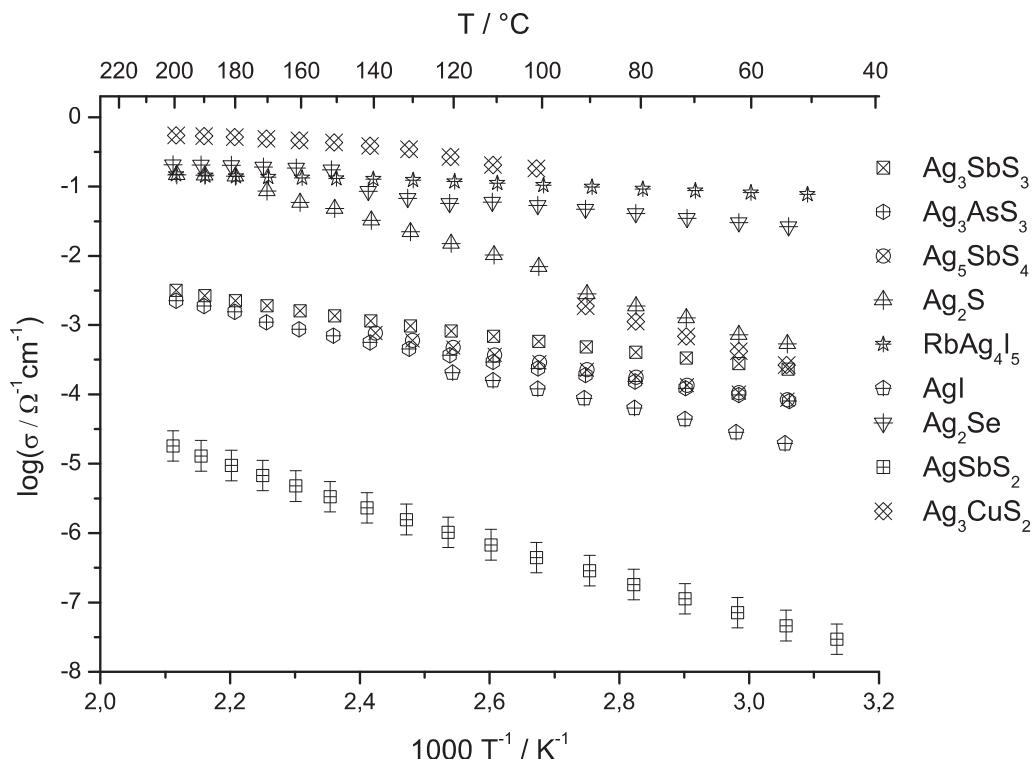
Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, wurde ein großer Leitfähigkeitsbereich bei den Untersuchungen abgedeckt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Messungen auf drei Auftragungen aufgeteilt. Abbildung 3.78 zeigt die arsenhaltigen Vertreter der Pearceit-Gruppe, die antimonhaltige Varianten sind in Abbildung 3.79 gezeigt. Abbildung 3.80 enthält die Leitfähigkeiten der restlichen Substanzen. Das untere Ende der Leitfähigkeitsskala nimmt die Verbindung  $\text{AgSbS}_2$  ein, die einen niedrigen prozentualen Silberanteil (25 mol%) und eine vergleichsweise geringe Ionenleitfähigkeit besitzt. Etwa 2–3 Größenordnungen darüber liegen die Verbindungen  $\text{Ag}_3\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Ag}_5\text{Sb}_4$  und  $\beta\text{-AgI}$ , deren Silberanteil zwischen 43 mol% und 50 mol% liegt. Innerhalb dem Bereich zwischen  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  S/cm liegen  $\text{Ag}_2\text{S}$  und die Verbindungen mit der allgemeinen

**Abbildung 3.79.:**

Übersicht über die Leitfähigkeiten der Verbindungen Seleno-Antimonpearceit  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$ ,  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  mit  $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$  und  $0.45$ . Die Fehlerbalken stehen für eine Toleranz von 50 % im Realteil des gemessenen Widerstands.

**Tabelle 3.29.:** Aktivierungsenergien der untersuchten Substanzen in eV.

Verbindung	$E_a$ / eV	Verbindung	$E_a$ / eV
AgI	0.39	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	0.06
AgSbS <sub>2</sub>	0.54	Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	0.24
Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	0.30	Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub>	0.30
Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> 50–90 °C	0.54	Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> > 90 °C	0.18
Ag <sub>2</sub> S < 180 °C	0.57	Ag <sub>2</sub> Se < 140 °C	0.14
(Ag <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 60–140 °C	0.13	(Ag <sub>0.90</sub> Cu <sub>0.10</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> > 140 °C	0.09
(Ag <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 50–90 °C	0.20	(Ag <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> > 90 °C	0.08
(Ag <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 50–160 °C	0.14	(Ag <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> > 160 °C	0.17
(Ag <sub>0.80</sub> Cu <sub>0.20</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	0.11	(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	0.16
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub>	0.13	(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>0.6</sub> Sb <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	0.16
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 50–110 °C	0.25	(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> > 110 °C	0.16
(Ag <sub>0.60</sub> Cu <sub>0.40</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 50–100 °C	0.37	(Ag <sub>0.60</sub> Cu <sub>0.40</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub> > 100 °C	0.22
(Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 50–100 °C	0.24	(Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> > 100 °C	0.18

**Abbildung 3.80.:**

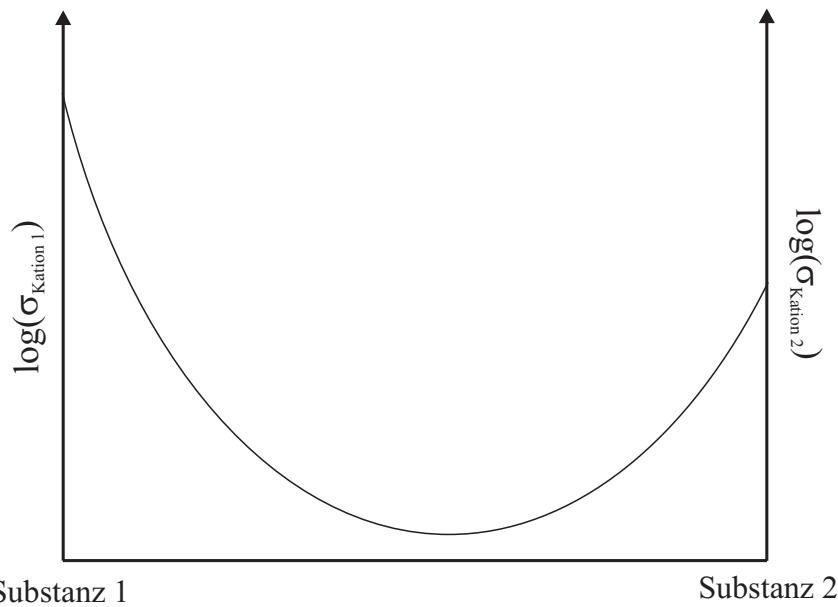
Übersicht über die Wechselstromleitfähigkeiten von  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  [72],  $\text{AgI}$  und  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Die Fehlerbalken stehen für eine Toleranz von 50 % im Realteil des gemessenen Widerstands.

Zusammensetzung  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$ . Deren Leitfähigkeit wird lediglich von  $\text{Ag}_2\text{Se}$  und  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  übertroffen. Der Silberanteil der Substanzen der beiden letztgenannten Bereiche liegt auf einem vergleichbaren Niveau, wie die der vorangegangenen Gruppe, allerdings zeichnen sich diese Verbindungen durch ausgeprägte Ionenleitungsberiche (Stränge, Schichten) innerhalb der Kristallstruktur aus. Siehe dazu zum Beispiel die Kapitel 3.8.3 und 3.6.3. Bis auf die Vertreter der Polybasit-Pearceit-Gruppe wurde die meisten Substanzen bereits mehrfach untersucht, und die erhaltenen Ergebnisse stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Literaturdaten überein. In [57] wird über die Leitfähigkeit einiger natürlicher Polybasit-Pearceit-Proben berichtet. Allerdings existiert bisher keine systematische Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Leitfähigkeit dieser Substanzen. Tendenziell scheinen die Leitfähigkeit der antimonhaltigen Substanzen geringfügig oberhalb der Arsenverbindungen zu liegen. Um diesen Trend zu bestätigen, ist es allerdings nötig, Substanzen mit identischem Kupferanteil und variablem Pnikogenverhältnis zu betrachten. Ein Vergleich der Messungen von  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ ,  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}(\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})_2\text{S}_{11}$  und  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  zeigt Leitfähigkeiten, die im Rahmen des Messfehlers nahezu identisch sind. Es ist also davon auszugehen, dass das Pnikogenatom keinen entscheidenden Einfluss auf die Leitfähigkeit besitzt. Die Substitution eines Teils der Schwefelatome durch Selen erhöhte die Leitfähigkeit der Substanz mit sonst identischer Zusammensetzung um etwa 0.4 Größenordnungen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die von Selen besetzten Lagen an die mobilen Silberlagen in der Verbindung koordinieren. Details dazu sind Kapitel 3.6.2.1 zu entnehmen. Das im Vergleich zu Schwefel größere und leichter polarisierbare Selenatom begünstigt die

Diffusion der Silberatome durch seine geringere Ladungsdichte. In Abhängigkeit des Münzmetallgehaltes zeigt sich der Trend, dass ein Leitfähigkeitsmaximum bei einem Wert von etwa  $0.15 \leq x \leq 0.20$  in  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  zu finden ist. Insbesondere bei den Antimon-Pearceit-Varianten ist zu beobachten, dass die Leitfähigkeit sowohl bei höheren als auch bei geringeren Kupfergehalten zurückgeht. Die Unterschiede liegen im Bereich des zu erwartenden Messfehlers, allerdings ist der Trend klar zu erkennen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Substanzen teilweise mehrere Phasenumwandlungen innerhalb des Messbereiches durchlaufen. So liegen die Verbindungen  $(\text{Ag}_{0.90}\text{Cu}_{0.10})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  und  $(\text{Ag}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei Raumtemperatur in der 222-Elementarzelle des Polybasit vor. Bei  $50^\circ\text{C}$  bzw.  $55^\circ\text{C}$  (Abbildung 3.44) wandeln sie sich in die 111-Zelle des Pearceit um (Abbildung 3.55). So ist bei beiden Messungen bei niedrigen Temperaturen eine Abweichung vom linearen Arrheniusverhalten der Leitfähigkeit zu erkennen, das auf eine durch die Phasenumwandlung bedingte Reduktion der Leitfähigkeit hindeutet. Vergleichbare Ergebnisse wurden in [57] beobachtet. Im weiteren Verlauf der Messungen tritt bei diesen beiden Substanzen bei erhöhten Temperaturen ein Leitfähigkeitssprung auf, dessen Lage bei der Substanz  $(\text{Ag}_{0.90}\text{Cu}_{0.10})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  gut mit den Daten der DSC-Untersuchung übereinstimmt. Welche strukturelle Änderung dieser Umwandlung zugrunde liegt, konnte nicht festgestellt werden. Bei nahezu allen anderen Substanzen dieses Systems wurden ebenfalls thermische Effekte in DSC-Untersuchungen beobachtet (Kapitel 3.6), diese wirken sich aber weniger drastisch auf die Leitfähigkeit aus. In den meisten Fällen ist ein Abknicken des Leitfähigkeitsverlaufs zu erkennen, in diesen Fällen wurden die Aktivierungsenergie  $E_a$  getrennt für beide Bereiche berechnet.

Die Analyse der Kristallstruktur konnte nicht endgültig klären, ob der Ladungstransport in den Pearceit-Strukturen ausschließlich über delokalisierte Silberpositionen verläuft, oder ob auch Münzmetallatome mobil sind, die auf gemischten Silber/Kupferpositionen sitzen. Diese Frage kann aber unter Berücksichtigung des so genannten „mixed alkali effects“ beantwortet werden. Bei diesem Effekt, der an Mischreihen von alkaliionenleiten Verbindungen, zum Beispiel  $\beta$ -Aluminas [73], beobachtet wurde, fällt die Leitfähigkeit der Verbindungen mit steigendem Mischungsverhältnis der Kationen rapide um mehrere Zehnerpotenzen. Der Grund dafür ist, dass ein mobiles Kation 1 beim Ladungstransport bevorzugt Positionen des selben Typs einnimmt. In einer reinen Verbindung, die nur mobile Kationen des Typs 1 besitzt, bestehen viele Möglichkeiten, eine derartige, nahe gelegene Position einzunehmen. Mit sich vergrößerndem Anteil einer ebenfalls mobilen Spezies Kation 2, beispielsweise in einem Mischkristall, verkleinert sich die Anzahl der typengleichen Positionen um die Lage des Kations 1 und ein deutlicher Rückgang der Leitfähigkeit ist messbar. Erst wenn die Substanz deutlich mehr Kationen des Typs 2 als Kationen des Typs 1 enthält, steigt die Leitfähigkeit wieder auf den Wert der entsprechenden Reinsubstanz an. Der schematische Verlauf der Leitfähigkeit ist in Abbildung 3.81 dargestellt. Ein derartiger Rückgang der Leitfähigkeit konnte in den hier durchgeföhrten Untersuchungen nicht festgestellt werden. Es scheint zwar eine geringe Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Kupfergehalt vorhanden zu sein, diese erstreckt sich aber über maximal eine Zehnerpotenz. Ein Fehlen des „mixed alkali effect“ bedeutet also, dass der Ladungstransport ausschließlich über Lagen einer Atomsorte erfolgt. Aus der Einkristallstrukturanalyse (Kapitel 3.6) kann man schließen, dass es sich in diesem Fall um die Silberatome handeln muss und vermutlich 9 der 16 enthaltenen Münzmetallkationen primär für den Ladungstransport verantwortlich sind. Die restlichen Kationen spielen vermutlich eine untergeordnete Rolle.

Die Aktivierungsenergien aller untersuchter Proben im Pearceit-Polybasit-System liegen zwischen  $0.08\text{ eV}$  und  $0.37\text{ eV}$  (siehe Tabelle 3.29). Der Unterschied zwischen den Werten liegt teilweise in der Größenordnung des Fehlers, der auf  $0.03\text{ eV}$  geschätzt wird.

**Abbildung 3.81.:**

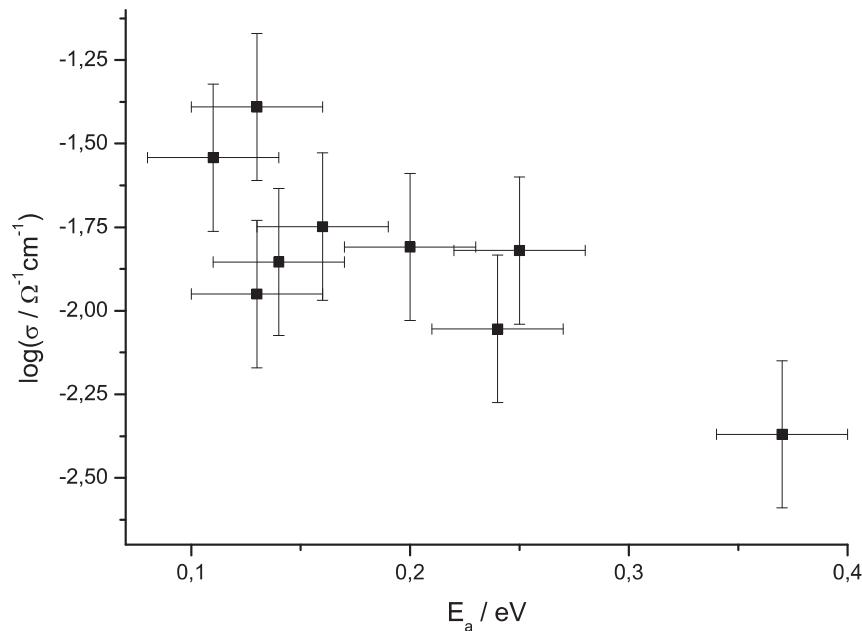
Schematischer Verlaufs der Leitfähigkeit bei Auftreten des Mixed Alkali Effekts. Die Leitfähigkeit geht um mehrere Zehnerpotenzen zurück.

Trotzdem ist eine Tendenz in Abhängigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit auszumachen. Diese ist in Abbildung 3.82 dargestellt. Exemplarisch für die gesamte Messung, ist die spezifische Leitfähigkeit aller Proben des Pearceit-Systems bei einer Temperatur von 353 K gegen die entsprechende Aktivierungsenergie aufgetragen. Mit steigenden Werten für  $\log(\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1})$  fallen die Werte für die Aktivierungsenergie. Der Fehler in  $\log(\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1})$  wurde nach Gleichung 3.35 berechnet.

### 3.9.2. Gleichstromplateau

In Abbildung 3.83 ist die Abhängigkeit des dekadischen Logarithmus des Realteils der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von Temperatur und Frequenz für  $\text{AgSbS}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  und exemplarisch für das (Antimon-)Pearceit-Polybasit-System für  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$  dargestellt. Anhand dieser Abbildung kann der Ionentransport in kristallinen Festkörpern über freie Gitter- oder Zwischengitterplätze veranschaulicht werden. Ein ausführliches Modell zur Beschreibung des Transports ist das Sprung-Relaxations-Modell von Funke [26], siehe dazu Kapitel 2.1.1. Anhand dieses Modells kann der Verlauf des Realteils der spezifischen Leitfähigkeit erklärt werden. Dazu ist es nötig, die Leitfähigkeitsspektren in drei Bereiche zu unterteilen:

- **Gleichstromplateaubereich:** Das Zeitfenster, das durch die Messfrequenz vorgegeben ist, ist so groß, dass nur der Ladungsbeitrag der erfolgreichen Sprünge in die Leitfähigkeitsmessung eingeht. Alle erfolglosen Sprünge fallen innerhalb des Zeitfensters wieder in ihre Ausgangslage zurück. Es bildet sich also ein frequenzunabhängiges Plateau aus.
- **Dispersionsbereich:** In diesem Bereich, der bei mittleren Frequenzen auftritt, tragen alle innerhalb des durch die Messfrequenz vorgegebenen Zeitfensters, nicht erfolgreichen Sprünge zur Leitfähigkeit bei. Es werden also auch Sprünge gezählt, die

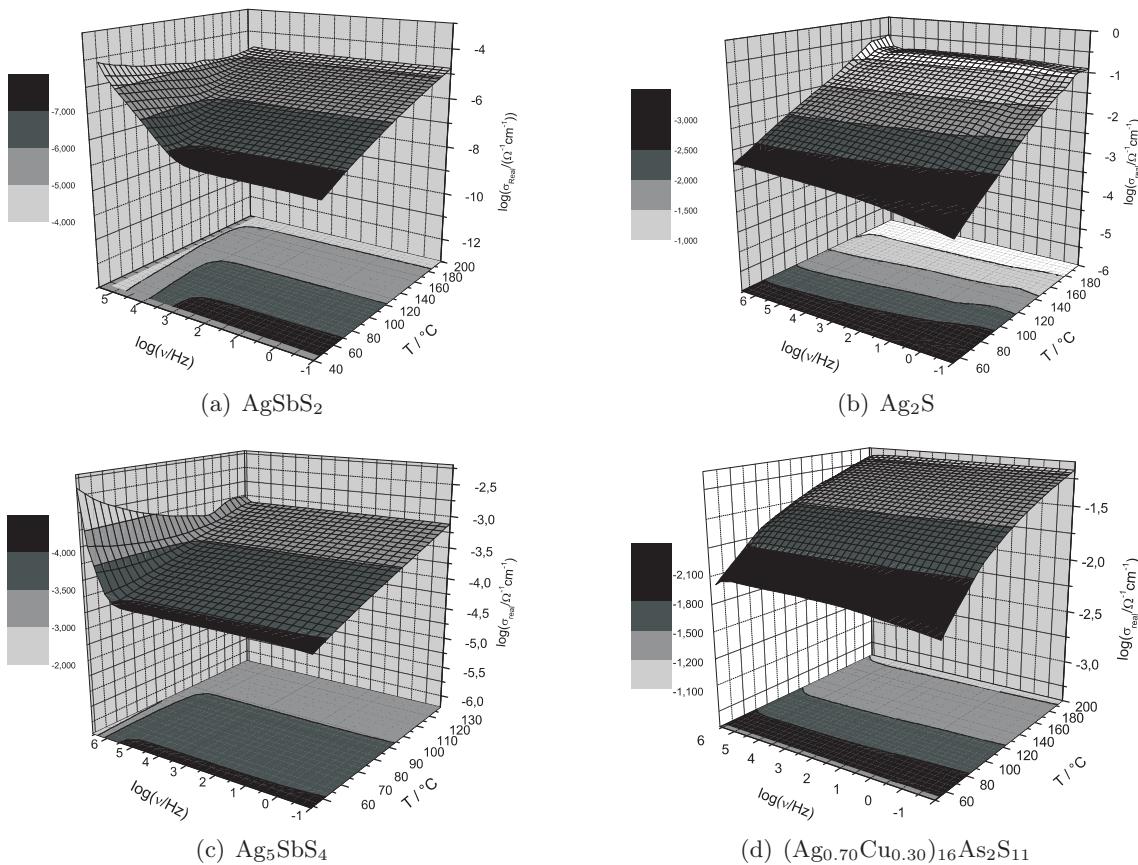
**Abbildung 3.82.:**

Die entsprechenden Aktivierungsenergien  $E_a$  der Substanzen des Pearceit-Polybasit-Systems aufgetragen gegen die entsprechende spezifische Leitfähigkeit  $\log(\sigma / \Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$  bei 353 K. Der Fehler der Aktivierungsenergie  $E_a$  wurde auf 0.03 eV geschätzt.

sich bei längerer Wartezeit durchaus noch als erfolglos erweisen können. Aus diesem Grund steigt die Leitfähigkeit mit steigender Frequenz an.

- **Hochfrequenzbereich:** In diesem Bereich tragen alle Sprünge, also sowohl erfolgreiche als auch erfolglose, zur Leitfähigkeit bei. Die Leitfähigkeit erreicht wieder einen Plateauwert, dessen Frequenzbereich allerdings außerhalb des hier zugänglichen Messbereich liegt. Der Hochfrequenzbereich ist also in den hier gezeigten Spektren nicht sichtbar.

In allen vier Spektren in Abbildung 3.83 ist das Minimum der Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen und geringen Temperaturen zu finden. Von diesem Bereich aus nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, was einfach durch die Halbleitereigenschaften aller Verbindungen zu erklären ist. Mit steigender Frequenz ist bei allen Verbindungen ein ausgeprägtes Gleichstromplateau zu erkennen, das sich nahezu über den gesamten Messbereich erstreckt. Bei  $\text{AgSbS}_2$  und  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  ist bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen deutlich der beginnende Dispersionsbereich zu erkennen, in dem die Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur mit steigender Frequenz nahezu linear zunimmt. Innerhalb dieses Dispersionsbereiches nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab, was bedeutet, dass die Anzahl der erfolgreichen Sprünge innerhalb des Zeitfensters zurückgeht. Dies ist durch die erhöhte thermische Aktivierung zu erklären, die Teilchen fallen schneller auf ihre Ausgangslage zurück. In den anderen beiden Spektren liegt der Dispersionsbereich außerhalb des Messbereichs. Im Spektrum von  $\text{Ag}_2\text{S}$  ist oberhalb von 180 °C die Ausbildung eines flachen Plateaubereichs zu erkennen. Dies ist auf die Phasenumwandlung zwischen  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  und  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  zurückzuführen.

**Abbildung 3.83.:**

Abhängigkeit des Realteils der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  von Temperatur und Frequenz. Konturlinien begrenzen die angegebenen Bereiche von  $\log(\sigma_{\text{real}})$ .

### 3.10. Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde intensiv die Ionenleitfähigkeit und die Kristallstruktur mehrerer ionenleitender Substanzen besprochen. Im Folgenden werden nun die Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur der Verbindungen und ihrer Ionenleitfähigkeit dargestellt. Dazu werden drei Aspekte genauer behandelt.

#### 3.10.1. Leitfähigkeit – maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

Die Ionenleitfähigkeit einer Verbindung ist eng mit der Delokalisation der mobilen Ionen, in diesem Fall der Silberionen, verknüpft. Da der Begriff der Delokalisation nur schwer in absoluten Zahlen zu beschreiben ist, wird stellvertretend dafür die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\text{JPD}_{\max}$  in  $\text{\AA}^{-3}$  analysiert. Dazu wurden für alle Verbindungen die JPDF-Karten der Silberatome berechnet und mit der aus impedanzspektroskopischen Messungen erhaltenen Leitfähigkeiten in Beziehung gesetzt. Die Leitfähigkeitswerte wurden dabei auf die Messtemperatur der Einkristalluntersuchung extrapoliert. Für die Vertreter des Pearceit-Polybasit-Systems wurden nur die mobilen Lagen innerhalb der Doppelschicht aus teilbesetzten Silberlagen (Abbildung 3.25) berücksichtigt, da mit großer Wahrscheinlichkeit nur diese zur Ionenleitfähigkeit beitragen, wie im vorangehenden Kapitel gezeigt wurde. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.30 aufgeführt und in Abbildung 3.84

aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die maximale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

**Tabelle 3.30.:**

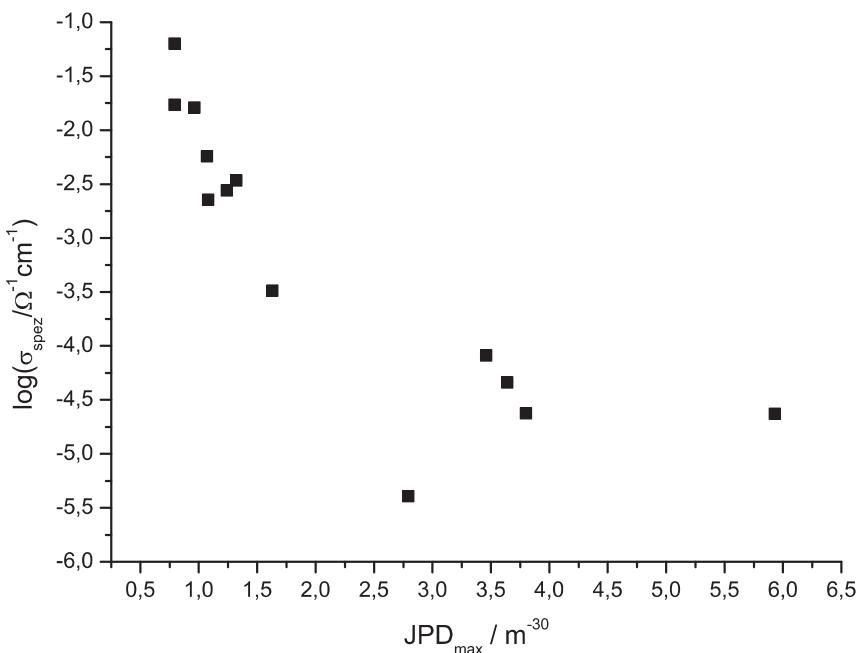
Übersicht über die Leitfähigkeiten der untersuchten Substanzen und der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der mobilen Silberlagen. Ist keine Temperatur angegeben, beziehen sich die Messwerte auf 293 K.

Verbindung	$JPD_{max} / \text{\AA}^{-3}$	$\log(\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1})$
AgI	2.79	-5.4
RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub>	0.79	-1.2
Ag <sub>2</sub> S	3.64	-4.3
Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	3.80	-4.6
Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	3.46	-4.1
Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub>	5.93	-4.6
(Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 390 K	0.79	-1.8
(Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.08	-2.6
(Ag <sub>0.60</sub> Cu <sub>0.40</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.63	-3.5
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>0.6</sub> Sb <sub>0.4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.07	-2.2
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub>	0.96	-1.8
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> As <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.24	-2.6
(Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	1.32	-2.5

mit steigender Ionenleitfähigkeit der Verbindungen abnimmt, was ein durchaus plausibles Ergebnis darstellt. Eine hohe Leitfähigkeit bedeutet eine geringe Lokalisation der Atome im zeitlichen Mittel und damit eine stark verteilte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, die im Beugungsexperiment gefunden wird. Es scheint, dass ausgehend von der Verteilung der Messpunkte ein linearer Zusammenhang ausgeschlossen werden kann. Welcher analytische Ausdruck aus theoretischer und physikalischer Sicht am geeignetsten wäre, um den Verlauf der Kurve zu beschreiben, war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Der Wert für AgI weicht in Richtung von zu geringer Leitfähigkeit von den restlichen Messpunkten ab. Die Verbindung mit der höchsten Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>. Hier ist auffällig, dass sie trotz dieses vergleichsweise hohen Wertes die identische Leitfähigkeit wie Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> besitzt.

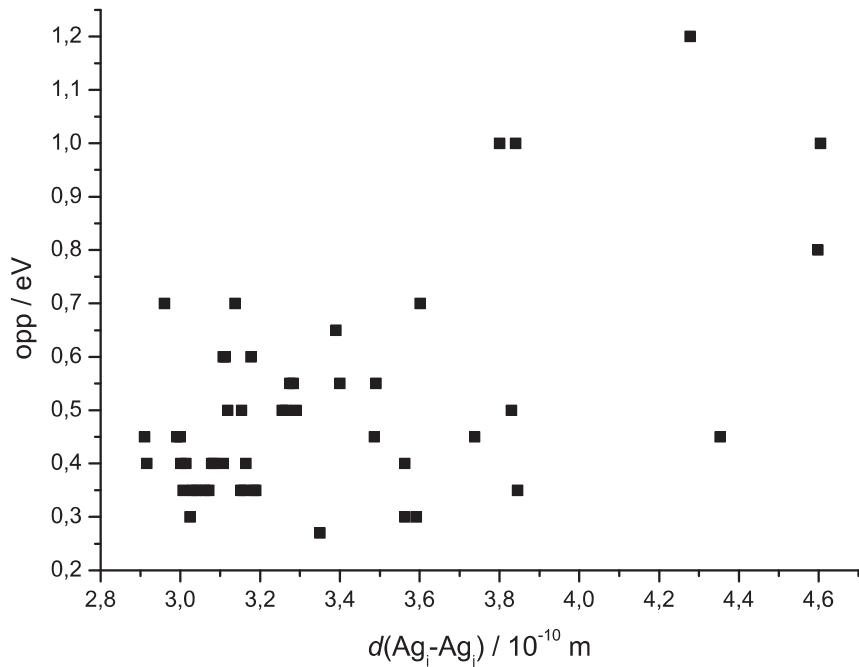
### 3.10.2. Effektive Einteilchenpotentiale – $d(\mathbf{Ag}_i\text{-}\mathbf{Ag}_j)$

Die Ionenleitfähigkeitseigenschaften einer Verbindung können in zwei Größen unterteilt werden. Zum Einen in die Leitfähigkeit selbst und zum Zweiten in ihre Aktivierungsenergie, die in guter Näherung von den Potentialbarrieren zwischen den mobilen Ionen bestimmt wird. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltene Aktivierungsenergie sollte als maximale Energiebarriere innerhalb eines quasi unendlichen Leitungspfades in der Kristallstruktur der Verbindung wiedergefunden werden. Wie schon in der Einleitung besprochen, liefern opp-Berechnungen ausschließlich zwischen vollbesetzten Atomlagen sinnvolle Ergebnisse. Grundsätzlich scheint die Annahme sinnvoll, dass die Energiebarriere zwischen zwei Atomlagen mit steigendem Abstand der Lagen ansteigen sollte. So könnte man rein aus der Abstandsanalyse der Lagen eine Aktivierungsenergie abschätzen. Abbildung 3.85 zeigt die im Laufe dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergien zwischen einer Vielzahl von Silberlagen. Es wurden opps zwischen Lagen mit einem Abstand von

**Abbildung 3.84.:**

Auftragung der Tabelle 3.30. Übersicht über die Leitfähigkeiten der untersuchten Substanzen und der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der mobilen Silberlagen.

2.9 Å bis 4.6 Å berechnet. Die Energiebarrieren liegen zwischen 0.25 eV und 1.2 eV. Ein einfacher Zusammenhang ist nicht zu erkennen. Grundsätzlich liegt zwar ein Großteil der hohen Energiebarrieren bei großen interatomaren Abständen, allerdings treten die häufig beobachteten opps zwischen 0.25 eV und 0.70 eV nahezu bei allen Silber-Silber-Abständen auf. Besonders auffällig ist der Punkt für einen interatomaren Abstand von 4.35 Å bei einer Aktivierungsenergie von lediglich 0.45 eV. Dieser Messwert ist der Verbindung  $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$  entnommen und an diesem Beispiel ist gut zu erklären, warum kein einfacher Zusammenhang zwischen den effektiven Einteilchenpotentialen und dem interatomaren Abständen gefunden werden kann. Abbildung 3.11 zeigt eine 2D-JPDF-Karte der entsprechenden Atome und es ist eine ausgeprägte anisotrope Auslenkung der Silberlagen in Richtung eines weiteren gleichartigen Atoms zu erkennen. In dieser Richtung ist die ermittelte Aktivierungsenergie deutlich geringer, als die in Richtung eines weiteren Silberatoms, das zwar auf Basis der Atomkoordinaten nahezu gleich weit entfernt ist, aber eine für den Ladungstransport weit weniger günstige Auslenkungsrichtung besitzt. An diesem Beispiel erkennt man, dass nicht der Abstand der reinen Atomkoordinaten das entscheidende Kriterium für die opps ist. Vielmehr ist es nötig, die Auslenkungsparameter der Atome in die Analyse mit einzubeziehen, was in erster Linie eventuell durch Abstandsmessungen zwischen entsprechenden Isoflächen der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte verwirklicht werden könnte. Gute Ergebnisse würde vermutlich weiterhin die Einbeziehung des Ladungsdichtegradienten  $\nabla JPDF_k(r)$  in Form einer mathematischen Behandlung der Auslenkungsparameter liefern. Ein deutlich systematischerer Zusammenhang zwischen den effektiven Einteilchenpotentialen und dem Abstand der Silberatome  $d(\text{Ag}_i\text{-Ag}_j)$  wäre in diesem Fall denkbar.

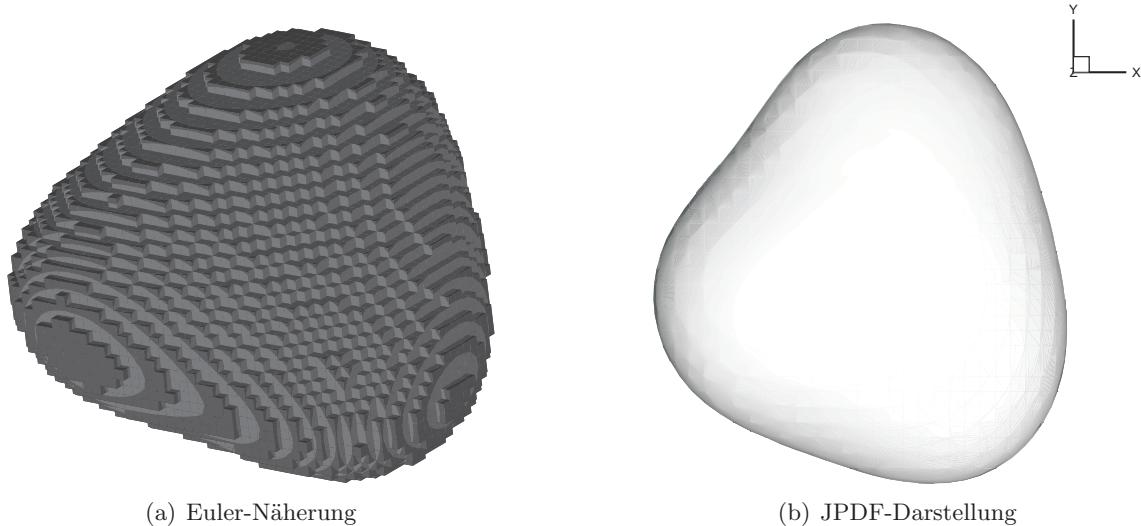
**Abbildung 3.85.:**

Übersicht über die im Laufe dieser Arbeit gesammelten effektiven Einteilchenpotentiale (opp) und den dazugehörigen Abstand  $d$  zwischen den Silberlagen.

### 3.10.3. Leitfähigkeit – Diffusionsvolumen

Die Auslenkungsparameter der Atome beschreiben sowohl thermische als auch statische Anteile der Teilchendynamik. Der Einfluss der thermischen Anteile verringert sich mit sinkender Temperatur, wogegen der zweite Anteil auch hier noch eine wichtige Rolle spielt. In Verbindungen mit mobilen Ionen und teilbesetzten Lagen ist der statische Fehlordnunganteil besonders stark ausgeprägt, da mit steigender Mobilität der Ionen auch die Delokalisation der Elektronendichte zunimmt. Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen der Ionenleitfähigkeit der Substanzen und dem Platzbedarf der mobilen Spezies innerhalb der Kristallstruktur analysiert. Dazu wurden erstmals Volumina berechnet, die den Silberatomen innerhalb der Diffusionspfade zur Verfügung stehen. Dabei wurde ein dreidimensionales Volumenintegral auf Basis einer Euler-Näherung mit Hilfe des Programmpakets Tecplot [74] berechnet. Dem Zugrunde liegt eine Strukturverfeinerung unter Verwendung anharmonischer Parameter und die Annahme, dass den mobilen Atomen in Verbindungen mit gleicher Ionenleitfähigkeit aber unterschiedlicher Struktur auch vergleichbare Volumina zur Verfügung stehen, um diesen Diffusionsvorgang auszuführen. Im Folgenden wird dieses Volumen als Diffusionsvolumen  $V_{\text{diff}}$  bezeichnet. Bei der Analyse der Volumina müssen gewisse Bedingungen erfüllt sein. So ist kein Vergleich unterschiedlicher Atomsorten untereinander erlaubt und weiterhin muss bei der Berechnung des mittleren Diffusionsvolumens pro Atom die Zähligkeit der Lagen berücksichtigt werden. Allgemein gilt die Faustregel, dass pro Schweratom ein mittleres Atomvolumen von etwa  $30 \text{ \AA}^3$  zu erwarten ist. Die hier erhaltenen Werte für die Diffusionsvolumina sind deutlich geringer. Die Ursache dafür ist, dass es bei der Berechnung schon aus theoretischen Gründen nicht möglich ist, 100 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu beschreiben und auch Werte nahe diesem Maximum nur schwer zugänglich und stark fehlerbehaftet sind. Im Laufe der Untersuchungen erwies sich ein Wert von 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

als praktikabel. Aus diesem Grund wird dem Symbol der Diffusionsvolumina noch der hochgestellte Index 90 angefügt ( $V_{\text{diff}}^{90}$ ). Das Prinzip der für die Integration verwendete Euler-Näherung ist das Annähern eines beliebig geformten mehrdimensionalen Körpers durch - in diesem Fall - Würfel mit einer definierten Kantenlänge. Ein anschauliches Beispiel dafür gibt Abbildung 3.86. Je kleiner diese Kantenlänge des Würfels ist, desto exakter

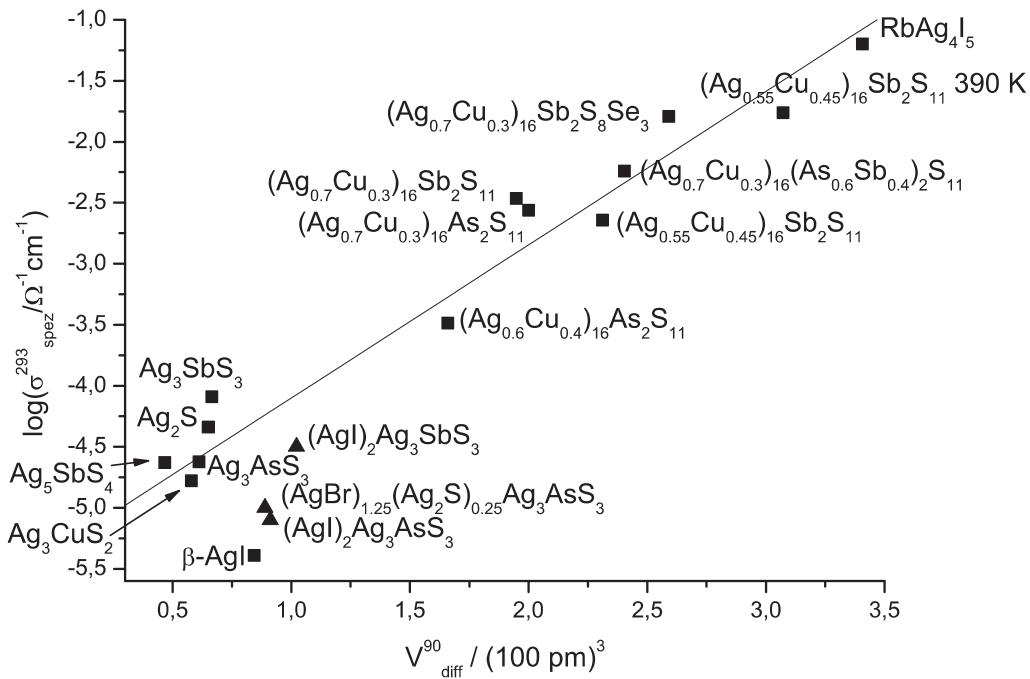


**Abbildung 3.86.:**

Das durch Würfel mit einer Kantenlänge von  $0.03 \text{ \AA}$  angenäherte Silberatom (90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte) in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  (Euler-Näherung). Die Volumenintegration beruht auf der Summation aller Würfelmolumina. Ein Diffusionsvolumen von  $0.67 \text{ \AA}^3$  wurde berechnet. Eine entsprechende Darstellung unter Verwendung von anharmonischen Parametern ist daneben abgebildet.

ist die Näherung. In dieser Arbeit wurde eine Achslänge von  $0.03 \text{ \AA}$  gewählt. Dieses Volumen  $V_{\text{diff}}^{90}$  wurde für alle untersuchten Kristallstrukturen berechnet, von denen auch Leitfähigkeitsmessungen im Temperaturbereich der Einkristallmessungen angefertigt werden konnten. Zur Berechnung wurden in allen Fällen, anders als in den Kapiteln dieser Arbeit in denen die Einkristallzelldaten zur Strukturdiskussion herangezogen wurden, die Zellparameter aus Pulververfeinerungen wegen ihrer höheren Genauigkeit verwendet. Liegen mehrere Silberatome in der Kristallstruktur vor, wurde ihre Zähligkeit berücksichtigt und ein auf ein Silberatom normiertes Diffusionsvolumen berechnet. Bei den Vertretern des Pearceit-Systems wurden wie schon im vorangegangenen Abschnitt lediglich die Atome innerhalb der Silber-Doppelschicht (Abbildung 3.25) berücksichtigt, da nur diese zur Leitfähigkeit beitragen.

In Abbildung 3.87 ist das Diffusionsvolumen  $V_{\text{diff}}^{90}$  bei 90 % Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte gegen die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{spez}}$  aufgetragen. Bis auf die Hochtemperaturuntersuchung von  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  bei  $390 \text{ K}$  wurden alle zu Grunde liegenden Einkristallmessungen bei  $293 \text{ K}$  durchgeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen deckten den Temperaturbereich zwischen  $313 \text{ K}$  bzw.  $323 \text{ K}$  und  $473 \text{ K}$  ab. Es war also nötig, die in der Abbildung dargestellten Messwerte durch Extrapolation des linearen Arrheniusverhaltens der Leitfähigkeit zu ermitteln. Die in Abbildung 3.87 mit einem Quadrat ■ markierten Punkte stammen aus dieser Arbeit, mit einem Dreieck ▲ gekennzeichnete Daten basieren auf Daten aus [75]. Es wurde der Leitfähigkeitsbereich zwischen  $10^{-5.5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  abgedeckt, in dem sich eine große Zahl bisher bekannter guter bis sehr guter

**Abbildung 3.87.:**

Übersicht über die Diffusionsvolumina  $V_{\text{diff}}^{90}$  in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit  $\sigma$ . Mit einem Quadrat ■ markierte Punkte stammen aus dieser Arbeit, mit einem Dreieck ▲ gekennzeichnete Daten basieren auf Daten aus [75]. Diese wurden bei Berechnung der Ausgleichsgerade nicht berücksichtigt. Ist keine Temperatur angegeben beziehen sich alle Werte auf 293 K.

