

# **Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von halogenhaltigen und gemischt chalkogenhaltigen quaternären Argyroditen**



## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Dominik Frank**  
aus Penzing

Regensburg, Januar 2014

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: Januar 2014

Tag der mündlichen Prüfung: 07.02.2014

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. H. Brunner

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. R. Wehrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. B. Dick

# Danksagung

Während meiner Promotion hat mich eine Reihe von Menschen unterstützt, ohne deren Hilfe die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Dafür möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Arno Pfitzner, der mich während der ganzen Zeit unterstützte und dessen wertvolle Ratschläge sehr zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn Dr. Marc Schlosser danke ich für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und dafür, dass er mir immer mit Rat und Tat zu Seite stand.

Frau Katharina Trögl danke ich für ihre Unterstützung in vielerlei organisatorischen Angelegenheiten und dafür, dass sie immer für gute Laune sorgte.

Dank gebührt Frau Dr. Martina Andratschke, Herrn Wenjie Yan und Herrn Philipp Peter für die Messung einer Vielzahl von Pulverdiffraktogrammen.

Frau Ulrike Schießl und Herrn Manuele Avola möchte ich für die Messung der thermischen Analysen danken.

Freya von Krziwanek, Daniela Feil, Sabine Stempfhuber, Florian Truksa, Prof. Dr. Richard Weihrich, Franz Rau, Dr. Manfred Zabel und Dr. Michael Bodensteiner möchte ich für ihre stete Hilfsbereitschaft und das immer freundliche Arbeitsklima danken.

Herrn Prof. Dr. Rainer Pöttgen und seinen Mitarbeitern danke ich für die Messung des Mößbauer- Spektrums sowie des Magnetismus der Probe  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ .

Für die gute Zusammenarbeit und für die präparative Unterstützung möchte ich mich bei Wilhelm Haas, Andreas Schneider, Jens Braese und Stefan Viehbeck bedanken, deren Zulassungs- bzw. Bachelorarbeiten unter meiner Betreuung entstanden.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Lehrstühle Prof. Dr. Arno Pfitzner und Prof. Dr. Richard Weihrich möchte ich für das gute und heitere Arbeitsklima danken:  
Sharareh Arab Bagheri, Constantin Pompe, Sebastian Greil, Sebastian Huber, Sebastian

Maderlehner, Nadia Rück, Verena Winkler, Alexander Spengler, Wenjie Yan, Florian Pielenhofer, Stefan Rommel, Philipp Peter, Frederik Bachhuber, Jan Rothballer, Dr. Irina Anusca, Dr. Stefan Seidlmayer, Dr. Patrick Pohla, Dr. Karolina Warzycha, Dr. Alois Lecker, Dr. Thomas Rödl, Dr. Sven Bauernfeind und Dr. Stephan Dankesreiter.

Abschließend möchte ich mich ganz herzlich bei meiner Familie und meiner lieben Micha dafür bedanken, dass sie immer hinter mir standen und mich in allen Lebenslagen unterstützten.

*Meiner lieben Familie gewidmet*



*„Wer sie nicht konnte  
Die Elemente,  
Ihre Kraft  
Und Eigenschaft,  
Wäre kein Meister  
Über die Geister.“*

Johann Wolfgang von Goethe  
Faust - Der Tragödie Erster Teil

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von April 2009 bis September 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angefertigt.

#### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit 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, Januar 2014

Dominik Frank

# Gliederung

<b>1 Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
2.1 Impedanzspektroskopie.....	5
2.2 Anharmonische Verfeinerung von Kristallstrukturen .....	9
2.3 Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten (p.d.f. und j.p.d.f.) .....	10
2.4 Effektive Einteilchenpotentiale.....	10
2.5 Mößbauer-Spektroskopie .....	11
2.6 Magnetismus .....	14
<b>3 Experimentelles .....</b>	<b>17</b>
3.1 Verwendete Chemikalien .....	17
3.2 Präparation .....	18
3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	19
3.4 Thermische Analysen.....	19
3.4.1 Differenzthermoanalyse .....	19
3.4.2 Differential Scanning Calorimetry .....	20
3.5 Einkristalldiffraktometrie.....	20
3.6 Impedanzspektroskopie.....	23
3.7 Raman-Spektroskopie .....	25
3.8 Mößbauer-Spektroskopie .....	25
3.9 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen .....	26
<b>4 Ionenleiter .....</b>	<b>27</b>
4.1 Ladungstransport in Festkörpern.....	27
4.2 Strukturelle Aspekte, welche einen potentiellen Ionenleiter auszeichnen .....	29
4.3 Rolle der $d^{10}$ Kationen in Ionenleitern .....	30
<b>5 Argyrodite.....</b>	<b>32</b>
5.1 Allgemeines .....	32

5.2 Das Anionenteilgitter der $\gamma$ -Phase .....	33
5.3 Bezug zur kubischen Laves-Phase $MgCu_2$ .....	35
5.4 Anzahl der Tetraederlücken in kubischen Argyroditen .....	37
5.5 Klassifizierung der Tetraederlücken .....	38
5.6 Anharmonische Strukturverfeinerungen von Argyroditen.....	40
5.7 Doppeltetraeder und Diffusionspfade in Argyroditen.....	40
5.8 Lithium-Argyrodite.....	42
5.9 Ausblick .....	43
<b>6 Argyrodite <math>Ag_{(8-y)}B^{n+}S_{(6-y)}I_y</math> (<math>B = Si^{4+}, Ti^{4+}</math>) .....</b>	<b>44</b>
6.1 Die Verbindung $Ag_7SiSe_5I$ .....	44
6.1.1 Überblick.....	44
6.1.2 Synthese .....	44
6.1.3 Pulverdiffraktometrie .....	45
6.1.4 Thermische Untersuchungen.....	45
6.1.5 Einkristallstrukturanalyse.....	46
6.1.6 Strukturbeschreibung .....	50
6.1.7 Analyse der Diffusionspfade.....	51
6.1.8 Impedanzspektroskopie.....	56
6.2 Die Verbindung $Ag_{7.6}TiS_{5.6}I_{0.4}$ .....	57
6.2.1 Überblick.....	57
6.2.2 Synthese .....	57
6.2.3 Pulverdiffraktometrie .....	58
6.2.4 Thermische Untersuchungen.....	60
6.2.5 Einkristallstrukturanalyse.....	60
6.2.6 Analyse der Diffusionspfade.....	66
6.2.7 Impedanzspektroskopie.....	68
6.2.8 Zusammenfassung.....	69
6.3 Zusammenfassung.....	69
<b>7 Argyrodite <math>Ag_{(12-n)}B^{n+}S_{(4+y)}Te_{(2-y)}</math> (<math>B = Ge^{4+}, Fe^{3+}</math>) .....</b>	<b>71</b>
7.1 Die Verbindung $Ag_8GeS_{4.3}Te_{1.7}$ .....	72
7.1.1 Überblick.....	72
7.1.2 Synthese .....	72

7.1.3 Pulverdiffraktometrie .....	72
7.1.4 Thermische Analyse.....	73
7.1.5 Einkristallstrukturanalyse.....	73
7.1.6 Strukturbeschreibung .....	77
7.1.7 Analyse der einzelnen Diffusionspfade.....	78
7.1.8 Impedanzspektroskopie.....	82
7.1.9 Zusammenfassung und Diskussion .....	82
<b>7.2 Die Verbindung <math>\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}</math> - der erste eisenhaltige Argyrodit .....</b>	<b>84</b>
7.2.1 Überblick.....	84
7.2.2 Synthese .....	85
7.2.3 Pulverdiffraktometrie .....	85
7.2.4 Thermische Analyse.....	86
7.2.5 Einkristallstrukturanalyse.....	88
7.2.6 Strukturbeschreibung .....	95
7.2.7 Analyse der einzelnen Diffusionspfade.....	101
7.2.8 Mößbauer-Spektroskopie .....	106
7.2.9 Magnetismus .....	108
7.2.10 Impedanzspektroskopie.....	109
7.2.11 Zusammenfassung und Diskussion .....	111
<b>8 Ausnahmen des Baukastenprinzips der Argyrodite – <math>\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2</math> und <math>\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2</math> .....</b>	<b>112</b>
8.1 Die Verbindung $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ .....	112
8.1.1 Überblick.....	112
8.1.2 Synthese .....	112
8.1.3 Pulverdiffraktometrie .....	112
8.1.4 Thermische Analyse.....	112
8.1.5 Raman-Spektroskopie .....	113
8.1.6 Einkristallstrukturanalyse.....	114
8.1.7 Strukturbeschreibung und Diskussion.....	117
8.1.8 Impedanzspektroskopie.....	122
8.1.9 Zusammenfassung.....	123
8.2 Die Verbindung $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$ .....	124
8.2.1 Überblick.....	124
8.2.2 Synthese .....	124
8.2.3 Pulverdiffraktometrie .....	124
8.2.4 Thermische Analyse.....	124
8.2.5 Raman-Spektrum.....	125

8.2.6 Einkristallstrukturanalyse.....	125
8.2.7 Strukturbeschreibung .....	132
8.2.8 Impedanzspektroskopie.....	134
8.2.9 Zusammenfassung.....	135
<b>9 Kupfer-Argyrodite – Cu<sub>8</sub>SiS<sub>4</sub>Te<sub>2</sub> und Cu<sub>7</sub>PS<sub>5,2</sub>Te<sub>0,8</sub>.....</b>	<b>136</b>
9.1 Die Verbindung Cu <sub>8</sub> SiS <sub>4</sub> Te <sub>2</sub> .....	136
9.1.1 Synthese .....	136
9.1.2 Pulverdiffraktometrie .....	136
9.1.3 Einkristallstrukturanalyse.....	136
9.1.4 Strukturbeschreibung .....	140
9.1.5 Analyse der einzelnen Diffusionspfade.....	142
9.2 Die Verbindung Cu <sub>7</sub> PS <sub>5,2</sub> Te <sub>0,8</sub> .....	147
9.2.1 Synthese .....	147
9.2.2 Pulverdiffraktometrie .....	147
9.2.3 Thermische Analyse.....	148
9.2.4 Einkristallstrukturanalyse.....	149
9.2.5 Strukturbeschreibung .....	152
9.2.6 Analyse der einzelnen Diffusionspfade.....	153
9.3 Diskussion.....	156
<b>10 Zusammenfassung.....</b>	<b>158</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>162</b>
<b>Anhang.....</b>	<b>170</b>
A1 Liste wissenschaftlicher Beiträge.....	170
A2 Definitionen.....	171
A3 Übersicht ausgewählter Ionenradien .....	172
A4 Kristallographische Daten .....	173
A4.1 Anhang zu Ag <sub>7</sub> SiSe <sub>5</sub> I .....	173
A4.2 Anhang zu Ag <sub>7,6</sub> TiS <sub>5,6</sub> I <sub>0,4</sub> .....	175
A4.3 Anhang zu Ag <sub>8</sub> GeS <sub>4,25</sub> Te <sub>1,75</sub> .....	178
A4.4 Anhang zu Ag <sub>9</sub> FeS <sub>4,1</sub> Te <sub>1,9</sub> .....	180
A4.5 Anhang zu Ag <sub>8</sub> SiS <sub>4</sub> Te <sub>2</sub> .....	184
A4.6 Anhang zu Ag <sub>7</sub> PS <sub>4</sub> Te <sub>2</sub> .....	187
A4.7 Anhang zu Cu <sub>8</sub> SiS <sub>4</sub> Te <sub>2</sub> .....	189

A4.8 Anhang zu $\text{Cu}_7\text{P}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$ .....	190
<b>Lebenslauf</b> .....	<b>192</b>



# 1 Einleitung und Problemstellung

Elektrisch leitende Verbindungen, in denen der Ladungstransport nicht durch Elektronen, sondern durch Ionen erfolgt, werden als Ionenleitern oder Elektrolyte bezeichnet. Dass in Flüssigkeiten wie Säuren, Laugen, Salzlösungen und Salzschnmelzen die Ladung durch Ionen transportiert wird, ist seit Langem bekannt und keine Besonderheit. Feststoffe, die diese Eigenschaft zeigen, sind jedoch eine Seltenheit.

Die ersten ionenleitenden Feststoffe fanden zunächst kaum Beachtung, da sie erst bei erhöhten Temperaturen nennenswerte Ionenleitfähigkeiten zeigten. Dies änderte sich mit der Entdeckung der Verbindung  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [1] in den 60er Jahren, deren Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur vergleichbar mit der von 35-prozentiger Schwefelsäure ist, sowie der  $\text{Na-}\beta$ -Aluminate, die bei Raumtemperatur ebenfalls sehr hohe Ionenleitfähigkeiten besitzen.

Für feste Ionenleiter ergeben sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten. Sie werden beispielsweise in Sensoren, Brennstoffzellen und Batterien eingesetzt.

In Gas-Sensoren nutzt man das Phänomen, dass sich die Leitfähigkeit mancher Elektrolytmaterialien bei einer Adsorption bestimmter Gase an deren Oberfläche ändert. Die Konzentration dieser Gase lässt sich dann anhand der Widerstandsänderung bestimmen, vgl. [2].

In Brennstoffzellen trennt eine gasdichte Elektrolytschicht Brenngas (Reduktionsmittel) und Sauerstoff (Oxidationsmittel) von einander. Je nach Zellart handelt es sich bei dem Elektrolyt um einen Protonen- oder Oxidionenleiter. In der SOFC (Solid oxide fuel cell) beispielsweise, der bekanntesten Hochtemperatur-Brennstoffzelle, wird als Elektrolyt Y-stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  verwendet, welches Oxidionen von der Kathode zur Anode leitet, vgl. [3].

Auch in der Informationstechnologie existieren für Ionenleiter Anwendungsmöglichkeiten, z.B. als Informationsspeicher. Diese festelektrolytbasierten Speichermedien werden als PMCs (Programmable Metallizations Cells) bezeichnet. Aufgrund ihrer hohen Ionenbeweglichkeit, ihrer kurzen Reaktionszeiten und ihrer guten Zyklisierbarkeit, sind besonders Silberelektrolyte für diese Anwendung geeignet [4].

Das bedeutendste Anwendungsgebiet fester Ionenleiter sind Batterien und Akkumulatoren. Anfangs fanden diese im Alltag nur Verwendung in Geräten mit einem geringen Strombedarf,

wie Uhren, Taschenrechner oder Taschenlampen. Erst die Entwicklung kleiner, leichter Batterien, mit langer Akkulaufzeit machte mobile Geräte wie z.B. Handys, Notebooks und Digitalkameras für die breite Masse interessant. Mittlerweile sind erste Batterien technologisch soweit entwickelt, dass sie als stationäre Stromspeicher für Windkraft und Photovoltaikanlagen genutzt werden können. Schreitet diese Entwicklung fort, so könnten Batterien als stationäre Stromspeicher für die Energiewende eine Schlüsselrolle spielen, da sie viele der Probleme lösen, welche die erneuerbaren Energien mit sich bringen.

Das größte Interesse an Batterien zeigt momentan die Automobilindustrie. Grund hierfür sind zum einen das wachsende Interesse der Kunden an möglichst sparsamen Autos und zum anderen immer strengere Abgasnormen. Aufgrund von niedrigen Energiedichten und der damit verbundenen geringen Reichweite galt der Einsatz von Batterien in Elektroautos lange Zeit als nicht praktikabel. Mittlerweile überschreitet die Energiedichte von Batterien jedoch eine gewisse Grenze, so dass der Einsatz in Elektroautos sinnvoll erscheint. Bisher können Elektroautos hinsichtlich der Reichweiten noch nicht mit Autos, welche mit einem Verbrennungsmotor ausgestattet sind, konkurrieren. Das Hauptziel ist somit eine weitere Steigerung der Energiedichte der Batterien. Neben diesem müssen aber auch andere wichtige Herausforderungen bewältigt werden wie z.B. die Sicherheit, die Dauer der Ladezyklen sowie die Lebensdauer der Zellen.

All diese Herausforderungen können nur durch ein grundlegendes Verständnis von Batterien und aller ihrer Komponenten bewältigt werden. Eine wichtige Komponente stellt dabei der Ionenleiter dar. Hier führt die Verwendung von festen Ionenleitern anstelle von flüssigen Elektrolyten zu einer Gewichtsersparnis, wodurch die Energiedichte der Batterie erhöht wird. Des Weiteren erhöhen feste Ionenleiter die Lagerzeit der Batterien. Aufgrund der hohen thermischen Beständigkeit sind feste Elektrolyte wie z.B. das von der Firma PRO Vendis angebotene  $\text{Li}_{\text{mobile}}$  [5], welches auf Lithium-Argyroditen basiert, auch aus sicherheitstechnischen Gründen von Vorteil, da diese im Gegensatz zu den gängigen Polymerelektrolyten in der Regel nicht brennbar sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, neue potentiell ionenleitende Verbindungen herzustellen und deren Strukturen und physikalische Eigenschaften zu bestimmen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Substanzklasse der Argyrodite, auf welche in Kapitel 5 detailliert eingegangen wird. Interessant ist diese Substanzklasse zum einen aufgrund der hohen Ionenleitfähigkeit, die bei einigen Vertretern in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beobachtet wurde, zum anderen, weil es eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Elementen gibt, die zur Bildung von Argyroditen führt. In der Vergangenheit wurde bereits eine Vielzahl von Argyroditen dargestellt, allerdings war es aufgrund der hohen Delokalisierung der mobilen Kationen in diesen Verbindungen

oftmals nicht möglich, die Kristallstrukturen von Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  vernünftig zu beschreiben. Erst durch anharmonische Rechnungen, welche in den 90er Jahren erstmals auf diese Substanzklasse angewendet wurden, war es möglich, die Elektronendichte der mobilen Kationen sowie deren Diffusionspfade genauer zu beschreiben und den Trend der Ionenleitfähigkeit mit der Struktur zu korrelieren [6-7] [8].

### **Problemstellung**

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neue Argyrodite mit bisher unbekanntem Elementkombinationen hergestellt werden. Zudem sollen die Strukturen dieser Verbindungen mit Hilfe von anharmonischen Rechnungen aufgeklärt werden. Durch Analyse der Kristallstrukturen sowie der Diffusionspfade sollen Aussagen über die erwartete Ionenleitfähigkeit gemacht und mit der experimentell ermittelten Ionenleitfähigkeit verglichen werden. Da in der Literatur bisher überwiegend halogenhaltige Kupfer-Argyrodite untersucht wurden, liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf quaternären Silber-Argyroditen.

Bereits in der dieser Arbeit vorangehenden Diplomarbeit [9] wurde im System Ag-Si-Se-I ein neuer Argyrodit entdeckt, dessen Strukturbestimmung zu diesem Zeitpunkt jedoch Probleme bereitete. Da angenommen wurde, dass es sich bei dieser Verbindung um einen guten Ionenleiter handelt galt es diese Verbindung genauer zu untersuchen.

Nachdem bereits der von Wada vorgestellte ternäre Argyrodit  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  [10] eine sehr gute Ionenleitfähigkeit aufweist stellte sich die Frage, ob auch ein davon abgeleiteter halogenhaltiger Argyrodit existiert und ob dieser eventuell sogar eine höhere Ionenleitfähigkeit aufweist.

Während viele schwefel- und selenhaltige ternäre Argyrodite eine oder mehrere Phasenumwandlungen zeigen, kristallisieren halogenhaltige quaternäre Argyrodite überwiegend in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , die in der Regel eine hohe Ionenleitfähigkeit zeigt. Vergleicht man die Ionenradien von Iod ( $r_{\text{eff}} = 2.06 \text{ \AA}$ ) und Tellur ( $r_{\text{eff}} = 2.07 \text{ \AA}$ ) zeigt sich, dass diese nahezu identisch sind. Es stellte sich somit die Frage ob es auch möglich ist die Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  durch partielle Substitution des Schwefels durch Tellur zu stabilisieren. Ausgehend davon sollen verschiedene gemischt chalcogenhaltige Argyrodite hergestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht werden.

Neben Argyroditen existieren vereinzelt quaternäre halogenhaltige Verbindungen, deren Zusammensetzung ebenfalls an Argyrodite erinnert, deren Strukturen sich aber von diesen unterscheiden. Beim Versuch quaternäre chalcogenhaltige Argyrodite herzustellen, in denen tetraedrische Anionen wie das Thiophosphatanion  $[\text{PS}_4]^{3-}$  oder das Thiosilicatanion  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  mit

Telluranionen  $\text{Te}^{2-}$  kombiniert wurden, sind in dieser Arbeit zwei Verbindungen entstanden, von denen man aufgrund ihrer Zusammensetzung ebenfalls erwarten würde, dass sie Argyrodite bilden, die aber in anderen Strukturen kristallisieren. Die genauen Einflussfaktoren dafür sollen in dieser Arbeit analysiert werden.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Impedanzspektroskopie

Eine der wichtigsten Methoden zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von ionenleitenden Verbindungen stellt die Impedanzspektroskopie [11] [12] dar. Diese beruht auf folgendem Prinzip:

An das zu untersuchende System wird eine sinusförmige Wechselspannung  $U(t)$  niedriger Amplitude angelegt und die resultierende Stromantwort  $I(t)$  gemessen. Aus den komplexen Größen  $\hat{U}$  und  $\hat{I}$  wird dann der komplexe Wechselstromwiderstand  $Z$  (Impedanz) berechnet. Durch die Betrachtung des Verlaufs des frequenzabhängigen Wechselstromwiderstands  $Z$  und durch Vergleich mit bestehenden Modellen ist es möglich die dielektrischen Eigenschaften der vorliegenden Verbindung zu bestimmen.

Legt man an das System eine sinusförmige Wechselspannung  $U(t) = U_0 \sin(\omega t + \phi_U)$  an, so erhält man als Antwort einen Strom  $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi_I)$ . Je nach Art des Systems, kann die Phase des Stroms  $\phi_I$  gegenüber der Phase der Spannung  $\phi_U$  verschoben sein. Betrachtet man verschiedene elektrische Bauelemente, so zeigt ein Ohm'scher Widerstand  $R$  keine Phasenverschiebung, ein Kondensator  $C$  hingegen zeigt eine Phasenverschiebung von  $-\pi/2$ , und eine Spule  $L$  zeigt eine Verschiebung der Phase um  $+\pi/2$ .

Formt man die beiden Größen  $U$  und  $I$  in die komplexen Größen  $\hat{U}$  und  $\hat{I}$  um, so lässt sich analog dem Ohm'schen Gesetz der komplexe Widerstand (Impedanz)  $Z$  bestimmen.

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t + \phi_U) \rightarrow \hat{U} = U_0 e^{i(\omega t + \phi_U)} \quad (2.1) \quad \phi_U, \phi_I : \text{Phasenwinkel}$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi_I) \rightarrow \hat{I} = I_0 e^{i(\omega t + \phi_I)} \quad (2.2) \quad \omega : \text{Kreisfrequenz } (\omega = 2\pi \cdot \nu)$$

$\nu$  : Frequenz

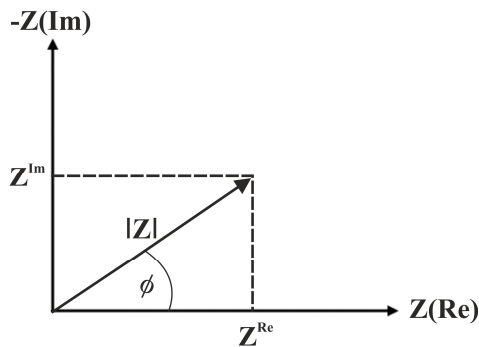
$$Z = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} \cdot e^{i(\phi_U - \phi_I)} = Z \cdot e^{i\phi} \quad (2.3) \quad \phi : \text{Phasenverschiebung}$$

Die Interpretation der Impedanzmessungen kann mit Hilfe von Bode- oder Nyquist-Diagrammen erfolgen. Da letztere in dieser Arbeit verwendet wurden, sollen sie im Folgenden näher beschrieben werden. Im Nyquist-Diagramm ist der Imaginärteil der Impedanz  $Z$  gegen

den Realteil aufgetragen. Die Aufspaltung der Impedanz  $Z$  in Real- und Imaginärteil erfolgt dabei mit der Eulerschen Formel.

$$Z \cdot e^{i\phi} = Z \cdot \cos(\omega t + \phi) + Z \cdot i \sin(\omega t + \phi) = Z^{\text{Re}} + Z^{\text{Im}} \quad (2.4)$$

Graphisch lässt sich dies folgendermaßen darstellen:



$$|Z| = \sqrt{(Z^{\text{Re}})^2 + (Z^{\text{Im}})^2} \quad (2.5)$$

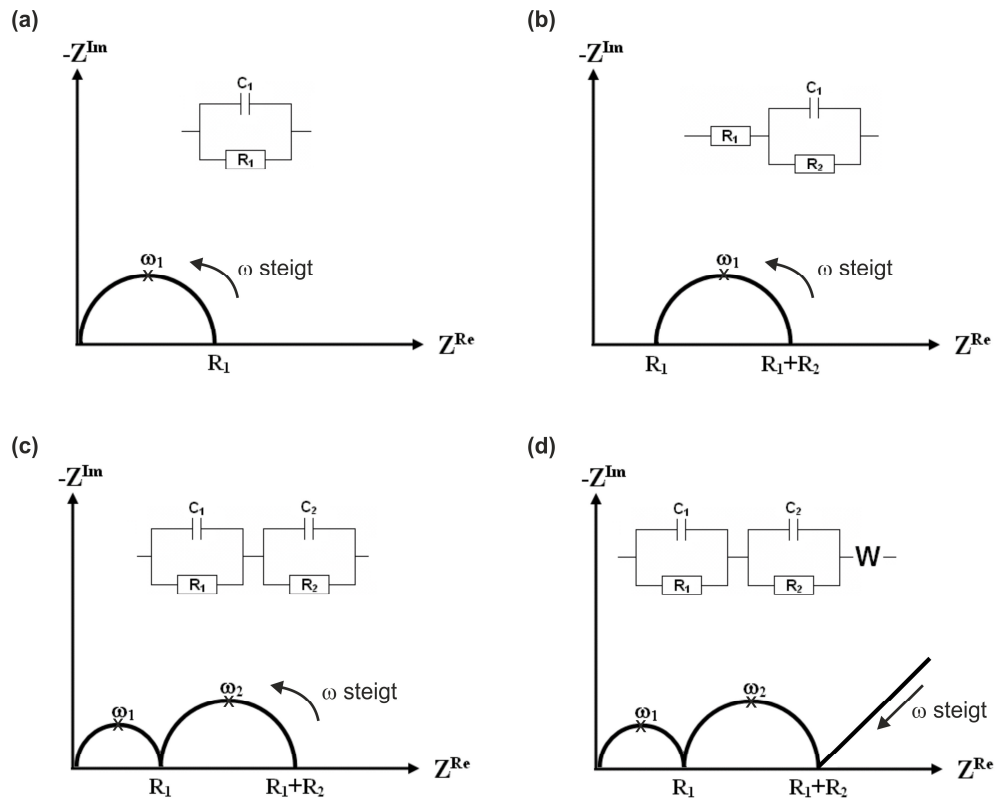
$$\phi = \arctan\left(\frac{Z^{\text{Im}}}{Z^{\text{Re}}}\right) \quad (2.6)$$

$$Z^{\text{Re}} = |Z| \cdot \cos \phi \quad (2.7)$$

$$Z^{\text{Im}} = |Z| \cdot \sin \phi \quad (2.8)$$

**Abbildung 1: Graphische Darstellung der komplexen Impedanz  $Z$**

Um die Impedanzspektren von realen Proben besser zu verstehen, kann man ihren Verlauf mit Hilfe von elektrischen Schaltungen simulieren. In Abbildung 2 (a-d) sind verschiedene Nyquist-Diagramme (Modellspektren) mit den entsprechenden Ersatzschaltbildern dargestellt. Diese lassen sich wie folgt beschreiben:



**Abbildung 2: Darstellung verschiedener Nyquist-Diagramme und ihre zugehörigen Ersatzschaltbilder ( $R$ : Widerstand;  $C$ : Kondensator;  $W$ : Warburg Impedanz-Glied;  $\omega$ : Frequenz)**

**a:** Ein einzelner Halbkreis lässt sich durch eine Parallelschaltung eines Widerstands  $R$  und eines Kondensators  $C$ , einem sogenannten  $R$ - $C$ -Glied, beschreiben.

Die Kapazität des Kondensators kann dabei anhand der nachstehenden Formel berechnet werden.

$$C_1 = \frac{1}{\omega_{\max} R_1} \quad (2.9)$$

**b:** Zeigt das Diagramm einen Halbkreis, der entlang der  $Z^{\text{Re}}$ -Achse verschoben ist, so lässt sich dies durch einen, dem  $R$ - $C$ -Glied vorgeschalteten, Widerstand berücksichtigen.

**c:** Treten im Nyquist-Spektrum mehrere Halbkreise direkt hintereinander auf, so lässt sich der Verlauf durch mehrere in Reihe geschaltete  $R$ - $C$ -Glieder beschreiben, wobei jedes einzelne  $R$ - $C$ -Glied einen Halbkreis beschreibt.

**d:** Zeigt das Nyquist-Spektrum bei niedrigen Frequenzen einen linearen Abschnitt, der einem oder mehreren Halbkreisen folgt, so lässt sich dieser durch ein Warburg Diffusionsglied beschreiben. Dieses besteht aus unendlich vielen, aneinandergereihten R-C-Gliedern. Aufgrund von Überlagerungen sind die einzelnen Halbkreise jedoch nicht zu erkennen, sondern erscheinen im Nyquist-Spektrum als linearer Abschnitt, welcher häufig als Spike oder linearer Ast bezeichnet wird. Die Warburgimpedanz ist Polarisations- und Diffusionsvorgängen im Elektrolyten zuzuschreiben. Der Anstieg des Widerstandes beruht auf der blockierenden Wirkung der Elektroden.

Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz von ionenleitenden Materialien kann anhand verschiedener Modelle beschrieben werden. Eines der wichtigsten Modelle ist das von *Funke* entwickelte Sprung-Relaxations-Modell [13], welches ausführlich in [14] beschrieben ist.

In der Realität kann sich der Verlauf der Nyquist-Spektren von realen Systemen deutlich von den dargestellten Modellspektren unterscheiden. Hier können schlecht aufgelöste bzw. überlagernde Halbkreise oder anderer Phänomene die Interpretation deutlich erschweren.

Gemäß der bestimmten Leitfähigkeit lassen sich die Materialien in folgende Klassen einteilen, vgl. Tabelle 1.

**Tabelle 1: Übersicht über die spezifischen Leitfähigkeiten unterschiedlicher Materialien bei Raumtemperatur [15]**

Material		Leitfähigkeit $\sigma / \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 27 °C
Elektrische Leiter	Metall	$\sim 10^5$
	Halbleiter	$\sim 10^{-5} - 10^0$
Ionenleiter	Superionenleiter	$\sim 10^{-1} - 10^{-4}$
	Ionenleiter	$\sim 10^{-5} - 10^{-10}$
	schlechter Ionenleiter	$< 10^{-10}$

## 2.2 Anharmonische Verfeinerung von Kristallstrukturen

Einige der in dieser Arbeit dargestellten Strukturen wurden unter Verwendung von anharmonischen Parametern verfeinert. Da diese Verfeinerungsstrategie nicht allgemein geläufig ist, wird sie an dieser Stelle genauer beschrieben und es wird auf die unterschiedlichen Auslenkungsparameter eingegangen. Dabei orientiert sich der nachfolgende Teil an den Dissertationen von Nilges [16] und Leitl [17].

In einem Kristall sind die Atome nicht auf ihren Lagen fixiert, sondern schwingen aufgrund der thermischen Bewegung und anderer Faktoren mehr oder weniger stark um ihre Nullpunktlage. Dies wird durch sogenannte Auslenkungsfaktoren berücksichtigt. Ist die Schwingung eines Atoms in alle Raumrichtungen gleich stark, so genügt ein einziger Auslenkungsfaktor  $U_{\text{iso}}$  (isotroper Auslenkungsparameter), um das Schwingungsverhalten des Atoms zu beschreiben. Aufgrund verschiedener Wechselwirkungen schwingen die Atome in der Regel jedoch unterschiedlich stark in die einzelnen Raumrichtungen. Dieses anisotrope Schwingungsverhalten kann mit Hilfe eines Rotationsellipsoids beschrieben werden. Die Beschreibung des Ellipsoids erfolgt unter Verwendung eines Tensors 2-ter Ordnung. Die Form und Orientierung des Ellipsoids wird von 6 Parametern  $U_{ij}$  beschrieben, den sogenannten anisotropen Auslenkungsparametern. Weicht das Schwingungsverhalten eines Atoms deutlich vom harmonischen Verhalten ab, so ist eine sinnvolle Beschreibung der Elektronendichte mittels anisotroper Parameter oftmals nicht möglich. Versuche, die Elektronendichte derartiger Atome durch Einführung von Splitpositionen zu beschreiben, scheitern häufig am Auftreten starker Korrelationen, die bei Verfeinerungen von Positionen mit Abständen  $<0.5\text{\AA}$  (falls Mo-Strahlung verwendet wurde) auftreten. Durch Einführung von Tensoren höherer Ordnung (anharmonische Auslenkungsparameter) ist dennoch eine Verfeinerung möglich. Die Korrelation der Parameter untereinander wird dabei häufig vermieden.

Um die Anharmonizität der Atome zu beschreiben, ist eine mathematische Erweiterung des klassischen Strukturverfeinerungsmodells nötig. Das Programm JANA2006 [18] nutzt hierbei die Gram-Charlier Erweiterung [19-20].

Gerade in ionenleitenden Verbindungen wird oftmals ein anharmonisches Schwingungsverhalten der mobilen Ionen beobachtet. Daher ist es sinnvoll, diese Lagen mit Hilfe von Tensoren höherer Ordnung zu verfeinern. Wird eine Lage anharmonisch verfeinert, so steigt die Zahl der Parameter deutlich an. Da aber unter Verwendung anharmonischer Auslenkungsparameter oftmals auf eine Einführung von Splitpositionen verzichtet werden kann,

sinkt in manchen Fällen sogar die Summe der für die Verfeinerung benötigten Parameter.

Generell ist es für anharmonische Strukturverfeinerungen notwendig, ebenfalls die Reflexe bei sehr hohen  $2\theta$ -Werten ( $2\theta > 50^\circ$ ) zu erfassen, um auch bei einer hohen Anzahl von Parametern ein aussagekräftiges Reflexe/Parameter-Verhältnis zu erzielen.

### 2.3 Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten (p.d.f. und j.p.d.f.)

In einer ionenleitenden Verbindung sind die mobilen Kationen oft so stark delokalisiert, dass sie nicht direkt erfasst werden können. Man kann jedoch Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines betrachteten Atoms im räumlichen und zeitlichen Mittel innerhalb eines Volumenelements um seine Gleichgewichtslage treffen. Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte wird allgemein als p.d.f. (probability density function) bezeichnet und kann über die Fouriertransformierten der Auslenkungsparameter des Atoms berechnet werden. Eine detaillierte Beschreibung, sowie die mathematische Herleitung ist der Literaturstelle [20] zu entnehmen.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit kann auch beschrieben werden, wenn die p.d.f.s zweier oder mehrere Atome miteinander überlappen. Jedoch muss hierbei eine Gewichtung der beteiligten p.d.f.s erfolgen. Diese wird in der joint probability density function (j.p.d.f.) [21] berücksichtigt.

Bei der Verwendung von p.d.f.s oder j.p.d.f.s ist darauf zu achten, dass sich innerhalb dieser keine Regionen negativer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte befinden dürfen. Bei der Angabe von Bindungslängen ist zu berücksichtigen, dass bei einer anharmonischen Verfeinerung die Atomkoordinaten, welche das Zentrum einer j.p.d.f. beschreiben (*mean position*) nicht zwangsweise mit dem Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des Atoms, bzw. der Elektronendichte (*mode position*) übereinstimmen. Bei Abstandsberechnungen ist die Angabe der Koordinaten der *mode position* sinnvoll.

### 2.4 Effektive Einteilchenpotentiale

Die typischen Kenndaten eines Ionenleiters sind zum einen seine Ionenleitfähigkeit, zum anderen seine Aktivierungsenergie. Letztere ist im Wesentlichen von der Potentialbarriere zwischen den mobilen Teilchen abhängig. Die maximale Aktivierungsenergie lässt sich experimentell anhand einer Arrhenius-Auftragung mehrerer temperaturabhängiger Leitfähigkeitsmessungen bestimmen. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie spiegelt die Aktivierungsenergie entlang eines quasi unendlichen Leitungspfades innerhalb der untersuchten ionenleitenden Verbindung wieder [17].

Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die Potentialbarriere entlang eines Diffusionspfades innerhalb eines Ionenleiters zu erhalten, und zwar nur anhand von Einkristallstrukturdaten, bieten die von *Bachmann* und *Schulz* beschriebenen effektiven Einteilchenpotentiale [21]. Zusammengefasst lassen sich diese wie folgt beschreiben:

Bei einem effektiven Einteilchenpotential (engl. one particle potential, o.p.p.) handelt es sich um die gemittelte potentielle Energie eines Atoms, die von der Wechselwirkung mit allen Atomen des Kristall bestimmt wird. Durch die nachfolgende Gleichung lassen sich die Einteilchenpotentiale mit der p.d.f. verknüpfen.

$$V(r) = V_0 - kT \ln[pdf(r)]$$

$$V_0 : \text{Ruhepotential bei 0 K} \quad (2.10)$$

$k$  : Boltzmann-Konstante

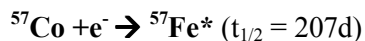
$T$  : absolute Temperatur

Es gibt auch die Möglichkeit effektive Einteilchenpotentiale auf die j.p.d.f.s zu erweitern. Bei der Berechnung effektiver Einteilchenpotentiale ist jedoch darauf zu achten, dass streng genommen nur bei vollbesetzten Atomlagen quantitative Aussagen gemacht werden können. Ist dies gegeben, kann mit Hilfe des bestimmten effektiven Einteilchenpotentials die Aktivierungsbarriere berechnet werden. Sind die Lagen lediglich teilbesetzt, ist dies nicht mehr möglich, es lassen sich aber oftmals noch qualitative Aussagen treffen [16, 8]. Die Berechnung der o.p.p.s erfolgte mit dem in der Software JANA2006 [18] enthaltenen Modul CONTOUR.

## 2.5 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie ist eine Methode, mit Hilfe derer Informationen über den Oxidationszustand, die Bindungsverhältnisse oder den Magnetismus einer Probe erhalten werden können. Die Methode beruht auf dem von Rudolf Mößbauer entdeckten und nach ihm benannten Mößbauer Effekt - der rückstossfreien Emission und Absorption von  $\gamma$ -Quanten. (Physik Nobelpreis 1961). Das Prinzip dieser Methode soll im Folgenden erläutert werden, die hier zusammengefasste Darstellung orientiert sich dabei an gängigen Lehrbüchern [3]. Der Mößbauer-Effekt wurde bei mehreren Elementen nachgewiesen, wegen ihrer Relevanz für diese Arbeit soll auf das Prinzip der  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektroskopie näher eingegangen werden.

Als Strahlenquelle für die  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektroskopie dient das Kobaltisotop  $^{57}\text{Co}$ . Durch Elektroneneinfang geht dieses in einen angeregten  $^{57}\text{Fe}$ -Kern über.



Beim Übergang des  ${}^{57}\text{Fe}^*$  in den Grundzustand  ${}^{57}\text{Fe}$  wird ein  $\gamma$ -Quant mit einer Energie von 14,4 keV emittiert. Das abgestrahlte  $\gamma$ -Quant kann nun von einem weiteren, sich im Grundzustand befindenden  ${}^{57}\text{Fe}$ -Kern absorbiert werden, wobei dieser in den angeregten Zustand übergeht. Die Emission und Absorption von Strahlung durch artgleiche Kerne wird allgemein als Resonanzabsorption bezeichnet. Eine Resonanzabsorption ist allerdings nur dann möglich, wenn die Frequenz der emittierten und absorbierten Strahlung nahezu identisch ist.

Bei der Emission sowie bei der Absorption von  $\gamma$ -Quanten durch Atome in der Gasphase erleiden die Kerne einen Rückstoß, der zu einer Frequenzverschiebung führt. Die Resonanzabsorption ist daher nicht mehr möglich. Anders ist dies im Festkörper, in welchem die Kerne relativ fest im Kristallgitter gebunden sind. Aufgrund des fehlenden Rückstoßes ist die Möglichkeit einer Resonanzabsorption prinzipiell gegeben. Aber nicht nur der Rückstoß der Atome beeinflusst die Energie der absorbierten und emittierten  $\gamma$ -Quanten, sondern auch der energetische Zustand der beteiligten Kerne, welcher von deren elektronischer und chemischer Umgebung abhängt. Um dennoch die Resonanzbedingung zu erfüllen, nutzt man den Doppler Effekt. Indem man den Emitter mit einer Geschwindigkeit  $v$  relativ zum Absorber bewegt, erzeugt man eine Frequenzverschiebung des emittierten Photons. Bei einer bestimmten Geschwindigkeit sind dann die Resonanzbedingungen wieder erfüllt. Bei der Mößbauer-Spektroskopie wird somit die Kernresonanz in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Emitters gemessen. Die Spektren zeigen drei Kenngrößen, die *Isomerieverschiebung*  $\delta$ , die *Quadrupolaufspaltung*  $\Delta$ , sowie die *Magnetische Aufspaltung*  $\Delta E_M$ , die unterschiedliche Informationen über die Probe liefern.

### **Isomerieverschiebung $\delta$**

Handelt es sich bei Emitter und Probe um dieselbe Substanz, so muss die Probe nicht bewegt werden, um einen Resonanzabsorptionspeak zu erhalten. Sind die Substanzen jedoch unterschiedlich, so ist der Resonanzpeak verschoben. Diese Verschiebung wird als *Isomerieverschiebung*  $\delta$  bezeichnet und liefert Informationen über den Oxidationszustand, die Koordination, sowie über die Art der Bindung. Die Energie des Grundzustands sowie des angeregten Zustands wird maßgeblich von der Wechselwirkung des Atomkerns mit den kernnahen  $s$ -Elektronen beeinflusst.

### **Quadrupolaufspaltung $\Delta$**

Ist der Resonanzabsorptionspeak hingegen zu einem Dublett aufgespalten, so liegt eine *Quadrupolaufspaltung*  $\Delta$  vor, welche ihre Ursache in einem nicht homogenen bzw. verzerrten elektrischen Feld am Kernort hat. Anhand der *Quadrupolaufspaltung*  $\Delta$  lassen sich

Informationen wie z.B. die Molekülsymmetrie, der Oxidationszustand, die Koordination und die Ligandenfeldaufspaltung ableiten.

### **Magnetische Aufspaltung $\Delta E_M$ (magnetische Hyperfeinkopplung)**

Findet eine Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments eines Kerns mit einem magnetischen Feld am Kernort statt, so ist eine Aufspaltung der Energieniveaus des Grund- und des angeregten Zustands zu beobachten. Im Falle der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie wird ein Sextett erhalten. Dabei werden Informationen über den Magnetismus der Probe und der Stärke der inneren Magnetfelder erhalten.

## 2.6 Magnetismus

Da die Verbindung  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht wurde, wird an dieser Stelle zu einem besseren Verständnis auf die wesentlichen Grundlagen des Magnetismus eingegangen [22].

Mit Hilfe von Eisenpulver kann die Wirkung von magnetischen Feldlinien sehr einfach sichtbar gemacht werden. Die Dichte der Feldlinien ist dabei proportional zur magnetischen Flussdichte  $B$ . Im Vakuum gilt der Zusammenhang  $B = \mu_0 H$ , wobei  $\mu_0$  für die Permeabilität des Vakuums und  $H$  für die magnetische Feldstärke steht. Je nachdem welchen Stoff man in ein Magnetfeld einbringt, kann man eine Verdrängung (diamagnetischer Stoff) oder eine Verdichtung der Feldlinien (paramagnetischer Stoff) beobachten. Die Verdrängung der Feldlinien bei diamagnetischen Stoffen hat eine Schwächung der magnetischen Flussdichte  $B$  zur Folge, was sich mit der Lenz'schen Regel erklären lässt:

Bring man einen diamagnetischen Stoff in ein Magnetfeld ein, so wird ein Strom in die Elektronenhülle der Atome induziert. Der dadurch fließende Strom erzeugt wiederum ein Magnetfeld, welches dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist. Dieser Effekt tritt bei allen Stoffen auf, die ausschließlich gepaarte Elektronen besitzen.

Kommt es zu einer Verdichtung der Feldlinien beim Einbringen eines Stoffes in ein Magnetfeld, so wird die magnetische Flussdichte erhöht und es liegt ein paramagnetische Stoff vor. Außerhalb eines Feldes besitzt dieser bereits ein magnetisches Moment, welches jedoch ungeordnet ist. In einem Magnetfeld richten sich die magnetischen Momente parallel zu einem äußeren Magnetfeld aus, wodurch dieses verstärkt wird. Paramagnetismus tritt bei Stoffen mit ungepaarten Elektronen auf.

Die Änderung der magnetischen Feldstärke durch einen Stoff wird als seine Magnetisierung  $M$  bezeichnet und kann durch nachfolgende Gleichung beschrieben werden.

$$B = \mu_0(H + M) \quad (2.11)$$

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  gibt das Verhältnis zwischen der Magnetisierung  $M$  und der magnetischen Feldstärke  $H$  an.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.12)$$

Ist  $\chi < 0$ , so liegt ein diamagnetischer Stoff vor. In diesem Fall zeigt  $\chi$  keine Temperaturabhängigkeit. Ist  $\chi > 0$  handelt es sich um einen paramagnetischen Stoff und  $\chi$  zeigt ein temperaturabhängiges Verhalten, da die thermische Bewegung der Ausrichtung der magnetischen Momente entgegenwirkt. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität lässt sich durch das Curie'sche Gesetz (2.13) beschreiben.

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \begin{array}{l} C: \text{Curie-Konstante} \\ T: \text{absolute Temperatur} \end{array} \quad (2.13)$$

Die Wärmebewegung der Teilchen ist auch der Grund, weshalb das innere Magnetfeld bei paramagnetischen Stoffen nach Entfernen des äußeren Magnetfeldes zusammenbricht. Wechselwirken die magnetischen Momente einzelner Atome miteinander, so spricht man von kooperativen Effekten.

### **Ferromagnetismus**

Richten sich die magnetischen Momente innerhalb eines kleinen Bereiches (Weiss'scher Bezirk) spontan parallel aus, so liegt eine ferromagnetische Verbindung vor. Da die Weiss'schen Bezirke zunächst ungeordnet sind, erscheint das Material nach außen hin nicht magnetisch. Innerhalb eines Magnetfeldes richten sich die Weiss'schen Bezirke parallel zueinander aus, und ein Teil der Magnetisierung bleibt selbst nach Entfernen des Magnetfeldes erhalten. Erhitzt man die Verbindung, so geht die Magnetisierung ab einer gewissen Temperatur  $T_C$  (Curie-Temperatur) verloren. Das Curie'sche Gesetz für ferromagnetische Stoffe lautet:

$$\chi = C(T - T_C) \quad (2.14)$$

Liegen neben den parallel ausgerichteten magnetischen Momenten noch weitere magnetische Momente vor, die jedoch entgegengesetzt (antiparallel) ausgerichtet sind und eine geringere Häufigkeit oder ein geringeres magnetisches Moment aufweisen, so zeigt der Stoff Ferrimagnetismus.

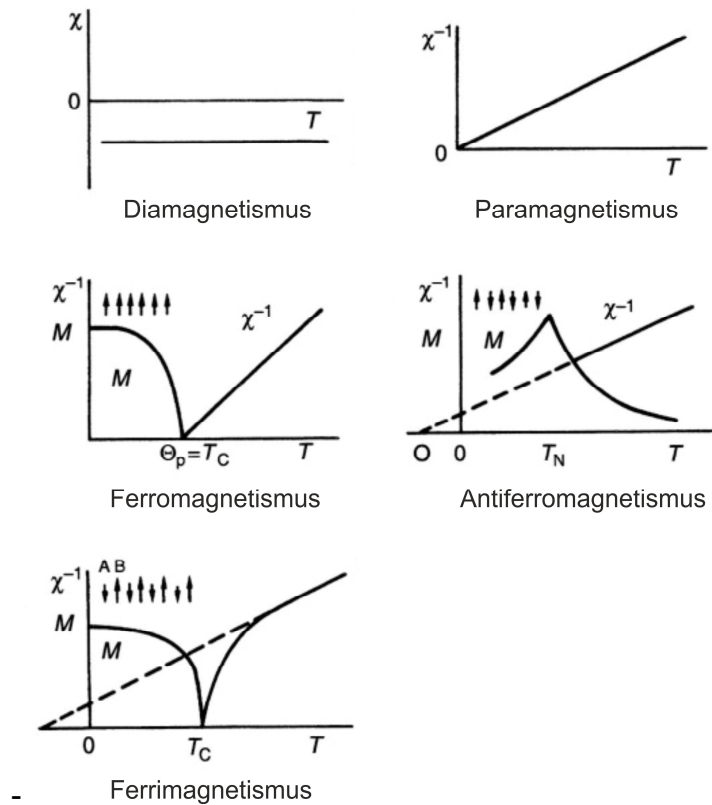
### **Antiferromagnetismus**

In antiferromagnetischen Stoffen koppeln die magnetischen Momente (antiparallel) zueinander. Die Kopplung kann sich über mehrere Atome hinweg erstrecken. Bei Temperaturen nahe 0 K sind nahezu alle Momente antiparallel angeordnet, weshalb das gesamte magnetische Moment nahezu 0 ist und sich der Stoff bei diesen Temperaturen diamagnetisch verhält. Bei etwas höheren Temperaturen verhindert die thermische Bewegung eine vollständig antiparallele

Ausrichtung weshalb sich ein gesamt magnetisches Moment ergibt. Oberhalb einer gewissen Temperatur, der Néel-Temperatur  $T_N$ , ist die thermische Bewegung so stark, dass keine Kopplung der magnetischen Momente miteinander stattfindet und die Spins statistisch verteilt sind. Der Stoff verhält sich oberhalb dieser Temperatur paramagnetisch. Das Curie'sche Gesetz lautet für antiferromagnetische Verbindungen.

$$\chi = C(T + T_N) \quad (2.15)$$

Die typischen Verläufe der Suszeptibilität  $\chi$  bzw. der reziproken Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  sowie der Magnetisierung  $M$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die beschriebenen Magnetismusarten sind in Abbildung 3 dargestellt.



**Abbildung 3: Temperaturabhängiger Verlauf der Suszeptibilität  $\chi$  bzw. der reziproken Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  sowie der Magnetisierung  $M$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Quelle der Abbildung: Buschow [23].**

## 3 Experimentelles

### 3.1 Verwendete Chemikalien

Für die Synthese der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten, kommerziell erhältlichen Chemikalien verwendet.

**Tabelle 2: Chemikalienliste**

Chemikalie	Form	Hersteller	Reinheitsgrad
Ag (Silber)	Pulver	ChemPur	99.9%
Ag (Silber)	Draht	Degussa	rein
AgI (Silberiodid)	Pulver	ChemPur	99.999%
Si (Silicium)	Pulver	ChemPur	99.999%
Ge (Germanium)	Pulver	Chempur	99.9%
Ti (Titan)	Pulver	Chempur	99.99%
Fe (Eisen)	Pulver	Alpha Aesar	99.999%
P (Phosphor, rot)	Pulver	Hoechst	99.999%
S (Schwefel)	Plättchen < 7 mm	ChemPur	99.999%
Se (Selen)	Kügelchen	ChemPur	99.999%
Te (Tellur)	Granalien	ChemPur	99.999%

Dabei erforderten die nachfolgend aufgelisteten Chemikalien eine spezielle Handhabung.

#### Silberiodid

Von den Silberhalogeniden ist bekannt, dass sie sich unter Lichteinfluss photochemisch zersetzen. Aus diesem Grund wurde AgI unter Lichtausschluss gelagert.

#### Silber-Draht

Der verwendete Silberdraht zeigte an seiner Oberfläche zum Teil Spuren einer dunklen Oxidschicht. Um diese zu entfernen wurde der Draht in ein langes Quarzrohr gegeben und vorsichtig am Gebläsebrenner erhitzt. Bei Temperaturen >160 °C zersetzt sich Silber(I)oxid gemäß der nachfolgenden Gleichung in seine Elemente [24].



#### **Tellur**

Trotz hoher Reinheit waren einzelne Chargen des verwendeten Tellurs zum Teil an der Oberfläche oxidiert. Durch Anätzen mit konzentrierter Salzsäure konnte diese Oxidschicht entfernt werden. Anschließend wurde das relativ säurebeständige, verbleibende blanke Tellur mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet.

#### **RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>**

Die Herstellung des für die elektronenblockierenden Elektroden benötigten RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> erfolgte aus RbI und AgI im Verhältnis 1:4, welches mindestens zwei Tage in einer evakuierten Quarzampulle bei 600 °C getempert und anschließend in Eiswasser abgeschreckt wurde. Die Ansatzgröße betrug 2 g. Die Reinheitskontrolle erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie. Aufgrund der hohen Lichtempfindlichkeit von RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> erfolgte die Lagerung unter Lichtausschluss. Um das Anhaften von Feuchtigkeit an der Oberfläche zu vermeiden, wurde es im Trockenschrank gelagert.

## **3.2 Präparation**

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte mittels Hochtemperatursynthese in evakuierten Quarzglasampullen. Die Ansatzgröße betrug stets 1 g. Gemäß dem stöchiometrischen Verhältnis der jeweiligen Verbindung wurden die Edukte mit einer Analysenwaage der Firma Kern (Fehler +/- 0.1 mg) abgewogen, in einer Achatreischale homogenisiert und in eine Quarzglasampulle gegeben, welche vorher bei 110 °C im Trockenschrank ausgeheizt wurde. Die befüllte Ampulle wurde an einer Vakuumlinie im Wechsel mehrmals evakuiert und mit Argon gespült und anschließend unter Vakuum an einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Je nach Schmelzpunkt der verwendeten Edukte wurden die Ansätze in der Regel vollständig oder weitgehend in programmierbaren Röhrenöfen aufgeschmolzen. Schwefel- und selenhaltige Proben wurden dabei zunächst auf Temperaturen knapp unter dem Siedepunkt dieser Elemente erhitzt. Diese Elemente können somit abreagieren, anstatt plötzlich in die Gasphase überzugehen – ein häufiger Grund, weshalb Ampullen platzen. Erst nach 1-2 Tagen wurde bei derartigen Proben die Temperatur weiter erhöht. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Ansätze abgekühlt, erneut homogenisiert und in einer evakuierten Quarzglasampulle mehrere Tage bis Wochen bei gegebener Temperatur getempert.

Die genauen Angaben bezüglich der verwendeten Temperaturen und Temperdauern sind den einzelnen Synthesen zu entnehmen.

### 3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Messungen von Röntgenpulverdiffraktogrammen erfolgten an einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer. Dieses arbeitet mit Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), welche an einem Germanium Einkristall monochromatisiert wurde. Zur Messung wurden Flachbettträger verwendet, welche in Transmissionsstellung vermessen wurden. Die Intensitäten wurden mit einem ortsempfindlichen Detektor im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  gesammelt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, die Belichtungszeit betrug 160 Minuten.

Vereinzelt wurden Messungen an einer GUINIER IMAGING PLATE CAMERA G670 der Firma Huber durchgeführt. Wie der Name des Geräts bereits verrät, basiert dieses Diffraktometer auf der Guinier Technik, anstelle des klassischen Films wird jedoch eine Bildplatte verwendet. Als Strahlung diente Cu-K<sub>α1</sub>. Die Messung erfolgte in Flachbettträgern bei Raumtemperatur, die Belichtungszeit betrug eine Stunde.

Zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde das Programmpaket Win XPOW [25] verwendet.

### 3.4 Thermische Analysen

#### 3.4.1 Differenzthermoanalyse

Die *Differenzthermoanalyse* (DTA) ist eine gängige Methode, um eine Reihe von thermischen Effekten, wie z.B. das Schmelzen, Kristallisieren oder Phasenumwandlungen einer Probe zu erfassen.

Bei der DTA [26] wird die Probe gemeinsam mit einem geeigneten Referenzmaterial einem Temperaturprogramm unterzogen und die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen der Proben- und der Referenztemperatur in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  oder der Temperatur des Temperaturprogramms  $T$  gemessen. Ändert sich die Temperatur der Probe aufgrund eines thermischen Effekts relativ zur Temperatur der Referenz, so ist  $\Delta T \neq 0$  und die Auftragung  $\Delta T$  gegen  $t$  zeigt ein Signal. Bei den DTA-Geräten gibt es unterschiedliche Bauformen, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll. Alle Bauformen favorisieren jedoch einen symmetrischen Aufbau bei dem Probe und Referenz weitgehend dem gleichen thermischen Umfeld ausgesetzt sind und so störende Einflüsse minimiert werden. Das Referenzmaterial unterliegt der Anforderung, dass es im betrachteten Temperaturbereich keine thermischen Effekte zeigt und idealerweise eine ähnliche Wärmekapazität und thermische Leitfähigkeit wie die Probe aufweist. Gängig für anorganische Proben sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiC.

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurde ein SETARAM TG-DTA 92 16.18 verwendet. Als Probencontainer dienten ca. 10 mm lange und 2 mm dicke, mit Argon gespülte und

evakuierte Quarzampullen, in welchen die gemörserte Probe mit einem Nadelbrenner eingeschmolzen wurde. Um zu verhindern, dass sich die Probe während des Abschmelzens verändert, wurde die Ampulle vor und nach dem Abschmelzen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 800 °C bzw. 1000 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min. Als Referenz diente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Um auch nicht reversible Effekte wie z.B. Zersetzungen zu erfassen wurden stets zwei Zyklen gemessen.

#### **3.4.2 Differential Scanning Calorimetry**

Die *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) ist eine empfindliche Methode zur Bestimmung von Umwandlungsenthalpien und wird in der Festkörperchemie beispielsweise zur Bestimmung von Phasenumwandlungen verwendet. Bei der Wärmestrom-DSC [26] werden Proben- und Referenztiegel je auf eine thermisch leitende Kontaktfläche (Metallscheibe), die direkt mit einem Thermoelement verbunden ist, gestellt und erhitzt bzw. abgekühlt. Diese Anordnung hat den enormen Vorteil, dass das Signal weniger von der Beschaffenheit der Probe beeinflusst wird, auch wenn sich dadurch die Signalantwort verzögert und keine direkte Messung der Proben temperatur möglich ist. Das Messprinzip ist dem der DTA sehr ähnlich. Bei der Wärme flux-DSC werden Probe sowie ein geeignetes Referenzmaterial in einem Ofen einem Temperaturprogramm unterzogen. Umwandlung innerhalb der Probe führen zu Temperaturunterschieden  $\Delta T$  zwischen Probe und Referenz ( $\Delta T = T_{\text{Probe}} - T_{\text{Referenz}}$ ). Das eigentliche Messsignal ist eine Auftragung des Temperaturunterschieds gegen die Zeit ( $\Delta T / t$ ) oder gegen die Temperatur des Temperaturprogramms ( $\Delta T / T_{\text{Programm}}$ ). Da die Peakfläche proportional zur aufgenommen (endothermes Signal) oder abgegebenen Wärmemenge (exothermes Signal) sind, sind auch Umwandlungsenthalpien durch eine geeignete Kalibrierung des Systems zugänglich.

Alle in dieser Arbeit aufgeführten DSC-Messungen wurden an einer Mettler Toledo DSC 30 durchgeführt. Als Probencontainer dienten Aluminiumtiegel mit Deckel, in die wenige Milligramm der gepulverten Probe eingewogen wurden. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre.

#### **3.5 Einkristalldiffraktometrie**

Geeignet erscheinende Einkristalle wurden unter dem Lichtmikroskop aus den verschiedenen Ansätzen isoliert. An den Kristallen anhaftende Pulverrückstände konnten durch Wenden der Kristalle in Schliff fett entfernt werden. Anschließend wurden die Kristalle mit Toluol gewaschen und mit Hilfe eines in Toluol löslichen Polymerklebers auf die Spitze eines dünnen Quarzglasfadens geklebt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Kristalle nicht direkt im Kontakt mit dem Glasfaden standen, sondern durch ein wenig Kleber von diesem separiert

wurden. Die Kristalle selbst wurden lediglich von einer sehr dünnen Kleberschicht umgeben. Beiträge an diffuser Streuung durch den Glasfaden und den Kleber sind somit weitgehend reduziert, zudem ist der Kristall durch die dünne Kleberhülle konserviert. Die Messung geeigneter Kristalle erfolgte entweder an einem STOE IPDS I oder an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra.

Das IPDS I verwendet als Detektor eine Bildplatte (IPDS = Image Platte Diffraction System). Als Strahlung diente Mo-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , die an einem Graphiteinkristall monochromatisiert wurde. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm X-AREA [27]. Die Datenreduktion und Absorptionskorrektur der Messdaten erfolgte mit Hilfe der Programme X-RED [28] und X-SHAPE [29].

Das Oxford Diffraction Gemini R Ultra verwendet ebenfalls Mo-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , die an einem Graphiteinkristall monochromatisiert wurde. Zudem ist dieses Diffraktometer mit einem Cryojet ausgestattet und bietet somit auch die Möglichkeit von Tieftemperaturmessungen. Die Datenerfassung erfolgt mit CRYALIS-PRO [30]. Das Gemini ist zusätzlich mit einer Kamera ausgestattet. Der sich drehende Kristall kann mit dieser aus unterschiedlichen Orientierungen abfotografieren werden. Anhand der Bilder lassen sich mit Hilfe der Software die einzelnen Flächen des Kristalls bestimmen und die Kristallgestalt berechnen. Da die Flächen jedoch aufgrund von Spiegelungen und unscharfen Bruchkanten nicht immer klar erfassbar sind, empfiehlt es sich, diese Kristallgestalt mit dem Programm Scale3 abs weiter zu optimieren. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, dass die optimierte Kristallgestalt weitgehend mit der Realität übereinstimmt. Die optimierte Kristallgestalt wurde für eine analytische Absorptionskorrektur nach *Clark und Reid* [31] herangezogen.

Die Raumgruppenauswahl erfolgte je nach verwendetem Diffraktometer mit der Software X-AREA oder CRYALIS-PRO. Zusätzlich dazu wurde das Programm XPREP [32] verwendet. Die Strukturlösung erfolgte zum Teil mittels direkter Methoden mit dem Programm SIR92 [33] oder unter Verwendung des Programms SUPERFLIP [34], welches auf dem Charge Flipping Algorithmus basiert.

Da die Struktur von Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  im Prinzip bekannt ist, kann auf die Verwendung von Strukturlösungsalgorithmen verzichtet werden. In der Regel reicht es, die isotypen Lagen des Anionenteilgitters als Startmodell für eine Strukturverfeinerung vorzugeben und die Lagen der mobilen Kationen anhand der Restelektronendichtemaxima zu ermitteln. Letzteres gestaltet sich oft schwierig, da die mobilen Kationen über mehrere Lagen verteilt sind, welche sie zudem nur zum Teil besetzen. Die Folge ist eine ganze Palette von Restelektronendichtemaxima mit ähnlich hoher Elektronendichte. Vergleicht man die Lagen der mobilen Kationen  $A$  verschiedener Argyrodite so zeigt sich, dass sehr häufig zwei bestimmte Lagen, eine  $24g$  und eine  $48h$ , von den mobilen Kationen besetzt werden. Oftmals können auch diese Lagen für ein „Startmodell“ herangezogen werden. Bei Schwierigkeiten die Lagen der mobilen Kationen zu erfassen können auch Tieftemperaturmessungen hilfreich sein, da bei niedrigen Temperaturen die Delokalisierung weniger ausgeprägt ist. Die so ermittelten Lagen können in vielen Fällen auch für die Verfeinerung von Datensätzen, welche bei höheren Temperaturen gemessen wurden, herangezogen werden. Dies ist natürlich nur dann möglich, wenn keine Phasenumwandlung bei Temperaturniedrigung stattfindet oder wenn die Symmetriebeziehungen der beiden bei unterschiedlichen Temperaturen kristallisierenden Modifikationen bekannt ist (Bärnighausen–Stammbaum).

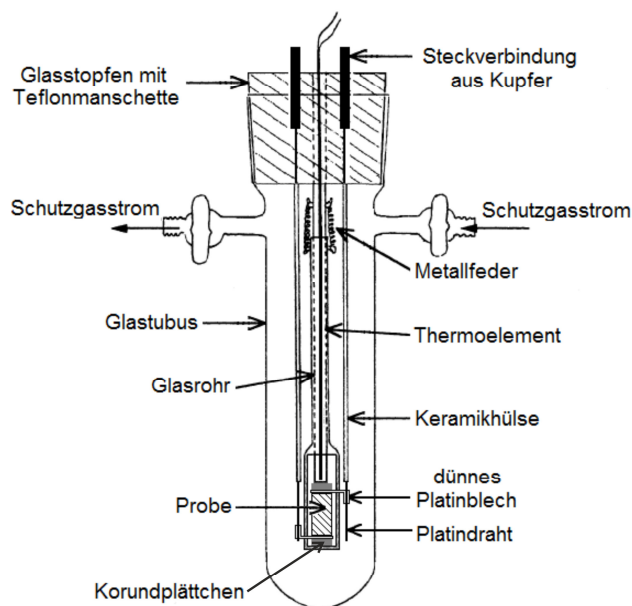
Die Verfeinerung der Strukturen erfolgt mit den Programmen SHELXL-97 [35] und JANA2006 [18]. Die Lagen der mobilen Kationen wurden nach und nach aus den Restelektronenpeaks einer Differenzfourieranalyse ermittelt. Da diese Lagen in der Regel nur teilbesetzt sind, müssen die Besetzungen frei verfeinert werden. Das Programm JANA bietet die Möglichkeit, Strukturen anharmonisch zu verfeinern. Auch bei einer anharmonischen Verfeinerung sind die Symmetriestrektionen gültig. Zudem ist es sinnvoll, Parameter die frei verfeinert werden sollen manuell auszuwählen. Anharmonische Auslenkungsparameter deren Wert kleiner  $3\sigma$  war wurden auf 0 gesetzt und nicht weiter verfeinert. Ein weiterer Vorteil von JANA ist, dass sich relativ leicht Gleichungen einführen lassen, um z.B. die Elektroneutralität im Kristall zu wahren, oder eine Mischbesetzung zu verfeinern. Genauer ist in den jeweiligen Kapiteln geschildert.

Die Analyse der verfeinerten Strukturen erfolgte mit dem Programmpaket PLATON [36]. Hilfreich sind vor allem das Programm ADDSYM, das bei der Suche nach einer möglich höheren Symmetrie hilft, sowie das Programm TWIN-ROT-MAT, das nach möglichen Zwillingsgesetzten sucht. Das Programm STRUCTURE-TIDY [37] hilft, das ermittelte Strukturmodell in die Standardaufstellung zu überführen. Viele der hier genannten Programme zur Strukturlösung, Strukturverfeinerung und Datenanalyse sind in der Programmoberfläche WINGX [38] implementiert, welche die Bedienung der Programme wesentlich erleichtert.

Die in dieser Arbeit gezeigten Strukturbilder wurden mit dem Programm ENDEAVOUR [39] generiert. Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Darstellung der Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%. Die Berechnung der j.p.d.f.-Karten sowie der Einteilchenanalyse erfolgten mit dem Programm CONTOUR, welches ebenfalls in JANA2006 [18] enthalten ist. Die 3D-Visualisierung der j.p.d.f.-Plots erfolgte mit dem Programm TECPLOT360 [40]. Auch hier wurde standardmäßig eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% verwendet.