Silberionenleiter bewegen. Die ermittelten Diffusionsvolumina liegen zwischen  $0.4 \text{ \AA}^3$  und  $3.5 \text{ \AA}^3$  pro Atom. Die Ausgleichsgerade wurde auf Basis aller in dieser Arbeit behandelten Substanzen berechnet. Es ist klar die Tendenz zu erkennen, dass die Diffusionsvolumina der Substanzen mit steigender Leitfähigkeit zunehmen. Dies ist auch zu erwarten, da mit steigender Mobilität der Ionen auch deren Delokalisation und damit ihr Platzbedarf steigen sollte. Innerhalb des Pearceit-Systems  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  ist gut zu erkennen, dass Substanzen mit vergleichbarer Leitfähigkeit auch ähnliche Werte für  $V_{\text{diff}}^{90}$  besitzen, siehe  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  und  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ . Dies gilt aber nicht nur für Verbindungen mit identischer Basisstruktur, sondern beispielsweise auch für  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  und  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , die kaum strukturelle Verwandschaft besitzen. An  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  ist gut die Temperaturabhängigkeit beider Größen zu erkennen. Bei 293 K beträgt die spezifischen Leitfähigkeit  $10^{-2.6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei einem mittleren Volumen von  $2.3 \text{ \AA}^3$ . Bei 390 K steigen diese Werte auf  $10^{-1.8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und  $3.1 \text{ \AA}^3$ . Die Daten für  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ,  $(\text{AgBr})_{1.25}\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  und  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  liegen zwar in der korrekten Größenordnung, allerdings bei vergleichsweise zu geringen Leitfähigkeitswerten. Da diese Verbindungen an anderen Messgeräten untersucht wurden, kann dieser Unterschied vermutlich durch den schon erwähnten systematischen Messfehler der in dieser Arbeit verwendeten Impedanzmessapparatur begründet werden, der stets etwa 0.5 bis 1 Größenordnung zu hohe Leitfähigkeitswerte liefert.

Es wurde ein systematischer Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und dem Diffusionsvolumen  $V_{\text{diff}}^{90}$  für Silberionenleiter gefunden, da sich auch  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  und  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$  gut einordnen lassen. Interessanterweise fügt sich das Wertepaar

des besten bisher bekannten Silberionenleiters  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ebenfalls gut in das Modell ein. Dies ist erstaunlich, da hier die mobilen Silberionen nicht wie in den anderen Verbindungen von Chalkogenatomen koordiniert werden, sondern Iodatome als nächste Nachbarn vorliegen. Diese besitzen andere chemische Wechselwirkungen mit den Silberatomen, was aber scheinbar keine signifikante Auswirkung auf die Gültigkeit des Diffusionsvolumenmodells besitzt. Eine relativ deutliche Abweichung vom annähernd linearen Zusammenhang der Messwerte zeigt  $\beta\text{-AgI}$ . Der Grund könnte in der schlechten Qualität des Einkristalldatensatzes (partiell pseudomeroedrische Vierlingsbildung, siehe Kapitel 3.7) zu finden sein. Das erstellte Modell scheint strukturübergreifend für Silberionenleiter gültig zu sein. Um diese Annahme zu bestätigen, müssen natürlich noch weitere Systeme untersucht und die entsprechenden Diffusionsvolumina berechnet werden. Ebenfalls sollten theoretische Überlegungen folgen, die das hier aufgestellte Modell mit geläufigen Diffusionsmodellen verknüpfen. Besonders interessant scheint die Volumenberechnung für Alkalimetallionenleiter, auch wenn hier vermutlich besonders bei den leichten Vertretern dieser Gruppe aufgrund der geringen Elektronenzahl mit Problemen bei der Kristallstrukturbestimmung zu rechnen ist. Der Einfluss des Drehtürmechanismus und des Volumeneffektes in Alkalimetallionenleitern mit rotationsfehlgeordneten komplexen Anionen zum Beispiel scheint gut verstanden [2]. Weiterhin ist allgemein bekannt, dass mobile Lithiumionen in schichtartig aufgebauten Alkalimetallhalogeniden eine geringere Leitfähigkeit besitzen als etwa Natrium- oder Kaliumionen. Der Grund hierfür ist, dass die kleineren Lithiumionen in eine stärkere Wechselwirkung mit den umgebenden Ionen treten und dadurch ihre Mobilität eingeschränkt wird. Diese beiden Theorien sind in sich schlüssig und erklären die beobachteten Phänomene gut. Welche Ergebnisse die Anwendung des Diffusionsvolumenmodells auf diese Systeme liefern könnte, ist bisher allerdings schwer abzuschätzen. Die Erstellung eines zu Abbildung 3.87 analogen Zusammenhangs für jede Atomsorte erscheint möglich. Sollte sich der Ladungstransportmechanismus anderer Substanzen allerdings deutlich von den hier untersuchten Verbindungen unterscheiden, ist es auch vorstellbar, dass das hier aufgestellte Modell nicht anwendbar ist.

## 4. Münzmetallthiophosphate

### 4.1. $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$

#### 4.1.1. Synthese

Silber, Gold, Phosphor und Schwefel wurden im Verhältnis 2:1:1:4 in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen und bei 1073 K sieben Tage getempert. Ein zweiphasiges Produkt aus gelbem Pulver und orange gefärbten Brocken hatte sich gebildet. Die Probe wurde gemörser und innerhalb von vier Tagen von 623 K auf 823 K aufgeheizt. Bis 773 K zeigte sich keine optisch erkennbare Veränderung an der Substanz, bei 823 K war sie leicht geschmolzen. An einem gelben Splitter des Regulus wurde die Einkristallmessung durchgeführt.

$\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$  kann aus den Elementen im entsprechenden Verhältnis dargestellt werden. Dazu werden die Edukte in einer Quarzglasampulle innerhalb von sieben Tagen langsam auf 973 K aufgeheizt, die erhaltenen dunkle Schmelze wird gemörser und erneut 18 Tage bei 623 K getempert. Ein rot-gelbes Produkt ist entstanden, dass sich beim erneuten Mörsern gelb verfärbt.

#### 4.1.2. Einkristallstrukturanalyse

Ein gelber Splitter wurde vom Regulus isoliert, mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert und auf einem STOE-IPDS I Einkristalldiffraktometer vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS [19], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Verfeinerung der Reflexintensitäten ergab sich die Zusammensetzung  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Die Daten der Einkristalluntersuchung sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit den Zellkonstanten  $a = 23.739(2)$  Å,  $b = 6.4494(6)$  Å,  $c = 38.749(3)$  Å,  $\beta = 91.717(8)^\circ$  und  $Z = 8$ . Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0440 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.1215 für 4328 symmetrieeunabhängige Reflexe und 376 Parameter. In Tabelle 4.2 und den Tabellen A.53 bis A.57 sind weitere Daten aufgeführt. Wie man diesen Tabellen entnehmen kann, wurden die Silberpositionen unter Verwendung nichtharmonischer Parameter bis zu 5. Ordnung nach der Gram Charlier Erweiterung [35] verfeinert. Eine Goldlage ( $\text{Au}4$ ) und zwei Silberlagen ( $\text{Ag}2$  und  $\text{Ag}9$ ) sind nicht vollständig besetzt. Unter Berücksichtigung der Teilbesetzung dieser Lagen und der nötigen Elektroneutralität der Verbindung wurde der Besetzungs faktor der Lage  $\text{Au}4$  auf einem Wert von 0.5 (frei verfeinert 0.479(3)) festgehalten. Die Summe der Besetzungen der Lagen  $\text{Ag}2$  und  $\text{Ag}9$  wurde auf den Wert 1.0 festgelegt (frei verfeinert 0.95(2)). Sämtliche Winkel- und Abstandsangaben beziehen sich im Folgenden auf die Atomkoordinaten. Wenn man die beteiligten Baueinheiten in der Schreibweise der Summenformel berücksichtigt, lautet diese  $\text{Ag}_8\text{Au}_3(\text{PS}_4)(\text{P}_2\text{S}_7)_2$ . Die anionische Teilstruktur wird also aus  $\text{PS}_4^-$ - und  $\text{P}_2\text{S}_7$ -Einheiten aufgebaut. Eine  $\text{PS}_4$ -Einheit ist dreifach negativ geladen. Die vier Schwefelatome bilden einen Tetraeder um das zentrale Phosphoratom, wie man in Abbildung 4.1 sehen kann. Die P-S-Bindungsabstände betragen 2.030(4) Å (P2-S7), 2.083(4) Å (P2-S12), 2.088(4) Å

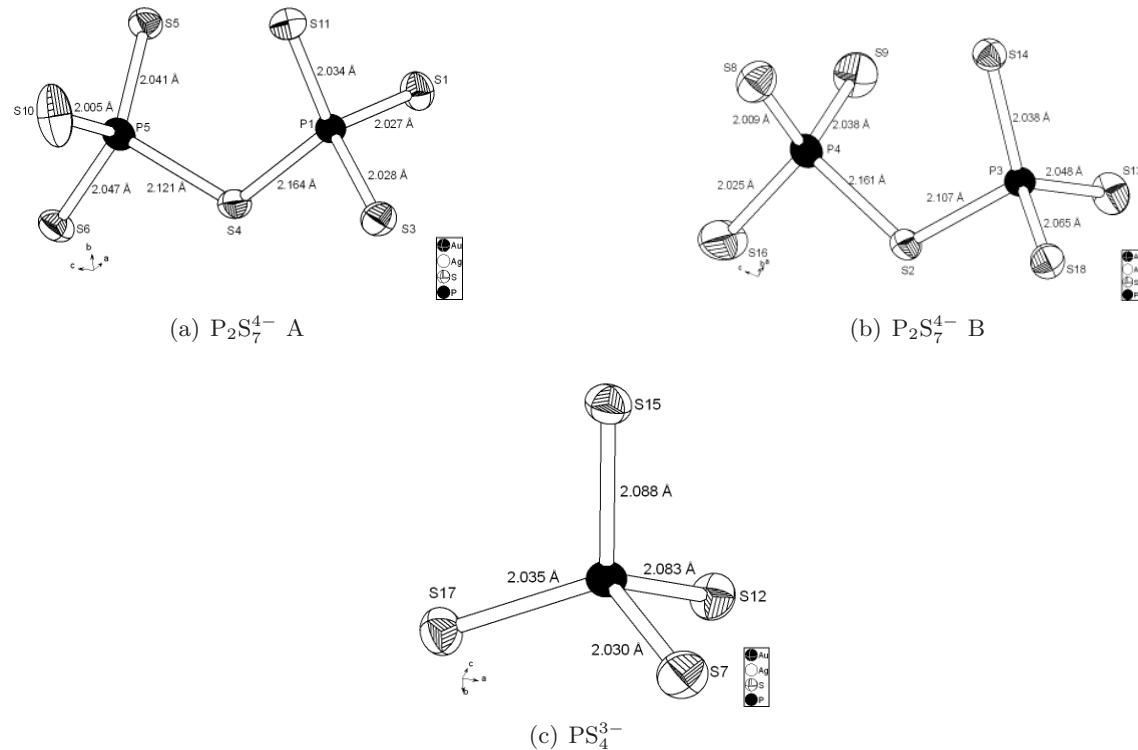
**Tabelle 4.1.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ 

Verbindung	$\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	2185.9
Kristallfarbe	gelb
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten	
$a$ / Å	23.739(2)
$b$ / Å	6.4494(6)
$c$ / Å	38.749(3)
$\beta$ / °	91.717(8)
$Z$	8
Volumen / Å <sup>3</sup>	5930(2)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	4.9
Diffraktometer	STOE IPDS MoK <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator
Winkel-Bereich / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 360.0, 0.8
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]
Absorptionskoeffizient	
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	19.339
Temperatur / K	293
$2\Theta$ -Bereich / °	3.3 – 52.1
$hkl$ -Bereich	$-29 \leq h \leq 28; -7 \leq k \leq 7; -47 \leq l \leq 46$
Anzahl Reflexe	19022
unabh. Reflexe	5719
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	4328
$R_{int}$ , $R_\sigma$	0.0449, 0.0405
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]
Programm	JANA 2000 [22]
Wichtungsschema	$\sigma$
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0440
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.1215
$R_1$ (alle)	0.0576
$wR_2$ (alle)	0.1281
Parameter	376
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	1.23
Goof (alle)	1.12
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	1.66
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-1.25

**Tabelle 4.2.:**

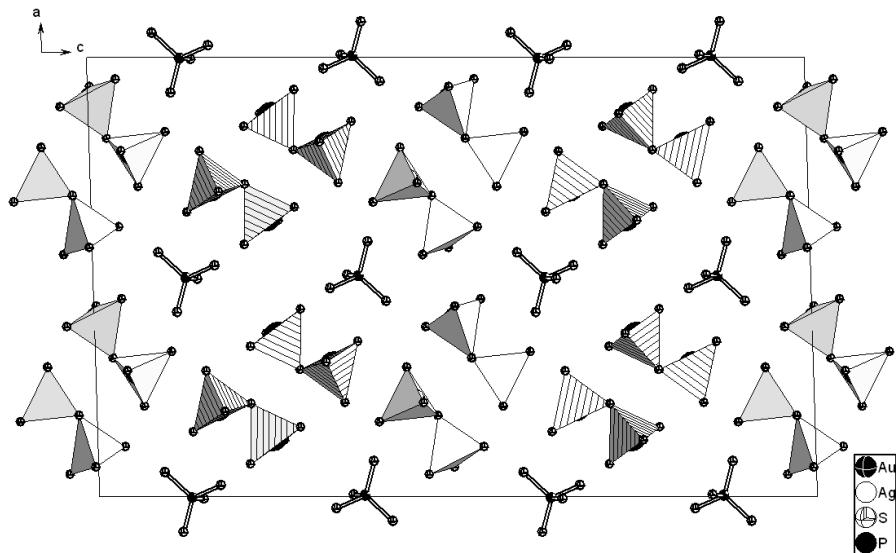
Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Die Lage Au2 nimmt die Wyckoff-Position 2 ein, alle anderen Lagen tragen die Symmetriekennung 1.

Atom	Besetzung	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{eq}$
Au1	1	0.42195(2)	0.15367(9)	0.18369(1)	0.0316(1)
Au2	1	1/2	0.0487(1)	1/4	0.0296(2)
Au3	1	0.44962(2)	0.65889(9)	0.20565(1)	0.0327(1)
Au4	1/2	0.19468(4)	0.2165(2)	0.86594(3)	0.0381(3)
Ag1	1	0.52072(7)	0.7422(4)	0.04951(8)	0.0741(6)
Ag2	0.589(7)	0.2256(2)	0.4210(9)	0.8322(1)	0.135(3)
Ag3	1	0.3421(2)	0.4155(7)	0.87647(6)	0.079(1)
Ag4	1	0.44061(5)	0.9492(2)	0.10042(3)	0.0465(4)
Ag5	1	0.39492(9)	0.4155(3)	0.05915(5)	0.0511(5)
Ag6	1	0.2843(1)	0.9571(4)	0.91867(5)	0.0689(5)
Ag7	1	0.34306(9)	0.3901(2)	0.98529(4)	0.0557(4)
Ag8	1	0.5935(1)	0.4443(2)	0.20663(6)	0.0686(5)
Ag9	0.411	0.1689(4)	0.317(1)	0.3268(1)	0.155(5)
S1	1	0.3862(1)	0.0579(5)	0.96162(8)	0.0312(9)
S2	1	0.2889(1)	0.9234(5)	0.28468(8)	0.0306(9)
S3	1	0.4329(1)	0.6269(5)	0.00350(8)	0.0307(9)
S4	1	0.3153(1)	0.8416(5)	0.02486(9)	0.0311(9)
S5	1	0.2863(1)	0.3471(5)	0.04437(8)	0.0280(8)
S6	1	0.2056(1)	0.9368(5)	0.06666(8)	0.0298(9)
S7	1	0.5553(1)	0.4742(6)	0.09229(8)	0.0324(9)
S8	1	0.3531(1)	0.9788(6)	0.36637(9)	0.038(1)
S9	1	0.3060(2)	0.4000(6)	0.3214(1)	0.043(1)
S10	1	0.3299(1)	0.0035(8)	0.10675(9)	0.052(1)
S11	1	0.4495(1)	0.0877(5)	0.03964(8)	0.0279(8)
S12	1	0.5263(1)	0.6532(5)	0.17008(7)	0.0267(8)
S13	1	0.3418(1)	0.1518(6)	0.21647(9)	0.0345(9)
S14	1	0.5739(1)	0.0560(5)	0.21209(7)	0.0258(8)
S15	1	0.4952(1)	0.1553(5)	0.14545(7)	0.0267(8)
S16	1	0.2143(2)	0.051(1)	0.3460(2)	0.094(2)
S17	1	0.4193(1)	0.5729(5)	0.11599(8)	0.0279(8)
S18	1	0.3709(1)	0.6491(5)	0.23958(8)	0.0293(8)
P1	1	0.3990(1)	0.9140(5)	0.00770(7)	0.0222(8)
P2	1	0.4973(1)	0.4647(5)	0.12967(7)	0.0210(8)
P3	1	0.3625(1)	0.9520(5)	0.25594(7)	0.0224(8)
P4	1	0.2953(1)	0.0942(5)	0.33262(8)	0.0283(9)
P5	1	0.2857(1)	0.0500(5)	0.06255(8)	0.0259(8)

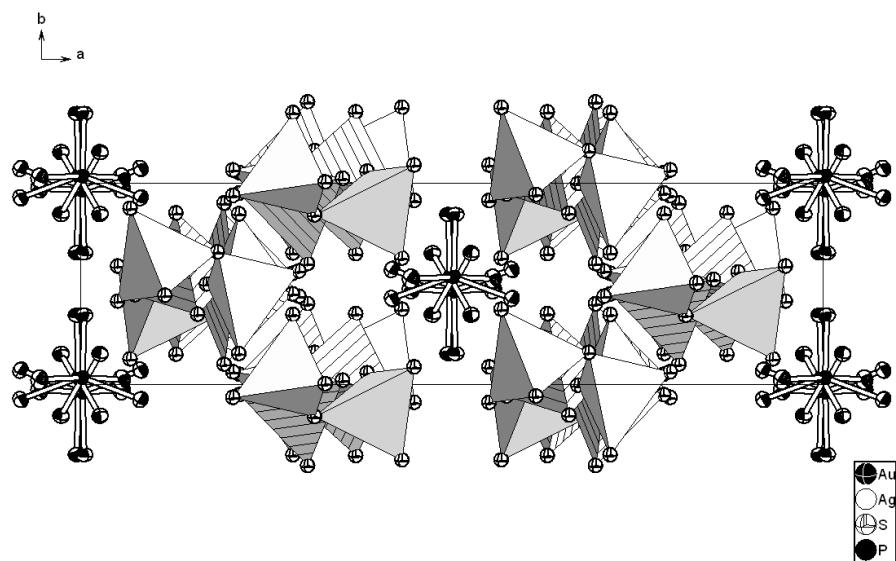


**Abbildung 4.1.:** Anionische Baueinheiten in  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$

(P2-S15) und  $2.035(4)$  Å (P2-S17) und liegen damit im zu erwartenden Bereich für Thiophosphatverbindungen. Die Bindungswinkel am P2-Atom weichen zwar mit  $107.6(2)$  ° (S7-P2-S12),  $105.1(2)$  ° (S7-P2-S15),  $115.8(2)$  ° (S7-P2-S17),  $110.4(2)$  ° (S12-P2-S15),  $105.9(2)$  ° (S12-P2-S17) und  $112.0(2)$  ° (S15-P2-S17) alle geringfügig vom Bindungswinkel in einem idealen Tetraeder ( $109.47$  °) ab, aber liegen ebenfalls in den bekannten Bereichen für Thiophosphate. Das zweite anionische Bauelement in der Struktur sind zwei voneinander symmetrieunabhängige  $P_2S_7$ -Einheiten. Eine derartige Baugruppe ist aus zwei eckenverknüpften  $PS_4$ -Tetraedern aufgebaut und trägt vier negative Ladungen. Die zwei verschiedenen Typen sind in Abbildung 4.1 dargestellt und werden im weiteren Verlauf mit Typ A und Typ B bezeichnet. Die Bindungsabstände liegen mit  $2.005(5)$  Å (S10-P5) bis  $2.163(4)$  Å (P1-S4) größtenteils im gewohnten Bereich. Die vergrößerten Bindungsabstände an den verknüpfenden Schwefelatomen S2 und S4 mit Bindungslängen größer  $2.1$  Å, sind auch schon in anderen Strukturen beobachtet worden [76]. Die Bindungswinkel innerhalb der Tetraeder liegen zwischen  $96.1$  ° (S16-P4-S2) und  $117.5$  ° (S11-P1-S4). Die verknüpfenden Atome S2 und S4 bilden zusammen mit den Phosphoratomen einen Winkel von  $111.8$  ° bzw.  $113.7$  °. Diese Abweichung vom idealen Tetraederwinkel kann durch die vergrößerten Platzbedarf der freien Elektronenpaare an den verbrückenden Schwefelatomen erklärt werden. Die anionischen Baueinheiten lagern sich wie in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.3 gezeigt in der Struktur an. Die  $PS_4$ -Einheiten liegen etwa auf Höhe  $x \approx 0$  und  $x \approx 1/2$  in der Elementarzelle. Zwischen den  $PS_4$ -Tetraedern befinden sich abwechselnd Paare von  $P_2S_7$ -Einheiten gleichen Typs. Alle Goldatome in der Struktur sind mit Bindungswinkeln von  $173.5(1)$  ° (S15-Au1-S13) bis  $177.7(1)$  ° (S14-Au2-S14) nahezu linear von zwei Schwefelatomen koordiniert, was typisch für Gold(I)-Verbindungen ist. Der Au-S-Bindungsabstand

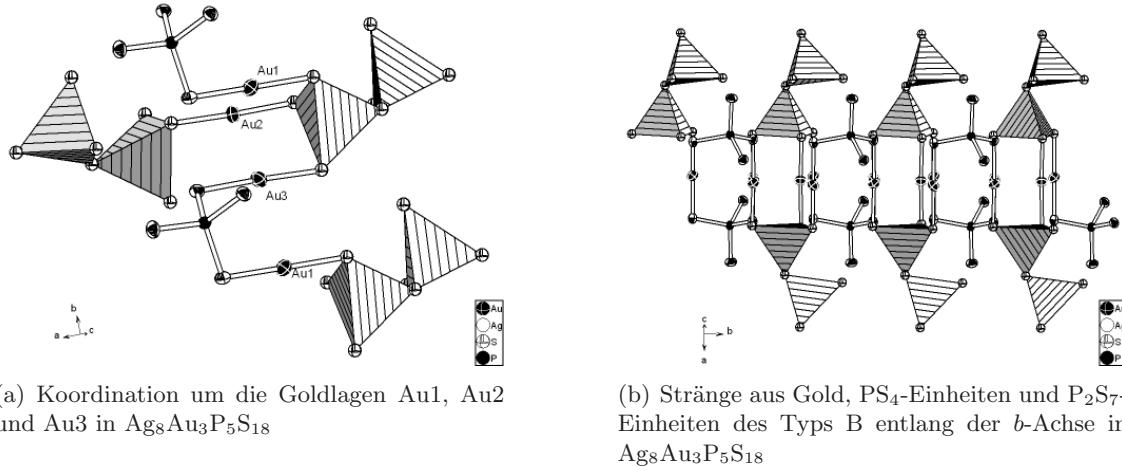
**Abbildung 4.2.:**

Anionische Baueinheiten in  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Blick entlang der  $b$ -Achse.  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten des Typs B sind als schraffierte Tetraeder,  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten des Typs A sind als nicht schraffierte Tetraeder dargestellt.

**Abbildung 4.3.:**

Anionische Baueinheiten in  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Blick entlang der  $c$ -Achse.  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten des Typs B sind als schraffierte Tetraeder,  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten des Typs A sind als nicht schraffierte Tetraeder dargestellt.

liegt bei den Lagen Au1, Au2 und Au3 jeweils bei 2.32 Å. Unter Verwendung von Shannons S<sup>2-</sup>-Radius von 1.7 Å [77] ergibt sich daraus für die Goldatome ein Radius von 0.62 Å. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Shannons Ionenradius für Au(I) in Schwefelverbindungen (0.58 Å bei einer linearen Zweierkoordination). Eine Sonderstellung nimmt die halb besetzte Lage Au4 ein. Hier betragen die Abstände zu den Atomen S10 und S16 nur 2.182(5) und 1.950(8) Å. Diese sind ungewöhnlich kurz für Gold-Schwefel-Bindungen. Auf die Position Au4 und eine in der näheren Umgebung vorliegende Teilbesetzung der Lagen wird im späteren Verlauf noch eingegangen und aus diesem Grund für die Beschreibung der folgenden Struktureinheiten nicht berücksichtigt. Alle P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Einheiten des Typs B sind über drei Goldatome (Au1, Au2 und Au3) an den freien Ecken eines Tetraeders mit zwei PS<sub>4</sub>-Tetraedern und einer weiteren P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Einheit des Typs B verknüpft. Jede PS<sub>4</sub>-Einheit

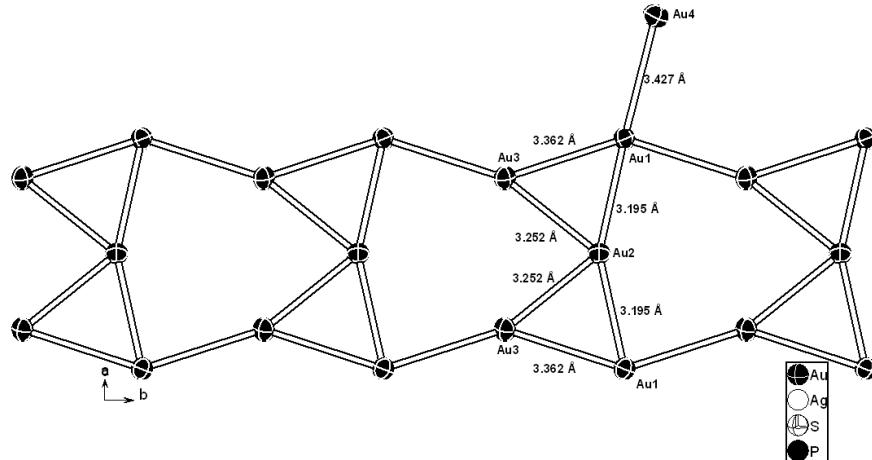


**Abbildung 4.4.:**

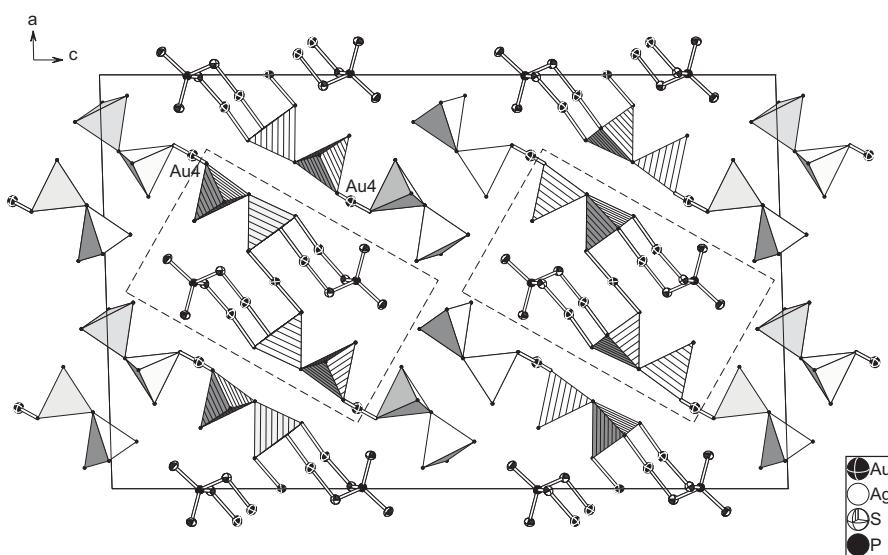
Koordinationssphäre der Goldatome Au1, Au2 und Au3 in Ag<sub>8</sub>Au<sub>3</sub>P<sub>5</sub>S<sub>18</sub>.

ist über zwei Goldbrücken (Au1, Au3) mit zwei P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Einheiten des Typs B verbunden. Abbildung 4.4 zeigt diese Bindungssituation. Folglich ist in der Struktur ein Strang aus Goldatomen entlang der *b*-Achse vorhanden, siehe Abbildung 4.5, der von PS<sub>4</sub>-Einheiten und P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Einheiten des Typs B umschlossen wird (Abbildung 4.4). In Abbildung 4.6 ist die Anordnung der Stränge innerhalb der Elementarzelle dargestellt, die Stränge sind durch eine Linie umrahmt. Bei Gold-Gold-Wechselwirkungen im Bereich von 3.0 Å spricht man häufig von Auophilie, die Gold-Gold-Bindungsabstände innerhalb des Stranges in Ag<sub>8</sub>Au<sub>3</sub>P<sub>5</sub>S<sub>18</sub> liegen mit etwa 3.2 bis 3.4 Å außerhalb dieses Bereiches. Wenn man die teilbesetzte Lage Au4 nicht berücksichtigt, sind die P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Einheiten des Typs A nur von Silberatomen umgeben. Die Silberatome in der Struktur sind mit Ausnahme der teilbesetzten Lagen Ag2 und Ag9 alle von vier Schwefelatomen im Bereich zwischen 2.4 und 3.0 Å in teilweise stark verzerrt tetraedrischer Koordination umgeben. In Abbildung 4.7 sind die Bindungsverhältnisse dargestellt. Die negativ geladenen P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>- und PS<sub>4</sub>-Baueinheiten werden durch die Silberlagen voneinander getrennt.

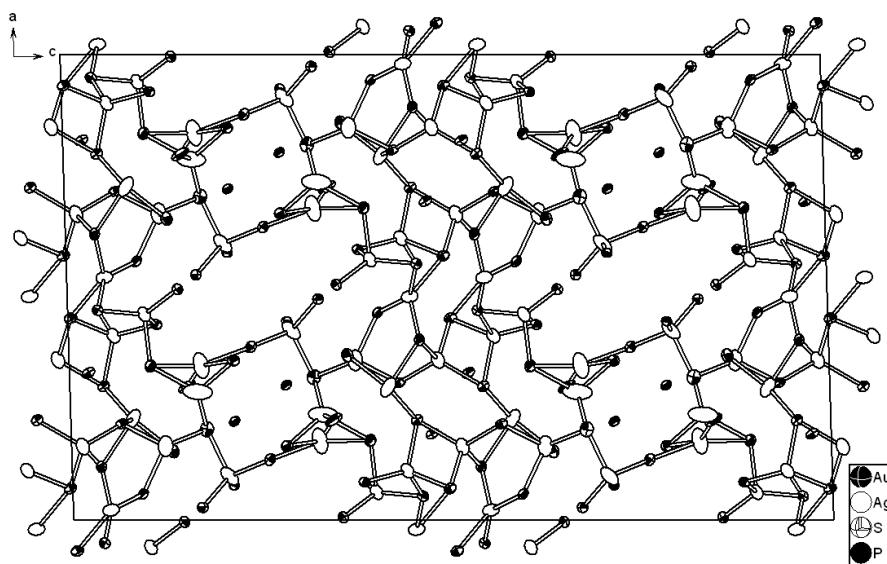
Eine Sonderstellung nehmen, wie schon erwähnt, die Lagen Au4, Ag2 und Ag9 ein. Die Bindungssituation in diesem Bereich ist in Abbildung 4.8(a) und Abbildung 4.8(b) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch diese drei Atomlagen je zwei P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>-Einheiten des Typs A und B verknüpft werden. Die Strukturverfeinerung in diesem Bereich wies einige Probleme auf. Die Metalllagen waren nicht vollständig besetzt, die anisotropen Auslenkungsparameter des Ag9 waren ungewöhnlich groß und einige Bindungsabstände wiesen

**Abbildung 4.5.:**

Strang aus Goldatomen in  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Exemplarisch ist die teilbesetzte Position Au4 gezeigt.

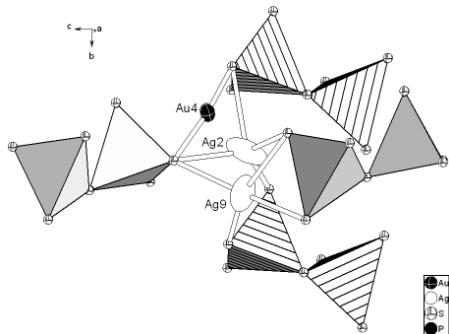
**Abbildung 4.6.:**

Gold-Phosphor-Schwefel-Struktur in  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Blick entlang der b-Achse.  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten des Typs B sind als schraffierte Tetraeder,  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten des Typs A sind als nicht schraffierte Tetraeder dargestellt.

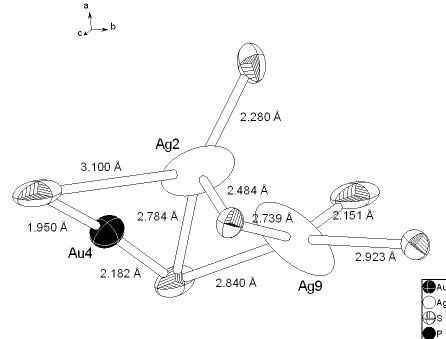


**Abbildung 4.7.:** Silber-Schwefel-Teilstruktur in  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$

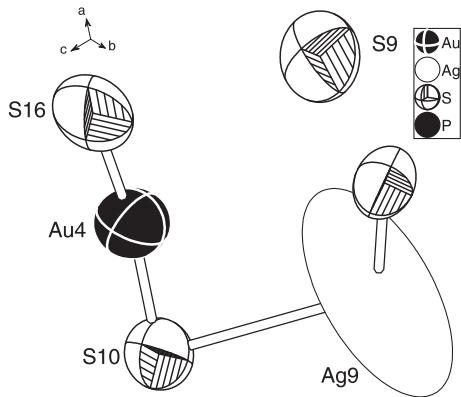
ungewöhnliche Werte auf. Letztendlich erwies sich folgende Beschreibung als sinnvoll. An dieser Stelle liegen eine Fehlordnung und eine damit verbundene Splitbesetzung der Lagen vor. Die Lage Au4 ist zu 50 % besetzt, die Lage Ag2 zu 59 % und die Lage Ag9 zu 41 %. Die Abstände der Position Au4 zu den benachbarten Schwefelatomen sind mit 2.182(5) Å bzw. 1.950(8) Å erstaunlich kurz für linear koordiniertes Gold(I). Da die bekannten Silber-Schwefel-Abstände für linear koordiniertes Silber(I) noch größer sind als die entsprechenden Gold-Schwefel-Abstände wurde diese Position als eine Goldlage verfeinert. Die Lage Ag2 ist lediglich 2.010(5) Å von der Lage Au4 entfernt. Ihre verzerrt tetraedrische Koordination ist typisch für Silber. Die Bindungsabstände sind Abbildung 4.8(b) zu entnehmen. Ebenso ist die Lage Ag2 wiederum nur 2.17(1) Å von der nächsten Silberposition Ag9 entfernt. Diese Lage zeigt deutliche anisotrope Auslenkungsanteile und ist annähernd quadratisch planar von vier Schwefelatomen umgeben. Bei anisotroper Verfeinerung verbleibt ein Restelektronenpeak von etwa 8 e in der Nähe der Ag2-Lage. Dieser konnte durch das Hinzufügen nichtharmonischer Parameter dritter, vierter und fünfter Ordnung beschrieben werden. Gewohnte Silber-Silber- bzw. Silber-Gold-Abstände bewegen sich im Bereich größer etwa 3 Å, das bedeutet, die Lagen Ag2, Ag9 und Au4 können nicht alle zur selben Zeit besetzt sein. Ein plausibles Modell ist, dass entweder die Lagen Au4 und Ag9 voll besetzt sind (Abbildung 4.8(c)), oder die Lage Ag2 ist besetzt und die beiden anderen Lagen sind leer (Abbildung 4.8(d)). Das gemittelte Ergebnis (Abbildung 4.8(e)) würde die Strukturrechnung richtig beschreiben. Die Fehlordnung im System macht sich auch durch die ungewöhnlich großen Auslenkungsparameter der Schwefelatome bemerkbar. Um die Bindungssituation anschaulicher darstellen zu können, wurden mit dem Programm Jana2000 [22] JPDF-Karten berechnet und mit Hilfe des Programms Tecplot [74] visualisiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.8(f) gezeigt. Bei den Gold- und Schwefelatome wird eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % dargestellt, bei den Silberlagen beträgt die Darstellungsgrenze für die Isoflächen 95.6 %. Man erkennt deutlich, dass sich bei der Ag2-Lage die Tendenz abzeichnet, die linear koordinierte Position zwischen den Schwefelatomen S9 und S13 zu besetzen. Dies ist auch nachvollziehbar, da bei einer Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern hier nicht beschreibbare Elektronendichte zurückblieb. Erst durch Auslenkungsparameter höherer Ordnungen



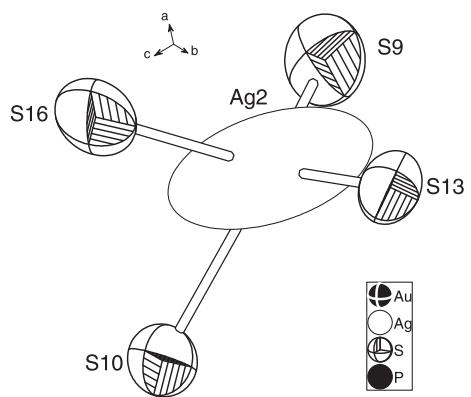
(a) Anionische Umgebung der Lagen Ag2, Ag9 und Au4.



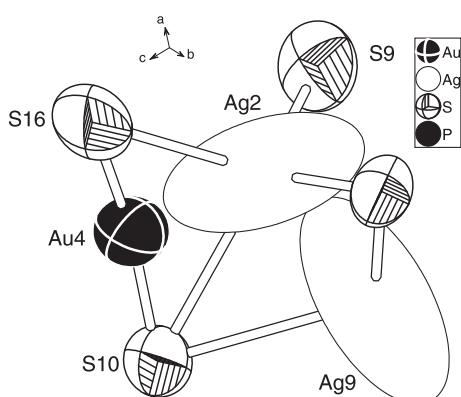
(b) Koordinationssphäre der Lagen Ag2, Ag9 und Au4 mit interatomaren Abständen.



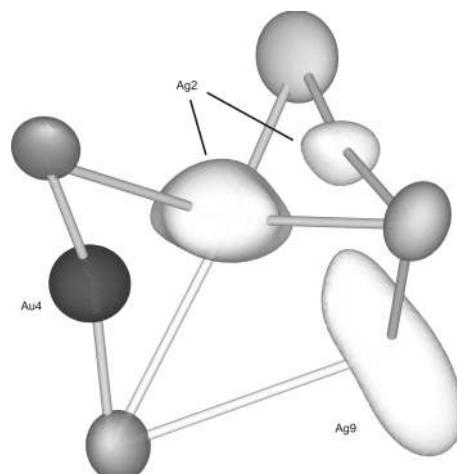
(c) Hypothetische Bindungssituation bei vollständiger Besetzung der Lagen Au4 und Ag9. Ag2 unbesetzt.



(d) Hypothetische Bindungssituation bei vollständiger Besetzung der Lage Ag2. Ag9 und Au4 unbesetzt.



(e) Gemittelte Bindungssituation als Ergebnis der Strukturverfeinerung. Lagen Au4, Ag2 und Ag9 teilbesetzt.



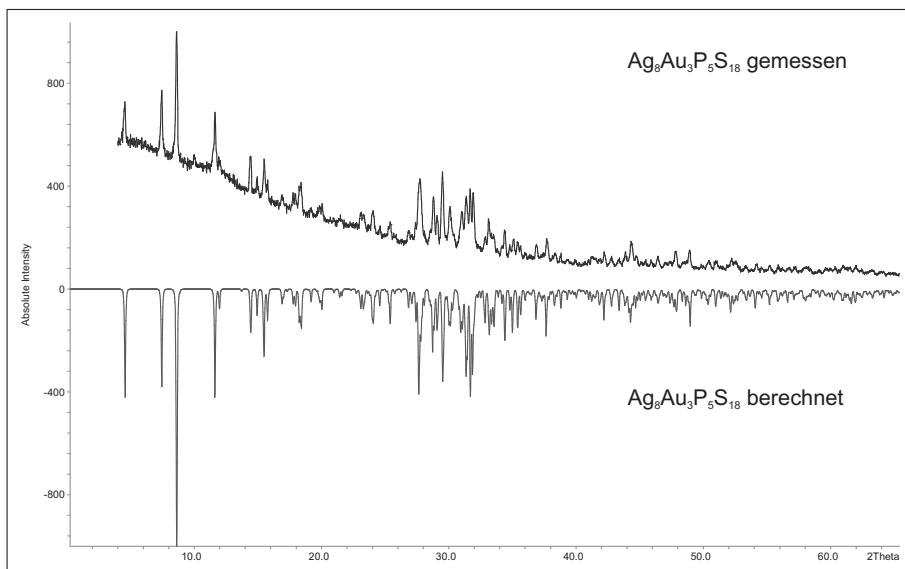
(f) Abbildung der JPD-Funktion der gemittelten Bindungssituation. Lagen Au4, Ag2 und Ag9 teilbesetzt.

#### Abbildung 4.8.:

Bindungssituation um die Lagen Ag2, Ag9 und Au4 in  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Die Darstellungsgrenze für die Isoflächen liegt bei 90%.

wird diese beschrieben. Allgemein kann man sagen, dass die Elektronendichte stark über die Lagen Ag<sub>2</sub> und Ag<sub>9</sub> delokalisiert ist.

Abbildung 4.9 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Ag<sub>8</sub>Au<sub>3</sub>P<sub>5</sub>S<sub>18</sub>. Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Bei höheren Werten für 2θ waren kaum mehr Beugungsintensitäten detektierbar. Auf Basis des Pulverdiffraktogramms war es nicht möglich zu entscheiden, ob die am Einkristall beobachtete Fehlordnung auch in der untersuchten Bulkphase vorhanden ist.



**Abbildung 4.9.:**

Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von Ag<sub>8</sub>Au<sub>3</sub>P<sub>5</sub>S<sub>18</sub>.

## 4.2. Ag<sub>5-x</sub>Au<sub>1+x</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, x ≈ 0.28

### 4.2.1. Synthese

Ag<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> [78] und AuPS<sub>4</sub> [79] wurden aus den Elementen in den entsprechenden Verhältnissen in evakuierten Glasampullen dargestellt. Die phasenreinen Edukte wurden gemörsert, im Verhältnis 1:1 zu einer Tablette gepresst, eingeschmolzen und fünf Monate bei 653 K getempert. Auf dem hellbraunen Pressling waren gelbe (Ag<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub>) und orange Kristalle aufgewachsen.

### 4.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Zwei orange Kristalle wurden vom Regulus isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Diese wurden auf einem STOE-IPDS I bei 293 K bzw. 123 K vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS [19], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Strukturoptimierung ergaben sich die Zusammensetzungen Ag<sub>4.72</sub>Au<sub>1.28</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Kristall 1 293 K) und Ag<sub>4.73</sub>Au<sub>1.27</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Kristall 2 123 K). Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 geben die Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. Die Tabellen A.58 bis A.61 enthalten weitere Informationen zu den Einkristallstrukturbestimmungen.