### **3.6 Impedanzspektroskopie**

Temperaturabhängige Impedanzmessungen wurden an einer IM6-Impedanzmessanlage der Firma Zahner, Kronach, durchgeführt. Die Messungen erfolgten in der Regel in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz und in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C. Die Temperatur wurde in Schritten von 10 °C variiert. Aus Gründen der Temperatursteuerung (Abführung von Wärme beim Abkühlen) und um sicher zu stellen, dass sich die Probe im thermischen Gleichgewicht befindet, wurde zwischen den einzelnen Messungen eine Wartezeit von 40 min eingehalten. Zur Messung diente eine von den technischen Werkstätten der Universität Regensburg angefertigte Messzelle, deren Aufbau auf Arbeiten von Freudenthaler [41] zurückgeht.



**Abbildung 4: Aufbau der verwendeten Impedanzmesszelle. Quelle der ursprünglichen Abbildung: Dissertation von Freudenthaler [41].**

Die Messungen erfolgten an zylindrischen Presslingen von 8 mm Durchmesser. Diese wurden mit Hilfe einer hydraulischen Presse durch Verpressen der fein gemörserten, polykristallinen Probe mit einem Pressdruck von 6 Tonnen hergestellt. Die Dicke der Presslinge wurde mit einer Mikrometerschraube bestimmt und ist den einzelnen Kapiteln zu entnehmen. Zudem wurde auch die Masse der Presslinge bestimmt, um die Dichte zu berechnen.

Erforderte die Fragestellung die Ermittlung der Gesamtleitfähigkeit, so erfolgte die Kontaktierung des Presslings mittels Goldelektroden. Sollte die reine Ionenleitfähigkeit bestimmt werden, so wurden elektronenblockierende Elektroden, welche durch Aufeinanderpressen von  $\text{Ag}|\text{Ag}:\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{RbAg}_4\text{I}_5$  im Verhältnis 1:1:6 hergestellt wurden, verwendet. Da diese  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ - Elektroden durch die Impedanzmessung beansprucht werden, wurden sie vor jeder Messung stets frisch hergestellt.

Zur Steuerung der Anlage und zur Analyse der Messdaten wurde das Programm Thales Flink [42] verwendet.

Für die Messung selbst wurden stets mehrere Aufheiz- und Abkühlzyklen gemessen. Der erste Zyklus dient lediglich dazu, die Probe zu tempern und um Mikrorisse im Pressling ausheilen zu lassen. Des Weiteren dient der erste Zyklus dazu, evtl. an der Glaswand oder an den Presslingen

anhaltende Restfeuchtigkeit auszutreiben, die eine Messung verfälschen würde. Aus diesen Gründen wurden die Daten der ersten Zyklen für die Auswertung nicht berücksichtigt.

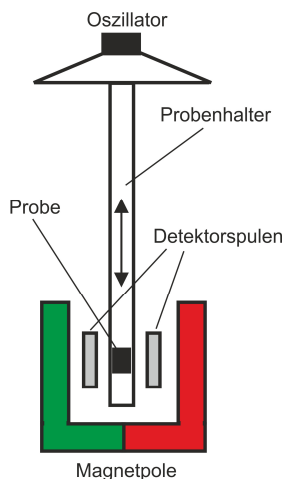
### **3.7 Raman-Spektroskopie**

Zur Messung von Raman-Spektren wurde ein Varian FTS 7000e Spektrometer, welches mit einem FT-Raman Modul ausgestattet ist, verwendet. Die Anregung erfolgt mit einem Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm, zur Erfassung des Streulichts wird ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germaniumdetektor verwendet. Die Messung erfolgte entweder an mikrokristallinen Proben, welche in eine 1.5 mm dicke Duranglaskapillare gegeben wurden, oder an einzelnen Kristallen in einem pfannenförmigen Probenhalter. Die Messung und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm VARIAN RESOLUTION PRO [43].

### **3.8 Mößbauer-Spektroskopie**

Die Messungen der in dieser Arbeit dargestellten Mößbauer-Spektren von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  erfolgte durch Mitarbeiter des Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster am Lehrstuhl von Prof. Dr. Rainer Pöttgen. Für die Messung der  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Spektren diente eine  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  Quelle. Als Probencontainer diente ein dünnwandiger PVC Behälter. Die Messungen fanden in Transmissionsstellung statt. Spektren bei 298 K und 78 K wurden 7 Tage lang gemessen. Die Messung bei 5 K dauerte 15 Tage.

### 3.9 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen



**Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Vibration Sample Magnetometers**

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden von Mitarbeitern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Rainer Pöttgen am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

Die Messung erfolgte an einem QUANTUM DESIGN Physical Property Measurement System (PPMS) mit Vibration Sample Magnetometer (VSM) Option. Für VSM-Messungen wurden wenige Milligramm der Probe abgewogen und in eine Polypropylenkapsel gegeben, welche anschließend auf einem stabförmigen Probenhalter fixiert wird. Die Messung erfolgte im Temperaturbereich von 3 K-300 K, die magnetische Flussdichte beträgt 10 kOe.

Die Methode beruht im Wesentlichen darauf, dass die Probe senkrecht zu einem konstanten Magnetfeld hin und her bewegt wird bzw. vibriert und dadurch eine Spannung in eine Detektorspule induziert, vgl. Abbildung 5. Anhand der induzierten Spannung lassen sich Rückschlüsse auf das magnetische Verhalten der Probe ziehen [44].

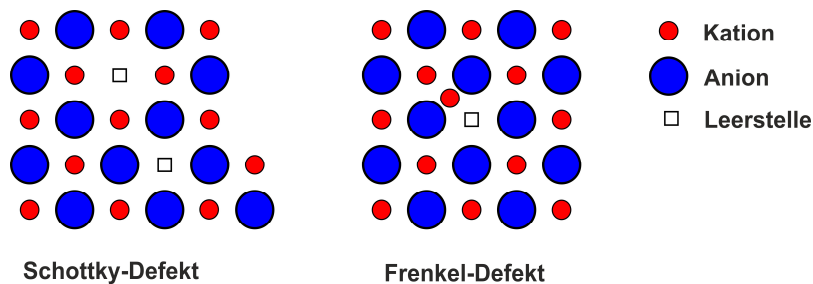
# 4 Ionenleiter

## 4.1 Ladungstransport in Festkörpern

Bekanntlich ist die Diffusion in Flüssigkeiten oder Schmelzen sehr hoch. Die Wanderung von Ionen ist somit ohne weiteres möglich. Geht man jedoch von einem idealen Kristall, also einem Feststoff aus, in dem alle Atome bzw. Ionen auf ihren Gitterplätzen fixiert sind, so stellt sich zwangsläufig die Frage nach dem Mechanismus der Ionenwanderung.

Oberhalb des absoluten Nullpunkts (0 K) treten aus thermodynamischen Gründen in jedem Kristall Defekte auf. Die thermische Schwingung der Atome bzw. Ionen um ihre Ruhelage trägt dazu bei, dass einzelne Atome ihren Gitterplatz verlassen, wodurch Defekte entstehen. Da diese eine Vielzahl von Positionen innerhalb eines Kristalls einnehmen können, ist die Bildung mit einem beträchtlichen Entropiegewinn  $\Delta S$  verbunden. Die freie Energie wird somit abgesenkt ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ), was die eigentliche Triebkraft für die Bildung von Defekten darstellt. Da die Defektbildung jedoch mit einem Energiebedarf  $\Delta H$  verbunden ist, ist ab einer gewissen Defektkonzentration die Bildung weiterer Defekte energetisch nicht mehr sinnvoll.

Es gibt verschiedene Arten von Kristalldefekten. Entscheidend für die Ionenleitung im Festkörper sind vor allem Punktdefekte, da sie den größten Entropiegewinn verzeichnen. Bei den Punktdefekten unterscheidet man zwischen *Schottky-* und *Frenkel-Defekten*. *Schottky-Defekte* zeichnen sich dadurch aus, dass sowohl im Kationen- als auch im Anionenteilgitter Leerstellen auftreten. Diese entstehen, wenn einzelne oberflächennahe Kationen und Anionen ihre Gitterplätze verlassen und an die Kristalloberfläche wandern, an der sie sich anlagern. Da die Elektroneutralität im Kristall gewahrt werden muss, ist die Konzentration der Kationen- und Anionenleerstellen stets identisch. Im Falle eines *Frenkel-Defekts* wandert ein Ion von seinem ursprünglichen Gitterplatz auf einen freien Zwischengitterplatz, wodurch eine Leerstelle gebildet wird. Man spricht von einem interstitiellen Ion. Auch hierbei bleibt die Elektroneutralität gewahrt. *Frenkel-Defekte* treten sehr häufig im Kationenteilgitter auf, da Kationen in der Regel kleiner sind als Anionen. Welche Defektart in einem Kristall bevorzugt auftritt, hängt von energetischen Gesichtspunkten ab.

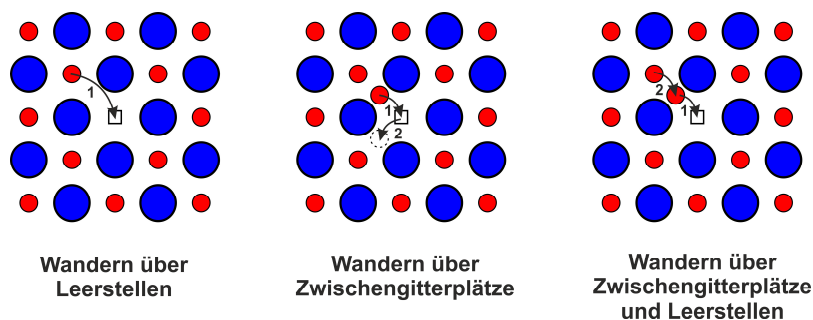


**Abbildung 6: Darstellung verschiedener Kristalldefekte**

Erst Kristalldefekte schaffen die Voraussetzungen für eine Ionenwanderung. In der Literatur wird dabei zwischen den drei folgenden Mechanismen unterschieden [45]:

1. Wanderung über Leerstellen: Befindet sich in unmittelbarer Nachbarschaft eines Ions K (Kation) eine Leerstelle des Typs  $V_K$ , so kann das Ion seinen Gitterplatz verlassen, zu dieser Leerstelle wandern und sie besetzen, wodurch eine neue Leerstelle an der ursprünglichen Position entsteht.
2. Wanderung über Zwischengitterplätze: Befindet sich in unmittelbarer Nähe zu einem interstitiellen Ion K eine Leerstelle  $V_K$ , so kann das interstitielle Ion K diese besetzen und von dort aus zu einem weiteren Zwischengitterplatz wandern.
3. Wanderung über Zwischengitterplätze und Leerstellen: Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass ein Ion K von seinem Zwischengitterplatz aus zu einer benachbarten Leerstelle  $V_K$  wandert. Der freie Zwischengitterplatz kann nun von einem weiteren Ion K besetzt werden, wodurch eine neue Leerstelle entsteht.

Die drei beschriebenen Mechanismen der Ionenwanderung sind in Abbildung 7 dargestellt.



**Abbildung 7: Darstellung der verschiedenen Mechanismen der Ionenwanderung**

Da die Defektkonzentration temperaturabhängig ist, nimmt die Ionenleitfähigkeit mit steigender Temperatur zu. Dennoch sind die beobachteten Leitfähigkeiten in den meisten Verbindungen selbst bei sehr hohen Temperaturen nahe der Schmelze gering. Es gibt jedoch vereinzelt

Verbindungen, die bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen hohe Ionenleitfähigkeiten zeigen. Diese werden als Ionenleiter bezeichnet. Die wohl bekanntesten Vertreter sind  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , dessen Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur mit der einer 35% Schwefelsäure vergleichbar ist, sowie  $\beta$ -Alumina [46].

## **4.2 Strukturelle Aspekte, welche einen potentiellen Ionenleiter auszeichnen**

In [46] werden strukturelle Aspekte, die einen potentiellen Ionenleiter auszeichnen, beschrieben. Ein guter Ionenleiter sollte demnach eine möglichst hohe Anzahl an mobilen Ionen einer Spezies besitzen. Zudem sollte eine hohe Zahl an Leerstellen vorhanden sein, die von den mobilen Ionen auch besetzt werden können. Die Potentialenergien der besetzten sowie der freien Plätze sollten ähnlich sein, und die Aktivierungsenergie, welche für einen Sprung zur Überwindung der Energiebarriere zwischen den benachbarten Plätzen aufgebracht werden muss, sollte möglichst gering sein. Vorzugsweise sollte die Struktur ein dreidimensionales Netzwerk besitzen, welches von Kanälen durchzogen ist, durch die die mobilen Ionen wandern können. Förderlich ist auch, wenn das Anionenteilgitter sehr gut zu polarisieren ist.

Auch neutrale Bindungspartner, welche z.B. in Kupfer(I)halogenid-Addukten vorliegen begünstigen die Ionenleitfähigkeit [47-48].

In guten Ionenleitern ist zum Teil die Mobilität der wandernden Spezies so hoch, dass von einem quasi geschmolzenen Teilgitter gesprochen wird. Des Weiteren zeigen die Gerüstatome oft höhere Auslenkungsparameter als man für die jeweilige Atomsorte bei der entsprechenden Temperatur erwarten würde. Die wandernde Spezies hat somit auch Einfluss auf die Auslenkung der Gerüstatome.

Eine Vielzahl von Ionenleitern zeigt eine oder mehrere Phasenumwandlungen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass es in Ionenleitern eine Reihe von Positionen gibt, welche nur durch eine sehr geringe Energiebarriere voneinander getrennt werden. Viele ionenleitende Silberverbindungen wie z.B.  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$  und  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  [1] zeigen sehr geringe Aktivierungsenergien und zersetzen sich an Licht. Aufgrund der Besetzung von Zwischengitterplätzen beobachtet man oftmals auch sehr geringe Atomabstände. Definitionsgemäß liegt in einem Ionenleiter eine hohe Anzahl an Kristalldefekten vor. Diese führen jedoch häufig auch dazu, dass die Kristalle von Ionenleitern verwachsen sind.

## 4.3 Rolle der $d^{10}$ Kationen in Ionenleitern

### Jahn Teller Effekt zweiter Ordnung

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung unterschiedlicher Kationenleiter, so fällt auf, dass sich darunter sehr viele kupfer- und silberhaltige Verbindungen, vor allem Chalkogenide und Halogenide, befinden. Eine genauere Betrachtung der Kristallstrukturen dieser Verbindungen zeigt, dass ihre mobilen Kationen  $\text{Cu}^+$  oder  $\text{Ag}^+$  häufig in mehreren unterschiedlichen Koordinationen auftreten. Es liegen oftmals 2-fach, 3-fach und 4-fach koordinierte Kationen nebeneinander in einer Verbindung vor. Diese Positionen sind nur durch eine sehr geringe Energiebarriere voneinander separiert, weshalb die Verbindungen in der Regel Ionen leiten. Des Weiteren zeigen die mobilen Kationen in diesen Verbindungen sehr hohe Auslenkungsparameter, ebenfalls ein Hinweis dafür, dass eine Diffusion der Ionen zwischen den einzelnen Positionen stattfindet.

Die mobilen Kationen  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Ag}^+$  in diesen Verbindungen weisen somit zwei sehr wichtige Eigenschaften auf, die für eine Ionenleitung förderlich sind, nämlich dass sie mehrere verschiedene Positionen einnehmen können, welche zudem nur durch eine sehr geringe Energiebarriere voneinander getrennt werden. Das hier genannte Phänomen ist in Festkörpern relativ selten und wurde für die  $d^{10}$  Kationen  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  [49],  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  [50] beschrieben.

Burdett und Eisenstein [49] zeigten, dass die unterschiedlichen Koordinationen von  $\text{Cu}^+$  bzw.  $\text{Ag}^+$  ihre Ursache in einem *Jahn Teller Effekt zweiter Ordnung* haben. Indem dass die besetzten  $nd$  Orbitale mit dem unbesetzten  $(n+1)s$  Orbital mischen, kommt es zu einer Orbitalaufspaltung und zu einer Verzerrung der regulären Tetraedersymmetrie. Dies führt z.B. dazu, dass sich in einem Tetraeder das Zentralatom nicht exakt in der Mitte befindet, sondern zu einer der Tetraederflächen hin verschoben ist.

Aufgrund des geringen Energieunterschieds der einzelnen Positionen erfolgt eine statistische oder dynamische Besetzung dieser Positionen (bzw. eine statistische oder dynamische Fehlordnung), weshalb die einzelnen Lagen oftmals sehr große Auslenkungsparameter zeigen.

### Homoatomare $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen

Des weiteren werden die Struktur und die Eigenschaften von kupfer- und silberhaltigen Verbindungen durch homoatomare  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen beeinflusst [51]. So zeigen die  $d^{10}$ -Kationen der einwertigen Münzmetalle in einer Reihe von Verbindungen eine clusterähnliche Ansammlung. Die Größenordnung der beobachteten Abstände, welche die  $d^{10}$ -Kationen zeigen, sowie deren gebildeten Teilstrukturen ähneln denen der jeweiligen Metalle.

Die Bildung homoatomarer  $d^{10}$ - $d^{10}$  Wechselwirkungen scheint vor allem bei Silberverbindungen sehr ausgeprägt zu sein [51].

## 5 Argyrodite

### 5.1 Allgemeines

Als Argyrodit wurde ursprünglich nur das Mineral  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [52] bezeichnet, welches 1885 in der Grube Himmelsfürst (Brand-Erbisdorf) bei Freiberg entdeckt wurde. Sein Name, der aus dem griechischen stammt und die Bedeutung „reich an Silber“ hat, wurde dem Mineral aufgrund seines hohen Silbergehalts zuteil. Erste Elementaranalysen des Minerals zeigten damals, dass es zu ca. 75% aus Ag und zu ca. 18% aus Schwefel besteht. Die verbleibenden 7 Prozent waren zunächst unerklärlich, führten jedoch 1886 zur Entdeckung des Elements Germanium durch den deutschen Chemiker *Clemens Winkler* [53]. *Kuhs* zeigte, dass die Kristallstruktur des Minerals selbst nach einer umfangreichen Substitution der Elemente in der Summenformel  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  im Wesentlichen erhalten bleibt. Daher machte *Kuhs* das Mineral Argyrodit zum Namensgeber einer ganzen Substanzklasse, nämlich der Argyrodite [54]. Von dieser gibt es sowohl ternäre als auch quaternäre Vertreter. Ternäre Argyrodite besitzen die allgemeine Summenformel  $A^{m+}_{(12-n)/m}B^{n+}Q^{2-}_6$ . Durch partielle oder vollständige Substitution eines Chalkogens  $Q$  durch ein Halogen  $X$  gelangt man von den ternären Argyroditen zu den quaternären Argyroditen  $A^{m+}_{(12-n-y/m)}B^{n+}Q^{2-}_{6-y}X_y$ , wobei  $y$  in der Regel Werte zwischen 0 und 1 annimmt [54]. Vereinzelt existieren auch Argyrodite, in den  $y > 1$  ist [9].

Bei der Substitution von  $Q^{2-}$  durch  $X$  muss jedoch die Anzahl der Kationen  $A$  reduziert werden, damit die Elektroneutralität der Verbindung gewahrt wird. Heute kennt man eine große Vielzahl von Argyroditen mit  $A = \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Li}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ ;  $B = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$ ;  $Q = \text{O}^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$ ;  $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ . Allerdings ist nicht jede denkbare Kombination existent. Nicht nur die genannten Hauptgruppenelementkationen  $B^{n+}$  bilden Argyrodite. *Wada* zeigte, dass auch einzelne Übergangsmetallkationen die Rolle der mehrwertigen Kationen  $B^{n+}$  übernehmen können. Vor Beginn dieser Arbeit waren nur Argyrodite mit den Übergangsmetallkationen  $B^{n+} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$  bekannt [55-56, 10, 57]. Offensichtlich unterliegt das tri-, tetra- oder pentavalente Kation  $B$  lediglich der Anforderung, mit einem Chalkogen ein tetraedrisches Anion zu bilden, dessen Größe innerhalb eines gewissen Bereichs liegt.

Die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten der Elemente  $A$ ,  $B$ ,  $Q$  und  $X$ , welche sich gemäß der allgemeinen Formel für Argyrodite ergeben, erweckt den Eindruck, dass es sich hier um einen reinen Elementbaukasten handelt, so dass alleine die Kombination der genannten Elemente gemäß der Formel  $A^{m+}_{(12-n-y/m)}B^{n+}Q^{2-}_{6-y}X_y$  stets zu Verbindungen mit Argyroditstruktur führt.

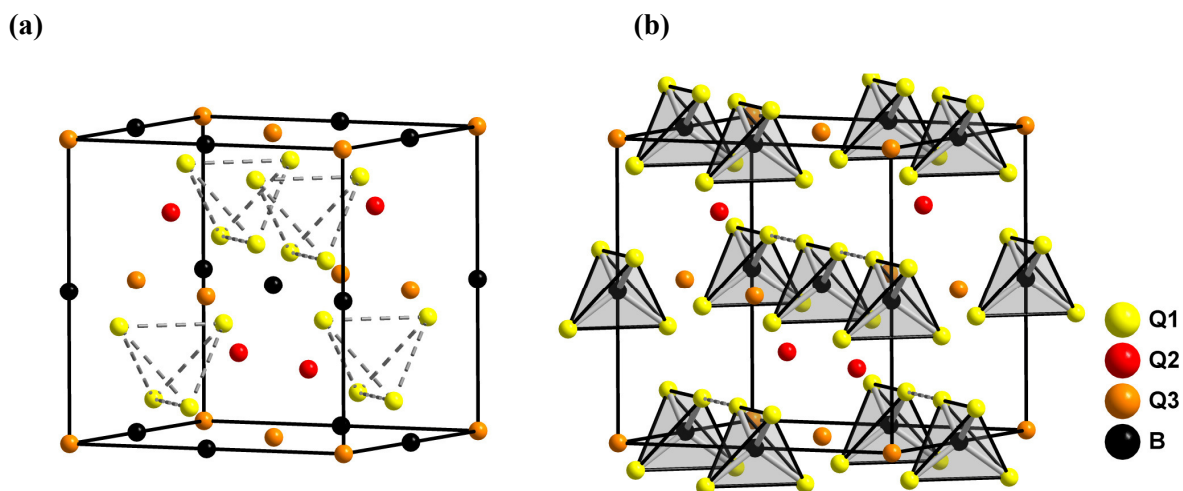
Vereinzelt gibt es in der Literatur jedoch Verbindungen wie  $\text{Ag}_6\text{GeS}_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ) [58],  $\text{Ag}_6\text{SnS}_4\text{Br}_2$  [59] und  $\text{Ag}_5\text{PS}_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Cl}$  [60], I [61]), deren Summenformeln vermuten lassen, dass sie in der Argyroditstruktur kristallisieren, die aber tatsächlich gänzlich anderen Strukturen bilden. Die Summenformel alleine entscheidet somit nicht darüber, welche Struktur tatsächlich gebildet wird.

Aufgrund der interessanten physikalischen Eigenschaften werden Argyrodite seit langem untersucht. Die interessanteste dieser Eigenschaften ist sicherlich die hohe Ionenleitfähigkeit, welche bei sehr vielen lithium- [62-63], silber- [6-7] und kupferhaltigen [16, 8] [64] Argyroditen in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216),  $Z = 4$ , beobachtet wird.

## 5.2 Das Anionenteilgitter der $\gamma$ -Phase

Allen Argyroditen gemeinsam ist eine kubische Phase, welche in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  kristallisiert und den Aristotyp dieser Strukturfamilie darstellt. Diese wird oftmals auch als  $\gamma$ - oder Hochtemperaturphase bezeichnet. Allgemein lässt sich das Anionenteilgitter dieser Phase wie folgt beschreiben (vgl. Abbildung 8): Die Atome Q3 bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung (Lage 4a). Die Hälfte der Tetraederlücken dieser Packung wird von den Atomen Q2 besetzt (Lage 4d bzw. 4c bei inverser Aufstellung). Die andere Hälfte der Tetraederlücken bleibt frei, wird jedoch tetraedrisch von vier Q1 (Lage 16e) umgeben (vgl. Abbildung 8a). Die Oktaederlücken dieser Packung (Lage 4b) werden von den mehrwertigen Kationen  $B^{n+}$  besetzt, welche tetraedrisch von der Lage Q1 koordiniert werden (Abbildung 8b).

Auch in quaternären Argyroditen wird die Lage Q1 stets von einem Chalkogen besetzt. Die Besetzung der Lagen Q2 und Q3 in quaternären Argyroditen ist etwas komplexer. Neben Beispielen, in denen nur eine dieser beiden Lagen vollständig durch ein Halogen besetzt wird, gibt es auch Argyrodite, in denen auf beiden Lagen eine Chalkogen/Halogen Mischbesetzung verfeinert wurde [8].



**Abbildung 8: Verallgemeinerte Darstellung des Anionengitters von kubischen Argyroditen in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Auch in quaternären Argyroditen wird die Lage Q1 immer von einem Chalkogen besetzt. Eine vollständige oder partielle Substitution eines Chalkogens durch ein Halogen findet auf den Lagen Q2 und/oder Q3 statt.**

Das von den Kationen *A* gebildete Teilgitter liegt in vielen Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  stark fehlgeordnet vor. Innerhalb der Anionenteilstruktur nehmen die Kationen zahlreiche tetraedrische, trigonal planare sowie lineare Koordinationen ein. Die Lagen werden dabei meist nur teilbesetzt. Die hohe Ionenleitfähigkeit der Verbindungen lässt sich dadurch erklären, dass die Kationen *A* zwischen den verschiedenen teilbesetzten Lagen hin- und her wechseln können [65].

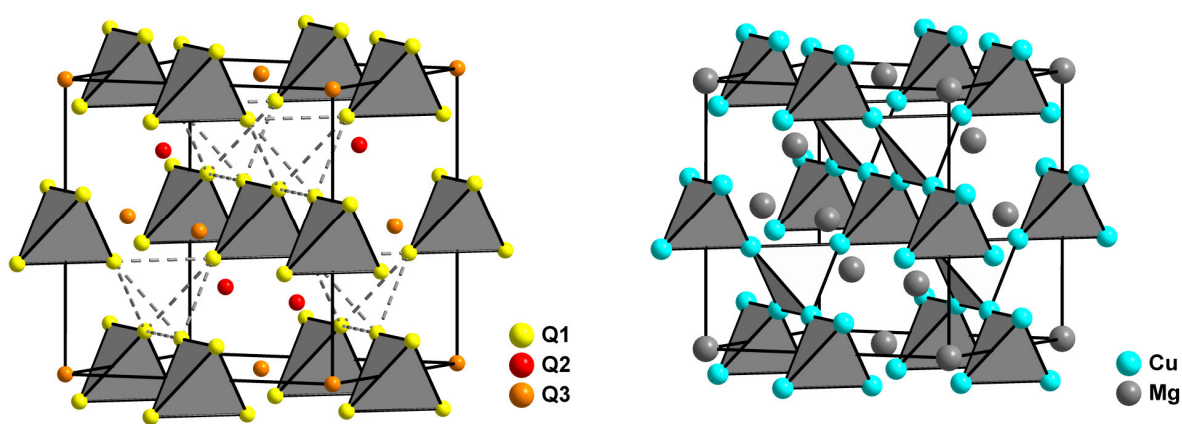
Viele Argyrodite zeigen eine oder gar mehrere Phasenumwandlungen. So kennt man neben kubischen Argyroditen in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) auch kubische Argyrodite in der Raumgruppe  $P2_13$  (Nr. 198) z.B.  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  [7],  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  [66] und orthorhombische Argyrodite in der Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) z.B.  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [67],  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  [57]. Neben diesen typischen Phasen findet man in der Literatur auch vereinzelt Hinweise auf weitere Phasen.

Da für die Ionenleitung lediglich die kubische Phase  $F\bar{4}3m$  interessant ist, gilt es diese zu stabilisieren. In vielen Fällen gelingt dies durch vollständige oder partielle Substitution eines Chalkogens durch ein Halogen. Während die meisten der ternären Argyrodite (vor allem schwefel- und selenhaltige Argyrodite) eine oder mehrere Phasenumwandlungen zeigen, scheint dies bei den quaternären Argyroditen weniger ausgeprägt. Quaternäre Silber-Argyrodite kristallisieren überwiegend in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , allerdings gibt es auch hier einzelne

Ausnahmen, wie  $\text{Ag}_{6,9}\text{TaSe}_{5,9}\text{I}_{0,1}$  [56], das beispielsweise in der Raumgruppe  $P2_13$  kristallisiert. Von den quarternären Kupfer-Argyroditen sind mehrere Ausnahmen bekannt.

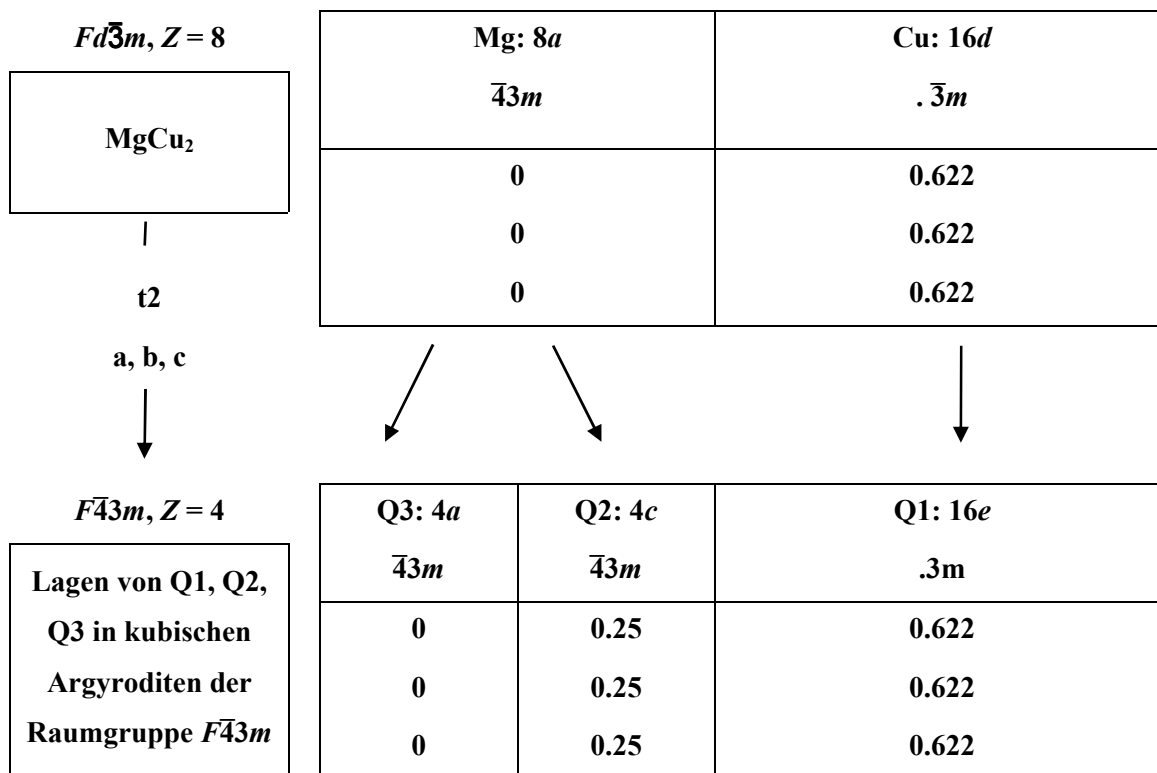
### 5.3 Bezug zur kubischen Laves-Phase $\text{MgCu}_2$

Vergleicht man das Anionenteilgitter von kubischen Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  mit der Anordnung der Atome in der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$ , Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$ , so zeigt sich, dass die beiden Anordnungen identisch sind [68] [69] [70], vgl. Abbildung 9.



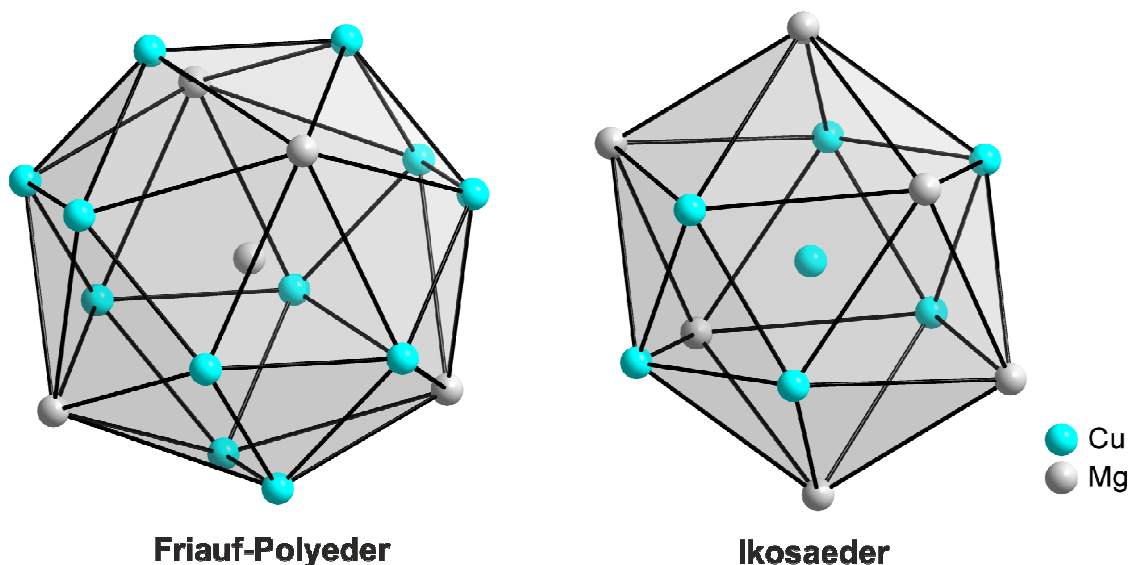
**Abbildung 9:** Die Anordnung der Anionen Q1, Q2, Q3 von Argyroditen in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (links) ist identisch zu der Anordnung der Atome in der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  (rechts).

Das Anionenteilgitter in kubischen Argyroditen wird durch die Lagen Q1, Q2 und Q3 aufgespannt. Vergleicht man diese Positionen mit denen der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$ , so liegt in dieser an Stelle von Q1 Kupfer und an Stelle von Q2 und Q3 Magnesium vor. Dieser Zusammenhang wurde bereits an verschiedenen Stellen [71-72] mit Hilfe eines Bärnighausen-Stammbaums veranschaulicht (vgl. Abbildung 10, verallgemeinerte Darstellung).



**Abbildung 10: Bärnighausen-Stammbaum zur Verdeutlichung des Symmetrie-Zusammenhangs zwischen der kubischen Laves-Phase  $MgCu_2$  und dem verallgemeinerten Anionenteilgitter, welches von den Lagen Q1, Q2 und Q3 in Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  aufgespannt wird.**

Die Elementarzelle von kubischem  $MgCu_2$  wird von 8 Magnesium- ( $8a$ ) und 16 Kupferatomen ( $16e$ ) aufgebaut. Kupfer ist in seiner ersten Koordinationssphäre von 6 Kupferatomen und in der erweiterten Koordinationssphäre von 6 Magnesiumatomen umgeben und spannt ein Ikosaeder (KoZ  $6 + 6 = 12$ ) auf. Magnesium ist in seiner ersten Koordinationssphäre von 4 und in der erweiterten Koordinationssphäre von 12 Kupferatomen umgeben (KoZ  $4 + 12 = 16$ ) und bildet das Zentrum eines Friauf-Polyeders. Bei einem Ikosaeder handelt es sich um einen Polyeder, der aus 20 Dreiecksflächen aufgespannt ist. Ein Friauf-Polyeder hingegen ist aus 28 Dreiecksflächen aufgespannt (vgl. Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Darstellung eines Friauf-Polyeders um Mg (KoZ. 16) und eines Ikosaeders (KoZ 12) um Cu in der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$ .

## 5.4 Anzahl der Tetraederlücken in kubischen Argyroditen

Wie Tabelle 3 zeigt, lässt sich mit Hilfe dieser beiden Polyeder die Anzahl aller Tetraederlücken innerhalb einer Elementarzelle bestimmen [69]. Berechnet man zunächst die Summe aller Dreiecksflächen innerhalb der Elementarzelle und teilt diese durch vier (Anzahl der Seitenflächen eines Tetraeders) so erhält man die Summe aller Tetraederlücken innerhalb der Elementarzelle. Als Ergebnis ist festzuhalten, dass sich in einer Elementarzelle der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  136 Tetraederlücken befinden. Diese Zahl kann direkt auf das Anionengitter von Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  übertragen werden, da der Aufbau identisch zur kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$  ist.

**Tabelle 3: Berechnung der Anzahl der Tetraederlücken in der kubischen Laves-Phase  $\text{MgCu}_2$**

Atome	Anzahl der Atome pro Elementarzelle	Flächen der jeweiligen Polyeder	Anzahl der Dreiecksflächen	Anzahl der Tetraederlücken
Mg	8	28	$8 * 28 = 224$	56
Cu	16	20	$16 * 20 = 320$	80
			$\Sigma 544$	$\Sigma 136$

## 5.5 Klassifizierung der Tetraederlücken

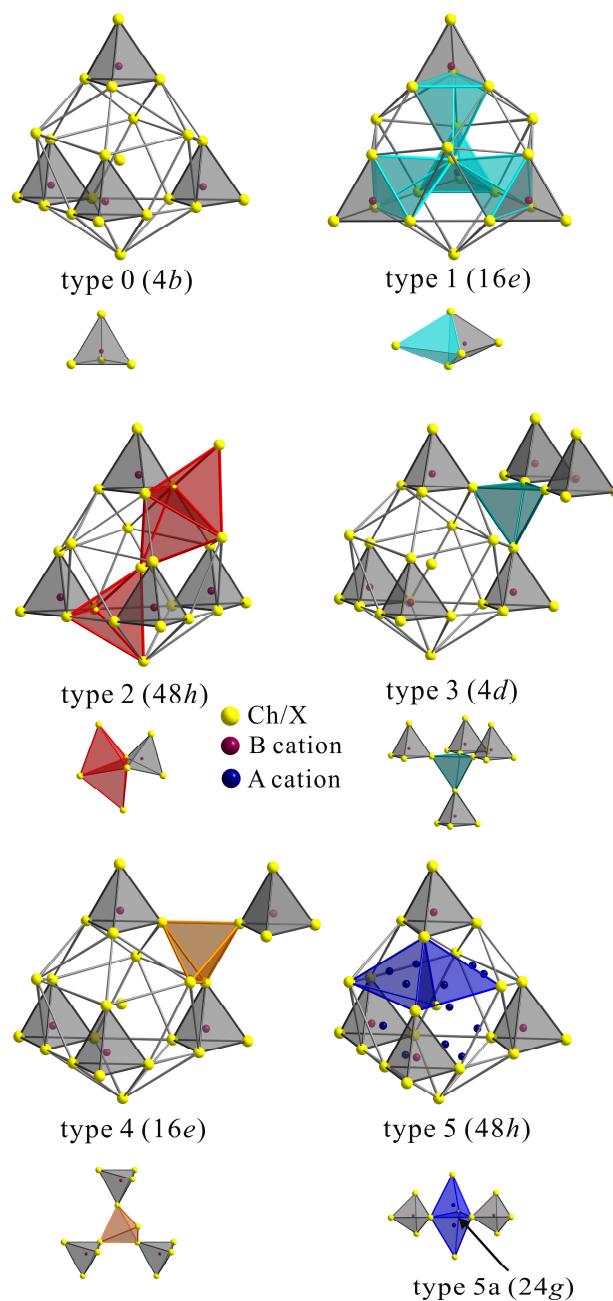
Erste Analysen der unterschiedlichen Tetraederlücken erfolgten durch *Unterrichter* [68], *Rysanek* [73], *Kuhs* [65] und *Nagel* [69]. Allen Arbeiten gemeinsam ist die Aussage, dass sich die 136 Tetraederlücken in 6 verschiedene Gruppen von Tetraedern einteilen lassen. Allerdings ist die Benennung dieser Tetraeder in den einzelnen Arbeiten verschieden. Der Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Benennungen wurde von *Zaiß* [74] tabellarisch dargestellt. In den Arbeiten von *Kong* [72] und *Gün* [75] wurden die verschiedenen Tetraeder erstmals graphisch anschaulich dargestellt, allerdings wurde dabei erneut eine abweichende Bezeichnung gewählt. Diese graphische Darstellung ist deshalb so anschaulich, da sie die Orientierungen der 6 unterschiedlichen Tetraedertypen in Bezug zu einem Friauf-Polyeder um die Wyckofflage  $4d$  (bzw.  $4c$ ) setzt. Tabelle 4 zeigt die 6 verschiedenen Tetraedertypen, welche die Lagen Q1, Q2 und Q3 bilden. Bei dieser Einteilung wurde die Benennung von *Kong* [72] übernommen.

**Tabelle 4: Einteilung der 136 Tetraederlücken in 6 Gruppen**

Bezeichnung nach Kong [72]	Wyckoff-Lage	Verknüpfung	Tetraederbildende Lagen
Typ 0	$4b$	Mit $B$ - Kationen besetzt	$4 \times Q1$
Typ 1	$16e$	1-fach flächenverknüpft	$3 \times Q1 + Q2$
Typ 2	$48h$	1-fach kantenverknüpft	$2 \times Q1 + Q2 + Q3$
Typ 3	$4c$ oder $4d$	4-fach eckenverknüpft	$4 \times Q1$
Typ 4	$16e$	3-fach eckenverknüpft	$3 \times Q1 + Q2$
Typ 5	$48h$	2-fach eckenverknüpft	$2 \times Q1 + Q2 + Q3$
Summe	136	Tetraederlücken	

Da bereits ein Teil der Tetraederlücken (Lage  $4b$ ) mit den Kationen  $B^{n+}$  besetzt ist, stehen den mobilen Kationen nur noch 132 Tetraederlücken bzw. nur noch 5 der genannten Typen zur Verfügung. Welche der Tetraederlücken voraussichtlich von den mobilen Kationen besetzt werden, kann bedingt mit Hilfe der dritten Paulingregel ableiten werden [72]. Diese beruht auf der elektrostatischen Abstoßung und besagt, dass die Stabilität eines Ionenkristalls umso größer ist, je weiter die Polyedermitten voneinander entfernt sind. Im Falle von Tetraedern ist somit eine Eckenverknüpfung einer Kantenverknüpfung und diese wiederum einer Flächenverknüpfung vorzuziehen [76]. Betrachtet man nur die unterschiedlichen Verknüpfungen der einzelnen Tetraeder Typ1-Typ5 mit dem  $B(Q1)_4$  – Tetraeder, so ist Typ 5 aufgrund seiner zweifachen Eckenverknüpfung am wahrscheinlichsten. Tatsächlich wird dieser in vielen Argyroditen besetzt. Nach dieser Regel würde man jedoch auch erwarten, dass in Argyroditen die Tetraederlücken des Typ 3 und Typ 4 bevorzugt besetzt werden sollten. Eine

Besetzung der Typ 3 Tetraederlücken wird jedoch in keinem Argyroditen beobachtet. Es ist anzunehmen, dass es ebenfalls darauf ankommt, wie oft einer der Tetraedertypen eine Eckenverknüpfung mit den umgebenden  $B(Q1)_4$  – Tetraedern eingeht.



**Abbildung 12: Darstellung eines Friauf-Polyeders um die Wyckoff-Lage (4c) und Darstellung der unterschiedlichen Tetraedertypen. Quelle der Abbildung: Dissertation von Kong [72].**

Ein großer Vorteil dieser Typisierung ist, dass sie unabhängig von der Raumgruppe, der Aufstellung oder den Atomsorten des jeweiligen Argyrodits ist [72].

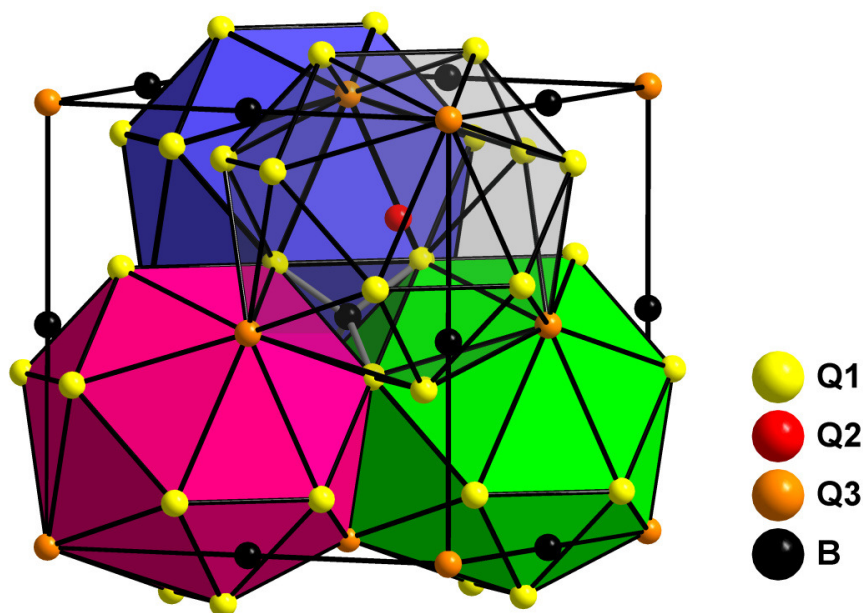
Wie sich bei der Erstellung dieser Arbeit zeigte, ist diese Typisierung auch bei der Strukturverfeinerung von Argyroditen von Nutzen. Die Kenntnis der Tetraederlücken, welche von den mobilen Kationen  $A$  besetzt werden können, kann zur Bewertung von verbliebenen Restelektronendichtemaxima herangezogen werden, um tatsächlich relevante Lagen herauszufiltern. Dies ist bei Argyroditen oftmals nicht trivial, da aufgrund der hohen Delokalisierung der mobilen Kationen häufig eine ganze Reihe ähnlich hoher Restelektronendichtemaxima auftritt.

## 5.6 Anharmonische Strukturverfeinerungen von Argyroditen

Die ersten anharmonischen Einkristallrechnungen von Argyroditen wurden von Boucher [6] [77] durchgeführt. Dies ermöglichte eine wesentlich genauere Beschreibung der Elektronendichte der mobilen Kationen. Durch Berechnung von j.p.d.f.s konnten zudem die Diffusionspfade anschaulich dargestellt werden. Kurz, die anharmonischen Rechnungen trugen wesentlich zum Verständnis der Ionenleitung innerhalb dieser Substanzklasse bei.

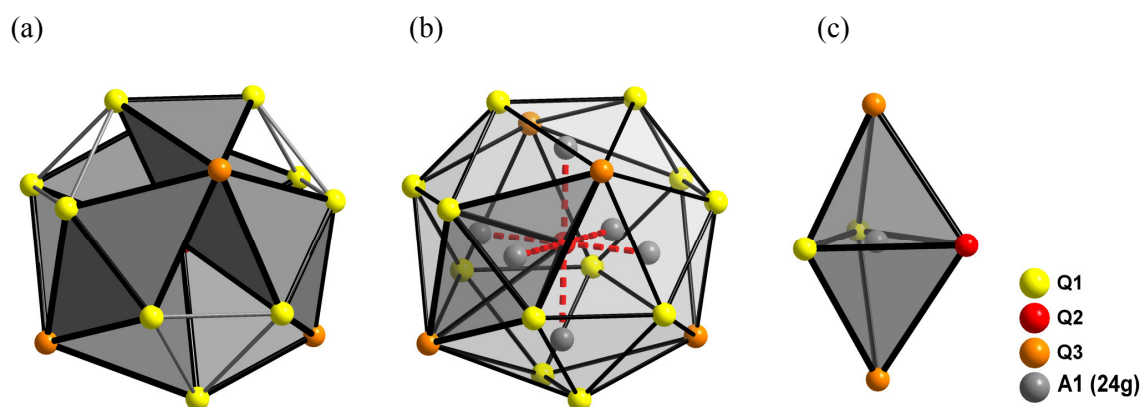
## 5.7 Doppeltetraeder und Diffusionspfade in Argyroditen

In der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  lässt sich das aus den Lagen Q1(16e), Q2(4d bzw. 4c) und Q3(4a) gebildete Teilgitter auch durch einen Friauf-Polyeder um die Lage Q2 beschreiben. Innerhalb einer Elementarzelle ist das zentrale, tetraedrische Anion  $[B1Q1_4]^{n-8}$  von vier der beschriebenen Friauf-Polyeder umgeben, vgl. Abbildung 13. Die Friauf-Polyeder selbst grenzen über gemeinsame Dreiecksflächen, welche jeweils von zwei Q1- und einer Q3-Lage aufgespannt werden, aneinander an.



**Abbildung 13:** Darstellung von vier Friauf-Polyedern um die Lage Q2 (4d bzw. 4c) in einer Elementarzelle von Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ .

*Nilges* und *Pfitzner* zeigten, dass sich die komplette Argyroditstruktur auf einen kleinen Strukturausschnitt (Substruktur) reduzieren lässt [8]. Dabei handelt es sich um einen Ausschnitt eines Friauf-Polyeders, eine trigonale Bipyramide, die aus den Lagen Q1 (16e), Q2 (4d oder 4c) und Q3 (4a) aufgebaut ist. Der Zusammenhang zwischen einem Friauf-Polyeder und der trigonalen Bipyramide, welche im Folgenden als Doppeltetraeder bezeichnet wird, ist in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14:** Darstellung des Zusammenhangs zwischen Friauf-Polyeder und Doppeltetraeder. (a) Beschreibung des Gerüsts eines Friauf-Polyeders durch 6 Doppeltetraeder. (b) Friauf-Polyeder mit einem eingezeichneten Doppeltetraeder. Im Zentrum des Doppeltetraeders befindet sich die Lage A1(24g), welche bei nahezu allen Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  von den mobilen Kationen A besetzt wird. Die Lage Q2 (4d bzw. 4c) ist oktaedrisch von dieser Lage umgeben.

**(c) Das aus den Lagen Q1, Q2 und Q3 aufgebaute Anionenteilgitter lässt sich auf den Strukturausschnitt eines Doppeltetraeders reduzieren. Dieser spielt bei der Typisierung und der Vorhersage des Trends der erwarteten Ionenleitfähigkeit eine bedeutende Rolle.**

Durch Betrachtung der j.p.d.f.s der Kupferlagen inmitten dieser Bipyramide und gegebenenfalls der direkt an diese Bipyramide angrenzenden Kupferlagen, erhält man alle nötigen Informationen, die zum Abschätzen des Trends der Ionenleitfähigkeit nötig sind. Je nachdem welche Kupferlagen besetzt sind, konnten die von *Nilges und Pfitzner* untersuchten halogenhaltigen Kupfer-Argyrodite in vier verschiedene Typen eingeteilt werden, siehe Tabelle 5. Eine Analyse der Einteilchenpotentiale von Kupfer entlang der möglichen Diffusionspfade ermöglicht zudem eine qualitative Aussage über die erwartete Ionenleitfähigkeit der Verbindung. Gemäß dieser Untersuchungen erwartet man die höchste Ionenleitfähigkeit für Typ 3 Argyrodite und die geringste für Typ 1 Argyrodite. Die Ionenleitfähigkeiten der Typen 2 und 4 sind nahezu identisch und liegen dazwischen. Mit Hilfe dieses Konzepts war es erstmals möglich zu erklären, weshalb  $\text{Cu}_7\text{PS}_5\text{Cl}$  eine höhere Ionenleitfähigkeit als  $\text{Cu}_7\text{PS}_5\text{I}$  oder  $\text{Cu}_7\text{PS}_5\text{Br}$  zeigt [8].

**Tabelle 5: Typisierung von Kupfer-Argyroditen nach *Nilges und Pfitzner* [8]**

Typ 1: geringste Ionenleitfähigkeit			Typ 2: mittlere Ionenleitfähigkeit		
Cu1	24g	Gruppe (15) <	Cu1	24g	
Cu2	48h		Cu2	48h	
			Cu3	16e	
Typ 3: höchste Ionenleitfähigkeit			Typ 4: mittlere Ionenleitfähigkeit		
Cu1	24g		Cu1	24g	
Cu2	48h		Cu2	48h	
Cu3	48h		Cu3	24f	

## 5.8 Lithium-Argyrodite

Obwohl das Mineral Argyrodit  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  schon seit mehr als einhundert Jahre bekannt ist, wurden die ersten Vertreter mit Lithium ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) erst 2008 von der Arbeitsgruppe um Deiseroth entdeckt [62]. An sich ist die Existenz von Lithium-Argyroditen nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass auch Kupfer-Argyrodite existieren und sich die Ionenradien von  $\text{Cu}^+$  mit  $r_{\text{effektiv}} = 0.74 \text{ \AA}$  und  $\text{Li}^+$  mit  $r_{\text{effektiv}} = 0.73 \text{ \AA}$  (beide Koordinationszahl 4) [78] kaum unterscheiden. Darüber hinaus wurde in der Vergangenheit eine Reihe von

Lithiumverbindungen durch Substitution von kupferhaltigen Verbindungen entdeckt. Im Gegensatz zu den unempfindlichen Silber- und Kupfer-Argyroditen weisen Lithium-Argyrodite eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf, was vermutlich der Hauptgrund für ihre relativ späte Entdeckung ist. Aufgrund dieser hohen Empfindlichkeit ist sowohl die Synthese als auch die Charakterisierung dieser Verbindungen nicht trivial. Nach dem Pearson Konzept [79] ist Lithium als hart einzuordnen, während Kupfer und Silber als weich gelten. Bezüglich der Strukturen sowie der Eigenschaften zeigen die Lithium-Argyrodite dennoch eine große Ähnlichkeit zu den Silber- und Kupfer-Argyroditen. Mittlerweile sind von den Li-Argyroditen auch mehrere Vertreter mit verschiedenen Elementkombinationen bekannt. Man kennt sowohl ternäre Argyrodite  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ ,  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$  [80] als auch quaternäre Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ,  $\text{Li}_{7-\delta}\text{PSe}_{6-\delta}\text{X}_\delta$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ),  $\text{Li}_6\text{AsS}_5\text{Br}$ ,  $\text{Li}_6\text{AsQ}_5\text{I}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) [62] [81] [82]. Des Weiteren wurden  $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Br}$  und  $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Br}$  [83] entdeckt, welche die ersten sauerstoffhaltigen Verbindungen innerhalb der Substanzklasse der Argyrodite sind. Da Lithium-Argyrodite eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zeigen, sind sie für den Einsatz in Lithiumbatterien von besonderem Interesse.

## 5.9 Ausblick

Obwohl sich in der Vergangenheit sehr viele Publikationen und Dissertationen mit dem Thema der Argyrodite befassten, ist nur ein Bruchteil der Verbindungen vollständig charakterisiert. Dies liegt zum einen an der immensen Vielzahl an Verbindungen, zum anderen aber auch daran, dass die Strukturlösung und Verfeinerung dieser Verbindungen aus verschiedenen Gründen nicht immer trivial sind. Seit der Entdeckung der Lithium-Argyrodite und deren möglichem Einsatz in primären und sekundären Lithiumbatterien ist diese Substanzklasse erneut von besonderem Interesse. Wie sich zeigt, lassen sich sehr viele der Erkenntnisse, welche anhand der gut charakterisierbaren silber- und kupferhaltigen Argyrodite gewonnen werden, auf Lithium-Argyrodite übertragen.

## 6 Argyrodite $\text{Ag}_{(8-y)}\text{B}^{n+}\text{S}_{(6-y)}\text{I}_y$ ( $B = \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ )

Während schwefel- und selenhaltige ternäre Argyrodite in der Regel eine oder mehrere Phasenumwandlungen zeigen, kristallisieren halogenhaltige, quaternäre Argyrodite  $A^{m+}_{(12-n-y/m)}B^{n+}Q^{2-}_{6-y}X_y$  in der Regel in der kubischen azentrischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216), für die eine hohe Ionenleitfähigkeit zu erwarten ist. In der Vergangenheit wurden zahlreiche halogenhaltige Kupfer-Argyrodite hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und physikalischen Eigenschaften untersucht. Zu den quaternären, halogenhaltigen Silber-Argyroditen gibt es bisher vergleichsweise wenige Arbeiten.

### 6.1 Die Verbindung $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$

#### 6.1.1 Überblick

Bereits in der Diplomarbeit [9] wurde im System Ag-Si-Se-I ein neuer Argyrodit entdeckt, allerdings konnte zu diesem Zeitpunkt weder die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des vorliegenden Argyroditen ermittelt werden, noch gelang eine zufriedenstellende Lösung der Kristallstruktur.

Um Unsicherheiten bei der Strukturverfeinerung auszuräumen, galt es in dieser Arbeit zunächst die genaue Summenformel des im System Ag-Si-Se-I vorliegenden Argyroditen zu ermitteln. Dazu wurde die Zusammensetzung der Ansätze  $\text{Ag}_{8-y}\text{SiSe}_{6-y}\text{I}_y$  im Bereich von  $y = 1$  bis  $0.5$  in  $0.1$  Schritten variiert und die erhaltenen Produkte mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie auf ihre Phasenreinheit und Gitterkonstanten hin untersucht, vgl. Tabelle 6. Von allen Ansätzen zeigte nur die Zusammensetzung  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  ein phasenreines Pulverdiffraktogramm.

#### 6.1.2 Synthese

Die Synthese der Ansätze  $\text{Ag}_{8-y}\text{SiSe}_{6-y}\text{I}_y$  ( $y = 1 - 0.5$ ) erfolgte aus den Edukten Ag, Si, Se und AgI, die im stöchiometrischen Verhältnis des jeweiligen Ansatzes abgewogen, homogenisiert und in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen wurden. Nach vorsichtigem Aufschmelzen der Ansätze bei  $1000\text{ °C}$  wurden sie langsam gekühlt, erneut homogenisiert und neun Tage bei  $770\text{ °C}$  getempert. In allen Fällen wurde ein dunkelgrauer Schmelzregulus erhalten, an dessen Oberfläche sich dunkelgraue Kristalle gebildet hatten. Die Produkte erwiesen sich als stabil gegen Luft und Feuchtigkeit.

### 6.1.3 Pulverdiffraktometrie

Die Auswertung der einzelnen Pulverdiffraktogramme (vgl. Tabelle 6) zeigte, dass sich in allen Ansätzen Argyrodite gebildet hatten. Jedoch erwies sich nur der Ansatz mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{7,5}\text{SiSe}_{5,5}\text{I}_{0,5}$  als phasenrein. Bei allen anderen Ansätzen  $\text{Ag}_{8-y}\text{SiSe}_{6-y}\text{I}_y$  im Bereich von  $y = 0,6 - 1$  zeigte die Phasenanalyse, dass sich neben einem Argyrodit stets Silberiodid bildete. Für  $\text{Ag}_{7,5}\text{SiSe}_{5,5}\text{I}_{0,5}$  konnte eine kubisch flächenzentrierte Zelle mit  $a = 10,9461(9)$  Å indiziert werden. Betrachtet man den Verlauf der Gitterkonstanten der in den Ansätzen  $\text{Ag}_{8-y}\text{SiSe}_{6-y}\text{I}_y$  gebildeten Argyrodite, so kann im Bereich von  $y = 0,6 - 1$  eine Zunahme der Gitterkonstanten verzeichnen werden. Daher sollten auch Argyrodite mit einem höheren Iodgehalt als in  $\text{Ag}_{7,5}\text{SiSe}_{5,5}\text{I}_{0,5}$  existieren. Da diese Ansätze allerdings nicht phasenrein sind, kann mittels der Pulverdiffraktometrie keine Aussage getroffen werden, welche genaue Zusammensetzung im Einzelfall vorliegt.

**Tabelle 6. Pulverauswertung  $\text{Ag}_{8-y}\text{SiSe}_{6-y}\text{I}_y$  ( $y = 0 - 0,5$ )**

Ansatz	Symmetrie	Gitterkonstante $a/\text{Å}$	Nebenphasen [PDF-Nr.]
$\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$	$cF$	10.960(2)	AgI [ 9-374]
$\text{Ag}_{7,1}\text{SiSe}_{5,1}\text{I}_{0,9}$	$cF$	10.9600(9)	AgI [ 9-374]
$\text{Ag}_{7,2}\text{SiSe}_{5,2}\text{I}_{0,8}$	$cF$	10.9699(9)	AgI [ 9-374]
$\text{Ag}_{7,3}\text{SiSe}_{5,3}\text{I}_{0,7}$	$cF$	10.955(1)	AgI [ 9-374]
$\text{Ag}_{7,4}\text{SiSe}_{5,4}\text{I}_{0,6}$	$cF$	10.9477(8)	AgI [ 9-374]; Se [6-362]
$\text{Ag}_{7,5}\text{SiSe}_{5,5}\text{I}_{0,5}$	$cF$	10.9461(9)	keine
$\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$	$cP (P2_13)$	10.871(9) [84]	

### 6.1.4 Thermische Untersuchungen

Mit Hilfe einer DTA-Messung wurde das thermische Verhalten von  $\text{Ag}_{7,5}\text{SiSe}_{5,5}\text{I}_{0,5}$  im Temperaturbereich von 50 °C – 1000 °C untersucht, vgl. Abbildung 15. Dabei zeigte sich, dass die Verbindung kongruent bei 942 °C (onset, erste Aufheizkurve) schmilzt. Der Kristallisationspunkt liegt bei 861 °C (onset, erste Abkühlkurve).

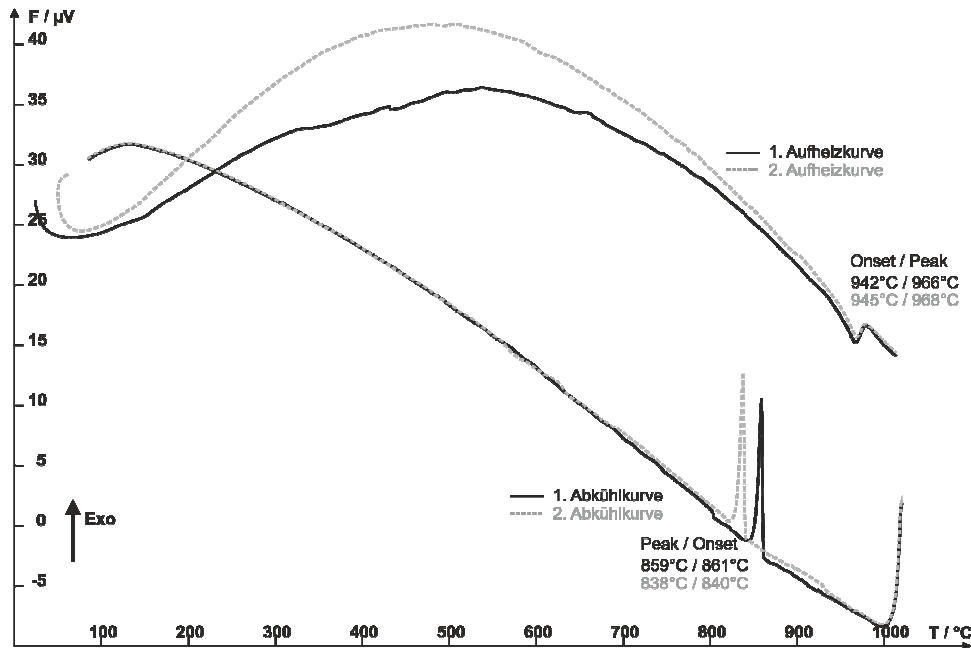


Abbildung 15: DTA von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  im Temperaturbereich von 50 °C – 1000 °C

### 6.1.5 Einkristallstrukturanalyse

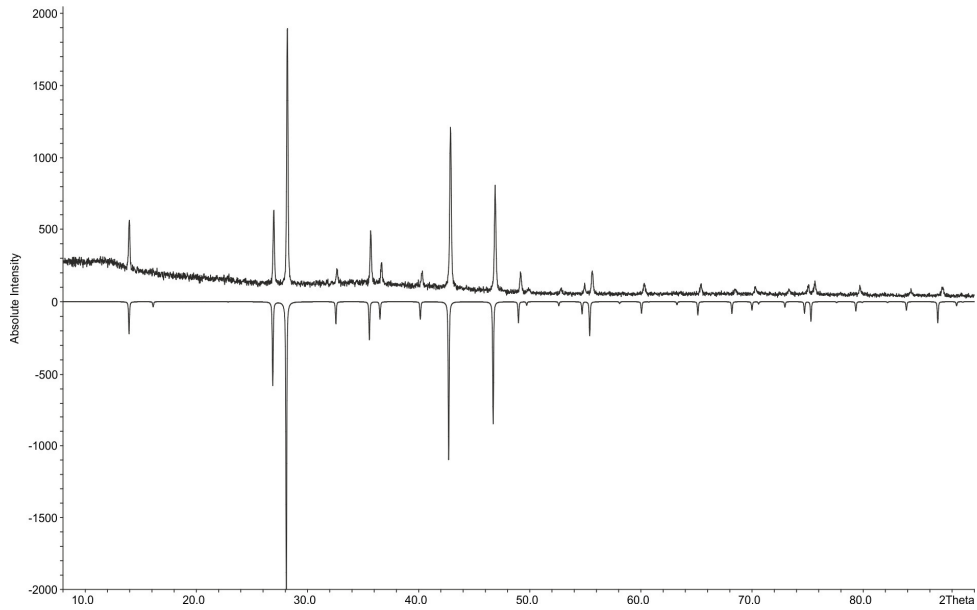
Ein dunkelgrauer Kristall aus dem Ansatz  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  wurde auf einem Glasfaden fixiert und bei Raumtemperatur an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Mo-Strahlung gemessen. Mit Hilfe des Programms XPREP [32] konnten die Daten in der kubisch azentrische Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  indiziert werden. Die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch nach *Clark und Reid* [31].

Da bereits die Gitterkonstanten sowie die Abfolge der Intensitäten des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  auf die Bildung eines Argyrodits hindeuteten, wurde die Struktur nicht mit Hilfe eines Lösungsalgorithmus gelöst, sondern direkt mit einem Startmodell, welches die typischen Lagen von Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beinhaltete, verfeinert. Das Modell beinhaltete folgende Lagen:  $\text{Se}_3(4a)$ ,  $\text{Se}_2(4d)$ ,  $\text{Se}_1(16e)$ ,  $\text{Si}_1(4b)$ ,  $\text{Ag}_1(24g)$ ,  $\text{Ag}_2(48h)$ ; die Besetzungsfaktoren der Silberlagen wurden frei verfeinert. Das Modell erwies sich als sinnvoll und wurde weiter verwendet. Die freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der mit Selen besetzten Lagen  $4a$  und  $4d$  wies auf eine Überbesetzung der Lage  $4a$  und auf eine Vollbesetzung der Lage  $4d$  hin. Trotz freier Verfeinerung der Besetzungsfaktoren zeigten beide Lagen sehr hohe Auslenkungsparameter ( $\sim 0.09$ ). Die Differenzfourierkarte zeigte unweit der Lage  $4d$  ( $0.56 \text{ \AA}$ ) eine deutlich erhöhte Restelektronendichte, weshalb die Lage  $4d$  durch eine zu einem Viertel mit Selen besetzte  $16e$  Lage ersetzt wurde. Wie sich im weiteren Verlauf der Verfeinerung herausstellte, ist die Lage  $4a$  vollständig mit Iod besetzt. Aufgrund der Elektroneutralität muss die Summenformel demnach  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  lauten. Da auch die Lage  $4a$  sehr hohe Auslenkungsparameter zeigte, ist es aus kristallographischer Sicht sinnvoll, sie ebenfalls mit einer zu einem Viertel mit Iod besetzten  $16e$  Lage zu beschreiben.

Die beiden teilbesetzten Silberlagen in der Struktur wurden mittels anharmonischen Tensoren 4. Ordnung verfeinert. Um dabei die Elektroneutralität der Verbindung sicherzustellen, wurde die Summe der Besetzungsfaktoren beider Lagen in JANA2006 mit der Gleichung  $a_i[\text{Ag1}] = 0.29166 - a_i[\text{Ag2}]$  vorgegeben. Die Strukturverfeinerung von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  konvergierte schließlich unter Verwendung nicht harmonischer Parameter 4. Ordnung gegen  $R_1 = 3.09\%$  und  $wR_2 = 8.31\%$  für alle 385 symmetrieunabhängigen Reflexe und 35 Parameter. Die kristallographischen Daten zu  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  sind in Tabelle 7 zusammengefasst. In Tabelle 8 befinden sich die verfeinerten Lageparameter. Im Anhang A4.1 sind die anisotropen und anharmonischen Auslenkungsparameter (Tabellen A 4.1.1, A 4.1.2 und A 4.1.3) sowie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (Tabelle A 4.1.4) aufgelistet.

Abbildung 16 zeigt einen Vergleich des auf Basis der Einkristalldaten von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  berechneten Pulverdiffraktogramms mit dem gemessenen Diffraktogramm des Ansatzes  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$ . Obwohl sich die beiden Summenformeln unterscheiden, sind die Intensitäten beider Diffraktogramme nahezu identisch. Eine klare Unterscheidung ist somit nur anhand der Gitterkonstanten möglich. Vergleicht man die Gitterkonstante des Kristalls ( $a = 10.9936(3) \text{ \AA}$ ) mit der des Pulvers von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  ( $a = 10.9461(9) \text{ \AA}$ ), so deutete die wesentlich größere Gitterkonstante des Kristalls ebenfalls auf einen höheren Iodgehalt hin, was für die Summenformel  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  spricht. Bei Versuchen, den Datensatz durch Vorgabe der Summenformel  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  zu verfeinern, wurden ebenfalls schlechtere Strukturmodelle erhalten.

Somit ist davon auszugehen, dass sich auf der Oberfläche des Schmelzregulus von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  Kristalle mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  gebildet haben. In diesem Fall würde man im Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  jedoch die Anwesenheit von Fremdphasen erwarten. Da diese nicht zu erkennen sind, wird vermutet, dass die Konzentration der einzelnen  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  Kristalle, welche sich auf der Oberfläche des Schmelzregulus gebildet haben, schlicht zu gering war um pulverröntgenographisch erfasst zu werden.



**Abbildung 16: Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  (positive Intensitäten) mit einem berechneten Diffraktogramm von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  (negative Intensitäten). Unterscheiden lassen sich beide nur anhand der Gitterkonstanten, nicht aber anhand der Intensitäten.**

**Tabelle 7: Kristallographische Daten von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  bei 293 K.**

Summenformel	$\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	1304.88
Farbe	dunkelgrau
Kristallsystem; Messtemperatur $T / \text{K}$	kubisch; 293
Gitterkonstanten	vom Einkristall
$a / \text{Å}$	10.9936(3)
Zellvolumen $V / \text{Å}^3$	1328.68(6)
Raumgruppe; $Z$	$F\bar{4}3m$ (No. 216); 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	26.164
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	6.5211
Diffraktometer; Strahlung	Gemini R-Ultra; $\text{MoK}\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
$2\theta$ Bereich $2\theta / ^\circ$	6.42 – 74.04
Absorptionskorrektur	analytisch numerisch nach <i>Clark und Reid</i> [31]
$hkl$ Bereich	$-14 \leq h \leq 11$ ; $-18 \leq k \leq 12$ ; $-18 \leq l \leq 18$
Anzahl Reflexe	1517
symmetrieunabhängige Reflexe	385
symmetrieunabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma I$ )	372
$R_{\text{int}}$ ; $R_\sigma$	0.0242, 0.021
Anzahl der Parameter	35
Strukturlösung	bekannte Anionenlagen
Strukturverfeinerung	ShelXL-97 [35], JANA2006 [18]
Wichtungsschema	$\sigma$
Extinktionskoeffizient ( $G_{\text{iso}}$ )	0.051(8)
$R_1$ ( $I > 3\sigma I$ ); $R_1$ (alle Reflexe)	2.98; 3.09
$wR_2$ ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	8.25; 8.31
GooF ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	1.57; 1.56
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}$ ; $\rho_{\text{max}} / (\text{e Å}^{-3})$	-0.65; 1.25

Angegebene Gütefaktoren beziehen sich auf JANA2006.

**Tabelle 8: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$  für  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  bei 293 K**

Atom	<i>Wyck.</i>	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
I3	16 <i>e</i>	0.25	0.0151(4)	0.0151(4)	0.0151(4)	0.067(2)
Se2	16 <i>e</i>	0.25	0.7699(2)	0.7699(2)	0.7699(2)	0.0348(6)
Se1	16 <i>e</i>	1	0.38048(3)	0.38048(3)	0.38048(3)	0.0228(1)
Si1	4 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0153(3)
Ag1	24 <i>g</i>	0.63(1)	0.5263(5)	0.25	0.25	0.087(2)
Ag1 <sup>m</sup>	48 <i>h</i>	---	0.5353	0.2491	0.2505	---
Ag2	48 <i>h</i>	0.267(5)	0.1688(6)	0.1688(6)	0.9909(9)	0.102(2)
Ag2 <sup>m</sup>	48 <i>h</i>	---	0.1786	0.1786	0.9820	---

<sup>m</sup>: Mode Position

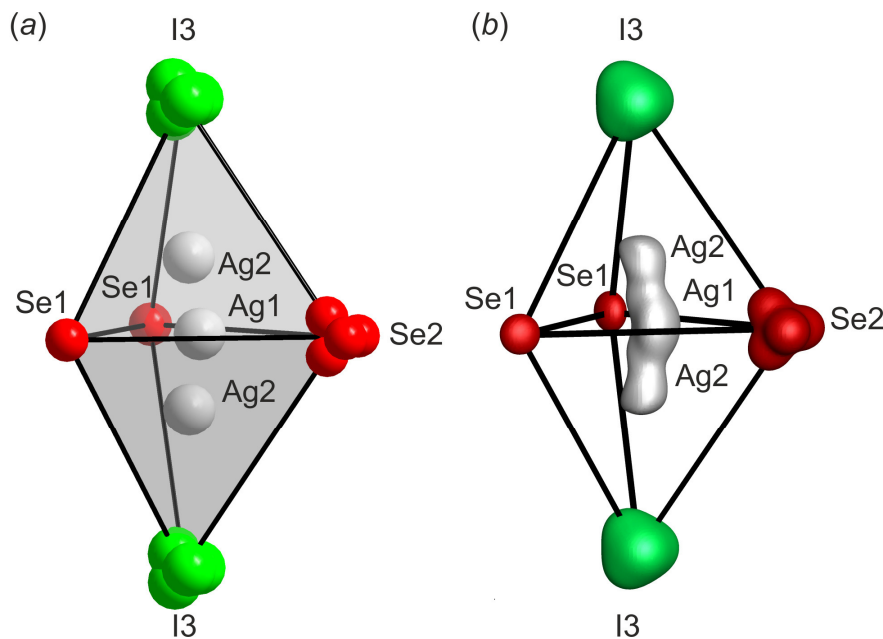
### 6.1.6 Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  kristallisiert kubisch in der azentrischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ,  $Z = 4$  mit  $a = 10.9936(3)$  Å,  $V = 1328.68(6)$  Å<sup>3</sup> (Einkristalldaten bei 293 K) und entspricht dem Aristotyp des Argyroditstrukturtyps. Das Anionenteilgitter gleicht im Wesentlichen dem anderer Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , allerdings liegen in  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  an Stelle der für Argyrodite dieser Raumgruppe typischen Lagen 4*a* und 4*d* zwei zu einem Viertel besetzte 16*e*-Lagen vor, welche mit Iod und Selen besetzt sind.

Wie eine Literaturrecherche zeigt, ist der Ersatz einer vierzähligen durch eine 16-zählige Lage kein Einzelfall und wird auch bei anderen Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beobachtet. Beispiele hierfür sind  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ ,  $\text{Cu}_{7.44}\text{SiSe}_{5.44}\text{I}_{0.56}$ ,  $\text{Cu}_{3.48}\text{Cu}_{4.68}\text{GeSe}_6$  und  $\text{Ag}_9\text{AlS}_6$  [7, 16, 85-86]. In  $\text{Ag}_{6.69}\text{GeSe}_5\text{I}_{0.69}$  [87] wurde ebenfalls die Lage 4*c* durch eine zu einem Viertel mit Selen besetzte 16*e*-Lage ersetzt. Zudem verfeinerten die Autoren die Lage I3(4*a*) anharmonisch.

Das Anionenteilgitter von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  lässt sich folgendermaßen beschreiben: Iod (I3, Lage 16*e*) bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die eine Hälfte der Tetraederlücken von Selen (Se2, Lage 16*e*) besetzt und die andere Hälfte tetraedrisch von vier Selenatomen (Se1, 16*e*) umgeben ist. In den Oktaederlücken der von I3 gebildeten kubisch dichtesten Kugelpackung befindet sich Silicium (Si1, Lage 4*b*), welches mit der Lage Se1 ein tetraedrisches Anion  $[\text{SiSe}_4]^{4-}$  bildet. Der Si-Se Abstand beträgt  $d(\text{Si1-Se1}) = 2.2759(4)$  Å. Der Winkel  $\angle(\text{Se1-Si1-Se1})$  beträgt 109.47°. Das Silber innerhalb der Struktur lässt sich durch zwei teilbesetzte Silberlagen Ag1(24*g*) und Ag2(48*h*) beschreiben und befindet sich in einem von Iod

und Selen aufgespannten Doppeltetraeder, vgl. Abbildung 17. Wie anhand der isotropen Darstellung ersichtlich ist, weist  $\text{Ag1}(24g)$  eine trigonal planare und  $\text{Ag2}(48h)$  eine tetraedrische Koordination auf. Da sich die Lage  $24g$  innerhalb der Verknüpfungsfläche zweier flächenverknüpfter Tetraeder befindet, spielt sie für die Diffusion der mobilen Kationen zwischen den einzelnen Tetraedern eine entscheidende Rolle.

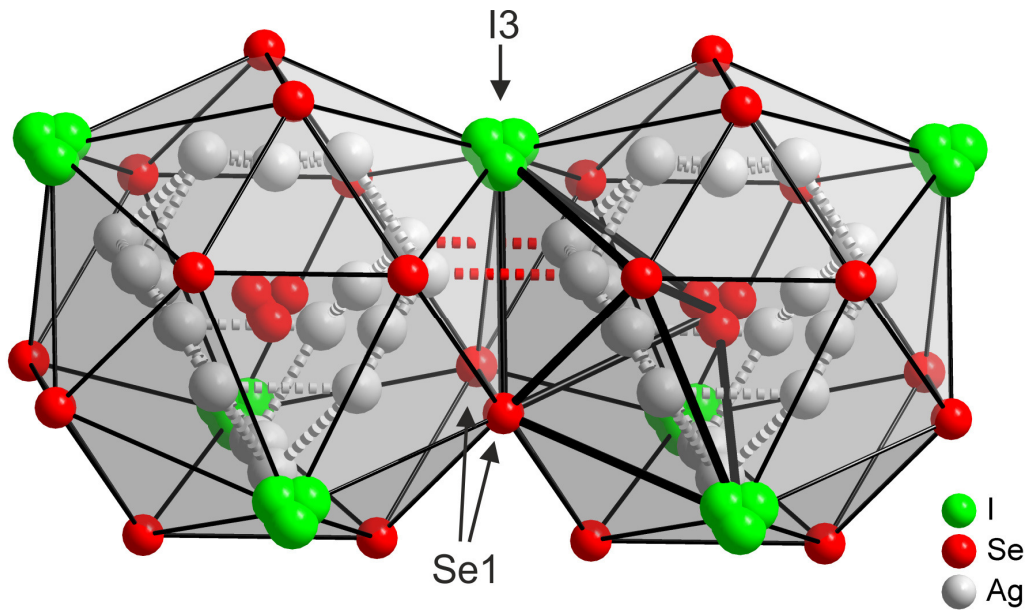


**Abbildung 17: Darstellung von Ag1 und Ag2 in einem aus Selen und Iod aufgespannten Doppeltetraeder (a) isotrope Darstellung, (b) anharmonische Darstellung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%.**

Gemäß der von *Nilges* und *Pfitzner* [16, 8] vorgestellten Klassifizierung, welche allerdings für halogenhaltige Kupfer-Argyrodite erstellt wurde, entspricht  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  dem Typ 1. Für diesen wird von allen vier Typen die schlechteste Ionenleitfähigkeit erwartet.

### 6.1.7 Analyse der Diffusionspfade

Um die bevorzugten Diffusionspfade der Silberionen in  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  zu ermitteln, erfolgte eine Analyse verschiedener  $2D$ -j.p.d.f.-Karten bei 293 K. Die Abschätzung der Energiebarrieren zwischen den einzelnen Silberpositionen erfolgte durch Bestimmung der effektiven Einteilchenpotentiale zwischen den einzelnen Modepositionen, vgl. Abbildung 20.



**Abbildung 18: Benachbarte Friauf-Polyeder in  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$ .** Für eine bessere Übersicht sind die Atome isotrop dargestellt. An Stelle von vollbesetzten vierzähligen Lagen erfolgte die Beschreibung von I3 und Se2 jeweils durch eine zu einem Viertel besetzte  $16e$  Lage. Im rechten Friauf-Polyeder ist ein einzelner Doppeltetraeder angedeutet. Grau gestrichelte Linien repräsentieren mögliche Diffusionspfade zwischen den einzelnen Silberlagen innerhalb eines Friauf-Polyeders, rot gestrichelte Linien repräsentieren mögliche Diffusionspfade zwischen zwei angrenzenden Friauf-Polyedern.

**Abstände  $d(\text{Ag}-\text{Ag})$  innerhalb eines Friauf-Polyeders:**

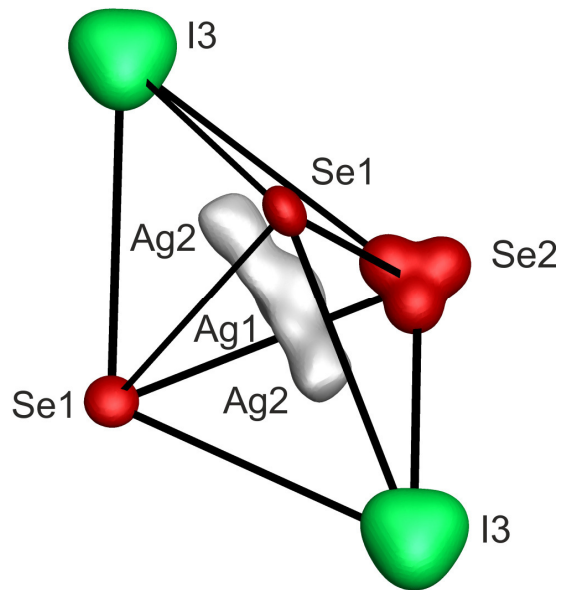
$$d(\text{Ag}1(24g)-\text{Ag}2(48h)) = 1.276(7) \text{ \AA}; d(\text{Ag}1^{\text{m}}(48h)-\text{Ag}2^{\text{m}}(48h)) = 1.116 \text{ \AA};$$

$$d(\text{Ag}1^{\text{m}}(48h)-\text{Ag}2^{\text{m}}(48h)) = 1.137 \text{ \AA}; d(\text{Ag}2(24g)-\text{Ag}2(48h)) = 2.48(1) \text{ \AA};$$

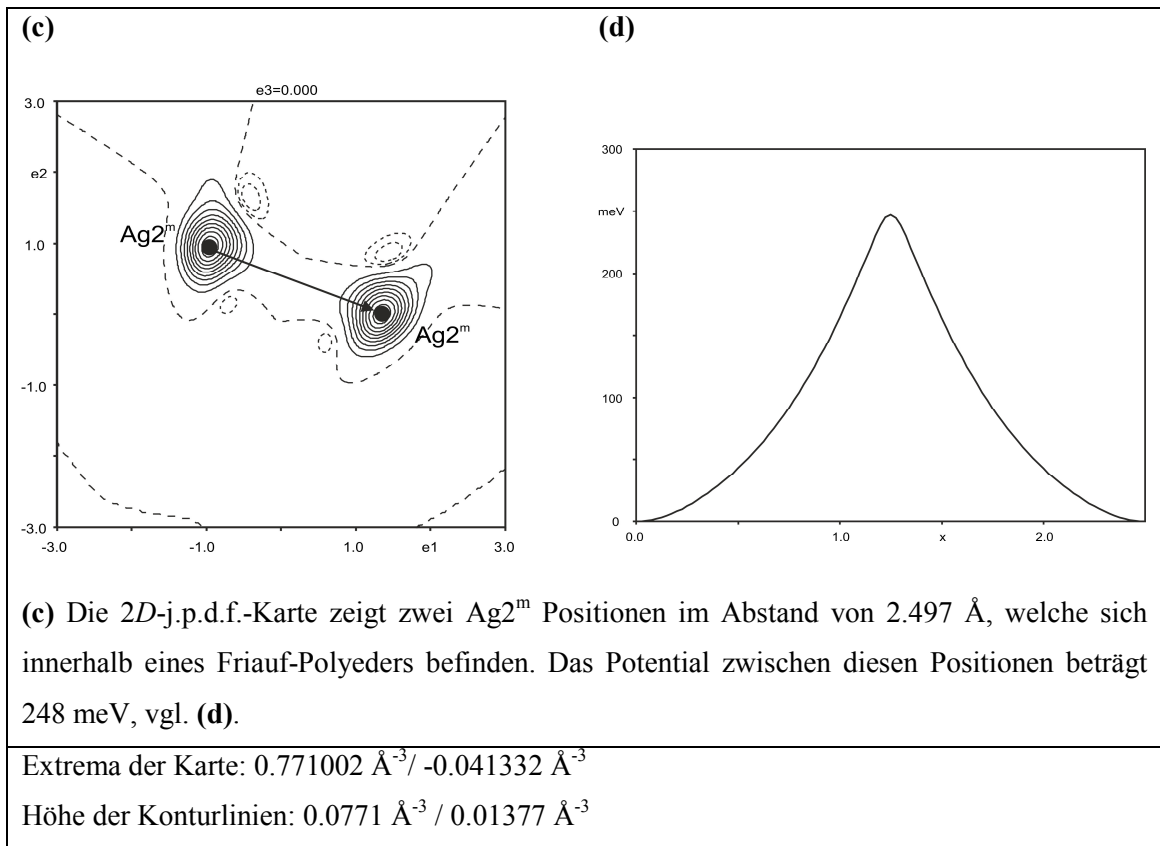
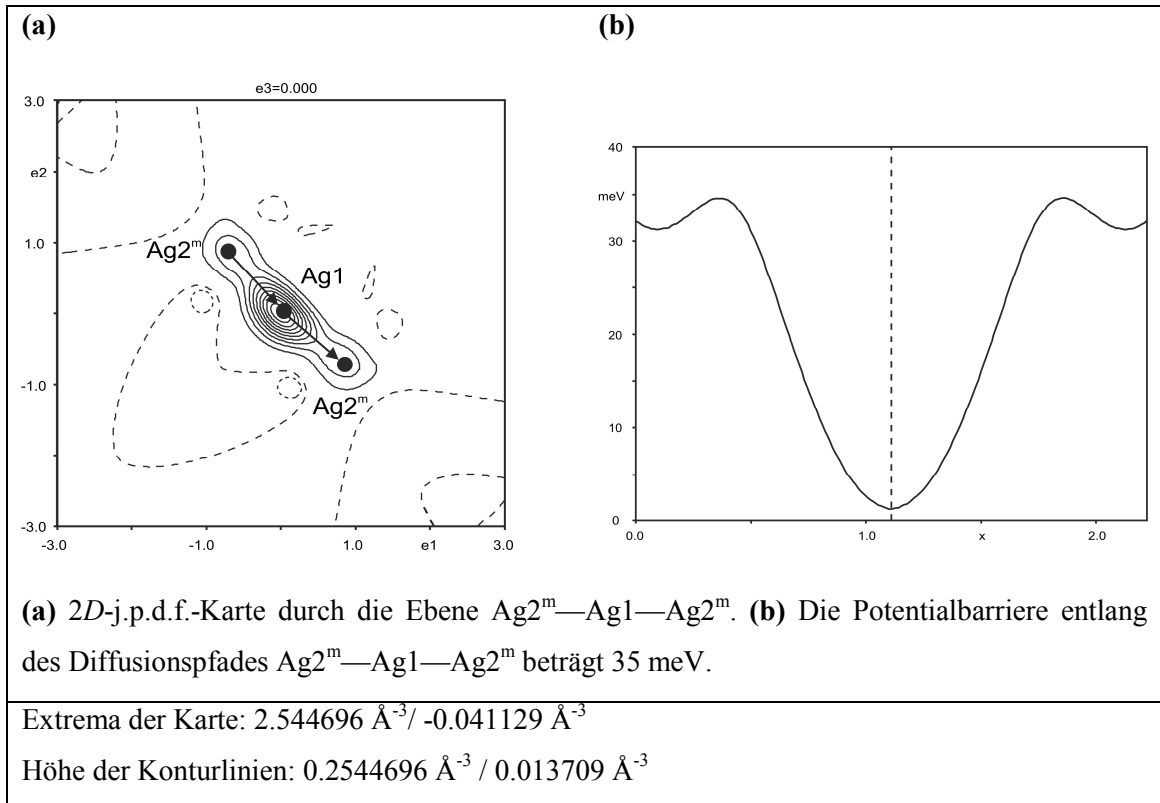
$$d(\text{Ag}2^{\text{m}}(48h)-\text{Ag}2^{\text{m}}(48h)) = 2.497 \text{ \AA}$$

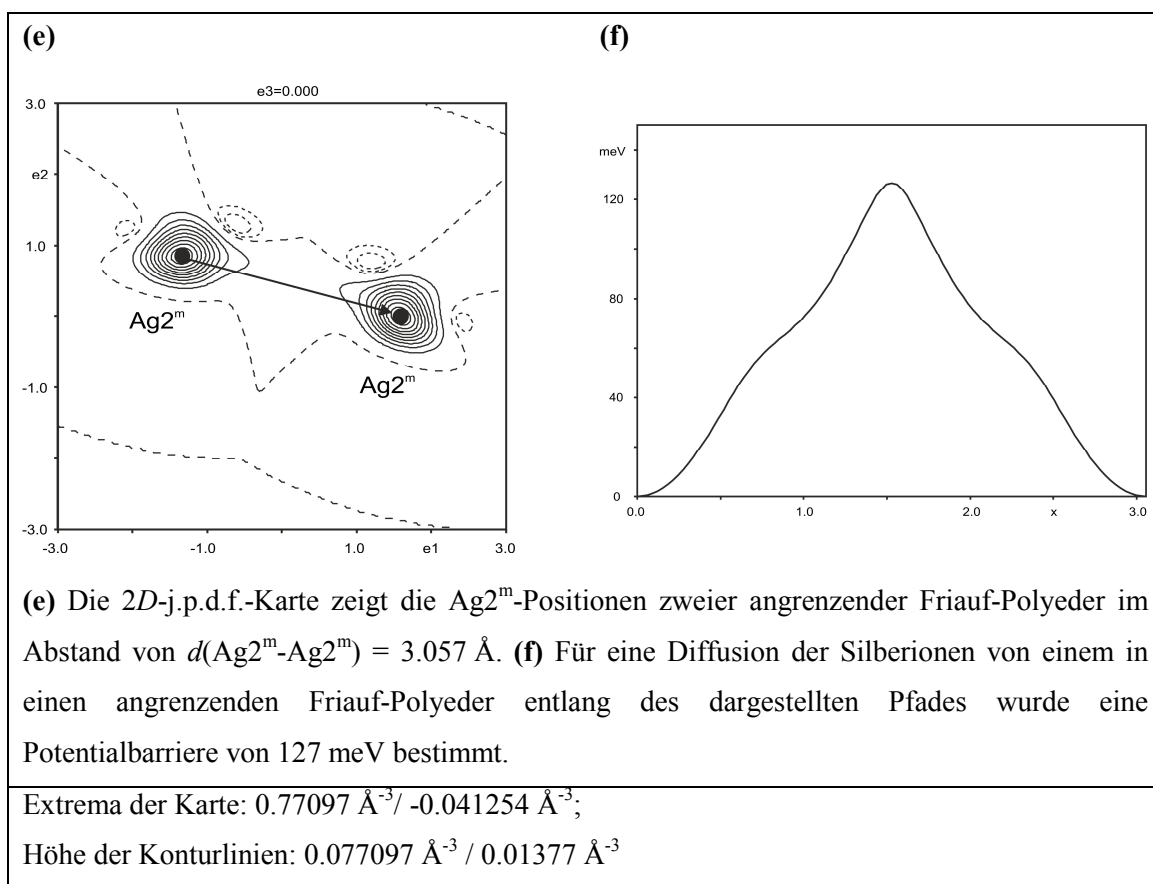
**Abstände  $d(\text{Ag}-\text{Ag})$  zwischen zwei angrenzenden Friauf-Polyedern:**

$$d(\text{Ag}2(48h)-\text{Ag}2(48h)) = 2.77(1) \text{ \AA}; d(\text{Ag}2^{\text{m}}(48h)-\text{Ag}2^{\text{m}}(48h)) = 3.057 \text{ \AA}$$



**Abbildung 19:** 3D-j.p.d.f. eines Doppeltetraeders in  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von 90%. Die Orientierung des Doppeltetraeders entspricht dabei der des in Abbildung 18 angedeuteten Doppeltetraeders.





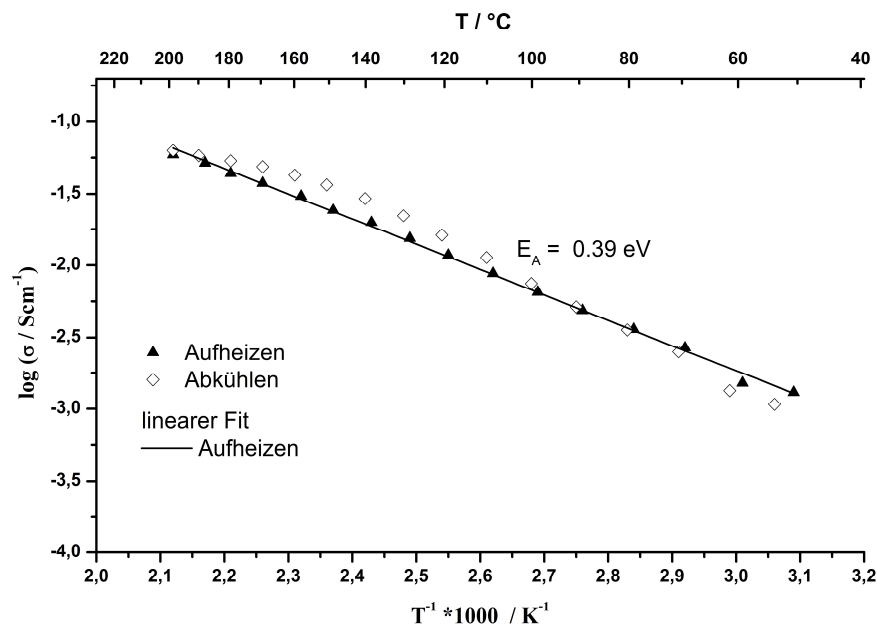
**Abbildung 20 (a-f): 2D- j.p.d.f. Karten und Einteilchenpotentiale von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  bei 293 K. Positive Elektronendichte: durchgezogene Linien; negative Elektronendichte: gestrichelte Linien. Schwarze Punkte in der Karte repräsentieren Modepositionen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte beträgt 90%.**

Wie die Analyse der 2D-j.p.d.f.-Karten zeigt, liegt in  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  vorwiegend eine Diffusion der Silberionen zwischen den direkt benachbarten Lagen  $\text{Ag}1(24g)$  und  $\text{Ag}2(48h)$  vor, die typisch für Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ist. Betrachtet man die Diffusion zwischen den einzelnen Doppeltetraedern, welche das Gerüst eines Friauf-Polyeders bilden, so erscheint diese im Vergleich zu anderen Argyroditen dieser Arbeit eingeschränkt. Des Weiteren liegt auch zwischen den angrenzenden Friauf-Polyedern kein ausgeprägter Diffusionspfad vor. Im Vergleich zu anderen Argyroditen ist für  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  somit nur eine mäßige Ionenleitfähigkeit zu erwarten.

### 6.1.8 Impedanzspektroskopie

Da  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  von allen Ansätzen die höchste Reinheit aufwies, wurden Impedanzmessungen an diesem Ansatz vorgenommen. Die Messungen erfolgten im Frequenzbereich von 1 Hz – 1 MHz und im Temperaturbereich von 50 °C – 200 °C. Es wurde eine Anregungsspannung von 100 mV verwendet. Die Dicke des Presslings betrug 0.75 mm, die Kontaktierung erfolgte mit Goldelektroden. Für  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  wurde eine Gesamtleitfähigkeit von  $\sigma = 1.30 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  bei 50 °C und  $5.92 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  bei 198 °C bestimmt (Werte des zweiten Aufheizzyklus). Anhand einer Arrhenius-Auftragung konnte eine Aktivierungsenergie von 0.39 eV bestimmt werden, vgl. Abbildung 21.

Wie die gemessenen Leitfähigkeiten zeigen, handelt es sich bei  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  bereits um einen guten Ionenleiter. Im Vergleich zu anderen Silber-Argyroditen dieser Arbeit ist die Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  eher gering.



**Abbildung 21:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_{7.5}\text{SiSe}_{5.5}\text{I}_{0.5}$  im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C. Dargestellt sind die Werte des zweiten Aufheiz- und Abkühlzyklus. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte anhand des Aufheizzyklus.

## 6.2 Die Verbindung $\text{Ag}_7.6\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$

### 6.2.1 Überblick

Neben Elementen der III, IV und V Hauptgruppe sind, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, auch einzelne Übergangselemente in der Lage, die Rolle der mehrwertigen Kationen  $B^{\text{n}+}$  in Argyroditen  $A^{\text{m}+}_{(12-n-y)/m}B^{\text{n}+}Q^{2-}_{6-y}X^{\text{r}}_y$  zu übernehmen. Bisher kannte man nur Argyrodite mit  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$ . Wie die argyroditbildenden Hauptgruppenelemente  $B$  können auch die genannten Übergangselemente mit einem Chalkogen ein tetraedrisches Anion bilden. Bisher wurden nur die ternären Argyrodite  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  [10] und  $\text{Ag}_7\text{BS}_6$  ( $B = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) [57], sowie quaternäre Argyrodite mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{7-y}\text{TaSe}_{6-y}\text{I}_y$  ( $y = 0-1$ ) untersucht. Ob es sich bei den mehrwertigen Kationen  $B^{\text{n}+}$  um ein Hauptgruppen- oder um ein Übergangselement handelt, hat anscheinend keinen großen Einfluss auf die Struktur des jeweiligen Argyrodits. So zeigen sowohl  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  [57] als auch  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  mehrere Phasenumwandlungen. Von  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  sind drei Modifikationen bekannt. Bei Raumtemperatur kristallisiert es kubisch in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216), mit  $a = 10.6280(7)$  Å ( $\gamma$ -Phase) [10]. Bei 286 K zeigt  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  eine Phasenumwandlung und kristallisiert unterhalb dieser Temperatur orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) mit  $a = 15.095$  Å,  $b = 7.462$  Å und  $c = 10.641$  Å [57]. DSC-Messungen zeigen, dass bei 205 K eine weitere Phasenumwandlung stattfindet. Die Struktur der Modifikation unterhalb dieser Temperatur ist jedoch bisher unbekannt. Die reine Ionenleitfähigkeit für  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  wird mit  $\log_{10}(\sigma_{\text{Ag}^+}) = -1.9$  ( $\sigma_{\text{Ag}^+} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) bei 23 °C und  $\log_{10}(\sigma_{\text{Ag}^+}) = -0.9$  ( $\sigma_{\text{Ag}^+} = 1.26 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) bei 149 °C angegeben. Die Aktivierungsenergie beträgt 0.18 eV [10]. Wie diese Leitfähigkeiten zeigen, handelt es sich bei dem ternären Argyrodit  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  bereits um einen sehr guten Ionenleiter.

Es stellte sich die Frage, ob auch ein iodhaltiger, quaternärer Argyrodit  $\text{Ag}_{8-y}\text{TiS}_{6-y}\text{I}_y$  existiert und welche Eigenschaften, vor allem welche Ionenleitfähigkeit dieser besitzt.

### 6.2.2 Synthese

Zunächst wurde versucht, einen Argyrodit mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_7\text{TiS}_5\text{I}$  im Zuge einer Hochtemperatursynthese darzustellen. Die Synthese erfolgte aus den Elementen Ag, Ti, S sowie AgI im Verhältnis 6:1:5:1 in einer evakuierten Quarzglasampulle. Dazu wurden die Edukte in einer Achatreibschale miteinander verrieben und bei 1000 °C weitgehend aufgeschmolzen. Anschließend wurde der Ansatz abgekühlt, erneut homogenisiert und zwei Wochen bei 700 °C getempert. Nach dieser Zeit wurde ein grauer Schmelzregulus erhalten, auf dessen Oberfläche sich graue, gegen Luft und Feuchtigkeit stabile Kristalle gebildet hatten.

Im Zuge weiterer Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, dass die tatsächliche Zusammensetzung des erhaltenen Argyrodits von der erhofften Zusammensetzung  $\text{Ag}_7\text{TiS}_5\text{I}$  abweicht. Um die tatsächliche Zusammensetzung des Argyrodits zu bestimmen, wurden mehrere Ansätze mit unterschiedlichen Zusammensetzungen dargestellt und mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Zusammensetzung der Ansätze  $\text{Ag}_{8-y}\text{TiS}_{6-y}\text{I}_y$  wurde im Bereich von  $y = 0 - 1$  in Schritten von 0.1 variiert. Die bereits beschriebene Synthese wurde dabei weitgehend beibehalten. Zuerst wurden die Ansätze auf 800 °C aufgeheizt, das Tempern erfolgte dann bei 650 °C für 9 Tage.

### 6.2.3 Pulverdiffraktometrie

Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_7\text{TiS}_5\text{I}$  zeigt, dass neben AgI eine weitere, kubische Phase mit den Gitterkonstanten  $a = 10.662(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1212.3(2) \text{ \AA}^3$  vorliegt, die auf die Bildung eines Argyrodits hindeutet. Vergleicht man die Gitterkonstante des gebildeten Argyrodits mit der von  $\gamma\text{-Ag}_8\text{TiS}_6$  ( $a = 10.6280(7) \text{ \AA}$ ) [10], so stellt man fest, dass diese deutlich größer ist. Dies ist ein Zeichen dafür, dass sich tatsächlich ein quaternärer Argyrodit gebildet hat. Da im Pulverdiffraktogramm jedoch noch die Nebenphasen AgI und  $\text{Ti}_{0.83}\text{S}_2$  vorliegen, ist anzunehmen, dass lediglich eine partielle Substitution stattgefunden hat. Dies konnte auch durch eine vorläufige Einkristallstrukturanalyse eines aus dem Ansatz  $\text{Ag}_7\text{TiS}_5\text{I}$  stammenden Kristalls bestätigt werden. Diese Einkristallstrukturanalyse zeigte ebenfalls, dass sich ein quaternärer Argyrodit gebildet hat, der in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) kristallisiert und auf den Lagen  $4a$  und  $4d$  eine Schwefel/Iod Mischbesetzung aufweist. Anhand der Strukturverfeinerung wurde eine vorläufige Summenformel von  $\text{Ag}_{7.54}\text{TiS}_{5.54}\text{I}_{0.46}$  ermittelt. Diese Angabe muss zunächst jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da man bei der Strukturverfeinerung vor dem grundsätzlichen Problem steht, dass man weder den Iodgehalt noch den Silbergehalt des Argyrodits kennt. Aufgrund der Elektroneutralität der Verbindung sind beide voneinander abhängig. Diese Parameter anhand der Strukturverfeinerung zu ermitteln ist nicht trivial, da dies aufgrund mehrerer Faktoren, wie z.B. einer Vielzahl von teilbesetzten Silberlagen, welche stark delokalisiert sind, sowie der Schwefel/Iod Mischbesetzung zweier Lagen erschwert wird. Dieses Unkenntnis kann auch zu einer falschen Lösung führen.

Um die tatsächliche Summenformel des Argyrodits zu ermitteln, wurde die Zusammensetzung gemäß der nachstehenden Tabelle 9 variiert und die Syntheseprodukte mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Auswertung der Diffraktogramme, vgl. Tabelle 9, zeigte, dass sich in allen Fällen kubische Argyrodite gebildet haben. Die Ansätze  $\text{Ag}_{8-y}\text{TiS}_{6-y}\text{I}_y$  mit  $y = 0.0 - 0.4$  erwiesen sich als phasenrein. In allen Ansätzen mit einem höheren Iodgehalt  $y = 0.5 - 1$  wurden anhand der Pulverdiffraktogramme neben einem Argyrodit auch Silberiodid und zum

Teil weitere Fremdphasen gefunden. Es ist anzumerken, dass aufgrund der Stöchiometrie in all den Fällen, in denen auch AgI gefunden wurde, weitere Nebenprodukte vorhanden sein müssen. Aufgrund ihrer geringen Konzentrationen oder ihrer schlechten Kristallinität sind diese jedoch nicht immer im Pulverdiffraktogramm auffindbar. Vergleicht man die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Gitterkonstanten für die Randphase  $\gamma\text{-Ag}_8\text{TiS}_6$  mit  $a = 10.620(2)$  Å, so stimmt dieser Wert mit dem Literaturwert von  $a = 10.6280(7)$  Å überein. Betrachtet man den Verlauf der Gitterkonstante  $a$  (vgl. Tabelle 9), so stellt man fest, dass diese mit einem steigenden Iodgehalt von  $y = 0.0 - 0.4$  bzw. von  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  bis  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  ansteigt. Da all diese Ansätze phasenrein sind, lässt sich dieses Verhalten mit einer Phasenbreite nahe der Randphase  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  interpretieren. In den Ansätzen mit  $y = 0.5$  bis  $y = 0.6$  bleiben die Gitterkonstanten des Argyrodits nahezu konstant und in den Pulverdiffraktogrammen ist die Bildung von AgI und z.T. auch weiterer Nebenphasen zu erkennen. Die Abweichungen der Gitterkonstanten liegen innerhalb von  $3\sigma$ . Das heißt, dass sich in diesem Bereich stets ein Argyrodit mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bildet, der von Nebenphasen begleitet wird. Interessant ist, dass ab einem Iodgehalt von  $y > 0.8$  die Gitterkonstanten erneut leicht ansteigen. Da sich diese Ansätze jedoch nicht als phasenrein erwiesen, ist eine Interpretation schwierig.

**Tabelle 9: Pulverauswertung  $\text{Ag}_{8-y}\text{TiS}_{6-y}\text{I}_y$  ( $y = 0 - 1$ )**

Zusammensetzung	Symmetrie	Gitterkonstante $a/\text{Å}$	Nebenphasen [PDF-Nr.]
$\text{Ag}_8\text{TiS}_6$	$cF$	10.620(2)	keine
$\text{Ag}_{7.9}\text{TiS}_{5.9}\text{I}_{0.1}$	$cF$	10.631(2)	keine
$\text{Ag}_{7.8}\text{TiS}_{5.8}\text{I}_{0.2}$	$cF$	10.643(1)	keine
$\text{Ag}_{7.7}\text{TiS}_{5.7}\text{I}_{0.3}$	$cF$	10.654(1)	keine
$\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$	$cF$	10.662(2)	keine
$\text{Ag}_{7.5}\text{TiS}_{5.5}\text{I}_{0.5}$	$cF$	10.667(2)	AgI [9-399]
$\text{Ag}_{7.4}\text{TiS}_{5.4}\text{I}_{0.6}$	$cF$	10.666(2)	evtl. AgI [9-399]
$\text{Ag}_{7.3}\text{TiS}_{5.3}\text{I}_{0.7}$	$cF$	10.655(3)	$\text{Ag}_3\text{SI}$ [84-1168]
$\text{Ag}_{7.2}\text{TiS}_{5.2}\text{I}_{0.8}$	$cF$	10.672(1)	AgI [9-399]
$\text{Ag}_{7.1}\text{TiS}_{5.1}\text{I}_{0.9}$	$cF$	10.672(1)	AgI [9-399]
$\text{Ag}_7\text{TiS}_5\text{I}$	$cF$	10.6840(1)	AgI [9-399]; $\text{Ti}_{1.083}\text{S}_2$ [84-372]

## 6.2.4 Thermische Untersuchungen

Um das thermische Verhalten von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  zu charakterisieren, wurde eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 50 ° – 1000 °C durchgeführt, vgl. Abbildung 22. Die Verbindung schmilzt kongruent bei 742 °C (onset, erste Aufheizkurve) bzw. kristallisiert bei 701 °C (onset, erste Abkühlkurve). Weitere thermische Effekte wurden nicht beobachtet. Der Schmelzpunkt von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  weicht somit deutlich von dem in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt für  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  ab, der mit 795 °C angegeben wird [18]. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass eine neue Verbindung gebildet wurde.

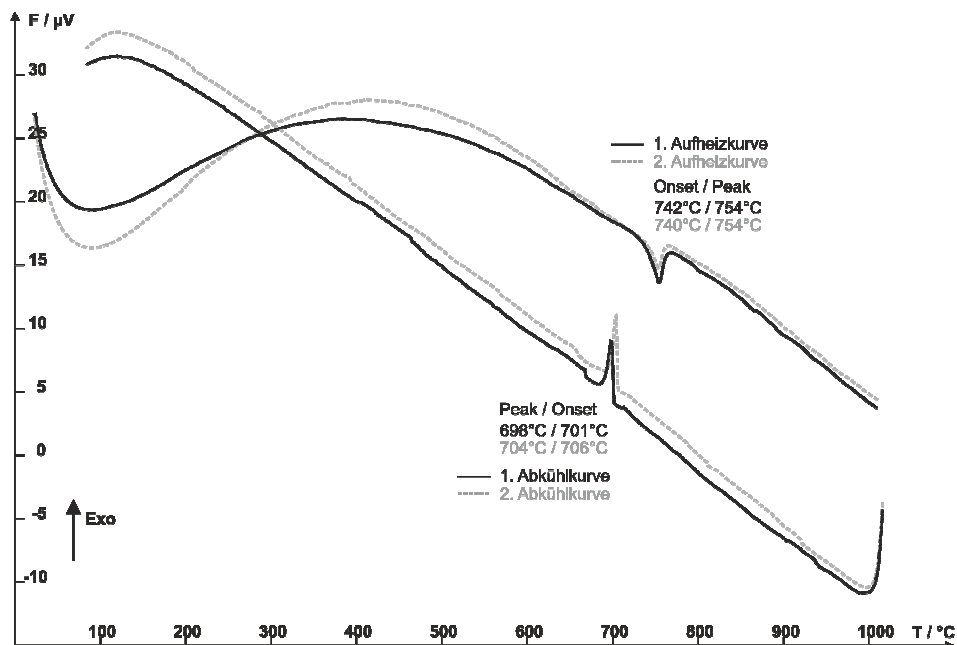


Abbildung 22: DTA von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  im Temperaturbereich von 50 °C– 1000 °C

## 6.2.5 Einkristallstrukturanalyse

Ein Kristall aus dem Ansatz  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  wurde an einem Stoe IPDS I bei Raumtemperatur gemessen. Es erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur mit den Programmen X-SHAPE [29] und X-RED [28]. Die Strukturlösung erfolgte in der azentrischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) unter Verwendung des Programms Sir92 [33], mit direkter Methoden gelöst. Für die Strukturverfeinerung wurden die Programme SHELX-97 [35] und JANA2006 [18] verwendet. Mit Hilfe des Programms STRUCTURE-TIDY wurden die Lagen in die Standardaufstellung überführt. Neben den für Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  typischen Lagen 24g und 48h wurde eine weitere Silberlage 24f aus den Restelektronendichtemaxima bestimmt. Aufgrund der Zusammensetzung des Ansatzes wurde vermutet, dass eine Schwefel/Iod- Mischbesetzung

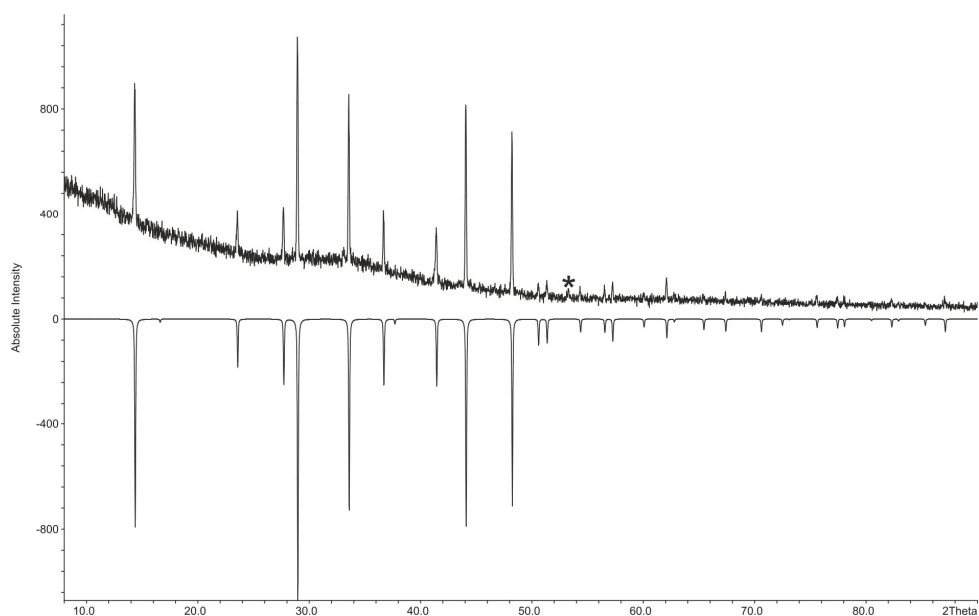
vorliegt. Dies zeigte sich auch im Verlauf der Einkristallrechnung an den Besetzungsfaktoren der Lagen  $4a$  und  $4d$ . Um diese zu verfeinern wurden in JANA2006 die beiden Gleichungen  $\text{ai}[I3] = 0.041667 - \text{ai}[S3]$  und  $\text{ai}[I2] = 0.041667 - \text{ai}[S2]$  verwendet. Um dabei die Elektroneutralität der Verbindung zu wahren wurde folgende Gleichung angewendet:

$$\text{ai}[\text{Ag}1] = \text{ai}[I3] + \text{ai}[I2] + 2*\text{ai}[S1] + 2*\text{ai}[S2] + 2*\text{ai}[S3] - 4*\text{ai}[\text{Ti}1] - \text{ai}[\text{Ag}2] - \text{ai}[\text{Ag}3]$$

Die Strukturverfeinerung konvergierte unter Verwendung nicht harmonischer Parameter 4. Ordnung bei einem  $R_1$ -Wert von 5.13% und einem  $wR_2$ -Wert von 11.37% für alle 224 symmetrieunabhängigen Reflexe und 38 Parameter. Die verfeinerte Zusammensetzung lautet  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$ . Obwohl in diesem Fall das Reflex/Parameter-Verhältnis eher gering ist, ist das Ergebnis der Strukturverfeinerung vernünftig.

Anhand der ermittelten Einkristallstrukturdaten wurde ein Pulverdiffraktogramm berechnet. Wie Abbildung 23 zeigt, stimmt dieses gut mit dem für  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  gemessenen Pulverdiffraktogramm überein.

Die kristallographischen Daten der Einkristallmessung von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die Lageparameter sind in Tabelle 11 aufgeführt. Im Anhang A4.2 befinden sich die anisotropen (Tabelle A 4.2.1) und anharmonischen Auslenkungsparameter (Tabellen A 4.2.2 und A 4.2.3) sowie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (Tabelle A 4.2.4).



**Abbildung 23:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten). Der mit einem Stern markierte Reflex konnte nicht zugeordnet werden.

**Tabelle 10:** Kristallographische Daten von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bei 293 K

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ag}_{7.642}\text{TiS}_{5.642}\text{I}_{0.358}$
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	1098.5
Farbe	grau
Kristallsystem; Messtemperatur $T / \text{K}$	kubisch; 293
Gitterkonstante	aus Pulverdaten
$a / \text{Å}$	10.662(2)
Zellvolumen $V / \text{Å}^3$	1212.2(3)
Raumgruppe; $Z$	$F\bar{4}3m$ (No. 216); 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	14.519
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	6.0167
Diffraktometer; Strahlung	STOE IPDS I; Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
Winkelbereich $\varphi / ^\circ$ ; Inkrement $\Delta\varphi / ^\circ$	0 – 190.4, 1.6
Bildplattenabstand $d / \text{mm}$	50
Belichtungszeit pro Platte $t / \text{min}$	6
2Theta Bereich $2\theta / ^\circ$	6.56 – 59.76
Absorptionskorrektur	numerisch X-RED [28], X-SHAPE [29]
$hkl$ Bereich	$-15 \leq h \leq 15; -15 \leq k \leq 15; -15 \leq l \leq 14$
Anzahl Reflexe	3389
symmetrieunabhängige Reflexe	224
symmetrieunabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma I$ )	202
$R_{\text{int}}; R_{\sigma}$	0.0492; 0.0129
Anzahl der Parameter	38
Strukturlösung	bekannte Anionenlagen
Strukturverfeinerung	ShelXL-97 [35], JANA2006 [18]
Wichtungsschema	$\sigma$
$R_1 (I > 3\sigma I); R_1$ (alle Reflexe)	0.0451; 0.0513
$wR_2 (I > 3\sigma I); wR_2$ (alle Reflexe)	0.1115; 0.1137
GooF ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	2.11; 2.02
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}; \rho_{\text{max}} / (\text{e Å}^{-3})$	-1.42; 0.56

Angegebene Gütefaktoren beziehen sich auf JANA2006.

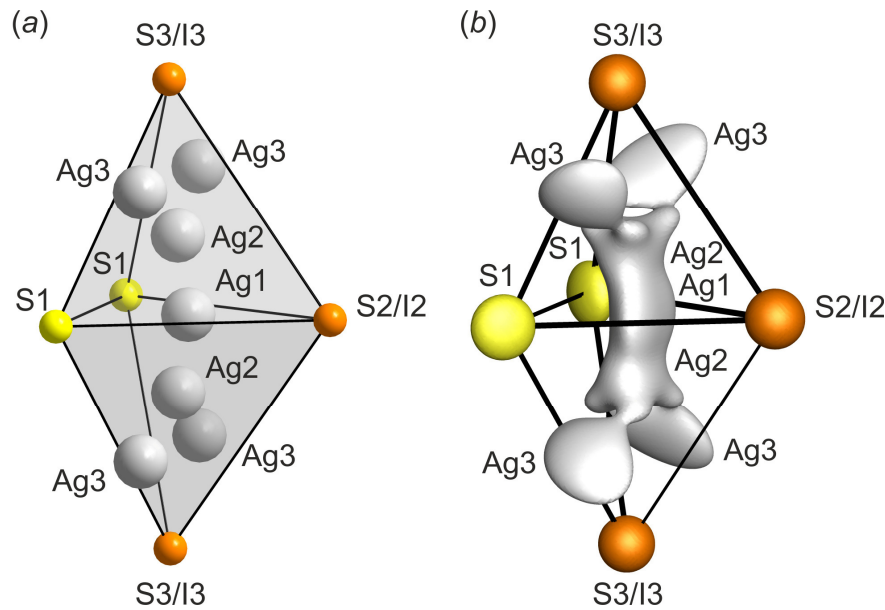
**Tabelle 11: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$  für  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bei 293 K**

Atom	Wyck.	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
I3	4 <i>a</i>	0.193(7)	0	0	0	0.046(1)
S3	4 <i>a</i>	0.807(7)	0	0	0	0.046(1)
I2	4 <i>d</i>	0.164(7)	0.75	0.75	0.75	0.052(1)
S2	4 <i>d</i>	0.836(7)	0.75	0.75	0.75	0.052(1)
S1	16 <i>e</i>	1	0.3772(2)	0.3772(2)	0.3772(2)	0.0481(5)
Ti1	4 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0197(4)
Ag1	24 <i>g</i>	0.46(3)	0.9711(4)	0.75	0.75	0.140(5)
Ag1 <sup>m</sup>	24 <i>g</i>	---	0.9715	0.7500	0.7500	---
Ag2	48 <i>h</i>	0.30(1)	0.834(1)	0.834(1)	0.987(2)	0.198(5)
Ag2 <sup>m</sup>	24 <i>g</i>	---	0.8198	0.8198	0.9840	---
Ag3	24 <i>f</i>	0.22(1)	0.787(1)	1	1	0.132(5)
Ag3 <sup>m</sup>	48 <i>h</i>	---	0.7822	1.0001	1.0004	---

<sup>m</sup>: Mode Position

Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass die Verbindung  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  kubisch in der azentrischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  mit  $a = 10.6629(9)$  Å und  $V = 1212.3(2)$  Å<sup>3</sup> kristallisiert. Die Struktur entspricht der Hochtemperaturphase des Argyrodit-Strukturtyps. Die Struktur lässt sich wie folgt beschreiben: Die Lage 4*a* wird von Schwefel und Iod (I3/S3) gemischt besetzt und bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Hälfte der Tetraederlücken dieser Packung wird durch die Lage 4*d* beschrieben, die ebenfalls eine Schwefel/Iod Mischbesetzung aufweist (I2/S2). Titan (Ti1, Lage 4*b*) befindet sich in den Oktaederlücken der kubisch dichtesten Packung und wird tetraedrisch von vier Schwefelatomen auf der Lage (S1, 16*e*) koordiniert. Der Abstand innerhalb des [TiS<sub>4</sub>]- Tetraeders beträgt  $d(\text{Ti-S}) = 2.268(2)$  Å. Der Winkel  $\angle(\text{S1-Ti1-S1})$  beträgt aufgrund der Lagesymmetrie 109.47°.

Das Silber innerhalb der Struktur ist stark fehlgeordnet und besetzt partiell die Lagen 24*g* (Ag1) und 48*h* (Ag2). Neben diesen beiden Lagen, die bei sehr vielen Argyroditen dieser Raumgruppe besetzt sind, findet man in  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  eine weitere teilbesetzte Silberlage Ag3 (24*f*).



**Abbildung 24: Strukturausschnitte von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$ . (a) isotrope Darstellung, (b) anharmonische Darstellung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%.**

Diese Lage besitzt eine trigonal planare Koordination und besetzt 12 der 28 Dreiecksflächen, welche einen Friauf-Polyeder um die Lage  $4d$  beschreiben, vgl. Abbildung 25. Jede dieser von  $\text{Ag}_3$  besetzten Dreiecksflächen wird von zwei  $\text{S}_1$ -Lagen ( $16e$ ) und einer  $\text{S}_3/\text{I}_3$ -Lage ( $4a$ ) aufgespannt. Wie aus Abbildung 25 weiter ersichtlich ist, befindet sich die Lage  $\text{Ag}_3$  direkt auf der Verknüpfungsfläche zweier Friauf-Polyeder. Es ist anzunehmen, dass der Lage  $\text{Ag}_3$  somit eine wichtige Rolle bei der Diffusion der Silberionen von einem Friauf-Polyeder in den nächsten zuteil wird. Für die Ionenleitung der Verbindung ist dies entscheidend, da dadurch die Möglichkeit gegeben ist, dass sich die Diffusion über den gesamten Kristall hinweg erstreckt. Welche Bedeutung die Lage  $\text{Ag}_3$  ( $24f$ ) für die Ionenleitung der Verbindung hat wird klar, wenn man sowohl die beiden aneinander angrenzenden Friauf-Polyeder (Abbildung 25) als auch den anharmonisch dargestellten Doppeltetraeder mit der entsprechenden Orientierung betrachtet (Abbildung 26).

Versucht man die Verbindung  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  in das von *Nilges und Pfitzner* vorgeschlagene Konzept, welches allerdings für halogenhaltige Kupfer-Argyrodite erstellt wurde, einzuordnen, so entsprechen die Silberlagen in  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  dem Typ 4, für welchen eine mäßige Ionenleitfähigkeit prognostiziert wird. Um herauszufinden, inwiefern dies auch für  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  zutrifft, werden im Folgenden die einzelnen Diffusionspfade genauer betrachtet.

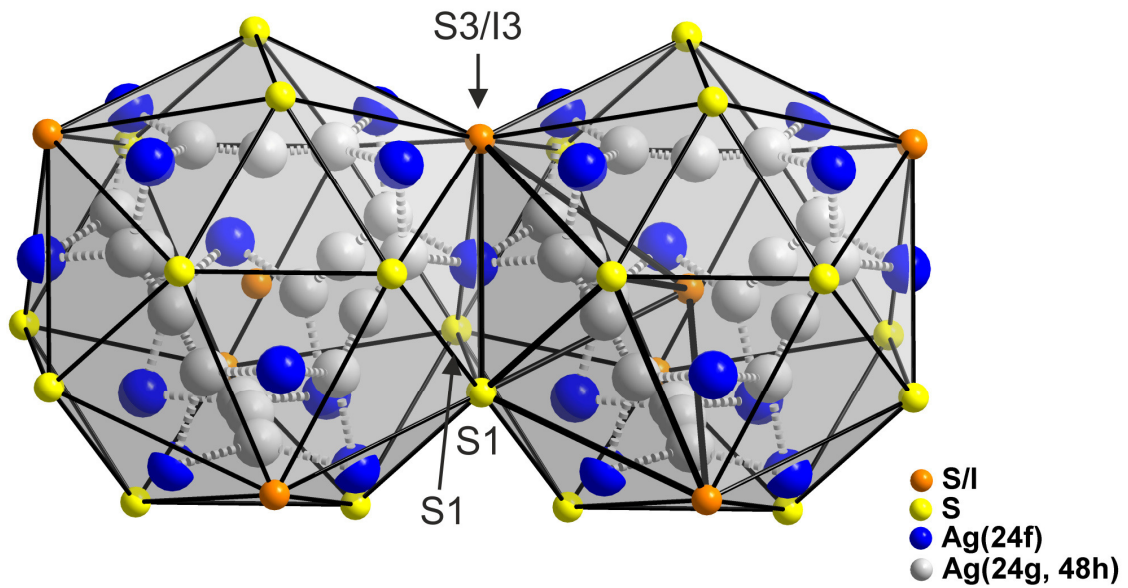


Abbildung 25: Benachbarte Friauf-Polyeder in  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$ . Aus Gründen der Übersicht sind die Atome isotrop dargestellt. Im rechten Friauf-Polyeder ist ein einzelner Doppeltetraeder angedeutet. Die Silberlagen Ag1 (24g) und Ag2 (48h) sind grau, die Lage Ag3 (24f) ist blau dargestellt. Grau gestrichelte Linien repräsentieren mögliche Diffusionspfade zwischen den einzelnen Silberlagen. Die Abstände reichen von  $d(\text{Ag1}(24g)\text{-Ag2}(48h)) = 1.263 \text{ \AA}$  bis  $d(\text{Ag2}(48h)\text{-Ag3}(24f)) = 1.875 \text{ \AA}$ .

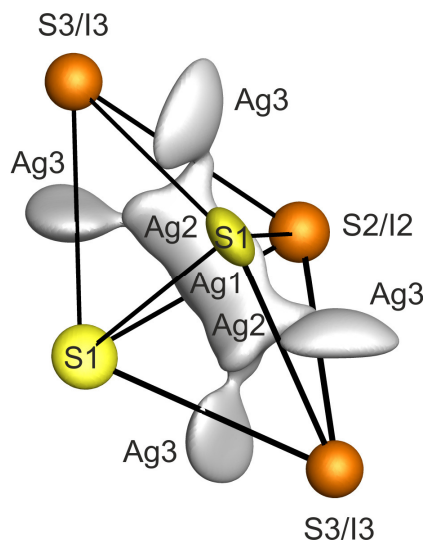


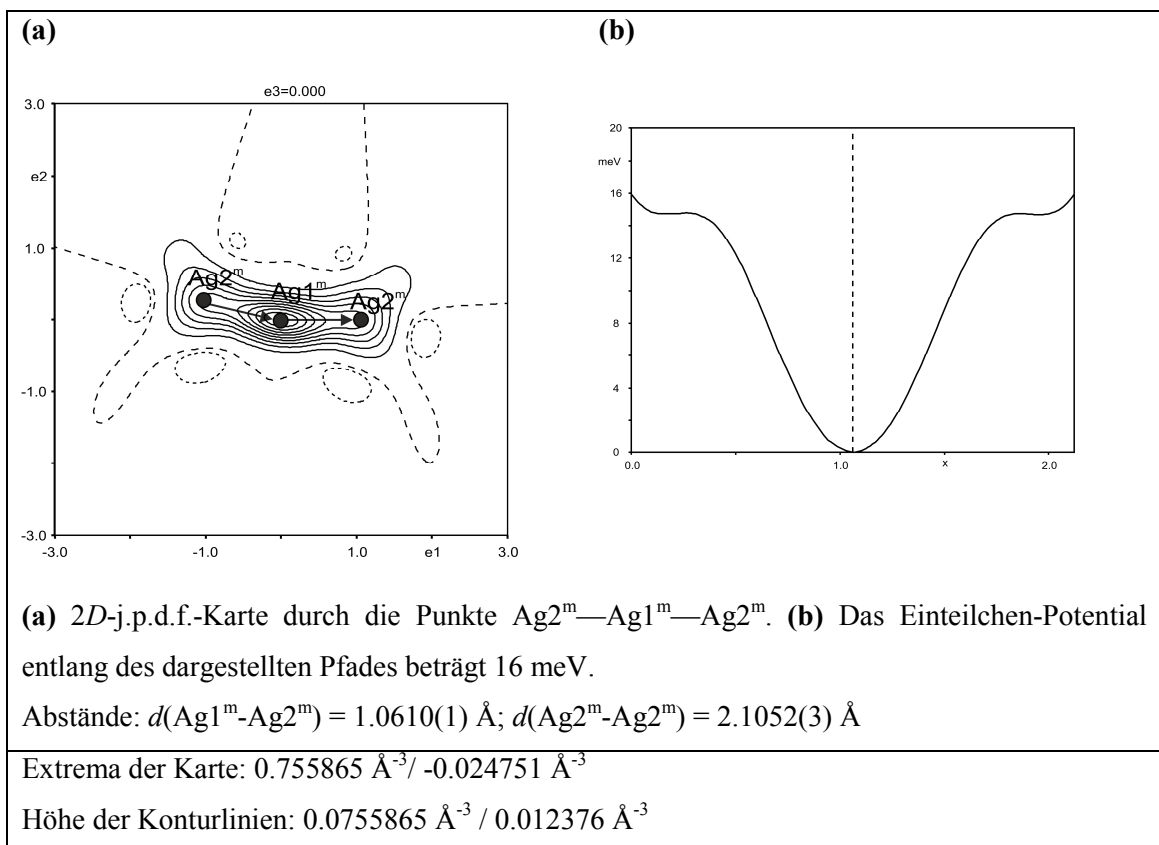
Abbildung 26: 3D-j.p.d.f. eines Doppeltetraeders in  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$ , dargestellt mit einer 90%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Die Orientierung ist mit der des in Abbildung 25 hervorgehobenen Doppeltetraeders vergleichbar.

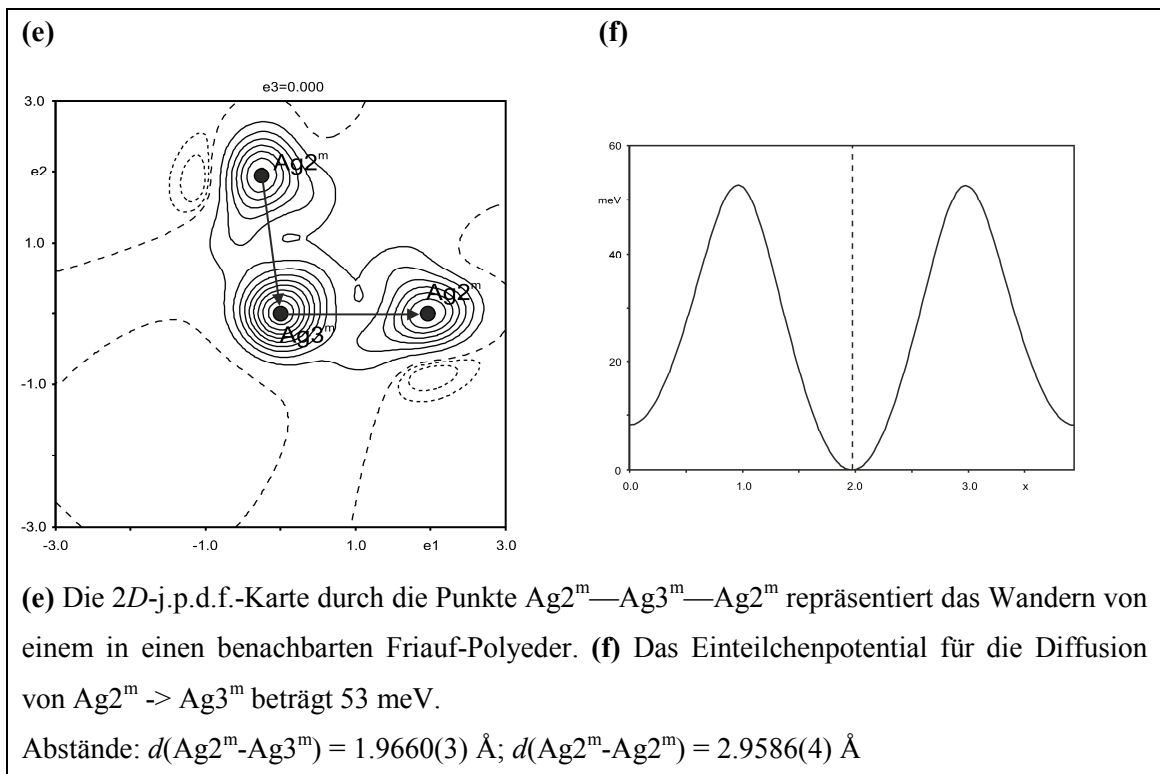
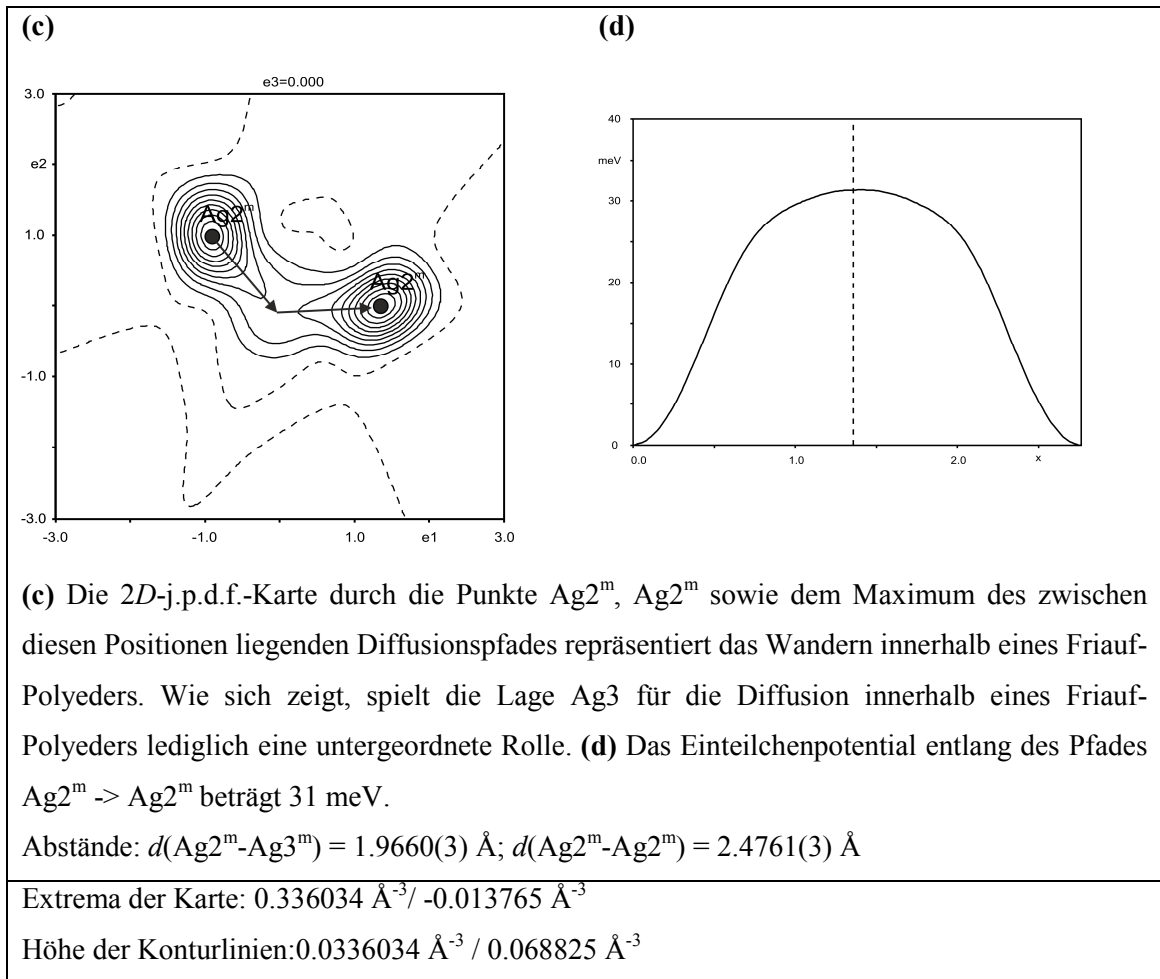
## 6.2.6 Analyse der Diffusionspfade

Mit Hilfe von ausgewählten  $2D$ -j.p.d.f.-Karten bei 293 K wurden die potentiellen Diffusionspfade der Silberionen in  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  genauer betrachtet und die effektiven Einteilchenpotentiale entlang der unterschiedlichen Diffusionswege ermittelt (vgl. Abbildung 27).