**Tabelle 4.3.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$ 

Verbindung	$\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$	
Angepasste Zusammensetzung	$\text{Ag}_{4.72(1)}\text{Au}_{1.28(1)}(\text{PS}_4)_2$	$\text{Ag}_{4.73(1)}\text{Au}_{1.27(1)}(\text{PS}_4)_2$
Freie verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ag}_{4.76(1)}\text{Au}_{1.26(2)}(\text{PS}_4)_2$	$\text{Ag}_{4.70(1)}\text{Au}_{1.28(2)}(\text{PS}_4)_2$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1079.7(1)	1078.9(1)
Kristallfarbe	orange	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2/c$ (Nr. 13)	
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten		
$a$ / Å	19.500(4)	19.484(3)
$b$ / Å	8.890(2)	8.872(1)
$c$ / Å	17.866(4)	17.790(3)
$\beta$ / °	117.31(3)	116.79(2)
$Z$	8	
Volumen / Å <sup>3</sup>	2751.9(7)	2745.2(8)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	5.21(1)	5.22(1)
Diffraktometer	STOE IPDS MoK <sub>α</sub> , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator	
Winkelbereich $\varphi$ / °, $\Delta\varphi$ / °	0.0 – 180.0, 1.0	0.0 – 201.0, 1.0
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]	
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>	21.579	21.567
Temperatur / K	293	123
$2\Theta$ -Bereich / °	3.8 – 56.3	
$hkl$ -Bereich	$-25 \leq h \leq 25; -11 \leq k \leq 10; -23 \leq l \leq 22$	
Anzahl Reflexe	23419	26337
unabh. Reflexe	6655	6332
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	4106	4075
$R_{int}$ , $R_\sigma$	0.0676, 0.803	0.0812, 0.835
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; Gram-Charlier nicht-harmonische Erweiterung [35]	
Programm	Jana2000 [22]	
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0370	0.0408
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0759	0.0860
$R_1$ (alle)	0.0636	0.0616
$wR_2$ (alle)	0.0822	0.0913
Parameter	310	
Goof (alle)	1.09	1.18
Wichtungsschema	$\sigma$	
Zwillingsanteile	0.511(1) : 0.489(1)	0.513(1) : 0.487(1)
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	1.64	1.69
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-1.38	-1.82

**Tabelle 4.4.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  
 $\text{Ag}_{4.72(1)}\text{Au}_{1.28(1)}(\text{PS}_4)_2$  298 K.

Atom	Wyckoff	Besetzung	$x$	$y$	$z$	$U^{eq}$
Au1	4g	1	0.32546(4)	0.86810(8)	0.08879(4)	0.0242(4)
Au2	4g	1	0.17603(4)	0.85673(8)	0.26485(4)	0.0256(4)
Au1a	4g	0.237(9)	0.0487(3)	0.0796(5)	0.1110(5)	0.028(2)
Au2a	4g	0.321(9)	0.4499(2)	0.0877(4)	0.0596(3)	0.030(1)
Ag1	4g	0.763	0.0712(2)	0.1065(3)	0.1540(4)	0.037(1)
Ag2	4g	0.679	0.4288(2)	0.1179(4)	0.0819(3)	0.036(1)
Ag3	4g	1	0.2500(1)	0.7392(3)	0.9123(2)	0.0448(8)
Ag4	4g	1	0.2458(2)	0.7124(3)	0.1656(2)	0.0420(9)
Ag5	4g	1	0.2538(2)	0.7017(3)	0.4210(2)	0.072(1)
Ag6	4g	1	0.2484(2)	0.2793(3)	0.1626(2)	0.0471(9)
Ag7	4g	1	0.4739(1)	0.7863(2)	0.0694(1)	0.0507(8)
Ag8	4g	1	0.0262(1)	0.7798(2)	0.0964(1)	0.0504(9)
Ag9	4g	1	0.05826(9)	0.6427(2)	0.8828(1)	0.0454(8)
Ag10	4g	1	0.5584(1)	0.3587(2)	0.1764(1)	0.0485(7)
P1	4g	1	0.1298(5)	0.4885(5)	0.2339(6)	0.019(3)
P2	4g	1	0.6329(5)	0.0047(4)	0.1505(6)	0.021(3)
P3	4g	1	0.8674(4)	0.0036(4)	0.0139(6)	0.018(2)
P4	4g	1	0.3709(4)	0.4991(4)	0.1048(6)	0.017(3)
S1	4g	1	0.1082(3)	0.6703(5)	0.2956(4)	0.026(2)
S2	4g	1	0.4506(5)	0.4978(4)	0.0577(6)	0.023(3)
S3	4g	1	0.0499(5)	0.4928(4)	0.1107(6)	0.023(3)
S4	4g	1	0.5479(5)	0.9887(5)	0.1885(5)	0.021(2)
S5	4g	1	0.2409(5)	0.4942(4)	0.2509(6)	0.023(3)
S6	4g	1	0.6239(3)	0.2097(5)	0.0923(4)	0.024(2)
S7	4g	1	0.6178(3)	0.2989(5)	0.3302(4)	0.022(2)
S8	4g	1	0.9493(5)	0.9793(5)	0.1396(6)	0.025(2)
S9	4g	1	0.2581(5)	0.5121(5)	0.0113(6)	0.026(3)
S10	4g	1	0.2618(5)	0.0028(4)	0.2398(6)	0.024(2)
S11	4g	1	0.2377(5)	0.0181(5)	0.9799(5)	0.024(3)
S12	4g	1	0.3770(4)	0.8181(5)	0.4256(4)	0.027(2)
S13	4g	1	0.1211(4)	0.7909(5)	0.0291(4)	0.025(2)
S14	4g	1	0.1158(3)	0.7103(5)	0.7867(4)	0.024(2)
S15	4g	1	0.1184(4)	0.1803(5)	0.0481(4)	0.027(2)
S16	4g	1	0.3935(3)	0.6813(5)	0.1877(4)	0.021(2)

**Tabelle 4.5.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  
 $\text{Ag}_{4.73(1)}\text{Au}_{1.27(1)}(\text{PS}_4)_2$  123 K.

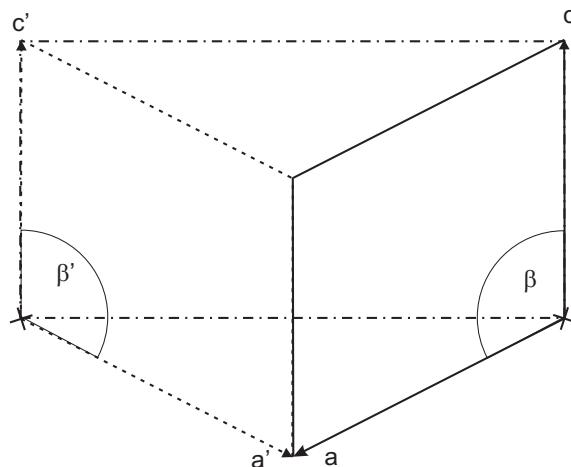
Atom	Wyckoff	Besetzung	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{eq}$
Au1	4g	1	0.32672(5)	0.86880(9)	0.08941(5)	0.0179(4)
Au2	4g	1	0.17463(5)	0.85756(9)	0.26341(5)	0.0179(4)
Au1a	4g	0.25(1)	0.0494(3)	0.0828(5)	0.1116(6)	0.019(2)
Au2a	4g	0.29(1)	0.4504(3)	0.0877(4)	0.0587(3)	0.016(1)
Ag1	4g	0.75	0.0710(2)	0.1077(3)	0.1541(4)	0.021(1)
Ag2	4g	0.71	0.4296(2)	0.1176(4)	0.0803(3)	0.023(1)
Ag3	4g	1	0.2506(2)	0.7397(2)	0.9141(2)	0.0250(8)
Ag4	4g	1	0.2471(2)	0.7118(2)	0.1660(2)	0.0251(8)
Ag5	4g	1	0.2531(2)	0.7035(2)	0.4218(2)	0.0324(9)
Ag6	4g	1	0.2485(2)	0.2820(2)	0.1626(2)	0.0281(9)
Ag7	4g	1	0.4730(1)	0.7880(2)	0.0684(1)	0.0304(8)
Ag8	4g	1	0.0274(1)	0.7819(2)	0.0962(1)	0.0279(8)
Ag9	4g	1	0.0579(1)	0.6446(2)	0.8827(1)	0.0265(7)
Ag10	4g	1	0.5580(1)	0.3568(2)	0.1759(1)	0.0287(7)
P1	4g	1	0.1295(6)	0.4896(5)	0.2339(8)	0.014(4)
P2	4g	1	0.6327(7)	0.0029(5)	0.1498(8)	0.017(4)
P3	4g	1	0.8665(6)	0.0024(5)	0.0146(8)	0.014(4)
P4	4g	1	0.3702(6)	0.4996(5)	0.1051(8)	0.018(4)
S1	4g	1	0.1074(4)	0.6712(6)	0.2956(4)	0.018(2)
S2	4g	1	0.4518(6)	0.4965(5)	0.0589(8)	0.017(3)
S3	4g	1	0.0514(7)	0.4928(5)	0.1111(7)	0.018(4)
S4	4g	1	0.5485(6)	0.9877(6)	0.1885(7)	0.018(3)
S5	4g	1	0.2414(7)	0.4952(5)	0.2540(7)	0.018(3)
S6	4g	1	0.6242(4)	0.2091(6)	0.0930(4)	0.020(2)
S7	4g	1	0.6179(4)	0.2967(6)	0.3306(4)	0.019(2)
S8	4g	1	0.9501(6)	0.9792(6)	0.1401(6)	0.020(3)
S9	4g	1	0.2583(7)	0.5125(5)	0.0115(7)	0.020(4)
S10	4g	1	0.2617(6)	0.0032(4)	0.2381(6)	0.016(3)
S11	4g	1	0.2385(6)	0.0196(6)	0.9808(6)	0.020(3)
S12	4g	1	0.3762(5)	0.8161(6)	0.4242(5)	0.020(2)
S13	4g	1	0.1226(4)	0.7898(6)	0.0303(4)	0.019(2)
S14	4g	1	0.1159(4)	0.7102(6)	0.7870(5)	0.019(2)
S15	4g	1	0.1193(4)	0.1826(6)	0.0490(4)	0.018(2)
S16	4g	1	0.3943(4)	0.6810(6)	0.1890(4)	0.020(2)

gen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $a = 19.500(4)$  Å,  $b = 8.890(2)$  Å,  $c = 17.866(4)$  Å ( $a = 19.484(3)$  Å,  $b = 8.872(1)$  Å,  $c = 17.790(3)$  Å bei 123 K) und  $Z = 8$ . Die Strukturverfeinerung bei 293 K konvergierte unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0370 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0759 für 4106 symmetrieunabhängige Reflexe und 310 Parameter ( $R_1$ -Wert = 0.0408 und  $wR_2$ -Wert = 0.0860 für 4075 symmetrieunabhängige Reflexe und 310 Parameter bei 123 K).

Während der Verfeinerung wurden zwei Silber-Gold-Splitlagen eingeführt, die mit Ag1-Au1a bzw. Ag2-Au2a gekennzeichnet wurden. Die Summe der beiden Besetzungen wurde auf einen Wert von jeweils 1 festgelegt. Bei der Bestimmung der Elementarzelle traten Probleme auf, die im Lauf der Verfeinerung auf eine vorhandene meroedrische Verzwilligung der Kristalle zurückzuführen waren. Die Beugungsintensitäten konnten entweder anhand einer primitiven monoklinen Zelle oder einer orthorhombischen Elementarzelle mit einer zentrierten Fläche indiziert werden. Beide Indizierungen ergaben ähnliche interne  $R$ -Werte. Eine Verfeinerung in der orthorhombischen Zelle war nicht möglich. In der monoklinen Aufstellung lieferte die Verfeinerung vernünftige Koordinationssphären für die Atome allerdings fielen die Gütefaktoren nicht unter 20 % bzw. 40 % für  $R_1$  bzw.  $wR_2$ . Nach Einfügen der Zwillingsmatrix  $M_{Ag_{5-x}Au_{1+x}(PS_4)_2}$  (Gleichung 4.1)

$$M_{Ag_{5-x}Au_{1+x}(PS_4)_2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

fielen die  $R$ -Werte innerhalb weniger Verfeinerungszyklen deutlich und nach der Einführung der Silber-Gold-Splitlagen konvergierten die Gütefaktoren schließlich bei den in Tabelle 4.3 aufgeführten Werten. Eine schematische Darstellung der Verzwilligung ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Es sind die Ausgangselementarzelle, die durch das Zwillingsge-

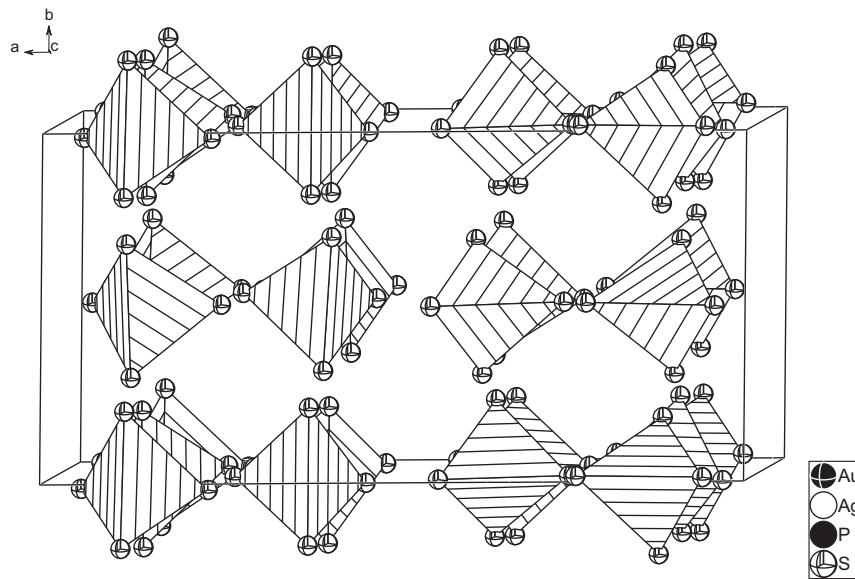


**Abbildung 4.10.:**

Schematische Darstellung der Verzwilligung in  $Ag_{5-x}Au_{1+x}(PS_4)_2$ . Dargestellt sind die Ausgangselementarzelle, die Zelle des Zwillingsindividuums und die Zelle der pseudo-orthorhombischen Elementarzelle mit Zentrierung einer Fläche.

setz erzeugte Elementarzelle und die pseudoorthorhombische Elementarzelle dargestellt, die auch während der Zellbestimmung gefunden wurde.

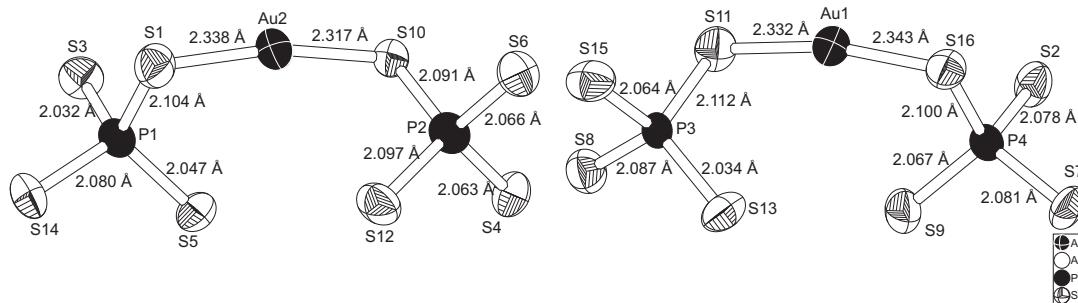
Im Folgenden wird die Kristallstruktur der Verbindung anhand der Raumtemperaturmessung mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{4.72}\text{Au}_{1.28}(\text{PS}_4)_2$  beschrieben. Im Anschluss daran wird auf die Unterschiede bezüglich der Tieftemperaturmessungen eingegangen. Vier kristallographisch unterschiedliche  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraeder bilden das anionische Gerüst der Kristallstruktur. Die Phosphoratome im Zentrum der Tetraeder liegen auf  $y \approx 0$  und  $y \approx 0.5$  und damit bildet sich eine schichtartige Anordnung der Tetraeder innerhalb der Zelle aus. Dies ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Phosphor-Schwefel-Bindungsabstände liegen



**Abbildung 4.11.:**

Anordnung der  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraeder in  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$  mit Blick entlang der  $c$ -Achse.  
Die Phosphoratome sind im Zentrum der Tetraeder lokalisiert.

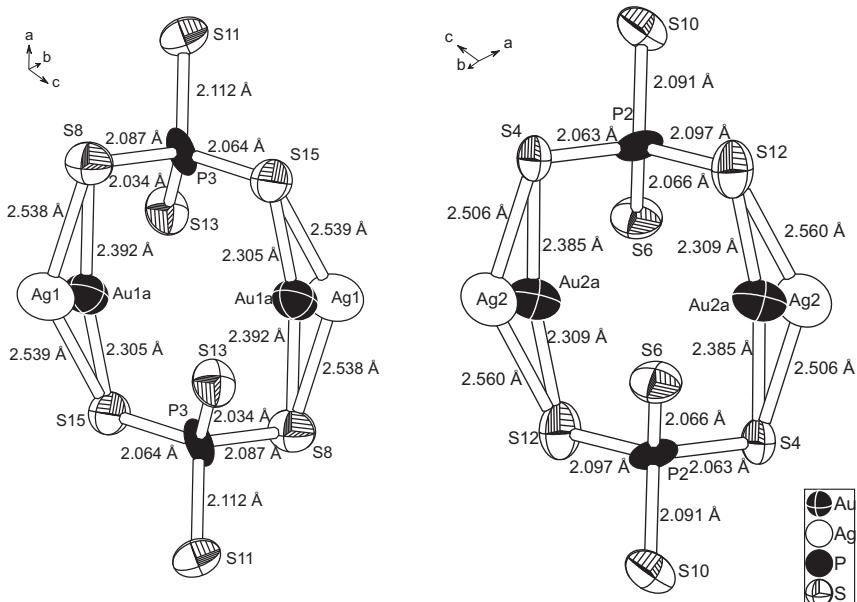
zwischen  $2.03(1)$  Å (P1-S3) und  $2.11(1)$  Å (P1-S1 und P3-S11). Dies sind, ebenso wie die vorliegenden Schwefel-Phosphor-Schwefel-Bindungswinkel, gängige Werte. Die größte Abweichung vom idealen Tetraederwinkel liegt mit  $116.3(6)^\circ$  an den Atomen S13-P3-S15 vor. Die Tetraeder sind nur geringfügig verzerrt. Unter Vernachlässigung der Gold-Splitlagen, werden je zwei Tetraeder über eine annähernd lineare Goldbrücke miteinander verknüpft (siehe Abbildung 4.12), was eine typische Koordination für Au(I) ist. Die Gold-Schwefel-Abstände sind geringfügig aufgeweitet, aber noch im normalen Rahmen. Auf Basis der



**Abbildung 4.12.:** Über Goldbrücken verbundene  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraeder in  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$ .

Atomradien in Sulfiden von *Shannon* [77] ergeben sich Radien der Au(I)-Atome zwischen  $0.62$  Å (Au2-S10) und  $0.64$  Å (Au1-S16). Der von *Shannon* tabellierte Wert von Au(I) in

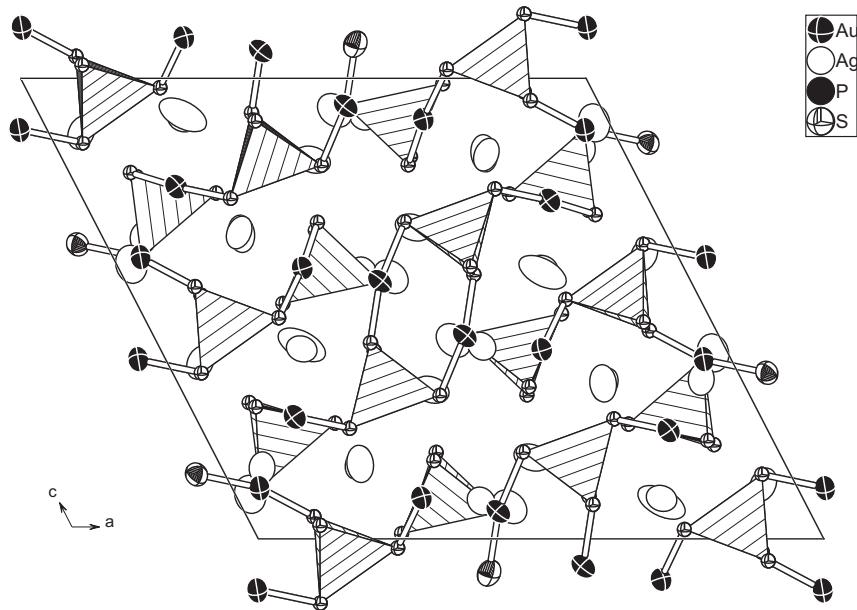
einer linearen Zweierkoordination liegt bei 0.58 Å. Der Bindungswinkel an den Goldatomen liegt bei 168.4(2)° an der Au1-Lage und 168.2(2)° an der Au2-Lage und weicht damit deutlich von 180° ab. Die Tetraeder, die um die P2- und P3-Lagen aufgespannt sind, sind weiterhin über die schon erwähnten Silber-Gold-Splitlagen mit einem weiteren Tetraeder verknüpft, der das selbe Zentralatom besitzt. In Abbildung 4.13 ist diese Situation dargestellt. Die vier Schwefelatome, die an die Goldatome binden, liegen zusammen mit den Metallka-



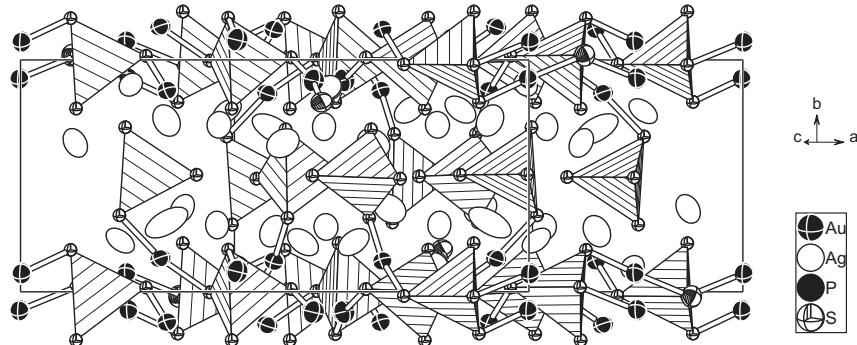
**Abbildung 4.13.:**

Über Silber-Gold-Splitlagen verbundene  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraeder in  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$ .

tionen nahezu in einer Ebene. Die Phosphoratome und die dazugehörigen Tetraeder liegen auf unterschiedlichen Seiten der Ebene. Die Summe der Besetzungen der Splitlagen wurde bei einem Wert von 1 konstant gehalten. Die Lage Ag1 ist zu 76.3(9) %, die Lage Au1a ist zu 23.7(9) % besetzt. Die zweite Splitlage teilt sich mit 67.9(9) % (Ag2) zu 32.1(9) % (Au2a) auf, was eine Summenformel von  $\text{Ag}_{4.72(1)}\text{Au}_{1.28(1)}(\text{PS}_4)_2$  ergibt. Eine freie Verfeinerung ohne Besetzungrestriktion liefert die Zusammensetzung  $\text{Ag}_{4.76(1)}\text{Au}_{1.26(2)}(\text{PS}_4)_2$  was im Rahmen der zu erwartenden Fehler immer noch eine elektroneutrale Verbindung ergibt. Die Bindungsabstände und Koordinationsphären der Lagen lassen eine eindeutige Aufteilung auf eine Silberlage und eine Goldlage zu. Der Abstand zwischen den beiden Metalllagen beträgt 0.728(9) Å für Au1a-Ag1 und 0.742(8) Å für Au2a-Ag2. Dies ist zu gering für eine zeitgleiche Besetzung der Lagen, folglich ist immer nur entweder ein Silber- oder ein Goldatom auf einer Lage vorhanden. Eine Mittelung über die gesamte Struktur ergibt die Splitbesetzung. Die Atomlagen Ag1, Ag2, Ag9 und Ag10 sind planar von drei Schwefelatomen koordiniert, die restlichen Silberlagen besitzen eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit normalen Bindungsabständen und Bindungswinkeln, die Tabelle A.59 zu entnehmen sind. Die Schwefelatome sind durch zwei bzw. drei Metalllagen vom nächsten  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraeder getrennt. Die gesamte Kristallstruktur ist in Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Bindungen zwischen den Schwerellagen und den Silberlagen nicht eingezeichnet. Man erkennt in Abbildung 4.15, dass die Goldatome die Tetraeder auf Höhe  $y \approx 0$  umgeben. Die Tetraeder im Zentrum der Elementarzelle sind in erster Linie von den Silberatomen koordiniert. Im Rahmen dieser Arbeit gelang keine weitere Synthese einer Verbindung mit der hier verfeinerten oder einer



**Abbildung 4.14.:** Kristallstruktur von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$ . Blick entlang der  $b$ -Achse.



**Abbildung 4.15.:** Kristallstruktur von  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$ . Blick entlang  $z$ .

davon abgeleiteten Zusammensetzung. Anzumerken ist, dass das Gold bei der Bildung der Kristalle von der Oxidationsstufe +III in  $\text{AuPS}_4$  zu  $\text{Au(I)}$  reduziert wurde.

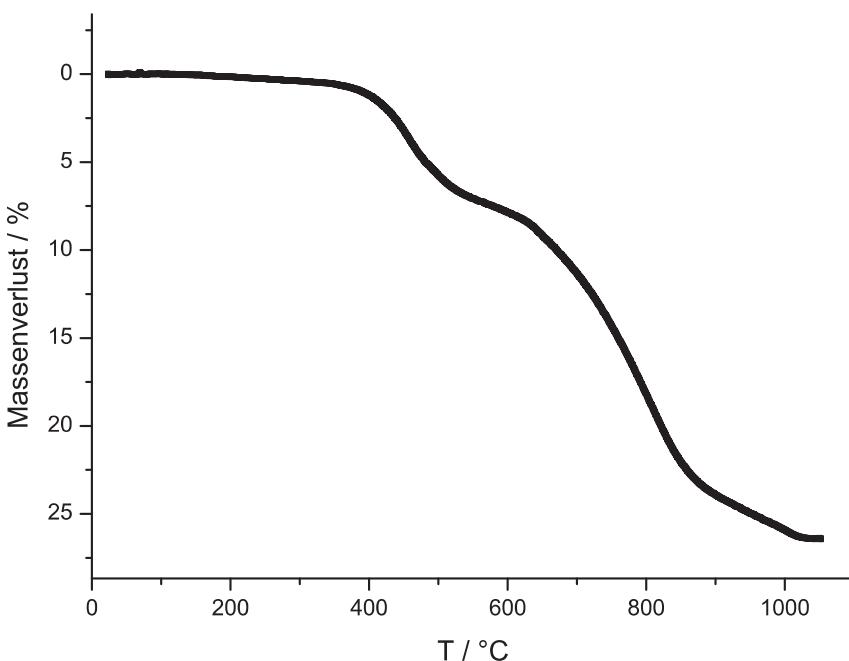
Die Strukturverfeinerung eines zweiten Kristalls, der bei 123 K vermessen wurde, lieferte ein äquivalentes Ergebnis. Die Zellachsen und damit das Zellvolumen sind gegenüber der Raumtemperaturmessung verkleinert, was durch die Temperaturerniedrigung auch zu erwarten war. Ebenfalls verringerten sich die thermischen Auslenkungsparameter der Atome deutlich. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist in der Besetzung der Splitlagen zu finden. Hier fiel der Goldanteil der  $\text{Au2a}$ -Lage von 32.1(9) % auf 29(1) %. Der Goldanteil der zweiten Splitlage stieg geringfügig an, was die Zusammensetzung  $\text{Ag}_{4.73}\text{Au}_{1.27}(\text{PS}_4)_2$  liefert. Im Rahmen der Fehler entspricht dies dem Ergebnis der Raumtemperaturmessung  $\text{Ag}_{4.72}\text{Au}_{1.28}(\text{PS}_4)_2$ .

### 4.3. Thermischer Abbau von $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$

Es wurden TG-, MS- und IR-Untersuchungen im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 1050 °C durchgeführt. Als Trägergas der TG/MS-Anlage diente 70 ml/min Argon, das mit

20 ppm Sauerstoff verunreinigt war. Die Heizrate betrug 20 K/min. Es wurde in einer ersten MS-Messung ein Scan über alle Massen im Bereich zwischen 1 g/mol und 300 g/mol gefahren. Das Verfolgen höherer Molmassen war aus messtechnischen Gründen nicht möglich. In einer zweiten Messung wurden die Bereiche, in denen Intensität zu beobachten war mit höherer Genauigkeit untersucht. Die IR-Messung an den Abbauprodukten wurde im Wellenzahlbereich zwischen  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $4000\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Massenspektroskopische Daten über das System  $\text{P}_4\text{S}_3\text{-P}_4\text{Se}_3$  wurden 1982 von *Blachnik* und *Wickel* publiziert [80].

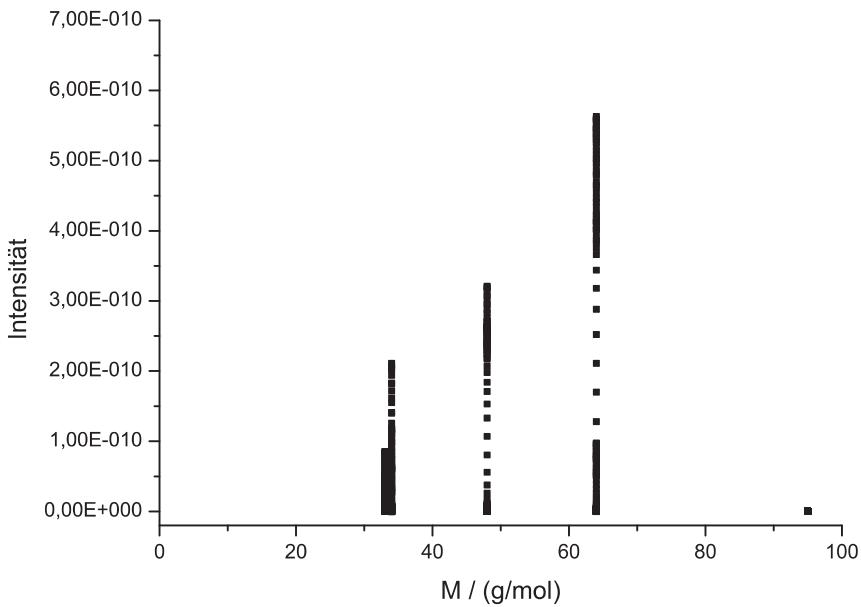
DSC-Messungen an  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  ergaben eine Zersetzungstemperatur für die Verbindung von  $196^\circ\text{C}$ . Das Ergebnis der Thermogravimetrieuntersuchung ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Hier ist in Übereinstimmung zu der DSC-Messung ein zwar geringer, aber reprodu-



**Abbildung 4.16.:**

Thermogravimetrische Untersuchung an  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  im Temperaturbereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $1050^\circ\text{C}$ .

zierbarer Masseverlust ab etwa  $200^\circ\text{C}$  festzustellen. Zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  tritt ein in zwei Stufen ablaufender Prozess auf. Bei etwa  $500^\circ\text{C}$  sind circa 7 % der Masse abgebaut, bis etwa  $600^\circ\text{C}$  verlangsamt sich der Masseverlust geringfügig. Danach vergrößert sich die Abbaurate wieder bis bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  keine Gewichtsreduktion mehr festzustellen ist. Insgesamt wurden 26.4 % der Ausgangsmasse abgebaut. Der Thiophosphat-Massenanteil in  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  beträgt 27.8 %, das bedeutet, es kann von einem nahezu vollständigen Abdampfen der Phosphor- und Schwefelkomponenten der Verbindung ausgegangen werden. Ein vergleichbarer Abbauzyklus ist auch bei  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  [81] beobachtet worden, siehe Kapitel 4.4. Hier verlief die Zersetzung in drei vergleichbaren Stufen. Die Massenspektren der Abbauprodukte sind in Abbildung 4.17 und Abbildung 4.21 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Messdaten gibt Tabelle 4.6. Aufgeführt ist hier die Lage der Massenpeaks, die potentiellen Atom-/Molekülspezies, der Temperaturbereich, in dem das Signal auftrat, und die maximale Intensität des Signals in Ampere. Es ist zu berücksichtigen, dass der natürliche Isotopenanteil der Elemente Auswirkungen auf das Massenspektrum hat. Von Phosphor ist lediglich das natürliche Isotop  $^{31}\text{P}$  bekannt. Die Schwefelisotope  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  und  $^{35}\text{S}$  besitzen eine relative Häufigkeit von  $94.9(3) : 0.76(2) : 4.3(3) : 0.02(1)$  [82]. Es

**Abbildung 4.17.:**

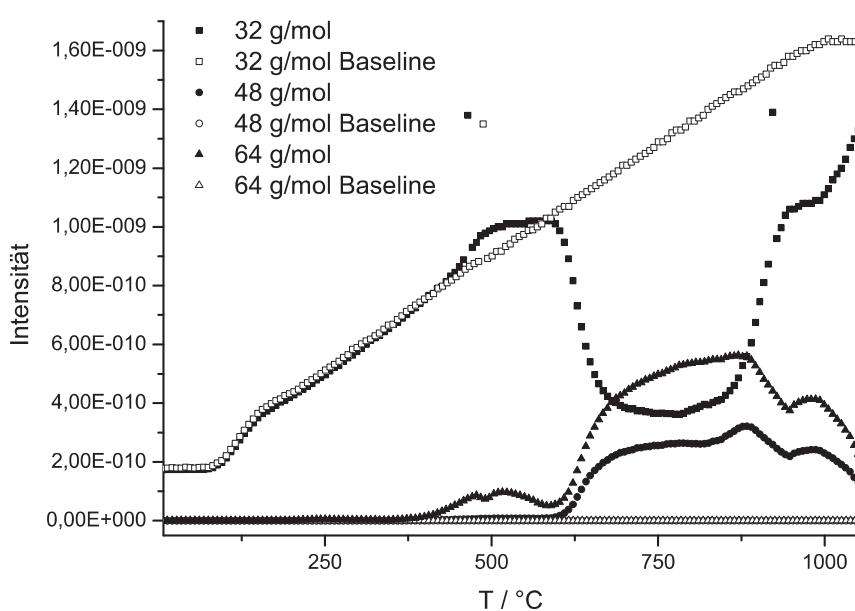
Massenspektroskopische Untersuchung an  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  im Massenbereich zwischen 0 g/mol und 100 g/mol. Die Baseline wurde abgezogen. Nur relevante Massen sind dargestellt.

sind weiterhin die Sauerstoffisotope  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  mit einer relativen Häufigkeit von 99.76(2) : 0.038(1) : 0.21(1) bekannt [82]. Alle Massenspektren wurden mit der gleichzeitig aufgenommenen Baseline verglichen. In den Abbildungen sind nur die Signale dargestellt, deren Intensität deutlich über ihrer Grundlinie liegt. Die Baseline wurde daraufhin bei der Auftragung aller Spektren abgezogen. Die Spektren konnten nur bis zu einer Molmasse von 300 g/mol verfolgt werden. Aus diesem Grund war es nicht möglich eventuell auftretende komplexe Phosphorsulfide wie zum Beispiel  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  zu beobachten, da diese außerhalb des Messbereiches liegen. Das Massenspektrum enthielt ein sehr intensives Signal bei 32 g/mol. Dieses kann entweder von  $\text{O}_2$  oder von elementarem Schwefel stammen. Da das identische Signal auch in der Grundlinie enthalten ist, ist die Sauerstoffzuordnung nahe liegend. Die Signale bei 33 und 34 amu könnten von den Schwefelisotopen  $^{33}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  stammen. Das Intensitätsverhältnis der Signale ist ungewöhnlich, allerdings kann ihr Auftreten nicht anders erklärt werden. Bei 48 amu und 64 amu sind zwei Peaks zu erkennen, die ab einer Temperatur von etwa 200 °C mit geringer Intensität auftreten und ab etwa 500 °C deutlich intensiver werden. Diese Peaks sind vermutlich den Molekülen  $\text{SO}$  und  $\text{SO}_2$  zuzuordnen. Diese Vermutung gründet auf den Intensitätsverlauf über die gesamte Messung der Signale der Atommasseneinheiten 32, 48 und 64, die zusammen mit ihrer Baseline in Abbildung 4.18 dargestellt sind. Es ist zu erkennen, dass das Signal der Grundlinie bei 32 amu mit steigender Temperatur konstant zunimmt, wogegen das Messsignal deutlich Intensitätsveränderungen durchläuft. Dies bedeutet, dass ein Teil der Substanz mit einer molaren Masse von 32 g/mol während der Aufheizzyklus abreagiert. In dem Maße in dem das 32 amu-Signal einbricht, vergrößert sich die Intensität der Signale bei 48 und 64 amu, hier kann man also die Reaktionsprodukte erkennen. Einzig sinnvolle Reaktion, die diesem Massenübergang zuzuordnen ist, ist die Oxidation von Schwefel zu Schwefelmonoxid und Schwefeldioxid. Abbildung 4.20 zeigt ein 3D-Bild der IR-Spektren, die während der TG-Messung aufgenommen wurden. In Abbildung 4.19 ist

**Tabelle 4.6.:**

Übersicht über relevante Molmassen, die während der Massenspektroskopie verfolgt wurden. Sind keine Isotopennummern angegeben, wird sich auf das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit bezogen. In den angegebenen Temperaturbereichen waren Intensitätsmaxima zu beobachten. Die Bildung von weiteren partiell oder vollständig oxidierten Spezies kann nicht ausgeschlossen werden.

M / g/mol	mögliche Spezies	Temp.bereich / °C	$I_{max} / A \cdot 10^{-14}$
33	$^{33}\text{S}^+$	ab 200, 490, 800	8600
34	$^{34}\text{S}^+$	ab 200, 490, 800	21000
48	$\text{SO}^+$	ab 200, 800 - 1000	32000
64	$\text{SO}_2^+$	ab 200, 500 - 1000	56000
95	$\text{PS}_2^+$	440 - 540	57
125	$\text{P}_3\text{S}^+$	500 - 800	160
126	$\text{P}_2\text{S}_2^+$	500 - 800	66
127	$\text{PS}_3^+$	440 - 540	28
128	$\text{S}_4^+$	240, 490, 800	220
129	$^{33}\text{SS}_3^+$	270, 490	14
157	$\text{P}_3\text{S}_2^+$	600 - 800	30
158	$\text{P}_2\text{S}_3^+$	500	57
160	$\text{S}_5^+$	240, 490, 800	52
161	$^{33}\text{SS}_4^+$	220, 500	7.6
192	$\text{S}_6^+$	240, 490, 800	64
220	$\text{P}_4\text{S}_3^+$	600 - 750	11
222	$\text{P}_2\text{S}_5^+$	500	14
224	$\text{S}_7^+$	500	7.3

**Abbildung 4.18.:**

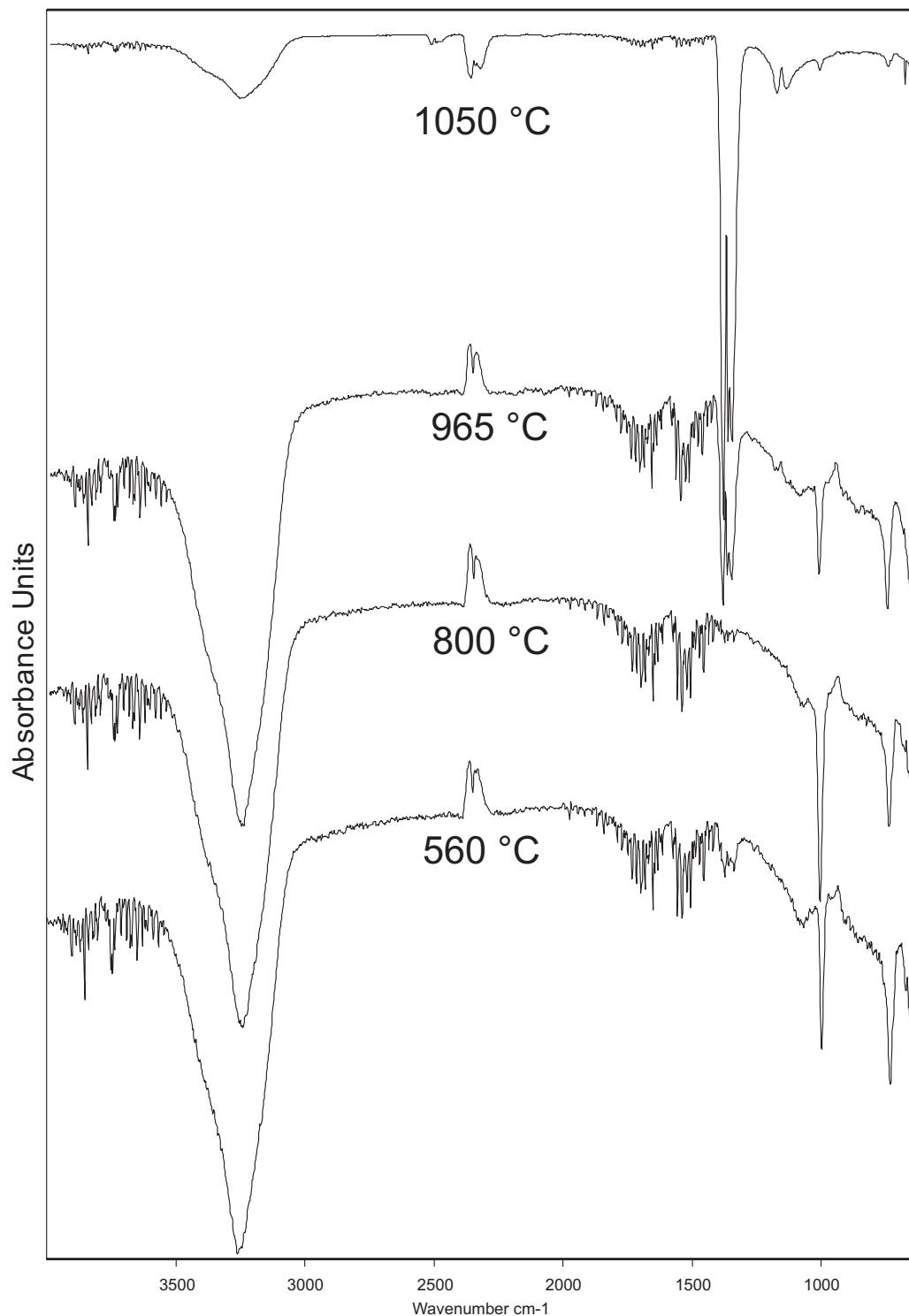
Temperaturabhängiges Massenspektrum der Molmassen 32, 48 und 64. Die Baseline wurde nicht abgezogen und ist mit angegeben.

ein Vergleich von vier Einzelspektren gezeigt. Das breite Signal zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  stammt von Eiskristallen, die sich am Detektor gesammelt hatten. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität eines Signals bei etwa  $1350\text{ cm}^{-1}$  stark zu, was ein typischer Bereich für  $\text{SO}_2$  ist. Aus welchem Grund das Signal erst bei sehr hohen Temperaturen verglichen zur Massenspektroskopie erkennbar ist konnte nicht festgestellt werden. Ebenfalls ist nicht bekannt, was die Ursache für den ungewöhnlichen Kurvenverlauf bei circa  $2300\text{ cm}^{-1}$  ist. Die Signale unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  stammen vermutlich von unterschiedlichen Phosphorsulfiden, die sich während der Zersetzung gebildet haben (vgl. dazu Tabelle 4.6). Die meisten Schwingungsmoden dieser Verbindungen liegen in diesem niederfrequenten Bereich, der aus messtechnischen Gründen nicht genauer untersucht werden konnte. Wodurch die Signale zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$  verursacht werden konnte nicht eindeutig geklärt werden. Eventuell stammen sie noch von partiell oxidierten Phosphorsulfiden die im Massenspektrum wegen ihrer zu hohen Masse nicht beobachtet werden konnten. Zwischen 95 amu und 224 amu treten mehrere  $\text{P}_x\text{S}_y$ -Spezies im Massenspektrum auf (vgl. Tabelle 4.6 und Abbildung 4.21). Die Intensität der Signale ist teilweise relativ gering, aber immer noch deutlich über dem Grundrauschen anzusiedeln. Es ist deutlich zu erkennen, dass immer im Abstand von etwa 30 – 33 Masseneinheiten Signale auftreten. Bei einer Molmasse von 30.974 g/mol für Phosphor und 32.066 g/mol für Schwefel bedeutet das, dass sich Moleküle aus drei bis sieben Atomen gebildet haben müssen. Den beobachteten Massen können unterschiedliche Moleküle zugeordnet werden, die in Tabelle 4.6 aufgeführt sind. Unter anderem treten auch die Spezies  $\text{P}_3\text{S}^+$ ,  $\text{P}_3\text{S}_2^+$  und  $\text{P}_4\text{S}_3^+$  auf, die schon von Blachnik und Wickel [80] beschrieben wurden. In der Gasphase bekannte Spezies sind weiterhin die Moleküle  $\text{S}_4$ ,  $\text{S}_5$ ,  $\text{S}_6$  und  $\text{S}_7$  [83]. Die Bildung von weiteren partiell oder vollständig oxidierten Spezies kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden. Interessant ist die Intensitätsverteilung der reinen Schwefelspezies über den Temperaturbereich. Dieser ist in Abbildung 4.22 exemplarisch für die Spezies  $\text{S}_6$  (192 amu) gezeigt. Es sind deutlich drei Maxima bei etwa  $240^\circ\text{C}$ ,  $490^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$  zu erkennen, der Abbau verläuft also in drei Stufen. Bis auf die  $\text{S}_7$ -Spezies liegt bei den anderen Schwefelmolekülen eine vergleichbare Verteilung vor. Dies entspricht auch in etwa den drei in der Thermogravimetrie beobachteten Abbaustufen. Man kann also sagen, dass der Masseverlust primär über den Abbau gasförmiger Schwefelspezies verläuft. Die Phosphanteile werden im mittleren Temperaturbereich in Form verschiedener Phosphorsulfide abgegeben. Als Rückstand bleiben die beiden Münzmetalle Silber und Gold zurück. In welcher Form sie vorliegen, konnte nicht näher untersucht werden, es liegt allerdings nahe, dass sich bei  $1050^\circ\text{C}$  eine Legierung der beiden Metalle gebildet hat.

## 4.4. $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$

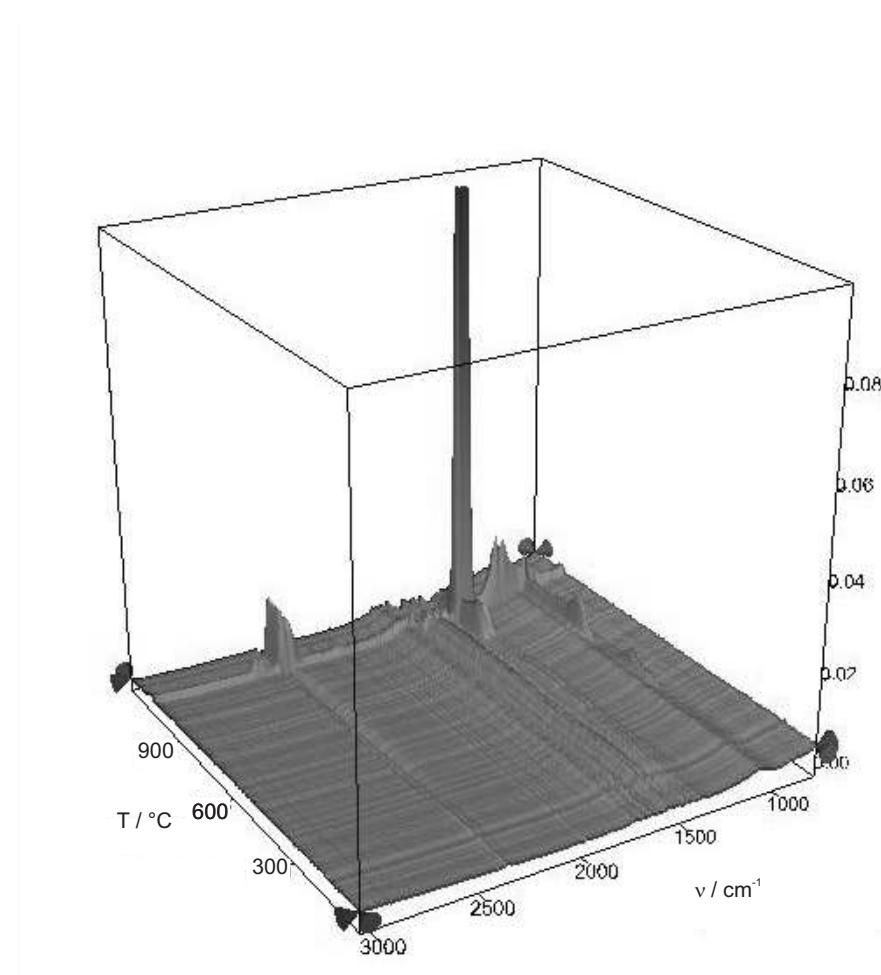
### 4.4.1. Thermische Analyse

In einer Differenzthermoanalyse der Verbindung  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  wurde ein endothermer Effekt bei einer Onset-Temperatur von  $375^\circ\text{C}$  detektiert. Unterhalb dieser Temperatur konnte in mehreren DSC-Messungen keine Effekte detektiert werden. Die Verbindung zersetzt bei dieser Temperatur irreversibel hauptsächlich zu Silber, Gold und verschiedenen vermutlich binären Phosphorsulfiden, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Abbildung 4.23 zeigt die Pulverdiffraktogramme von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  vor (oben) und nach (Mitte) dem Erhitzen auf  $450^\circ\text{C}$  für zwei Stunden. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Zersetzung der Verbindung stattgefunden hat. Die starken Reflexe im mittleren Diffraktogramm stammen von elementaren Gold und Silber. Die restlichen Reflexe bei  $2\Theta$ -Winkeln kleiner



**Abbildung 4.19.:**

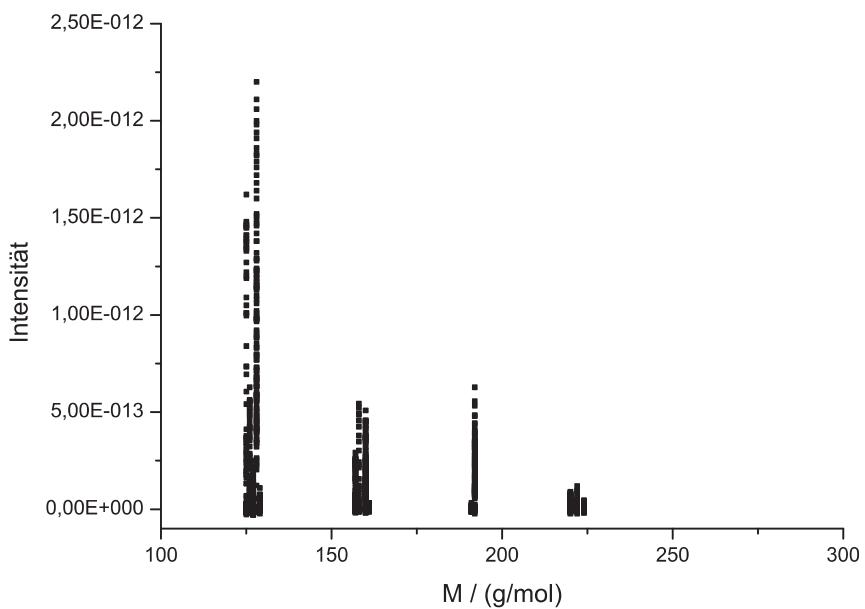
Vergleich der IR-Spektren der Zersetzungsprodukte von  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  bei 560 °C, 800 °C, 965 °C und 1050 °C.



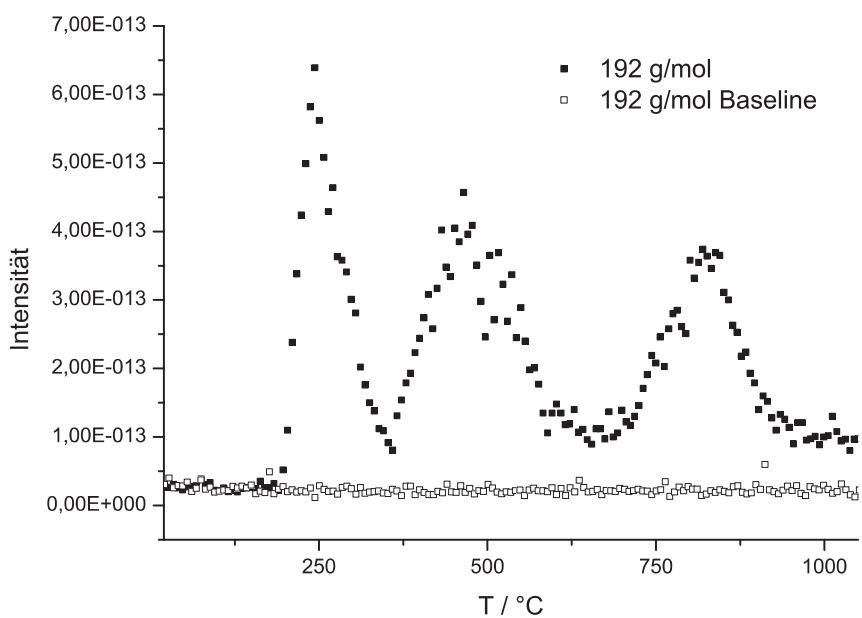
**Abbildung 4.20.:** 3D-IR-Spektrum der Zersetzungssprodukte von  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$ .

35° konnten nicht eindeutig zugewiesen werden. An der Substanz wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Das untere Pulverdiffraktogramm stammt von der verbleibenden Substanz, die nach einmaligem Erwärmen auf 600°C in einem offenen System zurückgeblieben ist. Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms lieferte eine kubisch flächenzentrierte Zelle mit  $a = 4.0751(7)$  Å. Silber und Gold kristallisieren beide in einer kubisch flächenzentrierten Zelle mit einer Zellachse  $a = 4.0862$  Å für Silber und  $a = 4.0786$  Å für Gold [84]. Die Reflexe im Pulverdiffraktogramm zeigen keine Hinweise auf Aufspaltung, das bedeutet also, dass nach dem thermischen Abbau eine Legierung aus Silber und Gold zurückgeblieben ist.

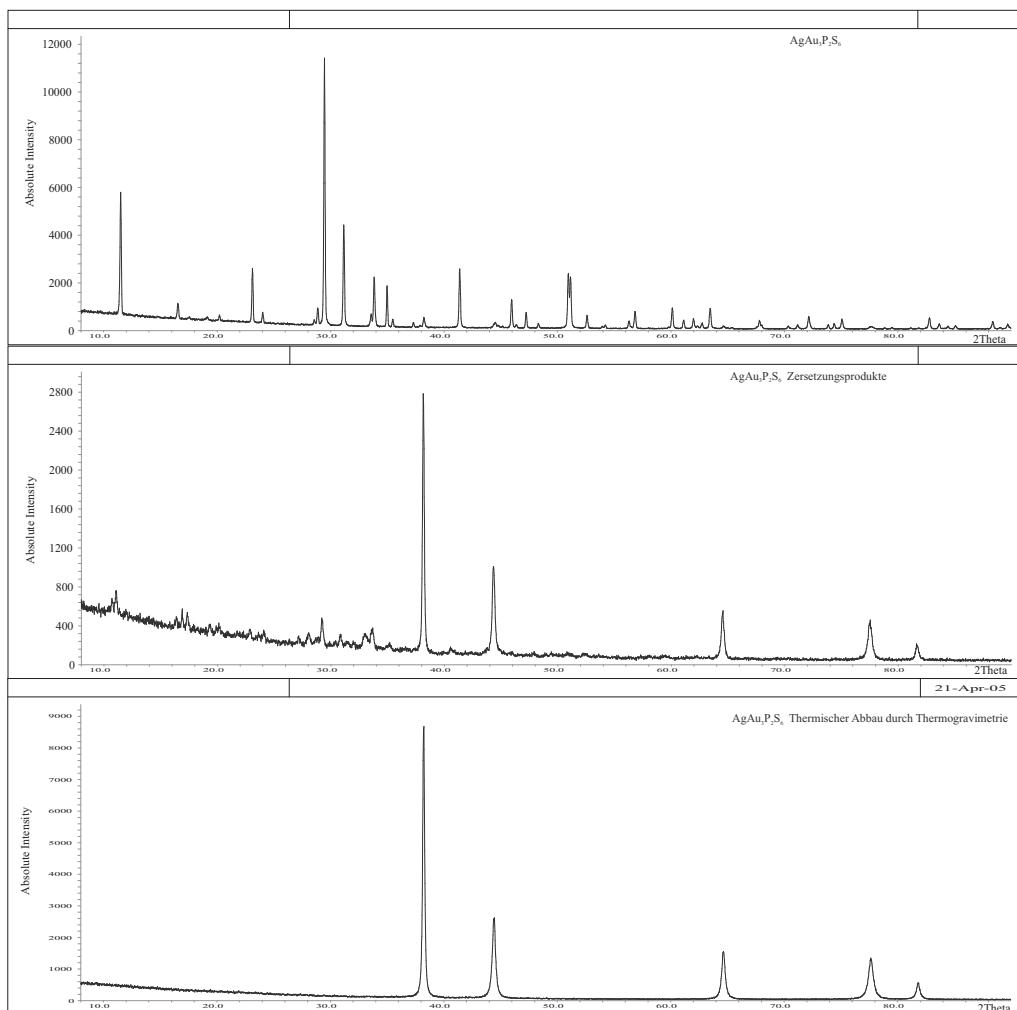
In Abbildung 4.24 ist das Resultat einer thermogravimetrischen Untersuchung im Temperaturbereich von 25 – 600°C mit einer Heizrate von 10 K/min an  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  dargestellt. Eine geringe Menge elementares Gold war als Verunreinigung in der Probe enthalten. Die Substanz wurde vor der Messung in einem verschlossenen Präparateglas an Luft gelagert. Es ist deutlich zu erkennen, dass der thermische Abbau in mehreren Teilschritten stattfindet, von denen der erste Schritt bereits bei ca. 150°C einsetzt. In Tabelle 4.7 sind die Abbaustufen zusammen mit dem Masseverlust und den Temperaturbereichen zusammengefasst. In den Stufen 1 und 2 tritt ein relativ geringer Masseverlust auf, der beide Male im Bereich von 2 % der Startmasse liegt. Die Vermutung liegt nahe, dass in beiden

**Abbildung 4.21.:**

Massenspektroskopische Untersuchung an  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  im Massenbereich zwischen 100 g/mol und 300 g/mol. Die Baseline wurde abgezogen. Nur relevante Massen sind dargestellt.

**Abbildung 4.22.:**

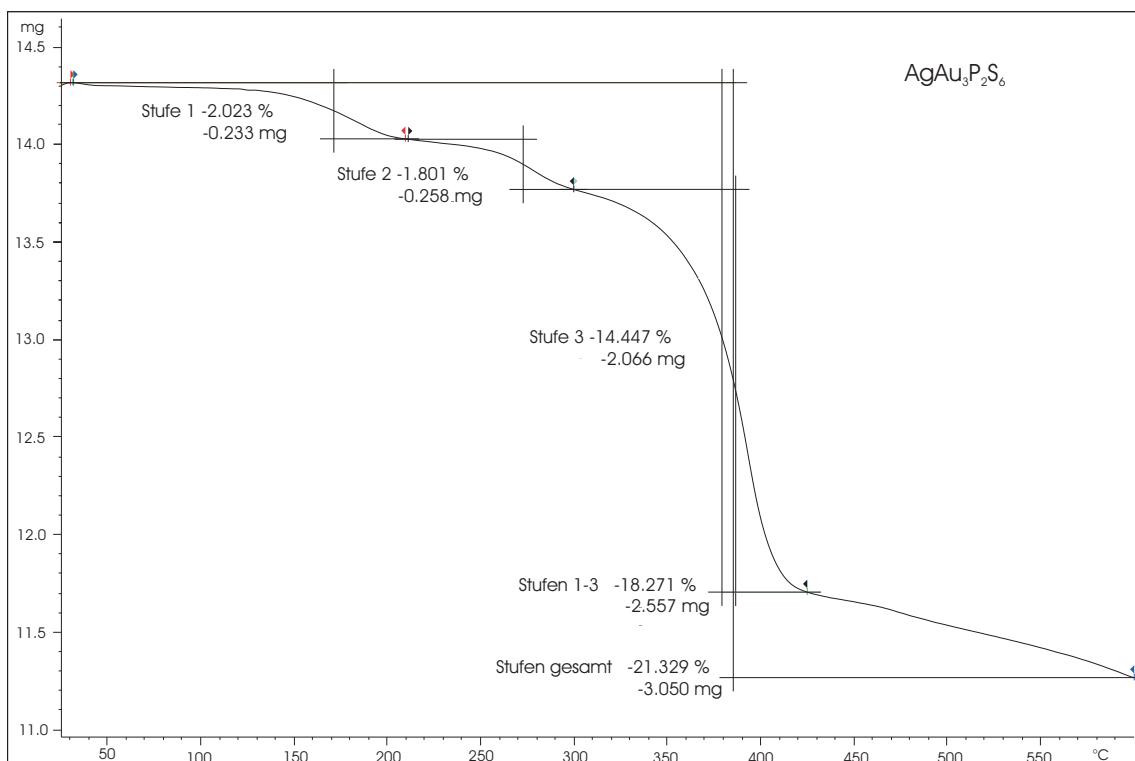
Temperaturabhängiges Massenspektrum der Molmasse 192. Die Baseline wurde nicht abgezogen und ist mit angegeben.

**Abbildung 4.23.:**

Pulverdiffraktogramme von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  (oben) mit geringen Spuren von elementarem Gold, den Zersetzungprodukten von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  nach einmaligem Erhitzen auf  $450^\circ\text{C}$  (mitte) und den verbleibenden Substanz nach einer Thermogravimetrie (unten).

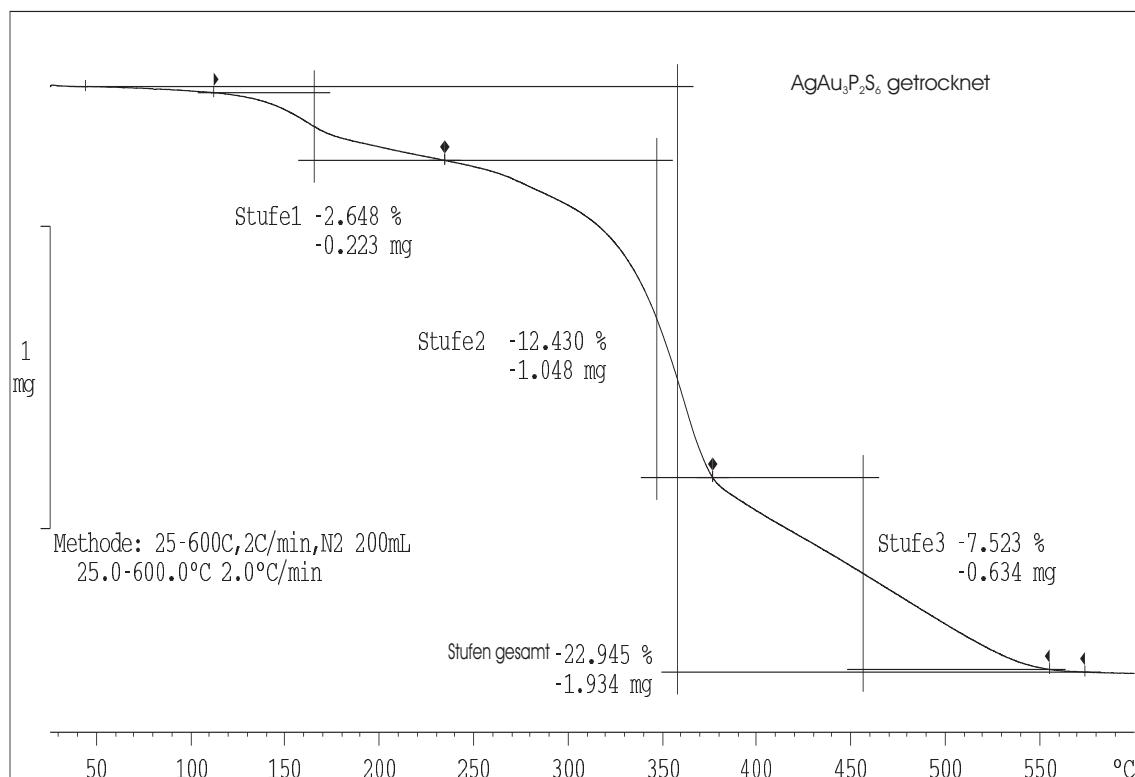
**Tabelle 4.7.:** Thermogravimetrischer Abbau von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$ 

Stufe	Masseverlust /mg	Anteil an Ausgangsmasse /%	T-Bereich / $^\circ\text{C}$
Stufe 1	0.233	2.023	150-210
Stufe 2	0.258	1.801	210-300
Stufe 3	2.066	14.447	300-420
Stufen 1-3	2.557	18.271	150-420
Gesamt	3.050	21.329	150-600



**Abbildung 4.24.:** Thermogravimetrie einer ungetrockneten Probe von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$

Stufen das gleiche Zersetzungsprakt aus der Probe abdampft. Welches dies ist, konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Man könnte vermuten, dass in diesen zwei Abbaustufen Wasser abdiffundiert, das sich vorher an die Oberfläche angelagert hat. Ein Vergleich der Molmassen widerlegt diese Vermutung nicht. Die Molmasse von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  beträgt 989.154 g/mol. Ein Wassermolekül hat mit einer Molmasse von 18.015 g/mol einen Anteil von 1.9 % an der Gesamtmasse. Dies würde gut zu den beobachteten Massenverlusten von etwa 2 % passen. Sehr viel wahrscheinlicher ist allerdings, dass der Abbauweg vergleichbar zum Mechanismus der Substanz  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  verläuft, genauereres dazu im Kapitel 4.3. Auch hier wurde im Bereich von etwa 200 °C der erste Masseverlust festgestellt. Der größte Masseverlust tritt bei  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  zwischen 300 – 420 °C auf. Hier verliert die Probe über 14 % ihres Startgewichts. Danach verläuft der Abbau wieder langsamer und ist auch bei 600 °C noch nicht abgeschlossen. Bei dieser Temperatur ist 21.3 % der Startmasse verloren gegangen. Ein Abdampfen allen Schwefels und Phosphors hätte einen Masseverlust von 26.7 % zur Folge. Dieser Wert ist also in diesem Experiment nicht ganz erreicht worden, allerdings war der Abbau auch noch nicht vollständig, wie man Abbildung 4.25 entnehmen kann. Weiterhin ist ein zu geringer Masseverlust ohnehin zu erwarten, da die Probe mit elementarem Gold verunreinigt war. Um herauszufinden, ob der Masseverlust von eventuell eingelagertem Wasser stammt, wurde eine Probe von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  für zwei Stunden bei 60 °C in einem Schlenk-Gefäß unter Vakuum getrocknet. Alles oberflächlich angelagerte Wasser sollte daraufhin entfernt sein. Im Anschluss daran wurde erneut eine Thermogravimetrie mit einer Heizrate von 2 K/min von 25 °C bis 600 °C durchgeführt. In Abbildung 4.25 und Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Der Abbauweg verläuft ähnlich der ersten Messung. Zu beachten ist die geringere Heizrate. Man erkennt deutlich, dass die Abbaustufen 1 und 2 der ersten Messung nicht mehr getrennt zu beobachten sind. Dafür tritt ab 150 °C ein relativ konstanter Masseverlust auf, der ab etwa



**Abbildung 4.25.:** Thermogravimetrie einer vorgetrockneten Probe von AgAu<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>

**Tabelle 4.8.:** Thermogravimetrischer Abbau einer getrockneten Probe AgAu<sub>3</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>

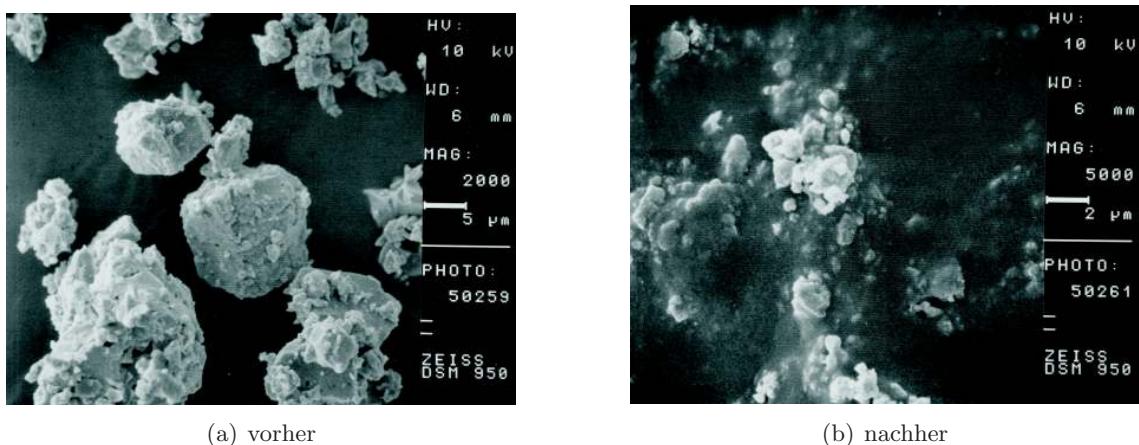
Stufe	Masseverlust /mg	Anteil an Ausgangsmasse /%	T-Bereich /°C
Stufe 1	0.223	2.648	100-250
Stufe 2	1.048	12.430	250-380
Stufe 3	0.634	7.523	380-550
Gesamt	1.934	22.945	50-600

300 °C stark zunimmt. Zwischen 250 °C und 380 °C verliert die Probe etwa 12.4 % ihrer Masse. Diese Beobachtungen sind vergleichbar mit denen der vorangegangenen Messung. Ab 380 °C verlangsamt sich dieser Abbau wieder und bei etwa 550 °C ist er vollständig abgelaufen. Ein Masseverlust von knapp 23 % hat stattgefunden. Die verkleinerte Heizrate ist vermutlich dafür verantwortlich, dass das Ende des Abbaus bei dieser Messung erreicht wurde. Die Vermutung, dass die Abbaustufen 1 und 2 aus der ersten Messung von oberflächlich angelagertem Wasser stammen scheint sich also nicht zu bestätigen. Wenn dies der Fall gewesen wäre, sollte dieses Wasser durch den zweiten Messung vorangegangenen Trocknungsschritt entfernt worden sein. Es spricht also vieles dafür, dass der Abbaumechanismus vergleichbar dem von Ag<sub>2</sub>AuPS<sub>4</sub> verläuft, der in Kapitel 4.3 behandelt wurde. Hinweise auf diesen Abbauweg waren in den vorangegangenen DSC-Messungen nicht vorhanden. Anscheinend ist es für das Verhalten der Substanz entscheidend, ob es in einem offenen (Thermogravimetrie) oder einem geschlossenen (DSC, DTA) System untersucht wird. Die DSC-Messungen wurden im Bereich von -150 °C bis 290 °C in einem geschlossenen Aluminiumtiegel durchgeführt. Die gasförmigen Abbauprodukte wurden durch den Tiegel am Abdifundieren gehindert, und es stellte sich eine vermutlich mit Phosphorsul-

fiden gesättigte Atmosphäre im Tiegel ein. Dies verhinderte eine weitere Zersetzung der Substanz und es war kein thermischer Effekt messbar. Dasselbe Phänomen ist vermutlich dafür verantwortlich, dass in einer DTA - Analyse die Zersetzung von  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  erst ab 375 °C messbar ist.

## 5. Gasabhängige Impedanzspektroskopie an kupferhaltigen Festkörpern

Es wurden dem Lehrstuhl von Prof. Wolfbeis am Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg jeweils  $1.5\text{ g}$  der Substanzen  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  [85],  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$  [86],  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$  [87],  $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$  [88],  $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$  [89],  $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$  [90],  $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$  [91] und ein Gemenge aus  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  [36] übergeben. Die Proben wurden in einer Kugelmühle für 120 min gemahlen und anschließend die Größenverteilung der Partikel anhand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen untersucht. Ein Vergleich zwischen gemahlener und ungemahlener Probe von  $\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die mittlere Partikelgröße deutlich verringert



**Abbildung 5.1.:**

Vergleich von  $\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ -Partikeln vor und nach dem Mahlen in einer Kugelmühle.

hat. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Proben. Dieses Verfahren wurde angewendet um die Layer-by-Layer-Methode (LbL) zur Elektrodenbeschichtung anwenden zu können (siehe Abschnitt 5.1).

Das Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines auf Kupferionenleitfähigkeit basierenden Gassensors (primär  $\text{NH}_3$ ) [92]. Von Kupferhalogeniden ist bekannt, dass sie ihre Ionenleitfähigkeit ändern, wenn sie verschiedenen Gasen ausgesetzt werden. Mehrere Publikationen auf diesem Gebiet wurden zum Beispiel von *Lauque* [11–13] veröffentlicht.

### 5.1. Beschichtung der Messelektroden

Um die Substanzen auf ihre Aktivität hin zu überprüfen, ist es nötig, die Messelektroden (Platin oder Gold auf Silizium) mit den Proben zu beschichten. Dazu stehen drei Methoden zu Auswahl.

**Tabelle 5.1.:**

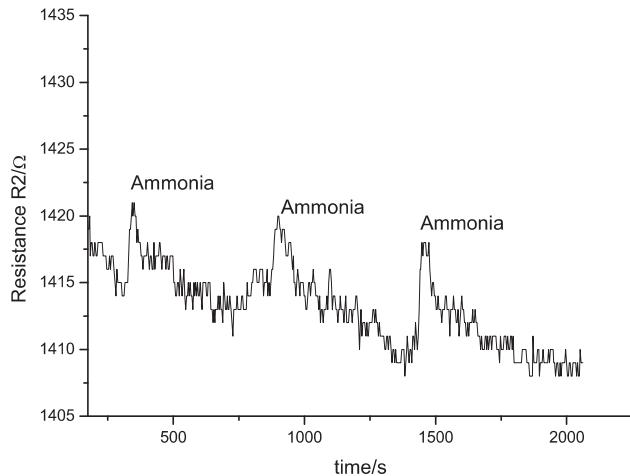
Übersicht über die Größenverteilung der in der Kugelmühle gemahlenen Proben.

Substanz	vorher	nachher
$(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$	Brocken 5 – 20 $\mu\text{m}$	Pulver < 2 $\mu\text{m}$ , Brocken 10 $\mu\text{m}$
$(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$	faserige Balken 20 $\mu\text{m}$	faserige Balken 1 – 5 $\mu\text{m}$
$(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{S}_4$	Brocken 10 – 20 $\mu\text{m}$	Pulver < 1 $\mu\text{m}$ an Brocken 10 $\mu\text{m}$
$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$	Nadeln 1 – 10 $\mu\text{m}$ , Brocken 5 – 20 $\mu\text{m}$	Pulver < 0.5 $\mu\text{m}$ Brocken 2 – 10 $\mu\text{m}$
$(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$	Nadeln 1 – 2 $\mu\text{m}$ , Brocken > 100 $\mu\text{m}$	Pulver < 1 $\mu\text{m}$ , Balken 1 – 2 $\mu\text{m}$
$(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$	Nadeln 2 – 5 $\mu\text{m}$	Nadeln 0.5 – 5 $\mu\text{m}$
$(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$	Brocken 1 – 50 $\mu\text{m}$	Pulver < 1.5 $\mu\text{m}$
$\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Brocken 0.5 – 10 $\mu\text{m}$	Pulver 0.5 – 5 $\mu\text{m}$

- **Lösungsmittelabscheidung:** Die Substanz wird in einem Lösungsmittel aufgenommen und dieses auf die Elektrode in einem dünnen Film aufgetragen. Anschließend wird die Substanz durch Verdampfen des Lösungsmittels abgeschieden.
- **Direktsynthese:** Die Substanz wird direkt auf der Elektrode synthetisiert. Dazu wird die Elektrode in einen Pressling der Edukte eingebettet und zusammen mit diesen im Röhrenofen getempert.
- **Layer-by-Layer:** Anfang der 90er Jahre beschrieben *Decher, Hong und Schmitt* [93, 94] die so genannte Layer-by-Layer (LbL) Methode zur Herstellung von Polymerfilmen mit einer kontrollierbaren Dicke im Nanometerbereich. Die Methode beruht auf der alternierenden elektrostatischen Adsorption von dünnen Schichten kationischer und anionischer Partikel aus wässriger Lösung auf geladenen Trägern. Sie erlaubt die Herstellung von dünnen Polymerfilmen in einer einfachen und exakten Weise.

In der Praxis erwies sich die Direktsynthese als nicht umsetzbar, da die Elektrodenbeschichtung während des Syntheseprozesses zerstört wurde. Unter Verwendung des LbL-Verfahrens konnten am Lehrstuhl von Prof. Wolfbeis dünne Schichten von  $\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  auf der Elektrode erzeugt werden, diese besaßen allerdings lediglich mangelhaft reproduzierbare Leitfähigkeitseigenschaften. Der Weg über die Abscheidung mit Hilfe eines Lösungsmittels (hier Wasser) lieferte bei den Substanzen  $\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und  $(\text{CuI})_2\text{P}_{14}$  gute Ergebnisse. Die restlichen Substanzen zeigten keine Sensoraktivität gegenüber Ammoniak oder zersetzen sich wären der Abscheidung. Letztendlich gelang es am Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg einen auf  $\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  basierenden luftstabilen Gassensor zu konstruieren, der bei Raumtemperatur arbeitet und selektiv auf Ammoniak reagiert. Lediglich die zusätzliche Exposition mit  $\text{CO}_2$  veränderte das Ansprechverhalten des Sensors geringfügig.

Abbildung 5.2 zeigt den Verlauf des Widerstandes einer mit  $\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  beschichteten Goldelektrode, die in drei Zyklen einer Konzentration von 50 ppm Ammoniak ausgesetzt wurde. Es ist zu erkennen, dass bei jeder Zugabe des Analyten ein Widerstandsanstieg von mehr als 5  $\Omega$  detektiert wurde.

**Abbildung 5.2.:**

Auswirkung von 50 ppm Ammoniak auf den Widerstand einer mit  $\text{Cu}_{12/14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  beschichteten Goldelektrode. Abbildung entnommen aus [92].

## 5.2. $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ , $x \approx 0.26$

Die Verbindung  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  mit  $x \approx 0.26$  ist ein Vertreter der großen Familie der Argyrodite, die ihren Namen dem Mineral  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [6] verdankt.

### 5.2.1. Synthese

$\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  wurde erstmals in einem Ansatz mit den Edukten  $\text{CuI}$ ,  $\text{P}$ , und  $\text{Se}$  im Verhältnis  $3 : 4 : 4$  erhalten. Die Substanzen wurden in eine Quarzglasampulle eingewogen, evakuiert und langsam auf  $600^\circ\text{C}$  geheizt. Nach zwei Tagen wurde die Temperatur auf  $400^\circ\text{C}$  erniedrigt und die Probe nach 16 Tagen gemörsert und neu eingeschmolzen. Nach weiteren 28 Tagen bei  $400^\circ\text{C}$  hatte sich ein brauner Regulus von  $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$  gebildet. An der gegenüberliegenden Seite der Ampulle hatten sich dunkelrote Kristalle abgeschieden, die sich vermutlich auf Basis eines Gasphasentransportes gebildet hatten. Diesen Kristallen konnten nach der Einkristallstrukturanalyse die Zusammensetzung  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  mit  $x \approx 0.26$  zugewiesen werden. Eine phasenreine Synthese aus  $\text{CuI}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{P}$ , und  $\text{Se}$  unter den oben genannten Temperaturbedingungen gelang bisher nicht. Geringe Reste von  $\text{CuI}$  blieben als Verunreinigung zurück.

### 5.2.2. Einkristallstrukturanalyse

Ein dunkelroter Kristall wurde aus der Probe isoliert und mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Dieser wurde auf einem Stoe IPDS I bei  $293\text{ K}$  und  $123\text{ K}$  vermessen. Die Strukturlösung erfolgte unter Anwendung von Direkten Methoden mit dem Programm SHELLXS [19], zur Strukturverfeinerung wurde das Programm JANA2000 [22] verwendet. Nach der Strukturoptimierung ergab sich die Zusammensetzung  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  mit  $x \approx 0.26$  ( $293\text{ K}$ ) bzw.  $x \approx 0.21$  ( $123\text{ K}$ ). Die Daten der Einkristallmessungen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die Tabellen 5.3 und 5.4 geben die Besetzungs-, Lage- und isotropen Auslenkungsparameter wieder. In den Tabellen A.62 bis A.65 sind weitere Informationen zur Einkristallstrukturbestimmung aufgeführt. Die Verbindung kristallisiert kubisch in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  mit  $a = 10.290(3)\text{ \AA}$  ( $10.277(4)\text{ \AA}$  bei  $123\text{ K}$ ) und  $Z = 4$ . Die Strukturverfeinerung bei  $293\text{ K}$  konvergierte unter Verwendung

**Tabelle 5.2.:** Kristallographische Daten und Messparameter für  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ .

Allgemeine Zusammensetzung	$\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$	
Idealisierte Zusammensetzung	$\text{Cu}_{5.21}\text{PSe}_{4.21}\text{I}_{1.79}$	$\text{Cu}_{5.26}\text{PSe}_{4.26}\text{I}_{1.74}$
Frei verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Cu}_{5.24}\text{PSe}_{4.21}\text{I}_{1.79}$	$\text{Cu}_{5.03}\text{PSe}_{4.26}\text{I}_{1.74}$
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	921.8	922.4
Kristallfarbe	dunkelrot	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)	
Gitterkonstanten aus Einkristalldaten		
$a$ / Å	10.277(4)	10.290(3)
$Z$	4	
Volumen / Å <sup>3</sup>	1085.4(9)	1089.6(6)
$\rho_{calc}$ / (g cm <sup>-3</sup> )	5.64	5.62
Diffraktometer	STOE IPDS MoK $\alpha$ , $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator	
Winkelbereich $\varphi$ / °,	0.0 – 228.8	0.0 – 228.0
$\Delta\varphi$ / °	1.6	2.0
Absorptionskorrektur	numerisch, X-RED [16] und X-SHAPE [17]	
Absorptionskoeffizient	29.342	29.343
$\mu(\text{Mo})$ / mm <sup>-1</sup>		
Temperatur / K	123	293
2 $\Theta$ -Bereich / °		3.8 – 56.3
$hkl$ -Bereich		$-13 \leq h \leq 13; -13 \leq k \leq 13; -12 \leq l \leq 12$
Anzahl Reflexe	2852	2817
unabh. Reflexe	164	167
unabh. Reflexe ( $I > 3\sigma_I$ )	153	147
$R_\sigma$	0.0178	0.0219
$R_{int}$	0.0494	0.0581
Verfeinerung	least-squares bzgl. $F^2$ ; anisotrop	
Programm	JANA2000 [22]	
$R_1$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0248	0.0181
$wR_2$ ( $I > 3\sigma_I$ )	0.0675	0.0494
$R_1$ (alle)	0.0255	0.0222
$wR_2$ (alle)	0.0677	0.0523
Parameter	20	21
Goof ( $I > 3\sigma_I$ )	1.40	1.00
Goof (alle)	1.45	0.98
Wichtungsschema	$\sigma$ -Wichtung	
Inversionszwillingsanteil	0.95(5) : 0.05(5)	0.99(4) : 0.01(4)
Extinktion	–	0.006(2)
$\rho_{max}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	0.88	0.57
$\rho_{min}$ / (e Å <sup>-3</sup> )	-0.99	-0.34

**Tabelle 5.3.:**

Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  123 K.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	$U^{eq}$
I1	4a	1	0	0	0	0.0156(2)
I2	4c	0.79(2)	1/4	1/4	1/4	0.0229(4)
Se2	4c	0.21(2)	1/4	1/4	1/4	0.0229(4)
Se1	16e	1	0.62469(7)	0.62469(7)	0.62469(7)	0.0170(2)
P1	4b	1	1/2	1/2	1/2	0.0087(5)
Cu1	48h	0.330(8)	0.1900(4)	0.1900(4)	0.0050(4)	0.024(1)
Cu2	24g	0.21(2)	0.030(1)	1/4	1/4	0.040(4)

**Tabelle 5.4.:**

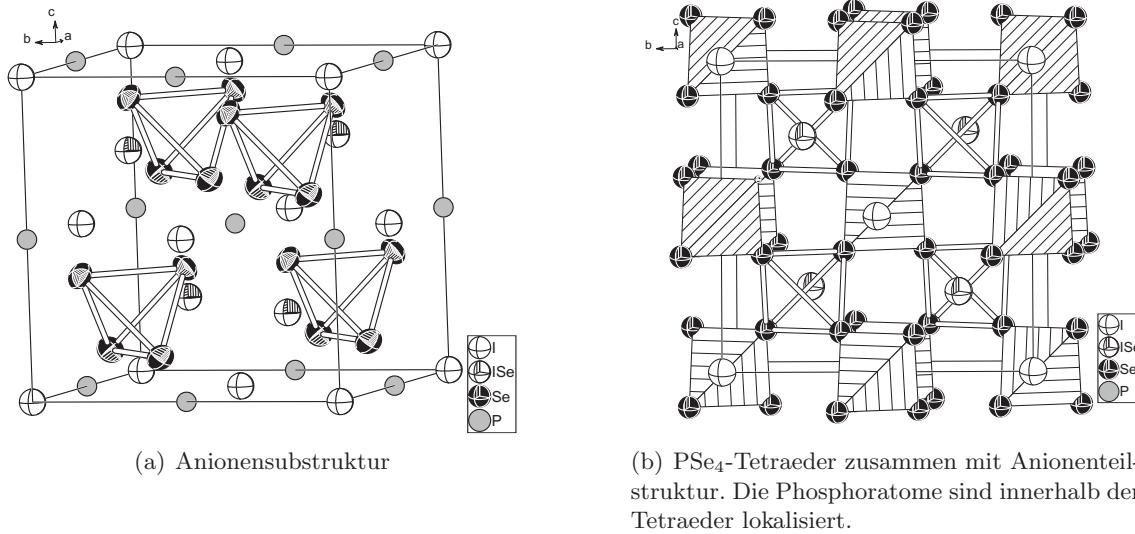
Besetzungs-, Lage- und isotrope Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  für  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  293 K.

Atom	Wyckoff	Besetzung	x	y	z	$U^{eq}$
I1	4a	1	0	0	0	0.0275(2)
I2	4c	0.74(2)	1/4	1/4	1/4	0.0278(3)
Se2	4c	0.26(2)	1/4	1/4	1/4	0.0278(3)
Se1	16e	1	0.62428(5)	0.62428(5)	0.62428(5)	0.0244(2)
P1	4b	1	1/2	1/2	1/2	0.0149(4)
Cu1	48h	0.32(2)	0.190(1)	0.190(1)	0.0042(7)	0.050(2)
Cu2	24g	0.24(3)	0.0179(7)	1/4	1/4	0.050(7)

anisotroper Auslenkungsparameter bei einem  $R_1$ -Wert von 0.0181 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0494 für 147 symmetrieeunabhängige Reflexe und 21 Parameter ( $R_1$ -Wert = 0.0248 und einem  $wR_2$ -Wert von 0.0675 für 153 symmetrieeunabhängige Reflexe und 20 Parameter bei 123 K).