Wie die Analyse zeigte, findet in  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  eine für Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  typische Diffusion zwischen den direkt benachbarten Lagen  $\text{Ag}1(24g)$  und  $\text{Ag}2(48h)$  statt. Weiter findet innerhalb eines Friauf-Polyeders eine Diffusion zwischen zwei benachbarten  $\text{Ag}2$  Lagen im Abstand von  $d(\text{Ag}2^{\text{m}}-\text{Ag}2^{\text{m}}) = 2.4761(3) \text{ \AA}$  statt. Der Abstand der Positionen  $\text{Ag}2^{\text{m}}$  und  $\text{Ag}3^{\text{m}}$  mit  $1.9660(3) \text{ \AA}$  ist im Vergleich dazu deutlich kürzer. Dennoch spielt  $\text{Ag}3^{\text{m}}$  bei der Diffusion innerhalb eines Friauf-Polyeders lediglich eine untergeordnete Rolle.

Die Diffusion von einem Friauf-Polyeder in einen benachbarten verläuft dagegen ausgehend von  $\text{Ag}2^{\text{m}}$  über die trigonal-planar koordinierte Position  $\text{Ag}3^{\text{m}}$ , wie anhand der  $2D$ -j.p.d.f.-Karten ersichtlich ist. In allen diesen Fällen wurden extrem niedrige Energiebarrieren für die Silberdiffusion zwischen den betrachteten Lagen bestimmt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  um einen sehr guten Ionenleiter handelt.





Extrema der Karte:  $0.464528 \text{ \AA}^{-3} / -0.019991 \text{ \AA}^3$

Höhe der Konturlinien:  $0.0464528 \text{ \AA}^{-3} / 0.009995 \text{ \AA}^{-3}$

**Abbildung 27 (a-f): 2D- j.p.d.f. Karten und Einteilchenpotentiale von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bei 293 K. Positive Elektronendichte: durchgezogene Linien; negative Elektronendichte: gestrichelte Linien. Schwarze Punkte in der Karte repräsentieren Modepositionen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte beträgt 90%.**

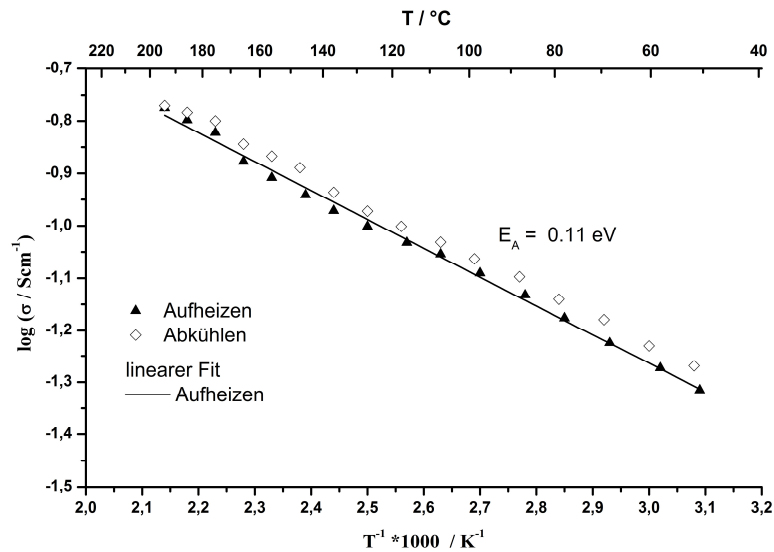
## 6.2.7 Impedanzspektroskopie

Die Ionenleitfähigkeit von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  im Temperaturbereich von  $50^\circ - 200^\circ \text{C}$  wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bestimmt. Dazu wurde die Probe fein gemörsert und zu einem zylindrischen Pressling mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 8 \text{ mm}$  und einer Dicke von  $d = 1.68 \text{ mm}$  verpresst. Um die reine Ionenleitfähigkeit zu bestimmen, erfolgte die Kontaktierung der Probe mit elektronenblockierenden Elektroden aus  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Die Messungen fanden im Frequenzbereich von  $1 \text{ MHz}$  bis  $1 \text{ Hz}$  statt. Da  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ -Elektroden verwendet wurden, betrug die Anregungsspannung  $10 \text{ mV}$ .

Im Temperaturbereich von  $50^\circ \text{C}$  bis  $160^\circ \text{C}$  zeigten die Nyquist-Spektren von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  einen Halbkreis, der bei niedrigen Frequenzen in einen linearen Ast übergeht. Dieser Verlauf ist bei der Verwendung von blockierenden Elektroden typisch für Ionenleiter. Zur Auswertung wurde anhand der Spektren der Wert  $Z^{\text{real}}$  am lokalen Minimum zwischen Halbkreis und linearem Ast bestimmt. Mit steigender Temperatur wird der gesamte Kurvenverlauf immer linearer, wodurch die Separierung des Halbkreises vom linearen Ast erschwert wird. Oberhalb von  $170^\circ \text{C}$  war eine Separierung nicht mehr möglich, weshalb zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der Schnittpunkt der Kurve mit der  $Z^{\text{real}}$ -Achse herangezogen wurde.

Die Verbindung  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  zeigt eine Silberionenleitfähigkeit von  $\sigma = 4.8 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $50^\circ \text{C}$  und  $\sigma = 1.7 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $195^\circ \text{C}$  (Werte des zweiten Aufheizzyklus). Die Aktivierungsenergie wurde anhand einer Arrhenius-Auftragung bestimmt und beträgt  $E_A = 0.11 \text{ eV}$  über den gesamten Temperaturbereich. Damit liegt die Aktivierungsenergie von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  sogar unterhalb der von  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  mit  $E_A = 0.18 \text{ eV}$  [10].

Vergleicht man die Ionenleitfähigkeiten von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  und  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  bei ca.  $150^\circ \text{C}$  zeigt sich bei dieser Temperatur kein signifikanter Unterschied. So entspricht die Silberionenleitfähigkeit von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  mit  $\sigma_{\text{Ag}^+} = 1.15 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $146^\circ \text{C}$  der von  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  mit  $\sigma_{\text{Ag}^+} = 1.26 \times 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $149^\circ \text{C}$  [10].



**Abbildung 28:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C. Dargestellt sind die Werte des zweiten Aufheiz- und Abkühlzyklus. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte anhand des Aufheizzyklus.

## 6.2.8 Zusammenfassung

Die Verbindung  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  kristallisiert im Argyrodit-Strukturtyp und weist auf den Lagen 4a und 4d in dem für die Phase  $F\bar{4}3m$  typischen Anionenteilgitter eine Schwefel/Iod-Mischbesetzung auf. Das Kationenteilgitter wird durch drei teilbesetzte Silberlagen Ag1(24g), Ag2(48h) und Ag3(24f) beschrieben, welche stark fehlgeordnet sind und im Zuge der Strukturverfeinerung anharmonisch beschrieben wurden. Der Argyrodit  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  zeigt eine sehr hohe Silberionenleitfähigkeit, die bei ca. 150°C der von  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  entspricht. Eine Schlüsselrolle für die hohe Ionenleitfähigkeit von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  spielt die Silberlage Ag3(24f), die sich innerhalb der Verknüpfungsfläche zweier aneinander angrenzender Friauf-Polyeder um die Lage 4d befindet. Wie die Analyse der Diffusionspfade zeigt, ist sie maßgeblich an der Diffusion der Silberionen zwischen den Polyedern beteiligt und sorgt somit dafür, dass sich die Diffusion über den gesamten Kristall hinwegerstreckt.

Vergleicht man die Ionenradien von  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r_{\text{eff}} = 0.53 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Ge}^{4+}$  ( $r_{\text{eff}} = 0.56 \text{ \AA}$ ), welche sich nur geringfügig unterscheiden, so würde man auch für den titanhaltigen Argyrodit einen ähnlich hohen Iodgehalt wie für den vollständig substituierten Argyroditen  $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$  erwarten.

## 6.3 Zusammenfassung

Es bleibt festzuhalten, dass die Strukturverfeinerung von quaternären halogenhaltigen Argyroditen, trotz der prinzipiellen Kenntnis des Aufbaus des Anionenteilgitters, nicht immer trivial ist. Dies liegt vor allem an der z.T. starken Delokalisierung der mobilen Kationen

innerhalb der Struktur. Im Falle von Silber-Argyroditen bedeutet dies, dass ein sehr hoher Anteil der gesamten Elektronendichte delokalisiert vorliegt.

Bei partiell substituierten Argyroditen  $A^{m+}_{(12-n-y)/m}B^{n+}Q^{2-}_{6-y}X_y$  mit  $y < 1$  steht man zudem vor dem Problem, dass der Substitutionsgrad des gemessenen Kristalls nicht immer genau bekannt ist. Konkret heißt das, dass weder der Gehalt des mobilen Kations, noch der Halogengehalt der Verbindung bekannt ist. Gemäß der allgemeinen Summenformel der Verbindungen sind jedoch beide voneinander abhängig. Aufgrund ihrer starken Delokalisierung ist es fast unmöglich, den Gesamtgehalt der mobilen Kationen durch eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren dieser Lagen zu erfassen. Auch der Halogengehalt lässt sich nur schwer anhand einer Strukturverfeinerung bestimmen, da Chalkogen/Halogen-Mischbesetzungen auf bis zu zwei Lagen ebenfalls die genaue Verfeinerung des Besetzungsfaktors erschweren. Abhilfe kann hier die Einführung einer Gleichung schaffen, welche auf der Elektroneutralität der Verbindung beruht, vgl. die Einkristallstrukturanalyse von  $\text{Ag}_{7,6}\text{TiS}_{5,6}\text{I}_{0,4}$  (Absatz 6.2.5).

## 7 Argyrodite $\text{Ag}_{(12-n)}\text{B}^{n+}\text{S}_{(4+y)}\text{Te}_{(2-y)}$ ( $B = \text{Ge}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$ )

In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von ternären Argyroditen  $A^{m+}_{(12-n)/m}B^{n+}Q^{2-}_6$  mit Kupfer oder Silber entdeckt. Während die schwefel- und selenhaltigen Verbindungen sehr häufig zu Phasenumwandlungen neigen, scheinen die tellurhaltigen ternären Verbindungen  $A^{m+}_{(12-n)/m}B^{n+}\text{Te}_6$  überwiegend im Aristotyp (Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ) zu kristallisieren. Vergleicht man die Phasenumwandlungen der ternären Argyrodite untereinander, zeigt sich eine abnehmende Tendenz zu Phasenumwandlungen in der Reihenfolge von schwefel- über selen- zu tellurhaltigen Argyroditen.

Da Argyrodite in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  aufgrund ihrer potentiell guten Ionenleitfähigkeit äußerst interessant sind, gilt es diese Phase zu stabilisieren. Bisher gelang dies durch eine vollständige oder partielle Substitution eines Chalkogens durch ein Halogen. Der ternäre Argyrodit  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  beispielsweise kristallisiert temperaturabhängig in den beiden kubischen Raumgruppen  $F\bar{4}3m$ ,  $P2_13$ , sowie in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pmn2_1$  [88], während der quaternäre Argyrodit  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$  [89] ausschließlich in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  kristallisiert. Viele der mit einem Halogen substituierten Argyrodite liegen in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  vor. Bis auf  $\text{Ag}_{6,9}\text{TaSe}_{5,9}\text{I}_{0,1}$ , welches in der Raumgruppe  $P2_13$  kristallisiert [56], zeigen die mit Halogenen substituierten quaternären Silber-Argyrodite selbst bei tiefen Temperaturen keine Phasenumwandlung.

Das Anionenteilgitter ternärer Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beinhaltet drei kristallographisch unabhängige Chalkogenlagen, Q1(16e), Q2(4d) und Q3(4a). Mit Halogen substituierte quaternäre Argyrodite zeigen dieselben Lagen, allerdings weisen sie auf den Lagen Q2 (4d) und/oder Q3(4a) eine vollständige oder partielle Besetzung durch ein Halogen auf. Die Lage Q1 steht für eine Substitution nicht zur Verfügung und wird auch im Falle quaternärer, halogenhaltiger Argyrodite von einem Chalkogen besetzt. Vergleicht man die Ionenradien von Iod und Tellur, so zeigt sich, dass ihre Größe fast identisch ist. Es stellte sich die Frage, ob auch quaternäre Argyrodite mit der Zusammensetzung  $A^{m+}_{(12-n)/m}B^{n+}\text{S}_{6-y}\text{Te}_y$  existieren, und welche Eigenschaften diese besitzen.

## 7.1 Die Verbindung $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$

### 7.1.1 Überblick

Eine eingehende Literaturrecherche zeigte, dass es in der Natur bereits Beispiele für gemischt chalkogenhaltige Argyrodite gibt. Eine dieser Verbindungen ist das seit 2013 anerkannte Mineral Alburnite IMA 2012-073 [90] mit der Summenformel  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{S}_4$ . Doch schon früher gab es Hinweise auf ein Mineral mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_{8.04}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}_{2.07}\text{S}_{3.77}$  [91]. Einen weiteren Hinweis für die Existenz von gemischt chalkogenhaltigen Argyroditen liefert das als Tellur-Canfieldit bezeichnete Mineral  $\text{Ag}_8\text{SnS}_4\text{Te}_2$  [92], dessen Kristallstruktur 2012 durch Bindi et al. aufgeklärt wurde [93]. Dieser gibt an, dass das Mineral  $\text{Ag}_8\text{SnS}_4\text{Te}_2$  topologisch identisch zum Mineral Putzit ( $\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3}$ ) $\text{GeS}_6$  [85] ist, welches ebenfalls der Substanzklasse der Argyrodite zuzuordnen ist.

### 7.1.2 Synthese

Die Verbindung  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  wurde beim Versuch, einen Argyrodit mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_2$  zu synthetisieren, erhalten. Die Herstellung erfolgte aus Ag, Ge, S und Te im stöchiometrischen Verhältnis 8:1:4:2 in einer evakuierten Quarzglasampulle. Nach dem weitgehenden Aufschmelzen der Edukte bei 1000 °C wurde der Ansatz erneut homogenisiert und einen Monat bei 830 °C getempert. Nach dieser Zeit wurde ein dunkelgrauer, metallisch glänzender Regulus mit gut ausgebildeten Kristallen auf der Oberfläche erhalten. Das Produkt erwies sich als stabil gegen Luft und Feuchtigkeit.

Da die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass sich bevorzugt ein Argyrodit mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.26}\text{Te}_{1.74}$  bildet, wurde die Herstellung mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  wiederholt.

### 7.1.3 Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_2$  (vgl. Abbildung 30) zeigte keine Anzeichen einer Nebenphase. Alle Reflexe im Pulverdiffraktogramm konnten mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle mit  $a = 10.897(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1293.9(2) \text{ \AA}^3$  indiziert werden.

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  wurde an einer Huber Kamera aufgenommen. Es zeigt neben Reflexen, die von einem kubischen Argyrodit stammen, weitere Reflexe, die auf Fremdphasen hindeuten. Einige der Fremdphasenreflexe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den intensivsten Reflexen von hexagonalem  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$ . Die Zuordnung der restlichen Fremdreflexe war nicht erfolgreich, es ist davon auszugehen, dass weitere Fremdphasen vorliegen.

Die Indizierung der Reflexe, die durch einen Vergleich mit dem theoretischen Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  dem Argyrodit eindeutig zugeordnet werden konnten, ergab eine kubisch flächenzentrierten Zelle mit  $a = 10.850(1) \text{ \AA}$  und  $V = 1277.4(2) \text{ \AA}^3$ .

### 7.1.4 Thermische Analyse

Eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 50 – 1000 °C zeigte, dass die Verbindung bei 892 °C (onset, erste Aufheizkurve) kongruent schmilzt. Der Kristallisationspunkt liegt bei 887 °C (onset, erste Abkühlkurve).

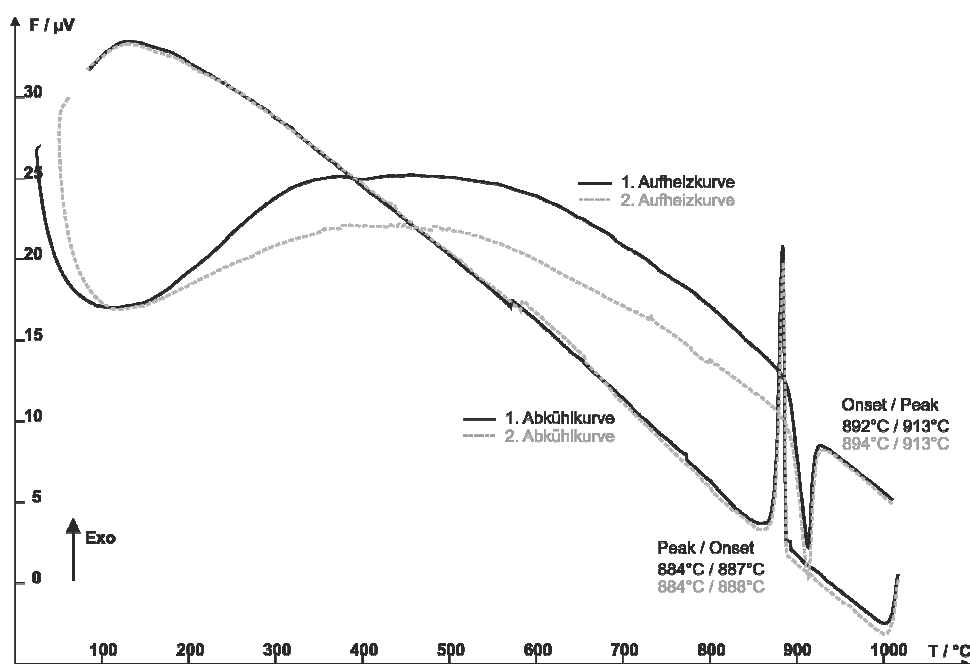


Abbildung 29: DTA-Messung von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_2$ . (Temperaturbereich: 50 °C – 1000 °C, Heizrate: 10 °C/min)

### 7.1.5 Einkristallstrukturanalyse

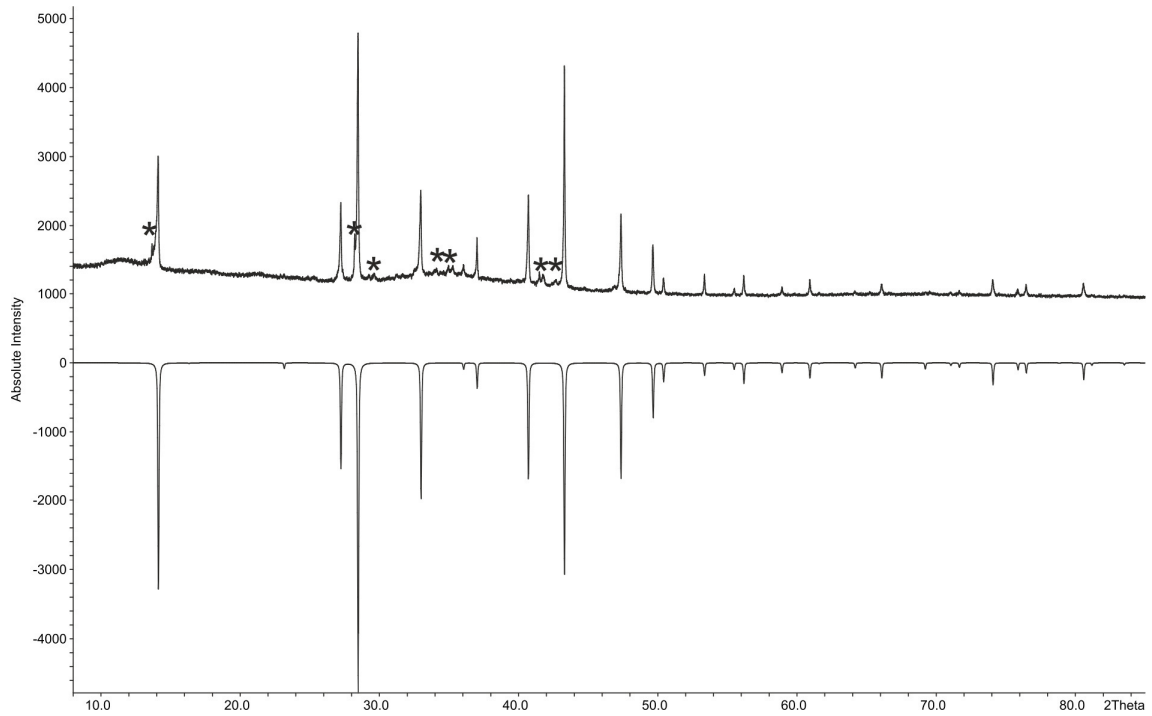
Ein dunkelgrauer Kristall wurde aus dem Ansatz  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_2$  isolierter, auf einen Glasfaden geklebt und an einem Stoe IPDS I bei Raumtemperatur gemessen. Die Auswertung der Daten wies auf die Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) hin. Es erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur unter Annahme der Summenformel  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_2$ .

Da die Strukturlösung mit Hilfe verschiedener Lösungsalgorithmen zu keinem befriedigenden Ergebnis führte, wurde das typische Anionenteilgitter von kubischen Argyroditen als Startmodell verwendet. Konkret wurden die Lagen  $\text{Te}_3$ ,  $4a$ ;  $\text{Te}_2$ ,  $4d$ ;  $\text{Ge}_1$ ,  $4b$ ;  $\text{S}_1$ ,  $16e$  vorgegeben. Im Zuge der Strukturverfeinerung konnten die Silberlagen  $24g$ ,  $48h$  und  $96i$  aus den Restelektronendichtemaxima ermittelt werden. Auffällig war, dass die mit Tellur besetzte Lage ( $4a$ ) einen extrem hohen Auslenkungsparameter zeigte. Auch eine Besetzung dieser Lage

mit Schwefel führte zu keinem akzeptablen Wert. Die freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors dieser Lage deutete jedoch trotz des hohen Auslenkungsparameters auf eine Besetzung durch Tellur hin. Die Betrachtung der Restelektronendichtemaxima zeigte, dass sich Restelektronendichte auf einer 16-zähligen Lage, unweit der Lage  $4a$  befindet. Daher wurde die Elektronendichte anstatt mit einer 4-zähligen Lage durch eine 16-zähligen Lage, welche zu einem Viertel mit Tellur besetzt wurde, beschrieben. Dabei wurde ein akzeptabler Wert für den Auslenkungsparameter der Tellurlage ( $\text{Te}_3$ ) erhalten. Die freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors diese Lage zeigte, dass diese ausschließlich mit Tellur besetzt ist.

Weiter zeigte die Analyse der Besetzungsfaktoren, dass die Lage  $\text{Te}_2$  ( $4c$ ) nicht vollständig von Tellur besetzt wird. Daher wurde auf ihr eine Tellur/Schwefel Mischbesetzung eingeführt. Die dazu in JANA2006 verwendete Gleichung lautet:  $\text{ai}[\text{S}_2] = 0.041667 - \text{ai}[\text{Te}_2]$ . Um die Elektroneutralität der Verbindung sicherzustellen, wurde die Summe der Silberatome pro Elementarzelle mittels der Gleichung  $\text{ai}[\text{Ag}_1] = 0.333 - \text{ai}[\text{Ag}_2] - \text{ai}[\text{Ag}_3]$  konstant gehalten. Eine anharmonische Verfeinerung der Silberlagen erwies sich als nicht sinnvoll, da die anharmonischen Auslenkungsparameter das  $3\sigma$  Kriterium nicht erfüllen. Am Ende der Strukturverfeinerung konvergierte diese bei  $R_1 = 4.94\%$  und  $wR_2 = 14.54\%$  für alle 281 symmetrieunabhängigen Reflexe und 32 Parameter. Die verfeinerte Summenformel lautet  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.26}\text{Te}_{1.74}$ . Die vom Argyrodit stammenden Reflexe des gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm, vgl. Abbildung 30.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.26}\text{Te}_{1.74}$  sowie die verwendeten Messparameter sind in Tabelle 12 aufgelistet. In Tabelle 13 sind die verfeinerten Atomlagen angegeben. Dem Anhang A4.3 sind die die anisotrope Auslenkungsparameter (Tabelle A 4.3.1) sowie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (Tabelle A 4.3.2) zu entnehmen.



**Abbildung 30:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_3\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm von  $\text{Ag}_3\text{GeS}_{4.26}\text{Te}_{1.74}$  (negative Intensitäten). Die mit Stern markierten Reflexe deuten auf Spuren von Verunreinigungen hin.

**Tabelle 12: Kristallographische Daten von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.26}\text{Te}_{1.74}$**

Verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.264}\text{Te}_{1.736}$
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	1293.7
Farbe	grau
Kristallsystem; Messtemperatur $T / \text{K}$	kubisch; 293
Gitterkonstanten	aus Pulverdaten ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$ )
$a / \text{\AA}$	10.850(1)
Zellvolumen $V / \text{\AA}^3$	1277.4(2)
Raumgruppe; $Z$	$F\bar{4}3m$ (No. 216); 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	18.838
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	6.7251
Diffraktometer; Strahlung	STOE IPDS I; Mo- $\text{K}\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Winkelbereich $\varphi / ^\circ$ ; Inkrement $\Delta\varphi / ^\circ$	0 – 360, 1.6
Bildplattenabstand $d / \text{mm}$	40
Belichtungszeit pro Platte $t / \text{min}$	20
2Theta Bereich $2\Theta / ^\circ$	6.5 – 65.92
Absorptionskorrektur	numerisch X-RED [28], X-SHAPE [29]
$hkl$ Bereich	$-16 \leq h \leq 16$ ; $-16 \leq k \leq 16$ ; $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl Reflexe	8293
symmetrieunabhängige Reflexe	281
symmetrieunabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma I$ )	271
$R_{\text{int}}$ ; $R_\sigma$	0.0355; 0.0122
Anzahl der Parameter	32
Strukturlösung	Lagen des Anionengitters
Strukturverfeinerung	ShelXL97 [35], JANA2006 [18]
Wichtungsschema	$\sigma$
Extinktionskoeffizient ( $G_{\text{iso}}$ )	0.089937
$R_1$ ( $I > 3\sigma I$ ); $R_1$ (alle Reflexe)	4.61; 4.94
$wR_2$ ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	13.65; 14.54
GooF ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	3.23; 3.37
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}$ ; $\rho_{\text{max}} / (\text{e \AA}^{-3})$	-1.71; 1.20

Angegebene Gütefaktoren beziehen sich auf JANA2006.

**Tabelle 13: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$  für  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  bei 293 K**

Atom	Wyck.	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te3	16 <i>e</i>	0.25	0.9728(3)	0.9728(3)	0.9728(3)	0.0607(8)
Te2	4 <i>c</i>	0.74(4)	0.25	0.25	0.25	0.0726(9)
S2	4 <i>c</i>	0.26(4)	0.25	0.25	0.25	0.0726(9)
S1	16 <i>e</i>	1	0.6185(1)	0.6185(1)	0.6185(1)	0.0262(3)
Ge1	4 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0215(3)
Ag1	24 <i>g</i>	0.2(1)	0.023(2)	0.25	0.25	0.059(9)
Ag2	48 <i>h</i>	0.24(5)	0.202(6)	0.202(6)	1.014(2)	0.082(9)
Ag3	96 <i>i</i>	0.162(6)	0.185(1)	0.135(2)	1.003(2)	0.166(8)

## 7.1.6 Strukturbeschreibung

$\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  kristallisiert in der Phase  $F\bar{4}3m$  des Argyroditstrukturtyps mit  $a = 10.8503(9)$  Å und  $V = 1277.4(2)$  Å<sup>3</sup>. Das Anionenteilgitter gleicht im Wesentlichen dem Aristotyp, anstelle der Lage 4*a* liegt in  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  jedoch eine zu einem Viertel besetzte 16*e*-Lage vor, welche ausschließlich von Tellur (Te3) besetzt wird. Eine derartige Beschreibung ist nicht ungewöhnlich, wie bereits in Kapitel 6.1.6 aufgeführt wurde.

Im Anionenteilgitter bildet die Lage Te3(16*e*) eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Hälfte der Tetraederlücken dieser Packung wird statistisch von Tellur und Schwefel besetzt (Te2/S2, Lage 4*c*). Das Besetzungsverhältnis von Tellur zu Schwefel ist 0.74: 0.26. Germanium (Lage Ge1, 4*b*) befindet sich in den Oktaederlücken der kubisch dichtesten Packung aus Te3 und bildet mit Schwefel (S1, Lage 16*e*) ein tetraedrisches Anion  $[\text{GeS}_4]^{4-}$ . Der Abstand Ge1-S1 beträgt  $d(\text{Ge1-S1}) = 2.227(2)$  Å, der Winkel  $\angle(\text{S1-Ge1-S1})$  beträgt 109.47°.

Das Kationenteilgitter wird von drei teilbesetzten Silberlagen Ag1(24*g*), Ag2(48*h*) und Ag3(96*i*) gebildet. Da keiner der Argyrodite des von *Nilges* und *Pfitzner* vorgestellten Konzepts zur Klassifizierung von halogenhaltigen Kupfer-Argyroditen [8] eine 96-zählige Lage beinhaltet, kann  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  keinem der vier unterschiedlichen Typen von Argyroditen eindeutig zugewiesen werden. Vergleicht man lediglich den Verlauf der Diffusionspfade miteinander, so würde  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  am ehesten dem Typ3 entsprechen, für den eine hohe Ionenleitfähigkeit erwartet wird.

### 7.1.7 Analyse der einzelnen Diffusionspfade

Um die einzelnen Diffusionspfade in  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  zu bewerten, wurden diese unter Verwendung von  $2D$ -j.p.d.f.-Karten bei 293 K genauer analysiert und die Potentialbarrieren zwischen den betrachteten Silberpositionen durch Bestimmung der Einteilchenpotentiale ermittelt, siehe Abbildung 33.

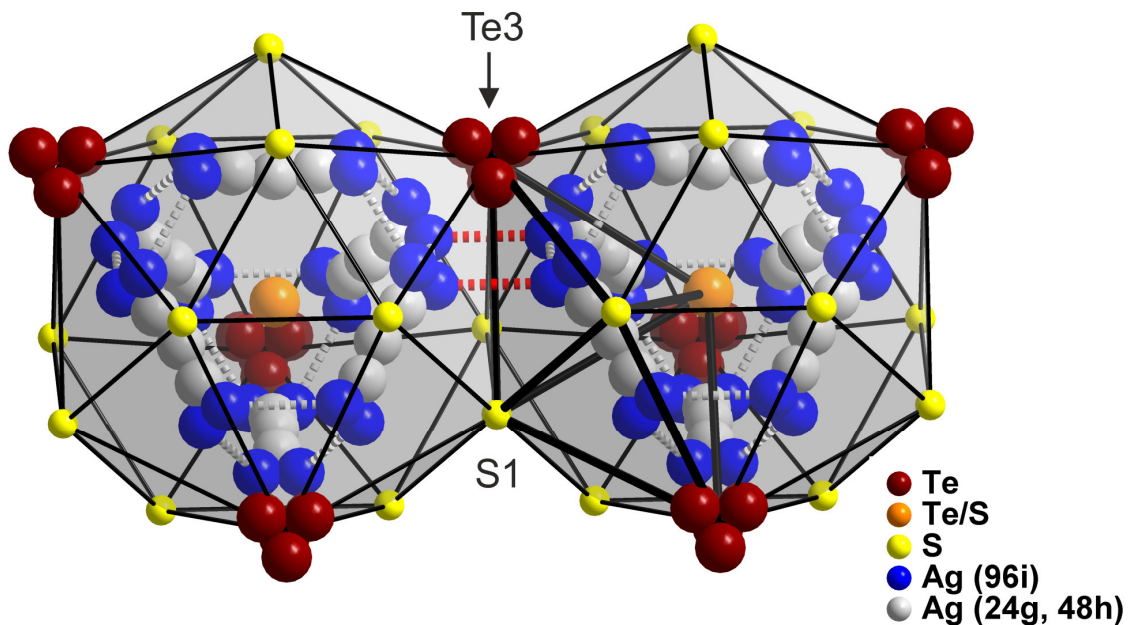
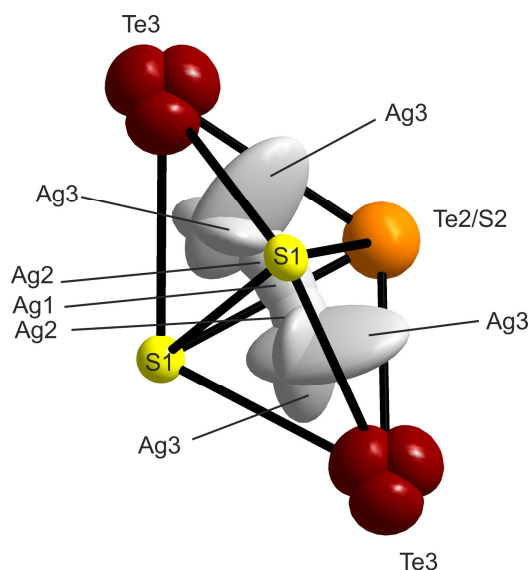


Abbildung 31: Benachbarte Friauf-Polyeder in  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$ . Aus Gründen der Übersicht sind die Atome isotrop dargestellt. Die Lage Te3 wird in  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  an Stelle einer vollbesetzten  $4a$  Lage durch eine zu einem Viertel besetzten  $16e$  Lage beschrieben. Im rechten Friauf-Polyeder ist ein einzelner Doppeltetraeder angedeutet. Die Silberlagen Ag1 ( $24g$ ) und Ag2 ( $48h$ ) sind grau, die Lage Ag3 ( $96i$ ) ist blau dargestellt. Grau gestrichelte Linien repräsentieren mögliche Diffusionspfade innerhalb eines Friauf-Polyeders, rot gestrichelte Linien repräsentieren mögliche Diffusionspfade zwischen zwei angrenzenden Friauf-Polyedern.

Abstände:  $d(\text{Ag}1(24g)\text{-Ag}2(48h)) = 0.746 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Ag}2(48h)\text{-Ag}3(96i)) = 0.76 \text{ \AA}$ ;

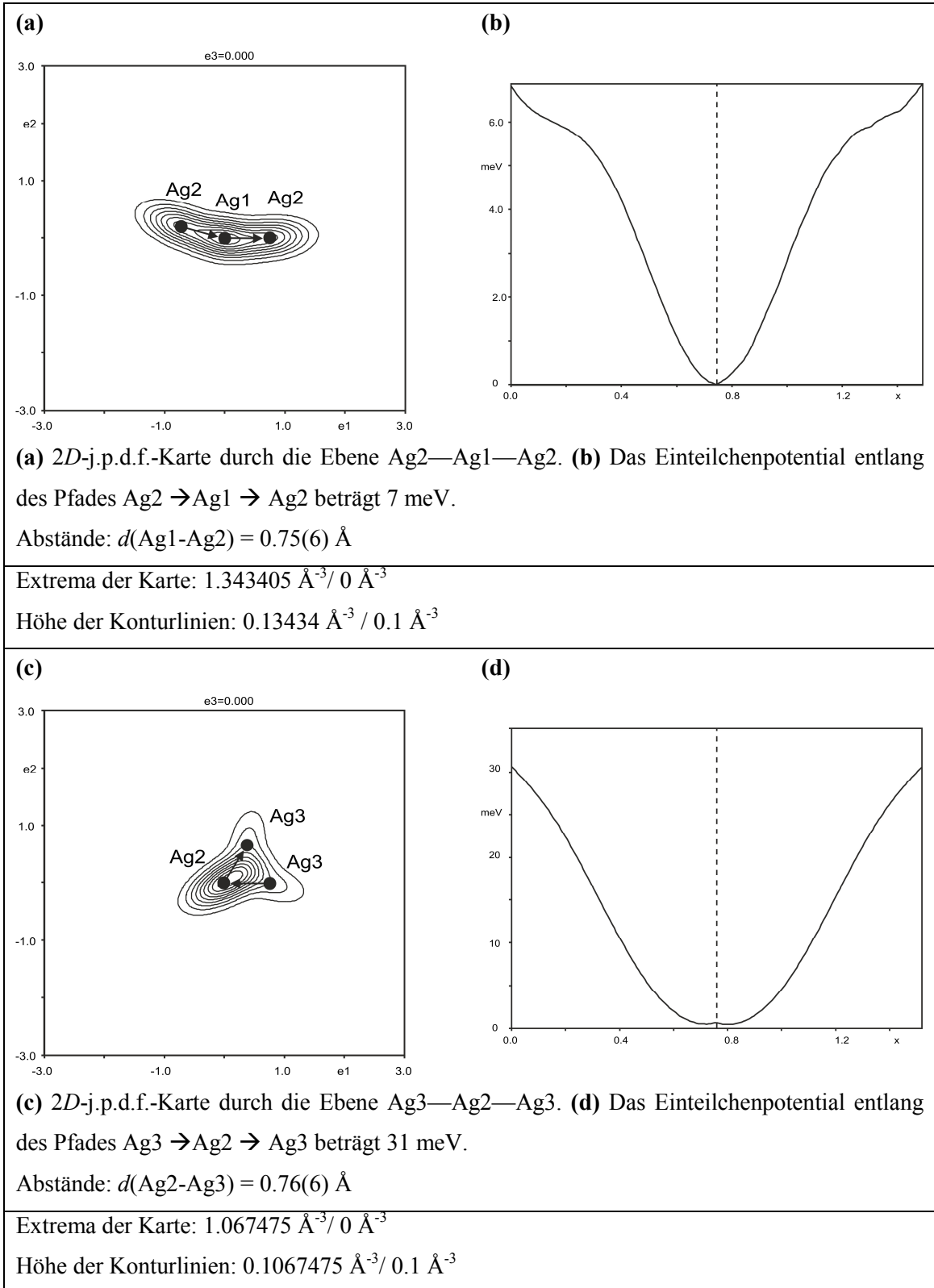
$d(\text{Ag}3(96i)\text{-Ag}3(96i)) = 0.762 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Ag}3(96i)\text{-Ag}3(96i) \text{ grau gestrichelt}) = 2.018 \text{ \AA}$ ;

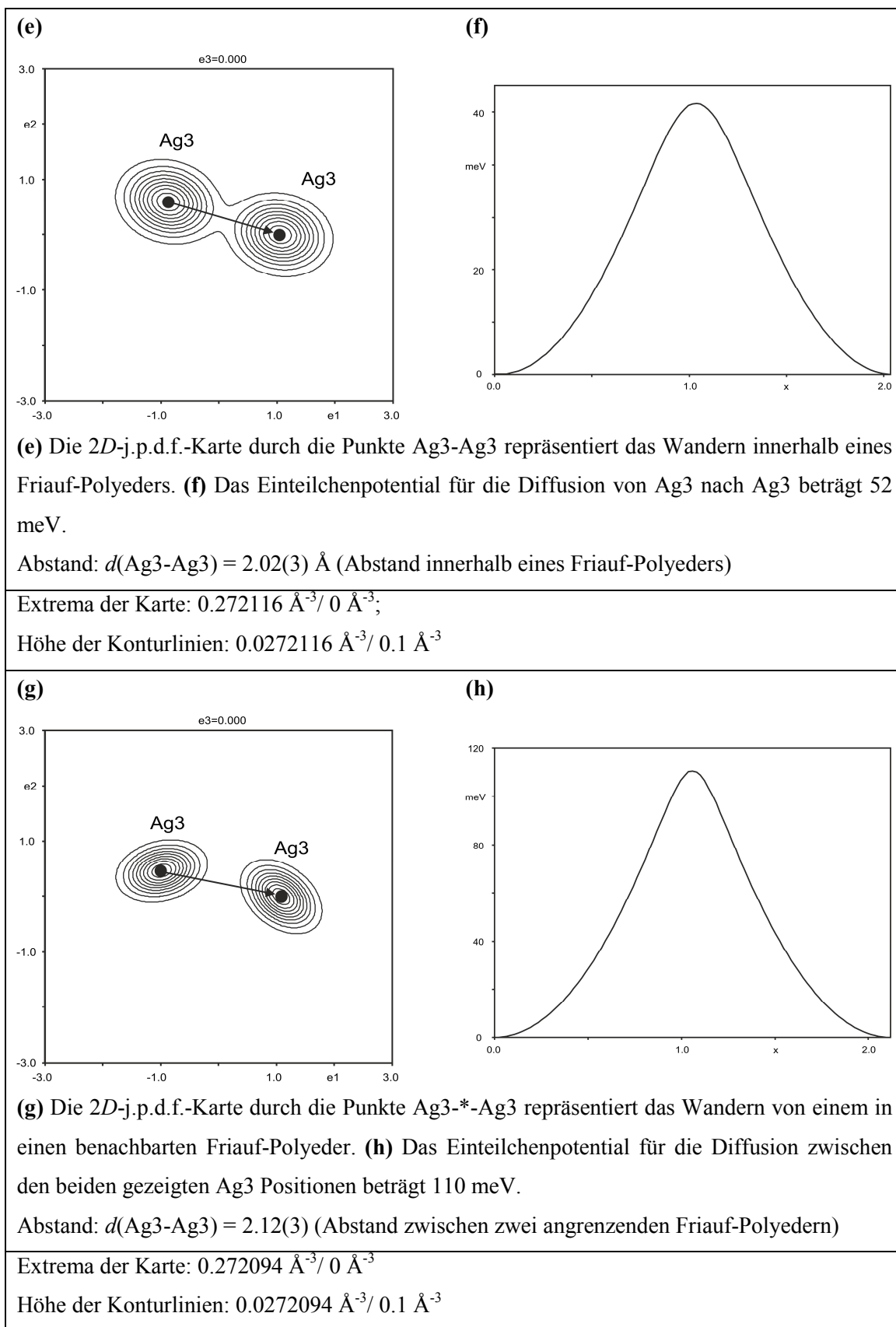
$d(\text{Ag}3(96i)\text{-Ag}3(96i) \text{ rot gestrichelt}) = 2.118 \text{ \AA}$ .



**Abbildung 32: Anisotrope Darstellung eines Doppeltetraeders von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$ , dargestellt mit einer 90%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Die Orientierung ist mit der des in Abbildung 31 angedeuteten Doppeltetraeders vergleichbar.**

In  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  liegt eine sehr geringe Potentialbarriere zwischen den direkt aneinander angrenzenden Lagen Ag1(24g) und Ag2(48h) vor, was auf einen stetigen Austausch von Silber zwischen diesen Lagen hindeutet. Auch das Potential zwischen den Lagen Ag2(48h) und Ag3(96i), welche ebenfalls direkt aneinander angrenzen, ist sehr gering. Für die Diffusion innerhalb eines Friauf-Polyeders stellt der Diffusionsweg zwischen zwei Ag3-Lagen im Abstand von  $d(\text{Ag3-Ag3}) = 2.02(3) \text{ \AA}$  die höchste Potentialbarriere dar. Wesentlich höher ist jedoch die Potentialbarriere entlang des Diffusionswegs zwischen zwei angrenzenden Friauf-Polyedern, welcher zwischen zwei Ag3-Lagen im Abstand von  $d(\text{Ag3-Ag3}) = 2.12(3) \text{ \AA}$  verläuft.



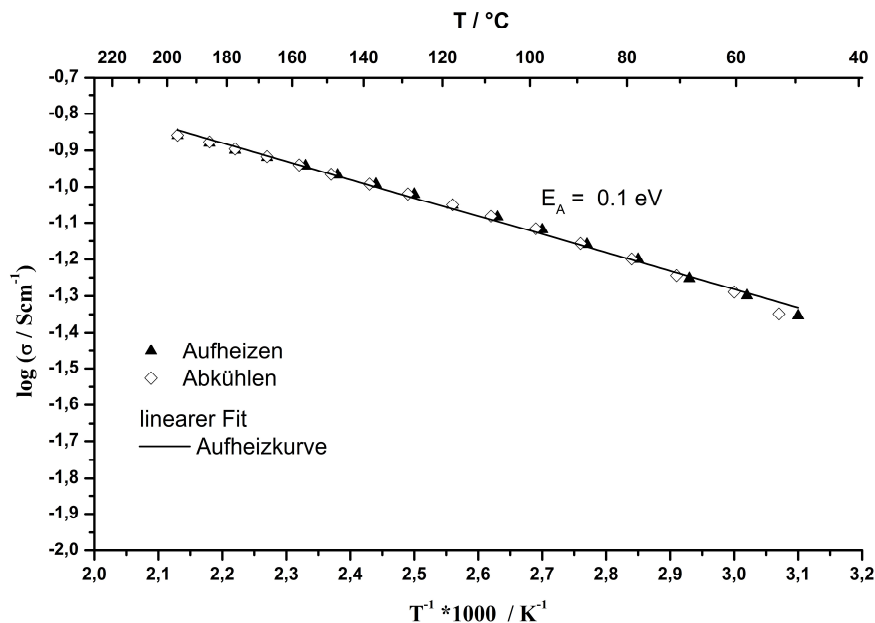


**Abbildung 33 (a-h): 2D- j.p.d.f. Karten und Einteilchenpotentiale von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_{1.7}$  bei 293 K. Positive Elektronendichte: durchgezogene Linien; negative Elektronendichte: gestrichelte Linien. Schwarze Kreise repräsentieren im Falle von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_{1.7}$  die mean-Position. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte beträgt 90%.**

### 7.1.8 Impedanzspektroskopie

Impedanzmessungen erfolgten an einer fein gepulverten Probe von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$ , welche zu einem zylindrischen Pressling mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 8$  mm und einer Dicke von  $d = 1.77$  mm gepresst wurde. Um die reine Ionenleitfähigkeit zu bestimmen, wurden elektronenblockierende  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ -Elektroden verwendet. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C, der Frequenzbereich betrug 1 MHz bis 1 Hz. Es wurde eine Anregungsspannung von 10 mV verwendet.

Der Verlauf der Nyquist-Spektren ist über den gesamten Temperaturbereich typischen für Ionenleiter. Die Ionenleitfähigkeit von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  beträgt  $4.43 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 50 °C und  $1.38 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 196 °C. Die Aktivierungsenergie liegt bei 0.1 eV.



**Abbildung 34: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C. Dargestellt sind die Werte des zweiten Aufheiz- und Abkühlzyklus.**

### 7.1.9 Zusammenfassung und Diskussion

Obwohl das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_2$  phasenrein erschien, zeigte die Einkristallstrukturanalyse deutlich, dass sich bevorzugt ein Argyrodit der Zusammensetzung

$\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  gebildet hat. Das Anionengitter gleicht im Wesentlichen dem des Aristotyps der Strukturfamilie der Argyrodite, anstelle einer vollbesetzten  $4a$  Lage liegt bei  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  jedoch eine zu einem Viertel besetzte  $16e$  Lage vor. Ähnlich den halogensubstituierten quaternären Argyroditen werden auch in  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  nur zwei der drei kristallographisch unabhängigen Chalkogenlagen durch Tellur besetzt. Interessant ist der hohe Tellurgehalt von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  auch, wenn man bedenkt, dass quaternäre halogenhaltige Argyrodite  $A^{m+}_{(12-n-y/m)}B^{n+}Q^{2-}_{6-y}X^r_y$  bis auf wenige Ausnahmen einen Halogengehalt von  $y \leq 1$  aufweisen. Dies ist umso erstaunlicher, da die Ionenradien von  $\text{Te}^{2-}$  ( $r_{\text{eff}} = 2.07 \text{ \AA}$ ) und  $\Gamma$  ( $r_{\text{eff}} = 2.06 \text{ \AA}$ ) nahezu gleich groß sind und man daher für  $y$  ähnliche Werte erwarten könnte. Die Impedanzmessung zeigt, dass es sich bei der Verbindung um einen guten Ionenleiter handelt.

## 7.2 Die Verbindung $\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_{1.9}$ - der erste eisenhaltige Argyrodit

Zur Wahrung der Priorität wurde ein Teil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse bereits veröffentlicht [94].

### 7.2.1 Überblick

Bei einer Literaturrecherche fiel das Mineral Chenguodait mit der Summenformel  $\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_2$  auf. Seit 2005 ist Chenguodait ein anerkanntes Mineral (Mineralnummer IMA 2004-042a) und kristallisiert gemäß der Literatur [92] orthorhombisch mit den Gitterkonstanten  $a = 12.769(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.814(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.233(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3060.6 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 9$ . Für das Mineral wird eine Dichte von  $6.85 \text{ g/cm}^3$  angegeben. Weiterhin geben die Autoren an, dass die optischen Eigenschaften des Minerals Chenguodait denen des Minerals Canfieldit ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) bzw. dem Mineral Te-Canfieldit ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_4\text{Te}_2$ ) ähneln und spekulieren über eine mögliche Substitution „ $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ ;  $2 \text{ Te}^{2-} \rightarrow 2 \text{ S}^{2-}$ “ [92]. Allerdings wird in dieser Literaturstelle auch angegeben, dass die Gitterkonstanten des Minerals Chenguodait  $\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_2$  nicht mit denen des Canfieldit ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) vergleichbar sind. Weitere kristallographische Daten werden nicht aufgeführt, d.h. weder die Kristallstruktur noch die Raumgruppe des Minerals sind bisher bekannt.

Betrachtet man die Summenformel von Chenguodait, so erinnert diese sehr an die Formel ternärer Argyrodite  $\text{Ag}_9\text{B(III)Q}_6$  ( $B = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ;  $Q = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}$ ) [95-97, 71, 86]. Gemäß der Summenformel des Minerals sollte Eisen in der Oxidationsstufe +III vorliegen, für die eine tetraedrische Koordination zu erwarten ist. Vergleicht man die Ionenradien von  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_{\text{effektiv}} = 0.63 \text{ \AA}$ ) und  $\text{Ga}^{3+}$  ( $r_{\text{effektiv}} = 0.61 \text{ \AA}$ ) [78] (beide für eine tetraedrische Koordination), so stellt man fest, dass diese annähernd gleich groß sind. Theoretisch erfüllt das Mineral Chenguodait somit alle wesentlichen Voraussetzungen, die für die Bildung von Argyroditen entscheidend sind, vgl. 5.1. Auch die in [92] gemachte Aussage, dass die optischen Eigenschaften des Minerals Chenguodait denen des Canfieldit ähneln, deutet darauf hin, dass es sich hier möglicherweise um einen Argyrodit handelt. Hierzu muss man wissen, dass Canfieldit ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) [98] in der Argyroditstruktur kristallisiert.

Vereinzelt gibt es in der Literatur Verbindungen deren Summenformeln der von Argyroditen entsprechen, die aber tatsächlich in gänzlich anderen Strukturen kristallisieren, siehe Kapitel 5.1.

Es stellte sich daher die Frage, in welcher Kristallstruktur das Mineral Chenguodait kristallisiert. Darüber hinaus war das Mineral aufgrund seines hohen Silbergehalts von Interesse, denn im Falle, dass in der Verbindung eine hohe Konzentration an Ladungsträgern vorliegt, welche zudem mobil sind, wäre eine der Voraussetzungen für eine gute Ionenleitfähigkeit gegeben, vgl. Kapitel 4.2.

Beim Versuch eine Verbindung zu synthetisieren, welche der Zusammensetzung des Minerals Chenguodait entspricht, wurde in dieser Arbeit ein neuer Argyrodit mit der Summenformel  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  erhalten. Anders als das Mineral Chenguodait, welches im orthorhombischen Kristallsystem kristallisiert, bildet  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  zwei kubische Modifikationen. Oberhalb von  $-41\text{ }^\circ\text{C}$  bildet  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  eine kubische Phase, die in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  kristallisiert und im Folgenden mit  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}\text{-c}F64$  bezeichnet wird. Unterhalb von  $-41\text{ }^\circ\text{C}$  bildet  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  ebenfalls eine kubische Phase, die allerdings in der Raumgruppe  $P2_13$  kristallisiert. Diese wird im Folgenden als  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}\text{-c}P64$  bezeichnet.

Die Verwendung des Pearson Codes nach der Summenformel des jeweiligen Argyroditen geht auf eine IUPAC-Empfehlung zurück und ermöglicht die eindeutige Bezeichnung der einzelnen Phasen.

## 7.2.2 Synthese

Gemäß der Summenformel von Chenguodait wurden die Elemente Ag, Fe, S und Tellur im stöchiometrischen Verhältnis 9:1:4:2 abgewogen, homogenisiert und in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen. Nach vorsichtigem Aufschmelzen der Edukte bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  wurde der Ansatz erneut homogenisiert und anschließend zwei Wochen bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Nach dieser Zeit wurde ein einheitliches, dunkelgraues, kristallines Produkt erhalten, das gegen Luft und Feuchtigkeit stabil ist.

Da die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass sich bevorzugt ein Argyrodit mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  bildet, wurde die bereits beschriebene Synthese gemäß dieser Zusammensetzung wiederholt.

Für Suszeptibilitätsmessungen und  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Messungen wurden weitere Proben von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  nach der oben beschriebenen Synthese dargestellt. Da diese Messungen bereits durch Spuren von ferromagnetischen Verunreinigungen verfälscht werden können, wurden dazu frische Chemikalien verwendet. Zudem wurde bei der Synthese auf die Verwendung jeglicher ferromagnetischer Gegenstände verzichtet.

## 7.2.3 Pulverdiffraktometrie

Alle Reflexe des Pulverdiffraktogramms von synthetisch dargestelltem  $\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_2$  konnten mit einer kubisch flächenzentrierte Zelle mit  $a = 11.044(1)\text{ \AA}$  indiziert werden. Sowohl das

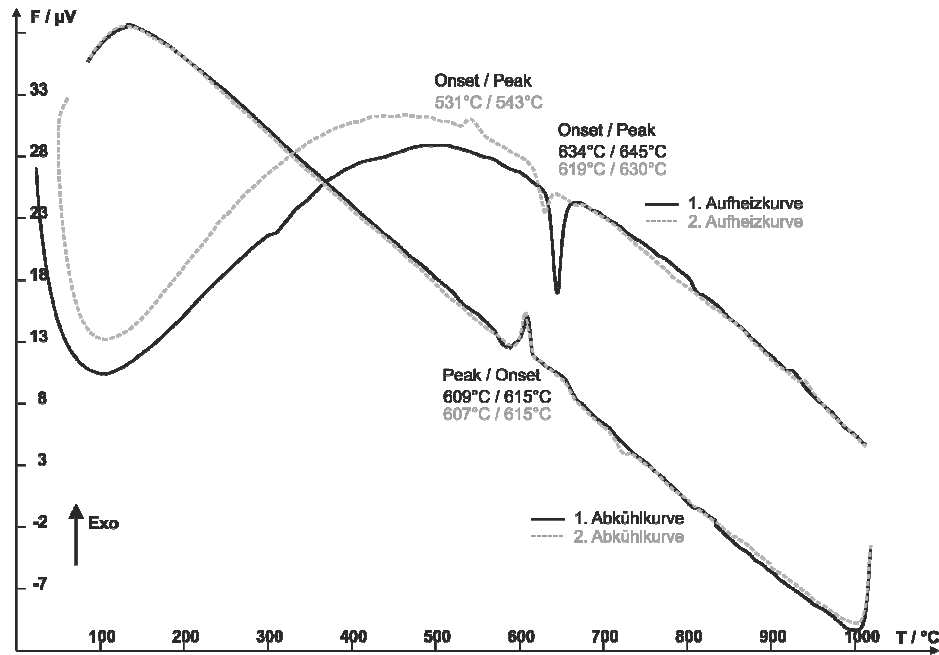
Kristallsystem als auch die Größenordnung der ermittelten Gitterkonstanten deuteten bereits an dieser Stelle auf die Bildung eines Argyrodits hin.  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  zeigt dasselbe Pulverdiffraktogramm (vgl. Abbildung 37) und kristallisiert ebenfalls kubisch flächenzentriert mit  $a = 11.0415(7)$  Å. Beide Pulverdiffraktogramme zeigten keinerlei Anzeichen für Fremdphasen. Die Abweichung der Gitterkonstanten liegt innerhalb von  $3\sigma$ . Eine eindeutige Unterscheidung zwischen  $\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  ist somit mit dieser Methode nicht möglich. Es kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass eine Phasenbreite vorliegt.

In den nachfolgenden Teilen dieser Arbeit wird gezeigt, dass  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  bei  $-41$  °C eine Phasenumwandlung zeigt. Im Rahmen dieser Dissertation konnten die Kristallstrukturen der RT- und TT-Modifikationen aufgeklärt werden. Doch erst zu Ende dieser Arbeit bot sich die Gelegenheit, auch ein Tieftemperatur-Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ -cP64 zu messen.

Die Messung erfolgte an einem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer mit Mo-K $\alpha$ 1-Strahlung ( $\lambda = 0.709300$  Å), welche an einem Germanium Einkristall monochromatisiert wurde. Die Intensitäten wurden an einem ortsempfindlichen Detektor (DECTRIS MYTHEN 1 K (Schichtdicke Si: 450  $\mu\text{m}$ )) im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  gesammelt. Für die Messung wurde die mikrokristalline Probe in ein Markröhrchen mit einem Durchmesser von 0.3 mm und einer Wandstärke von 0.01 mm gefüllt. Zunächst erfolgte eine Messung bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die Probe auf 200 K abgekühlt, 30 min bei dieser Temperatur belassen und gemessen. Abschließend wurde die Probe wieder auf RT erwärmt und erneut gemessen. In allen Fällen betrug die Belichtungszeit 30 min.

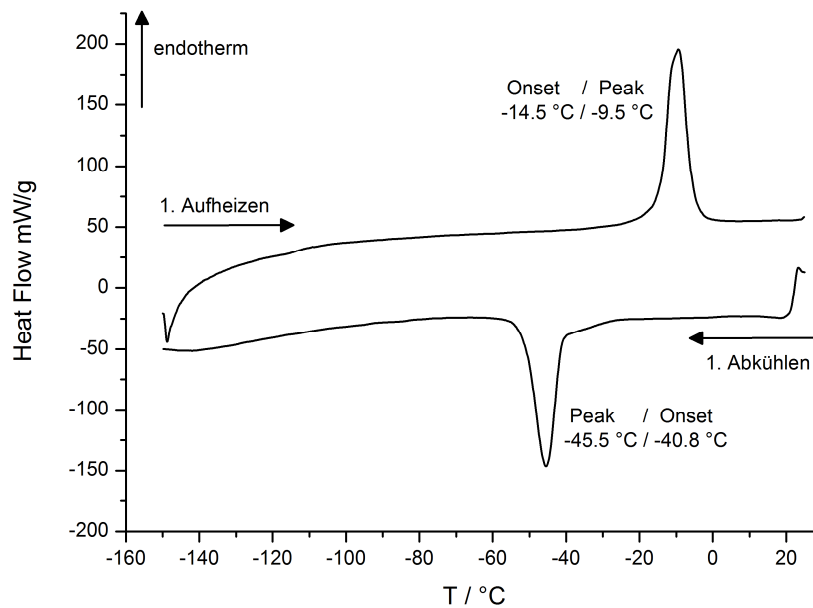
#### **7.2.4 Thermische Analyse**

Eine DTA-Messung zeigt, dass  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  bei 634 °C (onset, erste Aufheizkurve) schmilzt. Der Kristallisationspunkt liegt bei 609 °C (onset, erste Abkühlkurve), vgl. Abbildung 35.



**Abbildung 35:** DTA-Messung von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  im Temperaturbereich von  $25\text{ °C}$  bis  $1000\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ °C/min}$ .

Anhand einer Tieftemperatur DSC-Messung (vgl. Abbildung 36) konnte eine reversible Phasenumwandlung bei  $-41\text{ °C}$  (onset, 1. Abkühlkurve) ermittelt werden. Mit einer Enthalpie von  $-7.69\text{ kJ/mol}$  fällt diese sehr deutlich aus.



**Abbildung 36: DSC-Messung von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  im Temperaturbereich von  $-150$  °C bis  $25$  °C mit einer Heizrate von  $10$  °C/min. Dargestellt ist der erste Aufheiz- und Abkühlzyklus.**

### 7.2.5 Einkristallstrukturanalyse

Ein geeigneter Einkristall wurde aus dem Ansatz isoliert und auf einem Glasfaden fixiert. Anschließend wurde der Kristall bei Raumtemperatur an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Mo-Strahlung gemessen. Da eine TT-DSC-Messung bereits im Vorfeld auf eine Phasenumwandlung bei  $-41$  °C hindeutete, wurde derselbe Kristall anschließend langsam auf  $-73$  °C abgekühlt, da gemäß der DSC-Messung die Phasenumwandlung bei dieser Temperatur vollständig abgeschlossen ist, ca. 1 h bei dieser Temperatur belassen und erneut gemessen. Nach erfolgter Messung wurde der Kristall wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Eine abschließende Zellbestimmung ergab wieder die Ausgangszelle, was für eine reversible Phasenumwandlung spricht. All diese Messungen erfolgten direkt hintereinander, der Kristall wurde dabei nicht vom Diffraktometer genommen. Die Phasenumwandlung während des Experiments führte zu keiner Beeinträchtigung der Kristallqualität.

Im Folgenden wird erst auf die Schritte der Datenauswertung eingegangen, welche sich für die Raum- und Tieftemperaturmessung überschneiden. Anschließend wird die spezielle Vorgehensweise im Falle von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ -cP64 und  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ -cF64 genauer ausgeführt.

Für beide Datensätze wurde eine analytische numerische Absorptionskorrektur nach *Clark und Reid* [31] durchgeführt. Für den bei  $-73\text{ °C}$  gesammelten Datensatz erfolgte diese in der Laue-Gruppe  $m\bar{3}$  ( $R_{\text{int}} = 0.03$ ), die Absorptionskorrektur des Raumtemperaturdatensatzes erfolgte in der Laue-Gruppe  $m\bar{3}m$  ( $R_{\text{int}} = 0.029$ ). Da im Falle beider Datensätze eine azentrische Raumgruppe vorlag, wurden in allen Schritten die Friedel-Paare getrennt. Beide Strukturmodelle wurden mit dem Programm STRUCTURE-TIDY [37] in die Standardaufstellung überführt. Mit Hilfe des Programms TWINROT-MAT wurden beide Datensätze auf mögliche Verzwillingungen hin untersucht.

#### **$\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$ ( $\alpha$ -Phase, bei $-73\text{ °C}$ )**

Die Strukturlösung des TT-Datensatzes erfolgte problemlos mit Hilfe direkter Methoden (Sir92) in der azentrischen Raumgruppe  $P2_13$  (Nr. 198). Dabei wurden zwei Tellur-, drei Silber-, eine Eisen- und zwei Schwefellagen erhalten. Bereits nach wenigen Verfeinerungszyklen wurden für das anisotrope Strukturmodell, in dem alle Lagen vollbesetzt sind, akzeptable Gütefaktoren erreicht. Die Differenzfourierkarte zeigte, dass sich in direkter Nachbarschaft zu den drei vollbesetzten Silberlagen noch Restelektronendichtemaxima befinden. Aus diesem Grund wurden die drei Silberlagen zunächst gesplittet und ihre Besetzungsfaktoren frei verfeinert. Dies führte zu einer weiteren Verbesserung des Strukturmodells, allerdings korrelierten in diesem Modell die Silberlagen sehr stark miteinander. Anstatt die Lagen zu splitten, wurden die drei vollbesetzten Silberlagen daher mit anharmonischen Tensoren 3. Ordnung verfeinert. Eine abschließende Analyse der Besetzungsfaktoren zeigte, dass Te1 (Lage  $4a$ ) vollbesetzt war. Te2 (Lage  $4a$ ) hingegen war nicht vollständig von Tellur besetzt, weshalb eine Schwefel-Tellur Mischbesetzung auf dieser Lage eingeführt wurde. Diese wurde in dem Programm JANA2006 durch die Gleichung  $\text{ai}[\text{S2}] = 0.3333 - \text{ai}[\text{Te2}]$  berücksichtigt. Zudem wurden die Lage- und Auslenkungsparameter der Lagen Te2 und S2 gleichgesetzt. Letztendlich konvergierte die Verfeinerung von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$  gegen  $R_1 = 1.55\%$  und  $wR_2 = 5.23\%$  für alle 1804 symmetrieunabhängigen Reflexe und 66 Parameter. Das anhand der Einkristallstrukturdaten berechnete theoretische Pulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$ , vgl. Abbildung 39.

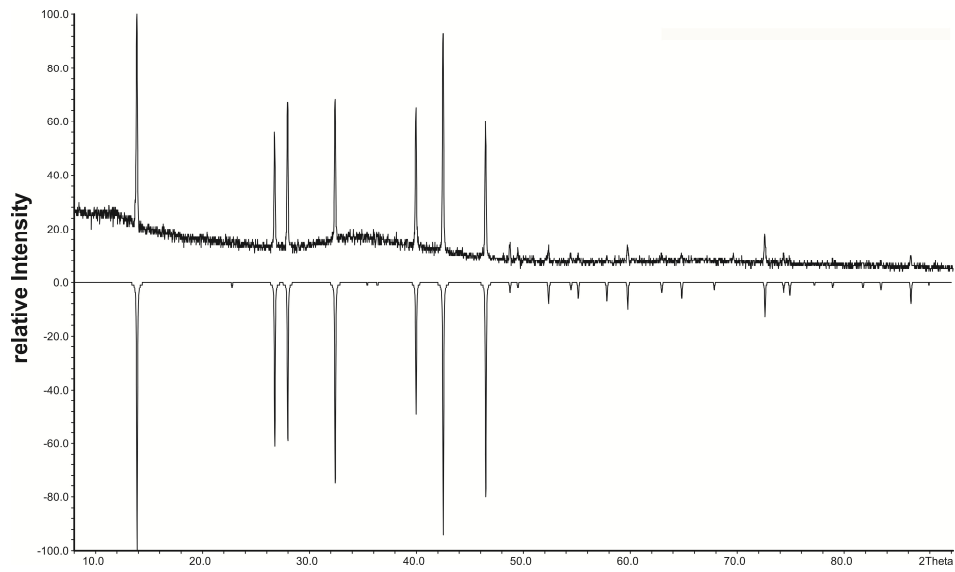
#### **$\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$ ( $\gamma$ -Phase, bei Raumtemperatur)**

Die Strukturlösung von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  bei Raumtemperatur erfolgt in der azentrischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216).