Die Summe der Besetzungen der Kupferlagen wurde konstant gehalten um eine elektroneutrale Gesamtzusammensetzung zu erhalten. Dabei wurde ebenfalls das Chalkogen-Halogen-Verhältnis entsprechend angepasst. Die Verbindung  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  gehört zur Familie der Argyrodite, die unter anderem in den Arbeiten von *Kuhs et al.* [7] (und darin zitierte Literatur) und *Fitzner und Nilges* [8] ausführlich beschrieben ist.  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  ist ein halogenreicher Vertreter dieser Gruppe. Es sind mehrere quarternäre Kupferargyrodite bekannt, die nur ein Halogenatom enthalten. Ein Beispiel hierfür ist  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  [7], das wie fast alle Vertreter dieser Familie in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) kristallisiert.  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  kann ebenfalls in dieser Symmetrie beschrieben werden. Ein möglicher Inversionszwillingssanteil wurde überprüft und konnte unter Berücksichtigung der vorhandenen Fehlern Grenzen ausgeschlossen werden. Da die Verwendung anharmonischer Parameter kein signifikant verbessertes Strukturmodell lieferte, wurde die Verfeinerung unter Verwendung rein anisotroper Parameter durchgeführt. Im Laufe der Strukturrechnung der Raumtemperatormessung zeigte sich, dass eine Halogenlage (I2) eine deutlich größeren isotropen Auslenkungsparameter  $U^{eq}$  besaß als die zweite Iodlage. Daraufhin wurde eine Mischbesetzung der Lage mit Selen verfeinert, was zwei annähernd gleich stark ausgelenkte Lagen I1 und I2/Se2 lieferte. Die Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  ist

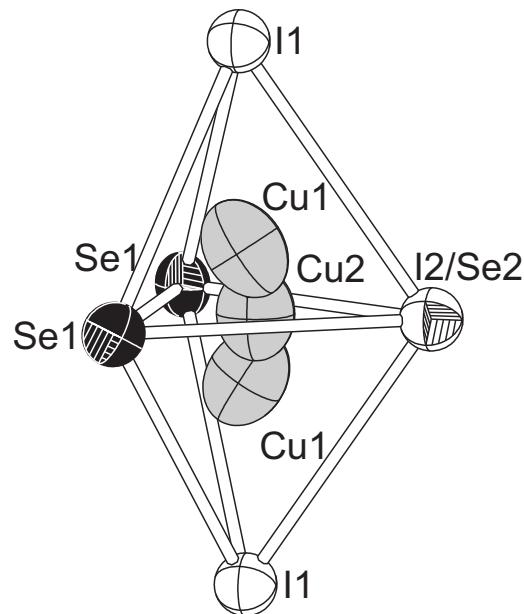
mit den in [8] vorgestellten Verbindungen vergleichbar und kann folglich davon abgeleitet werden. Die Lage I1 (4a (0, 0, 0)) bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung und spannt damit einen flächenzentrierten Würfel auf. Die mischbesetzte Lage I2/Se2 (4c ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ )) besetzt vier der vorhandenen Tetraederlücken, die restlichen vier Lücken werden tetraedrisch von der Lage Se1 (16e (0.62428(5), 0.62428(5), 0.62428(5))) umgeben. Abbildung 5.3 verdeutlicht diese Anordnung. Zusätzlich sind darin noch die Phosphoratome



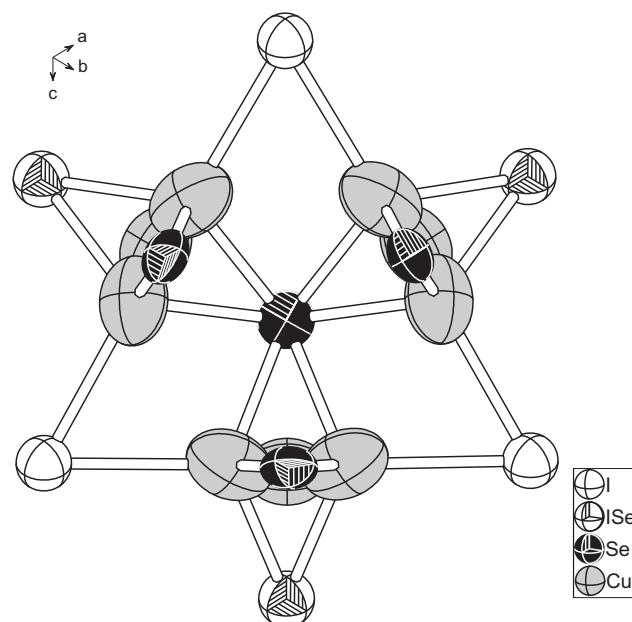
**Abbildung 5.3.:**

Anordnung der anionischen Einheiten und der PSe<sub>4</sub>-Tetraeder in Cu<sub>5+x</sub>PSe<sub>4+x</sub>I<sub>2-x</sub>. Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 %.

dargestellt, die alle Oktaederlücken (4b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ )) besetzen. Die Lage Se1 koordiniert diese Lage vierfach, so dass reguläre PSe<sub>4</sub>-Tetraeder entstehen ( $d(P1-Se1) = 2.2151(5)$  Å,  $\angle(Se1-P1-Se1) = 109.47^\circ$  bei 293 K). Gruppen von drei teilbesetzten Cu-Positionen sind, wie in Abbildung 5.4 gezeigt, von Selenatomen und Iodatomen koordiniert. Das Polyeder kann als ein flächenverknüpftes Doppeltetraeder beschrieben werden, dessen Grundfläche von zwei Selenatomen und einer mischbesetzten Iod-Selen-Lage aufgespannt wird. Die Spitzen der Tetraeder bildet je ein Iodatom. Die vierfach koordinierte Lage Cu1 ist aus dem Zentrum des Tetraeders ausgelenkt, da die Kupfer-Iod-Abstände deutlich größer sind als die Kupfer-Selen-Abstände, was durch das größere Iodatom leicht zu erklären ist. Die Lage Cu2 sitzt auf der Verknüpfungsfläche der beiden Tetraeder und ist damit in erster Koordinationssphäre trigonal planar umgeben. Bis auf den kurzen Abstand zwischen den nicht gleichzeitig besetzten Kupferlagen innerhalb eines Doppeltetraeders, liegen sämtliche Bindungsabstände in zu erwartenden Bereichen. Die Cu1-Lage ist bei Raumtemperatur zu 32(2) %, die Cu2-Lage zu 24(3) % besetzt. Je drei der Koordinationspolyeder aus Abbildung 5.4 lagern sich um ein zentrales Selenatom an, dies lässt ein kreisartiges System aus Kupferpositionen entstehen (Abbildung 5.5). Weiterhin ist jedes Selenatom Teil eines PSe<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Tetraeders. Die Se1-Kupfer-Abstände liegen bei 293 K zwischen 2.343(5) Å (Se1-Cu2) und 2.42(1) Å (Se1-Cu1). Die PSe<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Tetraeder werden durch die Kupferlagen und das sie umgebende Polyeder voneinander getrennt. Die gesamte Elementarzelle ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Phosphoratome sind dabei im Zentrum der Tetraeder lokalisiert.

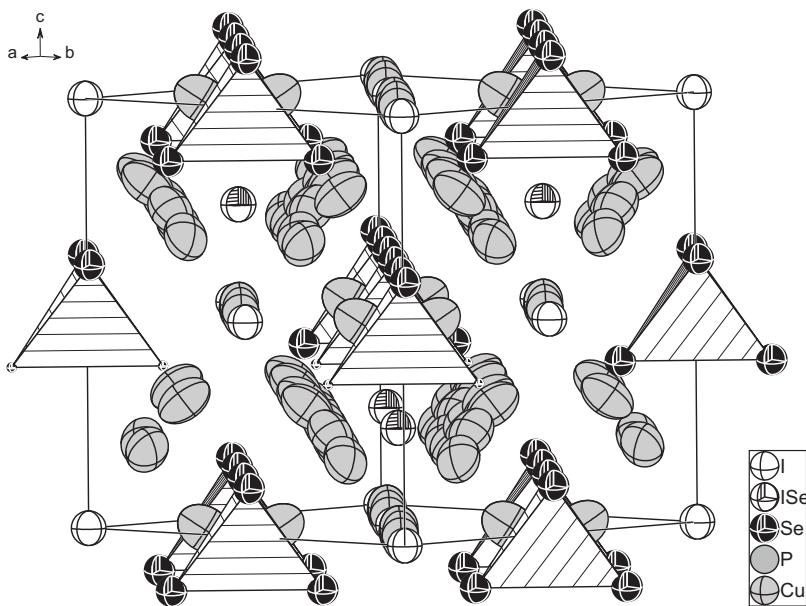


**Abbildung 5.4.:** Koordination der Cu-Lagen in  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ .



**Abbildung 5.5.:**

Kupferkoordination eines Selenatoms in  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ . Je drei Polyeder aus Abbildung 5.4 lagern sich um ein Selenatom.

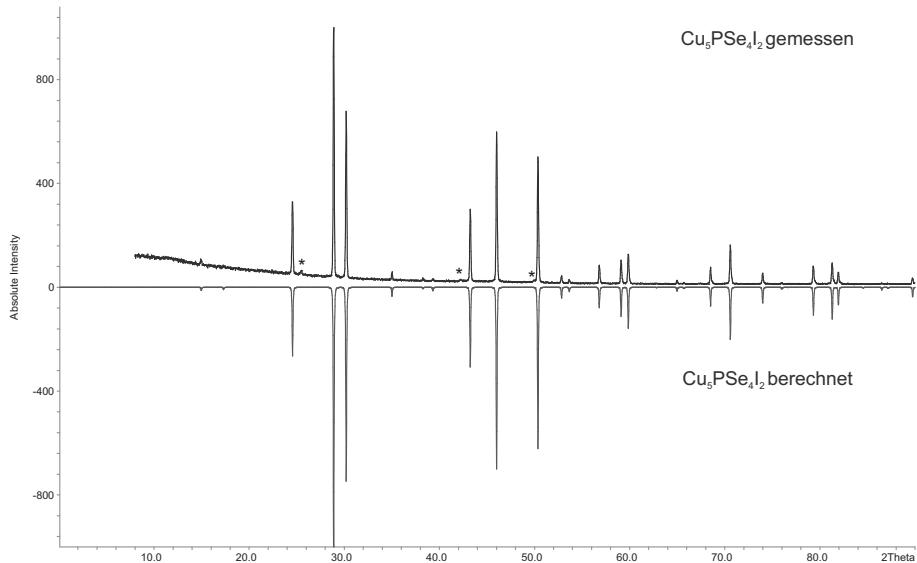
**Abbildung 5.6.:**

Elementarzelle von  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  bei 293 K. Die Phosphoratome sind im Zentrum der Tetraeder lokalisiert.

Von vielen Argyroditen ist bekannt, dass sie bei Temperaturänderung teilweise sogar mehrere Phasenumwandlungen durchlaufen. Für  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  konnten in DSC-Untersuchungen im Bereich zwischen -100 °C und 300 °C keine thermischen Effekte detektiert werden.  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  mit  $x = 0.26$  schmilzt bei  $429 \pm 5$  °C inkongruent. Als kristallines Hauptzersetzungprodukt konnte CuI identifiziert werden.

Bis zum Ende dieser Arbeit gelang es nicht, die Verbindung  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  phasenrein darzustellen. Abhängig von der Temperatur des letzten Temperschritts konnten in allen Fällen gewisse Mengen von nicht abreaktivem CuI als Verunreinigung mittels Pulverdiffraktometrie festgestellt werden. Tendenziell wurden bei niedrigeren Temperaturen weniger Verunreinigungen gefunden, was auf deutliche Gasphasenaktivität der Kupferiodids hindeutet. Dies wird durch die Beobachtung einer dunkel gefärbten Gasphase im Inneren der Ampullen gestärkt, die beim Abkühlen verschwindet. Viele Argyrodite besitzen eine gewisse Phasenbreite bezüglich des Verhältnisses Chalkogen/Halogen. Damit verknüpft ist natürlich auch der Metallgehalt um die Elektroneutralität der Verbindung zu gewährleisten. Um dies zu untersuchen, wurde versucht Proben mit der Zusammensetzung  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  mit  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  und  $0.5$  darzustellen. Keine der Proben konnte phasenrein erhalten werden, in allen war CuI in unterschiedlichen Mengen unsystematisch als Verunreinigung zu finden. Tendenziell steigt die Größe der Zellachse  $a$  innerhalb dieser Mischreihe mit steigendem Iodgehalt von etwa 10.215 Å auf etwa 10.250 Å. Da keine phasenreinen Produkte erhalten werden konnten, ist es nicht möglich den Stabilitätsbereich der Verbindung  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  genau anzugeben.

Abbildung 5.7 zeigt den Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ . Es ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Mit einem Stern markierte Reflexe stammen von CuI. Die Einwaage der vermessenen Probe lautete  $\text{Cu}_5\text{PSe}_4\text{I}_2$ , das restliche Edukt deutet darauf hin, dass nicht alle Halogenlagen in der Struktur ausschließlich von Iodatomen besetzt sind, was auch schon die Einkristallstrukturanalyse lieferte.

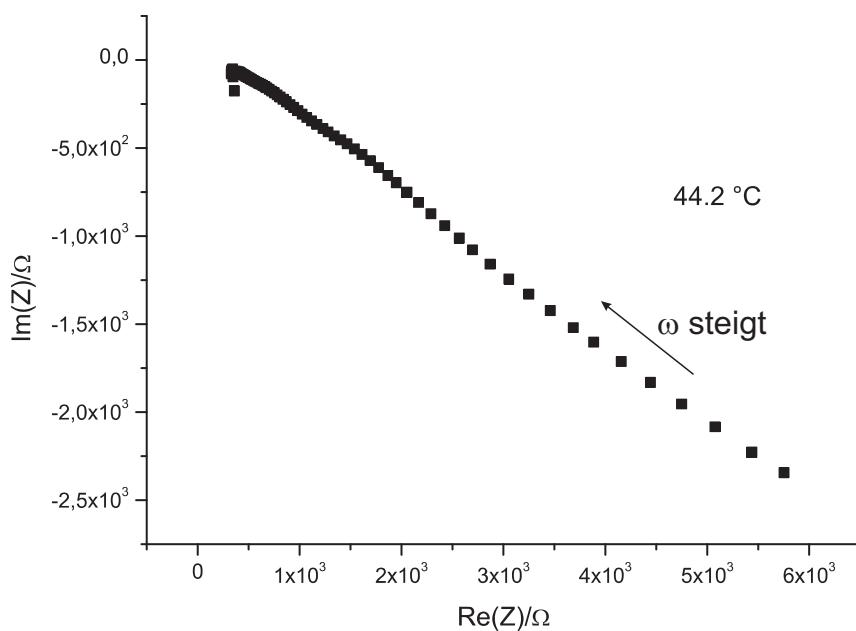
**Abbildung 5.7.:**

Vergleich eines gemessenen und eines aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cu}_5\text{PSe}_4\text{I}_2$ . Mit einem Stern markierte Reflexe stammen von  $\text{CuI}$ .

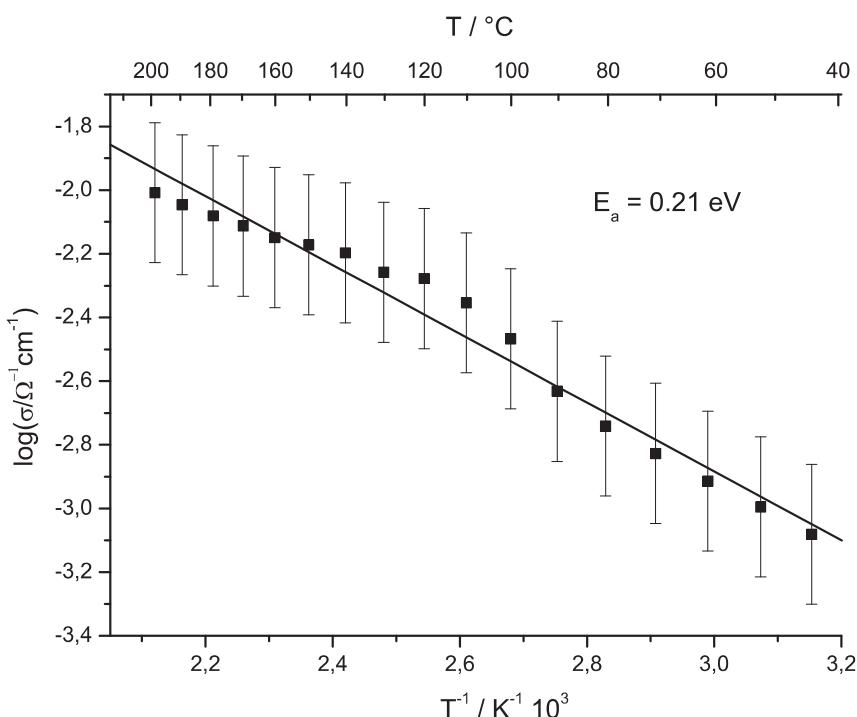
### 5.2.3. Impedanzspektroskopie

Es wurden impedanzspektroskopische Untersuchungen an der geringfügig mit  $\text{CuI}$  verunreinigten Probe  $\text{Cu}_5\text{PSe}_4\text{I}_2$  im Temperaturbereich zwischen 313 K und 473 K durchgeführt. Die Dicke  $l$  der untersuchten Probe betrug 1.55 mm. Ein Beispiel für die erhaltenen Impedanzspektren gibt Abbildung 5.8. Da in den Spektren kaum mehr halbkreisartige Strukturen zu erkennen waren, wurde der Schnittpunkt des Spikes mit der Abszisse für  $\text{Im}(Z) = 0 \Omega$  durch Extrapolation bestimmt und dieser Wert für die Erstellung eines Arrhenius-Plots verwendet. Dieser ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Im mittleren Temperaturbereich scheint eine Abweichung vom linearen Verlauf vorzuliegen, was auf eine mögliche Phasenumwandlung hindeuten könnte, allerdings waren keine Effekte in DSC-Messungen zu beobachten. Aus diesem Grund wurde die Aktivierungsenergie  $E_a$  durch eine lineare Regressionsrechnung über den gesamten Temperaturbereich ermittelt. Ihr Wert beträgt 0.21 eV. Dies ist ein Wert der auch schon von *Kuhs et al.* [7] für andere Argyrodite des Kupfers (zum Beispiel  $E_a(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}) = 0.22 \text{ eV}$ ) gefunden wurde.

Von *Pfitzner und Nilges* [8] wurde 2005 eine Klassifizierung der quarternären Kupferargyrodite vorgenommen. Dabei wurde eine Vielzahl von Verbindungen, in Abhängigkeit von der Kupferverteilung in ihrer Kristallstruktur, in vier Typen eingeteilt. Ein Vergleich mit Impedanzspektren und die Analyse von Einteilchenpotentialen ergab, dass Argyrodite des Typs 3 die höchste Ionenleitfähigkeit besitzen sollten. Die Kupferverteilung in  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  deutet darauf hin, dass die Substanz vermutlich dem Typ 1 zugeordnet werden muss. Diese Zuweisung ist nicht ganz eindeutig, da  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  durch den hohen Halogengehalt einen geringeren Kupfergehalt pro Formeleinheit besitzt als die Verbindungen, die zur Erstellung dieser Klassifizierung verwendet wurden. Dadurch ist die Kupferverteilung innerhalb des Polyeders aus Abbildung 5.4 nicht direkt mit den Verteilungen aus [8] vergleichbar. Die ermittelte Ionenleitfähigkeit der Substanz liegt einige Größenordnungen über dem nach dem vorgestellten Konzept erwarteten Wert. Dies ist vermutlich auf die Verunreinigung durch  $\text{CuI}$  zurückzuführen, das ebenfalls ein guter Ionenleiter ist.

**Abbildung 5.8.:**

Nyquistplot eines Impedanzspektrums von  $\text{Cu}_5\text{PSe}_4\text{I}_2$ . Die Dicke der vermessenen Tablette betrug 1.55 mm. Zur Auswertung wurde der Schnittpunkt des Spikes mit der Abszisse für  $\text{Im}(Z) = 0 \Omega$  durch Extrapolation des linearen Abschnitts bei hohen Frequenzen bestimmt.

**Abbildung 5.9.:**

Übersicht über die Wechselstromleitfähigkeit von  $\text{Cu}_5\text{PSe}_4\text{I}_2$ . Die Fehlerbalken stehen für eine Toleranz von 50 % im Realteil des gemessenen Widerstands.

**Teil III.**

**Zusammenfassung**



Die vorliegende Arbeit behandelt drei Themengebiete der anorganischen Festkörperchemie, nämlich silberionenleitende Verbindungen, Münzmetallthiophosphate und Kupferargyrodite. Der Schwerpunkt der Arbeiten liegt dabei auf der Synthese und der Charakterisierung der Substanzen und im letztgenannten Punkt werden besonders die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen silberionenleitender Materialien herausgearbeitet.

**Ionenleitende Silerverbindungen** Eine große Zahl von Silerverbindungen wurde im Laufe dieser Arbeit sowohl strukturremisch als auch impedanzspektroskopisch untersucht. Die Kristallstrukturen mehrerer seit langem bekannter Silbermineralien wurden unter Anwendung anharmonischer Parameter verfeinert und damit die Qualität der Strukturdaten an den aktuellen Forschungsstand angepasst. Weiterhin wurde erstmals das System  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  mit  $0.07 \leq x \leq 0.45$ ,  $0 \leq y \leq 1$  und  $0 \leq z \leq 3$  anhand von synthetischen Proben systematisch untersucht und seine Stabilitätsgrenzen wurden bestimmt. Die Verbindungsklasse durchläuft bei Temperaturänderung vermutlich mehrere Phasenumwandlungen, die mit komplexer Mehrlingsbildung verbunden sind. Ein struktureller Erklärungsansatz wurde aufgestellt. Die Schmelz- und Phasenumwandlungspunkte der Substanzen zeigen teilweise eine deutliche Abhängigkeit von den unterschiedlichen Substitutionsvarianten. Es konnte gezeigt werden, dass  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$  ein reiner Silberionenleiter ist, da ein dem Mixed-Alkali-Effekt äquivalentes Verhalten nicht beobachtet wurde. Die Silberionen sind über einen großen Temperaturbereich innerhalb einer zweidimensionalen Doppelschicht mobil, was sich in einer ausgesprochen hohen Ionenleitfähigkeit widerspiegelt. Neben der in den meisten Fällen bei Raumtemperatur stabilen Form konnte die Kristallstruktur einer Tieftemperaturvariante mit verdoppeltem Zellvolumen beschrieben werden.

Die drei Modifikationen der Verbindung mit der bisher höchsten bekannten Ionenleitfähigkeit -  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  - wurden anhand eines Einkristalls untersucht. Dabei wurde erstmals die Struktur der Tieftemperaturmodifikation  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  unter Berücksichtigung komplexer Mehrlingsbildung korrekt beschrieben. Ein gruppentheoretischer Zusammenhang der drei Modifikationen wurde erarbeitet. Die Kristallstruktur der  $\gamma$ -Phase enthält neben einem aus den anderen beiden Phasen bekannten  $[\text{RbI}_3]_\infty$ -Netzwerk ausschließlich vollständig ausgelagerte Silberatome. Eine Teilbesetzung der Lagen wie in den Hochtemperaturphasen war nicht mehr notwendig. Damit wurde erstmals gezeigt, dass die oft durch Splitpositionen beschriebene Substruktur mobiler Spezies in Silberionenleitern bei ausreichend großer Temperaturerniedrigung in allen Fällen aufgehoben sein sollte. Weiterhin wurden wegabhängige Diffusionspotentiale zwischen den Silberlagen in  $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  bestimmt. Dabei wurde eine erhöhte Mobilität einiger Ionen gefunden, was das Leitfähigkeitsmodell von Funke et al. [67] bestätigt und das an gleicher Stelle publizierte Strukturmodell erweitert.

Unter Verwendung der strukturremischen und impedanzspektroskopischen Daten wurden die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von insgesamt 16 Substanzen untersucht. Dabei wurde erstmals ein Modell entwickelt, das den Volumenbedarf der mobilen Silberspezies ( $V_{\text{diff}}^{90}$ ) mit der um den elektronischen Anteil korrigierten Ionenleitfähigkeit der Verbindungen in Beziehung setzt. Unter Berücksichtigung der zu erwartenden Messabweichungen ergab sich ein systematischer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen, was ein zukünftiges Abschätzen der Ionenleitfähigkeit einer Verbindung nach Kenntnis ihrer Kristallstruktur erlaubt. Dieser Zusammenhang ist scheinbar nahezu unabhängig von den strukturellen Vorgaben der Verbindung. Weder eine strukturelle Verwandschaft der zu vergleichenden Spezies noch identische Koordinationspartner an den Silberatomen wurden für die Analyse vorausgesetzt. Die Auswirkungen der maximalen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Silberatome in den Kristallstrukturen und der Abstand der Silberlagen

untereinander wurde ebenfalls systematisch untersucht und die Auswirkungen auf die Ionenleitfähigkeit der Verbindungen analysiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lieferten mit der Analyse der Diffusionsvolumina einen neuen interessanten Aspekt zum grundlegenden Verständnis der Silberionenleitfähigkeit. Auf diese Arbeit aufbauende Untersuchungen müssen die Gültigkeit dieses Modells anhand weiterer Verbindungen und weiterer Systeme, z. B. oxidischer Silberionenleiter, bestätigen. Eine Erweiterung auf Kupfer- und Alkaliionenleiter sollte ebenfalls in Betracht gezogen werden. Aus strukturchemischer Sicht ist eine weitere Analyse des Pearceit-Polybasit-Systems nötig, da vermutlich sowohl das in dieser Arbeit aufgestellte Strukturmodell als auch ein Teil der bereits publizierten Varianten [55–58] aufgrund von Mehrlingsproblemen nur eine Mittelung der realen Bindungsverhältnisse darstellen.

**Münzmetallthiophosphate** Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei quarternäre Münzmetallthiophosphate erstmals beschrieben und das thermische Abbauverhalten von  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  aufgeklärt.  $\text{AgAu}_3\text{P}_2\text{S}_6$  [5] ist der einzige weitere bisher bekannte Vertreter dieser Substanzklasse.  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$  enthält als anionische Baugruppen  $\text{PS}_4^{3-}$ -Einheiten und  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ -Einheiten im Verhältnis 1 : 2. Eine vergleichbare Anionenverteilung ist bisher nur aus  $\text{Ag}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  [78] bekannt, hier liegt das Verhältnis allerdings bei 1 : 1. Die Schwefelatome in der Struktur koordinieren die Goldlagen linear im Bereich bekannter interatomarer Abstände. Die Schwefelkoordination der Silberlagen ist unregelmäßig, aber im Rahmen der Erwartungen. In der Struktur sind Stränge aus Goldatomen mit relativ kurzen interatomaren Abständen vorhanden, die entlang [010] verlaufen. Ein Motiv, das schon aus der Verbindung  $\text{Ag}_{2.06}\text{Au}_{0.94}\text{PS}_4$  [5] bekannt ist. Als Besonderheit innerhalb der Struktur muss ein Bereich mit teilbesetzten Münzmetalllagen angesehen werden, in dem sich die Metallkationen auf insgesamt drei Positionen verteilen. Hier zeigt sich eine Tendenz, die schon in vorangegangenen Arbeiten und auch in der zweiten in dieser Arbeit beschriebenen Verbindung  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$  ( $x \approx 0.28$ ) beobachtet wurde: Die Münzmetalle Silber und Gold zeigen in gemischten Thiophosphaten eine nicht zu vernachlässigende Neigung, teilbesetzte Lagen auszubilden. Die beiden Metalle besitzen zwar unterschiedliche Koordinationssphären (linear für Au(I), trigonal planar bis oktaedrisch für Ag(I)) und bilden aus diesem Grund keine mischbesetzten Lagen aus, aber scheinbar sind die bevorzugten Bindungsabstände  $d(M-S)$  in einem Bereich, der es ermöglicht, vorhandene Schwefelkoordinationssphären sowohl durch ein Silber- als auch durch ein Goldatom abzusättigen, ohne dabei gravierende strukturelle Änderungen zu bewirken (z. B. Abbildung 4.8 oder 4.13). Durch diese strukturelle Besonderheit ist die ungewöhnliche Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$  mit  $x \approx 0.28$  zu erklären, in der  $\text{PS}_4^{3-}$ -Tetraeder durch teilbesetzte Münzmetalllagen voneinander getrennt sind.

In ausführlichen TG-, MS- und IR-Untersuchungen wurde der thermische Abbaumechanismus von  $\text{Ag}_2\text{AuPS}_4$  untersucht. So beginnt die Zersetzung der Verbindung bereits bei etwa 473 K unter stetigem Masseverlust. In massenspektroskopischen Untersuchungen wurden in der Gasphase neben verschiedenen Phosphorsulfiden auch reine Schwefelspezies beobachtet, die den einzelnen Abbaustufen zugeordnet werden konnten. Durch diese hohe Gasphasenaktivität der Spezies bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen konnten die Probleme bei der Synthese gemischter Thiophosphate erklärt werden.

Die Zahl der bisher bekannten gemischten Münzmetallthiophosphate wurde in dieser Arbeit auf vier erhöht und durch die thermischen Untersuchungen wurde ein wichtiger Beitrag zur Optimierung der Synthesebedingungen geliefert. Aufbauend auf diese Ergebnisse sollte es möglich sein, weitere Verbindungen zu isolieren und sie phasenrein darzustellen,

um ihre physikalischen Eigenschaften zu untersuchen. Interessante strukturgeometrische Erkenntnisse zu den bevorzugten Koordinationssphären der Münzmetalle sind zu erwarten.

**Kupferargyrodite**  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  mit  $x \approx 0.26$  stellt einen neuen Vertreter der großen Familie der Kupferargyrodite dar. Auffällig ist der hohe Halogengehalt der Verbindung, dessen genauer Betrag allerdings aufgrund von Problemen bei der Synthese nicht endgültig geklärt werden konnte. Bisher sind nur wenige Argyrodite mit einem derart großen Halogengehalt bekannt, die teilweise interessante strukturelle Besonderheiten aufweisen [9].  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  kristallisiert in der für Argyrodite üblichen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und ist ein guter Kupferionenleiter. Eine Einordnung in das von *Pfitzner* und *Nilges* [8] vorgestellte Ionenleitfähigkeitskonzept ist unter gewissen Randbedingungen möglich.

Ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Arbeit war die Synthese verschiedener bereits bekannter Kupferverbindungen, die als Basis für weiterführende Arbeiten am Lehrstuhl von Prof. Wolfbeis am Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg dienten. So wurde unter Verwendung eines Gemisches der Substanzen  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  und  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ein luft stabiler Gassensor konstruiert, der bei Raumtemperatur arbeitet und selektiv auf Ammoniak reagiert.

Ein Teil der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurde bereits im Vorfeld in Fachzeitschriften und auf Tagungen präsentiert:

- Leitl, M.; Rau, F.; Pfitzner A. „Nichtharmonische Strukturverfeinerung an ionenleitenden Silbermineralien“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2117.
- Poster: Leitl, M.; Pfitzner A. „Mehrlingsbildung und nichtharmonische Strukturverfeinerung an ionenleitenden Silbermineralien“, DGK Jahrestagung, März 2007, Bremen.
- Vortrag: „Ionenleitende Silbermineralien“, Seminar für anorganische und physikalische Festkörperchemie, September 2006, Rothenberge.
- Vortrag: „ $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>“, HemdsÄrmelKolloquium, März 2007, Bonn.

# Literaturverzeichnis

- [1] Geller, S. *Science* **1967**, *157*, 310–312.
- [2] Jansen, M. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1574 – 1586.
- [3] Hull, S. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 1233–1314.
- [4] Funke, K.; Banhatti, R. D. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1551–1557.
- [5] Leitl, M. “*Synthese und Charakterisierung neuer Münzmetallchalkogenophosphate*”, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2004.
- [6] Eulenberger, G. *Monatsh. Chem.* **1977**, *108*, 901–913.
- [7] Kuhs, W. F.; Nitsche, R.; Scheunemann, K. *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 241–248.
- [8] Nilges, T.; Pfitzner, A. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 281–294.
- [9] Wagener, M.; Deiseroth, H.-J.; Reiner, C. *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 533–538.
- [10] Marburger Wissenschaftsjournal, 1-2/2003, 72, 2003.
- [11] <http://l2mp.fr/perso/lauque.html>, [Stand: 08.06.2007].
- [12] Lauque, P.; Bendahan, M.; Seguin, J. L.; Pasquinelli, M.; Knauth, P. *Solid State Ionics* **2000**, *136–137*, 603–606.
- [13] Bendahan, M.; Lauque, P.; Seguin, J. L.; Aguir, K.; Knauth, P. *Sens. Actuators, B* **2003**, *95*, 170–176.
- [14] Johnson, M. L.; Burnham, C. W. *Am. Mineral.* **1985**, *70*, 165–170.
- [15] STOE & Cie, “WinX<sup>Pow</sup> Version 1.08, Stoe Powder Diffraction Software”, Darmstadt, 2000.
- [16] STOE & Cie, “X-RED Version 1.09, STOE Data Reduction Program”, Darmstadt, 1997.
- [17] STOE & Cie, “X-SHAPE Version 1.02, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction”, Darmstadt, 1997.
- [18] Oxford Diffraction, “Xcalibur CCD system, CrysAlis Software system, Version 1.171.31.7”, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, England, 2006.
- [19] Sheldrick, M. G. “SHELXS97 Programm zur Strukturlösung”, Universität Göttingen, 1997.
- [20] Altornare, A.; Gasparano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.

- [21] Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. "SIR97. A Package for Crystal Structure Solution by Direct Methods and Refinement", Universität Göttingen, Bari, Rome, Italy, 1997.
- [22] Petříček, V.; Dušek, M. "The crystallographic computing system JANA2000", Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
- [23] Freudenthaler, E.; Pfitzner, A. *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 1053–1059.
- [24] Zahner Meßtechnik GmbH & Co. KG, "Thales Flink, Version 2.13", Kronach.
- [25] Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*; Band 61, 8. Auflage, Teilband B2, 411, VCH Weinheim, 1973.
- [26] Funke, K. *Prog. Solid State Chem.* **1993**, *22*, 111–195.
- [27] Funke, K.; Banhatti, R. D. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, *756*, 3–14.
- [28] Funke, K.; Banhatti, R. D. *Solid State Ionics* **2004**, *169*, 1–8.
- [29] Funke, K.; Brückner, S.; Cramer, C.; Wilmer, D. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *307–310*, 921–929.
- [30] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; Second Edition, Wiley-Interscience: 2005.
- [31] Macdonald, J. R.; Schoonman, J.; Lehnens, A. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *131*, 77–95.
- [32] Kuhs, W. F. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1992**, *48*, 80–98.
- [33] Willis, B. T. M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1969**, *25*, 277–300.
- [34] Zucker, U. H.; Schulz, H. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1982**, *38*, 568–576.
- [35] Zucker, U. H.; Schulz, H. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1982**, *38*, 563–568.
- [36] Pfitzner, A.; Evain, M.; Petříček, V. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1997**, *53*, 337–345.
- [37] Bachmann, R.; Schulz, H. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1984**, *40*, 668–675.
- [38] Engel, P.; Nowacki, W. *Neues Jahrb. Mineral., Mh.* **1966**, *8*, 181–184.
- [39] Schönau, K. A.; Redfern, S. A. T. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 7415–7424.
- [40] Evain, M.; Gaudin, E.; Boucher, F.; Petříček, V.; Taulelle, F. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1998**, *54*, 376–383.
- [41] Harris, D. C.; Nuffield, E. W.; Frohberg, M. H. *Can. Mineral.* **1965**, *8*, 172–184.
- [42] Edenthaler, A.; Koto, K.; Nowacki, W. *Neues Jahrb. Mineral., Mh.* **1971**, *8*, 337–341.

- [43] Hall, H. T. *Am. Mineral.* **1967**, *52*, 1311–1321.
- [44] Cava, R. J.; Reidinger, F.; Wuensch, B. J. *J. Solid State Chem.* **1980**, *31*, 69–80.
- [45] Sadanaga, S.; Sueno, S. *Mineralogical Journal (Japan)* **1967**, *5*, 124–148.
- [46] Frueh jr., A. J. *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 136–144.
- [47] Effenberger, H.; Paar, W. H.; Topa, D.; Criddle, A. J.; Fleck, M. *Am. Mineral.* **2002**, *87*, 753–764.
- [48] Geller, S.; Wernick, J. H. *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 46–54.
- [49] Baker, C. L.; Lincoln, F. J.; Johnson, A. W. S. *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 1441–1449.
- [50] Skinner, B. J.; Jambor, J. L.; Ross, M. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* **1966**, *61*, 1383–1389.
- [51] Skinner, B. J. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* **1966**, *61*, 1–26.
- [52] Lipson, H. S.; Cochran, W. *The determination of crystal structures*; Bell: London, 1968.
- [53] Keighin, C. W.; Honea, R. M. *Miner. Deposita* **1969**, *4*, 153–171.
- [54] Ribár, B.; Nowacki, W. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1970**, *26*, 201–207.
- [55] Bindi, L.; Evain, M.; Menchetti, S. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2006**, *62*, 212–219.
- [56] Evain, M.; Bindi, L.; Menchetti, S. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2006**, *62*, 447–456.
- [57] Bindi, L.; Evain, M.; Pradel, A.; Albert, S.; Ribes, M.; Menchetti, S. *Phys. Chem. Miner.* **2006**, *33*, 677–690.
- [58] Evain, M.; Bindi, L.; Menchetti, S. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2006**, *62*, 768–774.
- [59] Harlov, D. E.; Sack, R. O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 4351–4365.
- [60] Sugaki, A.; Kitakaze, A.; Yoshimoto, T. *Sci. Rep. Tohoku Univ., Series 3: Mineral., Petr. and Eco. Geology* **1983**, *15*, 461–169.
- [61] Frondel, C. *Am. Mineral.* **1963**, *48*, 565–572.
- [62] Peacock, M. A.; Berry, L. G. *Mineral. Mag.* **1943**, *28*, 2–13.
- [63] Strock, L. W. *Z. Phys. Chem.* **1934**, *B25*, 441–459.
- [64] Berthold, H. J.; Kaese, P. M. *Z. Kristallogr.* **1989**, *186*, 38–40.
- [65] Hull, S.; Keen, D. A.; Sivia, D. S.; Berastegui, P. *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 363–371.
- [66] Johnston, W. V.; Wiedersich, H.; Lindberg, G. W. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3739–3747.

- [67] Funke, K.; Banhatti, R. D.; Wilmer, D.; Dinnebier, R.; Fitch, A.; Jansen, M. *J Phys Chem A Mol Spectrosc Kinet Environ Gen Theory* **2006**, *110*, 3010–3016.
- [68] Wells, A. F. *Three-dimensional nets and polyhedra*; Jon Wiley & Sons: New York, London, Sydney, Toronto, 1977.
- [69] Geller, S. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 4345–4355.
- [70] Bärnighausen, H. *MATCH Commun. Math. Chem.* **1980**, *9*, 139–175.
- [71] Ahlert, S.; Dinnebier, R.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 90–98.
- [72] Zur Verfügung gestellt von der Mineralogischen Staatssammlung München, Sammlungsnummer 51164.
- [73] Meyer, M.; Jaenisch, V.; Maass, P.; Bunde, A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2338–2341.
- [74] Tecplot Inc., “Tecplot, Version 360, Tecplot, Inc., Bellevue, WA, USA.”, 2006.
- [75] Nilges, T. *Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiomallatten und Argyroditen - Struktur-Eigenschafts-Beziehungen fester Elektrolyte*, Thesis, Universität-Gesamthochschule Siegen, 2001.
- [76] Brinkmann, C.; Eckert, H.; Wilmer, D.; Vogel, M.; auf der Günne, J. S.; Hoffbauer, W.; Rau, F.; Pfitzner, A. *Solid State Science* **2004**, *6*, 1077–1088.
- [77] Shannon, R. D. *Structure and Bonding in Crystals, Vol. II, Chap. 16.*; Academic Press: San Diego, 1981.
- [78] Toffoli, P.; Khodadad, P.; Rodier, N. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 2374–2378.
- [79] Jörgens, S.; Johrendt, D.; Mewis, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2236–2239.
- [80] Blachnik, R.; Wickel, U. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1982**, *37b*, 1507–1513.
- [81] Leitl, M.; Pfitzner, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1739.
- [82] <http://www.webelements.com/>, [Stand: 22.06.2007].
- [83] Holleman, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, New York, 101. Auflage, 1995.
- [84] Swanson, H. E.; Tatge, E. *Natl. Bur. Stand. Circular (U.S.)* **1953**, *539*, 1-1.
- [85] Pfitzner, A.; Reiser, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2451–2454.
- [86] Pfitzner, A.; Freudenthaler, E. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1997**, *52*, 199–202.
- [87] Reiser, S.; Brunklaus, G.; Hong, J.; Chan, J.; Eckert, H.; Pfitzner, A. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 4228–4233.
- [88] Pfitzner, A.; Reiser, S.; Nilges, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4160–4162.
- [89] Möller, M. H.; Jeitschko, W. *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 178–189.
- [90] Pfitzner, A.; Reiser, S.; Deiseroth, H.-J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2196–2201.

- [91] Pfitzner, A.; Zimmerer, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 982–984.
- [92] Wolpert, B. “*Development of conductometric ammonia gas sensors based on inorganic copper compounds*”, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2007.
- [93] Decher, G.; Hong, J. D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1430–1434.
- [94] Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 831–835.



# A. Anhang

## A.1. Ag<sub>2</sub>S

**Tabelle A.1.:** U<sup>ij</sup> / Å<sup>2</sup> für Ag<sub>2</sub>S

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Ag1	0.0734(8)	0.0519(7)	0.072(2)	-0.0126(4)	0.0361(6)	0.0111(4)
Ag2	0.042(1)	0.0835(7)	0.045(2)	0.0007(4)	0.0029(9)	-0.0018(4)
S1	0.0366(9)	0.037(1)	0.043(1)	0.0009(7)	0.0142(8)	-0.0008(8)

**Tabelle A.2.:** C<sup>ijk</sup> 10<sup>3</sup> / Å<sup>2</sup> für Ag<sub>2</sub>S

Atom	C <sup>111</sup>	C <sup>112</sup>	C <sup>113</sup>	C <sup>122</sup>	C <sup>123</sup>
Ag1	0.054(7)	0	0.36(3)	0	-0.0038(7)
Ag2	0	0	-0.007(1)	0	0
	C <sup>133</sup>	C <sup>222</sup>	C <sup>223</sup>	C <sup>233</sup>	C <sup>333</sup>
Ag1	0.17(1)	0	0	-0.0028(5)	-0.008(1)
Ag2	0	-0.009(2)	0	0	0

**Tabelle A.3.:**

Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung D<sup>ijkl</sup> 10<sup>4</sup> / Å<sup>2</sup> für Ag<sub>2</sub>S. Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0.