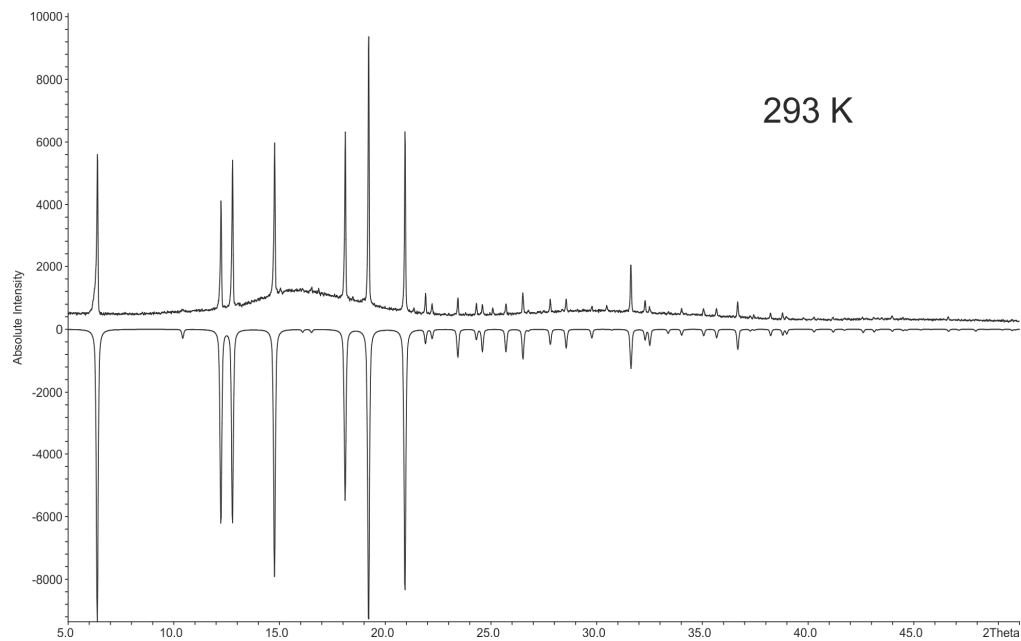
Wie die Verfeinerung der Tieftemperaturphase  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$  zeigte, liegt in der Raumgruppe  $P2_13$  (Nr. 198) auf einer Lage des Anionenteilgitters eine Schwefel/Tellur-Mischbesetzung vor. Unter Berücksichtigung dieser, ergibt sich für den Argyrodit die Summenformel  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ . Beides gilt auch für die Raumtemperaturphase  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$ .

*cF64*. Die starke Delokalisierung des Silbers, welche auch einen Einfluss auf die Auslenkungsparameter des Anionenteilgitters hat, erschwert jedoch die genaue Bestimmung dieser Mischbesetzung in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64*. Aus diesem Grund wurden die bei tiefen Temperaturen ermittelten Besetzungen der Lage  $\text{Te}_2/\text{S}_2$  ( $4a$  in  $P2_13$ ) auch für die Verfeinerung von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64* verwendet. Dazu wurden die Besetzungsfaktoren dementsprechend umgerechnet. Diese Vorgehensweise ist möglich, da die Phasenumwandlung lediglich eine Verzerrung des Anionenteilgitters bewirkt, aber keinen Einfluss auf die Besetzungen der entsprechenden Lagen hat. Die Strukturverfeinerung zeigte, dass innerhalb der Struktur drei kristallographisch unabhängige Silberlagen vorliegen. Diese sind teilbesetzt und stark delokalisiert, weshalb sie unter Verwendung anharmonischer Tensoren 4. Ordnung verfeinert wurden. Da es sich bei  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  um eine elektroneutrale Verbindung handelt, müssen in der Summe neun Silberatome pro Formeleinheit enthalten sein. Bei der Verfeinerung in JANA wurde dies durch Verwendung der Gleichung  $a_i[\text{Ag}1] = 0.375 - a_i[\text{Ag}2] - a_i[\text{Ag}3]$  sichergestellt. Am Ende konvergierte die Verfeinerung von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64* gegen  $R_1 = 3.51\%$  und  $wR_2 = 10.66\%$  für alle 303 symmetrieunabhängigen Reflexe und 52 Parameter. Das aus den Einkristallstrukturdaten berechnete Pulverdiffraktogramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64*, vgl. Abbildung 37 und Abbildung 38.

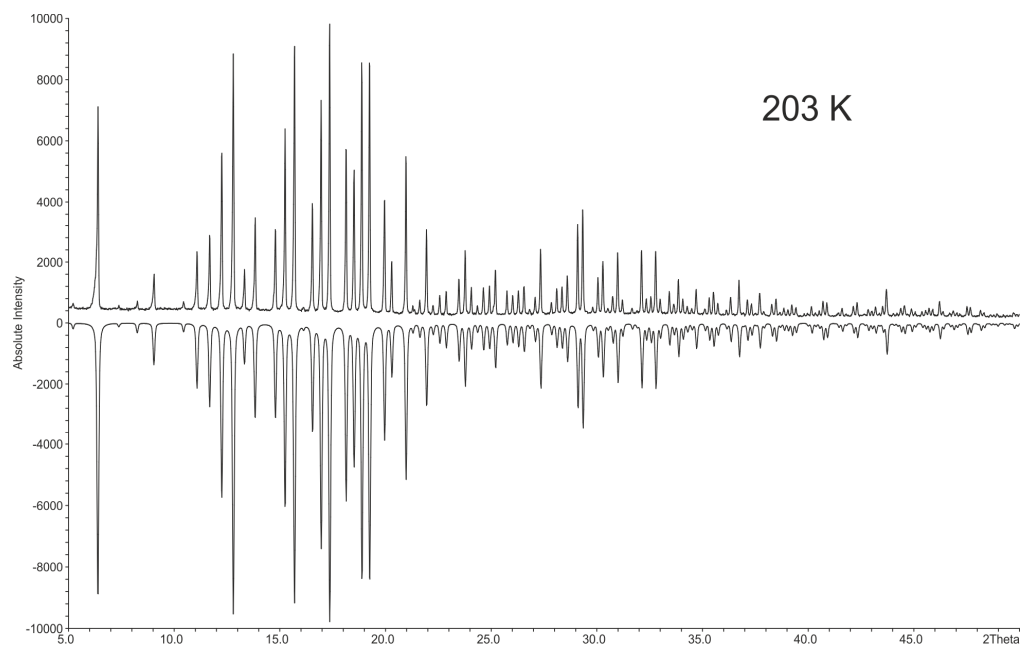
Die kristallographischen Daten beider Messungen sind in Tabelle 14 dargestellt. Die Lageparameter sind Tabelle 15 und Tabelle 16 zu entnehmen. Im Anhang A4.4 sind die anisotropen (Tabelle A 4.4.1 und A 4.4.4) und anharmonischen Auslenkungsparameter (Tabellen A 4.4.2, A 4.4.5 und A 4.4.6) aufgeführt. Bindungsabstände und Winkel sind den Tabellen A 4.4.3 und A 4.4.7 zu entnehmen.



**Abbildung 37:** Vergleich eines mit Kupferstrahlung gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ -*cF64* (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten).



**Abbildung 38:** Vergleich eines bei 293 K mit Molybdänstrahlung gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ -cF64 (293 K) berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten).



**Abbildung 39:** Vergleich eines bei 203 K mit Molybdänstrahlung gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ -cP64 (200 K) berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten).

Tabelle 14: Kristallographische Daten von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  bei 200 K und 293 K

verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,094}\text{Te}_{1,906}$	
Farbe	dunkelgrau	
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	1401.14	
Messtemperatur	200 K	293 K
Kristallsystem, Pearson Code	kubisch, $cP64$	kubisch, $cF64$
Raumgruppe, $Z$	$P2_13$ (No. 198), $Z = 4$	$F\bar{4}3m$ (No. 216), $Z = 4$
Gitterkonstanten aus	Einkristalldaten	Pulverdaten
$a / \text{\AA}$	11.0213(1)	11.0415(7)
$V / \text{\AA}^3$	1338.75(2)	1346.1(1)
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	18.571	18.469
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / (\text{g cm}^{-3})$	6.9494	6.9114
Diffraktometer; Strahlung	Gemini R-Ultra; $\text{Mo-K}\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{\AA}$	
Winkelbereich $\varphi / ^\circ$	6.4 – 68.04	6.6 – 66.6;
Absorptionskorrektur	Analytisch numerisch nach <i>Clark und Reid</i> [31]	
$hkl$ Bereich	$-17 \leq h \leq 13$ ; $-14 \leq k \leq 17$ ; $-17 \leq l \leq 16$	$-16 \leq h \leq 16$ ; $-16 \leq k \leq 16$ ; $-16 \leq l \leq 13$
Anzahl Reflexe	15255	4433
symmetrieunabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma I$ )	1772	287
$R_{\text{int}}$ ; $R_\sigma$	0.0303; 0.0131	0.0290; 0.0125
Anzahl der Parameter	66	52
Strukturlösung	Sir92 [33]	
Strukturverfeinerung	ShelXL-97 [35], JANA2006 [18]	
Wichtungsschema	$\sigma$	
Extinktionskoeffizient	0.054(6)	0.23(3)
$R_1 (I > 3\sigma I)$ ; $R_1$ (alle)	0.0149; 0.0155	0.0336; 0.0351
$wR_2 (I > 3\sigma I)$ ; $wR_2$ (alle)	0.0516; 0.0523	0.1051; 0.1066
Goof	1.06; 1.07	2.22; 2.17
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}$ ; $\rho_{\text{max}} / (\text{e \AA}^{-3})$	-0.56; + 0.63	-0.42; + 0.76

Angegebene Gütefaktoren beziehen sich auf JANA2006.

**Tabelle 15: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -*cP64* bei 200 K**

Atom	Wyck.	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te3	4 <i>a</i>	1	0.97575(2)	0.97575(2)	0.97575(2)	0.01456(4)
Te2	4 <i>a</i>	0.906(4)	0.73366(2)	0.73366(2)	0.73366(2)	0.01402(7)
S2	4 <i>a</i>	0.094(4)	0.73366(2)	0.73366(2)	0.73366(2)	0.01402(7)
Fe1	4 <i>a</i>	1	0.48993(4)	0.48993(4)	0.48993(4)	0.01273(8)
S1a	12 <i>b</i>	1	0.10118(8)	0.12498(8)	0.37793(8)	0.0158(2)
S1b	4 <i>a</i>	1	0.37210(7)	0.37210(7)	0.37210(7)	0.0168(1)
Ag1	12 <i>b</i>	1	0.03090(4)	0.61847(7)	0.31210(4)	0.02604(8)
Ag1 <sup>m</sup>	---	---	0.0304	0.6156	0.3106	---
Ag2	12 <i>b</i>	1	0.22908(8)	0.27375(3)	0.52026(6)	0.02767(8)
Ag2 <sup>m</sup>	---	---	0.2269	0.2736	0.5205	---
Ag3	12 <i>b</i>	1	0.05290(8)	0.34655(3)	0.31180(4)	0.0310(1)
Ag3 <sup>m</sup>	---	---	0.0514	0.3469	0.3124	---

<sup>m</sup>: Mode Position

**Tabelle 16: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  - *cF64* bei 293 K**

Atom	Wyck.	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te3	4 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0944(6)
Te2	4 <i>d</i>	0.9065	0.75	0.75	0.75	0.0608(4)
S2	4 <i>d</i>	0.0935	0.75	0.75	0.75	0.0608(4)
Fe1	4 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0261(3)
S1	16 <i>e</i>	1	0.3809(1)	0.3809(1)	0.3809(1)	0.0367(3)
Ag1	24 <i>g</i>	0.51(2)	0.5125(4)	0.25	0.25	0.157(4)
Ag1 <sup>m</sup>	---	---	0.5096	0.2863	0.2137	---
Ag2	48 <i>h</i>	0.28(1)	0.1728(6)	0.1728(6)	0.032(2)	0.156(4)
Ag2 <sup>m</sup>	---	---	0.1856	0.1856	0.0032	---
Ag3	48 <i>h</i>	0.22(1)	0.049(1)	0.049(1)	0.780(1)	0.138(3)
Ag3 <sup>m</sup>	---	---	0.0613	0.0613	0.7686	---

<sup>m</sup>: Mode Position

## 7.2.6 Strukturbeschreibung

### $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64*

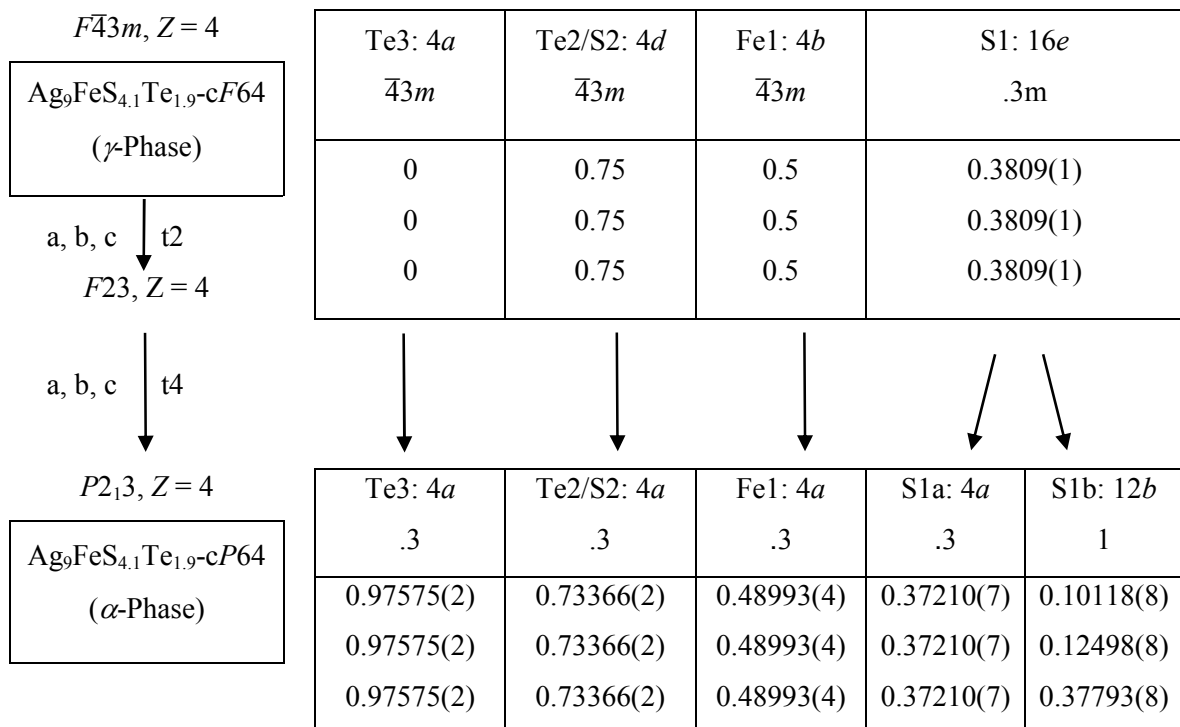
$\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  kristallisiert bei Raumtemperatur in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ ,  $Z = 4$  mit  $a = 11.0415(7)$  Å,  $V = 1346.1(1)$  Å<sup>3</sup> und entspricht somit dem Aristotyp der Strukturfamilie der Argyrodite. Das Anionengitter ist folgendermaßen aufgebaut: Tellur (Te3, Lage 4a) bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung, in welcher die Hälfte der Tetraederlücken statistisch von Tellur und Schwefel besetzt wird (Te2/S2, Lage 4d). Das Besetzungsverhältnis von Tellur zu Schwefel ist 0.9:0.1, d.h. die Lage 4d wird überwiegend von Tellur besetzt. Eisen (Fe1, Lage 4b) befindet sich in den Oktaederlücken der kubisch dichtesten Packung und wird tetraedrisch von vier Schwefelatomen (S1, Lage 16e) koordiniert. Der Fe-S Abstand innerhalb des gebildeten  $[\text{FeS}_4]$  Tetraeders beträgt  $d(\text{Fe1-S1}) = 2.278(1)$  Å, der Winkel  $\angle(\text{S1-Fe1-S1})$  beträgt 109.47°. Das Silber innerhalb der Struktur verhält sich stark anharmonisch und lässt sich durch eine teilbesetzte 24g (Ag1) und zwei teilbesetzte 48h Lagen (Ag2 u. Ag3) beschreiben.

Betrachtet man die Auslenkungsparameter der Tellurlagen Te1 und Te2/S2 so zeigt sich, dass diese verhältnismäßig groß sind. Dies ist jedoch nicht ungewöhnlich für diese Substanzklasse, da die hohe Mobilität des Silbers Auswirkungen auf das Anionenteilgitter hat. Dieser Effekt wird auch bei anderen Argyroditen in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  beobachtet, wie z.B. bei  $\gamma$ - $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  [7], in dem Phosphor und Selen verhältnismäßig hohe Auslenkungsparameter zeigen. Um die hohen Auslenkungsparameter im Anionengitter zu beschreiben, werden in manchen Publikationen zu Argyroditen die betroffenen Lagen ein wenig von der idealen Position 4a verschoben und als zu einem Viertel besetzte 16e Lagen verfeinert, wie z.B. in  $\gamma$ - $\text{Ag}_9\text{AlS}_6$  [86]. Es gibt sogar Beispiele, in denen die Atome des Anionengitters anharmonisch beschrieben werden, beispielsweise  $\text{Ag}_{6,69}\text{GeSe}_5\text{I}_{0,69}$ , in dem eine Iodlage anharmonisch verfeinert wurde. Im Falle von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64* wurde jedoch keine erhöhte Elektronendichte nahe den Lagen 4a bzw. 4d gefunden, weshalb kein Grund für eine derartige Vorgehensweise bestand. Vergleicht man die Silberlagen mit denen des von Nilges und Pfitzner vorgestellte Konzepts zur Klassifizierung von Kupfer-Argyroditen [8], so entspricht  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64* dem Typ III, für welchen die höchste Ionenleitfähigkeit vorausgesagt wird.

### $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cP64*

Bei Abkühlen zeigt  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$  eine reversible Phasenumwandlung bei -41 °C und kristallisiert bei -73 °C in der kubischen Raumgruppe  $P2_13$ ,  $Z = 4$  mit  $a = 11.0213(1)$  Å,  $V = 1338.75(2)$  Å<sup>3</sup>, vgl. Abbildung 41a. Das Anionengitter ähnelt dem von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}$ -*cF64*, allerdings sind die Atome des Anionengitters ein wenig von den Positionen, welche sie in der  $\gamma$ -Phase einnehmen, verschoben. Dies führt dazu, dass im Gegensatz zur  $\gamma$ -Phase auch die perfekte

Tetraedersymmetrie des  $[\text{FeS}_4]^{5-}$ -Tetraeders verloren geht und dieser verzerrt vorliegt. Anstelle von einer wird Eisen in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$  von zwei Schwefellagen (S1a, 4a und S1b, 12b) koordiniert. Die Fe-S Abstände betragen  $d(\text{Fe1-S1a}) = 2.2493(9) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Fe1-S1b}) = 2.287(1) \text{ \AA}$ , die Winkel betragen  $\angle(\text{S1b-Fe1-S1b}) = 110.95^\circ$ ,  $\angle(\text{S1a-Fe1-S1b}) = 107.95^\circ$ . Die Aufspaltung der Schwefellage ist die Folge eines Symmetrieabstiegs von der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) über  $F23$  (Nr. 196) nach  $P2_13$  (Nr. 198) und lässt sich anschaulich anhand eines Bärnighausen-Stammbaums darstellen, vgl. Abbildung 40.

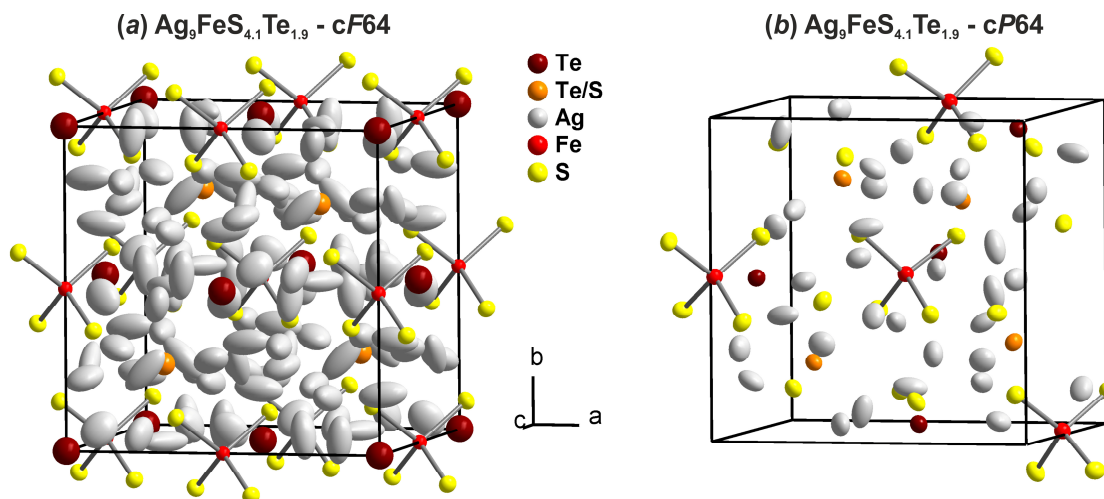


**Abbildung 40: Bärnighausen-Stammbaum für den Abstieg des Anionenteilgitters von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  von  $F\bar{4}3m$  nach  $P2_13$ .**

Wie aus dem Bärnighausen-Stammbaum ersichtlich ist, handelt es sich hierbei um einen translationsgleichen Übergang von Index t8. Die Punktlage 16e in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  spaltet sich auf und geht in  $P2_13$  in die Lagen 4a und 12b über. Triebkraft der Phasenumwandlung in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  ist vermutlich eine Ausordnung des Silbers unterhalb von  $-41 \text{ }^\circ\text{C}$ . Diese enorme strukturelle Veränderung erklärt auch die hohe Enthalpie von  $-7.69 \text{ kJ/mol}$ , die für die Phasenumwandlung im Zuge einer TT-DSC bestimmt wurde. Phasenumwandlungen von der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zur Raumgruppe  $P2_13$  werden auch bei anderen Argyroditen wie z.B.  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  [8],  $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$  [7] und  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  [66] beobachtet.

Betrachtet man das Silber in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$ , so liegt dieses im Vergleich zur  $\gamma$ -Phase geordnet vor und kann durch drei kristallographisch unabhängige und vollständige besetzte 12b Lagen beschrieben werden. Doch auch bei  $-73 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigen diese Lagen noch ein schwach

anharmonisches Verhalten. Aufgrund der vollbesetzten Silberlagen und der großen Silberabstände ( $d(\text{Ag}-\text{Ag}) \sim 3 \text{ \AA}$ , vgl. Abbildung 43) ist für  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}\text{-cP64}$  keine hohe Silberionenleitfähigkeit zu erwarten.



**Abbildung 41: a) Elementarzelle von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}\text{-cF64}$  bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. b) Elementarzelle von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4,1}\text{Te}_{1,9}\text{-cP64}$  bei  $-73 \text{ }^\circ\text{C}$ , Aufenthaltswahrscheinlichkeit 90%.**

Der Symmetrieabstieg von  $F\bar{4}3m$  nach  $P2_13$  hat auch eine Verzerrung der Friauf-Polyeder zur Folge. In der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  lässt sich das Gerüst eines Friauf-Polyeders mittels sechs identischen Doppeltetraedern beschreiben. Um verschiedene Argyrodite miteinander zu vergleichen und um den Trend der Ionenleitfähigkeit des jeweiligen Argyroditen abzuschätzen, werden in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  in der Regel nur einer dieser Doppeltetraeder und die darin lokalisierten, mobilen Kationen  $A$  genauer betrachtet [97].

In der Raumgruppe  $P2_13$  ist dies nicht ohne weiteres möglich, da die Friauf-Polyeder verzerrt vorliegen. Während in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ein Friauf-Polyeder um  $\text{Te}_2/\text{S}_2$  ( $4d$ ) durch die Anionlagen  $\text{Te}_3$  ( $4a$ ) und  $\text{S}_1$  ( $16e$ ) aufgespannt wird, setzt sich der entsprechende Friauf-Polyeder in der Raumgruppe  $P2_13$  aus den Lagen  $\text{Te}_3$  ( $4a$ ),  $\text{S}_1a$  ( $12b$ ) und  $\text{S}_1b$  ( $4a$ ) zusammen. Die 6 identischen Doppeltetraeder in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  spalten in  $P2_13$  in  $3 + 3$  identische Doppeltetraeder auf (Abbildung 42). Zur Beschreibung der Substruktur müssen in  $P2_13$  somit zwei unterschiedliche Doppeltetraeder betrachtet werden (Abbildung 43).

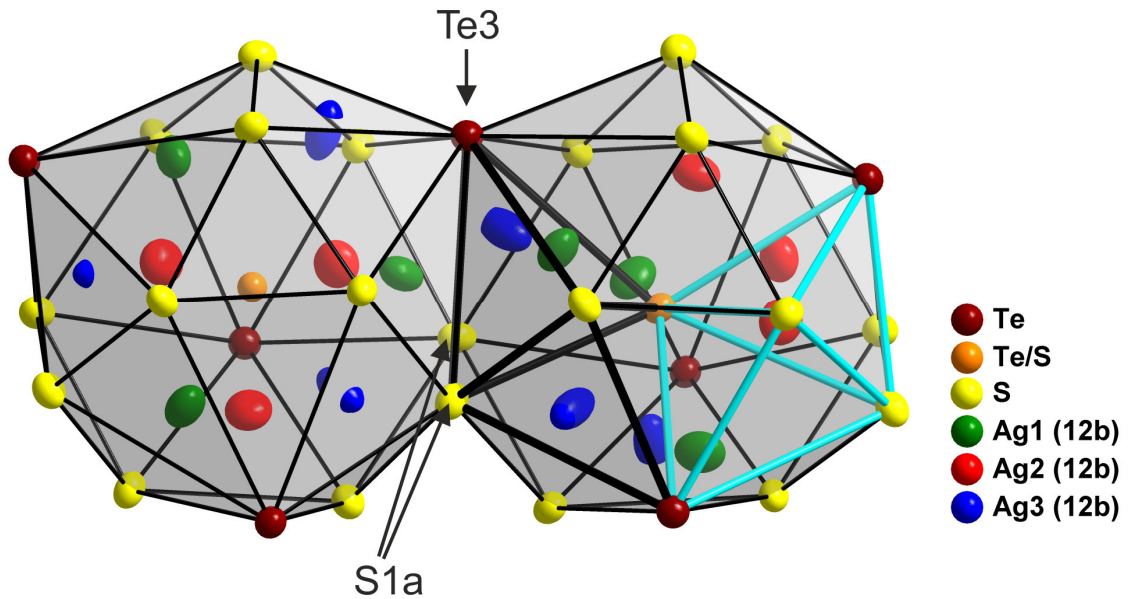


Abbildung 42: Benachbarte Friauf-Polyeder in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9} - cP64$ . Der Symmetrieabbau von der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zur Raumgruppe  $P2_13$  zeigt sich in einer Verzerrung der Friauf-Polyeder. Die 6 identischen Doppeltetraeder, welche in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  einen Friauf-Polyeder beschreiben, spalten in der Raumgruppe  $P2_13$  in 3 + 3 identische Doppeltetraeder auf. Im rechten Friauf-Polyeder ist jeweils einer der resultierenden Doppeltetraeder eingezeichnet (schwarz bzw. türkis dargestellt).

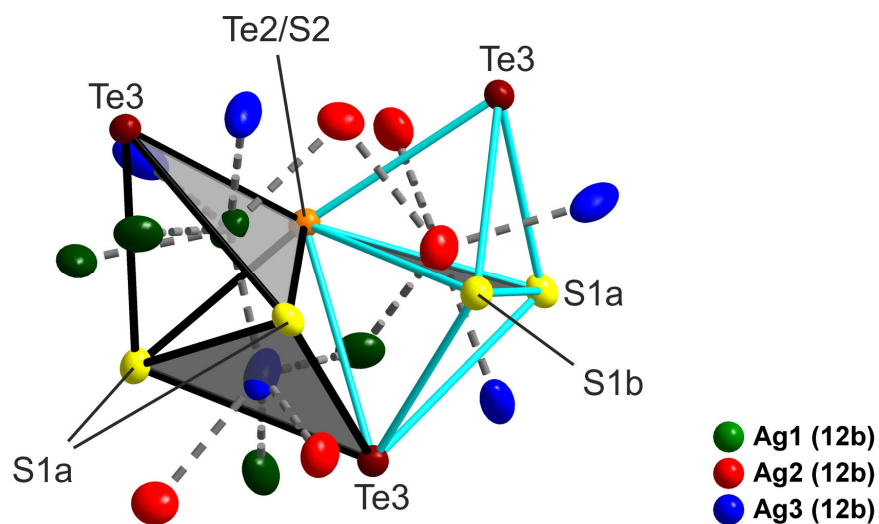


Abbildung 43: Anisotrope Darstellung zweier Doppeltetraeder in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9} - cP64$ . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beträgt 90%. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass die Silberatome eine trigonale Koordination bevorzugen (graue Dreiecksflächen). Alle Silberlagen sind vollbesetzt. Gestrichelte Linien repräsentieren Ag-Ag Abstände im Bereich von  $3.018 \text{ \AA} - 3.233 \text{ \AA}$ . ( $d(\text{Ag1} - \text{Ag2}) =$

$$\begin{aligned} & \mathbf{3.018 \text{ \AA}; } d(\text{Ag1-Ag2})= \mathbf{3.029 \text{ \AA}; } d(\text{Ag1 - Ag3}) = \mathbf{3.007\text{\AA}; } d(\text{Ag2-Ag2}) = \mathbf{3.233\text{\AA}; } \\ & d(\text{Ag2-Ag3}) = \mathbf{3.113 \text{ \AA}; } d(\text{Ag2 - Ag3}) = \mathbf{3.228 \text{ \AA}} \end{aligned}$$

Anhand Abbildung 43 ist ersichtlich, dass sich in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$  die Silberatome Ag1, Ag2 und Ag3 in bzw. sehr nahe an einer durch drei Chalkogenatome aufgespannten Dreiecksfläche befinden. Silber bevorzugt somit bei  $-73 \text{ }^\circ\text{C}$  offensichtlich eine trigonal planare Koordination.

Die Atome der Tieftemperaturmodifikation  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$  zeigen im Vergleich zur Hochtemperaturmodifikation  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$  geringere Auslenkungsparameter. Dies ist nicht ungewöhnlich, da allgemein bekannt ist, dass die Auslenkungsparameter mit einer Temperaturniedrigung abnehmen. In diesem Fall kommt jedoch hinzu, dass das Silber in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cP64}$  nahezu vollständig geordnet vorliegt und auch in seiner Mobilität stark eingeschränkt ist. Der Beitrag, den die Diffusion des Silbers zum Auslenkungsparameter in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$  liefert, entfällt somit bei tiefen Temperaturen.

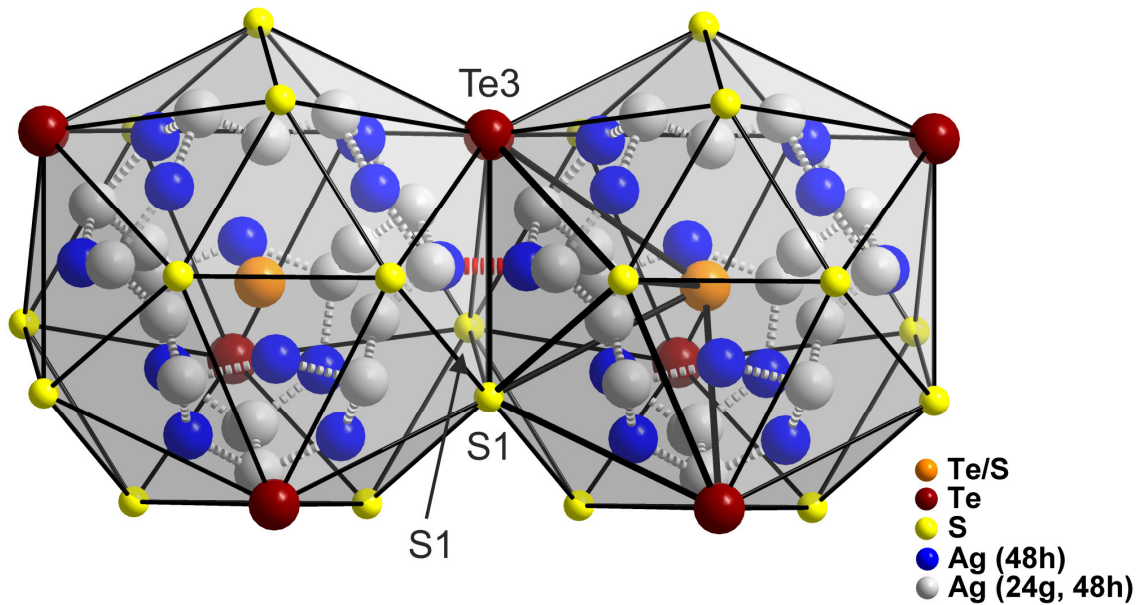


Abbildung 44: Benachbarte Friauf-Polyeder in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9} - cF64$ . Im rechten Friauf-Polyeder ist ein Doppeltetraeder angedeutet, die Darstellung der Atome ist isotrop, es handelt sich um Mean-Positionen. Grau gestrichelte Linien repräsentieren mögliche Diffusionspfade zwischen den einzelnen Silberlagen innerhalb eines Friauf-Polyeders. Die rot gestrichelte Linie repräsentiert den Diffusionspfad, entlang dem die  $\text{Ag}^+$  Kationen in einen benachbarten Friauf-Polyeder gelangen können.

Abstände  $d(\text{Ag}-\text{Ag})$  innerhalb eines Friauf-Polyeders:

$$d(\text{Ag}1(24g)-\text{Ag}1^m(48h)) = 0.5709(3) \text{ \AA}; d(\text{Ag}1(24g)-\text{Ag}2^m(48h)) = 1.0204(8) \text{ \AA};$$

$$d(\text{Ag}1^m(48h)-\text{Ag}2^m(48h)) = 0.45801(4) \text{ \AA}; d(\text{Ag}2(48h)-\text{Ag}3(48h)) = 1.72(2) \text{ \AA};$$

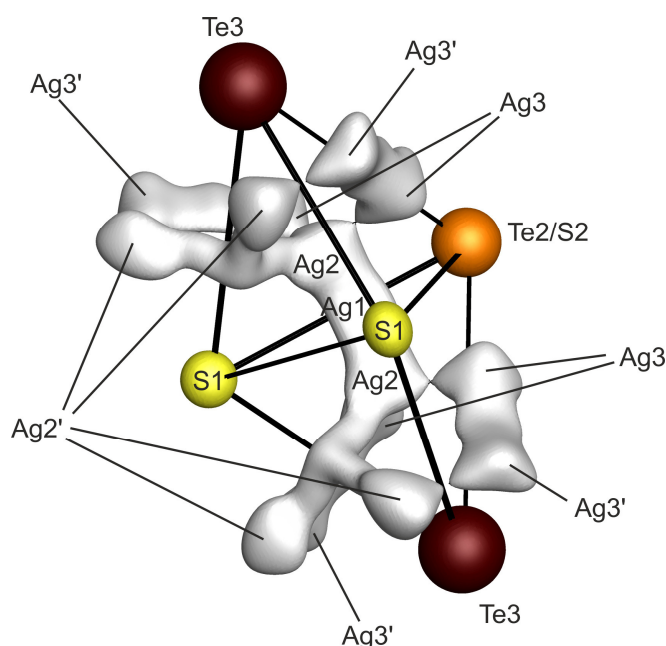
$$d(\text{Ag}2^m(48h)-\text{Ag}3^m(48h)) = 1.6265(2) \text{ \AA}$$

Abstände  $d(\text{Ag}-\text{Ag})$  zwischen zwei angrenzenden Friauf-Polyedern:

$$d(\text{Ag}3(48h)-\text{Ag}3(48h) \text{ (rot gestrichelt)}) = 1.525 \text{ \AA};$$

$$d(\text{Ag}3^m(48h)-\text{Ag}3^m(48h)) = 1.9140(2) \text{ \AA}; d(\text{Ag}2(48h)-\text{Ag}2(48h)) = 2.8482(3) \text{ \AA};$$

$$d(\text{Ag}2^m(48h)-\text{Ag}2^m(48h)) = 2.197(0) \text{ \AA}$$



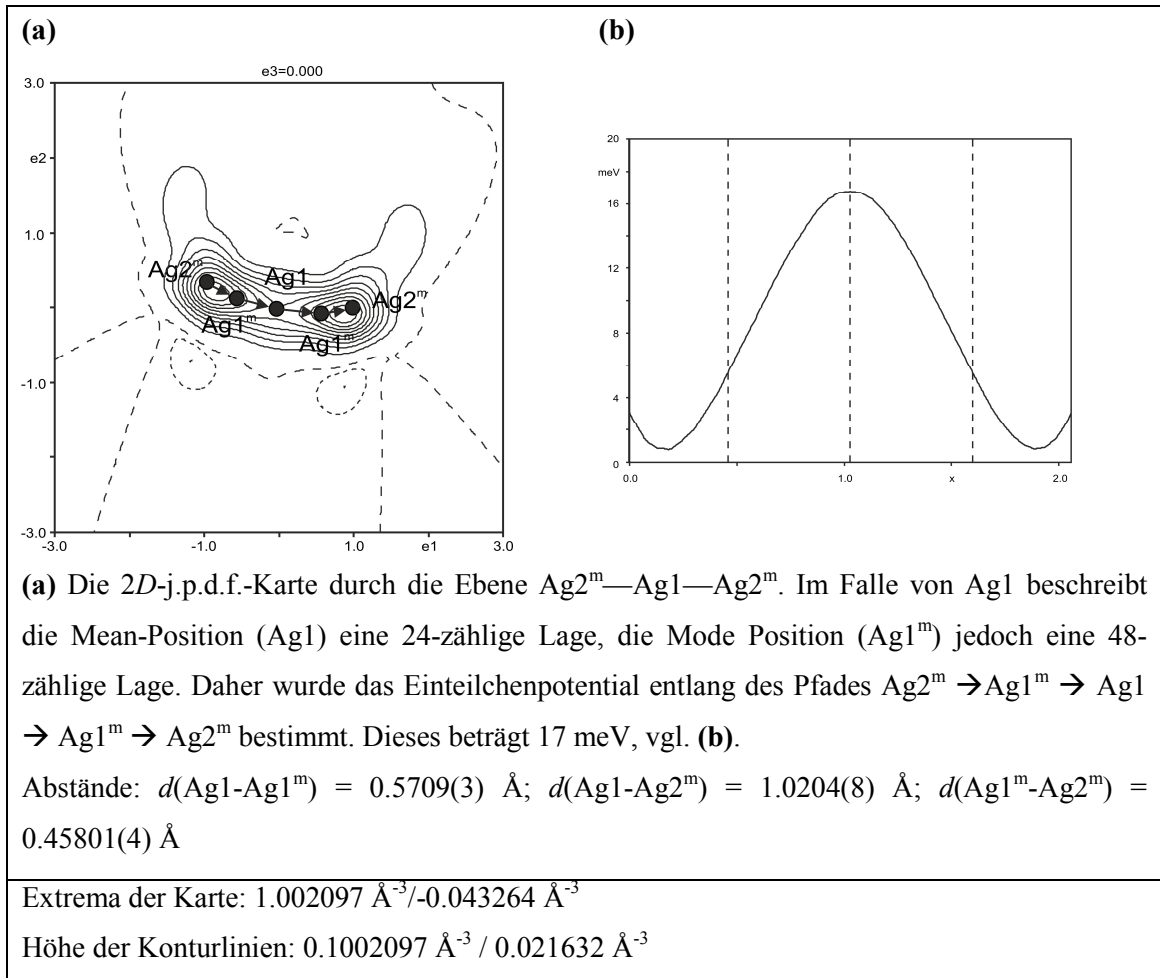
**Abbildung 45: 3D-j.p.d.f. eines Doppeltetraeders in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$  mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte von 90%. Die Benennung  $\text{Ag1}'$ ,  $\text{Ag2}'$ ,  $\text{Ag3}'$  bezieht sich auf die zweite Koordinationssphäre um  $\text{Ag1}$ . Die Orientierung des Doppeltetraeders entspricht dabei der des in Abbildung 44 hervorgehobenen Doppeltetraeders.**

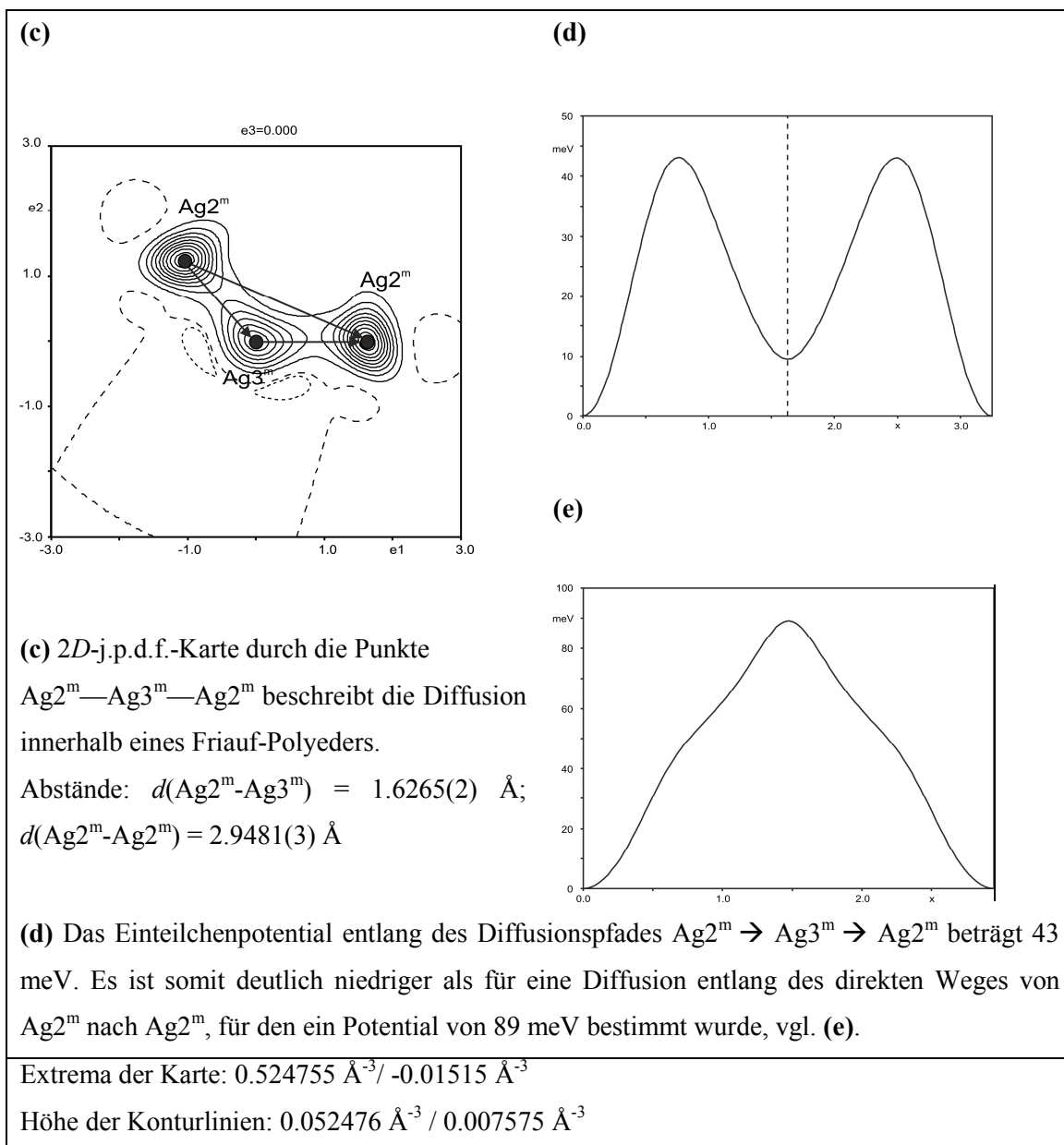
### 7.2.7 Analyse der einzelnen Diffusionspfade

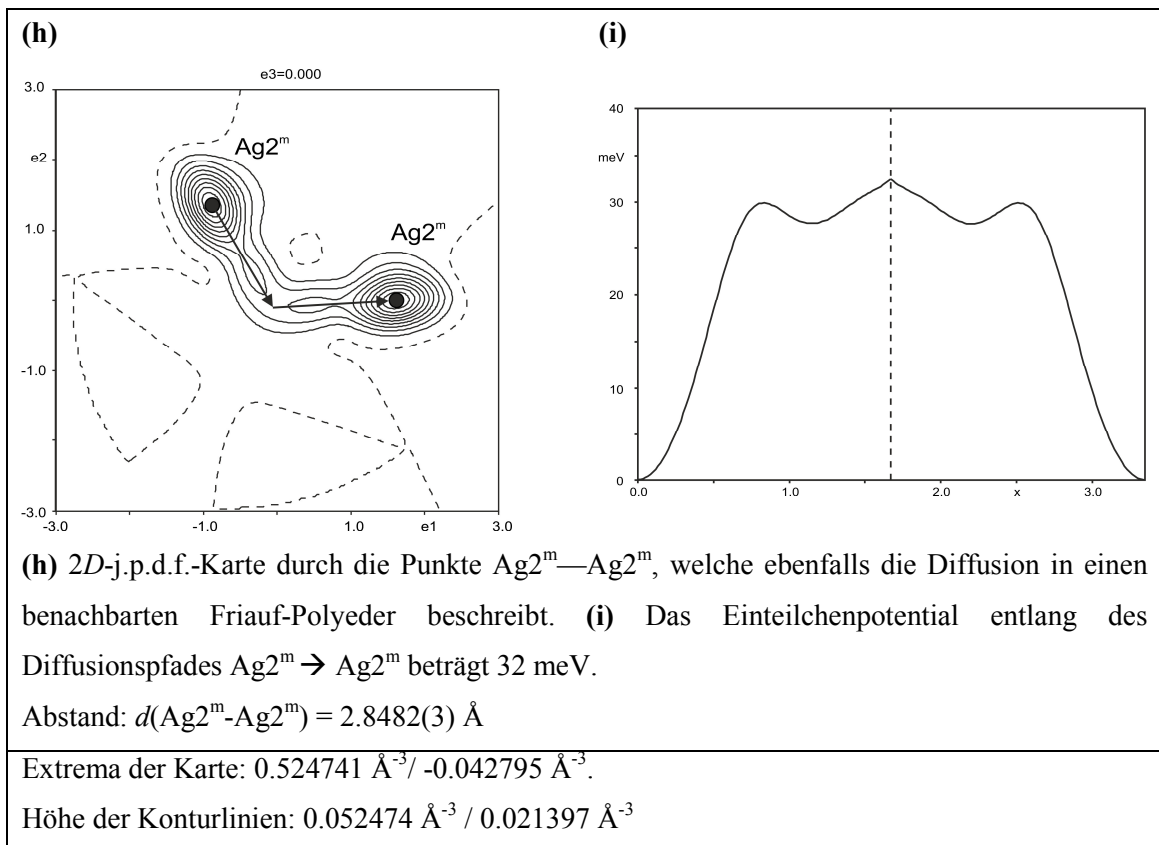
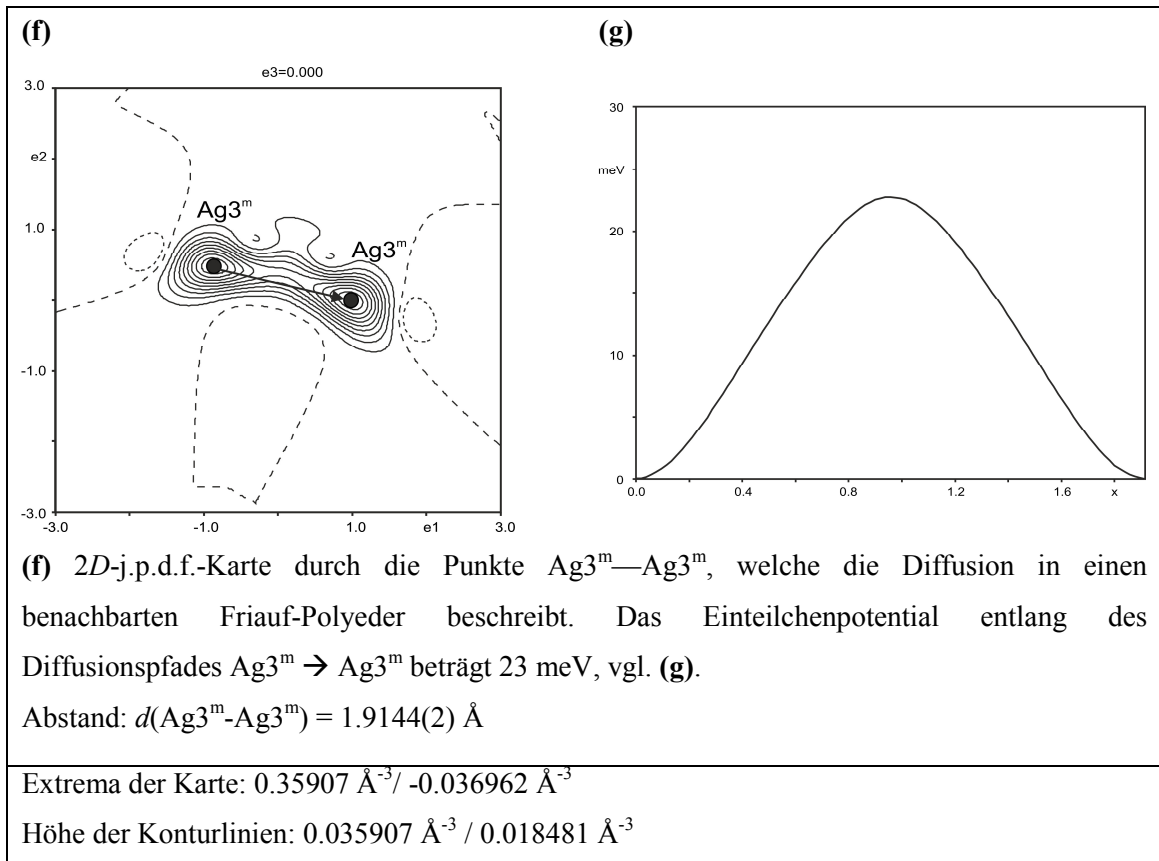
Anhand einer Analyse von unterschiedlichen 2D-j.p.d.f.-Karten bei 293 K wurden die bevorzugten Diffusionspfade des Silbers in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$  ermittelt. Die Abschätzung der Energiebarrieren erfolgte durch Bestimmung der effektiven Einteilchenpotentiale zwischen den Modepositionen der betrachteten Silberlagen.

Wie die Analyse zeigte, findet eine ausgeprägte Diffusion zwischen den direkt benachbarten Lagen  $\text{Ag1}(24g)$  und  $\text{Ag2}(48h)$  statt, die typisch für Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ist. Außerdem zeigt die 2D-j.p.d.f.-Analyse, dass in  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$  die trigonal planar koordinierte Lage  $\text{Ag1}(24g)$ , welche sich zwischen zwei direkt angrenzenden, tetraedrisch koordinierten Lagen  $\text{Ag2}(48h)$  befindet, eine maßgebliche Rolle für die Ionenleitung der Verbindung spielt. Innerhalb eines Friauf-Polyeders verläuft die Diffusion bevorzugt zwischen den Positionen  $\text{Ag2}$  und  $\text{Ag3}$   $d(\text{Ag2}^m\text{-Ag3}^m) = 1.6265(2) \text{ \AA}$ . Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Diffusion von einem Friauf-Polyeder in einen benachbarten entlang zweier unterschiedlicher Diffusionspfade stattfindet. Sie kann sowohl von  $\text{Ag2}^m$  zu  $\text{Ag2}^m$  als auch über  $\text{Ag3}^m$  zu  $\text{Ag3}^m$  erfolgen.

Die geringen Energiebarrieren deuten darauf hin, dass es sich bei  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}\text{-cF64}$  um einen guten Ionenleiter handelt.







**Abbildung 46 (a-i): 2D- j.p.d.f. Karten und Einteilchenpotential von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  bei 293 K. Positive Elektronendichte: durchgezogene Linien, negative**

**Elektronendichte: gestrichelte Linien. Schwarze Punkte in der Karte repräsentieren Modepositionen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte beträgt 90%.**

## 7.2.8 Mößbauer-Spektroskopie

Mößbauer-Spektren von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  bei 298 K, 78 K und 5 K wurde am Arbeitskreis von Prof. Dr. Rainer Pöttgen gemessen. Die Spektren sind in Abbildung 47 dargestellt, die zugehörigen Fit-Parameter sind Tabelle 17 zu entnehmen.

Das Mößbauer-Spektrum bei 298 K zeigt ein Singulett mit einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.11(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Diese chemische Verschiebung deutet darauf hin, dass Eisen in der Verbindung ausschließlich in der Oxidationsstufe +III vorkommt. Da keine Quadrupolaufspaltung des Signals erfolgt, lässt sich schließen, dass sich die Eisenatome bei Raumtemperatur in einer symmetrischen Umgebung befinden. Dieses Ergebnis kann auch von der Einkristallstrukturanalyse bestätigt werden. Bei Raumtemperatur liegt die Verbindung in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  vor und die Eisenatome befinden sich symmetriebedingt in einem perfekten Eisen-Schwefel Tetraeder.

Das Mößbauer-Signal bei 78 K zeigt eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.20(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , die ebenfalls für Eisen(III) steht. Allerdings ist das Signal bei dieser Temperatur zu einem Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q 0.50(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  aufgespalten, ein Hinweis dafür, dass sich die chemische Umgebung von Eisen geändert hat und die Symmetrie nicht mehr ideal tetraedrisch ist. Auch dies deckt sich mit der Einkristallstrukturanalyse: Bei 78 K liegt die Verbindung in der Raumgruppe  $P2_13$  vor, die  $\text{FeS}_4$ -Tetraeder sind verzerrt.

Das Mößbauer-Spektrum bei 5 K zeigt ein Sextett. Diese Hyperfeinfeldaufspaltung ist typisch für Eisen und weist auf einen magnetisch geordneten Zustand hin. Dies ist konsistent mit den magnetischen Messungen, vgl. Abschnitt 7.2.9. Das mit der Mößbauer-Spektroskopie gemessene Hyperfeinfeld am Eisenkern beträgt  $B_{\text{Hf}} = 35.7(1) \text{ T}$ . Derart hohe Hyperfeinfelder werden typischerweise bei Eisensulfiden im magnetisch geordneten Zustand beobachtet, vgl.  $\text{Fe}_{0.92}\text{S}$  [99].

Es ist anzumerken, dass es nicht leicht war ein Mößbauer-Spektrum von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  zu messen. Erst durch sehr lange Messzeiten ist dies gelungen. Die Ursache hierfür liegt in der Beschaffenheit der Probe selbst:

Die hohe Mobilität des Silbers beeinflusst das Anionenteilgitter derart, dass dieses nicht mehr komplett starr vorliegt. Es handelt sich somit um eine sehr „weiche“ Probe, was dazu führt, dass ein Teil der Eisenatome bei der Absorption und Emission von  $\gamma$ -Strahlung einen Rückstoß erleidet. Aus diesem Grund sind sehr lange Messzeiten nötig, um mit Hilfe des Doppler-Effekts genügend Information sammeln zu können.

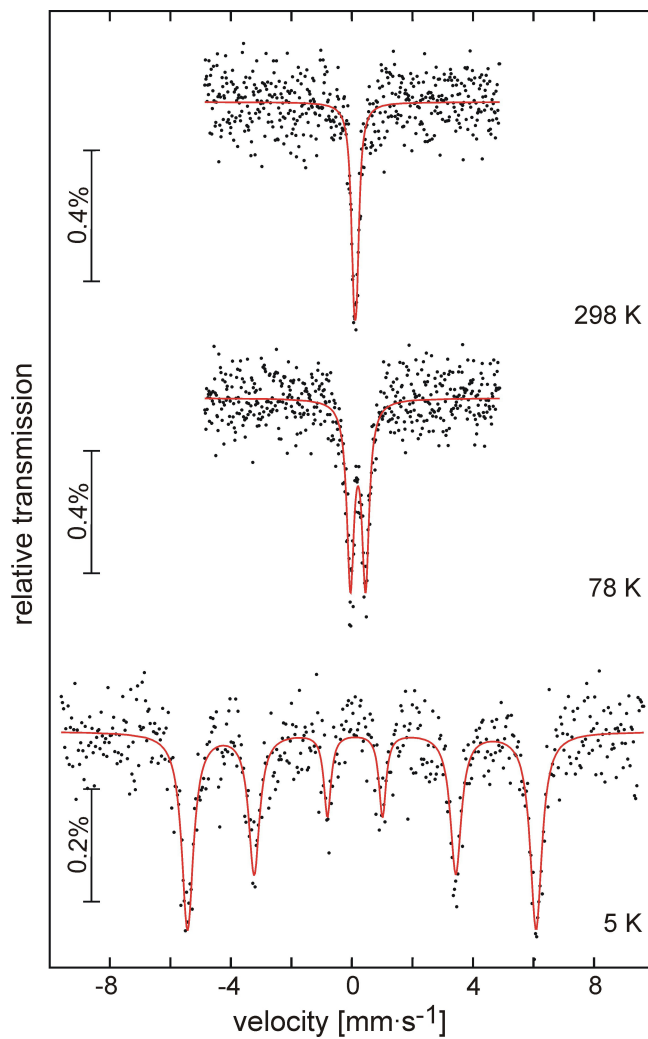


Abbildung 47:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer- Spektrum von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  bei 298 K, 78 K und 5 K. Datenpunkte - gemessenes Spektrum, Linien - simuliertes Spektrum.

Tabelle 17:  $^{57}\text{Fe}$  Mößbauer-Daten von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ .

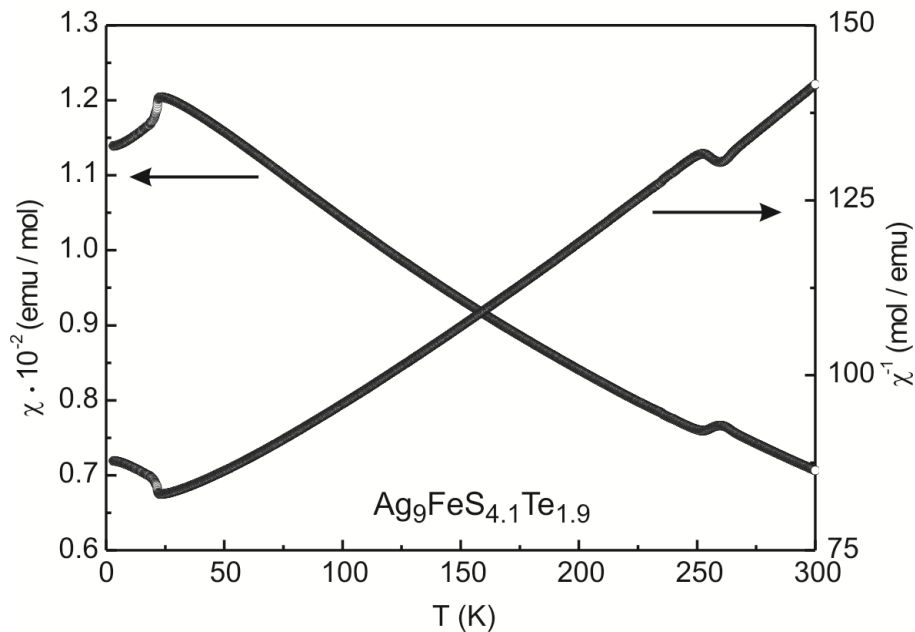
Temperatur	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	$B_{\text{Hf}}$
(K)	( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	(T)
298	0.11(1)	0.09(2)	0.22(2)	–
78	0.20(1)	0.50(1)	0.28(1)	–
5	0.21(1)	0.23(2)	0.28(5)	35.7(1)

$\delta$  = Isomerieverschiebung,  $\Delta E_Q$  = elektrische Quadrupolaufspaltung,

$\Gamma$  = experimentelle Linienbreite,  $B_{\text{Hf}}$  = magnetisches Hyperfeinfeld

## 7.2.9 Magnetismus

Der Magnetismus von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  wurde mit Hilfe von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen untersucht.



**Abbildung 48: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ( $\chi$  und  $\chi^{-1}$ ) von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  gemessen bei 10 kOe.**

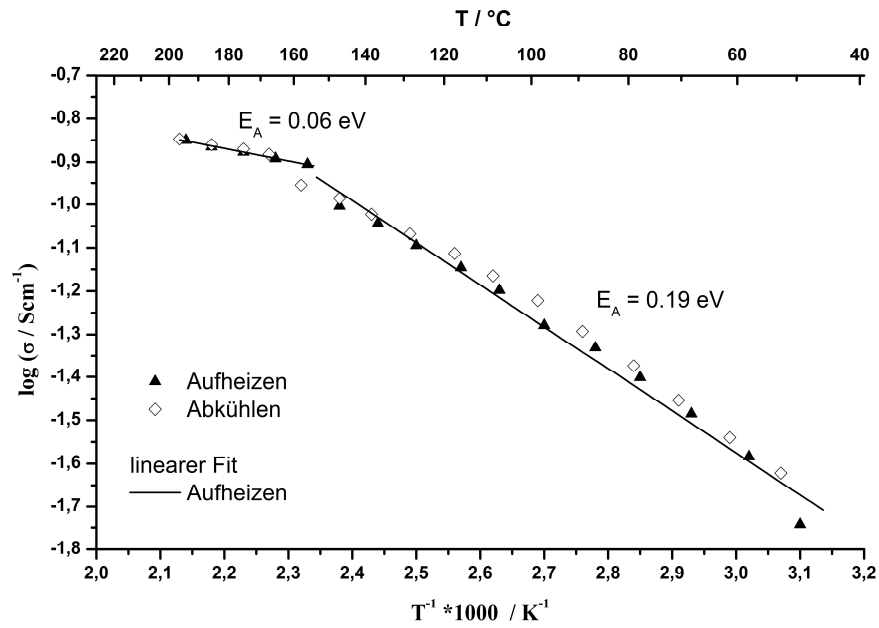
Wie aus Abbildung 48 ersichtlich ist, zeigt die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  bzw. die reziproke magnetische Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  ein temperaturabhängiges Verhalten. Von 300 K bis 260 K nimmt die Suszeptibilität  $\chi$  zu. Im Temperaturbereich von 260 K bis 250 K kann eine Anomalie beobachtet werden, welche dem Phasenübergang von  $F\bar{4}3m$  nach  $P2_13$  zuzuschreiben ist. Im Temperaturbereich von 240 K bis 100 K ist der Verlauf der reziproken Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  nahezu linear und lässt sich durch das Curie-Weiss Gesetz beschreiben. Das ermittelte effektive magnetische Moment beträgt  $\mu_{\text{eff}} = 5.80(1) \mu_{\text{B}}$  pro Fe-Atom. Die Weiss-Konstante hat einen Wert von  $\theta_{\text{p}} = -301(1) \text{ K}$ . Vergleicht man den ermittelten Wert des effektiven magnetischen Moments mit dem theoretischen Wert von  $5.92 \mu_{\text{B}}$  so sieht man, dass es sich um ein spin only high-spin System mit  $S = 5/2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) handelt. Der stark negative Wert der Curie-Weiss Konstante  $\theta_{\text{p}} = -301(1) \text{ K}$  deutet auf starke antiferromagnetische Wechselwirkungen im paramagnetischen Bereich hin.

Aufgrund der starken Wechselwirkungen steigt die reziproke Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  unterhalb von 22 K stark an und es wird eine antiferromagnetische Ordnung beobachtet. Die Néel-Temperatur beträgt  $T_{\text{N}} = 22.1(5) \text{ K}$ .

## 7.2.10 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzmessung von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  erfolgte an einem Pressling mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 8$  mm und einer Dicke von  $d = 1.2$  mm, welcher mit elektronenblockierenden  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ -Elektroden kontaktiert wurde. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von  $50$  °C bis  $200$  °C und im Frequenzbereich von  $1$  MHz bis  $1$  Hz. Es wurde eine Anregungsspannung von  $10$  mV angelegt. Bei niedrigen Temperaturen zeigten die Nyquist-Spektren einen für Ionenleiter typischen Verlauf - einen Halbkreis gefolgt von einem linearen Ast bei niedrigen Frequenzen. Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte anhand des  $Z^{\text{real}}$ -Werts am lokalen Minimum zwischen Halbkreis und linearem Ast. Mit steigender Temperatur wurde der gesamte Kurvenverlauf zunehmend linearer. Oberhalb von  $150$  °C war eine Separierung von Halbkreis und linearem Ast nicht mehr möglich – ein Verhalten, das oftmals bei sehr hohen Ionenleitfähigkeiten beobachtet wird. In diesem Bereich wurde zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der Schnittpunkt der Kurve mit der  $Z^{\text{real}}$ -Achse herangezogen.

Anhand der Messung wurde für  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  eine Ionenleitfähigkeit von  $\sigma = 1.81 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $50$  °C und  $\sigma = 1.41 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $195$  °C bestimmt (Werte des zweiten Aufheizzyklus). Anhand einer Arrhenius-Auftragung konnte im Temperaturbereich von  $50$  °C bis  $150$  °C eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 0.19$  eV bestimmt werden. Oberhalb von  $150$  °C liegt die Aktivierungsenergie bei  $E_A = 0.06$  eV. Die Ursache für diese Veränderung ist möglicherweise eine Änderung der Besetzungsfaktoren der beteiligten Silberlagen. Ein tieferes Verständnis der Änderung der Ionenleitfähigkeit in diesem Temperaturbereich ließe sich z.B. anhand von Hochtemperatur-Einkristallmessungen erreichen.



**Abbildung 49:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C. Dargestellt sind die Werte des zweiten Aufheiz- und Abkühlzyklus. Die Aktivierungsenergien wurden anhand des Aufheizzyklus bestimmt.

### 7.2.11 Zusammenfassung und Diskussion

Bei der Verbindung  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  handelt es sich um den ersten eisenhaltigen Vertreter aus der Substanzklasse der Argyrodite. Wie viele Argyrodite zeigt auch  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  eine reversible Phasenumwandlung bei tiefen Temperaturen und geht dabei von der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  in die Raumgruppe  $P2_13$  über. Beide Modifikationen konnten im Zuge dieser Arbeit mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse unter Verwendung anharmonischer Tensoren aufgeklärt werden. Wie die Rechnungen zeigen, liegt das Silber innerhalb der Struktur bei Raumtemperatur (Phase  $F\bar{4}3m$ ) stark delokalisiert vor. Beim Abkühlen ordnet das Silber zunehmend aus und strebt eine trigonal planare Koordination an, wie die Phase  $P2_13$  zeigt. Die Phasenumwandlung hat auch Auswirkungen auf das Anionenteilgitter, so führt sie unter anderem zu einer Verzerrung des  $\text{FeS}_4$ -Tetraeders innerhalb der Struktur. Diese kristallographische Beobachtung wurde durch die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektroskopie bestätigt. Eine Analyse der Diffusionspfade deutete darauf hin, dass es sich bei der Verbindung um einen guten Ionenleiter handelt. Dies konnte anhand von temperaturabhängigen Impedanzmessungen bestätigt werden. Wie magnetische Messungen zeigten, ist  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  paramagnetisch.