Atom	D <sup>1111</sup>	D <sup>1113</sup>	D <sup>1122</sup>	D <sup>1133</sup>
Ag1	0	0	-0.004(1)	0
Ag2	-0.06(1)	-0.011(3)	0	-0.006(1)
	D <sup>1333</sup>	D <sup>2233</sup>	D <sup>3333</sup>	
Ag1	0	-0.0020(4)	-0.0050(8)	
Ag2	-0.0039(9)	0	-0.0062(9)	

**Tabelle A.4.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für Ag<sub>2</sub>S.

Ag1-S1	2.479(3)	Ag2-S1-Ag1	67.73(7)	Ag2-S1-Ag2	84.60(7)
Ag1-S1	2.494(4)	Ag2-S1-Ag1	75.65(8)	S1-Ag1-S1	156.2(1)
Ag1-S1-Ag1	92.3(1)	Ag2-S1-Ag1	77.83(9)	S1-Ag2-S1	104.46(9)
Ag2-S1	2.534(3)	Ag2-S1-Ag1	78.29(9)	S1-Ag2-S1	106.62(9)
Ag2-S1	2.565(2)	Ag2-S1-Ag1	80.17(9)	S1-Ag2-S1	113.32(9)
Ag2-S1	2.705(3)	Ag2-S1-Ag2	106.6(1)	S1-Ag2-S1	138.6(1)
Ag2-S1	2.982(3)	Ag2-S1-Ag2	108.37(9)	S1-Ag2-S1	138.6(1)
Ag2-S1-Ag1	133.4(1)	Ag2-S1-Ag2	109.26(8)	S1-Ag2-S1	95.40(8)
Ag2-S1-Ag1	134.1(1)	Ag2-S1-Ag2	145.0(1)	S1-Ag2-S1	96.72(8)
Ag2-S1-Ag1	154.7(1)	Ag2-S1-Ag2	66.68(7)		

## A.2. Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub>

**Tabelle A.5.:** U<sup>ij</sup> / Å<sup>2</sup> für Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub>.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Ag1	0.185(2)	0.0480(4)	0.0319(4)	0	0.0054(7)	0
Ag2	0.0768(8)	0.0768(8)	0.0681(5)	0.0295(7)	-0.0356(5)	-0.0356(5)
Cu1	0.0424(5)	0.0462(5)	0.0462(6)	0	0	0
S1	0.0445(6)	0.0336(5)	0.0310(6)	0	-0.0037(4)	0

**Tabelle A.6.:**Auslenkungsparameter 3. Ordnung C<sup>ijk</sup> 10<sup>3</sup> / Å<sup>2</sup> der Lage Ag2 in Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub>

C <sup>111</sup>	C <sup>112</sup>	C <sup>113</sup>	C <sup>122</sup>	C <sup>123</sup>
0.0066(3)	0.0017(1)	-0.0030(1)	-0.0017(1)	0
C <sup>133</sup>	C <sup>222</sup>	C <sup>223</sup>	C <sup>233</sup>	C <sup>333</sup>
0.00079(8)	0.0066(3)	0.0030(1)	-0.00079(8)	0

**Tabelle A.7.:**Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung D<sup>ijkl</sup> 10<sup>4</sup> / Å<sup>2</sup> für Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub>. Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0.

Atom	D <sup>1111</sup>	D <sup>1112</sup>	D <sup>1113</sup>	D <sup>1122</sup>	D <sup>1123</sup>
Ag1	-0.021(2)	0	-0.0024(5)	0	0
Ag2	-0.0018(4)	-0.0018(2)	0.0013(1)	-0.0020(2)	0.000133(9)
	D <sup>1133</sup>	D <sup>1222</sup>	D <sup>1223</sup>	D <sup>1233</sup>	D <sup>1333</sup>
Ag2	-0.00067(7)	-0.0018(2)	0.00133(9)	-0.00077(8)	0.00028(7)
	D <sup>2222</sup>	D <sup>2223</sup>	D <sup>2233</sup>	D <sup>2333</sup>	
Ag2	-0.0018(4)	0.0013(1)	-0.00067(7)	0.00028(7)	

**Tabelle A.8.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für Ag<sub>3</sub>CuS<sub>2</sub>.

Ag1-Ag2	3.1372(7)	Ag2-Ag1-S1	118.159(9)	Ag2-Cu1-S1	56.73(3)
Ag1-Ag2-Ag1	85.87(2)	Ag2-Ag1-S1	123.11(2)	Ag2-S1	2.558(1)
Ag1-Ag2-Ag2	149.84(1)	Ag2-Ag1-S1	131.57(2)	Ag2-S1	2.9700(9)
Ag1-Ag2-Ag2	59.84(2)	Ag2-Ag1-S1	48.43(2)	Ag2-S1-Ag2	131.92(4)
Ag1-Ag2-Ag2	98.66(3)	Ag2-Ag1-S1	56.89(2)	Ag2-S1-Ag2	144.56(5)
Ag1-Ag2-Ag2	99.83(2)	Ag2-Ag1-S1	61.841(9)	Ag2-S1-Ag2	69.08(2)
Ag1-Ag2-Cu1	105.70(2)	Ag2-Ag2	3.1527(4)	Ag2-S1-Ag2	79.81(4)
Ag1-Ag2-Cu1	150.02(3)	Ag2-Ag2	3.282(1)	Ag2-S1-Cu1	77.67(4)
Ag1-Ag2-S1	150.05(3)	Ag2-Ag2-Ag2	109.87(2)	Ag2-S1-Cu1	79.44(3)
Ag1-Ag2-S1	49.52(2)	Ag2-Ag2-Ag2	152.19(4)	Cu1-Ag2-Cu1	78.13(3)
Ag1-Ag2-S1	60.89(3)	Ag2-Ag2-Ag2	90	Cu1-Ag2-S1	103.25(3)
Ag1-Ag2-S1	64.98(3)	Ag2-Ag2-Cu1	141.20(3)	Cu1-Ag2-S1	111.90(3)
Ag1-S1	2.563(1)	Ag2-Ag2-Cu1	56.70(2)	Cu1-Ag2-S1	146.24(3)
Ag1-S1	3.0980(8)	Ag2-Ag2-Cu1	66.04(2)	Cu1-Ag2-S1	45.60(3)
Ag1-S1-Ag1	89.28(3)	Ag2-Ag2-S1	100.58(3)	Cu1-S1	2.186(1)
Ag1-S1-Ag2	120.27(4)	Ag2-Ag2-S1	102.30(3)	S1-Ag1-S1	180
Ag1-S1-Ag2	137.40(3)	Ag2-Ag2-S1	106.24(3)	S1-Ag1-S1	82.39(3)
Ag1-S1-Ag2	144.82(4)	Ag2-Ag2-S1	128.36(4)	S1-Ag1-S1	88.79(2)
Ag1-S1-Ag2	62.22(2)	Ag2-Ag2-S1	155.96(3)	S1-Ag1-S1	91.21(2)
Ag1-S1-Ag2	66.59(2)	Ag2-Ag2-S1	49.28(3)	S1-Ag1-S1	97.61(3)
Ag1-S1-Ag2	68.63(2)	Ag2-Ag2-S1	50.09(2)	S1-Ag2-S1	101.02(4)
Ag1-S1-Cu1	134.39(2)	Ag2-Ag2-S1	61.64(2)	S1-Ag2-S1	106.19(3)
Ag1-S1-Cu1	89.82(5)	Ag2-Cu1	2.9889(9)	S1-Ag2-S1	144.73(5)
Ag2-Ag1-Ag2	119.68(1)	Ag2-Cu1-Ag2	101.87(3)	S1-Ag2-S1	78.29(4)
Ag2-Ag1-Ag2	180	Ag2-Cu1-Ag2	66.60(3)	S1-Cu1-S1	180
Ag2-Ag1-Ag2	60.33(1)	Ag2-Cu1-S1	123.32(4)		

### A.3. Ag<sub>3</sub>PnS<sub>3</sub>, Pn = As, Sb

**Tabelle A.9.:** U<sup>ij</sup> / Å<sup>2</sup> für Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> 293 K

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Sb1	0.0282(2)	0.0282(2)	0.0254(3)	0.0141(1)	0	0
Ag1	0.0620(8)	0.0832(5)	0.0759(4)	0.0197(5)	-0.0315(5)	-0.0306(4)
S1	0.0295(5)	0.0268(7)	0.0366(7)	0.0124(4)	-0.0001(4)	-0.0008(5)

**Tabelle A.10.:** U<sup>ij</sup> / Å<sup>2</sup> für Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> 173 K

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
Sb1	0.0212(2)	0.0212(2)	0.0186(2)	0.01057(8)	0	0
Ag1	0.0488(7)	0.0676(3)	0.0613(3)	0.0153(4)	-0.0263(3)	-0.0257(2)
S1	0.0223(4)	0.0199(4)	0.0285(5)	0.0099(3)	0.0002(3)	-0.0012(3)

**Tabelle A.11.:**  $U^{ij} / \text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
As1	0.0232(2)	0.0232(2)	0.0214(3)	0.0116(1)	0	0
Ag1	0.0571(4)	0.0796(5)	0.0748(5)	0.0163(3)	-0.0338(5)	-0.0248(3)
S1	0.0256(5)	0.0208(5)	0.0351(6)	0.0101(4)	-0.0004(4)	-0.0019(4)

**Tabelle A.12.:**  $C^{ijk} 10^3$  für Ag1 in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  293 K

$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{133}$
-0.0055(4)	-0.0020(2)	0.0065(2)	0.0026(3)	-0.0061(3)
$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$	
-0.0050(5)	-0.0013(2)	0.0032(3)	0.0029(8)	

**Tabelle A.13.:**  $C^{ijk} 10^3$  für Ag1 in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  173 K

$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{133}$
-0.0044(3)	-0.0013(2)	0.0048(2)	0.0024(2)	-0.0048(2)
$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$	
-0.0031(3)	-0.0015(2)	0.0018(2)	0.0038(5)	

**Tabelle A.14.:**  $C^{ijk} 10^3$  für Ag1 in  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ .

$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{133}$
0.0069(4)	0.0019(2)	-0.0069(3)	-0.0033(3)	0.0081(3)
$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$	
0.0039(5)	0.0027(3)	-0.0021(3)	-0.0067(9)	

**Tabelle A.15.:**  $D^{ijkl} 10^4$  für Ag1 in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  293 K

$D^{1111}$	$D^{1112}$	$D^{1113}$	$D^{2223}$
0.0015(3)	0.0006(1)	-0.0004(1)	-0.0008(2)

**Tabelle A.16.:**  $D^{ijkl} 10^4$  für Ag1 in  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  173 K

$D^{1111}$	$D^{1112}$	$D^{1113}$	$D^{1123}$	$D^{1133}$
0.0010(2)	0.00030(9)	-0.0006(1)	-0.00024(5)	0.00042(8)

**Tabelle A.17.:**  $D^{ijkl} 10^4$  für Ag1 in  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ .

$D^{1133}$	$D^{1333}$
0.0007(1)	0.0007(2)

**Tabelle A.18.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> 293 K

Ag1-S1	2.459(2)	S1-Sb1-S1	97.16(5)
Ag1-S1	2.468(2)	S1-Sb1-S1	97.16(6)
Ag1-S1	2.907(3)	Sb1-S1	2.469(1)
Ag1-S1-Ag1	83.7(1)	Sb1-S1	2.469(1)
Ag1-S1-Ag1	134.08(9)	Sb1-S1	2.469(2)
Ag1-S1-Ag1	91.02(8)	Sb1-S1-Ag1	107.09(6)
S1-Ag1-S1	160.7(1)	Sb1-S1-Ag1	96.14(6)
S1-Ag1-S1	97.32(9)	Sb1-S1-Ag1	118.83(8)
S1-Ag1-S1	93.92(8)		

**Tabelle A.19.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> 173 K

Ag1-S1	2.452(2)	S1-Sb1-S1	97.21(3)
Ag1-S1	2.463(2)	S1-Sb1-S1	97.21(4)
Ag1-S1	2.879(2)	Sb1-S1	2.4638(9)
Ag1-S1-Ag1	83.21(8)	Sb1-S1	2.464(1)
Ag1-S1-Ag1	133.62(6)	Sb1-S1	2.464(1)
Ag1-S1-Ag1	91.96(6)	Sb1-S1-Ag1	107.32(4)
S1-Ag1-S1	161.24(9)	Sb1-S1-Ag1	96.58(5)
S1-Ag1-S1	97.93(7)	Sb1-S1-Ag1	119.05(6)
S1-Ag1-S1	94.20(6)		

**Tabelle A.20.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>.

Ag1-S1	2.432(2)	As1-S1-Ag1	107.87(6)
Ag1-S1	2.456(2)	As1-S1-Ag1	121.62(7)
Ag1-S1	2.888(3)	As1-S1-Ag1	99.06(6)
Ag1-S1-Ag1	130.51(8)	S1-Ag1-S1	162.0(1)
Ag1-S1-Ag1	83.5(1)	S1-Ag1-S1	93.70(8)
Ag1-S1-Ag1	88.85(8)	S1-Ag1-S1	97.88(9)
As1-S1	2.268(1)	S1-As1-S1	99.17(4)
As1-S1	2.268(1)	S1-As1-S1	99.17(5)
As1-S1	2.268(2)		

## A.4. $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$

**Tabelle A.21.:**  $U^{ij} / \text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sb1	0.0323(4)	0.0323(4)	0.0268(4)	0	0	0.0009(3)
Ag1	0.0559(5)	0.0576(6)	0.0389(5)	-0.0102(4)	-0.0004(3)	-0.0109(4)
Ag2	0.0670(7)	0.0750(8)	0.0609(7)	0.0197(6)	0.0101(5)	-0.0239(6)
Ag3	0.0512(7)	0.0577(8)	0.067(1)	0	0	-0.0184(7)
S1	0.033(1)	0.038(2)	0.030(2)	0	0	0.005(1)
S2	0.031(1)	0.030(1)	0.031(2)	0	0	0.001(1)
S3	0.0324(9)	0.031(1)	0.034(1)	-0.0050(8)	-0.0029(9)	0.0020(9)

**Tabelle A.22.:**  $C^{ijk} 10^3$  für Ag2 in  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$

$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
0.008(1)	0.0046(5)	-0.0046(6)	0.0041(3)	-0.0036(3)
$C^{133}$	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	
0.0033(5)	0.0025(4)	-0.0032(3)	0.0024(4)	

**Tabelle A.23.:**

Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$

Ag1-Ag1	2.907(1)	S1-Ag3-S3	122.81(6)
Ag1-Ag2	2.968(3)	S2-Ag1-S3	88.9(1)
Ag1-Ag2	2.991(3)	S2-Ag1-S3	152.76(8)
Ag1-S1	2.736(2)	S2-Ag2-S3	91.59(13)
Ag1-S2	2.574(3)	S2-Sb1-S3	95.19(8)
Ag1-S3	2.894(3)	S3-Ag3-S3	113.7(1)
Ag1-S3	2.523(3)	S3-Sb1-S3	95.28(8)
Ag2-Ag2	2.916(4)	S3-Ag1-S3	104.76(8)
Ag2-S1	2.483(4)	S3-Ag3-S3	113.7(1)
Ag2-S2	2.751(3)	S3-Sb1-S3	95.28(8)
Ag2-S3	2.596(4)	Sb1-S2	2.451(3)
Ag3-S1	2.486(4)	Sb1-S2-Ag1	105.1(1)
Ag3-S3	2.532(3)	Sb1-S2-Ag2	110.7(1)
Ag3-S3	2.532(3)	Sb1-S3	2.431(2)
S1-Ag2-S2	132.4(2)	Sb1-S3-Ag1	86.04(8)
S1-Ag2-S3	131.3(2)	Sb1-S3-Ag1	102.12(9)
S1-Ag1-S2	105.09(9)	Sb1-S3-Ag2	109.9(1)
S1-Ag1-S3	92.29(9)	Sb1-S3-Ag3	106.3(1)
S1-Ag1-S3	97.9(1)		

**A.5.  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$** **Tabelle A.24.:**  $U^{ij} / \text{\AA}^2$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  293 K.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sb1	0.039(2)	0.022(1)	0.0290(2)	0	-0.001(1)	0
Ag1	0.104(6)	0.180(8)	0.063(3)	0.028(4)	-0.012(3)	0.026(3)
Ag2	1.06(5)	0.209(8)	0.063(2)	0.42(2)	0.000(7)	0.000(4)
Ag3	0.55(4)	0.150(8)	0.064(3)	-0.23(2)	-0.092(8)	0.043(4)
Ag4	0.086(6)	0.59(3)	0.095(7)	-0.129(9)	-0.027(3)	0.088(8)
Ag5	0.11(1)	0.71(9)	0.084(7)	0	-0.060(7)	0
Cu1	0.065(4)	0.035(2)	0.0256(7)	0	-0.004(3)	0
Cu1a	0.050(2)	0.049(2)	0.074(2)	-0.010(1)	-0.003(2)	0.010(1)
Ag1a	0.050(2)	0.049(2)	0.074(2)	-0.010(1)	-0.003(2)	0.010(1)
Cu2a	0.104(4)	0.031(2)	0.081(3)	0	0.016(3)	0
Ag2a	0.104(4)	0.031(2)	0.081(3)	0	0.016(3)	0
S1	0.040(3)	0.021(2)	0.043(2)	-0.005(1)	-0.001(3)	-0.002(2)
S2	0.030(4)	0.024(3)	0.046(4)	0	-0.003(3)	0
S3	0.055(6)	0.043(4)	0.0248(9)	0	0.001(4)	0
S4	0.070(6)	0.048(4)	0.056(2)	0	-0.015(5)	0
S5	0.12(2)	0.030(3)	0.043(3)	0	0.035(5)	0

**Tabelle A.25.:**

Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  293 K.  
Nicht aufgeführte Parameter haben den Wert 0.

Atom	$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
Ag1	0	0.019(3)	-0.007(1)	0	-0.016(2)
Ag2	-1.2(1)	-0.76(9)	0	-0.54(6)	0
Ag5	0	0	0	-0.21(5)	0
Cu1a	0	0	0	-0.0073(6)	-0.0024(2)
Ag1a	0	0	0	-0.0073(6)	-0.0024(2)
	$C^{133}$	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$
Ag1	0.0042(7)	-0.18(2)	-0.055(5)	0	0
Ag2	0	-0.40(4)	0	0	0
Ag4	0	-0.8(1)	0	0	0.010(2)
Cu1a	0	0.019(4)	0.009(2)	0.006(1)	0.008(1)
Ag1a	0	0.019(4)	0.009(2)	0.006(1)	0.008(1)

**Tabelle A.26.:**

Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D^{ijkl} \cdot 10^4 / \text{\AA}^2$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  293 K. Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0.

Atom	$D^{1111}$	$D^{1222}$	$D^{2222}$	$D^{2223}$	$D^{3333}$
Ag1	0	-0.030(5)	-0.20(2)	-0.023(5)	0
Ag4	0	0	-1.2(2)	0	0.005(2)
Ag5	-0.0054(7)	0	0	0	0

**Tabelle A.27.:**

Ausgewählte Bindungsabstände in  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel in  $^\circ$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  293 K.

Ag1-Ag1	1.81(2)	Ag2-S1	2.82(2)	Ag5-Ag5	2.95(2)
Ag1a-S1	2.466(7)	Ag2-S3	2.58(2)	Ag5-S2	2.38(2)
Ag1a-S2	2.448(4)	Ag2-S4	2.25(1)	Ag5-S4	2.33(2)
Ag1a-S5	2.012(6)	Ag3-Ag3	2.87(2)	Ag5-S4	2.90(2)
Ag1a-S5	2.707(9)	Ag3-Ag5	1.49(2)	Cu1a-S1	2.466(8)
Ag1-Cu1	2.89(1)	Ag3-Cu1	2.86(1)	Cu1a-S2	2.448(6)
Ag1-S1	2.63(1)	Ag3-S2	2.81(1)	Cu1a-S5	2.012(7)
Ag1-S3	2.65(2)	Ag3-S3	2.56(2)	Cu1a-S5	2.71(1)
Ag1-S4	2.70(1)	Ag3-S4	2.56(2)	Cu1-S3	2.181(2)
Ag2-Ag1	1.30(2)	Ag4-Ag1	2.73(3)	Cu2a-S1	2.414(7)
Ag2-Ag1	2.94(2)	Ag4-Ag1	2.76(1)	Cu2a-S5	2.438(7)
Ag2-Ag3	2.47(4)	Ag4-Ag3	1.92(3)	S1-Sb1-S1	96.7(2)
Ag2-Ag4	2.88(3)	Ag4-Ag4	1.73(4)	S1-Sb1-S2	96.7(2)
Ag2-Ag5	2.72(3)	Ag4-Cu1	2.71(1)	Sb1-S1	2.462(5)
Ag2a-S1	2.414(5)	Ag4-S1	2.77(2)	Sb1-S2	2.447(8)
Ag2a-S5	2.438(2)	Ag4-S3	2.49(2)	S5-S5	1.01(2)
Ag2-Cu1	2.86(2)	Ag4-S4	2.51(2)		

**Tabelle A.28.:**  $U^{ij}$  / Å<sup>2</sup> für  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  293 K.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sb1	0.0201(8)	0.053(2)	0.0306(3)	0	-0.0022(7)	0
Cu1	0.045(3)	0.067(4)	0.0290(7)	0	-0.004(2)	0
Ag1a	0.058(3)	0.056(3)	0.058(3)	0	-0.001(2)	0
Cu1a	0.058(3)	0.056(3)	0.058(3)	0	-0.001(2)	0
Ag2a	0.044(1)	0.099(3)	0.090(2)	-0.021(1)	-0.011(1)	0.020(2)
Cu2a	0.044(1)	0.099(3)	0.090(2)	-0.021(1)	-0.011(1)	0.020(2)
Ag1	0.051(3)	0.31(2)	0.085(5)	-0.043(5)	0.010(2)	-0.086(7)
Ag2	0.83(6)	0.30(2)	0.064(3)	-0.41(3)	0.02(1)	-0.007(7)
Ag3	0.47(3)	0.13(1)	0.054(3)	0.070(11)	-0.002(6)	-0.018(4)
Ag4	0.088(4)	0.37(2)	0.081(4)	0.004(5)	-0.008(2)	0.049(5)
Ag5	0.08(1)	0.67(8)	0.032(8)	0	-0.014(8)	0
Se1	0.047(2)	0.100(4)	0.0681(9)	0	0.004(2)	0
S1	0.043(3)	0.22(2)	0.061(3)	0	-0.022(3)	0
Se1a	0.043(3)	0.22(2)	0.061(3)	0	-0.022(3)	0
S2	0.023(2)	0.030(3)	0.042(2)	-0.003(1)	-0.001(2)	-0.003(2)
S3	0.040(3)	0.080(5)	0.0298(9)	0	-0.001(2)	0
Se3a	0.040(3)	0.080(5)	0.0298(9)	0	-0.001(2)	0
S4	0.016(2)	0.039(4)	0.039(4)	0	-0.001(2)	0

**Tabelle A.29.:**

Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C^{ijk} 10^3$  / Å<sup>2</sup> für  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  293 K.  
Nicht aufgeführte Parameter haben den Wert 0.

Atom	$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
Ag1a	0.0054(8)	0	0.0066(7)	0	0
Cu1a	0.0054(8)	0	0.0066(7)	0	0
Ag2a	0	0	0	-0.0087(8)	0.0008(3)
Cu2a	0	0	0	-0.0087(8)	0.0008(3)
Ag4	0.0134(14)	0.046(4)	0	0.061(9)	0
	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$	
Ag2a	0.027(7)	-0.004(2)	0	0.0067(7)	
Cu2a	0.027(7)	-0.004(2)	0	0.0067(7)	
Ag1	0	0	0.0077(19)	0	
Ag4	-0.63(8)	-0.052(10)	0	0.0064(13)	

**Tabelle A.30.:**

Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$  für  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  293 K. Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0.

Atom	$D^{1111}$	$D^{1112}$	$D^{1113}$	$D^{1122}$
Ag2	0	0.17(4)	0	-0.35(8)
Ag3	-0.19(3)	-0.18(2)	0.037(6)	0
	$D^{1222}$	$D^{1223}$	$D^{1233}$	$D^{2222}$
Ag1	0	-0.008(2)	0.0028(6)	0
Ag2	0.5(1)	0	0	-0.6(1)
Ag5	0	0	0	-7(1)

**Tabelle A.31.:**

Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_8\text{Se}_3$  293 K.

Ag1-Ag1	1.48(3)	Ag2-Se3a	2.45(3)	Cu1a-S1	1.9099
Ag1-Ag2	1.80(4)	Ag3-Ag2	2.10(5)	Cu1a-S1	2.738
Ag1-Ag4	2.52(2)	Ag3-Ag5	1.69(2)	Cu1a-S2	2.495(5)
Ag1-Ag4	2.86(1)	Ag3-S3	2.51(2)	Cu1a-Se1a	1.91(1)
Ag1a-S1	1.910(7)	Ag3-S4	2.90(2)	Cu1a-Se1a	2.74(1)
Ag1a-S1	2.738(7)	Ag3-Se1	2.60(2)	Cu1-S3	2.237(2)
Ag1a-S2	2.495(7)	Ag3-Se3a	2.51(2)	Cu1-Se3a	2.2371
Ag1a-Se1a	1.91(2)	Ag4-Ag3	1.76(3)	Cu2a-S1	2.2485
Ag1a-Se1a	2.74(1)	Ag4-Ag4	2.38(3)	Cu2a-S1	2.6487
Ag1-S2	2.76(1)	Ag4-S2	2.61(1)	Cu2a-S2	2.423(5)
Ag1-S3	2.62(1)	Ag4-S3	2.78(1)	Cu2a-S4	2.433(3)
Ag1-Se1	2.64(1)	Ag4-Se1	2.60(1)	Cu2a-Se1a	2.25(1)
Ag1-Se3a	2.623(8)	Ag4-Se3a	2.78(1)	Cu2a-Se1a	2.65(1)
Ag2a-S1	2.249(5)	Ag5-Ag2	2.20(4)	S1-Se1a	1.019(8)
Ag2a-S1	2.649(5)	Ag5-Ag5	2.82(3)	S2-Sb1-S2	97.1(2)
Ag2a-S2	2.423(6)	Ag5-S4	2.42(2)	S2-Sb1-S4	97.6(2)
Ag2a-S4	2.433(6)	Ag5-Se1	2.48(2)	Sb1-S2	2.475(5)
Ag2a-Se1a	2.25(1)	Ag5-Se1	2.68(3)	Sb1-S4	2.449(6)
Ag2a-Se1a	2.65(1)	Cu1-Ag1	2.863(9)	Se1a-Se1a	1.02(1)
Ag2-S3	2.45(3)	Cu1-Ag2	2.78(3)	S1-S1	1.0189
Ag2-Se1	2.38(3)	Cu1-Ag3	2.85(2)		

**Tabelle A.32.:**  $U^{ij}$  / Å<sup>2</sup> für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  123 K.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sb1	0.0256(6)	0.0231(7)	0.0205(7)	-0.0024(6)	-0.0025(6)	-0.0003(6)
Sb2	0.0256(6)	0.0246(7)	0.0202(6)	-0.0001(6)	-0.0035(6)	0.0010(6)
Cu1	0.026(2)	0.031(2)	0.023(2)	0	-0.001(2)	0
Cu2	0.022(2)	0.034(2)	0.026(2)	0	0.000(2)	0
Ag1a	0.039(2)	0.036(2)	0.004(2)	0.010(1)	0.002(1)	0.0076(9)
Cu1a	0.039(2)	0.036(2)	0.004(2)	0.010(1)	0.002(1)	0.0076(9)
Ag2a	0.045(2)	0.027(2)	0.036(2)	-0.001(1)	-0.010(1)	-0.001(1)
Cu2a	0.045(2)	0.027(2)	0.036(2)	-0.001(1)	-0.010(1)	-0.001(1)
Ag3a	0.054(2)	0.048(2)	0.029(2)	0.011(1)	0.001(1)	0.005(1)
Cu3a	0.054(2)	0.048(2)	0.029(2)	0.011(1)	0.001(1)	0.005(1)
Ag4a	0.075(3)	0.075(3)	0.038(2)	0.037(2)	0.014(2)	0.021(2)
Cu4a	0.075(3)	0.075(3)	0.038(2)	0.037(2)	0.014(2)	0.021(2)
Ag5a	0.072(3)	0.046(2)	0.028(2)	-0.019(2)	0.007(1)	-0.010(1)
Cu5a	0.072(3)	0.046(2)	0.028(2)	-0.019(2)	0.007(1)	-0.010(1)
Ag6a	0.051(2)	0.026(2)	0.074(3)	-0.001(1)	-0.010(2)	0.002(1)
Cu6a	0.051(2)	0.026(2)	0.074(3)	-0.001(1)	-0.010(2)	0.002(1)
Ag1	0.030(1)	0.035(1)	0.112(4)	-0.0036(8)	0.0025(9)	-0.016(1)
Ag2	0.032(1)	0.078(4)	0.040(1)	0.008(1)	0.0008(9)	-0.014(1)
Ag3	0.040(1)	0.062(2)	0.0282(9)	0.011(1)	0.0007(8)	0.0006(9)
Ag4	0.032(1)	0.142(8)	0.0222(9)	0.012(3)	0.005(1)	0.004(1)
Ag5	0.110(6)	0.128(8)	0.158(6)	-0.002(1)	0.005(1)	0.000(1)
Ag6	0.033(1)	0.155(5)	0.033(1)	-0.002(1)	-0.0019(9)	-0.015(1)
Ag7	0.034(1)	0.029(1)	0.142(7)	-0.0036(8)	0.001(1)	-0.015(3)
Ag8	0.042(2)	0.122(6)	0.209(6)	0.004(1)	-0.000(2)	0.061(3)
Ag9	0.103(5)	0.117(6)	0.163(5)	-0.020(3)	-0.002(2)	-0.016(2)
S1	0.024(2)	0.032(3)	0.029(3)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.002(2)
S2	0.035(3)	0.030(3)	0.020(2)	0.003(3)	-0.010(2)	0.002(2)
S3	0.044(4)	0.026(3)	0.032(3)	-0.004(3)	0.002(3)	-0.010(2)
S4	0.036(3)	0.027(3)	0.016(2)	-0.001(3)	0.000(2)	0.000(2)
S5	0.034(3)	0.021(3)	0.022(3)	0.006(2)	0.007(2)	0.003(2)
S6	0.033(3)	0.024(3)	0.024(3)	0.000(2)	-0.001(2)	0.005(2)
S7	0.028(3)	0.024(3)	0.022(3)	0.002(2)	-0.003(2)	0.002(2)
S8	0.045(3)	0.032(3)	0.036(3)	-0.004(3)	-0.010(3)	-0.010(2)
S9	0.036(3)	0.037(3)	0.030(3)	0.007(3)	-0.003(2)	-0.003(3)
S10	0.022(2)	0.046(4)	0.029(3)	-0.006(2)	-0.006(2)	-0.012(2)
S11	0.036(6)	0.044(7)	0.19(2)	0	-0.026(9)	0
S12	0.033(6)	0.13(2)	0.006(4)	0.007(9)	0.011(4)	0.000(7)

**Tabelle A.33.:**

Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C^{ijk} \cdot 10^3 / \text{\AA}^2$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  123 K.  
Nicht aufgeführte Parameter haben den Wert 0.

Atom	$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
Ag1a	0.0038(7)	0.0030(4)	0.0022(3)	0.0033(3)	0.0014(2)
Cu1a	0.0038(7)	0.0030(4)	0.0022(3)	0.0033(3)	0.0014(2)
Ag2a	0.0037(9)	0	-0.0015(4)	0	0
Cu2a	0.0037(9)	0	-0.0015(4)	0	0
Ag3a	0.005(1)	0.0031(5)	0	0.0025(3)	0
Cu3a	0.005(1)	0.0031(5)	0	0.0025(3)	0
Ag5a	0	-0.0026(5)	0	0	0
Cu5a	0	-0.0026(5)	0	0	0
Ag2	0	0	0	-0.0024(3)	0
Ag6	0	0	0	-0.0049(7)	0
Ag9	0.025(4)	-0.007(2)	0.016(2)	0.005(1)	0
	$C^{133}$	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$
Ag1a	0	0.0026(4)	0.0021(2)	0	0
Cu1a	0	0.0026(4)	0.0021(2)	0	0
Ag3a	0	0	0.0017(4)	0	0
Cu3a	0	0	0.0017(4)	0	0
Ag6a	0.0026(6)	0	0	0	-0.0128(9)
Cu6a	0.0026(6)	0	0	0	-0.0128(9)
Ag1	0	0.0022(3)	-0.0022(3)	0.0067(6)	-0.026(3)
Ag2	0	-0.0060(8)	0.0015(3)	0	0
Ag5	0	0	-0.005(1)	0	0
Ag6	0	0.023(3)	0	0	0
Ag8	0	0.009(2)	0.016(2)	0.028(3)	0.110(7)
Ag9	0	-0.012(2)	0.015(2)	0	0.065(4)

**Tabelle A.34.:**

Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  123 K. Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0.

Atom	$D^{1111}$	$D^{1113}$	$D^{1122}$	$D^{1123}$	$D^{1133}$
Ag5	0.032(5)	0	0.0061(9)	0	0.010(1)
Ag9	0.011(2)	-0.008(1)	0.0028(5)	0.0051(7)	0
	$D^{1222}$	$D^{1223}$	$D^{1333}$	$D^{2222}$	
Ag6a	0	0	0.0040(5)	0	
Cu6a	0	0	0.0040(5)	0	
Ag2	0	0	0	0.0017(4)	
Ag4	0.0019(6)	0	0.0004(1)	0.013(2)	
Ag5	0	0	0	0.010(2)	
Ag6	0	0	0	0.016(2)	
Ag8	0	0	0	0.011(2)	
Ag9	0	-0.0026(6)	-0.006(1)	0.0031(9)	
	$D^{2223}$	$D^{2233}$	$D^{2333}$	$D^{3333}$	
Ag1a	0	0	0	-0.0017(2)	
Cu1a	0	0	0	-0.0017(2)	
Ag6a	0	0	0	-0.0060(7)	
Cu6a	0	0	0	-0.0060(7)	
Ag1	0	0	0	0.009(1)	
Ag5	0	0.009(1)	0	0.041(5)	
Ag7	0	0	-0.0021(7)	0.027(4)	
Ag9	0.0057(8)	-0.0030(7)	0.008(1)	-0.021(3)	

**Tabelle A.35.:**

Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  
 $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  123 K.

Ag1a-S11	2.67(1)	Ag5a-S4	2.434(7)	Cu2a-S10	2.970(6)
Ag1a-S2	2.518(8)	Ag5-S1	2.747(7)	Cu2a-S11	2.373(3)
Ag1a-S7	2.496(7)	Ag5-S4	2.589(7)	Cu2a-S3	2.394(6)
Ag1-S1	2.591(8)	Ag5-S8	2.569(8)	Cu2a-S6	2.462(6)
Ag1-S2	2.797(7)	Ag5-S8	2.947(8)	Cu2-S10	2.176(6)
Ag1-S9	2.556(8)	Ag6a-S12	2.03(1)	Cu3a-S12	2.08(2)
Ag2a-S10	2.970(8)	Ag6a-S12	2.88(1)	Cu3a-S12	2.55(2)
Ag2a-S11	2.373(5)	Ag6a-S5	2.472(7)	Cu3a-S2	2.443(6)
Ag2a-S3	2.394(7)	Ag6a-S7	2.494(7)	Cu3a-S5	2.417(6)
Ag2a-S6	2.462(7)	Ag6-S10	2.664(9)	Cu4a-Ag8	2.962(3)
Ag2-S1	2.726(7)	Ag6-S6	2.665(7)	Cu4a-S10	2.964(6)
Ag2-S5	2.655(7)	Ag6-S8	2.78(1)	Cu4a-S11	2.142(7)
Ag2-S9	2.843(7)	Ag6-S8	2.874(9)	Cu4a-S4	2.404(6)
Ag2-S9	2.858(9)	Ag7-Ag9	2.78(1)	Cu4a-S6	2.386(6)
Ag3a-S12	2.08(2)	Ag7-S10	2.592(7)	Cu5a-S12	2.13(2)
Ag3a-S12	2.55(2)	Ag7-S2	2.667(7)	Cu5a-S12	2.60(2)
Ag3a-S2	2.443(7)	Ag7-S9	2.664(7)	Cu5a-S3	2.425(7)
Ag3a-S5	2.417(7)	Ag7-S9	2.960(7)	Cu5a-S4	2.434(6)
Ag3-S10	2.703(7)	Ag8-S10	2.35(1)	Cu6a-S12	2.03(1)
Ag3-S7	2.698(6)	Ag8-S4	2.857(9)	Cu6a-S12	2.88(1)
Ag3-S8	2.567(7)	Ag8-S8	2.39(1)	Cu6a-S5	2.472(5)
Ag4a-Ag8	2.962(5)	Ag9-S3	2.52(1)	Cu6a-S7	2.494(6)
Ag4-Ag5	2.960(4)	Ag9-S8	2.63(1)	S2-Sb2-S3	97.5(2)
Ag4a-S10	2.964(7)	Ag9-S9	2.36(1)	S2-Sb2-S5	96.7(2)
Ag4a-S11	2.142(8)	Cu1-Ag1	2.890(6)	S3-Sb2-S5	97.0(2)
Ag4a-S4	2.404(7)	Cu1-Ag2	2.869(4)	S4-Sb1-S6	97.2(2)
Ag4a-S6	2.386(7)	Cu1-Ag4	2.818(2)	S4-Sb1-S7	96.4(2)
Ag4-S1	2.560(7)	Cu1-Ag5	2.948(4)	S6-Sb1-S7	95.4(2)
Ag4-S7	2.788(6)	Cu1a-S11	2.67(1)	Sb1-S4	2.459(6)
Ag4-S9	2.503(7)	Cu1a-S2	2.518(6)	Sb1-S6	2.467(6)
Ag5-Ag5	2.971(4)	Cu1a-S7	2.496(6)	Sb1-S7	2.471(6)
Ag5-Ag8	2.842(9)	Cu1-S1	2.191(5)	Sb2-S2	2.457(6)
Ag5a-S1	2.908(7)	Cu2-Ag3	2.887(2)	Sb2-S3	2.467(7)
Ag5a-S12	2.13(2)	Cu2-Ag6	2.866(6)	Sb2-S5	2.474(6)
Ag5a-S12	2.60(2)	Cu2-Ag7	2.877(4)	S12-S12	1.09(2)
Ag5a-S3	2.425(7)	Cu2-Ag8	2.757(8)		

**Tabelle A.36.:**  $U^{ij}$  / Å<sup>2</sup> für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  390 K.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Sb1	0.0235(7)	0.052(1)	0.0324(2)	0	0.0006(6)	0
Cu1	0.050(3)	0.072(4)	0.0289(6)	0	-0.001(2)	0
Cu1a	0.050(2)	0.056(2)	0.088(3)	0	0.007(1)	0
Ag1a	0.050(2)	0.056(2)	0.088(3)	0	0.007(1)	0
Cu2a	0.050(1)	0.096(2)	0.091(1)	0.0186(7)	0.001(1)	0.013(1)
Ag2a	0.050(1)	0.096(2)	0.091(1)	0.0186(7)	0.001(1)	0.013(1)
Ag1	0.082(4)	0.31(1)	0.090(4)	0.036(3)	-0.005(3)	-0.046(4)
Ag2	1.09(5)	0.25(1)	0.062(2)	0.44(2)	0.001(9)	0.013(5)
Ag3	0.74(3)	0.20(1)	0.108(7)	-0.30(2)	0.107(9)	-0.057(4)
Ag4	0.074(4)	0.36(1)	0.108(5)	-0.077(5)	0.007(2)	-0.066(5)
Ag5	1.17(7)	0.43(5)	0.163(8)	-0.29(5)	-0.22(2)	-0.10(1)
S1	0.021(2)	0.052(4)	0.046(3)	0	-0.003(2)	0
S2	0.027(2)	0.048(3)	0.052(2)	0.006(1)	-0.005(2)	-0.003(2)
S3	0.048(3)	0.073(5)	0.0268(8)	0	0.002(3)	0
S4	0.045(3)	0.100(6)	0.063(1)	0	-0.001(3)	0
S5	0.14(2)	0.023(3)	0.050(2)	0	-0.024(5)	0

**Tabelle A.37.:**

Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C^{ijk} 10^3$  / Å<sup>2</sup> für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  390 K.  
Nicht aufgeführte Parameter haben den Wert 0.

Atom	$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
Cu1a	-0.0025(4)	0	0.0034(3)	0	0
Ag1a	-0.0025	0	0.0034	0	0
Cu2a	0.0015(3)	0	0	0.0090(8)	0
Ag2a	0.0015	0	0	0.0090	0
Ag1	0.66(9)	0.39(6)	0	0.26(4)	0
Ag2	0.0046(9)	-0.007(2)	0	0	-0.011(2)
Ag3	0	0.06(1)	0	-0.59(9)	0
Ag5	-1.4(2)	0	0.44(6)	0	0
	$C^{133}$	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$
Cu1a	0	0	0	0	0.018(2)
Ag1a	0	0	0	0	0.018
Ag1	0	0.19(4)	0	0	0
Ag2	0	0	0.13(1)	0	0
Ag4	-0.0069(7)	0.70(4)	0	0	0
Ag5	-0.16(2)	0	0	0	0.071(9)

**Tabelle A.38.:**

Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  390 K. Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0.

Atom	$D^{1113}$	$D^{1222}$	$D^{1223}$	$D^{1233}$
Ag1	0	-0.10(2)	0.009(4)	0
Ag3	-0.013(3)	0	0	0
Ag4	0	0	0	0.0036(7)
	$D^{2222}$	$D^{2223}$	$D^{2233}$	$D^{3333}$
Ag1	-1.7(3)	0.18(3)	0	0
Ag3	0	0	0	0.007(2)
Ag4	-0.32(4)	0	-0.024(5)	0.007(2)

**Tabelle A.39.:**

Ausgewählte Bindungsabstände in  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel in  $^\circ$  für  $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$  390 K.

Ag1-Ag1	0.93(3)	Ag2-S3	2.57(3)	Ag5-S4	2.58(4)
Ag1-Ag5	1.52(4)	Ag2-S4	2.28(2)	Cu1-Ag1	2.820(9)
Ag1-Ag5	2.32(4)	Ag3-Ag3	2.74(2)	Cu1-Ag2	2.88(2)
Ag1a-S2	2.467(5)	Ag3-Ag5	2.37(6)	Cu1-Ag3	2.88(2)
Ag1a-S3	2.968(5)	Ag3-S1	2.77(1)	Cu1-Ag4	2.747(9)
Ag1a-S5	2.388(2)	Ag3-S3	2.59(2)	Cu1a-S2	2.467(6)
Ag1-S2	2.81(1)	Ag3-S4	2.54(2)	Cu1a-S3	2.968(8)
Ag1-S3	2.55(1)	Ag4-Ag1	2.85(1)	Cu1a-S5	2.388(6)
Ag1-S4	2.60(1)	Ag4-Ag3	2.11(3)	Cu1-S3	2.175(2)
Ag2-Ag1	1.64(3)	Ag4-Ag4	1.59(2)	Cu2a-S1	2.464(5)
Ag2-Ag1	2.50(3)	Ag4-Ag5	1.60(4)	Cu2a-S2	2.413(5)
Ag2-Ag3	2.43(5)	Ag4-Ag5	2.92(3)	Cu2a-S5	2.059(7)
Ag2-Ag4	2.84(4)	Ag4-S2	2.77(1)	Cu2a-S5	2.728(9)
Ag2-Ag5	1.77(6)	Ag4-S3	2.49(1)	S1-Sb1-S2	97.0(1)
Ag2a-S1	2.464(3)	Ag4-S4	2.52(1)	S2-Sb1-S2	96.8(1)
Ag2a-S2	2.413(4)	Ag5-Ag5	2.42(2)	S5-S5	0.979(16)
Ag2a-S5	2.059(6)	Ag5-S2	2.55(2)	Sb1-S1	2.465(5)
Ag2a-S5	2.728(9)	Ag5-S4	2.39(3)	Sb1-S2	2.453(5)
Ag2-S2	2.81(2)				

## A.6. $\beta\text{-AgI}$

**Tabelle A.40.:**  $U^{ij} / \text{\AA}^2$  für  $\beta\text{-AgI}$

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0.0514(5)	0.0514(5)	0.0512(7)	0.0257(3)	0	0
Ag1	0.081(1)	0.081(1)	0.081(1)	0.0404(6)	0	0

**Tabelle A.41.:**  $C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$  für Ag1 in  $\beta\text{-AgI}$

$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$
-0.05(1)	-0.025(5)	0.034(5)	0.025(5)
$C^{123}$	$C^{222}$	$C^{223}$	
0.017(3)	0.05(1)	0.034(5)	

**Tabelle A.42.:** Bindungsabstände in  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel in  $^\circ$  für  $\beta\text{-AgI}$ .