Abschließend ist anzumerken, dass die Gitterkonstanten des Minerals Chenguodait  $\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_2$  im Zuge dieser Arbeit nicht bestätigt werden konnten. Dennoch kann und soll die Existenz des Minerals Chenguodait hier nicht dementiert werden, da Jahrtausende andauernde geologische Prozesse, welche zur Bildung eines Minerals führen nicht ohne weiteres im Labor nachgestellt werden können.

Aufgrund der Tatsache, dass die Verbindung  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$  [95] [97] existiert und dass sich die Ionenradien von  $\text{Ga}^{3+}$  mit 61 pm und  $\text{Fe}^{3+}$  mit 63 pm [78] nur geringfügig unterscheiden wurde angenommen, dass auch eine ternärer Verbindung  $\text{Ag}_9\text{FeSe}_6$  existieren sollte. Versuche dieses herzustellen blieben bisher jedoch erfolglos.

## 8 Ausnahmen des Baukastenprinzips der Argyrodite – $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ und $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$

### 8.1 Die Verbindung $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$

#### 8.1.1 Überblick

Beim Versuch einen Argyrodit mit der Zusammensetzung  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  herzustellen wurde eine neue Verbindung erhalten. Auch diese besitzt die Summenformel  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ , ihre Struktur entspricht jedoch nicht dem Argyrodit-Strukturtyp.

#### 8.1.2 Synthese

Die Verbindung  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  wurde in einer Festkörperreaktion aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis hergestellt. Die Edukte wurden zunächst einen Tag bei 400 °C beheizt und anschließend zwei Tage bei 1000 °C aufgeschmolzen. Nach Abkühlen und Homogenisieren wurde der Ansatz 18 Tage bei 750 °C getempert. Nach dieser Zeit wurde ein dunkelgraues zusammengesintertes Pulver mit vereinzelt sehr guten Kristallen erhalten.

#### 8.1.3 Pulverdiffraktometrie

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  (vgl. Abbildung 53) wurde an einem Huber Pulverdiffraktometer G670 gemessen. Im Vergleich zu kubischen Argyroditen zeigt das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  sehr viele Reflexe. Mittels einer Phasenanalyse konnte die Bildung von orthorhombischem  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  ausgeschlossen werden. Sowohl die Suche nach den Edukten, als auch nach anderen Verbindungen verlief erfolglos. Alle Reflexe konnten mit einer hexagonal primitiven Zelle von  $a = 13.257(1)$  Å und  $c = 12.697(1)$  Å indiziert werden.

#### 8.1.4 Thermische Analyse

Die DTA-Messung von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  zeigt, dass die Verbindung kongruent bei 881 °C (onset, erste Aufheizkurve) schmilzt. Der Kristallisationspunkt liegt bei 844 °C (onset, erste Abkühlkurve). Im zweiten Abkühlzyklus ist der Kristallisationspunkt um ca. 20 °C hin zu niedrigeren Temperaturen verschoben und tritt bei 824 °C auf (onset, zweite Abkühlkurve), während der Schmelzpunkt in der zweiten Aufheizkurve nahezu unverändert bleibt. Die Verschiebung des Kristallisationspunktes ist somit lediglich die Ursache einer Unterkühlung. Beide Aufheizkurven zeigen unterhalb von 100 °C einen sehr schwachen Knick, dem zunächst keine weitere Beachtung geschenkt wurde. Da Impedanzmessungen an  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  im selben

Temperaturbereich eine Änderung der Leitfähigkeiten zeigen, wird vermutet, dass es sich hierbei möglicherweise um eine Phasenumwandlung handelt. Ob dies zutrifft und welche Phase bei dieser Temperatur vorliegt könnte man mittels Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimenten an Pulvern oder Einkristallen feststellen.

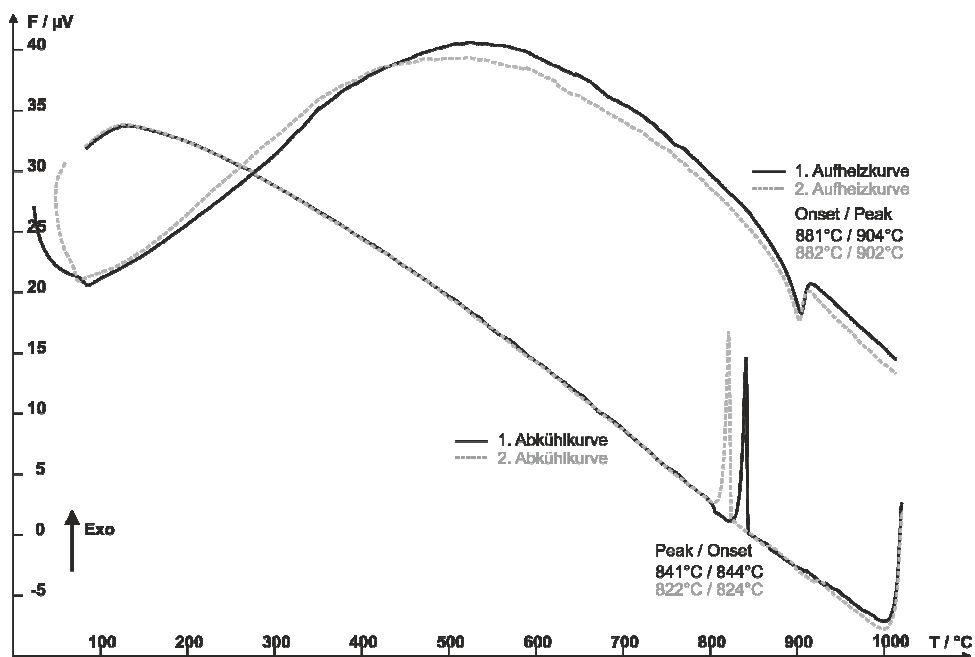


Abbildung 50: DTA-Kurve von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  im Temperaturbereich von 50 bis 1000 °C (Heizrate 10 °C /min).

### 8.1.5 Raman-Spektroskopie

Das Raman-Spektrum von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  zeigt eine Bande bei  $383\text{ cm}^{-1}$ , welche vermutlich der Si-S Schwingung zuzuordnen ist, vgl. Abbildung 51.

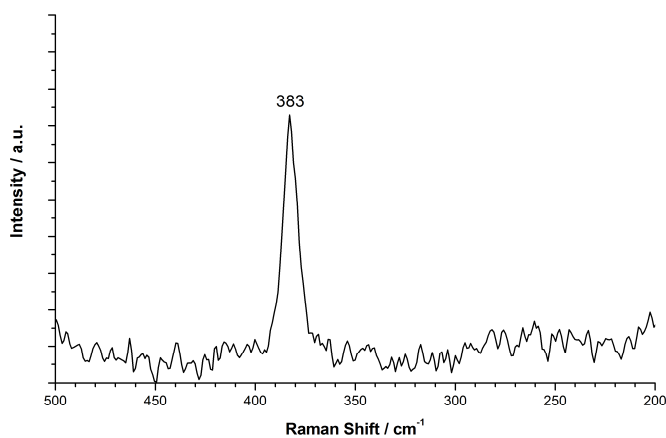


Abbildung 51: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ .

### 8.1.6 Einkristallstrukturanalyse

Unter dem Mikroskop wurden aus dem Ansatz mehrere Kristalle isoliert und auf Glasfäden aufgeklebt. Die Güte der Kristalle wurde anhand von Zellbestimmungen überprüft. Ein guter Kristall wurde an einem STOE IPDS I mit Molybdänstrahlung vermessen. Das Beugungsbild konnte mit einer hexagonal primitiven Zelle mit  $a = 13.257(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.697(1) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$  indiziert werden. Die Sichtung der Schichten  $h0l$ ,  $hk0$  und  $0kl$  lies keine Auffälligkeiten vermuten. Die E-Wert Statistik deutete auf eine azentrische Raumgruppe hin. Durch Überprüfung der Auslöschungsbedingungen gerieten die hexagonalen Raumgruppen  $P6_3$ ,  $P6_3/m$  und  $P6_322$  in die engere Auswahl. Ausgehend von der Summenformel  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  wurden 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle gewählt.

Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung des Programms SUPERFLIP [34], das auf dem „charge flipping“ Algorithmus basiert. Das erhaltene Modell in der Raumgruppe  $P6_3$  war plausibel, lediglich den Siliciumlagen mussten die richtigen Streufaktoren zugeordnet werden. Trotz des chemisch sinnvoll erscheinenden Modells konvergierte die Strukturverfeinerung für alle Reflexe selbst nach einer Absorptionskorrektur und unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter bei sehr hohen Gütefaktoren von  $R_1 \approx 16\%$  und  $wR_2 \approx 46\%$ . Die Restelektronendicht war ebenfalls sehr hoch ( $+7.5 \text{ e\AA}^{-3}$ ,  $-5.8 \text{ e\AA}^{-3}$ ).

Eine genaue Betrachtung der Struktur zeigte, dass die Ellipsoide einiger Atomlagen eine ungewöhnliche Verzerrung aufweisen. Am deutlichsten ist diese an den Ellipsoiden der Siliciumlagen zu erkennen, die tellerartig sind. All dies ist häufig ein Zeichen dafür, dass eine falsche Raumgruppe gewählt wurde, oder eine Verzwillingung vorliegt. Die Suche nach einer höheren Symmetrie mit dem Programm ADDSYM blieb erfolglos. Mit Hilfe des Programms TWINROT-MAT konnte gezeigt werden, dass eine meroedrische Verzwillingung vorliegt. Durch eine  $180^\circ$  Drehung um die  $b$ -Achse kommt es zu einer vollständigen Überlappung der Reflexe. Dies wird durch das folgende Zwillingsgesetz beschrieben.

$$M = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

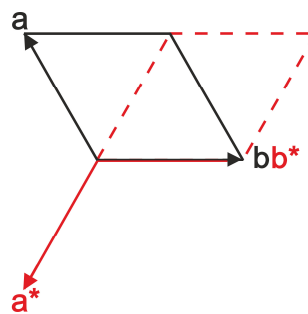
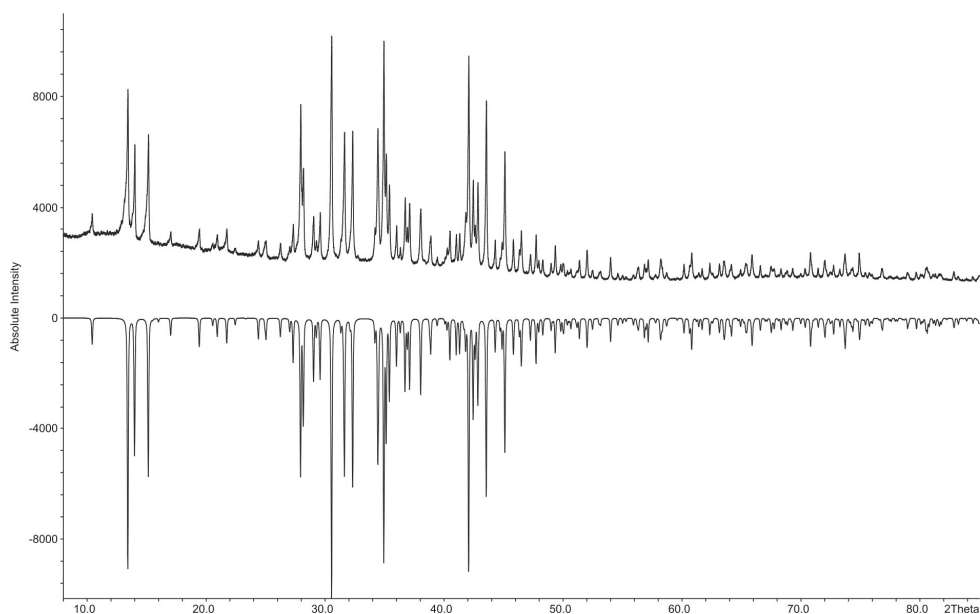


Abbildung 52: Graphische Darstellung des Zwillingsgesetzes

Nach Anwenden der Zwillingsmatrix verbesserten sich die Gütefaktoren drastisch und die Strukturverfeinerung konvergierte schließlich bei  $R_1 = 4.33\%$  und  $wR_2 = 7.47\%$  für alle 3762 symmetrieunabhängigen Reflexe und 169 Parameter. Auch die Restelektronendichte verringerte sich und liegt schließlich bei  $+0.86 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $-0.93 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Das Verhältnis der beiden Zwillingsindividuen beträgt 0.64:0.36. Ein abschließender Vergleich eines anhand der Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  zeigt eine gute Übereinstimmung, vgl. Abbildung 53. Dies untermauert die Gültigkeit des verfeinerten Strukturmodells.

Die kristallographischen Daten der Einkristallmessung von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  sind der Tabelle 18 zu entnehmen. Die Lageparameter sind in Tabelle 19 angegeben. Anisotrope und anharmonische Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang, Tabellen A 4.5.1 und A 4.5.2, ebenso wie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel, Tabelle A 4.5.3.



**Abbildung 53: Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten).**

**Tabelle 18: Kristallographische Daten von Ag<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Te<sub>2</sub> bei 293 K**

Verfeinerte Zusammensetzung	Ag <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> Te <sub>2</sub>
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	1274.5
Farbe	grau
Kristallsystem; Messtemperatur $T / \text{K}$	hexagonal; 293
Gitterkonstanten	aus Pulverdaten
$a / \text{Å}$	13.1905(2)
$c / \text{Å}$	12.6580(2)
Zellvolumen $V / \text{Å}^3$	1907.30(5)
Raumgruppe; $Z$	$P6_3$ (No. 173); $Z = 6$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	17.251
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	6.6554
Diffraktometer; Strahlung	STOE IPDS I; Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
Winkelbereich $\varphi / ^\circ$ ; Inkrement $\Delta\varphi / ^\circ$	246.4, 1.4
Bildplattenabstand $d / \text{mm}$	50
Belichtungszeit pro Platte $t / \text{min}$	10.00
2Theta Bereich $2\Theta / ^\circ$	6.14 – 60.16
Absorptionskorrektur	numerisch X-RED [28], X-SHAPE [29]
$hkl$ Bereich	$-18 \leq h \leq 18$ ; $-18 \leq k \leq 18$ ; $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl Reflexe	27628
symmetrieunabhängige Reflexe	3762
symmetrieunabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma I$ )	2872
$R_{\text{int}}$ ; $R_\sigma$	0.0426, 0.0335
Anzahl der Parameter	169
Strukturlösung	Superflip [34],
Strukturverfeinerung	ShelXL97 [35], JANA2006 [18]
Wichtungsschema	$\sigma$
Zwillingsgesetz (Zeilenschreibweise)	$ -1 -1 0   0 1 0   0 0 -1 $
Zwillingsanteile	0.64 : 0.36
$R_1 (I > 3\sigma I)$ ; $R_1$ (alle Reflexe)	0.0319; 0.0433
$wR_2 (I > 3\sigma I)$ ; $wR_2$ (alle Reflexe)	0.0705; 0.0747
GooF ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	1.09; 1.01
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}$ ; $\rho_{\text{max}} / (\text{e Å}^{-3})$	-0.93; 0.86

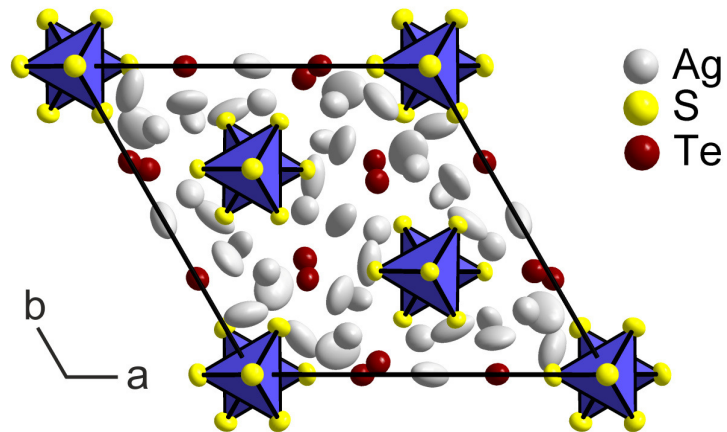
Angegebene Gütefaktoren beziehen sich auf JANA2006.

**Tabelle 19: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{Å}^2$  für Ag<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Te<sub>2</sub> bei 293 K.**

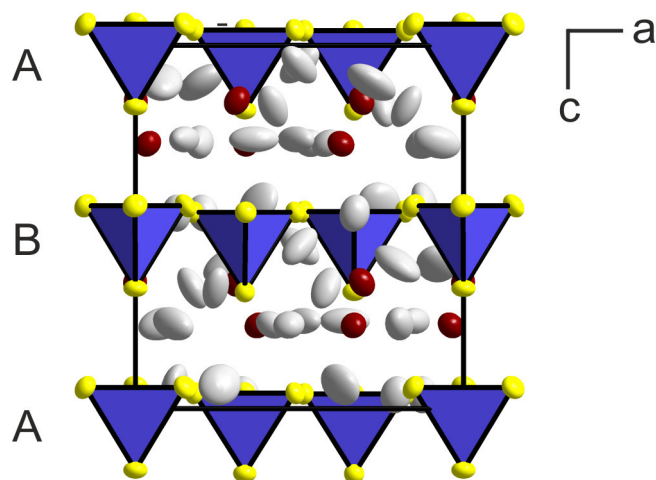
Atom	<i>Wyck.</i>	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te1	6 <i>c</i>	1	0.00114(8)	0.31075(7)	0.1525	0.0342(3)
Te2	6 <i>c</i>	1	0.33517(7)	0.37356(7)	0.2710(1)	0.0336(3)
Si1	2 <i>b</i>	1	0.3333	0.6667	0.0124(4)	0.017(1)
Si2	2 <i>b</i>	1	0.3333	0.6667	0.5095(4)	0.015(1)
Si3	2 <i>a</i>	1	0	0	-0.0002(4)	0.019(1)
S1	6 <i>c</i>	1	0.5134(2)	0.1797(2)	0.4578(3)	0.0206(9)
S2	2 <i>b</i>	1	0.3333	0.6667	0.1786(4)	0.023(1)
S3	6 <i>c</i>	1	0.1778(2)	0.5141(2)	0.4596(2)	0.0206(9)
S4	2 <i>b</i>	1	0.3333	0.6667	0.6794(4)	0.020(1)
S5	6 <i>c</i>	1	0.1529(2)	0.0014(3)	0.4418(3)	0.026(1)
S6	2 <i>a</i>	1	0	0	0.1692(4)	0.024(1)
Ag1	6 <i>c</i>	1	0.0006(1)	0.4997(2)	0.0533(2)	0.0617(6)
Ag2	6 <i>c</i>	1	0.1490(2)	0.5102(2)	0.2589(1)	0.0625(6)
Ag3	6 <i>c</i>	1	0.1951(2)	0.1151(3)	0.2665(2)	0.0686(7)
Ag4	6 <i>c</i>	1	0.2007(4)	0.2804(3)	0.1017(4)	0.090(1)
Ag5	6 <i>c</i>	1	0.2062(2)	0.3318(2)	0.4621(3)	0.0519(5)
Ag6	6 <i>c</i>	1	0.3753(1)	0.2570(2)	0.4343(3)	0.0716(9)
Ag7	6 <i>c</i>	1	0.4193(2)	0.2449(1)	0.1686(3)	0.0553(5)
Ag8	6 <i>c</i>	1	0.5321(2)	0.1178(1)	0.2694(1)	0.0432(4)

### 8.1.7 Strukturbeschreibung und Diskussion

Bei der Verbindung Ag<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Te<sub>2</sub> handelt es sich um ein Thiosilicattellurid, welches hexagonal in der Raumgruppe *P*6<sub>3</sub> (Nr. 173), *Z* = 6, mit *a* = 13.1905(2) Å, *c* = 12.6580(2) Å, *V* = 1907.30(5) Å<sup>3</sup> kristallisiert (Abbildung 54a, b). Innerhalb der Verbindung befinden sich Schichten aus isolierten [Si<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> - Tetraedern, die entlang der *c*-Richtung in der Schichtfolge ABA angeordnet sind (Abbildung 54b).



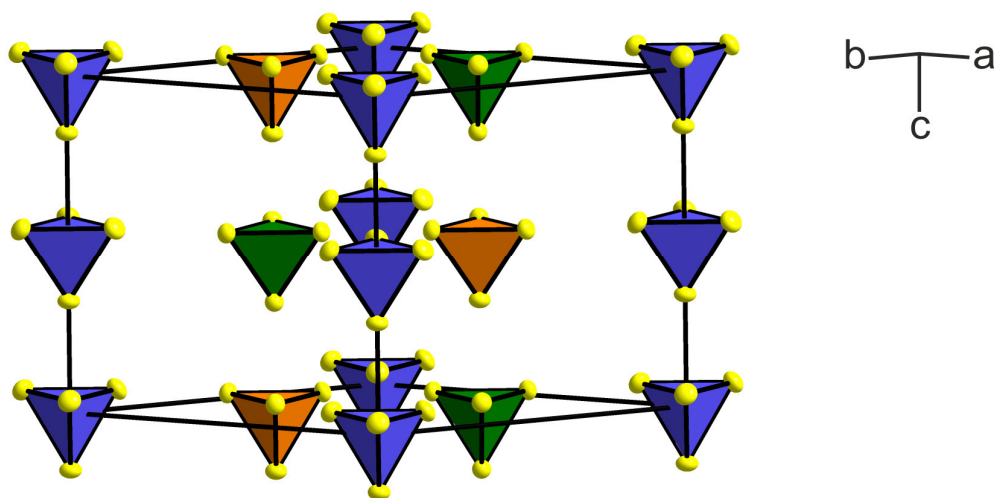
(a) Blick entlang der  $c$ -Achse.



(b) Blick entlang der  $b$ -Achse. Die aus den  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  - Tetraedern gebildeten Schichten haben entlang der  $c$ -Richtung die Schichtfolge ABA.

**Abbildung 54: Elementarzelle von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  entlang unterschiedlicher Blickrichtungen. Silicium befindet sich innerhalb der blau dargestellten Tetraeder. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.**

Innerhalb einer Schicht befinden sich drei kristallographisch unabhängige  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  - Baueinheiten (Abbildung 55).



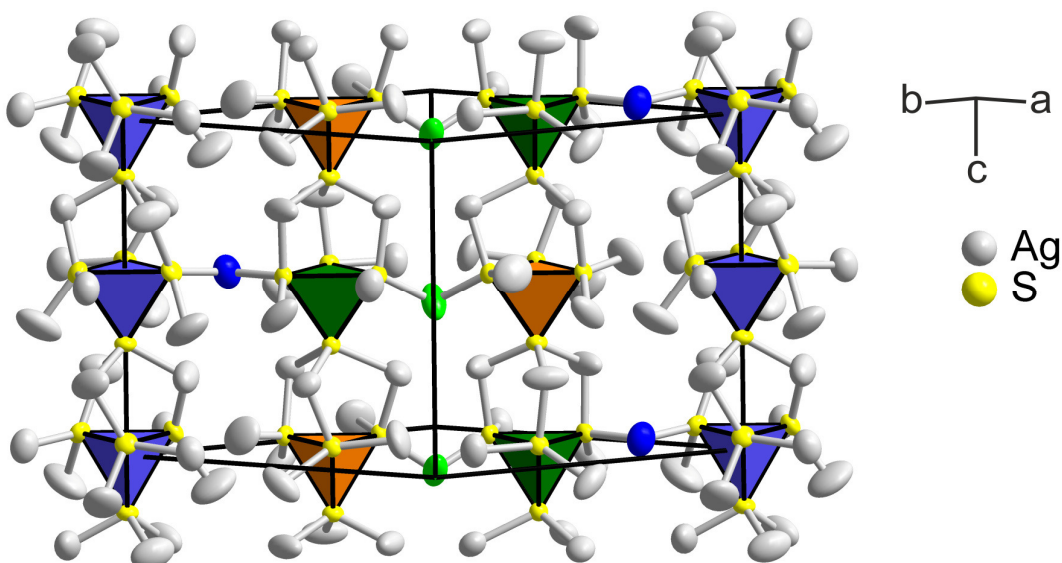
**Abbildung 55:** Anordnung der drei kristallographisch unabhängigen  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  - Tetraeder in  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ . Tetraeder um Si1 sind orange, um Si2 grün und um Si3 blau dargestellt.

Der Schichtabstand beträgt  $6.329 \text{ \AA}$  (vgl.  $d(\text{Si3-Si3}) = 6.329 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Si1-Si2}) = 6.366 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Si2-Si1}) = 6.292 \text{ \AA}$ , Mittelwert  $d(\text{Si1-Si2}) = 6.329 \text{ \AA}$ ). Jede der drei Siliciumlagen Si1, Si2, Si3 koordiniert an zwei kristallographisch unabhängigen Schwefellagen, die  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  - Tetraeder liegen verzerrt vor. Dies zeigt sich auch an den unterschiedlichen Si-S Abstände innerhalb der einzelnen Tetraeder, siehe Tabelle 20.

**Tabelle 20:** Abstände  $d(\text{Si-S})$  innerhalb der  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  - Tetraeder in  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$

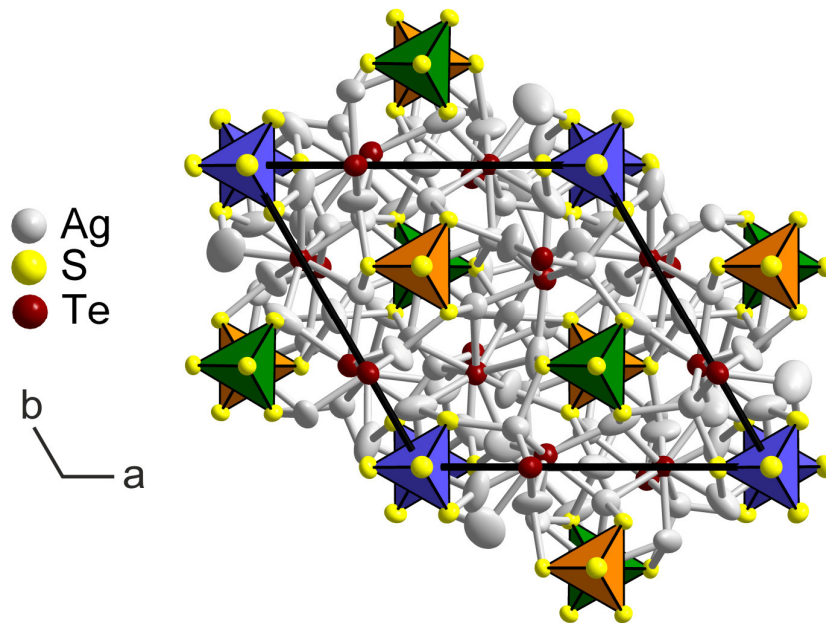
Tetraeder um Si1:	3 x S1 + 1 x S2	$d(\text{Si1-S1}) = 2.139 \text{ \AA}$ ;	$d(\text{Si1-S2}) = 2.104 \text{ \AA}$
Tetraeder um Si2:	3 x S3 + 1 x S4	$d(\text{Si2-S3}) = 2.128 \text{ \AA}$ ;	$d(\text{Si2-S4}) = 2.15 \text{ \AA}$
Tetraeder um Si3:	3 x S5 + 1 x S6	$d(\text{Si3-S5}) = 2.138 \text{ \AA}$ ;	$d(\text{Si3-S6}) = 2.144 \text{ \AA}$

In  $c$ -Richtung sind die isolierten Tetraeder durch Silber zu einer Art „Strang“ miteinander verknüpft (Abbildung 56).



**Abbildung 56:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ . Die  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  - Tetraeder sind in  $c$ -Richtung durch Silber „strangartig“ miteinander verbunden. Die Verknüpfung benachbarter „Stränge“ erfolgt durch Ag1 (grün markiert) und Ag5 (blau markiert). Die dargestellten Ag-S Abstände reichen von  $d(\text{Ag2-S2}) = 2.487 \text{ \AA}$  bis  $d(\text{Ag8-S4}) = 2.737 \text{ \AA}$ .

Die Verknüpfung der Tetraeder um Si3 erfolgt über S5-Ag3-S6, die Verknüpfung der Tetraeder um Si1 und Si2 erfolgt über S1-Ag8-S4 und S3-Ag2-S2. Tellur befindet sich zwischen den beschriebenen Strängen und wird von Silber koordiniert, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk entsteht, vgl. Abbildung 57. Sowohl Te1 als auch Te2 werden von allen 8 Silberlagen koordiniert. Die Te1-Ag Abstände reichen von  $d(\text{Te1-Ag2}) = 2.722 \text{ \AA}$  bis  $d(\text{Te1-Ag6}) = 3.07 \text{ \AA}$ . Die Te2-Ag Abstände reichen von  $d(\text{Te2-Ag7}) = 2.771 \text{ \AA}$  bis  $d(\text{Te2-Ag1}) = 3.391 \text{ \AA}$ . Alle Silberlagen innerhalb der Struktur sind vollbesetzt, der kürzeste Silber-Silber Abstand beträgt  $d(\text{Ag3-Ag7}) = 2.855 \text{ \AA}$ .

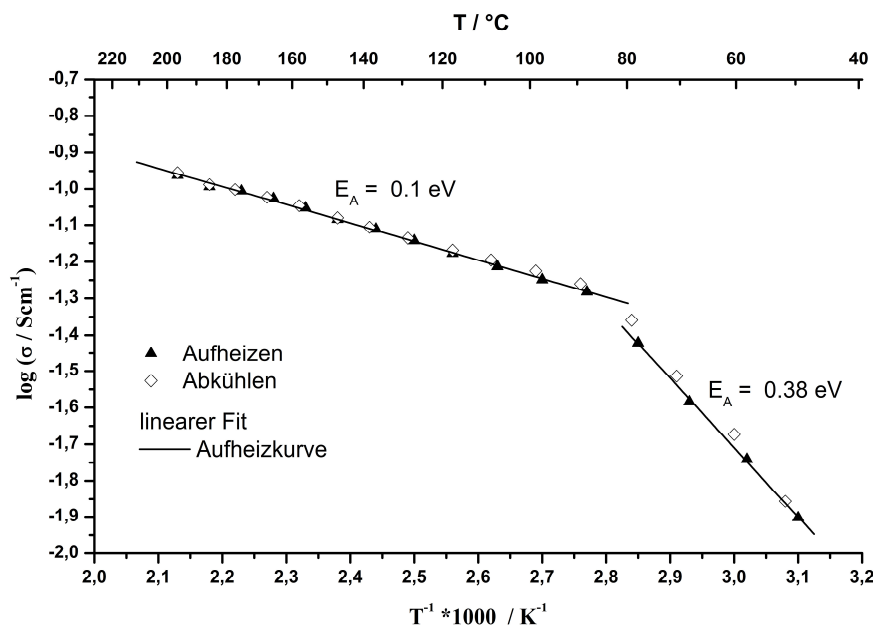


**Abbildung 57:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  mit Blick entlang der  $c$ -Achse. Tetraeder um Si1 sind orange, um Si2 grün und um Si3 blau dargestellt. Die Abbildung zeigt die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk.

### 8.1.8 Impedanzspektroskopie

Um die Verbindung  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  auf ihre Ionenleitfähigkeit hin zu untersuchen, wurden Impedanzmessungen im Temperaturbereich von 50 bis 200 °C durchgeführt. Der Frequenzbereich erstreckte sich von 1 MHz bis 1 Hz, die Anregungsspannung betrug 10 mV. Die Messung erfolgte an einem Pressling mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 8$  mm und einer Dicke von  $d = 1.19$  mm. Um die reine Ionenleitfähigkeit von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  zu bestimmen, erfolgte die Kontaktierung des Presslings mittels elektronenblockierenden  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ -Elektroden.

Die Nyquist-Diagramme von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  zeigen im gesamten Temperaturbereich einen Halbkreis mit einem linearen Ast. Die Ionenleitfähigkeit von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  beträgt  $\sigma = 1.25 \times 10^{-2}$   $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 50 °C und  $\sigma = 1.09 \times 10^{-1}$   $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 200 °C (dritter Aufheiz-Zyklus) und ist somit bei 200 °C mit der von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  vergleichbar. Dies erscheint zunächst eher ungewöhnlich, da man anhand der RT-Einkristallmessung aufgrund der vollbesetzten Lagen eher eine mäßige Ionenleitfähigkeit erwarten würde. Betrachtet man die Arrhenius-Auftragung, so zeigt diese bei ca. 85 °C einen Knick. Darunter, im Temperaturbereich von 50 – 80 °C liegt die Aktivierungsenergie bei 0.38 eV. Oberhalb des Knicks bei 85 °C sinkt die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich von 85 – 200 °C auf 0.1 eV und liegt damit nur knapp über der von  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  ( $E_A = 0.06$  eV). Rein anhand der Impedanzmessung ist zu vermuten, dass  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  bei ca. 85 °C eine Phasenumwandlung vollzieht. Hinweise dafür findet man auch in der DTA Messung, deren Aufheizkurven in diesem Temperaturbereich ein schwach endothermes Signal zeigen.



**Abbildung 58:** Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ . Dargestellt sind die Werte des dritten Aufheiz- und Abkühlzyklus. Die Aktivierungsenergien geben die Werte des Aufheizzyklus wieder. Der Knick bei ca.  $85\text{ °C}$  ist vermutlich das Resultat einer Phasenumwandlung.

### 8.1.9 Zusammenfassung

Obwohl man für die Verbindung  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  aufgrund ihrer Summenformel die Bildung eines Argyrodits erwarten würde, kristallisiert sie in einem gänzlich anderen Strukturtyp. Die Raumgruppe steht in keinem erkennbaren kristallographischen Zusammenhang zu einer der für Argyrodite typischen Raumgruppen. Die höheren homologen Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{M(IV)S}_4\text{Te}_2$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) hingegen bilden wie erwartet Argyrodite. Vergleicht man die Ionenradien der tetraedrischen koordinierten Kationen miteinander ( $r_{\text{effektiv}}(\text{Si}^{4+}) = 0.40\text{ \AA}$ ,  $r_{\text{effektiv}}(\text{Ge}^{4+}) = 0.53\text{ \AA}$ ,  $r_{\text{effektiv}}(\text{Sn}^{4+}) = 0.69\text{ \AA}$ ), so stellt Silicium den kleinsten Tetraederbildner innerhalb dieser Gruppe dar. Die geringe Größe des Thiosilicatanions  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  alleine ist jedoch nicht für die Bildung einer von Argyroditen abweichenden Struktur verantwortlich, wie die Existenz des Argyrodits  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  zeigt. Erst die Kombination des kleinen Thiosilicatanions  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  mit den vergleichsweise großen Telluranionen  $\text{Te}^{2-}$  führt in  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  zur Bildung einer vom Argyrodit abweichenden Struktur.

## 8.2 Die Verbindung $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$

### 8.2.1 Überblick

Im vorangehenden Kapitel 8.1 konnte gezeigt werden, dass die Verbindung  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  nicht in der Argyroditstruktur kristallisiert, obwohl man diese aufgrund der Summenformel erwarten würde. Als Grund für die Bildung einer vom Argyrodit abweichenden Struktur wurde vermutet, dass die Kombination des vergleichsweise kleinen Thiosilicatanions mit den großen Telluranionen einen anderen Strukturtyp favorisiert.

Neben dem Thiosilicatanion  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  gehört das Thiophosphatanion  $[\text{PS}_4]^{3-}$  zu den kleinsten tetraederbildenden Baueinheiten die auch in Argyroditen vorkommen. Betrachtet man den Ionenradius von  $\text{P}^{5+}$  mit  $r_{\text{effektiv}}(\text{P}^{5+}) = 0.31 \text{ \AA}$ , so ist dieser deutlich kleiner als der von  $\text{Si}^{4+}$  mit  $r_{\text{effektiv}}(\text{Si}^{4+}) = 0.40 \text{ \AA}$ . Es stellte sich die Frage, ob eine Verbindung mit der Summenformel  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  existiert und ob deren Struktur ebenfalls von der Argyroditstruktur abweicht.

### 8.2.2 Synthese

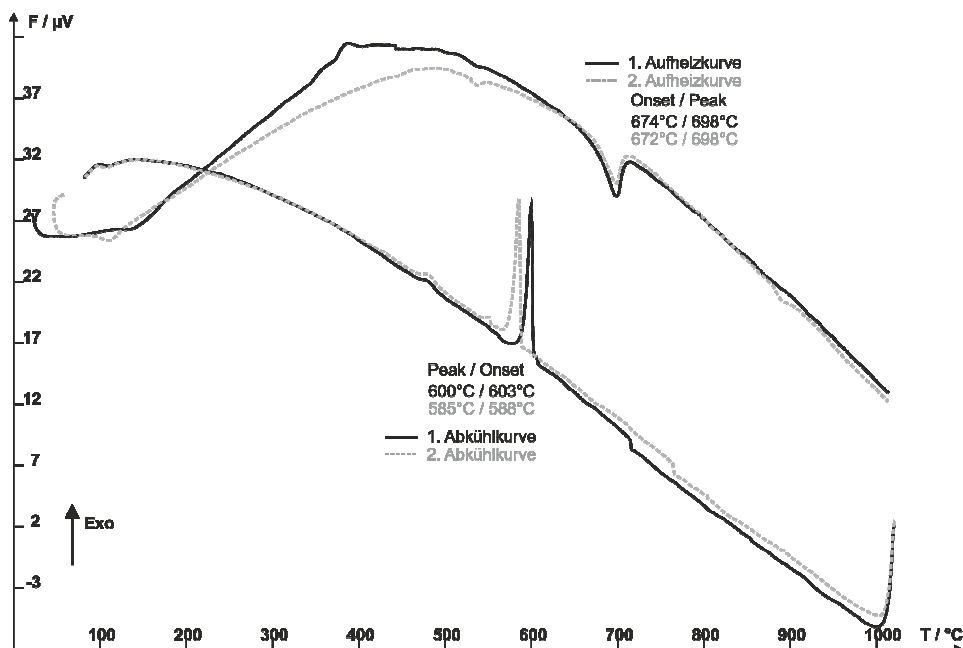
Die Synthese von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  erfolgte analog zur Darstellung von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  (Kapitel 8.1.2), aus den Elementen Ag, P, S und Te im Verhältnis 7:1:4:2. Da sich nach 20-tägigem Tempern bei  $590 \text{ }^\circ\text{C}$  nur ein zusammengesintertes Pulver gebildet hatte, wurde der Ansatz erneut homogenisiert und für weitere 3 Tage bei  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Nach dieser Zeit konnten gute Kristalle erhalten werden.

### 8.2.3 Pulverdiffraktometrie

Aufgrund der mäßigen Kristallinität der Probe führte erst eine Mehrfachmessung an einem Huber Pulverdiffraktometer G670 zu einem verwertbaren Pulverdiffraktogramm. Dabei konnte eine orthorhombisch primitive Zelle mit  $a = 12.910(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.168(3) \text{ \AA}$  und  $c = 7.7011(2) \text{ \AA}$  indiziert werden.

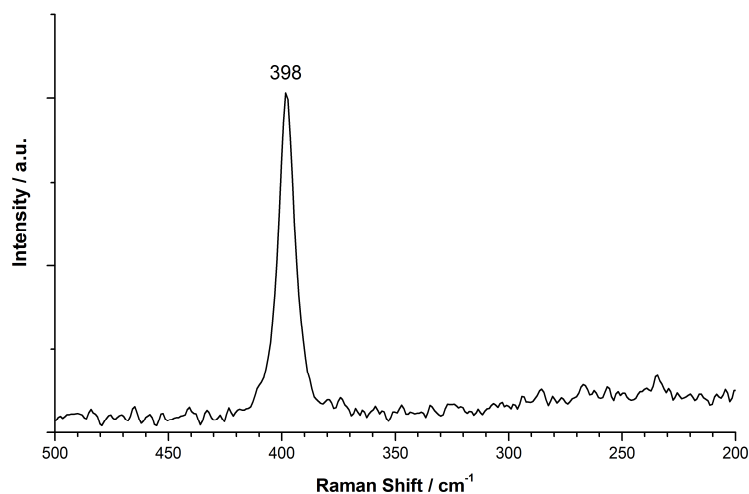
### 8.2.4 Thermische Analyse

Eine DTA – Messung an  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  zeigt, dass die Verbindung kongruent bei  $674 \text{ }^\circ\text{C}$  (onset, erste Aufheizkurve) schmilzt. Der Kristallisationspunkt liegt bei  $603 \text{ }^\circ\text{C}$  (onset, erste Abkühlkurve). Weitere Signale in der DTA Kurve konnten nicht zugeordnet werden, geben aber den Hinweis, dass evtl. Nebenphasen und/oder Phasenumwandlungen zu erwarten sind.

Abbildung 59: DTA-Messung von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$ .

### 8.2.5 Raman-Spektrum

Das Raman-Spektrum von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  zeigt eine einzige Bande bei  $398\text{ cm}^{-1}$ , welche vermutlich der  $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Einheit zuzuordnen ist.

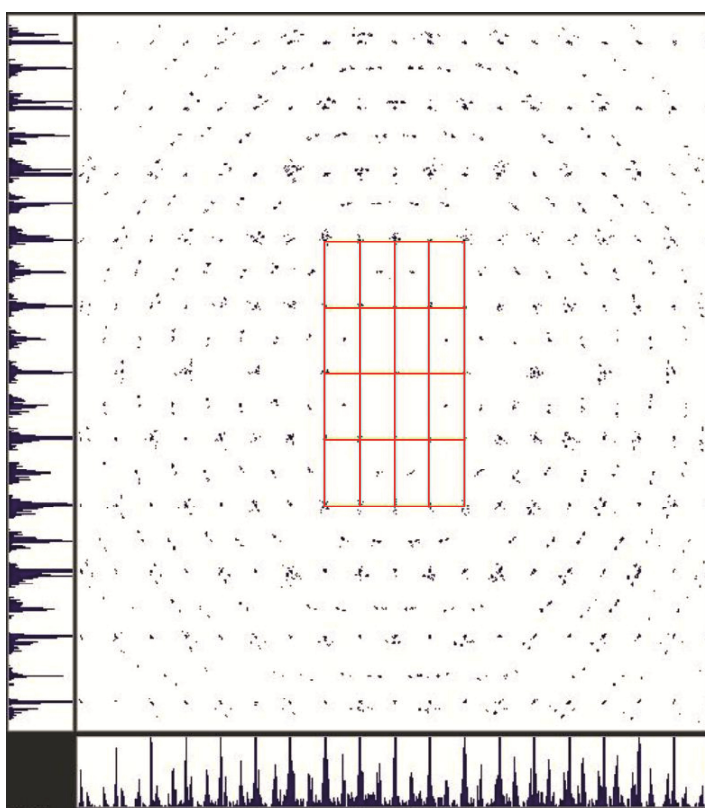
Abbildung 60: Raman-Spektrum von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$ .

### 8.2.6 Einkristallstrukturanalyse

Aus einem Ansatz der Verbindung  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  wurden mehrere Kristalle isoliert, auf Glasfäden geklebt und an einem Stoe IPDS I anhand von Zellbestimmungen auf ihre Metrik und Güte hin untersucht. Die Intensitätsverteilungen entlang einer Richtung zeigten dabei stets neben den Hauptmaxima noch Nebenmaxima, ein möglicher Hinweis dafür, dass der vorliegende Kristall

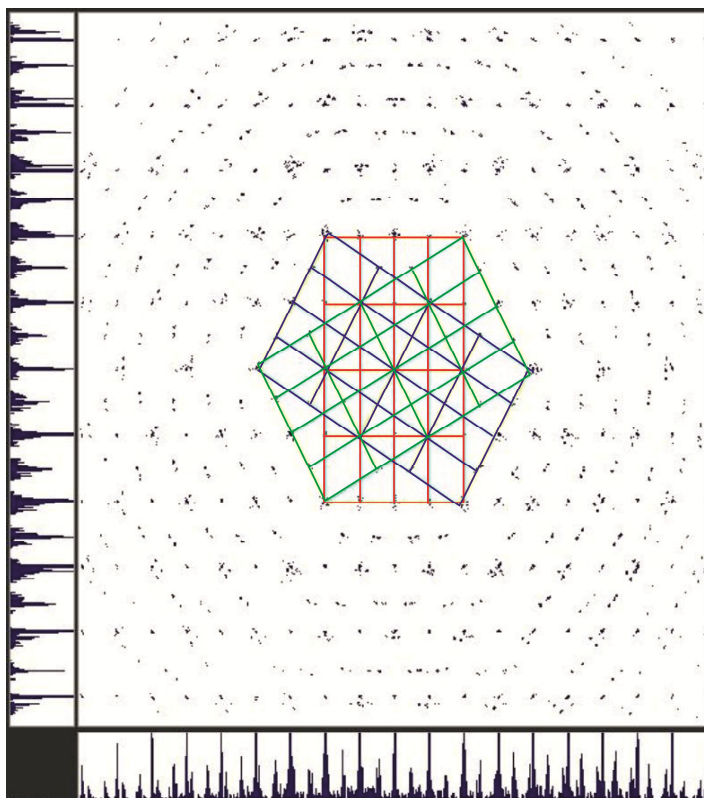
verwachsen ist. Da dies bei jeder Zellbestimmung auftrat, erfolgte eine Einkristallmessung an einem dieser Kristalle. Die Einkristallmessung selbst erfolgte an einem Gemini R Ultra mit Mo-Strahlung.

Die Zellbestimmung ergab anfangs eine orthorhombisch primitive Zelle mit  $a = 7.6825 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.2002 \text{ \AA}$  und  $c = 12.9456 \text{ \AA}$ . Blickt man im reziproken Raum entlang der Achse  $b^*$ , so stellt man fest, dass mit der vorliegenden Zelle nur ein Teil der Reflexe beschrieben werden kann, vgl. Abbildung 61. Betrachtet man die einzelnen Reflexprofile, so sind diese sehr stark „ausgefranst“, ein Zeichen dafür, dass mehrere Reflexe mehr oder weniger gut miteinander überlappen und ein schlechter Kristall oder eine Verwachsung vorliegt.



**Abbildung 61: Reziproker Raum von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  mit Blick entlang  $b^*$  (invertierte Farbdarstellung). Nur ein Teil der Reflexe lässt sich mit der rot eingezeichneten, orthorhombische primitiven Zelle beschreiben (Zwillingsindividuum 1).**

Aus diesem Grund wurde der Datensatz mit Hilfe der Software CRYSTALIS-PRO auf Verzwillingungen hin untersucht. Dabei konnten zwei weitere Individuen gefunden werden (in Abbildung 62 blau und grün dargestellt), welche dieselbe Metrik wie die anfangs gefundene Zelle aufweisen, sich jedoch in ihrer Orientierung unterscheiden. Mit Hilfe dieser Matrizen lassen sich alle Reflexe beschreiben.



**Abbildung 62: Reziproker Raum von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  mit Blick entlang  $b^*$  (invertierte Farbdarstellung). Mit Hilfe zweier weiterer Zwillingsindividuen (grün und blau dargestellt) lassen sich alle Reflexe beschreiben. Die Überlappung der einzelnen Gitterpunkte der eingezeichneten Zwillingsmatrizen ist jedoch nicht perfekt. Dies erklärt auch die „ausgefransten“ Reflexprofile.**

Auf den ersten Blick sieht es so aus, als würde eine systematische Verdrillung vorliegen. In diesem Fall müsste jedoch für das Verhältnis der Gitterkonstanten gelten:

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (8.2)$$

Dies ist jedoch nicht gegeben, weshalb die Gitterpunkte der einzelnen Zwillingsmatrizen nur sehr schlecht miteinander überlappen. Es handelt sich somit um einen Multikristall mit drei Domänen, die lediglich so miteinander verwachsen sind, dass sie auf den ersten Blick eine hexagonale Symmetrie vortäuschen. Es sind drei Arten von Reflexen zu berücksichtigen. Nicht überlappende Reflexe, vollständig überlappende Reflexe und partiell überlappende Reflexe. Tabelle 21 gibt eine Übersicht über die Anteile der einzelnen Domänen am Kristall, sowie über die isolierten und überlappenden Reflexe der einzelnen Domänen.

**Tabelle 21: Isolierte und überlappende Reflexe in den einzelnen Zwillingskomponenten von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$** 

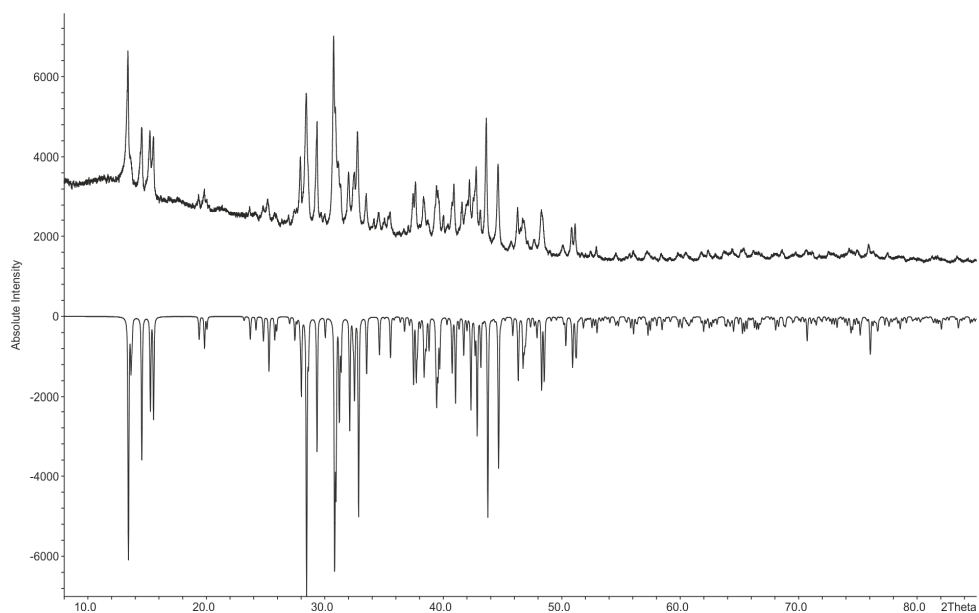
Individuum	Anteil	isoliert	überlappend
Komponente 1	0.69%	4834	2248
Komponente 2	0.13%	4817	2262
Komponente 3	0.17%	4760	2268

Mit Hilfe der Software CRYVALIS-PRO ist es prinzipiell möglich partiell überlappende Reflexe voneinander zu separieren und diese den einzelnen Komponenten zuzuordnen, wobei eine hklf5-Datei erzeugt wird. In dieser wird durch eine Batch-Nummer vermerkt, von welcher der drei Komponente der jeweilige Reflex hkl stammt. Ein ursprünglich isolierter Reflex hkl erhält demnach eine der drei positiven Batch-Nummern 1, 2 oder 3. Überlappten ursprünglich mehrere Reflexe miteinander, so erhält nur einer der separierten Reflexe eine positive Batch-Nummer. Alle weiteren Komponenten sind an negativen Batch-Nummern -2 oder -3 zu erkennen. Da das Zwillingsgesetz bereits bei der Dekomposition der Reflexe berücksichtigt wird, muss es nicht mehr in das instruction file (ins-file) eingegeben werden. Es ist lediglich die Angabe zweier BASF-Werte (batch Faktor) sowie die Angabe des Formates hklf5 nötig. Das Mitteln der Reflexe geschah vorab mit der Software CrysAlisPro.

Die Strukturlösung erfolgte zunächst nur anhand der isolierten Reflexe der Hauptkomponente und gelang mit dem Programm SUPERFLIP [34] in der Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33). Das erhaltene Strukturmodell war nahezu vollständig, lediglich die Zuordnung der Schwefel- und Phosphorlagen musste verbessert werden. Trotz eines plausiblen Strukturmodells lieferte die Strukturverfeinerung von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  vergleichsweise schlechte Gütefaktoren mit hohen Restelektronendichten. Dies liegt zum einen an der Verwachsung des Kristalls selbst, sowie an der fehlenden Absorptionskorrektur, die in diesem Fall aufgrund der Verwachsung nicht sinnvoll möglich war.

Bei der Verfeinerung mit den isolierten Reflexen der Hauptzwillingskomponente konvergierte die Strukturverfeinerung gegen  $R_1 = 9.54\%$  und  $wR_2 = 23.19\%$  für alle 1653 symmetrieunabhängigen Reflexe und 127 Parameter. Auch bei Verwendung einer hklf5-Datei, welche die isolierten Reflexe aller drei Komponenten beinhaltet, wurde keine bessere Lösung erhalten. Im Gegenteil, hier konvergierte die Strukturverfeinerung sogar gegen  $R_1 = 12.4\%$  und  $wR_2 = 26.6\%$  für alle 5257 symmetrieunabhängigen Reflexe und 129 Parameter. Trotz der schlechten Gütefaktoren ist der hklf5-Datensatz für eine Strukturbeschreibung besser geeignet, da die Atome vernünftige Auslenkungsparameter zeigen.

Es bleibt festzuhalten, dass die Gütefaktoren, welche bei der Strukturverfeinerung von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  erhalten wurden, keineswegs befriedigend sind. Dennoch erwies sich das erhaltene Strukturmodell als sinnvoll. Vergleicht man das theoretisch berechnete Pulverdiffraktogramm von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung, vgl. Abbildung 63. Dies untermauert somit die Gültigkeit des Strukturmodells.



**Abbildung 63: Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten).**

Die kristallographischen Daten der Einkristallmessung von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Die anhand der hklf5-Datei verfeinerten Lageparameter sind Tabelle 22 zu entnehmen. Anisotrope Auslenkungsparameter (Tabelle A 4.6.1), sowie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (Tabelle A 4.6.2) zu  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  sind im Anhang A4.6 aufgeführt.

**Tabelle 22: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$  für Ag<sub>7</sub>PS<sub>4</sub>Te<sub>2</sub> bei 293 K (hklf5-Datei)**

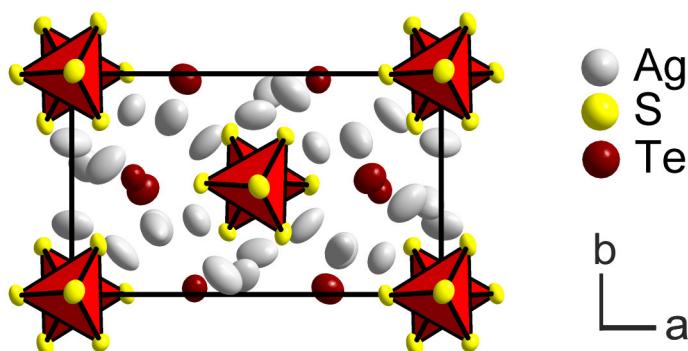
Atom	Wyck.	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te1	4 <i>a</i>	1	0.1929(1)	0.4749(2)	0.3210(2)	0.0455(4)
Te2	4 <i>a</i>	1	0.3327(1)	0.0275(2)	0.2214(2)	0.0359(4)
P1	4 <i>a</i>	1	0.0031(3)	0.0049(5)	0.0609(4)	0.0096(7)
S1	4 <i>a</i>	1	0.0068(3)	0.0119(5)	0.2277(4)	0.0201(8)
S2	4 <i>a</i>	1	0.0722(3)	0.2249(6)	-0.0006(4)	0.0190(9)
S3	4 <i>a</i>	1	0.1475(3)	0.0042(6)	0.5030(4)	0.0167(8)
S4	4 <i>a</i>	1	0.4212(3)	0.2822(5)	0.5082(4)	0.0160(8)
Ag1	4 <i>a</i>	1	0.0023(2)	0.3130(3)	0.3258(2)	0.0579(6)
Ag2	4 <i>a</i>	1	0.0372(2)	0.5849(3)	0.1735(2)	0.0525(5)
Ag3	4 <i>a</i>	1	0.1346(2)	0.1885(3)	0.7923(2)	0.0538(6)
Ag4	4 <i>a</i>	1	0.1617(1)	0.8356(3)	0.3079(2)	0.0438(5)
Ag5	4 <i>a</i>	1	0.2251(2)	0.2997(3)	0.5546(3)	0.0625(7)
Ag6	4 <i>a</i>	1	0.2299(2)	0.3018(3)	0.1186(2)	0.0609(6)
Ag7	4 <i>a</i>	1	0.4080(2)	0.0864(4)	0.0046(2)	0.0643(7)

**Tabelle 23: Kristallographische Daten und Messparameter für Ag<sub>7</sub>PS<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>**

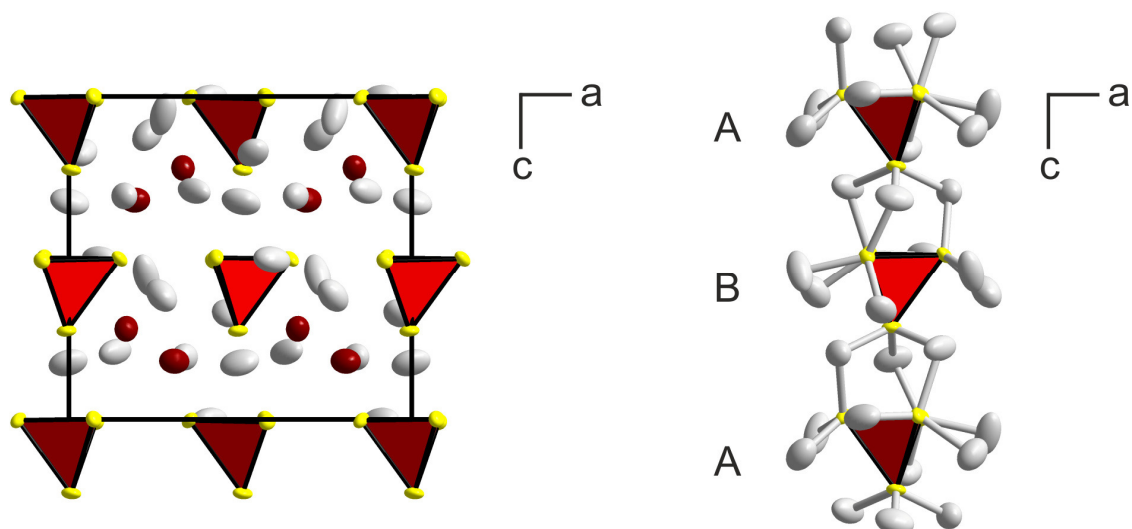
verfeinerte Zusammensetzung	Ag <sub>7</sub> PS <sub>4</sub> Te <sub>2</sub>	
Farbe	grau	
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	1169.50	
Messtemperatur / K	293	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe, $Z$	$Pna2_1$ (No. 33); 4	
Gitterkonstanten aus	Einkristall	
$a / \text{Å}, b / \text{Å}, c / \text{Å}$	12.8961(9), 7.6712(5), 12.1656(8)	
$V / \text{Å}^3$ ,	1203.54(1)	
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	16.677	
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / (\text{g cm}^{-3})$	6.454	
Diffraktometer; Strahlung	Gemini R-Ultra; Mo-K $_{\alpha}$ , $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$	
Winkelbereich $\varphi / ^\circ$	6.28 - 58.78	6.18 – 58.9
Absorptionskorrektur	keine	
Verfeinerung als	hklf4, isolierte Reflexe des Hauptindividuums	hklf5, Drilling, isolierte Reflexe der einzelnen Individuen
$hkl$ Bereich	-15 ≤ $h$ ≤ 17; -10 ≤ $k$ ≤ 9; -16 ≤ $l$ ≤ 16	-17 ≤ $h$ ≤ 17; -10 ≤ $k$ ≤ 10; -16 ≤ $l$ ≤ 16
Anzahl Reflexe	4541	7902
symmetrieunabhängige Reflexe	2086	7902
symmetrieunabhängige Reflexe $F_0 > 4\sigma F_0$	1653	5257
$R_{\text{int}}; R_{\sigma}$	0.0468	-
Anzahl der Parameter	127	129
Strukturlösung	Superflip [34]	
Strukturverfeinerung	ShelXL97 [35]	
Wichtungsschema	$\sigma$	
BASF	-	0.11611, 0.16278
$R_1 (I > 2\sigma I); R_1$ (alle)	0.0799; 0.0954	0.0938; 0.1243
$wR_2 (I > 2\sigma I); wR_2$ (alle)	0.2232; 0.2319	0.2495, 0.2662
GooF	1.058	1.010
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}; \rho_{\text{max}} / (\text{e Å}^{-3})$	-2.288; 4.486;	-2.774; 4.444

### 8.2.7 Strukturbeschreibung

$\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  kristallisiert orthorhombisch in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33),  $Z = 4$ , mit  $a = 12.8961(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.6712(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.1656(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1203.5(1) \text{ \AA}^3$  (Abbildung 64a, b). Die Verbindung bildet Schichten aus isolierten  $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraedern, welche entlang der  $c$ -Richtung in der Schichtfolge ABA angeordnet sind (Abbildung 64b). Der Abstand dieser Schichten beträgt  $d(\text{P1-P1}) = 6.084(7) \text{ \AA}$ . Alle  $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraeder innerhalb der Struktur werden durch die Lagen P1, S1, S2, S3 und S4 beschrieben. Betrachtet man die einzelnen S-P-S Winkel, so stellt man fest, dass diese vom idealen Tetraederwinkel von  $109.4^\circ$  abweichen, die  $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Einheit liegt somit verzerrt vor. Dies lässt sich auch anhand der einzelnen Abstände erkennen ( $d(\text{P1-S1}) = 2.030(7) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P1-S2}) = 2.050(6) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P1-S3}) = 2.067(6) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{P1-S4}) = 2.069(6) \text{ \AA}$ ). Wie Abbildung 64c zeigt, werden die einzelnen  $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Tetraeder in  $c$ -Richtung durch Silber (Lagen Ag1, Ag3, Ag4) zu einer Art Strang miteinander verbunden. Eine direkte Verknüpfung zweier benachbarter Stränge erfolgt über S3-Ag5-S4 und über S2-Ag6-S3. Alle Silberlagen sind vollbesetzt und koordinieren an eine der beiden Tellurlagen (Te1 oder Te2), welche sich zwischen den beschriebenen Strängen befinden. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 65). Die Te1-Ag Abstände reichen von  $d(\text{Te1-Ag7}) = 2.723(3) \text{ \AA}$  bis  $d(\text{Te1-Ag5}) = 3.171(4) \text{ \AA}$ . Die Te2-Ag Abstände reichen von  $d(\text{Te2-Ag2}) = 2.772(3) \text{ \AA}$  bis  $d(\text{Te2-Ag4}) = 2.853(2) \text{ \AA}$ . In  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  wird sowohl eine trigonal planare als auch eine tetraedrische Koordination des Silbers beobachtet. Der kürzeste beobachtete Ag-Ag Kontakt beträgt  $d(\text{Ag1-Ag2}) = 2.826(3) \text{ \AA}$ .



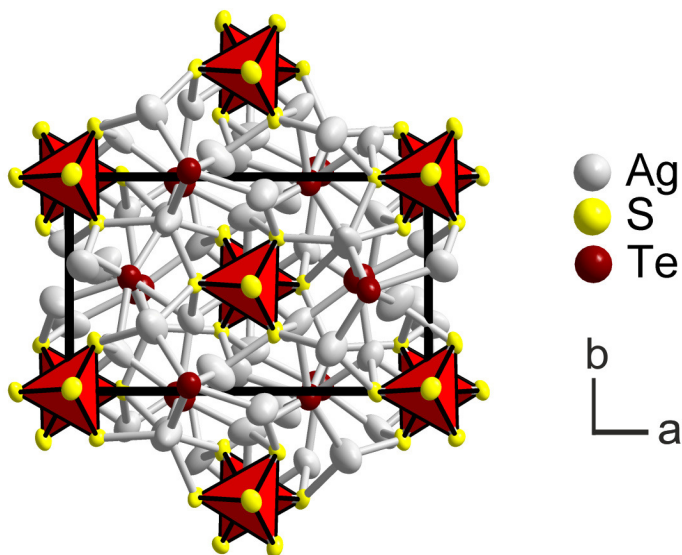
(a) Elementarzelle von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  mit Blick entlang der  $c$ -Achse.



(b) Elementarzelle von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  mit Blick entlang der  $b$ -Achse.

(c) Verknüpfung der  $[\text{PS}_4]^{3-}$  - Tetraeder durch Silber entlang  $c$  (Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse)

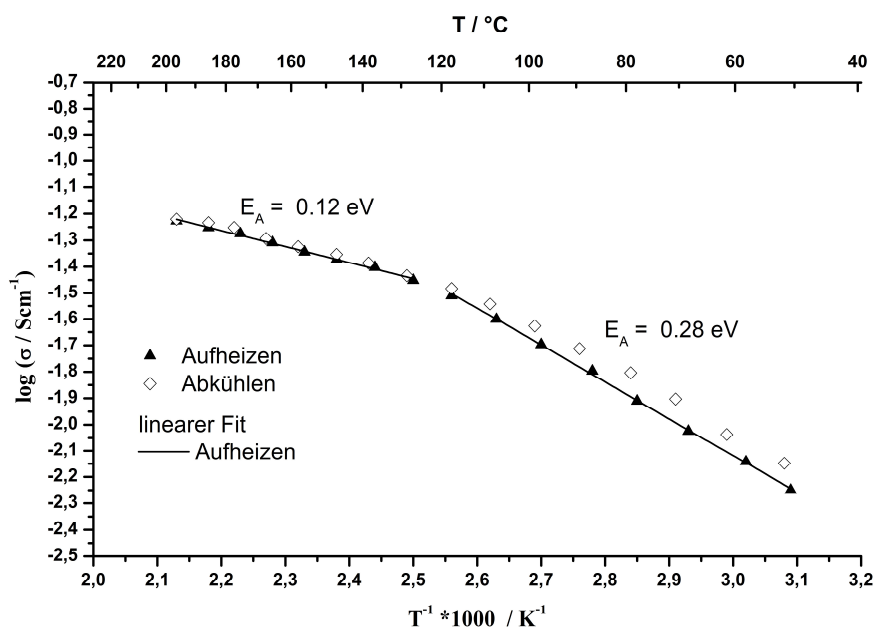
**Abbildung 64: Ausschnitte aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$ . Phosphor befindet sich innerhalb der Tetraeder. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.**



**Abbildung 65: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  mit Blick entlang der  $c$ -Achse. Dargestellt ist die Verknüpfung zu einem dreidimensionalen Netzwerk**

## 8.2.8 Impedanzspektroskopie

Die Bestimmung der reinen Ionenleitfähigkeit von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C erfolgte durch temperaturabhängige Impedanzmessungen. Die Messung wurde in einem Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 Hz durchgeführt, die Anregungsspannung betrug 10 mV. Es wurde ein Pressling mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 8$  mm und einer Dicke von  $d = 0.78$  mm verwendet. Die Kontaktierung der Probe erfolgte mit elektronenblockierenden  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ -Elektroden.



**Abbildung 66: Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$ . Dargestellt sind die Werte des zweiten Aufheiz- und Abkühlzyklus.**

Betrachtet man die Nyquist-Diagramme von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  so zeigen diese einen für Ionenleiter typischen Verlauf. Bis 170 °C war eine Separierung von Halbkreis und Spike möglich. Oberhalb von 170 °C war nur noch der Spike zu erkennen, weshalb zur Auswertung der Wert des realen Widerstands, bei dem der Spike die  $Z(\text{Re})$ -Achse schneidet herangezogen wurde.

Anhand des zweiten Aufheizzyklus wurde für  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  eine Ionenleitfähigkeit von  $\sigma = 5.62 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 51 °C und  $\sigma = 5.92 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei 196 °C bestimmt. Die Aktivierungsenergie beträgt 0.28 eV im Temperaturbereich von 50 °C bis 125 °C und 0.12 eV im Temperaturbereich von 125 °C bis 200 °C.

### 8.2.9 Zusammenfassung

Obwohl die Summenformel der Verbindung  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  formal der von Argyroditen  $A_7B^{5+}Q_6$  entspricht, kristallisiert die Verbindung nicht in der Argyroditstruktur.  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  stellt somit neben  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  ein weiteres Beispiel dafür dar, dass man rein anhand einer für Argyrodite typische Summenformel nicht zwangsweise auf deren Bildung schließen kann. Beide Verbindungen zeigen, dass kleine tetraederbildende Baueinheiten wie das Thiosilicatanion  $[\text{SiS}_4]^{4-}$  oder das Thiophosphatanion  $[\text{PS}_4]^{3-}$  in Kombination mit großen Telluratomen dazu neigen, in einer anderen Kristallstruktur als der Argyroditstruktur zu kristallisieren. In beiden Strukturen erinnert die Anordnung der  $[BS_4]$ -Baueinheiten stark an die von *Jablonska* beschriebene Verbindung  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{PS}_4$  [61], in welcher sehr ähnliche Größenverhältnisse vorliegen und die ebenfalls nicht in der Argyroditstruktur kristallisiert.

Neben dem Größenverhältnis der Anionen hat auch die Größe des Kations einen entscheidenden Einfluss darauf, ob sich ein Argyrodit bildet oder nicht, vgl. Kapitel 9.

Es ist festzuhalten, dass die Arrhenius-Auftragung von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  bei  $\sim 125$  °C einen Knick zeigt, der möglicherweise das Resultat einer Phasenumwandlung ist. Dafür spricht auch ein Signal der DTA-Messung in diesem Temperaturbereich sowie die Art der für  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  beobachteten Verzwillingung. Mittels DSC-Messungen und Hochtemperatur-Pulverdiffraktogrammen könnte dies künftig genauer untersucht werden.

## 9 Kupfer-Argyrodite –

### $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ und $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$

In Kapitel 8 konnte gezeigt werden, dass die beiden Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  keine Argyrodite bilden. Zwangsläufig stellte sich die Frage, ob die kupferhaltigen Verbindungen  $\text{Cu}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  existieren und in welchem Strukturtyp diese kristallisieren.

#### 9.1 Die Verbindung $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$

##### 9.1.1 Synthese

$\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  wurde durch eine Festkörpersynthese in einer evakuierten Quarzglasampulle hergestellt. Die Darstellung erfolgte aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis der Verbindung. Der Ansatz wurde vorsichtig auf 1000 °C aufgeheizt und nach erneutem Homogenisieren weitere 6 Tage bei 700 °C getempert. Nach dieser Zeit war ein graues Produkt mit grauen, gegen Luft und Feuchtigkeit unempfindlichen Kristallen entstanden.

##### 9.1.2 Pulverdiffraktometrie

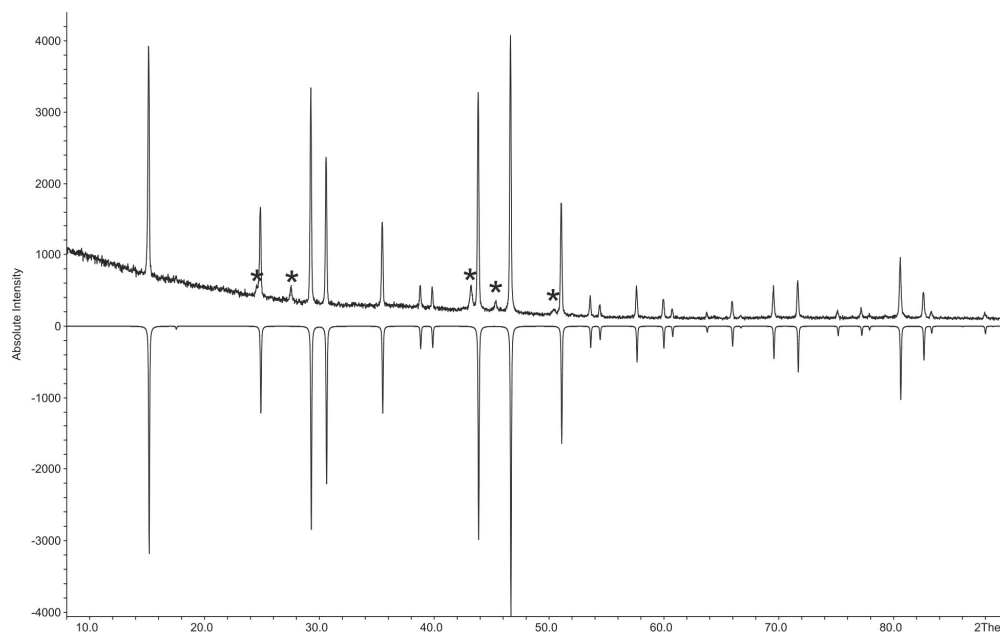
Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  ergab, dass sich ein kubisch flächenzentrierter Argyrodit mit den Gitterkonstanten  $a = 10.1026(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 1031.11(9) \text{ \AA}^3$  gebildet hat. Fünf Reflexe von schwacher Intensität lassen sich jedoch nicht dem Argyrodit zuordnen. Eine Phasenanalyse zeigte, dass diese mit den stärksten Reflexen von  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  übereinstimmen.

##### 9.1.3 Einkristallstrukturanalyse

Ein dunkelgrauer Kristall wurde aus dem Ansatz isoliert, auf einen Glasfaden geklebt und an einem Stoe IPDS I bei Raumtemperatur gemessen. Die Raumgruppenbestimmung führte zu der azentrischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216). Es erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur. Anstelle einer direkten Strukturlösung wurde die Struktur unter Verwendung eines vorläufigen Strukturmodells mit den typischen Lagen des Anionengitters von Argyroditen dieser Raumgruppe verfeinert. Dabei wurden die folgende Lagen vorgegeben: Te3, 4a; Te2, 4d; Si1, 4b; S1, 16e. Aus den Restelektronendichtemaxima wurden im Zuge der Strukturverfeinerung eine 24g und zwei 48h Lagen ermittelt, die mit Kupfer teilbesetzt sind. Die freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren zeigte, dass die Lagen Te3, Te2, sowie die Lage S1 vollständig durch Tellur bzw. Schwefel besetzt sind. Bei der Verfeinerung der Kupferlagen wurde die Summe der

Besetzungsfaktoren konstant gehalten. Dazu wurde in JANA2006 die Gleichung  $a_i[\text{Cu}1] = 0.333 - a_i[\text{Cu}2] - a_i[\text{Cu}3]$  verwendet. Wie sich im Verlauf der Strukturverfeinerung zeigte, ist nur eine anharmonische Verfeinerung der Lage  $\text{Cu}2(48h)$  sinnvoll. Diese erfolgte unter Verwendung von anharmonischen Tensoren 3. Ordnung. Die Strukturverfeinerung von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  konvergierte gegen  $R_1 = 3.84\%$  und  $wR_2 = 10.63\%$  für alle 231 symmetrieunabhängigen Reflexe und 29 Parameter. In Abbildung 67 ist das theoretisch berechnete Pulverdiffraktogramm im Vergleich mit dem tatsächlich gemessenen dargestellt.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  sowie die verwendeten Messparameter sind Tabelle 25 entnehmen. Die verfeinerten Atomlagen sind in Tabelle 24 aufgelistet. Im Anhang A4.7 finden sich die anisotropen und anharmonischen Auslenkungsparameter (Tabellen A 4.7.1 und A 4.7.2) sowie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (Tabelle A 4.7.3).



**Abbildung 67: Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten). Die mit einem Stern markierten Reflexe stammen von der Nebenphase  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$ .**

**Tabelle 24: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren *sof*, Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$   $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  bei 293 K**

Atom	<i>Wyck.</i>	<i>sof</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Te3	4 <i>a</i>	1	0	0	0	0.0494(4)
Te2	4 <i>d</i>	1	0.25	0.25	0.25	0.0232(3)
S1	16 <i>e</i>	1	0.6216(1)	0.6216(1)	0.6216(1)	0.0170(3)
Si1	4 <i>b</i>	1	0.5	0.5	0.5	0.0156(6)
Cu1	24 <i>g</i>	0.25(8)	0.008(4)	0.25	0.25	0.18(6)
Cu2	48 <i>h</i>	0.44(4)	0.1852(6)	0.1852(6)	-0.0008(6)	0.040(2)
Cu2 <sup>m</sup>	48 <i>h</i>	-	0.1936	0.1936	0.0025	
Cu3	48 <i>h</i>	0.10(1)	0.070(1)	0.070(1)	0.208(2)	0.11(1)

<sup>m</sup>: Mode Position

**Tabelle 25: Kristallographische Daten und Messparameter für Cu<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>**

Verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> Te <sub>2</sub>
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	919.92
Farbe	grau
Kristallsystem; Messtemperatur $T / \text{K}$	kubisch; 293
Gitterkonstanten	aus Pulverdaten
$a / \text{Å}$	10.1026(5)
Zellvolumen $V / \text{Å}^3$	1031.11(9)
Raumgruppe; $Z$	$F\bar{4}3m$ (No. 216), $Z = 4$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	22.577
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	5.9241
Diffraktometer; Strahlung	STOE IPDS I; Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
Winkelbereich $\varphi / ^\circ$ ; Inkrement $\Delta\varphi / ^\circ$	0 – 219.2; 1.6
Bildplattenabstand $d / \text{mm}$	40
Belichtungszeit pro Platte $t / \text{min}$	12
2Theta Bereich $2\Theta / ^\circ$	6.96 – 65.1
Absorptionskorrektur	numerisch X-RED [28], X-SHAPE [29]
$hkl$ Bereich	$-15 \leq h \leq 15$ ; $-15 \leq k \leq 15$ ; $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl Reflexe	4026
symmetrieunabhängige Reflexe	231
symmetrieunabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma I$ )	223
$R_{\text{int}}$ ; $R_{\sigma}$	0.0397, 0.0166
Anzahl der Parameter	29
Strukturlösung	bekannte Anionenlagen
Strukturverfeinerung	ShelXL97 [35], JANA2006 [18]
Wichtungsschema	$\sigma$
Extinktionskoeffizient ( $G_{\text{iso}}$ )	0.218717
$R_1$ ( $I > 3\sigma I$ ); $R_1$ (alle Reflexe)	0.0376; 0.0384
$wR_2$ ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	0.1057; 0.1063
GooF ( $I > 3\sigma I$ ); GooF (alle Reflexe)	2.50; 2.46
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}$ ; $\rho_{\text{max}} / (\text{e Å}^{-3})$	-1.44; 2.06

Angegebene Gütefaktoren beziehen sich auf JANA2006.

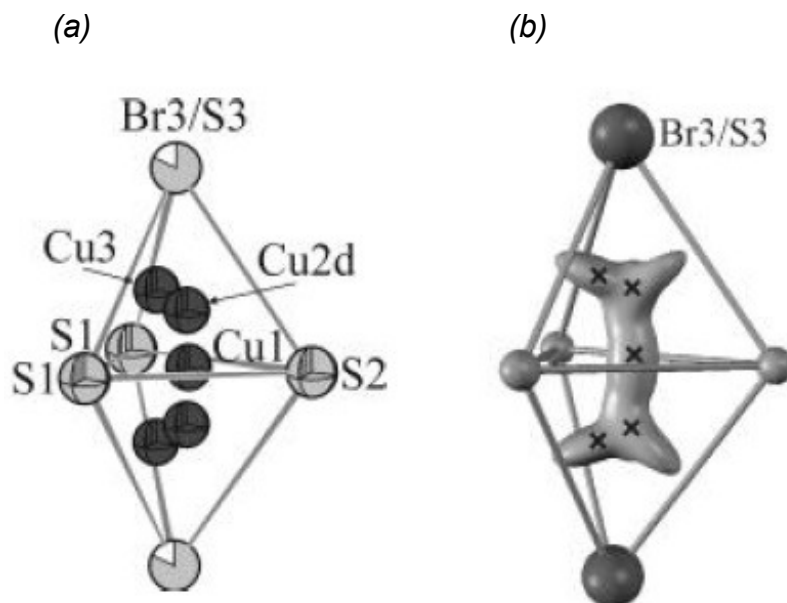
### 9.1.4 Strukturbeschreibung

$\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  kristallisiert in der azentrischen kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) mit  $a = 10.1026(5)$  Å. Die Struktur entspricht der  $\gamma$ -Phase des Argyroditstrukturtyps. Das Anionengitter lässt sich wie folgt beschreiben: Te3 (Lage 4a) bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der die Hälfte der Tetraederlücken durch Te2 (Lage 4c) besetzt ist. Beide Tellurlagen sind vollbesetzt. Silicium Si1 (Lage 4b) befindet sich in den Oktaederlücken der kubisch dichtesten Kugelpackung aus Te3 und bildet mit S1 (Lage 16e) ein unverzerrtes tetraedrisches Anion  $[\text{SiS}_4]^{4-}$ . Der Si-S-Abstand beträgt  $d(\text{Si-S}) = 2.2128(1)$  Å.

Das Kationenteilgitter wird durch drei teilbesetzten Kupferlagen beschrieben. Wie in vielen Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  werden auch in  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  zwei typischen Lagen 24g (Cu1) und 48h (Cu2) beobachtet. Daneben liegt eine weitere Kupferlage 48h (Cu3) vor. Wie die Einkristallrechnungen zeigen, befindet sich Kupfer hauptsächlich auf der Lage Cu2, welche zu 44% besetzt ist. Die Lage Cu1 ist zu 25% und die Lage Cu3 zu 10% mit Kupfer besetzt. Nur die Lage Cu2 zeigt ein anharmonisches Schwingungsverhalten.

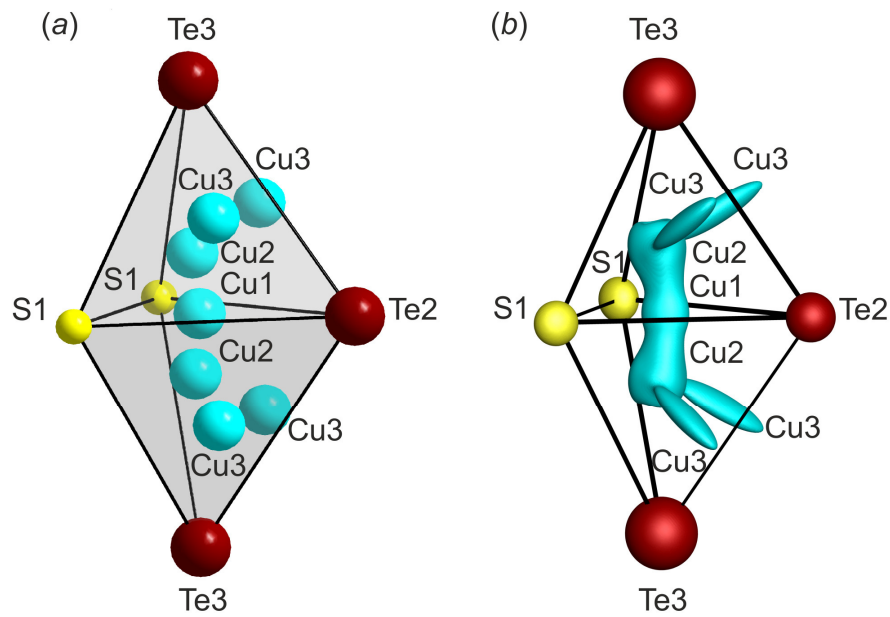
Vergleicht man die Kupferlagen von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  mit dem von *Nilges und Pfitzner* beschriebenen Konzept zur Klassifizierung von quaternären, halogenhaltigen Kupfer-Argyroditen, so treten in  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  wie auch in Typ 3 –Argyroditen, für welche die höchste Ionenleitfähigkeit vorhergesagt wird, eine 24g sowie zwei 48h Lagen auf. Die Lagen Cu1 (24g) und Cu2 (48h) von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  sowie von Typ 3 –Argyroditen sind miteinander vergleichbar. Nach *Nilges* [16] liegt in Typ 3 –Argyroditen Cu3 ausgehend von Cu2 in Richtung einer Halogen-S1-S1 Fläche, vgl. Abbildung 68. Übertragen auf das in Kapitel 5.2 dargestellte verallgemeinerte Anionengitter von Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ , handelt es sich dabei um die aus den Lagen Q3, Q1 und Q1 gebildete Fläche. In  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  hingegen befindet sich Cu3 nahe einer aus den Lagen Te3, Te2 und S1 aufgespannten Dreiecksfläche (vgl. Abbildung 69), welche im verallgemeinerten Modell einer aus den Lagen Q3, Q2 und Q1 aufgespannten Fläche entspricht.

In Typ 3 -Argyroditen befindet sich die Lage Cu3 nahe der von den Lagen Q3, Q1 und Q1 aufgespannten Dreiecksfläche, d.h. die Lage Cu3 befindet sich nahe der Oberfläche eines Friauf-Polyeders um die Lage Q2. Diese Position erscheint daher günstig für die Diffusion der mobilen Kationen von einem in einen benachbarten Friauf-Polyeder. Betrachtet man die anharmonische Darstellung eines Doppeltetraeders von  $\text{Cu}_{7.82}\text{SiS}_{5.82}\text{Br}_{0.18}$  sieht man, dass die Isofläche des Kupfers die beschriebene Dreiecksfläche durchdringt, was ebenfalls für die Diffusion durch diese Fläche spricht.



**Abbildung 68:** Auszug aus der Dissertation von *Nilges* [16]. Dargestellt ist ein Doppeltetraeder der Verbindung  $\text{Cu}_{7.82}\text{SiS}_{5.82}\text{Br}_{0.18}$ , welche den Typ 3 -Argyroditen entspricht. (a) isotrope Darstellung, (b) anharmonische Darstellung.

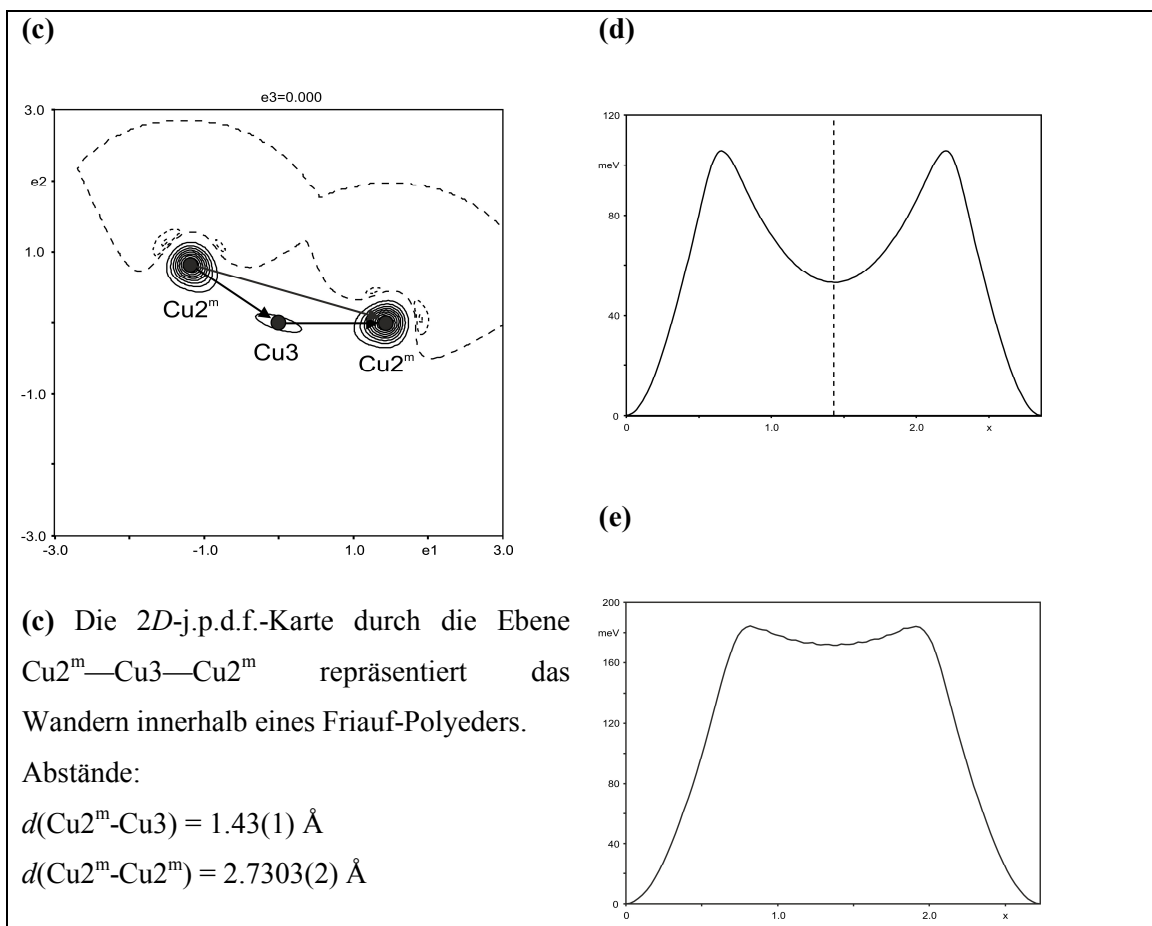
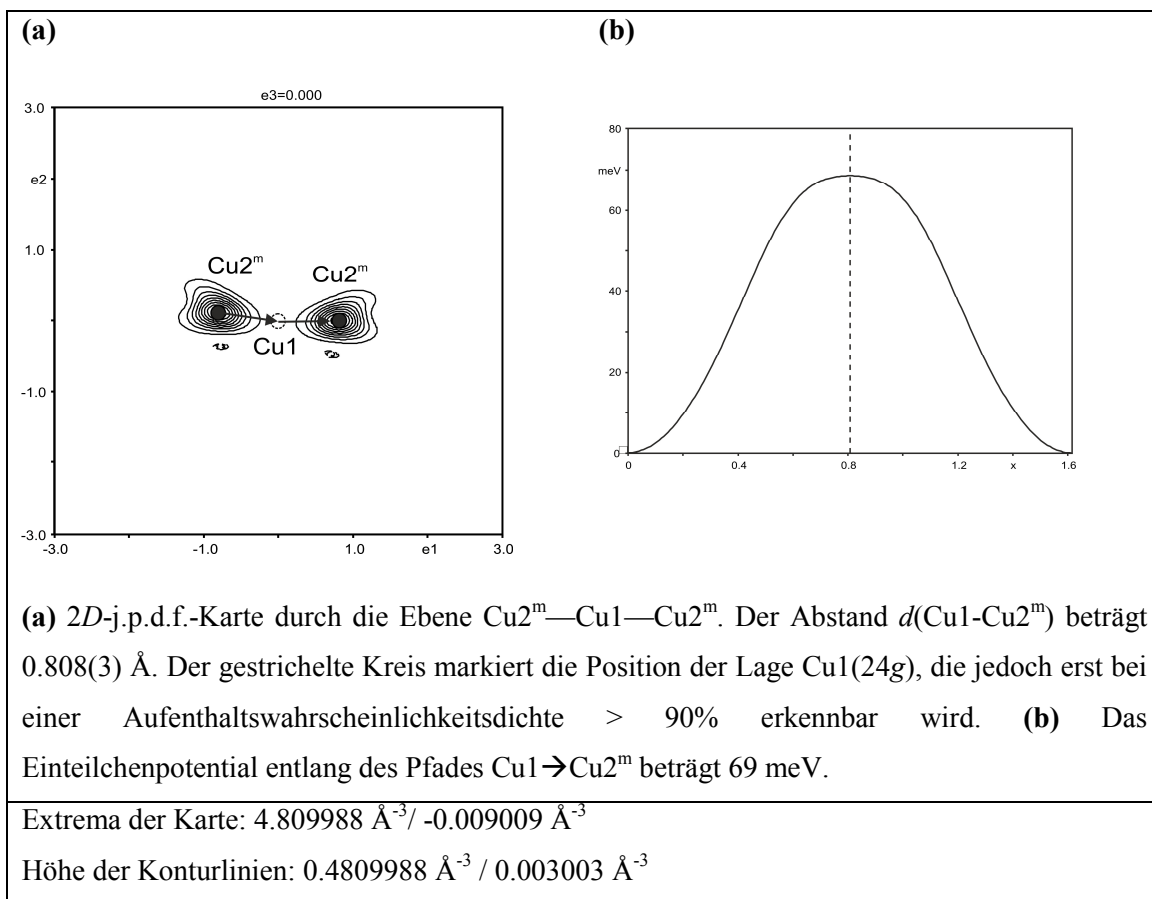
In  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  befindet sich die Lage Cu3 nahe der von den Lagen Q3, Q1 und Q2 aufgespannten Dreiecksfläche und scheint daher die Diffusion innerhalb eines Friauf-Polyeders zu begünstigen. Betrachtet man die Isoflächen von Kupfer in der anharmonischen Darstellung eines Doppeltetraeders von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ , so ragt die Position Cu3 in Richtung eines angrenzenden Doppeltetraeders, was ebenfalls für die Diffusion innerhalb eines Friauf-Polyeders spricht.



**Abbildung 69:** Strukturausschnitte von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ . (a) isotrope Darstellung, (b) anharmonische Darstellung. Der Schwerpunkt der Elektronendichte befindet sich auf der Lage Cu2. Um dennoch die Diffusionspfade gut erkennbar zu machen, wurde eine relativ hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 97% gewählt.

### 9.1.5 Analyse der einzelnen Diffusionspfade

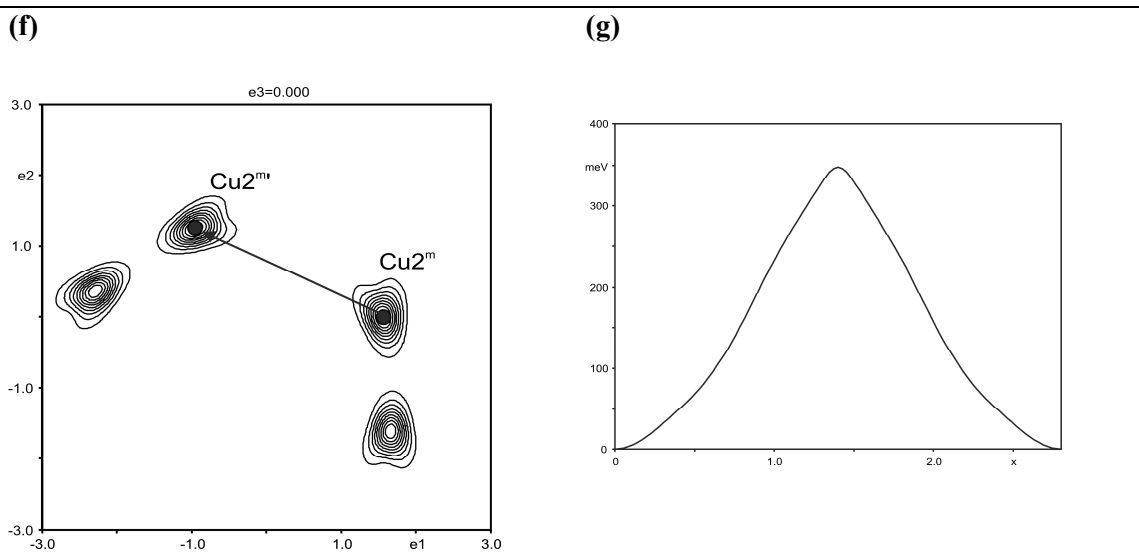
Um die Ionenleitfähigkeit von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  abzuschätzen, erfolgte eine Betrachtung der einzelnen Diffusionspfade mittels  $2D$ -j.p.d.f.-Karten bei 293 K, sowie eine Bestimmung der Einteilchenpotentiale zwischen den Modepositionen der betrachteten Kupferlagen, vgl. Abbildung 70.



**(d)** Das Einteilchenpotential entlang des Pfades  $\text{Cu}^{2m}$  nach  $\text{Cu}^3$  beträgt 106 meV. Abstand  $d(\text{Cu}^{2m}\text{-Cu}^3) = 1.43(1) \text{ \AA}$ . **(e)** Das Einteilchenpotential entlang des Pfades  $\text{Cu}^{2m}$  nach  $\text{Cu}^{2m}$  (Abstand  $d(\text{Cu}^{2m}\text{-Cu}^{2m}) = 2.7303(2) \text{ \AA}$ ) beträgt 184 meV.

Extrema der Karte:  $4.679034 \text{ \AA}^{-3} / -0.084498 \text{ \AA}^{-3}$

Höhe der Konturlinien:  $0.4679034 \text{ \AA}^{-3} / 0.028166 \text{ \AA}^{-3}$

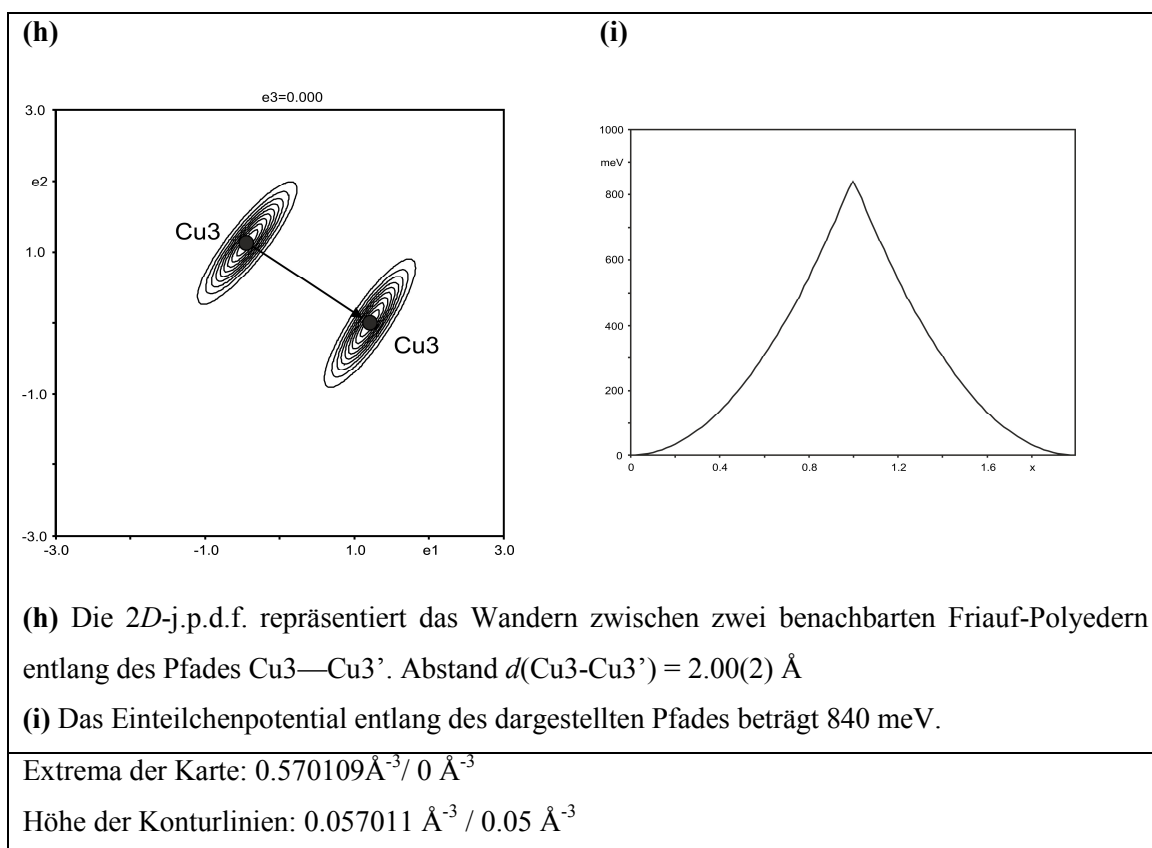


**(f)** Die 2D-j.p.d.f. repräsentiert das Wandern zwischen zwei benachbarten Friauf-Polyedern entlang des Pfades  $\text{Cu}^{2m}\text{—Cu}^{2m}$ . Abstand  $d(\text{Cu}^{2m}\text{-Cu}^{2m}) = 2.8017(2) \text{ \AA}$

**(g)** Das Einteilchenpotential entlang des dargestellten Pfades von beträgt 348 meV.

Extrema der Karte:  $4.807489 \text{ \AA}^{-3} / -0.00936 \text{ \AA}^{-3}$

Höhe der Konturlinien:  $0.480749 \text{ \AA}^{-3} / 0.00312 \text{ \AA}^{-3}$



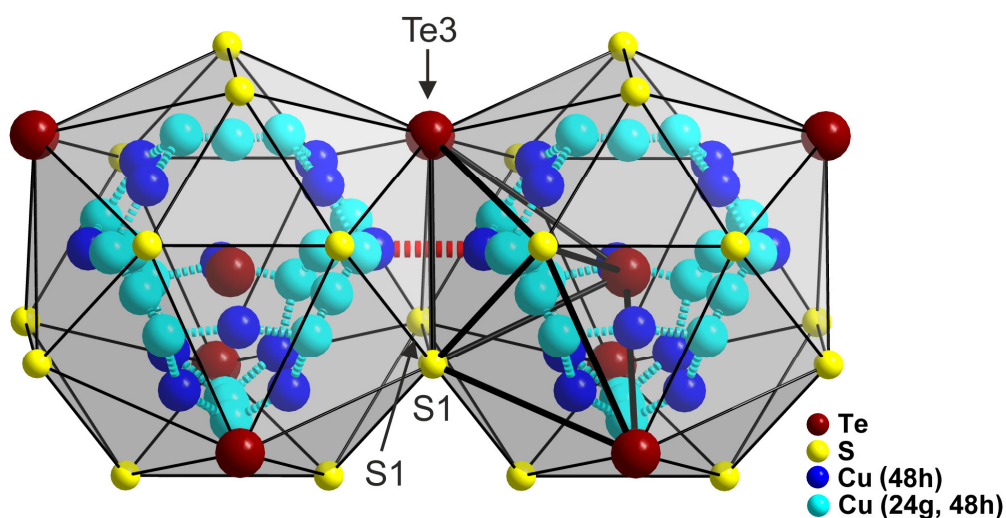
**Abbildung 70 (a-i): 2D- j.p.d.f. Karten und Einteilchenpotential von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  bei 293 K. Positive Elektronendichte: durchgezogene Linien, negative Elektronendichte: gestrichelte Linien. Schwarze Punkte in der Karte repräsentieren Modepositionen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte beträgt 90%.**

Viele ionenleitende Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  zeigen eine Besetzung einer bestimmten 24g Lage durch die mobilen Kationen *A* (vergleiche Kapitel 5.5, Abbildung 12), die entscheidend für die Ionenleitung der Verbindung ist. Wie die Strukturverfeinerung zeigte, ist auch in  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  eine partielle Besetzung der Lage 24g durch Kupfer sinnvoll. Tatsächlich befindet sich auf dieser Lage jedoch kaum Elektronendichte. Dies ist auch anhand der 2D-j.p.d.f.-Karten ersichtlich, welche mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% dargestellt wurden.

Dies lässt vermuten, dass zwischen der Lage Cu1(24g) und den angrenzenden Kupferlagen 48h kaum eine Diffusion stattfindet. Das Einteilchenpotential zwischen der Lage Cu1(24g) und der direkt angrenzenden Lage Cu2(48h) beträgt 69 meV und liegt damit etwas höher als die von Nilges bestimmten Werte für quaternäre Kupfer-Argyrodite [16], die sich je nach Argyrodit zwischen 10 meV und 40 meV bewegen. Verglichen mit den anderen Diffusionspfaden

innerhalb von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  ist diese Potentialbarriere dennoch gering. Innerhalb eines Friauf-Polyeders von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  wird ausgehend von  $\text{Cu}^{2\text{m}}$  der Diffusionspfad von  $\text{Cu}^{2\text{m}}(48h)$  über  $\text{Cu}^{3(48h)}$  nach  $\text{Cu}^{2\text{m}}(48h)$  gegenüber der direkten Diffusion von  $\text{Cu}^{2\text{m}}$  nach  $\text{Cu}^{2\text{m}}$  im Abstand von  $d(\text{Cu}^{2\text{m}}-\text{Cu}^{2\text{m}}) = 2.7303(2) \text{ \AA}$  bevorzugt.

Der relativ kurze Abstand von  $2.00(2) \text{ \AA}$  zwischen den Lagen  $\text{Cu}^{3(48h)}$  und  $\text{Cu}^{3(48h)}$  ließ zunächst vermuten, dass die Diffusion von einem in einen benachbarten Friauf-Polyeder bevorzugt entlang des dazwischen liegenden Diffusionspfads verläuft. Wie aus den Einteilchenpotentialen ersichtlich ist, verläuft der tatsächlich bevorzugte Diffusionspfad jedoch zwischen zwei angrenzenden  $\text{Cu}^{2(48h)}$  Lagen im Abstand von  $2.8017(2) \text{ \AA}$ .



**Abbildung 71: Benachbarte Friauf-Polyeder in  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ .** Im rechten Friauf-Polyeder ist ein Doppeltetraeder angedeutet, die Darstellung der Atome ist isotrop. Türkis gestrichelte Linien repräsentieren Diffusionspfade zwischen den Kupferlagen innerhalb eines Friauf-Polyeders. Abstände:  $d(\text{Cu}^{1(24g)}-\text{Cu}^{2\text{m}}(48h)) = 0.808(3) \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Cu}^{2\text{m}}(48h)-\text{Cu}^{3(48h)}) = 1.43(1) \text{ \AA}$ . Die rot gestrichelte Linie repräsentiert den bevorzugten Diffusionspfad, entlang dem die  $\text{Cu}^+$ -Kationen von einem in einen benachbarten Friauf-Polyeder gelangen. Der  $\text{Cu}^{2\text{m}}(48h)-\text{Cu}^{2\text{m}}(48h)$  Abstand beträgt  $2.8017(2) \text{ \AA}$ .

## 9.2 Die Verbindung $\text{Cu}_7\text{PS}_{5,2}\text{Te}_{0,8}$

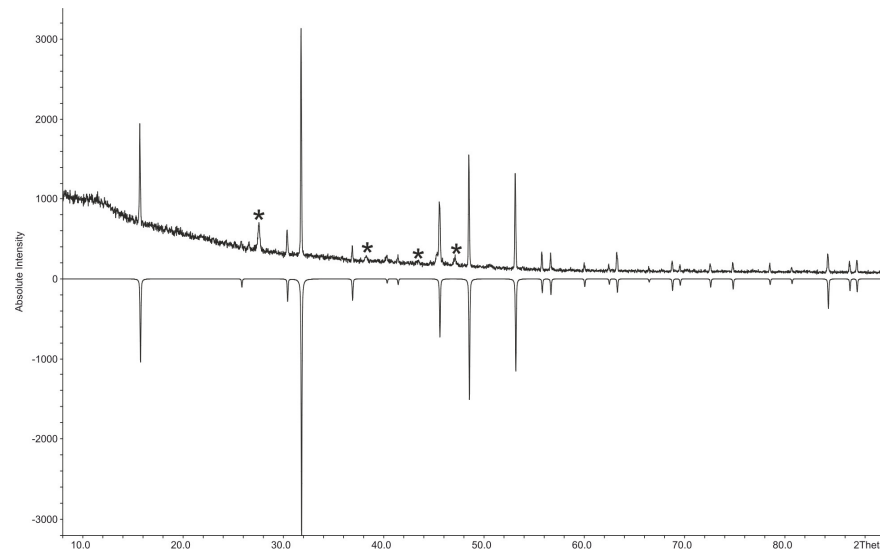
### 9.2.1 Synthese

Die Synthese der Verbindung  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5,2}\text{Te}_{0,8}$  erfolgte aus den Elementen Kupfer, Phosphor (rot), Schwefel und Tellur, die im stöchiometrischen Verhältnis von 7:1:4:2 in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen wurden. Die Edukte wurden zunächst zwei Tage bei 400 °C und anschließend vier Tage bei 1000 °C erhitzt. Danach wurde das Produkt abgekühlt, homogenisiert und erneut in eine evakuierte Quarzampulle eingeschmolzen. Nach 12-tägigen Tempern bei 750 °C und langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur hatte sich ein dunkelgraues kristallines Syntheseprodukt mit auffällig großen Kristallen gebildet.

### 9.2.2 Pulverdiffraktometrie

Das gemessene Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5,2}\text{Te}_{0,8}$  zeigte auf den ersten Blick eine gute Übereinstimmung mit dem aus den Einkristalldaten theoretisch berechneten Diffraktogramm, vgl. Abbildung 72. Im gemessenen Diffraktogramm treten vereinzelt zusätzliche Reflexe auf, die, wie eine Phasenanalyse zeigte, auf Spuren von Tellur [100] hindeuten.

Die eindeutig vom Argyrodit stammenden Reflexe konnten mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle mit  $a = 9.7366(7) \text{ \AA}$  und einem Volumen von  $V = 923.04 \text{ \AA}^3$  indiziert werden.



**Abbildung 72:** Vergleich eines gemessenen Pulverdiffraktogramms von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  (positive Intensitäten) mit einem aus den Einkristalldaten berechneten Diffraktogramm (negative Intensitäten). Die mit einem Stern markierten Reflexe deuten auf eine Verunreinigung durch Tellur hin.

### 9.2.3 Thermische Analyse

Eine DTA-Messung im Temperaturbereich von 25 bis 800 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min zeigt ein kongruentes Schmelzen der Verbindung bei 719 °C (onset, erste Aufheizkurve). Der Kristallisationspunkt liegt bei 708 °C (onset, erste Abkühlkurve)

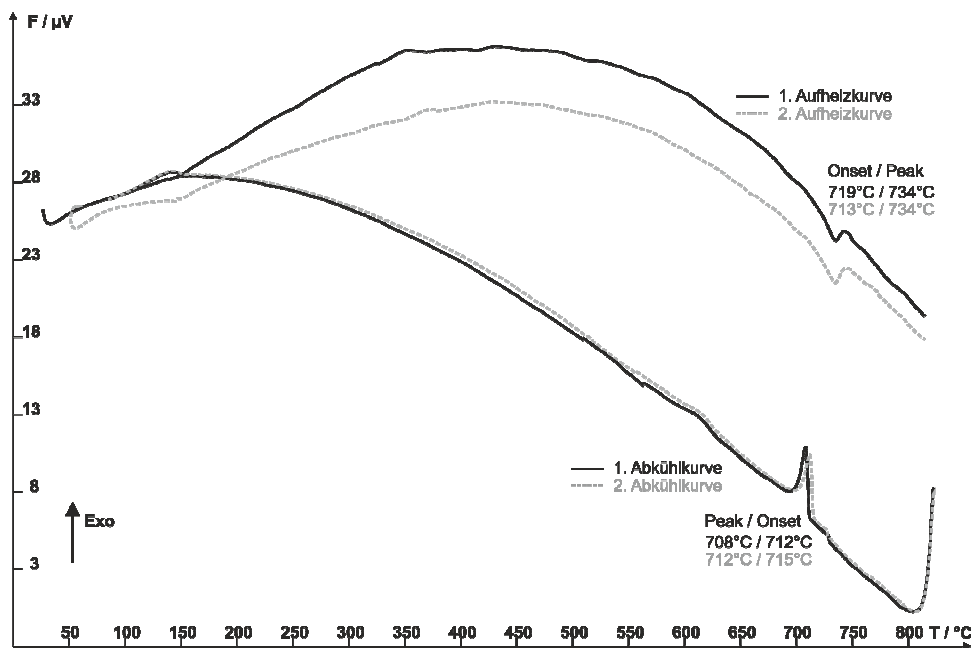


Abbildung 73: DTA-Kurve von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5,2}\text{Te}_{0,8}$  im Temperaturbereich von 25 °C – 800 °C

## 9.2.4 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallmessung eines aus dem Ansatz  $\text{Cu}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  stammenden Kristalls erfolgte an einem Stoe IPDS I mit den in Tabelle 27 angegebenen Parametern. Mit dem Programm X-Prep wurde die Raumgruppenbestimmung  $F\bar{4}3m$  ermittelt, die Absorptionskorrektur erfolgte numerisch mit den Programmen X-RED [28] und X-SHAPE [29]. Da das Pulverdiffraktogramm bereits darauf hindeutete, dass es sich bei der vorliegenden Verbindung um einen Argyrodit handelt, wurde ein Startmodell mit den für Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  typischen Lagen vorgegeben. Im Verlauf der Strukturverfeinerung konnten aus den Restelektronendichtemaxima drei mit Kupfer teilbesetzte Lagen  $24g$ ,  $48h$  und  $16e$  ermittelt werden. Da der Kupfergehalt einer Verbindung  $\text{Cu}_7\text{PS}_{4+y}\text{Te}_{2-y}$  unabhängig von der Schwefel/Tellur Mischbesetzung ist, wurde für die Besetzungsfaktoren der teilbesetzten Kupferlagen die Formel  $a_i[\text{Cu}1] = 0.29166 - a_i[\text{Cu}2] - a_i[\text{Cu}3]$  eingeführt. Eine freie Verfeinerung der zu Beginn der Verfeinerung mit Tellur besetzten Lagen  $4a$  und  $4d$  zeigte, dass diese unterbesetzt sind. Aus diesem Grund wurde auf beiden Lagen eine Schwefel/Tellur Mischbesetzung eingeführt. Dazu wurden in JANA2006 die Gleichungen  $a_i[\text{S}3] = 0.041667 - a_i[\text{Te}3]$  und  $a_i[\text{S}2] = 0.041667 - a_i[\text{Te}2]$  verwendet. Im letzten Schritt wurden die Kupferlagen mit anharmonischen Tensoren 3. Ordnung verfeinert. Dabei zeigte sich, dass nur eine anharmonische Verfeinerung der Lage  $\text{Cu}2(48h)$  sinnvoll ist. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei  $R_1 = 3.41\%$  und  $wR_2 = 8.34\%$  für alle 214 symmetrieunabhängigen Reflexe und 31 Parameter.

Die kristallographischen Daten zur Einkristallmessung von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  sind in Tabelle 27 zusammengefasst. Die verfeinerten Lageparameter sind in Tabelle 26 aufgelistet. Anisotrope Auslenkungsparameter (Tabelle A 4.8.1), anharmonische Auslenkungsparameter (Tabelle A 4.8.2) sowie ausgewählte Bindungsabstände und Winkel (Tabelle A 4.8.3) sind im Anhang A4.8 aufgeführt.

**Tabelle 26: Wyckofflagen, Besetzungsfaktoren  $sof$ , Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq} / \text{\AA}^2$  für  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  bei 293 K**

Atom	Wyck.	$sof$	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$
Te3	$4a$	0.57(1)	0	0	0	0.0307(4)
S3	$4a$	0.43(1)	0	0	0	0.0307(4)
Te2	$4d$	0.21(1)	0.75	0.75	0.75	0.0277(5)
S2	$4d$	0.79(1)	0.75	0.75	0.75	0.0277(5)
S1	$16e$	1	0.3787(1)	0.6213(1)	0.6213(1)	0.0175(3)
P1	$4b$	1	0.5	0.5	0.5	0.0143(4)
Cu1	$24g$	0.33(2)	0.507(1)	0.75	0.75	0.142(8)
Cu1 <sup>m</sup>	$24g$	---	0.5199	0.75	0.75	---
Cu2	$48h$	0.34(1)	0.5179(5)	0.6872(5)	0.8128(5)	0.0394(8)
Cu2 <sup>m</sup>	$48h$	---	0.5153	0.6935	0.8065	---
Cu3	$16e$	0.23(1)	0.6187(7)	0.6187(7)	0.8813(7)	0.077(3)

<sup>m</sup>: Mode Position

**Tabelle 27: Kristallographische Daten und Messparameter für Cu<sub>7</sub>PS<sub>5,2</sub>Te<sub>0,8</sub>**

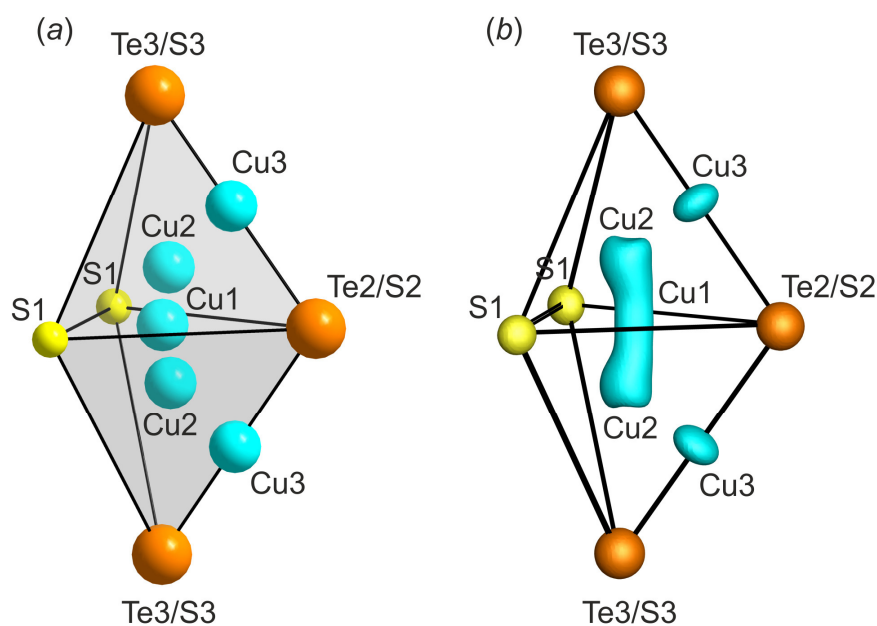
Verfeinerte Zusammensetzung	Cu <sub>6,984</sub> PS <sub>5,233</sub> Te <sub>0,767</sub>
Molare Masse $M / \text{g mol}^{-1}$	742.10
Farbe	grau
Kristallsystem; Messtemperatur $T / \text{K}$	kubisch; 293
Gitterkonstanten	aus Pulverdaten
$a / \text{Å}$	9.7366(7)
Zellvolumen $V / \text{Å}^3$	923.0(1)
Raumgruppe; $Z$	$F\bar{4}3m$ (No. 216); 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}) / \text{mm}^{-1}$	19.497
röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	5.3384
Diffraktometer; Strahlung	STOE IPDS I; Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$
Winkelbereich $\varphi / ^\circ$ ; Inkrement $\Delta\varphi / ^\circ$	0 – 183.6; 1.7
Bildplattenabstand $d / \text{mm}$	40
Belichtungszeit pro Platte $t / \text{min}$	7
2Theta Bereich $2\Theta / ^\circ$	7.16 – 65.9
Absorptionskorrektur	numerisch X-RED [28], X-SHAPE [29]
$hkl$ Bereich	$-15 \leq h \leq 14$ ; $-14 \leq k \leq 14$ ; $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl Reflexe	3107
symmetrieunabhängige Reflexe	214
symmetrieunabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma I$ )	198
$R_{\text{int}}$ ; $R_{\sigma}$	0.0312, 0.0115
Anzahl der Parameter	31
Strukturlösung	bekannte Anionenlagen
Strukturverfeinerung	ShelXL97 [35], JANA2006 [18]
Wichtungsschema	$\sigma$
Extinktionskoeffizient ( $G_{\text{iso}}$ )	0.001242
$R_1$ ( $I > 3\sigma I$ ); $R_1$ (alle Reflexe)	0.0312; 0.0341
$wR_2$ ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	0.0825; 0.0834
GooF ( $I > 3\sigma I$ ); $wR_2$ (alle Reflexe)	1.80; 1.74
Restelektronendichte $\rho_{\text{min}}$ ; $\rho_{\text{max}} / (\text{e Å}^{-3})$	-0.55; +0.6

Angegebene Gütefaktoren beziehen sich auf JANA2006.

### 9.2.5 Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  kristallisiert in der azentrischen kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) mit  $a = 9.7366(7)$  Å und stellt einen weiteren Vertreter der Hochtemperaturphase des Argyrodit-Strukturtyps dar. Im Anionenteilgitter bildet die mit Schwefel und Tellur (S3/Te3) gemischt besetzte Lage  $4a$  eine kubisch dichteste Kugelpackung, in der eine Hälfte der Tetraederlücken (Lage  $4d$ ) eine Mischbesetzung durch Schwefel und Tellur (S2/Te2) aufweist. Die Oktaederlücken der kubisch dichtesten Packung werden von Phosphor besetzt (Lage  $4b$ ), der mit Schwefel (Lage S1,  $16e$ ) ein tetraedrisches Anion  $[\text{PS}_4]^{3-}$  bildet. Der Phosphor-Schwefel Abstand beträgt  $d(\text{P1-S1}) = 2.046(1)$  Å, der Winkel  $\angle(\text{S1-P1-S1})$  beträgt  $109.47^\circ$ .

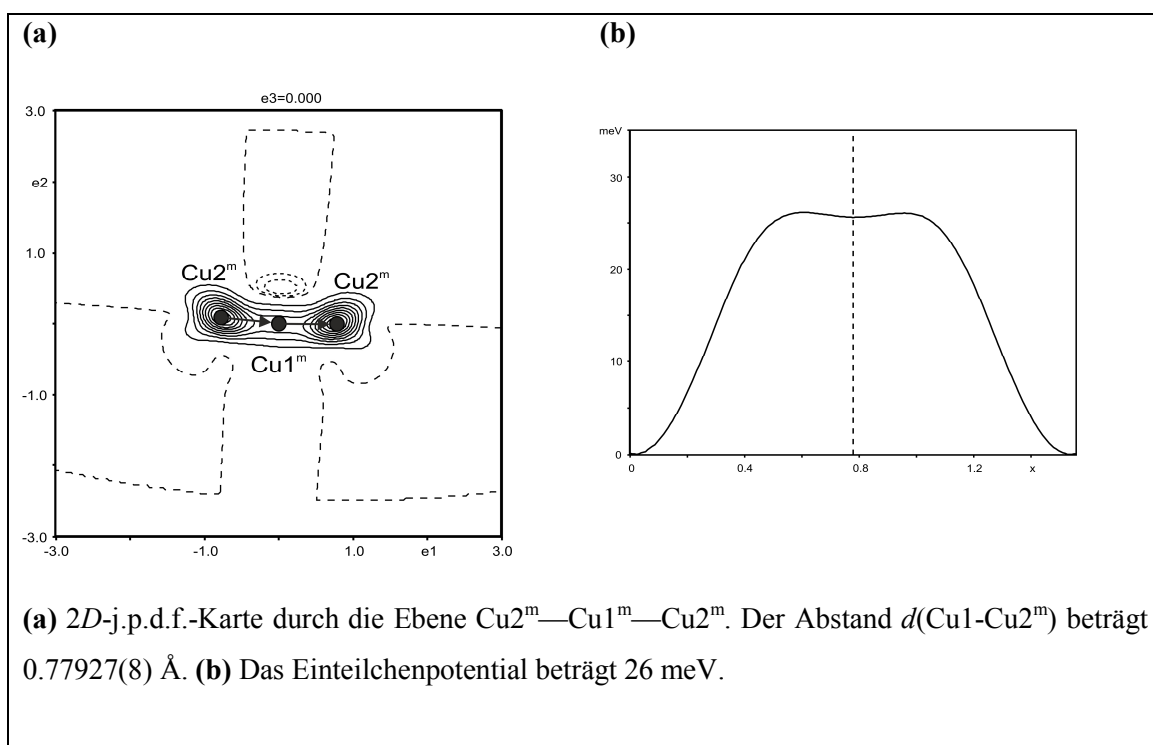
Das Kationenteilgitter von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  weist die beiden für Argyrodite der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  typischen Lagen  $24g$  und  $48h$  auf, welche von Cu1 und Cu2 besetzt werden. Neben diesen Lagen wird eine dritte Lage ( $16e$ ) durch Cu3 besetzt. Wie anhand des in Abbildung 74 dargestellte Strukturausschnitts eines Doppeltetraeders von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  ersichtlich ist, befindet sich die Lage Cu3 auf der Verbindungslinie zwischen den Lagen Te3/S3 ( $4a$ ) und Te2/S2 ( $4d$ ) und weist demnach eine lineare Koordination auf. Alle drei Kupferlagen sind teilbesetzt. Die Lage Cu1 ist zu 33%, die von Cu2 zu 34% und die Lage Cu3 zu 23% mit Kupfer besetzt. Nur die Lagen Cu1 und Cu2 zeigen ein anharmonisches Schwingungsverhalten. Die Kupferpositionen in  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  sind nach der Klassifizierung von *Nilges und Pfitzner* (vgl. Kapitel 5.7) mit denen von Typ 2 –Argyroditen vergleichbar, für die eine mittelmäßige Ionenleitfähigkeit vorausgesagt wurde.



**Abbildung 74: Strukturausschnitte von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  (a) isotrope Darstellung, (b) anharmonische Darstellung. Aufenthaltswahrscheinlichkeit: 90%.**

### 9.2.6 Analyse der einzelnen Diffusionspfade

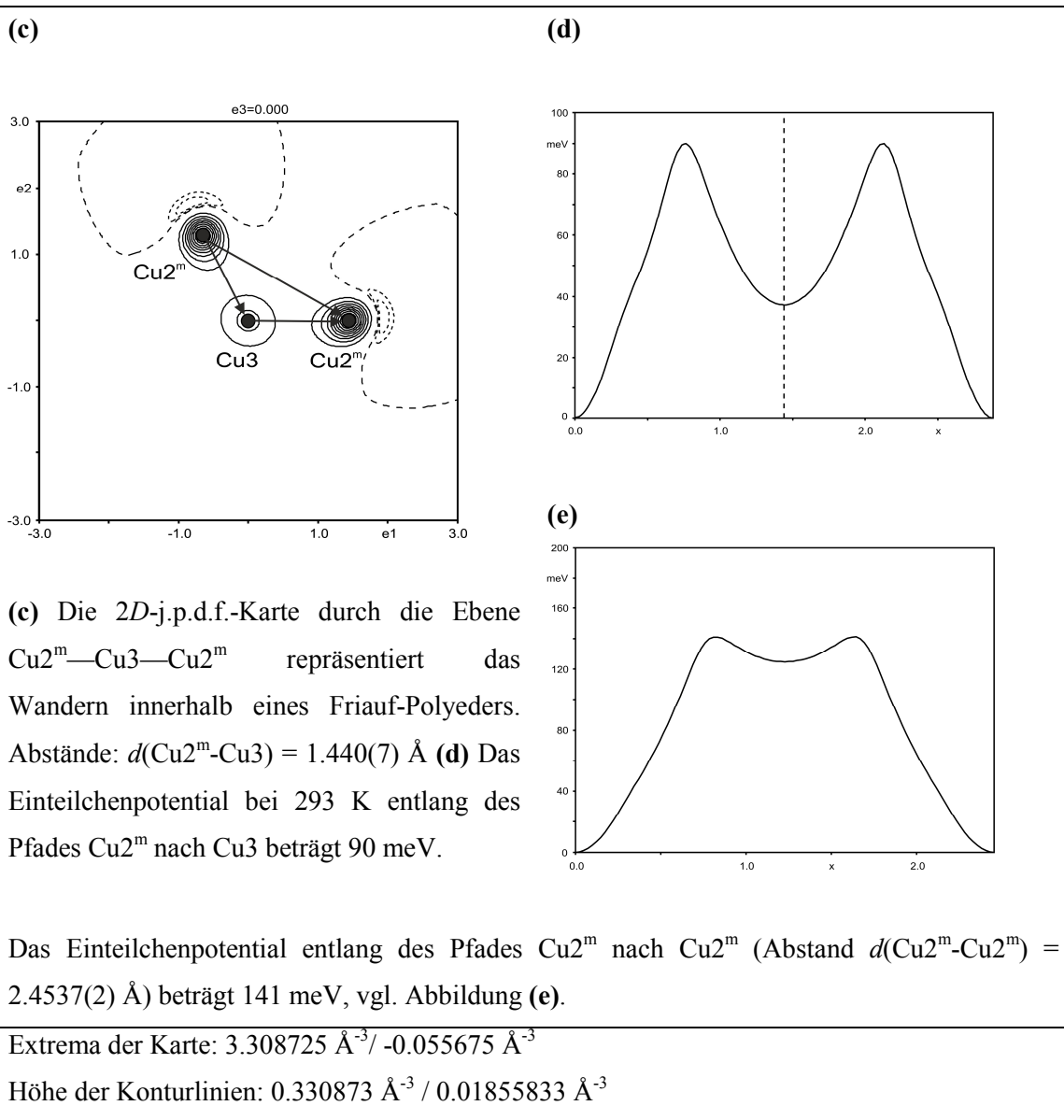
Um die einzelnen Diffusionspfade in  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  zu bewerten, wurden unterschiedliche 2D-j.p.d.f.-Karten bei 293 K betrachtet und die effektiven Einteilchenpotentiale zwischen den betrachteten Kupferpositionen ermittelt, vgl. Abbildung 75 (a-f).

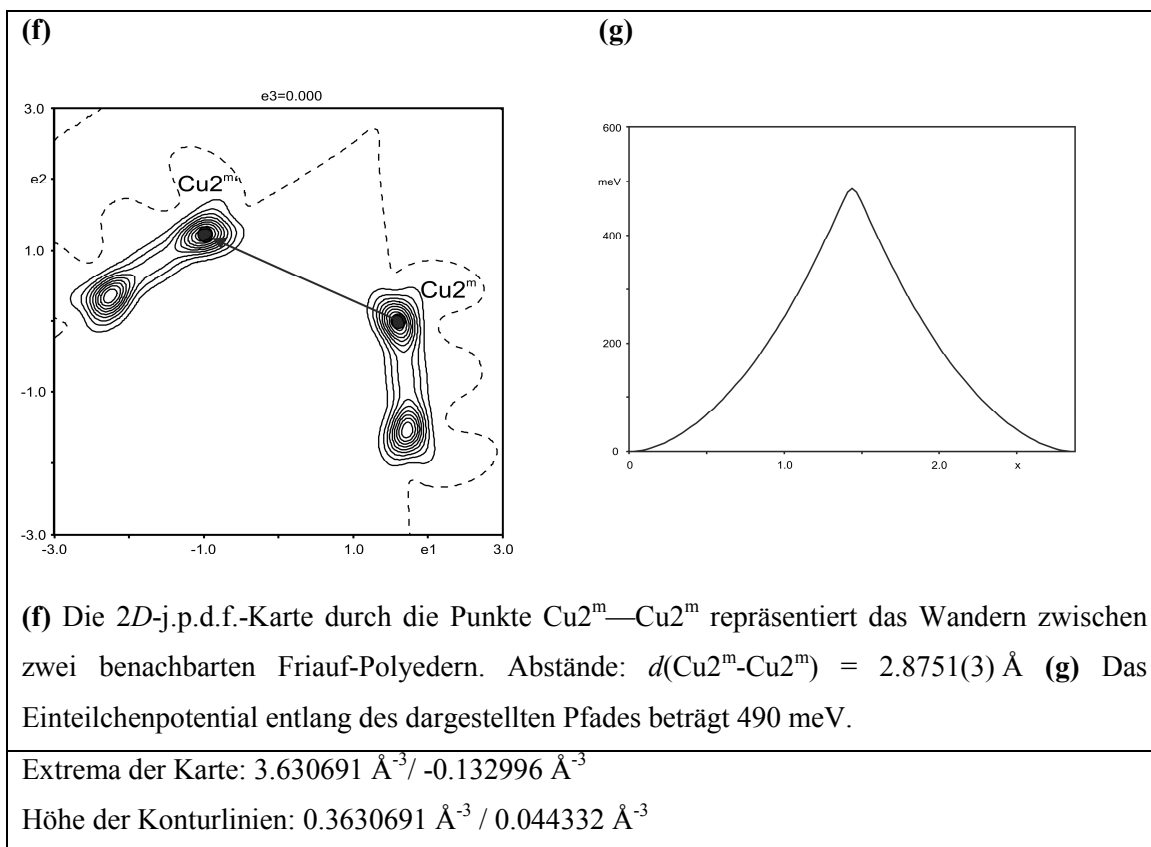


**(a)** 2D-j.p.d.f.-Karte durch die Ebene  $\text{Cu}2^m\text{—Cu}1^m\text{—Cu}2^m$ . Der Abstand  $d(\text{Cu}1\text{—Cu}2^m)$  beträgt  $0.77927(8)$  Å. **(b)** Das Einteilchenpotential beträgt 26 meV.

Extrema der Karte:  $3.637429 \text{ \AA}^{-3} / -0.132894 \text{ \AA}^{-3}$

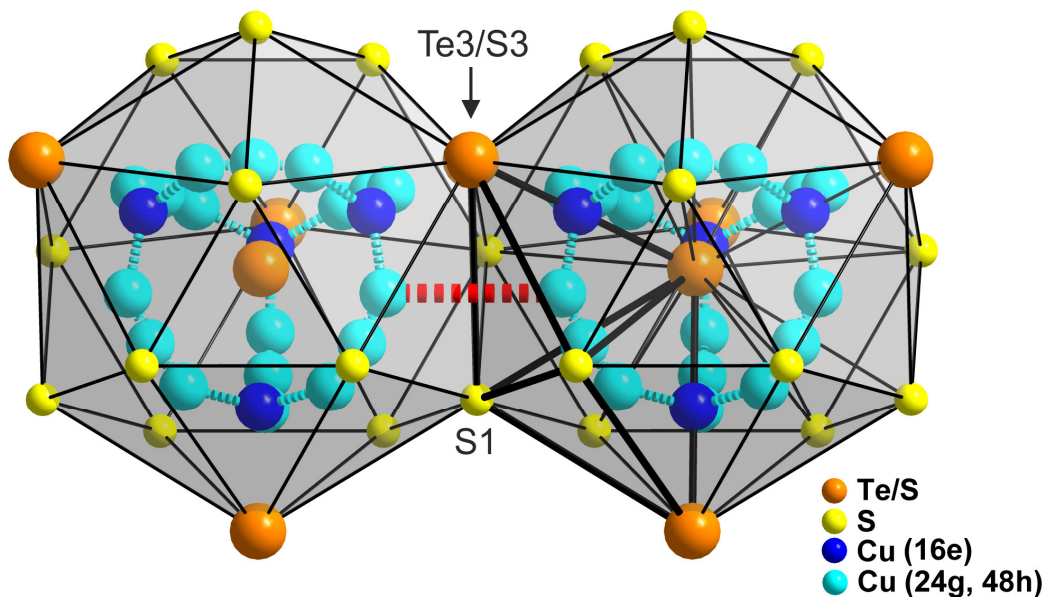
Höhe der Konturlinien:  $0.363743 \text{ \AA}^{-3} / 0.044298 \text{ \AA}^{-3}$





**Abbildung 75: 2D- j.p.d.f. Karten und Einteilchenpotential von  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  bei 293 K. Positive Elektronendichte: durchgezogene Linien, negative Elektronendichte: gestrichelte Linien. Schwarze Punkte in der Karte repräsentieren Modepositionen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte beträgt 90%.**

Wie bei vielen Argyroditen der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  findet auch in  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  eine Diffusion der Kupferionen zwischen  $\text{Cu}1$  ( $24g$ ) und den beiden direkt angrenzenden  $\text{Cu}2$  ( $48h$ ) Positionen statt. Innerhalb eines Friauf-Polyeders verläuft die Diffusion der Kupferionen ausgehend von  $\text{Cu}2$  bevorzugt über die Lage  $\text{Cu}3$  zu einem benachbarten  $\text{Cu}2$  im Abstand von  $d(\text{Cu}2^m\text{-Cu}2^m) = 2.4537(2) \text{ \AA}$ . Die Diffusion von einem in einen benachbarten Friauf-Polyeder erfolgt zwischen zwei  $\text{Cu}2$ -Lagen im Abstand von  $d(\text{Cu}2^m\text{-Cu}2^m) = 2.8751(3) \text{ \AA}$  und stellt die höchste Potentialbarriere dar.