Ag1-I1-Ag1	108.67(6)	I1-Ag1	2.783(4)	I1-Ag1-I1	108.67(9)
Ag1-I1-Ag1	110.26(8)	I1-Ag1	2.830(2)	I1-Ag1-I1	110.26(8)

## A.7. $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$

**Tabelle A.43.:**  $U^{ij} / \text{\AA}^2$  für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  CCD.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0.0569(4)	0.0563(3)	0.0563(3)	-0.0025(2)	0.0025(2)	0.0038(3)
I2	0.0507(2)	0.0507(2)	0.0507(2)	-0.0001(2)	-0.0001(2)	-0.0001(2)
Rb1	0.0940(9)	0.0940(9)	0.0940(9)	-0.0307(7)	-0.0307(7)	-0.0307(7)
Ag1	0.066(2)	0.151(5)	0.116(4)	-0.015(2)	-0.002(2)	0.004(2)
Ag2	0.075(1)	0.105(2)	0.096(2)	-0.002(1)	-0.011(1)	-0.002(1)
Ag3	0.163(12)	0.16(1)	0.16(1)	-0.033(5)	-0.033(5)	-0.033(5)

**Tabelle A.44.:**  $U^{ij} / \text{\AA}^2$  für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  IPDS.

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0.0639(5)	0.0627(4)	0.0627(4)	-0.0024(3)	0.0024(3)	0.002352
I2	0.0571(3)	0.0571(3)	0.0571(3)	-0.0002(2)	-0.0002(2)	-0.0002(2)
Rb1	0.103(1)	0.103(1)	0.103(1)	-0.0314(9)	-0.0314(9)	-0.0314(9)
Ag1	0.073(2)	0.169(7)	0.129(6)	-0.014(3)	0.001(2)	0.004(3)
Ag2	0.084(2)	0.108(3)	0.103(2)	-0.005(2)	-0.014(1)	0.000(2)
Ag3	0.129(9)	0.129(9)	0.129(9)	-0.034(6)	-0.034(6)	-0.034(6)

**Tabelle A.45.:**  $C^{ijk} \cdot 10^3 / \text{\AA}^2$  für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  CCD.

Atom	$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
Ag1	0	0	0	0	0.0078(9)
Ag2	0.0029(8)	-0.0025(5)	0	-0.0044(6)	0
Ag3	-0.04(1)	0	0	0	0
	$C^{133}$	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$
Ag1	0	0	-0.019(3)	0	-0.013(3)
Ag2	-0.0029(5)	0	0.0059(8)	0.0072(6)	-0.005(1)
Ag3	0	-0.04(1)	0	0	-0.04(1)

**Tabelle A.46.:**  $C^{ijk} \cdot 10^3 / \text{\AA}^2$  für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  IPDS.

Atom	$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
Ag1	0	0	0	0	0.010(1)
Ag2	0.007(1)	-0.0035(7)	-0.0032(6)	-0.0027(7)	0
	$C^{133}$	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$
Ag1	0	0	-0.022(4)	0	-0.016(4)
Ag2	0	0	0.0050(9)	0.0064(8)	-0.007(1)

**Tabelle A.47.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  CCD.

Ag1-Ag1	2.865(7)	Ag2-Ag3	1.78(2)	I1-Ag2-I2	111.6(2)
Ag1-Ag2	1.622(8)	Ag2-Ag3	2.76(2)	I1-Ag2-I2	114.3(1)
Ag1-Ag2	1.749(7)	Ag2-I1	2.810(5)	I1-Ag2-I2	116.5(1)
Ag1-Ag2	2.82(1)	Ag2-I1	2.904(4)	I1-Ag3-I1	96.5(5)
Ag1-Ag2	3.095(7)	Ag2-I2	2.834(5)	I1-Ag3-I2	120.6(6)
Ag1-Ag3	2.58(2)	Ag2-I2	2.995(5)	I1-Rb1-I1	113.59(1)
Ag1-Ag3	3.05(2)	Ag3-I1	2.98(2)	I1-Rb1-I1	75.71(1)
Ag1-I1	2.780(7)	Ag3-I2	2.63(2)	I1-Rb1-I1	166.726(9)
Ag1-I1	2.846(7)	I1-Ag1-I1	104.6(1)	I1-Rb1-I1	75.71(1)
Ag1-I2	2.752(5)	I1-Ag1-I2	109.7(2)	I1-Rb1-I1	96.90(1)
Ag1-I2	2.926(8)	I1-Ag1-I2	113.0(2)	I2-Ag1-I2	105.0(2)
Ag2-Ag2	1.913(8)	I1-Ag1-I2	123.7(4)	I2-Ag2-I2	101.2(1)
Ag2-Ag2	2.935(6)	I1-Ag1-I2	97.9(3)	Rb1-I1	3.6259(3)
Ag2-Ag2	3.055(7)	I1-Ag2-I1	102.3(1)		

**Tabelle A.48.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$  IPDS.

Ag1-Ag1	2.88(1)	Ag2-Ag3	1.78(1)	I1-Ag2-I2	112.7(2)
Ag1-Ag2	1.66(1)	Ag2-Ag3	2.86(1)	I1-Ag2-I2	114.9(2)
Ag1-Ag2	1.76(1)	Ag2-I1	2.836(8)	I1-Ag2-I2	115.9(2)
Ag1-Ag2	2.80(2)	Ag2-I1	2.911(6)	I1-Ag3-I1	99.6(3)
Ag1-Ag2	3.118(9)	Ag2-I2	2.889(6)	I1-Ag3-I2	118.1(3)
Ag1-Ag3	2.65(2)	Ag2-I2	2.994(7)	I1-Rb1-I1	113.58(2)
Ag1-Ag3	3.03(1)	Ag3-I1	2.93(1)	I1-Rb1-I1	75.73(2)
Ag1-I1	2.78(1)	Ag3-I2	2.80(1)	I1-Rb1-I1	166.71(2)
Ag1-I1	2.88(1)	I1-Ag1-I1	104.7(2)	I1-Rb1-I1	75.73(2)
Ag1-I2	2.777(6)	I1-Ag1-I2	110.1(2)	I1-Rb1-I1	96.88(2)
Ag1-I2	2.95(1)	I1-Ag1-I2	124.4(5)	I2-Ag1-I2	104.7(2)
Ag2-Ag2	1.91(1)	I1-Ag1-I2	97.4(4)	I2-Ag2-I2	100.9(2)
Ag2-Ag2	2.971(8)	I1-Ag2-I1	102.5(2)	Rb1-I1	3.65(1)
Ag2-Ag2	3.012(9)	I1-Ag2-I2	110.4(2)		

**A.8.  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$** **Tabelle A.49.:**  $U^{ij}$  / Å<sup>2</sup> für  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ .

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
I1	0.0352(5)	0.0322(4)	0.0390(6)	0.0169(4)	0.0014(4)	-0.0010(4)
I2	0.0319(5)	0.0326(4)	0.0365(6)	0.0145(4)	-0.0010(4)	0.0009(4)
I3	0.0352(5)	0.0314(7)	0.0428(9)	0.0157(3)	-0.0009(3)	-0.0018(6)
I4	0.0331(5)	0.0331(5)	0.033(1)	0.0166(2)	0	0
I5	0.0371(5)	0.0396(7)	0.0351(9)	0.0198(4)	0.0000(3)	0.0000(6)
Rb1	0.060(1)	0.0291(9)	0.062(2)	0.0146(5)	-0.0056(5)	-0.011(1)
Rb2	0.065(2)	0.065(2)	0.028(3)	0.0325(9)	0	0
Ag1	0.060(1)	0.058(1)	0.067(2)	0.028(1)	0.007(1)	-0.007(1)
Ag2	0.049(2)	0.037(2)	0.052(2)	0.015(1)	-0.004(1)	0.002(1)
Ag3	0.059(2)	0.059(2)	0.041(3)	0.030(1)	0	0
Ag4	0.045(1)	0.046(1)	0.053(2)	0.017(1)	-0.009(1)	-0.006(1)
Ag5	0.050(2)	0.040(2)	0.033(2)	0.022(2)	-0.004(2)	0.001(1)
Ag6	0.12(1)	0.102(9)	0.075(9)	0.075(9)	0.070(8)	0.062(7)
Ag7	0.105(8)	0.063(6)	0.17(2)	0.050(6)	0.060(8)	0.044(7)

**Tabelle A.50.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ .

Ag1-Ag2	3.013(5)	Ag5-I5	2.929(5)	I1-Rb2-I1	96.50(2)
Ag1-Ag3	2.877(4)	Ag6-Ag6	2.91(3)	I1-Rb2-I1	96.50(3)
Ag1-Ag5	2.954(6)	Ag6-Ag7	2.83(2)	I2-Ag1-I4	100.90(9)
Ag1-Ag5	3.015(6)	Ag6-I1	3.02(1)	I2-Ag1-I5	116.8(1)
Ag1-Ag6	1.66(2)	Ag6-I1	2.79(1)	I2-Ag2-I2	100.8(1)
Ag1-Ag6	3.11(2)	Ag6-I2	2.85(2)	I2-Ag2-I3	113.1(1)
Ag1-Ag7	1.61(2)	Ag6-I4	2.93(2)	I2-Ag2-I3	111.3(1)
Ag1-I1	2.943(3)	Ag7-I2	2.79(1)	I2-Ag4-I2	109.2(1)
Ag1-I2	2.937(2)	Ag7-I3	2.97(2)	I2-Ag4-I3	113.95(9)
Ag1-I4	2.893(3)	Ag7-I4	2.84(2)	I2-Ag4-I3	107.0(1)
Ag1-I5	2.855(3)	Ag7-I5	2.79(1)	I2-Ag5-I2	103.7(2)
Ag2-Ag2	2.047(5)	I1-Ag1-I2	112.87(9)	I2-Ag5-I3	113.4(2)
Ag2-Ag4	1.770(5)	I1-Ag1-I4	115.8(1)	I2-Ag5-I3	109.9(1)
Ag2-Ag4	3.094(5)	I1-Ag1-I5	100.84(9)	I2-Ag5-I5	114.9(2)
Ag2-Ag5	3.035(6)	I1-Ag2-I2	115.3(2)	I2-Ag5-I5	112.0(1)
Ag2-Ag5	3.071(6)	I1-Ag2-I2	114.9(1)	I2-Ag6-I4	102.0(4)
Ag2-Ag6	2.88(2)	I1-Ag2-I3	101.9(1)	I2-Ag7-I3	108.9(4)
Ag2-I1	2.866(3)	I1-Ag3-I1	100.8(1)	I2-Ag7-I4	106.0(5)
Ag2-I2	2.945(4)	I1-Ag3-I4	117.2(1)	I2-Ag7-I5	124.4(6)
Ag2-I2	2.886(4)	I1-Ag4-I2	118.1(1)	I3-Ag5-I5	103.2(2)
Ag2-I3	2.953(5)	I1-Ag4-I2	104.52(8)	I3-Ag7-I4	97.6(5)
Ag3-Ag6	1.76(2)	I1-Ag4-I3	103.25(9)	I3-Ag7-I5	102.5(5)
Ag3-Ag6	1.76(2)	I1-Ag6-I1	99.8(4)	I3-Rb1-I3	99.15(9)
Ag3-I1	2.884(3)	I1-Ag6-I2	120.4(5)	I3-Rb1-I5	113.90(4)
Ag3-I4	2.910(6)	I1-Ag6-I2	101.3(5)	I3-Rb1-I5	113.90(5)
Ag4-Ag4	3.291(4)	I1-Ag6-I4	119.6(7)	I3-Rb1-I5	75.91(3)
Ag4-Ag5	1.935(5)	I1-Ag6-I4	112.4(4)	I4-Ag1-I5	110.32(9)
Ag4-Ag5	3.157(5)	I1-Rb1-I1	110.42(9)	I4-Ag7-I5	113.9(4)
Ag4-Ag7	3.15(2)	I1-Rb1-I3	168.45(5)	I5-Rb1-I5	165.7(1)
Ag4-I1	2.811(3)	I1-Rb1-I3	76.13(3)	Rb1-I1	3.661(2)
Ag4-I2	2.880(3)	I1-Rb1-I5	75.53(4)	Rb1-I1	3.661(3)
Ag4-I2	2.856(3)	I1-Rb1-I5	96.18(5)	Rb1-I3	3.670(2)
Ag4-I3	2.953(4)	I1-Rb2-I1	116.19(3)	Rb1-I3	3.670(3)
Ag5-Ag5	1.895(6)	I1-Rb2-I1	164.21(2)	Rb1-I5	3.6361(6)
Ag5-Ag7	1.79(2)	I1-Rb2-I1	164.21(3)	Rb1-I5	3.6361(8)
Ag5-Ag7	2.85(1)	I1-Rb2-I1	75.03(2)	Rb2-I1	3.650(1)
Ag5-I2	3.020(5)	I1-Rb2-I1	75.03(3)	Rb2-I1	3.650(1)
Ag5-I2	2.923(4)	I1-Rb2-I1	75.03(4)	Rb2-I1	3.650(1)
Ag5-I3	2.804(4)				

**A.9.  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>****Tabelle A.51.:** U<sup>ij</sup> / Å<sup>2</sup> für  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
I1	0.024(1)	0.022(1)	0.026(1)	0.0113(9)	0.0017(9)	0.0018(9)
I2	0.024(1)	0.024(1)	0.023(1)	0.0132(9)	0.0002(9)	-0.0005(9)
I3	0.022(1)	0.022(1)	0.027(2)	0.0108(9)	0.0004(9)	0.0009(9)
I4	0.027(1)	0.023(1)	0.022(1)	0.012(1)	0.0001(9)	-0.0005(9)
I5	0.024(1)	0.023(1)	0.025(1)	0.0116(9)	0.0024(9)	0.0016(9)
I6	0.025(1)	0.022(1)	0.022(1)	0.0117(9)	0.0004(9)	-0.0007(9)
I7	0.022(1)	0.022(1)	0.024(1)	0.0114(8)	-0.0019(9)	-0.0006(9)
I8	0.024(1)	0.022(1)	0.022(1)	0.0125(9)	-0.0008(9)	-0.0013(8)
I9	0.0243(9)	0.021(1)	0.022(1)	0.0113(9)	-0.0011(7)	-0.0012(9)
I10	0.023(1)	0.024(1)	0.026(2)	0.0127(9)	0.0010(9)	0.0011(9)
I11	0.028(1)	0.022(1)	0.026(1)	0.0129(9)	-0.0012(9)	-0.0008(9)
I12	0.027(1)	0.022(1)	0.023(1)	0.013(1)	0.0024(9)	0.0019(9)
I13	0.022(1)	0.023(1)	0.026(1)	0.0104(9)	0.0005(9)	-0.0007(9)
I14	0.024(1)	0.022(1)	0.024(1)	0.0120(9)	-0.0016(9)	-0.0013(9)
I15	0.024(1)	0.026(1)	0.022(1)	0.0138(9)	-0.0015(9)	-0.0007(9)
I16	0.0227(9)	0.027(1)	0.027(1)	0.012(1)	0.0018(8)	0.001(1)
I17	0.027(1)	0.029(1)	0.026(1)	0.0161(8)	-0.002(1)	0.001(1)
I18	0.026(1)	0.022(1)	0.027(2)	0.0120(9)	-0.0017(9)	-0.0010(9)
I19	0.027(1)	0.025(1)	0.026(1)	0.0126(9)	0.0004(9)	-0.0009(9)
I20	0.024(1)	0.023(1)	0.032(2)	0.0115(9)	0.0011(9)	0.0018(9)
Rb1	0.042(2)	0.023(1)	0.032(2)	0.012(2)	-0.005(2)	-0.005(1)
Rb2	0.034(2)	0.022(1)	0.047(2)	0.013(2)	-0.003(2)	-0.007(1)
Rb3	0.018(2)	0.031(2)	0.042(3)	0.007(1)	0.005(2)	0.004(2)
Rb4	0.035(2)	0.036(2)	0.021(2)	0.015(2)	0.000(2)	-0.000(1)
Ag1	0.028(1)	0.032(1)	0.024(2)	0.017(1)	-0.000(1)	-0.004(1)
Ag2	0.028(1)	0.028(1)	0.031(2)	0.013(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
Ag3	0.027(1)	0.028(1)	0.038(2)	0.013(1)	0.004(1)	-0.000(1)
Ag4	0.099(3)	0.032(2)	0.077(3)	0.008(2)	0.060(3)	-0.007(2)
Ag5	0.033(1)	0.026(1)	0.033(2)	0.015(1)	0.002(1)	0.000(1)
Ag6	0.026(1)	0.032(1)	0.029(2)	0.015(1)	0.001(1)	-0.001(1)
Ag7	0.027(1)	0.027(1)	0.025(2)	0.015(1)	0.002(1)	-0.001(1)
Ag8	0.029(1)	0.028(1)	0.028(2)	0.013(1)	-0.003(1)	0.002(1)
Ag9	0.037(1)	0.025(1)	0.026(2)	0.014(1)	-0.001(1)	-0.000(1)
Ag10	0.030(1)	0.028(1)	0.028(2)	0.010(1)	0.004(1)	-0.001(1)
Ag11	0.027(1)	0.026(1)	0.037(2)	0.011(1)	-0.002(1)	0.003(1)
Ag12	0.024(1)	0.032(1)	0.030(2)	0.011(1)	-0.001(1)	0.004(1)
Ag13	0.026(1)	0.031(1)	0.033(2)	0.015(1)	-0.001(1)	0.004(1)
Ag14	0.029(1)	0.028(1)	0.033(2)	0.012(1)	-0.003(1)	-0.000(1)
Ag15	0.027(1)	0.038(1)	0.030(2)	0.020(1)	0.001(1)	0.002(1)
Ag16	0.027(1)	0.027(1)	0.034(2)	0.013(1)	-0.000(1)	0.002(1)

**Tabelle A.52.:** Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\gamma$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>.

Ag1-Ag6	3.001(5)	I10-Rb2-I16	75.3(1)	I3-Rb4-I11	95.2(1)
Ag1-Ag7	3.000(5)	I10-Rb2-I17	73.7(1)	I3-Rb4-I19	72.8(1)
Ag1-Ag8	3.079(6)	I10-Rb2-I17	92.7(2)	I3-Rb4-I20	161.0(1)
Ag1-I1	2.924(4)	I10-Rb4-I11	167.1(2)	I3-Rb4-I4	117.2(1)
Ag1-I12	2.957(5)	I10-Rb4-I19	72.2(1)	I4-Ag16-I17	99.1(1)
Ag1-I3	2.864(3)	I10-Rb4-I20	116.9(2)	I4-Ag16-I5	109.3(2)
Ag1-I6	2.913(5)	I11-Ag14-I14	122.6(2)	I4-Ag16-I8	113.4(2)
Ag2-Ag16	3.061(6)	I11-Ag14-I16	101.2(2)	I4-Ag2-I13	103.9(1)
Ag2-Ag5	3.024(5)	I11-Ag4-I15	126.1(2)	I4-Ag2-I5	111.8(2)
Ag2-I13	2.887(5)	I11-Ag4-I18	93.1(2)	I4-Ag9-I20	103.2(2)
Ag2-I2	2.865(5)	I11-Ag4-I20	81.8(2)	I4-Ag9-I8	116.2(1)
Ag2-I4	2.861(3)	I11-Rb3-I12	161.8(2)	I4-Rb2-I10	107.1(1)
Ag2-I5	2.942(5)	I11-Rb3-I16	75.1(1)	I4-Rb2-I13	77.0(1)
Ag3-Ag10	3.032(5)	I11-Rb3-I18	74.9(1)	I4-Rb2-I16	166.3(2)
Ag3-Ag8	3.041(5)	I11-Rb3-I18	92.0(1)	I4-Rb2-I17	75.4(1)
Ag3-I10	3.110(6)	I11-Rb4-I19	114.2(1)	I4-Rb2-I17	91.6(1)
Ag3-I14	2.853(3)	I11-Rb4-I20	74.4(1)	I4-Rb4-I10	98.7(1)
Ag3-I17	2.788(5)	I12-Ag6-I15	108.0(1)	I4-Rb4-I11	77.2(1)
Ag3-I7	2.940(5)	I12-Ag6-I20	105.6(2)	I4-Rb4-I19	165.1(2)
Ag4-Ag15	3.350(7)	I12-Rb1-I13	87.7(1)	I4-Rb4-I20	76.6(1)
Ag4-Ag9	3.591(8)	I12-Rb1-I19	164.2(1)	I5-Ag14-I11	103.5(1)
Ag4-I11	2.745(7)	I12-Rb1-I20	76.1(1)	I5-Ag14-I14	111.8(2)
Ag4-I15	2.840(4)	I12-Rb3-I16	99.6(1)	I5-Ag14-I16	104.9(2)
Ag4-I18	3.364(7)	I12-Rb3-I18	121.7(2)	I5-Ag16-I17	127.1(2)
Ag4-I20	3.838(7)	I12-Rb3-I18	73.0(1)	I5-Ag16-I8	98.1(1)
Ag4-I8	2.830(7)	I13-Ag5-I14	98.7(1)	I5-Ag2-I13	113.3(2)
Ag5-Ag14	3.152(6)	I13-Ag5-I19	105.3(2)	I5-Ag5-I13	113.2(1)
Ag5-I13	2.983(5)	I13-Rb1-I19	77.5(1)	I5-Ag5-I14	112.8(2)
Ag5-I14	2.931(6)	I13-Rb1-I20	160.5(2)	I5-Ag5-I19	117.3(2)
Ag5-I19	2.795(4)	I13-Rb2-I16	103.3(1)	I6-Ag15-I15	102.2(2)
Ag5-I5	2.849(5)	I13-Rb2-I17	117.1(2)	I6-Ag15-I16	108.8(1)
Ag6-Ag15	3.189(5)	I13-Rb2-I17	78.0(1)	I6-Ag15-I18	118.5(2)
Ag6-I12	2.890(4)	I14-Ag10-I15	99.0(1)	I6-Ag1-I12	113.7(2)
Ag6-I15	2.877(5)	I14-Ag10-I16	109.5(2)	I6-Ag6-I12	115.8(1)
Ag6-I20	2.825(4)	I14-Ag14-I16	111.1(1)	I6-Ag6-I15	105.6(2)
Ag6-I6	2.914(5)	I14-Ag3-I17	126.1(2)	I6-Ag6-I20	111.8(1)
Ag7-Ag12	3.014(4)	I14-Ag5-I19	107.7(1)	I6-Ag8-I10	108.7(2)
Ag7-Ag13	3.083(5)	I15-Ag10-I16	113.5(2)	I6-Ag8-I7	101.1(2)
Ag7-I1	2.944(4)	I15-Ag15-I16	108.7(2)	I7-Ag11-I18	112.8(2)
Ag7-I12	2.862(5)	I15-Ag15-I18	111.6(1)	I7-Ag13-I19	114.7(1)
Ag7-I2	2.876(4)	I15-Ag4-I18	102.5(2)	I7-Ag13-I9	109.4(2)
Ag7-I9	2.914(5)	I15-Ag4-I20	80.3(2)	I7-Ag3-I10	110.7(2)
Ag8-Ag11	3.007(4)	I15-Ag6-I20	110.1(1)	I7-Ag3-I14	102.0(1)
Ag8-I10	2.837(4)	I16-Ag15-I18	106.8(2)	I7-Ag3-I17	111.0(2)
Ag8-I3	2.963(4)	I16-Rb2-I17	118.2(2)	I7-Ag8-I10	120.2(1)

Ag8-I6	2.940(6)	I16-Rb2-I17	76.0(1)	I8-Ag12-I13	103.4(2)
Ag8-I7	2.905(6)	I16-Rb3-I18	108.2(1)	I8-Ag12-I9	114.0(2)
Ag9-Ag12	3.164(5)	I16-Rb3-I18	78.5(1)	I8-Ag16-I17	110.4(2)
Ag9-Ag16	3.071(5)	I17-Rb2-I17	157.7(2)	I8-Ag4-I11	125.8(2)
Ag9-I1	2.932(4)	I18-Ag4-I20	174.9(2)	I8-Ag4-I15	105.6(2)
Ag9-I20	2.828(5)	I18-Rb3-I18	163.5(2)	I8-Ag4-I18	90.5(2)
Ag9-I4	2.891(5)	I19-Rb1-I20	119.5(2)	I8-Ag4-I20	92.8(2)
Ag9-I8	2.950(5)	I19-Rb4-I20	96.7(1)	I8-Ag9-I20	115.2(2)
Ag10-Ag14	3.185(5)	I1-Ag12-I13	115.7(1)	I9-Ag12-I13	102.4(1)
Ag10-Ag15	3.107(6)	I1-Ag12-I8	104.7(1)	I9-Ag13-I19	104.1(2)
Ag10-I10	2.842(3)	I1-Ag12-I9	116.4(1)	I9-Ag7-I12	103.0(2)
Ag10-I14	2.950(5)	I1-Ag1-I12	114.1(2)	I9-Rb1-I12	103.8(2)
Ag10-I15	2.849(5)	I1-Ag1-I3	106.8(2)	I9-Rb1-I12	75.8(1)
Ag10-I16	2.919(5)	I1-Ag1-I6	102.6(1)	I9-Rb1-I13	107.5(1)
Ag11-Ag13	3.160(6)	I1-Ag7-I12	116.4(1)	I9-Rb1-I13	74.7(1)
Ag11-I18	2.837(5)	I1-Ag7-I2	98.2(1)	I9-Rb1-I19	103.3(2)
Ag11-I2	2.885(5)	I1-Ag7-I9	113.4(1)	I9-Rb1-I19	77.7(1)
Ag11-I3	2.858(6)	I1-Ag9-I20	114.7(1)	I9-Rb1-I20	79.2(1)
Ag11-I7	2.921(4)	I1-Ag9-I4	105.4(1)	I9-Rb1-I20	98.5(1)
Ag12-I1	2.904(5)	I1-Ag9-I8	102.2(1)	I9-Rb1-I9	177.7(1)
Ag12-I13	2.873(6)	I2-Ag11-I18	107.2(1)	Rb1-I12	3.782(7)
Ag12-I8	2.878(4)	I2-Ag11-I3	113.8(2)	Rb1-I13	3.747(4)
Ag12-I9	2.859(3)	I2-Ag11-I7	102.4(1)	Rb1-I19	3.594(7)
Ag13-I19	2.807(6)	I2-Ag13-I19	116.9(2)	Rb1-I20	3.602(4)
Ag13-I2	2.955(5)	I2-Ag13-I7	100.8(2)	Rb1-I9	3.574(6)
Ag13-I7	2.917(4)	I2-Ag13-I9	111.0(1)	Rb1-I9	3.613(7)
Ag13-I9	2.925(5)	I2-Ag2-I13	117.0(2)	Rb2-I10	3.661(7)
Ag14-I11	2.821(4)	I2-Ag2-I4	110.5(2)	Rb2-I13	3.644(7)
Ag14-I14	2.876(4)	I2-Ag2-I5	100.5(1)	Rb2-I16	3.609(4)
Ag14-I16	2.938(6)	I2-Ag7-I12	112.7(1)	Rb2-I17	3.617(7)
Ag14-I5	2.935(5)	I2-Ag7-I9	113.6(2)	Rb2-I17	3.644(7)
Ag15-I15	3.039(6)	I3-Ag11-I18	103.8(2)	Rb2-I4	3.627(4)
Ag15-I16	2.899(5)	I3-Ag11-I7	116.7(1)	Rb3-I11	3.687(6)
Ag15-I18	2.823(4)	I3-Ag1-I12	104.2(1)	Rb3-I12	3.705(6)
Ag15-I6	2.885(4)	I3-Ag1-I6	115.6(2)	Rb3-I16	3.615(4)
Ag16-I17	2.803(4)	I3-Ag8-I10	101.2(2)	Rb3-I18	3.644(6)
Ag16-I4	3.018(6)	I3-Ag8-I6	111.9(1)	Rb3-I18	3.694(6)
Ag16-I5	2.871(5)	I3-Ag8-I7	114.0(1)	Rb3-I3	3.629(4)
Ag16-I8	2.912(4)	I3-Rb3-I11	108.9(1)	Rb4-I10	3.645(6)
I10-Ag10-I14	116.2(2)	I3-Rb3-I12	77.6(1)	Rb4-I11	3.630(6)
I10-Ag10-I15	118.2(2)	I3-Rb3-I16	174.7(2)	Rb4-I19	3.638(6)
I10-Ag10-I16	100.8(1)	I3-Rb3-I18	75.5(1)	Rb4-I20	3.632(7)
I10-Ag3-I14	111.1(2)	I3-Rb3-I18	99.0(1)	Rb4-I3	3.663(7)
I10-Ag3-I17	95.8(1)	I3-Rb4-I10	75.7(1)	Rb4-I4	3.601(6)
I10-Rb2-I13	168.7(2)				

## A.10. $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$

**Tabelle A.53.:**  $U^{ij}$  / Å<sup>2</sup> für  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Au1	0.0349(3)	0.0315(3)	0.0285(3)	-0.0046(2)	0.0014(2)	0.0061(2)
Au2	0.0210(3)	0.0344(4)	0.0333(3)	0	0.0020(2)	0
Au3	0.0360(3)	0.0314(3)	0.0311(3)	0.0038(2)	0.0062(2)	-0.0054(2)
Au4	0.0383(5)	0.0445(7)	0.0314(5)	0.0074(5)	0.0016(4)	-0.0021(4)
Ag1	0.0388(6)	0.109(1)	0.0747(9)	0.0150(7)	0.0073(6)	0.0521(9)
Ag2	0.063(2)	0.102(4)	0.237(6)	-0.004(2)	-0.011(2)	-0.082(5)
Ag3	0.116(3)	0.063(1)	0.0572(8)	0.0174(9)	0.003(1)	-0.0042(7)
Ag4	0.0578(6)	0.0388(7)	0.0423(6)	-0.0066(5)	-0.0115(5)	0.0027(5)
Ag5	0.0569(8)	0.0480(9)	0.0473(6)	0.010(1)	-0.0138(5)	-0.0103(5)
Ag6	0.104(1)	0.0413(8)	0.0644(8)	0.0104(7)	0.0417(8)	0.0032(6)
Ag7	0.0741(8)	0.0450(8)	0.0473(7)	0.0156(6)	-0.0117(6)	-0.0033(5)
Ag8	0.085(1)	0.0345(8)	0.084(1)	0.0004(6)	-0.0434(8)	0.0043(7)
Ag9	0.179(8)	0.22(1)	0.066(3)	0.146(8)	-0.027(4)	-0.004(4)
S1	0.035(1)	0.034(2)	0.025(1)	0.002(1)	0.001(1)	0.006(1)
S2	0.024(1)	0.039(2)	0.028(1)	-0.009(1)	0.008(1)	-0.009(1)
S3	0.030(1)	0.022(2)	0.040(2)	0.006(1)	0.007(1)	-0.002(1)
S4	0.028(1)	0.022(2)	0.044(2)	-0.004(1)	0.013(1)	-0.007(1)
S5	0.030(1)	0.020(2)	0.034(2)	0.002(1)	0.007(1)	0.002(1)
S6	0.024(1)	0.025(2)	0.041(2)	-0.001(1)	0.008(1)	0.003(1)
S7	0.030(1)	0.040(2)	0.028(1)	0.001(1)	0.009(1)	0.005(1)
S8	0.046(2)	0.035(2)	0.034(2)	0.003(1)	-0.003(1)	0.001(1)
S9	0.059(2)	0.023(2)	0.047(2)	0.003(2)	0.004(2)	-0.001(1)
S10	0.038(2)	0.086(3)	0.031(2)	0.024(2)	0.004(1)	0.018(2)
S11	0.028(1)	0.024(2)	0.032(1)	0.000(1)	-0.003(1)	-0.001(1)
S12	0.028(1)	0.023(2)	0.030(1)	-0.001(1)	0.000(1)	-0.005(1)
S13	0.031(1)	0.036(2)	0.037(2)	0.007(1)	0.000(1)	0.011(1)
S14	0.022(1)	0.028(2)	0.028(1)	-0.001(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
S15	0.031(1)	0.021(2)	0.028(1)	0.001(1)	-0.002(1)	0.002(1)
S16	0.044(2)	0.162(6)	0.077(3)	-0.046(3)	0.037(2)	-0.070(4)
S17	0.024(1)	0.027(2)	0.033(1)	0.003(1)	-0.001(1)	-0.001(1)
S18	0.036(1)	0.022(2)	0.031(1)	-0.001(1)	0.007(1)	-0.006(1)
P1	0.023(1)	0.019(2)	0.025(1)	0.001(1)	0.003(1)	0.001(1)
P2	0.022(1)	0.018(2)	0.024(1)	0.001(1)	0.001(1)	0.003(1)
P3	0.022(1)	0.022(2)	0.023(1)	-0.002(1)	0.001(1)	-0.001(1)
P4	0.028(1)	0.028(2)	0.030(2)	-0.003(1)	0.007(1)	-0.004(1)
P5	0.025(1)	0.020(2)	0.033(2)	0.005(1)	0.006(1)	0.004(1)

**Tabelle A.54.:**  $C^{ijk} \cdot 10^3 / \text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ 

Atom	$C^{111}$	$C^{112}$	$C^{113}$	$C^{122}$	$C^{123}$
Ag1	0	0	0	0.0027(5)	0.00055(6)
Ag2	0	0.0010(3)	-0.00045(7)	0.006(2)	-0.0039(3)
Ag3	-0.0031(2)	-0.0021(2)	-0.00035(4)	0	0
Ag5	0.00032(5)	0.0008(1)	-0.00007(2)	0	0
Ag6	-0.00099(9)	-0.0016(2)	-0.00036(3)	0	-0.00048(6)
Ag7	0	0	-0.00012(2)	-0.0012(4)	-0.00022(4)
Ag8	-0.00082(8)	0	0.00041(3)	0	0
Ag9	0	0	0	0	0
	$C^{133}$	$C^{222}$	$C^{223}$	$C^{233}$	$C^{333}$
Ag1	0.00008(1)	0	0.0034(4)	0.00070(7)	0.00006(2)
Ag2	0.0018(1)	0.12(1)	-0.020(4)	0.006(1)	-0.0033(3)
Ag3	0	0.020(4)	0.0014(3)	-0.00016(5)	0
Ag5	0	0	0.0009(2)	-0.00015(3)	0
Ag6	-0.00009(1)	0	0	-0.00020(4)	0
Ag7	0.00006(1)	0	0	0	0
Ag8	-0.00016(2)	0	0	0	0
Ag9	0	0	0	0	0

**Tabelle A.55.:**

Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D^{ijkl} / \text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0

Atom	$D^{1111}$	$D^{1112}$	$D^{1113}$	$D^{1122}$	$D^{1222}$	$D^{2223}$
Ag2	0	0	0	0	0	0.005(2)
Ag3	0.00029(5)	0	0.00005(1)	0	0	0
Ag5	0	0.00017(4)	0	0.0006(1)	0.0017(6)	0
Ag9	-0.0020(2)	-0.0068(6)	0	-0.024(3)	-0.07(1)	0

**Tabelle A.56.:**

Anharmonische Auslenkungsparameter 5. Ordnung  $D^{ijklm} / \text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$ . Nicht aufgeführte Parameter haben für alle Atomlagen den Wert 0

Atom	$E^{22223}$	$E^{22233}$	$E^{22333}$	$E^{23333}$	$E^{33333}$
Ag2	0.020(5)	-0.006(1)	0.0016(4)	-0.0005(1)	0.00020(4)

**Tabelle A.57.:** Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für Ag<sub>8</sub>Au<sub>3</sub>P<sub>5</sub>S<sub>18</sub>

Ag1-S1	2.606(4)	Ag7-S5	2.705(4)	S14-Ag8-S18	119.3(1)
Ag1-S11	2.816(4)	Ag7-S5-P5	113.4(2)	S14-Au2-S14	177.7(1)
Ag1-S11-Ag4	70.2(1)	Ag7-S6	2.548(4)	S14-Au2-S14	177.7(1)
Ag1-S11-Ag5	154.8(1)	Ag7-S6-P5	100.5(2)	S14-P3	2.038(4)
Ag1-S11-P1	89.3(2)	Ag8-S12	2.496(4)	S14-P3-S18	114.9(2)
Ag1-S1-Ag6	134.2(1)	Ag8-S12-P2	107.6(2)	S15-Ag4-S17	116.0(1)
Ag1-S1-Ag7	89.8(1)	Ag8-S14	2.557(4)	S15-P2	2.088(4)
Ag1-S1-P1	105.5(2)	Ag8-S14-P3	103.9(2)	S15-P2-S17	112.0(2)
Ag1-S3	2.803(4)	Ag8-S18	2.588(4)	S16-Ag9-S18	98.8(3)
Ag1-S3-Ag5	83.5(1)	Ag8-S18-Ag9	170.9(2)	S16-P4	2.025(6)
Ag1-S3-Ag7	152.0(2)	Ag8-S18-P3	105.5(2)	S17-P2	2.035(4)
Ag1-S3-P1	89.8(1)	Ag8-S9	2.665(5)	S18-P3	2.065(4)
Ag1-S7	2.516(4)	Ag8-S9-P4	108.1(2)	S1-Ag1-S11	95.5(1)
Ag1-S7-Ag3	112.1(2)	Ag9-Ag2-S10	68.7(2)	S1-Ag1-S3	130.2(2)
Ag1-S7-P2	106.0(2)	Ag9-Ag2-S13	71.8(2)	S1-Ag1-S7	100.8(1)
Ag2-Ag9	2.17(1)	Ag9-Ag2-S9	96.3(3)	S1-Ag6-S5	96.6(1)
Ag2-Ag9-S10	66.0(2)	Ag9-S10	2.840(7)	S1-Ag6-S6	91.3(1)
Ag2-Ag9-S13	59.5(2)	Ag9-S10-P5	145.9(3)	S1-Ag6-S8	83.4(1)
Ag2-Ag9-S16	106.6(4)	Ag9-S13	2.739(9)	S1-Ag7-S3	104.3(1)
Ag2-Ag9-S18	124.0(3)	Ag9-S13-P3	88.7(2)	S1-Ag7-S5	115.6(1)
Ag2-Au4-S10	83.1(2)	Ag9-S16	2.15(1)	S1-Ag7-S6	105.1(1)
Ag2-Au4-S16	103.0(2)	Ag9-S16-P4	105.7(4)	S1-P1	2.027(4)
Ag2-S10	2.784(6)	Ag9-S18	2.923(7)	S1-P1-S11	110.7(2)
Ag2-S10-Ag4	126.4(2)	Ag9-S18-P3	83.5(2)	S1-P1-S3	113.4(2)
Ag2-S10-Ag9	45.3(2)	Au1-S13	2.319(3)	S1-P1-S4	104.8(2)
Ag2-S10-P5	116.7(2)	Au1-S13-Ag2	96.1(2)	S2-P3	2.107(4)
Ag2-S13	2.484(5)	Au1-S13-Ag9	74.4(2)	S2-P3-S13	105.5(2)
Ag2-S13-Ag9	48.7(2)	Au1-S13-P3	103.3(2)	S2-P3-S14	108.6(2)
Ag2-S13-P3	125.7(2)	Au1-S15	2.317(3)	S2-P3-S18	99.8(2)
Ag2-S9	2.280(6)	Au1-S15-Ag4	93.5(1)	S2-P4	2.161(4)
Ag2-S9-Ag3	82.7(2)	Au1-S15-P2	102.5(1)	S2-P4-S16	96.1(2)
Ag2-S9-Ag8	141.7(2)	Au2-S14	2.322(3)	S2-P4-S8	113.6(2)
Ag2-S9-P4	109.8(2)	Au2-S14	2.322(3)	S2-P4-S9	108.4(2)
Ag3-S6	2.682(4)	Au2-S14-Ag8	102.4(1)	S3-Ag1-S11	72.0(1)
Ag3-S6-Ag6	101.8(2)	Au2-S14-P3	99.7(1)	S3-Ag1-S7	117.3(1)
Ag3-S6-Ag7	107.5(1)	Au3-S12	2.316(3)	S3-Ag5-S11	89.8(1)
Ag3-S6-P5	110.7(2)	Au3-S12-Ag8	99.9(1)	S3-Ag5-S17	115.1(1)
Ag3-S7	2.778(5)	Au3-S12-P2	102.1(1)	S3-Ag5-S5	104.7(1)
Ag3-S7-P2	107.5(2)	Au3-S18	2.317(3)	S3-Ag7-S5	104.3(1)
Ag3-S8	2.587(6)	Au3-S18-Ag8	102.8(1)	S3-Ag7-S6	107.1(1)

Ag3-S8-Ag6	88.3(1)	Au3-S18-Ag9	74.7(2)	S3-P1	2.027(4)
Ag3-S8-P4	113.1(2)	Au3-S18-P3	103.7(2)	S3-P1-S11	108.9(2)
Ag3-S9	2.569(5)	Au4-Ag2	2.010(5)	S3-P1-S4	101.4(2)
Ag3-S9-Ag8	90.5(2)	Au4-Ag2-Ag9	109.6(3)	S4-P1	2.163(4)
Ag3-S9-P4	108.1(2)	Au4-Ag2-S10	51.1(1)	S4-P1-S11	117.5(2)
Ag4-S10	2.669(4)	Au4-Ag2-S13	97.4(2)	S4-P5	2.121(5)
Ag4-S10-Ag9	92.6(2)	Au4-Ag2-S9	140.9(2)	S4-P5-S10	108.5(2)
Ag4-S10-P5	115.7(2)	Au4-S10	2.182(5)	S4-P5-S5	110.6(2)
Ag4-S11	2.533(3)	Au4-S10-Ag2	45.8(1)	S4-P5-S6	99.0(2)
Ag4-S11-Ag5	87.7(1)	Au4-S10-Ag4	115.6(2)	S5-Ag5-S11	106.9(1)
Ag4-S11-P1	107.9(2)	Au4-S10-Ag9	84.6(2)	S5-Ag5-S17	117.3(1)
Ag4-S15	2.520(3)	Au4-S10-P5	98.6(2)	S5-Ag6-S6	114.5(1)
Ag4-S15-P2	108.5(1)	Au4-S16	1.950(8)	S5-Ag6-S8	140.4(1)
Ag4-S17	2.555(3)	Au4-S16-Ag9	136.1(3)	S5-Ag7-S6	119.2(1)
Ag4-S17-Ag5	102.8(1)	Au4-S16-P4	117.6(3)	S5-P5	2.042(4)
Ag4-S17-P2	101.7(1)	P1-S4-P5	113.7(2)	S5-P5-S10	115.2(2)
Ag5-S11	2.603(4)	P3-S2-P4	111.8(2)	S5-P5-S6	112.2(2)
Ag5-S11-P1	109.5(2)	S10-Ag2-S13	111.5(2)	S6-Ag3-S7	86.4(1)
Ag5-S17	2.477(4)	S10-Ag4-S11	98.6(1)	S6-Ag3-S8	121.3(2)
Ag5-S17-P2	106.1(2)	S10-Ag4-S15	110.7(1)	S6-Ag3-S9	112.3(2)
Ag5-S3	2.727(4)	S10-Ag4-S17	84.3(1)	S6-Ag6-S8	105.1(1)
Ag5-S3-Ag7	69.33(9)	S10-Ag9-S13	102.7(3)	S6-P5	2.047(4)
Ag5-S3-P1	104.6(2)	S10-Ag9-S16	92.0(3)	S6-P5-S10	110.1(2)
Ag5-S5	2.661(4)	S10-Ag9-S18	161.6(4)	S7-Ag1-S11	144.7(2)
Ag5-S5-Ag6	116.3(1)	S10-Au4-S16	173.8(2)	S7-Ag3-S8	103.1(2)
Ag5-S5-Ag7	70.20(9)	S10-P5	2.005(5)	S7-Ag3-S9	120.7(2)
Ag5-S5-P5	95.7(1)	S11-Ag4-S15	113.7(1)	S7-P2	2.030(4)
Ag6-S1	2.967(4)	S11-Ag4-S17	125.2(1)	S7-P2-S12	107.6(2)
Ag6-S1-Ag7	93.2(1)	S11-Ag5-S17	119.1(1)	S7-P2-S15	105.1(2)
Ag6-S1-P1	119.5(2)	S11-P1	2.034(4)	S7-P2-S17	115.8(2)
Ag6-S5	2.568(4)	S12-Ag8-S14	117.4(1)	S8-Ag3-S9	111.2(2)
Ag6-S5-Ag7	140.5(1)	S12-Ag8-S18	111.7(1)	S8-P4	2.010(5)
Ag6-S5-P5	104.9(2)	S12-Au3-S18	176.9(1)	S8-P4-S16	114.7(3)
Ag6-S6	2.613(4)	S12-P2	2.083(4)	S8-P4-S9	114.2(2)
Ag6-S6-Ag7	129.4(1)	S12-P2-S15	110.4(2)	S9-Ag2-S10	119.3(2)
Ag6-S6-P5	106.5(2)	S12-P2-S17	105.8(2)	S9-Ag2-S13	118.6(2)
Ag6-S8	2.673(4)	S13-Ag9-S16	151.4(4)	S9-Ag8-S12	113.1(1)
Ag6-S8-P4	90.9(2)	S13-Ag9-S18	74.4(2)	S9-Ag8-S14	95.5(1)
Ag7-S1	2.556(4)	S13-Au1-S15	173.5(1)	S9-Ag8-S18	96.2(1)
Ag7-S1-P1	96.8(2)	S13-P3	2.048(4)	S9-P4	2.038(5)
Ag7-S3	2.699(4)	S13-P3-S14	113.8(2)	S9-P4-S16	108.3(3)
Ag7-S3-P1	103.0(1)	S13-P3-S18	112.9(2)		

## A.11. $\text{Ag}_{5-x}\text{Au}_{1+x}(\text{PS}_4)_2$

**Tabelle A.58.:**  $U^{ij}$  / Å<sup>2</sup> für  $\text{Ag}_{4.72}\text{Au}_{1.28}(\text{PS}_4)_2$  293 K

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Au1	0.0234(6)	0.0205(4)	0.0282(5)	0.0015(3)	0.0115(3)	0.0016(3)
Au2	0.0245(6)	0.0194(4)	0.0303(6)	-0.0024(3)	0.0103(3)	0.0000(3)
Au1a	0.023(2)	0.027(2)	0.034(4)	-0.001(1)	0.014(2)	-0.004(2)
Au2a	0.024(2)	0.032(2)	0.028(2)	0.002(1)	0.006(1)	0.002(1)
Ag1	0.036(1)	0.030(1)	0.049(2)	-0.005(1)	0.023(2)	-0.001(1)
Ag2	0.033(1)	0.033(1)	0.037(2)	0.005(1)	0.013(1)	-0.001(1)
Ag3	0.038(1)	0.058(1)	0.032(1)	-0.0124(9)	0.0107(9)	-0.0049(9)
Ag4	0.043(1)	0.0446(9)	0.051(1)	0.0105(8)	0.032(1)	0.0213(8)
Ag5	0.064(2)	0.056(1)	0.054(2)	-0.025(1)	-0.009(1)	0.028(1)
Ag6	0.037(1)	0.0416(9)	0.066(1)	-0.0095(8)	0.027(1)	-0.0187(9)
Ag7	0.045(1)	0.0428(9)	0.054(1)	-0.0193(7)	0.0131(9)	-0.0037(9)
Ag8	0.047(1)	0.0360(8)	0.068(1)	0.0193(7)	0.0267(9)	0.0075(9)
Ag9	0.047(1)	0.0481(9)	0.053(1)	-0.0146(8)	0.0333(8)	-0.0098(8)
Ag10	0.047(1)	0.0492(9)	0.035(1)	0.0128(8)	0.0065(7)	0.0044(8)
P1	0.022(4)	0.016(2)	0.019(4)	-0.000(2)	0.012(4)	0.001(2)
P2	0.023(4)	0.020(2)	0.009(3)	0.002(2)	0.000(3)	-0.001(1)
P3	0.014(3)	0.015(2)	0.011(4)	0.001(1)	-0.005(3)	0.001(1)
P4	0.015(4)	0.018(2)	0.020(4)	0.002(1)	0.008(3)	0.000(2)
S1	0.024(2)	0.023(2)	0.029(3)	-0.003(2)	0.012(2)	-0.006(2)
S2	0.026(4)	0.020(2)	0.030(5)	0.005(1)	0.018(4)	0.002(2)
S3	0.025(4)	0.025(3)	0.016(4)	0.001(2)	0.007(3)	0.002(2)
S4	0.021(3)	0.028(2)	0.021(3)	0.003(2)	0.014(3)	0.001(2)
S5	0.018(4)	0.025(2)	0.029(4)	0.001(1)	0.014(3)	0.001(2)
S6	0.028(2)	0.021(2)	0.023(3)	0.003(2)	0.010(2)	0.008(2)
S7	0.028(3)	0.015(2)	0.029(3)	-0.004(2)	0.018(2)	-0.009(2)
S8	0.022(3)	0.027(2)	0.025(4)	0.002(2)	0.010(3)	0.005(2)
S9	0.021(4)	0.022(2)	0.033(4)	0.005(2)	0.009(4)	-0.003(2)
S10	0.017(3)	0.018(2)	0.029(4)	-0.002(1)	0.005(3)	0.002(2)
S11	0.026(4)	0.025(2)	0.026(4)	0.003(2)	0.016(3)	0.005(2)
S12	0.031(3)	0.022(2)	0.033(3)	0.003(2)	0.019(2)	0.009(2)
S13	0.031(3)	0.016(2)	0.025(3)	-0.003(2)	0.012(2)	0.001(2)
S14	0.030(3)	0.016(2)	0.028(3)	0.004(2)	0.015(2)	-0.002(2)
S15	0.029(2)	0.024(2)	0.032(3)	-0.005(2)	0.018(2)	-0.010(2)
S16	0.023(2)	0.020(2)	0.018(2)	-0.001(2)	0.006(2)	-0.002(2)

**Tabelle A.59.:**

Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\text{Ag}_{4.72}\text{Au}_{1.28}(\text{PS}_4)_2$   
293 K

Ag1-S14	2.673(8)	Au1-Ag4	2.858(3)	S13-Ag4-S16	128.7(3)
Ag1-S15	2.539(11)	Au1a-S15	2.31(1)	S13-Ag8-S15	101.1(2)
Ag1-S8	2.538(10)	Au1a-S8	2.39(1)	S13-Ag9-S14	113.7(2)
Ag2-S12	2.560(8)	Au1-S11	2.332(6)	S13-P3-S15	116.3(6)
Ag2-S4	2.506(7)	Au1-S16	2.343(5)	S14-Ag1-S15	115.0(2)
Ag2-S7	2.681(8)	Au2a-Ag2	0.742(8)	S1-Ag5-S11	98.5(2)
Ag3-S11	2.816(7)	Au2a-Ag7	2.711(4)	S1-Ag5-S12	132.5(2)
Ag3-S14	2.561(6)	Au2-Ag4	2.977(3)	S1-Ag5-S9	99.8(3)
Ag3-S6	2.539(8)	Au2-Ag5	2.846(3)	S1-Au2-S10	168.2(2)
Ag3-S9	2.641(8)	Au2a-S12	2.309(7)	S1-P1-S14	108.4(6)
Ag4-S10	2.854(6)	Au2a-S4	2.385(8)	S1-P1-S3	108.4(4)
Ag4-S13	2.627(5)	Au2-S1	2.338(7)	S1-P1-S5	110.9(4)
Ag4-S16	2.736(8)	Au2-S10	2.32(1)	S2-Ag10-S6	101.3(3)
Ag4-S5	2.496(8)	P1-S1	2.11(1)	S2-Ag10-S7	144.7(3)
Ag5-S1	2.704(6)	P1-S14	2.080(9)	S2-Ag7-S12	103.7(3)
Ag5-S11	2.777(7)	P1-S3	2.03(1)	S2-Ag7-S4	138.2(3)
Ag5-S12	2.583(8)	P1-S5	2.05(1)	S2-Ag7-S6	85.0(2)
Ag5-S9	2.470(9)	P2-S10	2.09(1)	S2-P4-S16	109.6(4)
Ag6-S10	2.772(6)	P2-S12	2.096(9)	S2-P4-S7	108.3(4)
Ag6-S15	2.574(6)	P2-S4	2.06(2)	S2-P4-S9	112.9(7)
Ag6-S5	2.524(9)	P2-S6	2.066(8)	S3-Ag8-S13	87.2(3)
Ag6-S7	2.559(8)	P3-S11	2.11(1)	S3-Ag8-S15	105.7(2)
Ag7-S12	2.881(8)	P3-S13	2.034(8)	S3-Ag8-S8	136.9(3)
Ag7-S2	2.597(4)	P3-S15	2.06(1)	S3-Ag9-S13	102.3(3)
Ag7-S4	2.651(7)	P3-S8	2.09(1)	S3-Ag9-S14	143.5(3)
Ag7-S6	2.632(6)	P4-S16	2.100(9)	S3-P1-S14	108.2(4)
Ag8-S13	2.631(9)	P4-S2	2.08(2)	S3-P1-S5	113.1(7)
Ag8-S15	2.839(5)	P4-S7	2.081(9)	S4-Ag2-S12	134.0(4)
Ag8-S3	2.584(5)	P4-S9	2.07(1)	S4-Ag2-S7	106.0(3)
Ag8-S8	2.657(9)	S10-Ag4-S13	92.8(2)	S4-Ag7-S12	74.9(3)
Ag9-S13	2.670(6)	S10-Ag4-S16	98.1(2)	S4-Ag7-S6	136.5(2)
Ag9-S14	2.516(9)	S10-Ag6-S15	85.8(2)	S4-Au2a-S12	167.0(4)
Ag9-S3	2.48(1)	S10-P2-S12	111.1(4)	S4-P2-S10	106.4(6)
Ag10-S2	2.521(7)	S11-Ag3-S14	102.1(2)	S4-P2-S12	108.1(4)
Ag10-S6	2.721(8)	S11-Ag5-S12	83.9(3)	S4-P2-S6	109.3(4)
Ag10-S7	2.502(6)	S11-Au1-S16	168.4(2)	S5-Ag4-S10	116.5(3)
Au1a-Ag1	0.728(9)	S11-P3-S13	112.3(4)	S5-Ag4-S13	119.7(2)
Au1a-Ag8	2.695(5)	S11-P3-S15	109.2(3)	S5-Ag4-S16	99.5(3)
S5-Ag6-S10	112.3(3)	S6-P2-S12	114.2(5)	S8-Au1a-S15	165.0(4)

S5-Ag6-S15	115.9(3)	S7-Ag2-S12	115.8(2)	S8-P3-S11	102.5(6)
S5-Ag6-S7	105.5(3)	S7-Ag6-S10	100.0(2)	S8-P3-S13	109.7(3)
S5-P1-S14	107.7(4)	S7-Ag6-S15	132.3(3)	S8-P3-S15	105.7(3)
S6-Ag10-S7	113.9(2)	S7-P4-S16	109.4(6)	S9-Ag3-S11	112.1(3)
S6-Ag3-S11	97.5(3)	S7-P4-S9	107.4(4)	S9-Ag3-S14	103.5(2)
S6-Ag3-S14	127.3(3)	S8-Ag1-S14	105.6(4)	S9-Ag5-S11	114.7(3)
S6-Ag3-S9	113.4(3)	S8-Ag1-S15	133.1(3)	S9-Ag5-S12	122.4(3)
S6-Ag7-S12	104.2(2)	S8-Ag8-S13	135.8(2)	S9-P4-S16	109.1(4)
S6-P2-S10	107.4(3)	S8-Ag8-S15	73.9(2)		

**Tabelle A.60.:**  $U^{ij} / \text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_{4.73}\text{Au}_{1.27}(\text{PS}_4)_2$  123 K

Atom	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Au1	0.0177(7)	0.0167(4)	0.0198(6)	0.0002(3)	0.0088(4)	0.0008(3)
Au2	0.0170(7)	0.0169(4)	0.0190(6)	-0.0005(3)	0.0075(4)	0.0003(3)
Au1a	0.017(3)	0.019(2)	0.025(4)	-0.002(1)	0.012(3)	-0.003(2)
Au2a	0.015(2)	0.017(1)	0.016(2)	0.002(1)	0.007(1)	-0.001(1)
Ag1	0.021(1)	0.018(1)	0.027(2)	0.0005(9)	0.013(2)	-0.001(1)
Ag2	0.022(2)	0.021(1)	0.022(1)	-0.001(1)	0.006(1)	0.002(1)
Ag3	0.024(1)	0.0292(8)	0.021(1)	-0.0057(8)	0.0093(9)	-0.0025(7)
Ag4	0.026(1)	0.0273(8)	0.029(1)	0.0064(8)	0.019(1)	0.0091(7)
Ag5	0.031(1)	0.0283(8)	0.025(1)	-0.0083(8)	0.001(1)	0.0092(7)
Ag6	0.024(1)	0.0251(7)	0.039(1)	-0.0055(8)	0.018(1)	-0.0088(8)
Ag7	0.025(1)	0.0306(8)	0.031(1)	-0.0099(7)	0.0085(8)	0.0002(7)
Ag8	0.024(1)	0.0280(8)	0.034(1)	0.0089(6)	0.0150(8)	0.0055(7)
Ag9	0.027(1)	0.0288(8)	0.029(1)	-0.0058(7)	0.0175(8)	-0.0041(7)
Ag10	0.029(1)	0.0307(8)	0.0215(9)	0.0064(7)	0.0069(7)	0.0024(7)
P1	0.017(5)	0.011(2)	0.018(5)	0.002(2)	0.013(4)	0.002(2)
P2	0.018(6)	0.016(3)	0.019(6)	0.001(2)	0.009(5)	0.002(2)
P3	0.013(5)	0.019(3)	0.013(5)	-0.001(2)	0.007(5)	0.002(2)
P4	0.014(5)	0.022(3)	0.020(6)	0.005(2)	0.009(5)	0.002(2)
S1	0.013(3)	0.019(2)	0.022(3)	0.002(2)	0.009(2)	-0.002(2)
S2	0.012(4)	0.018(3)	0.025(5)	0.001(2)	0.012(4)	0.000(2)
S3	0.022(5)	0.023(3)	0.015(5)	0.002(2)	0.012(4)	0.004(2)
S4	0.015(4)	0.023(2)	0.017(4)	0.001(2)	0.008(3)	-0.000(2)
S5	0.010(5)	0.024(3)	0.021(5)	0.001(2)	0.007(4)	0.001(2)
S6	0.023(3)	0.019(2)	0.018(3)	0.002(2)	0.010(3)	0.005(2)
S7	0.021(3)	0.018(2)	0.019(3)	-0.001(2)	0.010(3)	0.000(2)
S8	0.020(4)	0.023(2)	0.017(4)	-0.001(2)	0.008(3)	0.001(2)
S9	0.019(5)	0.017(2)	0.023(5)	0.004(2)	0.011(4)	0.003(2)
S10	0.019(4)	0.015(2)	0.015(3)	-0.003(2)	0.008(3)	0.001(2)
S11	0.013(4)	0.019(2)	0.027(4)	0.001(2)	0.010(3)	-0.003(2)
S12	0.020(3)	0.018(2)	0.027(3)	0.002(2)	0.015(3)	0.002(2)
S13	0.021(3)	0.015(2)	0.021(3)	-0.003(2)	0.009(3)	0.002(2)
S14	0.020(3)	0.018(2)	0.021(3)	0.005(2)	0.010(2)	-0.002(2)
S15	0.017(3)	0.020(2)	0.021(3)	0.002(2)	0.014(2)	-0.004(2)
S16	0.019(3)	0.017(2)	0.020(3)	0.000(2)	0.007(3)	-0.003(2)

**Tabelle A.61.:**

Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\text{Ag}_{4.73}\text{Au}_{1.27}(\text{PS}_4)_2$   
123 K

Ag10-S2	2.503(9)	Au2a-S4	2.407(9)	S3-Ag9-S13	103.0(3)
Ag10-S6	2.695(9)	Au2-S1	2.335(8)	S3-Ag9-S14	143.1(3)
Ag10-S7	2.516(7)	Au2-S10	2.33(1)	S3-Ag8-S13	86.6(4)
Ag1-S14	2.665(9)	P1-S1	2.10(1)	S3-Ag8-S15	105.0(2)
Ag1-S15	2.53(1)	P1-S14	2.08(1)	S3-Ag8-S8	136.2(4)
Ag1-S8	2.53(1)	P1-S3	2.02(2)	S3-P1-S14	108.3(4)
Ag2-S12	2.558(9)	P1-S5	2.05(2)	S3-P1-S5	114.3(9)
Ag2-S4	2.525(9)	P2-S10	2.12(1)	S4-Ag2-S12	135.8(4)
Ag2-S7	2.69(1)	P2-S12	2.07(1)	S4-Ag2-S7	105.2(3)
Ag3-S11	2.808(8)	P2-S4	2.05(2)	S4-Au2a-S12	167.8(5)
Ag3-S14	2.593(7)	P2-S6	2.06(1)	S4-P2-S10	105.5(8)
Ag3-S6	2.54(1)	P3-S11	2.09(2)	S4-P2-S12	108.1(5)
Ag3-S9	2.618(9)	P3-S13	2.06(1)	S4-P2-S6	108.9(5)
Ag4-S10	2.843(6)	P3-S15	2.08(1)	S4-Ag7-S12	73.9(3)
Ag4-S13	2.629(6)	P3-S8	2.10(1)	S4-Ag7-S6	137.5(2)
Ag4-S16	2.72(1)	P4-S16	2.10(1)	S5-Ag4-S10	116.0(3)
Ag4-S5	2.51(1)	P4-S2	2.09(2)	S5-Ag4-S13	119.5(3)
Ag5-S1	2.727(7)	P4-S7	2.09(1)	S5-Ag4-S16	99.7(3)
Ag5-S11	2.737(8)	P4-S9	2.07(1)	S5-Ag6-S10	112.0(4)
Ag5-S12	2.58(1)	S10-Ag4-S13	92.2(2)	S5-Ag6-S15	116.3(3)
Ag5-S9	2.47(1)	S10-Ag4-S16	98.0(3)	S5-Ag6-S7	106.2(3)
Ag6-S10	2.771(7)	S10-P2-S12	111.4(5)	S5-P1-S14	106.6(4)
Ag6-S15	2.570(6)	S10-Ag6-S15	85.4(2)	S6-Ag3-S11	97.4(3)
Ag6-S5	2.54(1)	S11-Au1-S16	168.1(3)	S6-Ag3-S14	126.3(3)
Ag6-S7	2.55(1)	S11-Ag5-S12	84.4(3)	S6-Ag3-S9	113.6(3)
Ag7-S12	2.89(1)	S11-Ag3-S14	102.3(2)	S6-Ag7-S12	105.4(3)
Ag7-S2	2.612(5)	S11-P3-S13	111.8(5)	S6-Ag10-S7	113.3(2)
Ag7-S4	2.653(8)	S11-P3-S15	108.6(4)	S6-P2-S10	106.8(4)
Ag7-S6	2.631(6)	S13-Ag9-S14	113.5(2)	S6-P2-S12	115.7(8)
Ag8-S13	2.60(1)	S13-P3-S15	115.7(8)	S7-Ag2-S12	115.2(3)
Ag8-S15	2.879(6)	S13-Ag4-S16	129.6(3)	S7-Ag6-S10	98.7(3)
Ag8-S3	2.599(5)	S13-Ag8-S15	102.4(2)	S7-Ag6-S15	132.1(3)
Ag8-S8	2.65(1)	S14-Ag1-S15	114.4(3)	S7-P4-S16	109.7(7)
Ag9-S13	2.676(7)	S1-Ag5-S11	99.2(2)	S7-P4-S9	107.8(5)
Ag9-S14	2.50(1)	S1-Ag5-S12	132.0(3)	S8-P3-S11	104.6(8)
Ag9-S3	2.50(1)	S1-Ag5-S9	100.1(3)	S8-P3-S13	109.5(4)
Au1a-Ag1	0.72(1)	S1-Au2-S10	167.6(3)	S8-P3-S15	105.8(4)
Au1a-Ag8	2.698(5)	S1-P1-S14	108.6(8)	S8-Ag1-S14	106.2(4)
Au1-Ag4	2.849(4)	S1-P1-S3	108.8(5)	S8-Ag1-S15	133.3(4)

Au1a-S15	2.29(1)	S1-P1-S5	110.1(4)	S8-Au1a-S15	165.0(4)
Au1a-S8	2.39(2)	S2-Ag10-S6	101.9(4)	S8-Ag8-S13	137.0(3)
Au1-S11	2.342(8)	S2-Ag10-S7	144.8(4)	S8-Ag8-S15	74.1(2)
Au1-S16	2.355(6)	S2-Ag7-S12	102.4(3)	S9-Ag5-S11	115.5(4)
Au2a-Ag2	0.723(8)	S2-Ag7-S4	136.6(3)	S9-Ag5-S12	121.5(3)
Au2a-Ag7	2.688(4)	S2-Ag7-S6	85.7(3)	S9-Ag3-S11	113.1(3)
Au2-Ag4	2.978(4)	S2-P4-S16	108.8(5)	S9-Ag3-S14	103.5(3)
Au2-Ag5	2.874(3)	S2-P4-S7	106.8(5)	S9-P4-S16	110.3(5)
Au2a-S12	2.329(8)	S2-P4-S9	113.4(8)		

## A.12. Cu<sub>5+x</sub>PSe<sub>4+x</sub>I<sub>2-x</sub>

**Tabelle A.62.:** U<sup>ij</sup> / Å<sup>2</sup> für Cu<sub>5+x</sub>PSe<sub>4+x</sub>I<sub>2-x</sub> 123 K.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
I1	0.0156(4)	0.0156(4)	0.0156(4)	0	0	0
I2	0.0229(6)	0.0229(6)	0.0229(6)	0	0	0
Se2	0.0229(6)	0.0229(6)	0.0229(6)	0	0	0
Se1	0.0170(4)	0.0170(4)	0.0170(4)	-0.0038(2)	-0.0038(2)	-0.0038(2)
P1	0.0087(8)	0.0087(8)	0.0087(8)	0	0	0
Cu1	0.024(2)	0.024(2)	0.023(2)	0.009(1)	0.002(2)	0.002(2)
Cu2	0.051(6)	0.034(7)	0.034(7)	0	0	0.007(7)

**Tabelle A.63.:** U<sup>ij</sup> / Å<sup>2</sup> für Cu<sub>5+x</sub>PSe<sub>4+x</sub>I<sub>2-x</sub> 293 K.

Atom	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>12</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>23</sup>
I1	0.0275(4)	0.0275(4)	0.0275(4)	0	0	0
I2	0.0278(5)	0.0278(5)	0.0278(5)	0	0	0
Se2	0.0278(5)	0.0278(5)	0.0278(5)	0	0	0
Se1	0.0244(3)	0.0244(3)	0.0244(3)	-0.0049(2)	-0.0049(2)	-0.0049(2)
P1	0.0149(7)	0.0149(7)	0.0149(7)	0	0	0
Cu1	0.047(4)	0.047(4)	0.055(2)	0.017(3)	0.009(2)	0.009(2)
Cu2	0.043(3)	0.05(1)	0.05(1)	0	0	0.02(1)

**Tabelle A.64.:**Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  123 K.

Cu1-Cu1	1.743(6)	I2-Cu1	2.664(4)	Se1-P1	2.2196(7)
Cu1-Cu1	2.688(6)	I2-Cu2	2.27(1)	Se1-P1-Se1	109.47(2)
Cu1-Cu1	2.835(6)	Se1-Cu1	2.420(4)	Se2-Cu1	2.664(4)
Cu1-Cu2	0.907(5)	Se1-Cu2	2.414(7)	Se2-Cu2	2.27(1)
I1-Cu1	2.762(4)				

**Tabelle A.65.:**Bindungsabstände in Å und Bindungswinkel in ° für  $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$  293 K.

Cu1-Cu1	1.74(2)	I2-Cu1	2.674(8)	Se1-P1	2.2151(5)
Cu1-Cu1	2.71(2)	I2-Cu2	2.388(7)	Se1-P1-Se1	109.47(2)
Cu1-Cu1	2.83(2)	Se1-Cu1	2.42(1)	Se2-Cu1	2.674(8)
Cu1-Cu2	0.88(1)	Se1-Cu2	2.343(5)	Se2-Cu2	2.388(7)
I1-Cu1	2.77(1)				

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematischer Aufbau der Impedanzpresslinge . . . . .	11
2.1	Ersatzschaltbild zur Beschreibung der Volumenleitfähigkeit . . . . .	14
2.2	Nyquist-Auftragung eines exemplarischen <i>R-C</i> -Kreises . . . . .	16
2.3	Ersatzschaltbild für eine reale Probe . . . . .	16
2.4	Nyquist-Auftragung eines exemplarischen komplexen <i>R-C</i> -Kreises . . . . .	17
3.1	Schematische Verzwilligung von Akanthit $\text{Ag}_2\text{S}$ . . . . .	24
3.2	Kristallstruktur von Akanthit $\text{Ag}_2\text{S}$ . . . . .	24
3.3	Pulverdiffraktogramm von Akanthit . . . . .	25
3.4	Vergleich anisotrope Darstellung - JPDF . . . . .	25
3.5	Einteilchenpotentiale einiger Silberlagen in $\text{Ag}_2\text{S}$ . . . . .	26
3.6	Pulverdiffraktogramm von $\text{AgSbS}_2$ . . . . .	27
3.7	Koordinationssphären der Lagen Ag1 und Ag2 in $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . . . . .	30
3.8	Verknüpfte Ag-S-Polyeder in $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . . . . .	31
3.9	Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . . . . .	32
3.10	JPDF-Plot der Lagen Ag1 und Ag2 in $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . . . . .	32
3.11	Einteilchenpotentiale einiger Silberlagen in $\text{Ag}_3\text{CuS}_2$ . . . . .	33
3.12	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ 293 K . . . . .	36
3.13	Pulverdiffraktogramm von Pyrargyrit . . . . .	37
3.14	JPDF-Plot der Silberlage in $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 293 K . . . . .	38
3.15	Darstellung einer $\text{AgS}_4$ -Einheit in $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 293 K . . . . .	39
3.16	Koordination der Silberlagen untereinander in $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ bei 293 K . . . . .	40
3.17	Einteilchenpotentiale der Silberlagen in $\text{Ag}_3\text{PnS}_3$ . . . . .	41
3.18	Temperaturabhängigkeit der Auslenkungsparameter von $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . . . . .	42
3.19	Schematische Darstellung der Verzwilligung von $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . . . . .	45
3.20	Anordnung und Koordination der Baueinheiten in $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . . . . .	46
3.21	Koordination der Ag2-Lage in natürlichem $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . . . . .	47
3.22	opp- und JPDF-Analyse einiger Silberlagen in $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . . . . .	48
3.23	Bevorzugte Diffusionswege der Silberatome in $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ . . . . .	48
3.24	Schematische Verzwilligung von Pearceit 293 K . . . . .	54
3.25	Kristallstruktur von Antimonpearceit 293 K . . . . .	55
3.26	$\text{S}(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeder in $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ bei 293 K . . . . .	56
3.27	Schicht B in Antimonpearceit 293 K . . . . .	57
3.28	Pulverdiffraktogramm von Pearceit 293 K . . . . .	58
3.29	Schematische Verzwilligung von Pearceit 293 K . . . . .	60
3.30	Kristallstruktur von Antimonpearceit 123 K . . . . .	62
3.31	$\text{S}(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeder in $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ bei 123 K . . . . .	63
3.32	Schicht B in Antimonpearceit 123 K . . . . .	64
3.33	Pulverdiffraktogramm von Pearceit 173 K . . . . .	66
3.34	JPDF-Karte eines $(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeders . . . . .	68

3.35 Schematische Darstellung der Grundfläche eines $(\text{Ag}/\text{Cu})_6$ -Oktaeders . . . . .	69
3.36 Silberverteilung innerhalb der Schicht B . . . . .	69
3.37 Besetzung der Ag-Lagen innerhalb der Schicht B . . . . .	70
3.38 2D-JPDF-Karten der Silberverteilung innerhalb der Schicht B . . . . .	71
3.39 2D-JPDF-Karten der Silberverteilung innerhalb der Schicht B . . . . .	72
3.40 2D-JPDF-Karten der Silberverteilung innerhalb der Schicht B . . . . .	73
3.41 3D-JPDF-Karte der Silberverteilung innerhalb der Schicht B . . . . .	74
3.42 Gitterkonstanten und Zellvolumina für $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ . . . . .	75
3.43 DTA-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ . . . . .	76
3.44 DSC-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ . . . . .	76
3.45 Gitterkonstanten und Zellvolumina für $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ . . . . .	77
3.46 DTA-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ . . . . .	78
3.47 DSC-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ . . . . .	79
3.48 Gitterkonstanten und Zellvolumina für $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$ . . . . .	79
3.49 DTA-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$ . . . . .	81
3.50 DSC-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}(\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y)_2\text{S}_{11}$ . . . . .	82
3.51 Gitterkonstanten und Zellvolumina für $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$ . . . . .	82
3.52 DTA-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$ . . . . .	83
3.53 DSC-Untersuchungen am System $(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11-z}\text{Se}_z$ . . . . .	84
3.54 $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$ 223 K und 298 K . . . . .	85
3.55 $(\text{Ag}_{0.85}\text{Cu}_{0.15})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ 298 K und 363 K . . . . .	85
3.56 $(\text{Ag}_{0.55}\text{Cu}_{0.45})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ 173 K, 298 K und 368 K . . . . .	86
3.57 Elementarzelle von $\beta\text{-AgI}$ . . . . .	90
3.58 Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-AgI}$ . . . . .	90
3.59 $\text{AgI}_4$ -Tetraeder in $\beta\text{-AgI}$ . . . . .	91
3.60 Einteilchenpotentiale einiger Silberlagen in $\beta\text{-AgI}$ . . . . .	91
3.61 $[\text{RbI}_3]_\infty$ -Netzwerk in $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	95
3.62 Silbernetzwerk in $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	96
3.63 Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	96
3.64 Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	99
3.65 Iodkoordination der Silberstränge in $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	102
3.66 Die Lagen Ag1 und Ag4 in $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	103
3.67 Pulverdiffraktogramm von $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	103
3.68 Silberstrang in $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	104
3.69 2D-JPDF-Karte eines Silberdiffusionspfades in $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	104
3.70 Anharmonische Darstellung von $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	105
3.71 opps in $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	106
3.72 Symmetrieabbau für $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5 \rightarrow \beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	107
3.73 Symmetrieabbau für $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5 \rightarrow \gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	108
3.74 Lagenfortführung für $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	109
3.75 Symmetrieabbau für $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5 \rightarrow \gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	110
3.76 DSC-Messung an $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . . . . .	111
3.77 Exemplarische Nyquistplots . . . . .	113
3.78 Leitfähigkeiten von Pearceit und $(\text{Ag}_{0.70}\text{Cu}_{0.30})_{16}(\text{As}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})_2\text{S}_{11}$ . . . . .	114
3.79 Leitfähigkeiten von Polybasit und Antimonpearceit . . . . .	115
3.80 Wechselstromleitfähigkeiten weiterer Silberverbindungen . . . . .	116
3.81 Schematische Bedeutung des Mixed Alkali Effekts . . . . .	118
3.82 Aktivierungsenergien aufgetragen gegen $\log(\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ bei 353 K . . . . .	119
3.83 Spez. Leitfähigkeit $\sigma_{real}$ in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz . . . . .	120

3.84 JPD <sub>max</sub> aufgetragen gegen log( $\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) . . . . .	122
3.85 Opps aufgetragen gegen d(Agi-Ag <sub>j</sub> ) . . . . .	123
3.86 Euler-Näherung . . . . .	124
3.87 V <sub>diff</sub> <sup>90</sup> aufgetragen gegen log( $\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) . . . . .	125
4.1 Anionische Baueinheiten in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	130
4.2 Anionische Baueinheiten in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> Blick entlang b . . . . .	131
4.3 Anionische Baueinheiten in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> Blick entlang c . . . . .	131
4.4 Koordinationssphäre der Goldlagen in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	132
4.5 Strang aus Goldatomen in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	133
4.6 Gold-Phosphor-Schwefel-Struktur in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	133
4.7 Silber-Schwefel-Teilstruktur in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	134
4.8 Bindungssituation um die Lagen Ag <sub>2</sub> , Ag <sub>9</sub> und Au <sub>4</sub> in Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	135
4.9 Pulverdiffraktogramm von Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	136
4.10 Schematische Darstellung der Verzwilligung in Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	140
4.11 Anordnung der PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -Tetraeder in Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	141
4.12 Gold-PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -Einheiten in Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	141
4.13 Silber-Gold-PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -Einheiten in Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	142
4.14 Kristallstruktur von Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	143
4.15 Kristallstruktur von Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	143
4.16 Thermogravimetrie an Ag <sub>2</sub> AuPS <sub>4</sub> . . . . .	144
4.17 MS an Ag <sub>2</sub> AuPS <sub>4</sub> im Bereich kleiner 100 g/mol . . . . .	145
4.18 Temperaturabhängiges Massenspektrum der Molmassen 32, 48 und 64. . . . .	146
4.19 Exemplarische IR-Spektren der Zersetzungspprodukte von Ag <sub>2</sub> AuPS <sub>4</sub> . . . . .	148
4.20 3D-IR-Spektrum der Zersetzungspprodukte von Ag <sub>2</sub> AuPS <sub>4</sub> . . . . .	149
4.21 MS an Ag <sub>2</sub> AuPS <sub>4</sub> im Bereich größer 100 g/mol . . . . .	150
4.22 Temperaturabhängiges Massenspektrum der Molmasse 192. . . . .	150
4.23 Pulverdiffraktogramme von AgAu <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> . . . . .	151
4.24 Thermogravimetrie einer ungetrockneten Probe von AgAu <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> . . . . .	152
4.25 Thermogravimetrie einer vorgetrockneten Probe von AgAu <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> . . . . .	153
5.1 Cu <sub>12/14</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> -Partikel nach Mahlen in der Kugelmühle . . . . .	155
5.2 Widerstand einer Elektrode unter Ammoniakeinfluss . . . . .	157
5.3 Anordnung der Anionen in Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> . . . . .	160
5.4 Koordination der Cu-Lagen in Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> . . . . .	161
5.5 Kupferkoordination eines Selenatoms in Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> . . . . .	161
5.6 Elementarzelle von Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> 293 K . . . . .	162
5.7 Pulverdiffraktogramm von Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> . . . . .	163
5.8 Nyquistplot eines Impedanzspektrums von Cu <sub>5</sub> PSe <sub>4</sub> I <sub>2</sub> . . . . .	164
5.9 Wechselstromleitfähigkeit von Cu <sub>5</sub> PSe <sub>4</sub> I <sub>2</sub> . . . . .	164

# Tabellenverzeichnis

1.1	Chemikalienliste . . . . .	7
1.2	Synthesebedingungen . . . . .	8
2.1	Kapazitätsbereiche relevanter Systeme . . . . .	17
2.2	Zusammenhang der 4 Immittanzgrößen . . . . .	17
3.1	Trivialnamen der Silbermineralien . . . . .	21
3.2	Kristallographische Daten: Ag <sub>2</sub> S . . . . .	23
3.3	Atomparameter U <sup>eq</sup> für Ag <sub>2</sub> S . . . . .	24
3.4	Kristallographische Daten: Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	29
3.5	Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U <sup>eq</sup> für Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	30
3.6	Kristallographische Daten: Ag <sub>3</sub> PnS <sub>3</sub> . . . . .	35
3.7	Atomparameter Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 293 K . . . . .	36
3.8	Atomparameter Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 173 K . . . . .	36
3.9	Atomparameter Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> . . . . .	36
3.10	Kristallographische Daten: Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> . . . . .	43
3.11	Atomparameter Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> . . . . .	44
3.12	Kristallographische Daten: (Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11-z</sub> Se <sub>z</sub> 293 K . . . . .	51
3.13	Kristallographische Daten: (Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11-z</sub> Se <sub>z</sub> 293 K . . . . .	52
3.14	Atomparameter (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 293 K . . . . .	53
3.15	Atomparameter (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub> 293 K . . . . .	53
3.16	Kristallographische Daten: (Ag <sub>1-x</sub> Cu <sub>x</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11-z</sub> Se <sub>z</sub> 123 K . . . . .	59
3.17	Atomparameter (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 123 K . . . . .	61
3.18	Kristallographische Daten: (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 390 K . . . . .	65
3.19	Atomparameter (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 390 K . . . . .	66
3.20	Abstände in (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> (As <sub>1-y</sub> Sb <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>11</sub> . . . . .	80
3.21	Kristallographische Daten: β-AgI . . . . .	88
3.22	Atomparameter β-AgI . . . . .	89
3.23	Kristallographische Daten: RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	93
3.24	Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U <sup>eq</sup> für α-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> CCD . . . . .	94
3.25	Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U <sup>eq</sup> für α-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> IPDS . . . . .	94
3.26	Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U <sup>eq</sup> für β-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	97
3.27	Lage- und isotrope Auslenkungsparameter U <sup>eq</sup> für γ-RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> . . . . .	100
3.28	Dicke l der Impedanzpresslinge . . . . .	112
3.29	Aktivierungsenergien . . . . .	115
3.30	Übersicht: Maximale Silber-JPD - log( $\sigma/\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) . . . . .	121
4.1	Kristallographische Daten: Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	128
4.2	Atomparameter Ag <sub>8</sub> Au <sub>3</sub> P <sub>5</sub> S <sub>18</sub> . . . . .	129
4.3	Kristallographische Daten: Ag <sub>5-x</sub> Au <sub>1+x</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	137
4.4	Atomparameter Ag <sub>4.72(1)</sub> Au <sub>1.28(1)</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 298 K . . . . .	138

4.5	Atomparameter Ag <sub>4.73(1)</sub> Au <sub>1.27(1)</sub> (PS <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 123 K . . . . .	139
4.6	Übersicht Massenspektroskopie . . . . .	146
4.7	Thermogravimetrischer Abbau von AgAu <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> . . . . .	151
4.8	Thermogravimetrischer Abbau einer getrockneten Probe AgAu <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	153
5.1	Übersicht Kugelmühle . . . . .	156
5.2	Kristallographische Daten Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> . . . . .	158
5.3	Atomparameter Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> 123 K . . . . .	159
5.4	Atomparameter Cu <sub>5+x</sub> PSe <sub>4+x</sub> I <sub>2-x</sub> 293 K . . . . .	159
A.1	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>2</sub> S . . . . .	I
A.2	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>2</sub> S . . . . .	I
A.3	$D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>2</sub> S . . . . .	I
A.4	Abstände und Winkel für Ag <sub>2</sub> S . . . . .	II
A.5	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	II
A.6	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	II
A.7	$D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	II
A.8	Abstände und Winkel für Ag <sub>3</sub> CuS <sub>2</sub> . . . . .	III
A.9	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 293 K . . . . .	III
A.10	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 173 K . . . . .	III
A.11	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> . . . . .	IV
A.12	$C^{ijk} 10^3$ für Ag1 in Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 293 K . . . . .	IV
A.13	$C^{ijk} 10^3$ für Ag1 in Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 173 K . . . . .	IV
A.14	$C^{ijk} 10^3$ für Ag1 in Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> . . . . .	IV
A.15	$D^{ijkl} 10^4$ für Ag1 in Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 293 K . . . . .	IV
A.16	$D^{ijkl} 10^4$ für Ag1 in Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 173 K . . . . .	IV
A.17	$D^{ijkl} 10^4$ für Ag1 in Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> . . . . .	IV
A.18	Abstände und Winkel für Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 293 K . . . . .	V
A.19	Abstände und Winkel für Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub> 173 K . . . . .	V
A.20	Abstände und Winkel für Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> 173 K . . . . .	V
A.21	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> . . . . .	VI
A.22	$C^{ijk} 10^3$ für Ag2 in Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> . . . . .	VI
A.23	Abstände und Winkel für Ag <sub>5</sub> SbS <sub>4</sub> . . . . .	VI
A.24	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 293 K. . . . .	VII
A.25	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 293 K. . . . .	VII
A.26	$D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 293 K . . . . .	VIII
A.27	Abstände und Winkel für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 293 K . . . . .	VIII
A.28	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub> 293 K. . . . .	IX
A.29	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub> 293 K. . . . .	IX
A.30	$D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub> 293 K . . . . .	X
A.31	Abstände und Winkel für (Ag <sub>0.70</sub> Cu <sub>0.30</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Se <sub>3</sub> 293 K . . . . .	X
A.32	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 123 K. . . . .	XI
A.33	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 123 K. . . . .	XII
A.34	$D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 123 K . . . . .	XIII
A.35	Abstände und Winkel für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 123 K . . . . .	XIV
A.36	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 390 K. . . . .	XV
A.37	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 390 K. . . . .	XV
A.38	$D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$ für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 390 K . . . . .	XVI
A.39	Abstände und Winkel für (Ag <sub>0.55</sub> Cu <sub>0.45</sub> ) <sub>16</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub> 390 K . . . . .	XVI

A.40	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\beta\text{-AgI}$	XVII
A.41	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für Ag1 in $\beta\text{-AgI}$	XVII
A.42	Abstände und Winkel für $\beta\text{-AgI}$	XVII
A.43	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ CCD.	XVII
A.44	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ IPDS.	XVII
A.45	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ CCD.	XVIII
A.46	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ IPDS.	XVIII
A.47	Abstände und Winkel für $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ CCD	XVIII
A.48	Abstände und Winkel für $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ IPDS	XIX
A.49	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ .	XIX
A.50	Abstände und Winkel für $\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$	XX
A.51	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ .	XXI
A.52	Abstände und Winkel für $\gamma\text{-RbAg}_4\text{I}_5$	XXII
A.53	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$	XXIV
A.54	$C^{ijk} 10^3 / \text{\AA}^2$ für $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$	XXV
A.55	$D^{ijkl} 10^4 / \text{\AA}^2$ für $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$	XXV
A.56	$E^{ijklm} 10^5 / \text{\AA}^2$ für $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$	XXV
A.57	Abstände und Winkel für $\text{Ag}_8\text{Au}_3\text{P}_5\text{S}_{18}$	XXVI
A.58	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Ag}_{4.72}\text{Au}_{1.28}(\text{PS}_4)_2$ 293 K	XXVIII
A.59	Abstände und Winkel für $\text{Ag}_{4.72}\text{Au}_{1.28}(\text{PS}_4)_2$ 293 K	XXIX
A.60	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Ag}_{4.73}\text{Au}_{1.27}(\text{PS}_4)_2$ 123 K	XXXI
A.61	Abstände und Winkel für $\text{Ag}_{4.73}\text{Au}_{1.27}(\text{PS}_4)_2$ 123 K	XXXII
A.62	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ 123 K.	XXXIII
A.63	$U^{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ 293 K.	XXXIII
A.64	Abstände und Winkel für $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ 123 K	XXXIV
A.65	Abstände und Winkel für $\text{Cu}_{5+x}\text{PSe}_{4+x}\text{I}_{2-x}$ 293 K	XXXIV