**Abbildung 76: Benachbarte Friauf-Polyeder in  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5,2}\text{Te}_{0,8}$ .** Im rechten Friauf-Polyeder ist ein Doppeltetraeder angedeutet, die Darstellung der Atome ist isotrop. Türkis gestrichelte Linien repräsentieren bevorzugte Diffusionspfade zwischen den einzelnen Kupferlagen innerhalb eines Friauf-Polyeders. Markierte Abstände:  $d(\text{Cu1}(24g)\text{-Cu2}^m(48h)) = 0.77927(8) \text{ \AA}$ ;  $d(\text{Cu2}^m(48h)\text{-Cu3}(16e)) = 1.440(7) \text{ \AA}$ . Die rot gestrichelte Linie repräsentiert den Diffusionspfad, entlang dem die Kupferionen in einen benachbarten Friauf-Polyeder gelangen. Der Abstand  $d(\text{Cu2}^m(48h)\text{-Cu2}^m(48h))$  beträgt  $2.8751(3) \text{ \AA}$ .

### 9.3 Diskussion

In Kapitel 8 konnte gezeigt werden, dass die beiden Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  keine Argyrodite bilden. Zwangsläufig stellte sich die Frage, ob die kupferhaltigen Verbindungen  $\text{Cu}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  existieren und in welchem Strukturtyp diese kristallisieren. Beim Versuch, diese herzustellen wurden die beiden Verbindungen  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5,2}\text{Te}_{0,8}$  erhalten. Beide bilden Argyrodite der  $\gamma$ -Phase. Anhand der Substitution von Silber durch Kupfer konnte somit gezeigt werden, dass nicht alleine das Größenverhältnis der Anionen  $[\text{B}^{n+}\text{S}_4]^{n-8}$  zu  $\text{Te}^{2-}$  bestimmt, ob ein Argyrodit gebildet wird oder nicht, sondern dass auch die Größe des Kations  $A^+$  einen entscheidenden Einfluss darauf hat.

Wie die Einkristallstrukturanalysen der beiden Verbindungen  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5,2}\text{Te}_{0,8}$  zeigen, ist das Kupfer innerhalb dieser Verbindungen vergleichsweise schwach delokalisiert. Weiter wurde versucht, die Leitfähigkeit der beiden Verbindungen mit Hilfe von temperaturabhängigen Impedanzmessungen zu bestimmen. Die Kontaktierung der Presslinge

erfolgte dabei mittels Goldelektroden. In beiden Fällen konnten über den gesamten Temperaturbereich jedoch keine verwertbaren Spektren gemessen werden. Die genaue Ursache dafür konnte bisher nicht festgestellt werden, es wird hier jedoch der Einfluss von induktiven Effekten vermutet.

## 10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene halogen- und gemischt chalcogenhaltige Argyrodite mit den Zusammensetzung  $\text{Ag}_{(8-y)}\text{B}^{\text{n}+}\text{S}_{(6-y)}\text{I}_y$  ( $B = \text{Si}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$ );  $\text{Ag}_{(12-n)}\text{B}^{\text{n}+}\text{S}_{(4+y)}\text{Te}_{(2-y)}$  ( $B = \text{Ge}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$ ) und  $\text{Cu}_{(12-n)}\text{B}^{\text{n}+}\text{S}_{(4+y)}\text{Te}_{(2-y)}$  ( $B = \text{Si}^{4+}, \text{P}^{5+}$ ) hergestellt und charakterisiert. Dabei standen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Verbindungen im Vordergrund. Zur Aufklärung der Strukturen wurde die Einkristallstrukturanalyse verwendet. Um die Verteilung der mobilen Kationen innerhalb dieser Verbindungen möglichst genau zu beschreiben, wurden die entsprechenden Lagen wenn sinnvoll unter Verwendung von anharmonischen Auslenkungsparametern verfeinert und mit Hilfe von 3-D *j.p.d.f.*-Karten visualisiert. Um eine Aussage über die Ionenleitung der betrachteten Argyrodite treffen zu können, wurde die Verteilung der mobilen Kationen innerhalb eines gewissen Strukturausschnitts des Anionenteilgitters, welcher als Doppeltetraeder bezeichnet wird, betrachtet. Diese von *Nilges und Pfitzner* geprägte Darstellung erlaubt es, den vorliegenden Argyroditen - allein durch den Vergleich der auftretenden Lagen und Diffusionspfade - einem von vier Typen von Argyroditen zuzuordnen, die jeweils für eine unterschiedlich hohe Ionenleitfähigkeit stehen [8]. Obwohl diese Klassifizierung ursprünglich für halogenhaltige Kupfer-Argyrodite erstellt wurde, zeigte sich in dieser Arbeit, dass sie prinzipiell auch auf Silber-Argyrodite anwendbar ist. Ergänzend zu der Darstellung des Doppeltetraeders erfolgte die Betrachtung eines weiteren Strukturausschnitts, welcher zwei aneinander angrenzende Friauf-Polyeder zeigt. Dieser Ausschnitt verdeutlicht, dass nicht alleine die Diffusion der mobilen Kationen innerhalb eines Friauf-Polyeders für die Ionenleitung der Verbindung entscheidend ist, sondern dass auch die Diffusion zwischen den aneinander angrenzenden Friauf-Polyedern betrachtet werden muss. Findet eine Diffusion auch zwischen diesen angrenzenden Friauf-Polyedern statt, so kann sich die Diffusion der mobilen Kationen über den gesamten Kristall hinweg erstrecken – eine wichtige strukturelle Anforderung an einen guten Ionenleiter.

Um weitere Informationen über die einzelnen Diffusionspfade zu erhalten, wurden diese mit Hilfe von 2D-*j.p.d.f.*-Karten genauer betrachtet und die Potentialbarrieren zwischen ausgewählten Positionen bestimmt. Darüber hinaus wurden die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen mit Hilfe der temperaturabhängigen Impedanzspektroskopie auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht.

Während ternäre schwefel- und selenhaltige Argyrodite  $A^+_{(12-n)}B^{\text{n}+}Q_6^{2-}$  in der Regel eine oder mehrere Phasenumwandlungen zeigen, kristallisieren viele halogenhaltige quaternäre Argyrodite in der Phase  $F\bar{4}3m$ . Letztere ist in Hinblick auf ihre potentielle hohe Ionenleitfähigkeit äußerst interessant.

Im ersten Teil der Forschungsarbeit für diese Dissertation (vgl. Kapitel 6) wurden die beiden halogenhaltigen Argyrodite  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  und  $\text{Ag}_{7.6}\text{Ti}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  hergestellt. Beide Verbindungen kristallisieren in der Phase  $F\bar{4}3m$ , bei der es sich um den Aristotyp des Argyroditstrukturtyps handelt und für die, wie eben beschrieben, eine hohe Ionenleitfähigkeit zu erwarten ist. Impedanzmessungen zeigen, dass die Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  bei Raumtemperatur im Vergleich zu anderen Argyroditen eher gering ist.  $\text{Ag}_{7.6}\text{Ti}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  hingegen zeigt eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit, die mit der des ternären Argyroditen  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$  ( $\gamma$ -Phase) vergleichbar ist. Die genaue Betrachtung der Silberverteilung sowie die Analyse der einzelnen Diffusionspfade macht dies verständlich. Obwohl in  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  die beiden Silberlagen  $\text{Ag}1(24g)$  und  $\text{Ag}2(48h)$  eine hohe Anharmonizität aufweisen, findet die Diffusion vorwiegend innerhalb eines Doppeltetraeders statt.  $\text{Ag}_{7.6}\text{Ti}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  hingegen verfügt neben diesen beiden Silberlagen über eine weitere Silberlage ( $24f$ ), welche sich innerhalb der Verknüpfungsfläche zweier aneinander angrenzender Friauf-Polyeder befindet, und welche die Diffusion zwischen den einzelnen Friauf-Polyedern begünstigt.

Im zweiten Teil der Forschungsarbeit (Kapitel 7) wurden gemischt chalkogenhaltige Argyrodite  $\text{Ag}_{(12-n)}\text{B}^{\text{n}+}\text{S}_{4+y}\text{Te}_{2-y}$  untersucht. Bislang beschäftigte sich die Forschung vorwiegend mit quaternären halogenhaltigen Argyroditen, da diese in der Phase  $F\bar{4}3m$  kristallisieren, die allgemein für eine gute Ionenleitung steht. Aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien von Tellur ( $r_{\text{eff}} = 2.07 \text{ \AA}$ ) und Iod ( $r_{\text{eff}} = 2.06 \text{ \AA}$ ) drängte sich die Frage auf, ob sich diese Phase auch durch eine partielle Substitution des Schwefels durch Tellur bei Raumtemperatur stabilisieren lässt. Es stellte sich heraus, dass gemischt chalkogenhaltige Argyrodite auch in der Natur existieren: In Anlehnung an das Mineral Alburnite (IMA 2012-073) mit der Summenformel  $\text{Ag}_8\text{GeS}_4\text{Te}_2$  wurde in dieser Arbeit der synthetische Argyrodit  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  hergestellt und untersucht. Dieser kristallisiert in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und zeigt ebenfalls eine sehr gute Ionenleitfähigkeit. Obwohl im Falle von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  keine anharmonische Verfeinerung sinnvoll war, liegt das Silber innerhalb dieser Verbindung stark delokalisiert vor. Auch in dieser Verbindung ist die Diffusion zwischen den einzelnen Friauf-Polyedern begünstigt, wie die geringen Potentialbarrieren zeigen.

Anschließend wurde in diesem Teil die Verbindung  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  vorgestellt, bei der es sich um den ersten eisenhaltigen Vertreter aus der Substanzklasse der Argyrodite handelt. Dieser kristallisiert bei Zimmertemperatur in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  und zeigt bei tiefen Temperaturen eine Phasenumwandlung, wobei er in die Raumgruppe  $P2_13$  übergeht. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  das Silber stark fehlgeordnet ist. Die Diffusionspfade des Silbers innerhalb und auch zwischen den Friauf-Polyedern sind gut ausgeprägt. Dies steht im Einklang mit der hohen Ionenleitfähigkeit der Verbindung. In der Phase  $P2_13$  hingegen liegt das Silber geordnet vor. Weiter liegt in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  ein

tetraedrische Anion  $[\text{FeS}_4]^{5-}$  vor. Durch die Phasenumwandlung wird dieses verzerrt, was neben der Einkristallstrukturanalyse durch die  $^{57}\text{Fe}$ - Mößbauer-Spektroskopie verfolgt werden konnte.

Der dritte Teil der Forschungsarbeit (Kapitel 8), in dem die beiden Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  vorgestellt wurden, führte zu folgendem Ergebnis: Obwohl die Summenformel beider Verbindungen an ternäre Argyrodite  $A^+_{(12-n)}B^{n+}Q_6^{2-}$  erinnert, kristallisieren beide Verbindungen nicht im Argyroditstrukturtyp. Diese Verbindungen zeigen somit, dass man rein anhand einer für Argyrodite typischen Summenformel keine Aussage treffen kann, welche Struktur tatsächlich gebildet wird. Trotz unterschiedlicher Raumgruppen zeigen beide Verbindungen ein sehr ähnliches Strukturmotiv mit vollbesetzten Silberlagen. Da im Falle von  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  die höheren homologen Verbindungen  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.3}\text{Te}_{1.7}$  und  $\text{Ag}_8\text{SnS}_4\text{Te}_2$  wie erwartet Argyrodite bilden, ist anzunehmen, dass das Größenverhältnis des kleinen tetraedrischen Anions zu  $\text{Te}^{2-}$  entscheidet, welche Struktur gebildet wird.

Im vierten Teil der Forschungsarbeit (Kapitel 9) wurde der Frage nachgegangen, ob eine Substitution des Silbers in  $\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  durch Kupfer möglich ist, und ob die dabei gewonnenen Verbindungen ebenfalls in einer von Argyroditen abweichenden Struktur kristallisieren. Dabei wurden die beiden Verbindungen  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  und  $\text{Cu}_7\text{PS}_{5.2}\text{Te}_{0.8}$  erhalten, welche in der Phase  $F\bar{4}3m$  des Argyroditstrukturtyps kristallisieren. Dieses Experiment zeigt somit, dass auch die Größe des Kations  $A^+$  in  $A^+_{(12-n)}B^{n+}\text{S}_4\text{Te}_2$  ( $B = \text{Si}^{4+}, \text{P}^{5+}$ ) einen Einfluss darauf hat, welche Struktur gebildet wird.

### Fazit

In dieser Dissertation wurde der erste eisenhaltige Argyrodit entdeckt, der zugleich der erste Vertreter dieser Substanzklasse ist der mittels  $^{57}\text{Fe}$ - Mößbauer-Spektroskopie untersucht und dessen Magnetismus bestimmt werden konnte.

Des Weiteren stellte sich in dieser Arbeit heraus, dass sich die Phase  $F\bar{4}3m$  bei Raumtemperatur nicht nur durch Substitution ternärer Argyrodite durch ein Halogen, sondern auch durch Substitution mit Tellur stabilisieren lässt. Aber nicht jede Kombination der für Argyrodite typischen Elemente führt dazu, dass die Verbindung auch in diesem Strukturtyp kristallisiert. Die einzelnen Einflussfaktoren die über die Struktur entscheiden konnten identifiziert werden und werden aufgeführt. Weiter leistet diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Ionenleitung von Argyroditen. Erst durch eine kombinierte Betrachtung des Strukturausschnitts eines Doppeltetraeders sowie durch die Betrachtung zweier angrenzender Friauf-Polyeder wird klar, dass für die Ionenleitung die Diffusionspfade sowohl innerhalb, als auch zwischen den Friauf-Polyedern entscheidend sind.

Viele der bisherigen Erkenntnisse über die gut charakterisierbaren silber- und kupferhaltigen Argyrodite lassen sich auch auf die luftempfindlichen Lithium-Argyrodite übertragen. Diese sind aufgrund ihrer potentiell hohen Ionenleitfähigkeit hinsichtlich einer Anwendung in Batterien von besonderem Interesse. Allerdings müssen dabei auch gewisse Unterschiede zwischen Münzmetall- und Alkalimetall-Argyroditen berücksichtigt werden. So ist  $\text{Li}^+$  nach dem Pearson-Konzept als hart einzustufen, während  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Ag}^+$  als weich gelten. Darüber hinaus zeigen nur die münzmetallhaltigen Argyrodite homoatomare  $d^{10}$ - $d^{10}$  Wechselwirkungen sowie einen Jahn-Teller Effekt zweiter Ordnung.

Für die Forschung bleibt noch zu klären, ob und welche Auswirkungen dies auf den Verlauf der Diffusionspfade innerhalb von Alkalimetall-Argyroditen hat, was z.B. mit Hilfe von Neutronenstreuungsexperimenten - wenn möglich an Einkristallen - geschehen könnte.

## Literaturverzeichnis

- [1] Geller, S.  
Crystal Structure of the Solid Electrolyte,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$   
*Science* **1967**, 157 no.3786, 310.
- [2] Wolpert, B.; Leidl, M.; Pfitzner, A.; Mirsky, V. M.  
Chemosensitive properties of electrically conductive Cu(I) compounds at room temperature  
*Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 134, 839.
- [3] Riedel, E., *Anorganische Chemie*. de Gruyter: New York, 2004.
- [4] Koziicki, M. N.; Mitkova, M.; Park, M.; Balakrishnan, M.; Gopalan, C.  
Information storage using nanoscale electrodeposition of metal in solid electrolytes  
*Superlattices Microstruct.* **2003**, 34, 459.
- [5] PRO Vendis:  $\text{Li}_{\text{mobile}}$  - Unbrennbarer Festelektrolyt mit sehr hoher Ionen-Beweglichkeit für Lithiumakkus. [http://www.technoallianz.de/webtemp/1691\\_TA\\_Li\\_mobile01b20a77.pdf](http://www.technoallianz.de/webtemp/1691_TA_Li_mobile01b20a77.pdf)  
(Stand 12.09.2013).
- [6] Boucher, F.; Evain, M.; Brec, R.  
Distribution and Ionic Diffusion Path of Silver in  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$ : A Temperature Dependent Anharmonic Single Crystal Structure Study  
*J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 332.
- [7] Evain, M.; Gaudin, E.; Boucher, F.; Petricek, V.; Taulelle, F.  
Structures and Phase Transitions of the  $\text{A}_7\text{PSe}_6$  (A = Ag, Cu) Argyrodite-Type Ionic Conductors. I.  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$   
*Acta Crystallogr.* **1998**, B54, 376.
- [8] Nilges, T.; Pfitzner, A.  
A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure — property relations of high temperature ion conductors  
*Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 281.
- [9] Frank, D. Neue Ionenleiter mit Argyroditstruktur Darstellung, Kristallstruktur und Impedanzspektroskopie. Diplomarbeit, Universität Regensburg, Regensburg, **2009**.
- [10] Wada, H.; Ishii, M.; Onoda, M.; Tansho, M.; Sato, A.  
Preparation, crystal structure and silver ionic conductivity of the new compound  $\text{Ag}_8\text{TiS}_6$   
*Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 159.
- [11] Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, Inc.: 2005.
- [12] Arbeitskreis Prof. Dr. K. Funke; Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie - Impedanzspektroskopie; Institut für Physikalische Chemie Münster; Sommersemester **2002**; Version vom 9. Juli 2002.
- [13] Funke, K.  
Jump relaxation in solid ionic conductors  
*Solid State Ionics* **1988**, 28-30, 100.

- [14] Preitschaft, C. Ternäre und quaternäre Materialien mit komplexen Thio-, Selenido- und Halogenid- Anionen  
Synthese, Strukturen und physikalische Eigenschaften. Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, **2004**.
- [15] Agrawal, R. C.; Gupta, R. K.  
Review Superionic solids: composite electrolyte phase - an overview  
*J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 1131.
- [16] Nilges, T. Röntgenographische und spektroskopische Untersuchungen an Silber(I)-halogenid-Thiometallaten und Argyroditen – Struktur-Eigenschafts-Beziehungen fester Elektrolyte. Dissertation, Universität Siegen, Siegen, **2001**.
- [17] Leidl, M. Strukturchemische und impedanzspektroskopische Untersuchungen an silberionenleitenden Substanzen, Münzmetallthiophosphaten und Kupferargyroditen. Dissertation, Universität Regensburg, Regensburg, **2007**.
- [18] Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L., Jana2006. The crystallographic computing system, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [19] Zucker, U. H.; Schulz, H.  
Statistical approaches for the treatment of anharmonic motion in crystals. I. A comparison of the most frequently used formalisms of anharmonic thermal vibrations  
*Acta Crystallogr.* **1982**, *A38*, 563.
- [20] Kuhs, W.  
Generalized atomic displacements in crystallographic structure analysis  
*Acta Crystallogr.* **1992**, *A48*, 80.
- [21] Bachmann, R.; Schulz, H.  
Anharmonic potentials and pseudo potentials in ordered and disordered crystals  
*Acta Crystallogr.* **1984**, *A40*, 668.
- [22] Lesley, S.; Elaine, M., *Einführung in die Festkörperchemie*. Vieweg: Braunschweig, 1997.
- [23] Buschow, K. H. J.; De Boer, F. R., *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers: New York, 2003.
- [24] Holleman, A. F. W., N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter: Berlin, 2007.
- [25] Stoe & Cie GmbH, Stoe & Cie GmbH, Win XPOW, Version 1.08, Darmstadt, **2000**.
- [26] Brown, M. E., *Introduction to Thermal Analysis: techniques and applications*. Chapman and Hall: London, 1988.
- [27] Stoe & Cie GmbH, X-Area, Version 1.35, Darmstadt, **2006**.
- [28] Stoe & Cie GmbH, X-RED, Version 1.31, Darmstadt, **2005**.
- [29] Stoe & Cie GmbH, X-SHAPE, Version 2.07, Darmstadt, **2005**.
- [30] CrysAlis<sup>Pro</sup>, Agilent Technologies, Version 1.171.35.21 Yarnton, UK, **2010**.
- [31] Clark, R. C.; Reid, J. S.  
The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals

*Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 887.

[32] Bruker AXS, XPREP - Reciprocal space exploration, Version 2005/2, **2005**.

[33] Altomare, A.; Casciarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M.

SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods  
*J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.

[34] Palatinus, L.; Chapuis, G.

SUPERFLIP - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions

*J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.

[35] Sheldrick, G.

A short history of SHELX

*Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.

[36] Spek, A.

Single-crystal structure validation with the program PLATON

*J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7.

[37] Gelato, L. M.; Parthe, E.

STRUCTURE TIDY - a computer program to standardize crystal structure data

*J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 139.

[38] Farrugia, L.

WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography

*J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.

[39] Crystal Impact GbR, Endeavour, Version 1.7e, Bonn, **2010**.

[40] Tecplot, Inc., Tecplot, Version 360, 2010, Bellevue, WA, U.S.A, **2010**.

[41] Freudenthaler, E. Kupfer(I)-halogenid-Addukte mit polymeren Phosphor- bzw. Phosphorchalkogenid- Teilstrukturen - Darstellung, Strukturen und elektrische Eigenschaften. Universität-Gesamthochschule Siegen, Siegen, **1997**.

[42] Zahner Meßtechnik GmbH & Co. KG, Thales Flink, Version 2.13, Kronach.

[43] Varian Inc., Varian Resolutions Pro, Molecular Spectroscopy Solutions, Version 4.1.0.101, **2006**.

[44] Foner, S.

Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer

*Rev. Sci. Instrum.* **1959**, *30*, 548.

[45] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. Walter de Gruyter: New York, USA, 2003; Vol. 3. Auflage.

[46] West, A. R., *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley and Sons: Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1984.

[47] Freudenthaler, E.; Pfitzner, A.

Copper(I) halide-phosphorus adducts: a new family of copper(I) ion conductors

*Solid State Ionics* **1997**, *101–103*, 1053.

- [48] Pfitzner, A. Die präparative Anwendung der Kupfer(I)-halogenid-Matrix zur Synthese neuer Materialien  
Untersuchungen an Kupferhalogenid-Addukten und -chalkogenometallaten. Habilitationsschrift, Universität Siegen, Siegen, **2000**.
- [49] Burdett, J. K.; Eisenstein, O.  
From three- to four-coordination in copper(I) and silver(I)  
*Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1758.
- [50] Boucher, F.; Evain, M.; Brec, R.  
Second-order Jahn—Teller effect in CdPS<sub>3</sub> and ZnPS<sub>3</sub> demonstrated by a non-harmonic behaviour of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> d<sup>10</sup> ions  
*J. Alloys Compd.* **1994**, *215*, 63.
- [51] Jansen, M.  
Homoatomare d<sup>10</sup>-d<sup>10</sup>-Wechselwirkungen — Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften  
*Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136.
- [52] Weisbach, A.  
Argyrodit, ein neues Silbererz.  
*Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie* **1886**, Band II, 67.
- [53] Witzke, T. <http://tw.strahlen.org/typloc/argyrodit.html> (Stand 13.11.2012).
- [54] Kuhs, W. F.; Nitsche, R.; Scheunemann, K.  
The argyrodites - A new family of tetrahedrally close-packed structures  
*Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 241.
- [55] Wada, H.; Onoda, M.  
Crystal structure and conductivity of a new compound, Ag<sub>7</sub>TaS<sub>6</sub>  
*Journal of the Less Common Metals* **1991**, *175*, 209.
- [56] Wada, H.; Sato, A.  
Crystal growth and properties of Ag<sub>7-x</sub>TaSe<sub>6-x</sub>I<sub>x</sub> (0 < x < 1)  
*J. Cryst. Growth* **1993**, *128*, 1109.
- [57] Wada, H.; Sato, A.; Onoda, M.; Adams, S.; Tansho, M.; Ishii, M.  
Phase transition and crystal structure of silver-ion conductor Ag<sub>12-n</sub>M<sup>n</sup>S<sub>6</sub> (M = Ti, Nb, Ta)  
*Solid State Ionics* **2002**, *154-155*, 723.
- [58] Wagener, M.; Deiseroth, H.-J.; Reiner, C.  
Ag<sub>6</sub>GeS<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (X: Cl, Br): surprisingly no filled Laves phases but the first representatives of a new structure type  
*Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 533.
- [59] Mikolaichuk, A.; Moroz, N.; Demchenko, P.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R.  
Phase Relations in the Ag<sub>8</sub>SnS<sub>6</sub>–Ag<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>–AgBr System and Crystal Structure of Ag<sub>6</sub>SnS<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>  
*Inorg. Mater.* **2010**, *46*, 590.
- [60] Jörgens, S.; Mewis, A.  
Ag<sub>5</sub>PS<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> and Ag<sub>15</sub>(PS<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> – Crystal structures and their relation to Ag<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>  
*Solid State Sciences* **2007**, *9*, 213.

- [61] Jabłońska, M.; Pfitzner, A.  
Preparation and Crystal Structure of  $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{PS}_4$   
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1731.
- [62] Deiseroth, H.-J.; Kong, S.-T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiß, T.; Schlosser, M.  
 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High  $\text{Li}^+$  Mobility  
*Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 755.
- [63] Deiseroth, H.-J.; Maier, J.; Weichert, K.; Nickel, V.; Kong, S.-T.; Reiner, C.  
 $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X: Cl, Br, I): Possible Three-dimensional Diffusion Pathways for Lithium Ions and Temperature Dependence of the Ionic Conductivity by Impedance Measurements  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1287.
- [64] Studenyak, I. P.; Kranjčec, M.; Kovács, G. S.; Desnica-Franković, I. D.; Molnar, A. A.; Panko, V. V.; Slivka, V. Y.  
Electrical and optical absorption studies of  $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$  fast-ion conductor  
*J. Phys. Chem. Solids* **2002**, *63*, 267.
- [65] Kuhs, W. F.; Nitsche, R.; Scheunemann, K.  
The crystal structure of  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , a new superionic conductor  
*Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 64.
- [66] Gaudin, E.; Boucher, F.; Petricek, V.; Taulelle, F.; Evain, M.  
Structures and phase transitions of the  $A_7\text{PSe}_6$  ( $A = \text{Ag}, \text{Cu}$ ) argyrodite-type ionic conductors. II.  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{Cu}_7\text{PSe}_6$   
*Acta Crystallogr.* **2000**, *B56*, 402.
- [67] Eulenberger, G.  
Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  - Synthetischer Argyrodit  
*Monatsh. Chemie* **1977**, *108*, 901.
- [68] Von Unterrichter, J. Untersuchungen an Argyroditanalogen Silberchalkogeniden  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $M = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Dissertation, *LMU München*, München, **1976**.
- [69] Nagel, A. "Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften von Argyrodit,  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , und verwandten Verbindungen in den Systemen  $\text{Ag}_2\text{X-MX}_2\text{-AgY}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )"  
Dissertation, *LMU München*, München, **1979**.
- [70] Geller, S.  
The crystal structure of  $\gamma$   $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ , a potential mixed electronic-ionic conductor\*  
*Z. Kristallogr.* **1979**, *149*, 31.
- [71] Gaudin, E.; Deiseroth, H. J.; Zaiß, T.  
The argyrodite  $\gamma$ - $\text{Ag}_9\text{AlSe}_6$ : a non-metallic filled Laves phase  
*Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 39.
- [72] Kong, S. T. Syntheses, Characterization and Structural Chemistry of Lithium Argyrodites.  
Dissertation, Universität Siegen, Siegen, **2011**.
- [73] Rysanek, N.; Laruelle, P.; Katty, A.  
Structure cristalline de  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  ( $\gamma$ )  
*Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 692.

- [74] Zaiß, T. Beiträge zur Festkörperchemie von Silberargyroditen; Struktur – Eigenschaftsbeziehungen von Silber-Ionenleitern. Dissertation, Universität Siegen, Siegen, **2005**.
- [75] Gün, Ö. Syntheses, Characterization and Structural Chemistry of Lithium Seleno-Argyrodites. Dissertation, Universität Siegen, Siegen, **2011**.
- [76] Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*. Teubner: Stuttgart, 2006.
- [77] Boucher, F. Étude du comportement non-harmonique des ions  $d^{10}$  ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) dans des chalcogénures ternaires et quaternaires. Dissertation, Université de Nantes, Nantes, **1993**.
- [78] Shannon, R.  
Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides  
*Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [79] Pearson, R. G.  
Hard and Soft Acids and Bases  
*J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [80] Kong, S. T.; Gün, Ö.; Koch, B.; Deiseroth, H. J.; Eckert, H.; Reiner, C.  
Structural Characterisation of the Li Argyrodites  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$  and their Solid Solutions: Quantification of Site Preferences by MAS-NMR Spectroscopy  
*Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 5138.
- [81] Gün, Ö.; Reiner, C.; Deiseroth, H. J.  
Quaternary Lithium Seleno Halide Argyrodites  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2041.
- [82] Kong, S. T.; Deiseroth, H. J.; Reiner, C.; Gün, Ö.; Neumann, E.; Ritter, C.; Zahn, D.  
Lithium Argyrodites with Phosphorus and Arsenic: Order and Disorder of Lithium Atoms, Crystal Chemistry, and Phase Transitions  
*Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 2198.
- [83] Kong, S.-T.; Deiseroth, H.-J.; Maier, J.; Nickel, V.; Weichert, K.; Reiner, C.  
 $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Br}$  and  $\text{Li}_6\text{PO}_5\text{Cl}$ : The first Lithium-Oxide-Argyrodites  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1920.
- [84] Gorochov, O.  
Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $M = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ )  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1968, 2263.
- [85] Paar, W. H.; Roberts, A. C.; Berlepsch, P.; Armbruster, T.; Topa, D.; Zagler, G.  
Putzite,  $(\text{Cu}_{4.7}\text{Ag}_{3.3})_{\Sigma 8}\text{GeS}_6$ , A new Mineral species from Capillitas, Catamarca, Argentina: Description and crystal structure  
*Can Mineral* **2004**, *42*, 1757.
- [86] Zaiß, T.; Deiseroth, H. J.  
Crystal structure of nonasilver hexathioaluminate,  $\text{Ag}_9\text{AlS}_6$ , the  $\gamma$ -phase  
*Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 119.
- [87] Belin, R.; Aldon, L.; Zerouale, A.; Belin, C.; Ribes, M.  
Crystal structure of the non-stoichiometric argyrodite compound  $\text{Ag}_{7-x}\text{GeSe}_5\text{I}_{1-x}$  ( $x = 0.31$ ). A highly disordered silver superionic conducting material

*Solid State Sci.* **2001**, 3, 251.

[88] Carre, D.; Ollitrault-Fichet, R.; Flahaut, J.  
Structure de  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\beta$   
*Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 245.

[89] Albert, S.; Pillet, S.; Lecomte, C.; Pradel, A.; Ribes, M.  
Disorder in  $\text{Ag}_7\text{GeSe}_5\text{I}$ , a superionic conductor: temperature-dependent anharmonic structural study  
*Acta Crystallogr.* **2008**, B64, 1.

[90] Tămas, C. G.; Grobety, B.; Bailly, L.; Bernhardt, H.-J.; A., M.  
Alburnite, IMA 2012-073,  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{S}_4$   
*Mineralogical Magazine* **2013**, 77, 112, 10.

[91] Bailly, L.; Tamas, C.-G.; Minut, A.  
Te-Rich argyrodite occurrence in Rosia Montana ore deposit, Apuseni Mountains, Romania  
*C. R. Geoscience* **2005**, 337, 755.

[92] Gu, X.; Watanabe, M.; Xie, X.; Peng, S.; Nakamuta, Y.; Ohkawa, M.; Hoshino, K.; Ohsumi, K.; Shibata, Y.  
Chenguodaite ( $\text{Ag}_9\text{FeTe}_2\text{S}_4$ ): a new tellurosulfide mineral from the gold district of East Shandong Peninsula, China  
*Chin. Sci. Bull.* **2008**, 53, 3567.

[93] Bindi, L.; Nestola, F.; Guastoni, A.; Zorzi, F.; Peruzzo, L.; Raber, T.  
Te-rich Canfieldite,  $\text{Ag}_8\text{Sn}(\text{S},\text{Te})_6$ , from the Lengbach Quarry, Binntal, Canton Valais, Switzerland: Occurrence, description and crystal structure  
*Can Mineral* **2012**, 50, 111.

[94] Frank, D.; Gerke, B.; Eul, M.; Pöttgen, R.; Pfitzner, A.  
Synthesis and Crystal Structure Determination of  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ , the First Example of an Iron Containing Argyrodite  
*Chem. Mat.* **2013**, 25, 2339.

[95] Deloume, J. P.; Faure, R.; Loiseleur, H.; Roubin, M.  
Structure cristalline de la phase  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6\beta$   
*Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 3189.

[96] Hellstrom, E. E.; Huggins, R. A.  
Silver ionic and electronic conductivity in  $\text{Ag}_9\text{GaS}_6$ ,  $\text{Ag}_9\text{AlS}_6$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgAlS}_2$ , and  $\text{AgAl}_5\text{S}_8$   
*J. Solid State Chem.* **1980**, 35, 207.

[97] Deloume, J.-P.; Faure, R.  
Un nouveau matériau,  $\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$ : Etude structurale de la phase  $\alpha$   
*J. Solid State Chem.* **1981**, 36, 112.

[98] Wang, N.  
New data for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfieldite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (argyrodite)  
*Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte (1950 - 1978)* **1978**, 1978, 269.

[99] Kim, W.; Park, I. J.; Kim, C. S.  
Mössbauer study of magnetic structure of cation-deficient iron sulfide  $\text{Fe}_{0.92}\text{S}$   
*J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 07D535.

[100] Cherin, P.; Unger, P.

Two-dimensional refinement of the crystal structure of tellurium  
*Acta Cryst.* **1967**, *23*, 670.

[101] Petříček, V.; Dušek, M., *JANA98 The crystallographic computing system* Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic: Praha, 2000.

# Anhang

## A1 Liste wissenschaftlicher Beiträge

Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bereits im Vorfeld publiziert und auf Tagungen präsentiert.

### ▪ Publikationen

Synthesis and Crystal Structure Determination of  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$ , the First Example of an Iron Containing Argyrodite

Frank, D.; Gerke, B.; Eul, M.; Pöttgen, R.; Pfitzner, A. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (11), 2339.

### ▪ Poster

$\text{Ag}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$ , a new thiosilicate telluride

Frank, D.; Pfitzner, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1569.

(16. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, 17 - 19. September 2012, Darmstadt)

$\text{Ag}_9\text{FeS}_4\text{Te}_2$ , the first iron containing argyrodite

Dominik Frank and Arno Pfitzner

(FeUR-Symposium 4 - 6. Juli, 2012, Regensburg)

## A2 Definitionen

Die Gütefaktoren der Einkristallstrukturanalyse basiert auf folgenden Definitionen

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - \overline{|F_0|^2}|}{\sum |F_0|^2}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_C||}{\sum |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_C^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]}}$$

„Goodness of fit“

$$S = \sqrt{\frac{\sum [w(F_0^2 - F_C^2)^2]}{m - n}}$$

mit  $m$ : Zahl der Reflexe

$n$ : Zahl der verfeinerten

Parameter

die in JANA verwendete Gewichtung basiert auf den folgenden Definitionen [101]:

„weighting based on sigma“

$$w = \frac{1}{\sigma^2 (|F_0|) + (uF_0)^2}$$

$u$ : instability factor

$u = 0.02$  für alle Verfeinerungen in dieser Arbeit

„weighting“ für Verfeinerungen gegen  $F^2$

$$w' = \frac{w}{4F_0^2}$$

### A3 Übersicht ausgewählter Ionenradien

In der folgenden Tabelle sind Ionenradien von Elementen aufgelistet, von denen bisher bekannt ist, dass sie in gewissen Kombination Argyroditen bilden. Die aufgeführten Radien basieren auf den effektiven Ionenradien nach Shannon and Prewitt [78, 24].

**Tabelle 28: Übersicht ausgewählter effektiver Ionenradien**

Element	KoZ	$r_{\text{effektiv}}(\text{Ion}) / \text{\AA}$	Element	KoZ,	$r_{\text{effektiv}}(\text{Ion}) / \text{\AA}$
Ag <sup>+</sup>	4, t	1.14	P <sup>5+</sup>	4, t	0.31
Cu <sup>+</sup>	4, t	0.74	As <sup>5+</sup>	4, t	0.475
Cd <sup>2+</sup>	4, t	0.92	Sb <sup>5+</sup>	4, t	nicht gegeben
Hg <sup>2+</sup>	4, t	1.10	Nb <sup>5+</sup>	4, t	0.62
Li <sup>+</sup>	4, t	0.73	Ta <sup>5+</sup>	4, t	nicht gegeben
Al <sup>3+</sup>	4, t	0.53	O <sup>2-</sup>	6	1.26
Ga <sup>3+</sup>	4, t	0.61	S <sup>2-</sup>	6	1.70
Fe <sup>3+</sup> , hs	4, t	0.63	Se <sup>2-</sup>	6	1.84
Si <sup>4+</sup>	4, t	0.40	Te <sup>2-</sup>	6	2.07
Ge <sup>4+</sup>	4, t	0.53	Cl <sup>-</sup>	6	1.67
Sn <sup>4+</sup>	4, t	0.69	Br <sup>-</sup>	6	1.82
Ti <sup>4+</sup>	4, t	0.56	I <sup>-</sup>	6	2.06

Abkürzungen: KoZ: Koordinationszahl, t = tetraedisch, hs: high spin

## A4 Kristallographische Daten

### A4.1 Anhang zu Ag<sub>7</sub>SiSe<sub>5</sub>I

**Tabelle A 4.1.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $\text{\AA}^2$  von Ag<sub>7</sub>SiSe<sub>5</sub>I bei 293 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
I3	0.067(3)	0.067(3)	0.067(3)	0.003(2)	0.003(3)	0.003(2)
Se2	0.035(1)	0.035(1)	0.035(1)	0.0021(8)	0.0021(8)	0.0021(8)
Se1	0.0228(2)	0.0228(2)	0.0228(2)	-0.0044(2)	-0.0044(2)	-0.0044(2)
Si1	0.0153(6)	0.0153(6)	0.0153(6)	0	0	0
Ag1	0.051(1)	0.105(3)	0.105(3)	0	0	-0.060(3)
Ag2	0.101(4)	0.101(4)	0.104(4)	-0.013(3)	-0.032(2)	-0.032(2)

**Tabelle A 4.1.2 Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$   $10^3$  /  $\text{\AA}^2$  von Ag<sub>7</sub>SiSe<sub>5</sub>I bei 293 K.**

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$
Ag1	-0.0049(6)	0	0	-0.012(1)	0.013(1)	-0.012(1)
Ag2	-0.019(2)	0.0067(8)	0.007(1)	0.0067(8)	0	-0.012(1)

Atom	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Ag1	0	0	0	0
Ag2	-0.019(2)	0.007(1)	-0.012(1)	0.025(3)

**Tabelle A 4.1.3: Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D_{ijkl}$   $10^4$  /  $\text{\AA}^2$  für Ag<sub>7</sub>SiSe<sub>5</sub>I bei 293 K.**

Atom	$D_{1111}$	$D_{1112}$	$D_{1113}$	$D_{1122}$	$D_{1123}$
Ag1	0	0	0	0	0
Ag2	0.006(1)	-0.0037(5)	0	0	0

Atom	$D_{1133}$	$D_{1222}$	$D_{1223}$	$D_{1233}$	$D_{1333}$
Ag1	0	0	0	0	0

Ag2	0	-0.0037(5)	0	0	0
Atom	$D_{2222}$	$D_{2223}$	$D_{2233}$	$D_{2333}$	$D_{3333}$
Ag1	0	-0.0016(5)	0.0028(6)	-0.0016(5)	0
Ag2	0.0061(14)	0	0	0	0

**Tabelle A 4.1.4: Ausgewählte Abstände in Å und Bindungswinkel in ° von  $\text{Ag}_7\text{SiSe}_5\text{I}$  bei 293 K.**

I3–	I3	0.468(6)	Ag2–	Ag1	1.276(7)
	Ag2	2.406(8)		Ag2	2.48(1)
	Ag2	2.636(8)		Ag2	2.524(9)
	Ag2	2.871(8)		Ag2	2.77(1)
	Ag2 <sup>m</sup>	2.569(5)		Ag1 <sup>m</sup>	1.284(7)
	Ag2 <sup>m</sup>	2.787(5)		Ag1 <sup>m</sup>	1.305(7)
				Ag2 <sup>m</sup>	0.181(8)
Se2–	Se2	0.618(3)		Ag2 <sup>m</sup>	2.374(7)
	Ag1	2.262(6)		Ag2 <sup>m</sup>	2.496(9)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.162(2)		Ag2 <sup>m</sup>	2.914(8)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.166(2)			
	Ag1 <sup>m</sup>	2.597(2)	Ag1 <sup>m</sup> –	Ag1 <sup>m</sup>	0.006
	Ag1 <sup>m</sup>	2.598(2)		Ag1 <sup>m</sup>	0.022
	Ag2 <sup>m</sup>	2.466(2)		Ag1 <sup>m</sup>	0.023
				Ag2 <sup>m</sup>	1.116
Se1–	Ag1	2.586(3)		Ag2 <sup>m</sup>	1.137
Si1–	Se1	2.2759(4)	Ag2 <sup>m</sup> –	Ag2 <sup>m</sup>	2.220
<(Se1–Si1–Se1)		109.47			2.497
					2.497
Ag1–	Ag1 <sup>m</sup>	0.099(6)			3.057
	Ag2 <sup>m</sup>	1.1138(5)			
	Ag2	1.276(7)			

<sup>m</sup>: Mode Position

## A4.2 Anhang zu $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$

**Tabelle A 4.2.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $\text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bei 293 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
I3/S3	0.046(2)	0.046(2)	0.046(2)	0	0	0
I2/S2	0.052(2)	0.052(2)	0.052(2)	0	0	0
S1	0.048(1)	0.048(1)	0.048(1)	-0.0141(7)	-0.0141(7)	-0.0141(7)
Ti1	0.0197(7)	0.0197(7)	0.0197(7)	0	0	0
Ag1	0.043(2)	0.19(1)	0.19(1)	0	0	0.02(1)
Ag2	0.214(9)	0.214(9)	0.166(8)	-0.097(8)	-0.006(6)	-0.006(6)
Ag3	0.033(3)	0.18(1)	0.18(1)	0	0	-0.05(1)

**Tabelle A 4.2.2: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$   $10^3$  /  $\text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bei 293 K.**

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$
Ag1	0	0	0	0	0.010(2)	0
Ag2	0.09(1)	-0.031(5)	-0.035(7)	-0.031(5)	0.033(6)	0.033(3)
Ag3	0	0	0	0.009(3)	-0.008(3)	0.009(3)

Atom	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Ag1	0	0	0	0
Ag2	0.09(1)	-0.035(7)	0.033(3)	0.037(8)
Ag3	0	0	0	0

**Tabelle A 4.2.3: Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D_{ijkl}$   $10^4$  /  $\text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bei 293 K.**

Atom	$D_{1111}$	$D_{1112}$	$D_{1113}$	$D_{1122}$	$D_{1123}$
Ag2	0	0	-0.021(4)	0	0.008(2)

Atom	$D_{1133}$	$D_{1222}$	$D_{1223}$	$D_{1233}$	$D_{1333}$
Ag2	0.011(3)	0	0.008(2)	-0.015(3)	0

Atom	$D_{2222}$	$D_{2223}$	$D_{2233}$	$D_{2333}$	$D_{3333}$
Ag2	0	-0.021(4)	0.011(3)	0	0

**Tabelle A 4.2.4: Ausgewählte Abstände in Å und Bindungswinkel in ° von  $\text{Ag}_{7.6}\text{TiS}_{5.6}\text{I}_{0.4}$  bei 293 K.**

I3/S3 –	Ag3	2.27(1)	Ag2 –	I3/S3	2.51(2)
	Ag2	2.51(2)		I2/S2	2.82(2)
	Ag3 <sup>m</sup>	2.3096(4)		Ag1	1.27(2)
	Ag2 <sup>m</sup>	2.7226(3)		Ag2	2.52(2)
				Ag2	2.31(2)
I2/S2 –	Ag1	2.357(4)		Ag2	2.70(2)
	Ag2	2.82(2)		Ag3	1.85(2)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.3714(4)		Ag1 <sup>m</sup>	1.27(2)
	Ag2 <sup>m</sup>	2.7090(4)		Ag2 <sup>m</sup>	2.84(2)
				Ag2 <sup>m</sup>	2.40(2)
Ti1 –	S1	2.268(2)		Ag2 <sup>m</sup>	2.32(2)
				Ag2 <sup>m</sup>	0.21(2)
S1 –	Ag1	2.509(3)		Ag3 <sup>m</sup>	1.86(2)
	Ag3	2.551(7)		Ag3 <sup>m</sup>	1.85(2)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.500(2)		Ag3 <sup>m</sup>	1.87(2)
	Ag2 <sup>m</sup>	2.641(2)			
	Ag3 <sup>m</sup>	2.533(2)	Ag3 –	I3/S3	2.27(1)
	Ag3 <sup>m</sup>	2.512(2)		S1	2.551(7)
				Ag1	2.713(2)
Ag1 –	S2/I2	2.357(4)		Ag2	1.85(2)
	S1	2.509(3)		Ag1 <sup>m</sup>	2.713(2)
	Ag2	1.27(2)		Ag1 <sup>m</sup>	2.710(2)
	Ag3	2.713(2)		Ag2 <sup>m</sup>	1.960(2)
	Ag1 <sup>m</sup>	0.014(4)		Ag3 <sup>m</sup>	0.05(1)
	Ag2 <sup>m</sup>	1.0617(5)			
	Ag3 <sup>m</sup>	2.6953(6)	<(S1–Ti1–S1)		109.47
	Ag3 <sup>m</sup>	2.7012(6)			
	Ag3 <sup>m</sup>	2.7130(6)	Ag2 <sup>m</sup> –	Ag1 <sup>m</sup>	1.0584(1)
	Ag3 <sup>m</sup>	2.7188(6)		Ag1 <sup>m</sup>	1.0614(1)
				Ag2 <sup>m</sup>	2.1051(3)
Ag1 <sup>m</sup> –	Ag1 <sup>m</sup>	0.0030		Ag2 <sup>m</sup>	2.4776(3)

## Anhang

---

	$Ag2^m$	1.0584(1)		$Ag2^m$	2.9571(4)
	$Ag2^m$	1.0614(1)		$Ag3^{m(\min)}$	1.9557(3)
	$Ag3^{m(\min)}$	2.6925(4)		$Ag3^{m(\max)}$	1.9795(3)
$Ag1^m -$	$Ag3^{m(\max)}$	2.7185(4)	$Ag3^m -$	$Ag1^{m(\min)}$	2.6925(4)
				$Ag1^{m(\max)}$	2.7185(4)
				$Ag2^{m(\min)}$	1.9557(3)
				$Ag2^{m(\max)}$	1.9795(3)
				$Ag3^m$	0.0075
				$Ag3^m$	0.0296
				$Ag3^m$	0.0287

---

<sup>m</sup>: Mode Position, <sup>min</sup>: kleinster beobachteter Abstand, <sup>max</sup>: größter beobachteter Abstand

### A4.3 Anhang zu $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$

**Tabelle A 4.3.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij} / \text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  bei 293 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te3	0.061(1)	0.061(1)	0.061(1)	-0.0068(9)	-0.0068(9)	-0.0068(9)
Te2/S2	0.073(2)	0.073(2)	0.073(2)	0	0	0
S1	0.0262(6)	0.0262(6)	0.0262(6)	-0.0020(5)	-0.0020(5)	-0.0020(5)
Ge1	0.0215(5)	0.0215(5)	0.0215(5)	0	0	0
Ag1	0.043(4)	0.07(2)	0.07(2)	0	0	0.03(2)
Ag2	0.10(2)	0.10(2)	0.046(5)	0.06(2)	0.020(8)	0.020(8)
Ag3	0.062(4)	0.26(2)	0.18(1)	-0.051(7)	0.063(6)	-0.09(1)

**Tabelle A 4.3.2: Ausgewählte Abstände in  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel in  $^\circ$  von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_{4.25}\text{Te}_{1.75}$  bei 293 K.**

Te3 –	Te3	0.835(5)	S1 –	Ag1	2.54(1)
	Ag2	2.72(6)		Ag2	2.58(5)
	Ag3	2.09(2)		Ag3	2.52(1)
	Ag3	2.46(2)			
	Ag3	2.59(2)		Ge1 – S1	2.227(2)
	Ag3	2.91(2)		< S1-Ge-S1	109.47
Te2/S2 –	Ag1	2.46(2)			
	Ag2	2.67(3)			
Ag1 –	Te2/S2	2.46(2)	Ag3 –	S1	2.519(13)
	S1	2.54(1)		Ag1	1.45(2)
	Ag2	0.75(6)		Ag2	0.76(6)
	Ag3	1.45(2)		Ag2	2.16(6)
				Ag2	2.53(6)
Ag2 –	Te3	2.72(6)		Ag2	2.75(5)
	Te2/S2	2.67(3)		Ag2	2.93(5)
	S1	2.58(5)		Ag3	0.76(3)
	Ag1	0.75(6)		Ag3	2.02(3)
	Ag2	1.48(8)		Ag3	2.12(3)
	Ag2	2.89(7)		Ag3	2.49(2)

## Anhang

---

	Ag3	0.76(6)		Ag3	2.59(2)
	Ag3	2.16(6)		Ag3	2.77(3)
	Ag3	2.53(6)		Ag3	2.78(2)
	Ag3	2.75(5)		Ag3	2.88(2)
	Ag3	2.93(5)		Ag3	2.88(3)
				Ag3	2.93(4)
Ag3 –	Te3	2.10(2)			
	Te3	2.46(2)			
	Te3	2.59(2)			
	Te3	2.91(2)			

---

## A4.4 Anhang zu $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$

**Tabelle A 4.4.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -  $cP64$  bei 200 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te3	0.01456(7)	0.01456(7)	0.01456(7)	-0.00064(6)	-0.00064(6)	-0.00064(6)
Te2/S2	0.0140(1)	0.0140(1)	0.0140(1)	0.00156(7)	0.00156(7)	0.00156(7)
Fe1	0.0127(1)	0.0127(1)	0.0127(1)	0.0005(1)	0.0005(1)	0.0005(1)
S1a	0.0139(3)	0.0161(3)	0.0175(3)	-0.0008(2)	0.0004(2)	0.0041(3)
S1b	0.0168(2)	0.0168(2)	0.0168(2)	-0.0012(3)	-0.0012(3)	-0.0012(3)
Ag1	0.0253(1)	0.0318(2)	0.0209(1)	-0.0010(1)	-0.0004(1)	0.0095(1)
Ag2	0.0339(2)	0.0295(1)	0.0197(1)	-0.0007(1)	-0.0002(1)	0.0037(1)
Ag3	0.0529(2)	0.0188(1)	0.0213(1)	0.0046(1)	0.0089(1)	0.0001(1)

**Tabelle A 4.4.2: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$   $10^3$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -  $cP64$  bei 200 K.**

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$
Ag1	0	0.00028(4)	0.00017(4)	0.00027(4)	0	0
Ag2	0.00088(9)	0	0.00034(4)	0.00023(4)	0.00023(3)	0.00012(4)
Ag3	0.0013(1)	0	-0.00032(5)	0	0.00025(3)	-0.00021(5)

Atom	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Ag1	0.00168(9)	0.00040(4)	0	0
Ag2	0	0	0	-0.00028(6)
Ag3	0	0	0	0

**Tabelle A 4.4.3: Ausgewählte Abstände in  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel in  $^\circ$  von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -  $cP64$  bei 200 K.**

Te3 –	Ag1	2.8189(6)	Ag1 –	Ag1 <sup>m</sup>	0.0361(7)
	Ag1	2.8151(2)		Ag1	3.0184(7)
	Ag3	2.7586(5)		Ag1 <sup>m</sup>	3.0011(5)
	Ag3 <sup>m</sup>	2.7491(2)		Ag3	3.0067(8)
				Ag3	3.0062(8)

Te2/S2 –	Ag1	2.8114(6)		Ag3 <sup>m</sup>	3.0015(8)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.8313(2)		Ag3 <sup>m</sup>	3.0073(7)
	Ag2	2.7784(7)			
	Ag2 <sup>m</sup>	2.7792(2)	Ag2 –	Ag2 <sup>m</sup>	0.0242(9)
				Ag1 <sup>m</sup>	3.0174(5)
Fe1 –	S1	2.2493(9)			
	S2	2.287(1)			
			Ag3 –	Ag3 <sup>m</sup>	0.0182(9)
S1a –	Ag1	2.552(1)		Ag1 <sup>m</sup>	2.9757(3)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.5359(8)		Ag1 <sup>m</sup>	3.0235(4)
	Ag3	2.478(1)			
	Ag3 <sup>m</sup>	2.4887(8)	<(S1a–Fe1–S1a)		107.95
	Ag3	2.6034(9)	<(S1a–Fe1–S1b)		110.95
	Ag3 <sup>m</sup>	2.6086(9)			
S1b –	Ag2	2.515(1)			
	Ag2 <sup>m</sup>	2.5327(8)			

<sup>m</sup>: Mode Position

**Tabelle A 4.4.4: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -  $cF64$  bei 293 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te3	0.094(1)	0.094(1)	0.094(1)	0	0	0
Te2/S2	0.0608(6)	0.0608(6)	0.0608(6)	0	0	0
Fe1	0.0261(5)	0.0261(5)	0.0261(5)	0	0	0
S1	0.0367(5)	0.0367(5)	0.0367(5)	-0.0040(4)	-0.0040(4)	-0.0040(4)
Ag1	0.054(2)	0.209(9)	0.209(9)	0	0	-0.135(9)
Ag2	0.087(4)	0.087(4)	0.295(9)	0.007(3)	-0.023(3)	-0.023(3)
Ag3	0.164(7)	0.164(7)	0.086(5)	0.026(5)	-0.028(2)	-0.028(2)

**Tabelle A 4.4.5: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$   $10^3$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -  $cF64$  bei 293 K.**

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$
Ag1	0	0	0	-0.013(1)	0.018(2)	-0.013(1)
Ag2	-0.009(1)	0	0	0	0.009(2)	-0.033(4)
Ag3	-0.027(5)	-0.032(4)	0.016(2)	-0.032(4)	0	0

Atom	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Ag1	0	0	0	0
Ag2	-0.009(1)	0	-0.033(4)	0.21(1)
Ag3	-0.027(5)	0.016(2)	0	0.010(2)

**Tabelle A 4.4.6: Anharmonische Auslenkungsparameter 4. Ordnung  $D_{ijkl}$   $10^4 / \text{\AA}^2$  für  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -  $cF64$  bei 293 K.**

Atom	$D_{1111}$	$D_{1112}$	$D_{1113}$	$D_{1122}$	$D_{1123}$
Ag1	0	0	0	-0.0044(4)	0.0043(5)
Ag2	-0.0037(5)	-0.0024(4)	0.0069(9)	0	0
Ag3	0	-0.011(2)	0.006(1)	-0.016(3)	0

Atom	$D_{1133}$	$D_{1222}$	$D_{1223}$	$D_{1233}$	$D_{1333}$
Ag1	-0.0044(4)	0	0	0	0
Ag2	0	-0.0024(4)	0	0	0.022(4)
Ag3	0	-0.011(2)	0	0.0043(8)	-0.0055(9)

Atom	$D_{2222}$	$D_{2223}$	$D_{2233}$	$D_{2333}$	$D_{3333}$
Ag1	-0.049(6)	0.048(6)	-0.045(7)	0.048(6)	-0.049(6)
Ag2	-0.0037(5)	0.0069(9)	0	0.022(4)	-0.09(2)
Ag3	0	0.006(1)	0	-0.0055(9)	0.007(2)

**Tabelle A 4.4.7: Ausgewählte Abstände in  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel in  $^\circ$  von  $\text{Ag}_9\text{FeS}_{4.1}\text{Te}_{1.9}$  -  $cF64$  bei 293 K.**

Te3 –	Ag2	2.721(7)	Ag2 –	Ag2 <sup>m</sup>	0.38(2)
	Ag2 <sup>m</sup>	2.8984(3)		Ag1 <sup>m</sup>	0.79(1)
	Ag3	2.55(1)		Ag1	1.302(9)
	Ag3 <sup>m</sup>	2.7274(3)		Ag1 <sup>m</sup>	2.88(1)
				Ag2	2.20(2)
Te2/S2 –	Ag1	2.622(5)		Ag2 <sup>m</sup>	2.234(7)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.7142(3)		Ag2	2.41(1)
				Ag2 <sup>m</sup>	2.53(1)
Fe1 –	S1	2.278(1)		Ag3	2.51(2)
				Ag3 <sup>m</sup>	2.684(7)

Anhang

---

S1 –	Ag1	2.508(3)		Ag3	1.72(2)
	Ag1 <sup>m</sup>	2.553(1)		Ag3 <sup>m</sup>	1.73(1)
	Ag2	2.560(9)			
	Ag2 <sup>m</sup>	2.613(1)	Ag3 –	Ag3 <sup>m</sup>	0.23(1)
				Ag2	2.51(2)
Ag1 –	Ag1 <sup>m</sup>	0.5677(3)		Ag2 <sup>m</sup>	2.66(1)
	Ag2	1.302(9)		Ag2	1.72(2)
	Ag2 <sup>m</sup>	1.0204(8)		Ag2 <sup>m</sup>	1.66(1)
	Ag3	2.28(1)		Ag3	1.53(2)
	Ag3 <sup>m</sup>	2.162(1)		Ag3 <sup>m</sup>	1.72(1)
				Ag3	2.67(2)
Ag1 <sup>m</sup> –	Ag1 <sup>m</sup>	1.1337(1)		Ag3 <sup>m</sup>	2.67(1)
Ag2 <sup>m</sup> –	Ag2 <sup>m</sup>	2.0112(2)			
Ag3 <sup>m</sup> –	Ag3 <sup>m</sup>	1.9144(2)	<(S1–Fe1–S1)		109.47

---

<sup>m</sup>: Mode Position

## A4.5 Anhang zu $\text{Ag}_8\text{Si}_4\text{Te}_2$

**Tabelle A 4.5.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_8\text{Si}_4\text{Te}_2$  bei 293 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0279(3)	0.0319(4)	0.0402(4)	0.0130(3)	0.0017(4)	-0.0049(4)
Te2	0.0324(4)	0.0357(4)	0.0329(4)	0.0171(3)	0.0016(4)	-0.0031(4)
Si1	0.018(1)	0.018(1)	0.014(2)	0.0089(7)	0	0
Si2	0.016(1)	0.016(1)	0.012(2)	0.0081(7)	0	0
Si3	0.021(1)	0.021(1)	0.014(3)	0.0107(6)	0	0
S1	0.018(1)	0.017(1)	0.024(1)	0.0069(8)	-0.002(1)	-0.002(1)
S2	0.027(1)	0.027(1)	0.016(2)	0.0134(7)	0	0
S3	0.017(1)	0.018(1)	0.023(1)	0.0064(9)	-0.001(1)	-0.001(1)
S4	0.020(1)	0.020(1)	0.021(2)	0.0100(6)	0	0
S5	0.022(1)	0.030(1)	0.026(2)	0.013(1)	0.007(1)	0.002(1)
S6	0.029(1)	0.029(1)	0.015(2)	0.0144(6)	0	0
Ag1	0.0356(5)	0.0765(9)	0.0691(9)	0.0251(6)	0.0074(7)	0.0389(7)
Ag2	0.0457(6)	0.0649(8)	0.0333(7)	0.0051(6)	-0.0005(6)	-0.0010(6)
Ag3	0.0404(6)	0.080(1)	0.0550(8)	0.0072(6)	-0.0007(7)	0.0156(9)
Ag4	0.102(2)	0.114(2)	0.068(1)	0.065(1)	-0.044(1)	-0.044(1)
Ag5	0.0464(6)	0.0450(6)	0.0676(9)	0.0252(6)	0.0052(6)	0.0056(6)
Ag6	0.073(1)	0.088(1)	0.084(1)	0.0631(9)	-0.0207(9)	-0.0029(9)
Ag7	0.0448(6)	0.0343(5)	0.083(1)	0.0164(5)	0.0191(7)	-0.0117(6)
Ag8	0.0479(6)	0.0430(5)	0.0375(6)	0.0218(5)	0.0017(5)	-0.0072(6)

**A 4.5.2: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$   $10^3$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_8\text{Si}_4\text{Te}_2$  bei 293 K.**

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$
Ag1	0	0	0	0	0	0
Ag2	0.0019(4)	-0.0013(2)	0	0.0015(3)	0	0
Ag3	0	0	0	-0.0038(3)	0	0
Ag4	-0.009(1)	-0.0055(7)	0.0065(6)	-0.0049(5)	0.0059(4)	-0.0050(5)
Ag5	0.0012(3)	0.0012(2)	0	0.0011(2)	0	-0.0015(2)
Ag6	0	0	0	0	0	0

Ag7	-0.0015(3)	-0.0009(2)	0	-0.0005(2)	0	0
Ag8	0.0014(3)	0.0011(1)	0	0	0	0

Atom	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Ag1	0.0026(3)	0	-0.0016(2)	-0.0036(5)
Ag2	-0.0026(5)	0	0	0
Ag3	-0.0121(7)	0	0.0015(2)	0
Ag4	0	0.0051(5)	-0.0034(4)	0.0041(6)
Ag5	0	0	0	-0.0023(5)
Ag6	0	0	-0.0033(3)	-0.0042(6)
Ag7	0	0	-0.0010(2)	0.0040(5)
Ag8	0	0	0	0

**Tabelle A 4.5.3: Ausgewählte Bindungsabstände in Å und Winkel in ° von  $\text{Ag}_8\text{Si}_4\text{Te}_2$  bei 293 K.**

Te1 –	Ag1	2.794(3)	S1 –	Ag3	
	Ag2	2.722(2)		Ag4	
	Ag4	2.925(6)		Ag1	2.584(4)
	Ag5	2.863(3)		Ag6	2.510(4)
	Ag7	2.824(2)		Ag8	2.573(4)
	Ag8	2.943(3)		Si1	2.139(3)
Te2 –	Ag4	2.660(5)	S2 –	Ag2	2.487(3)
	Ag5	2.847(3)		Ag2	2.487(4)
	Ag6	2.781(3)		Si1	2.104(7)
	Ag7	2.771(3)	S3 –	Ag1	2.559(4)
	Ag8	2.890(3)		Ag2	2.566(3)
Si1 –	S1	2.139(3)	Ag5	2.613(4)	
	S1	2.139(4)	Si2	2.128(3)	
	S2	2.104(7)			
<(S1-Si1-S1)	110.1(2)	S4 –	Si1	2.150(7)	
<(S1-Si1-S2)	108.8(2)				
Si2 –			S5 –	Ag3	2.579(4)
	S3	2.128(3)		Ag4	2.500(5)
	S3	2.128(4)	Ag5	2.589(5)	
	S4	2.150(7)	Si3 –	2.138(4)	

## Anhang

---

<(S3-Si2-S3)		111.6(2)			
<(S3-Si2-S4)		107.3(2)	S6 –	Ag3	2.557(3)
				Si3	2.144(7)
Si3–	S5	2.138(4)			
	S5	2.138(5)			
	S5	2.138(3)			
	S6	2.144(7)			
<(S5-Si3-S6)		110.1(2)			
<(S5-Si3-S5)		108.9(2)			

---

## A4.6 Anhang zu $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$

**Tabelle A 4.6.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  bei 293 K. (hklf5)**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te1	0.0524(9)	0.0480(8)	0.036(1)	-0.0021(7)	-0.0011(8)	0.0062(7)
Te2	0.0319(7)	0.0378(7)	0.0379(9)	0.0059(7)	0.0008(6)	0.0008(5)
P1	0.010(2)	0.013(2)	0.006(2)	0.001(1)	0.002(1)	0.001(1)
S1	0.023(2)	0.029(2)	0.008(2)	-0.001(2)	0.001(2)	0.003(2)
S2	0.015(2)	0.027(2)	0.016(2)	0.004(2)	0.001(2)	-0.004(2)
S3	0.014(2)	0.022(2)	0.014(2)	-0.005(2)	0.004(2)	-0.003(2)
S4	0.016(2)	0.017(2)	0.015(2)	-0.002(2)	0.001(2)	-0.003(1)
Ag1	0.086(2)	0.045(1)	0.042(1)	0.0088(9)	0.012(1)	-0.0074(9)
Ag2	0.057(1)	0.056(1)	0.045(1)	0.019(1)	-0.006(1)	-0.007(1)
Ag3	0.061(1)	0.062(1)	0.038(1)	0.0050(9)	-0.0074(9)	-0.033(1)
Ag4	0.0386(9)	0.052(1)	0.041(1)	0.0000(9)	-0.0002(8)	0.0109(7)
Ag5	0.041(1)	0.046(1)	0.102(2)	-0.034(1)	0.017(1)	-0.0080(8)
Ag6	0.055(1)	0.068(1)	0.061(2)	0.012(1)	-0.016(1)	-0.010(1)
Ag7	0.079(2)	0.075(2)	0.040(1)	-0.003(1)	-0.007(1)	-0.030(1)

**Tabelle A 4.6.2: Ausgewählte Bindungsabstände in  $\text{\AA}$  und Winkel in  $^\circ$  von  $\text{Ag}_7\text{PS}_4\text{Te}_2$  bei 293 K. (hklf5)**

Te1 –	Ag7	2.723(3)	S1 –	Ag3	2.512(5)	Ag4 –	S1	2.601(5)		
	Ag1	2.755(3)		Ag4	2.601(5)		S3	2.710(5)		
	Ag3	2.785(3)		S2 –	Ag7		2.565(5)	Ag3	2.866(2)	
	Ag4	2.801(2)			Ag3		2.660(5)	Ag7	3.192(4)	
	Ag2	2.822(3)		S3 –	Ag6		2.624(5)	Ag5 –	S3	2.556(5)
	Ag6	2.837(3)			Ag4		2.710(5)	S4	2.595(5)	
	Ag5	3.172(4)		S4 –	Ag1		2.559(5)	Ag6 –	S2	2.567(5)
Te2 –	Ag3	2.771(2)	Ag2		2.574(5)	S3	2.624(5)			
	Ag5	2.779(3)	Ag1 –		S4	2.559(5)	Ag7	3.151(4)		
	Ag6	2.784(3)								
	Ag1	2.810(3)								
	Ag2	2.834(3)								

Anhang

	Ag7	2.846(3)		S1	2.600(5)	Ag7 – S2	2.565(5)
	Ag4	2.853(2)		Ag2	2.826(3)	Ag5	2.855(3)
				Ag7	3.235(4)	Ag2	2.954(4)
P1 –	S1	2.031(6)				Ag4	3.192(4)
	S2	2.050(6)	Ag2 –	S4	2.574(5)	Ag1	3.235(4)
	S3	2.067(6)		Ag7	2.954(4)		
	S4	2.069(6)		Ag4	2.991(3)		
				Ag3	3.165(3)		
	<(S1-P1-S2)	109.4(3)		Ag(6)	3.368(4)		
	<(S1-P1-S3)	111.3(3)					
	<(S2-P1-S3)	108.2(2)	Ag3 –	S1	2.512(5)		
	<(S1-P1-S4)	108.7(2)		S2	2.660(5)		
	<(S2-P1-S4)	111.2(3)		Ag4	2.866(2)		
	<(S3-P1-S4)	108.1(3)		Ag2	3.165(3)		
				Ag5	3.232(4)		

## A4.7 Anhang zu $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$

**Tabelle A 4.7.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  /  $\text{\AA}^2$  von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  bei 293 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te3	0.0494(7)	0.0494(7)	0.0494(7)	0	0	0
Te2	0.0232(5)	0.0232(5)	0.0232(5)	0	0	0
S1	0.0170(5)	0.0170(5)	0.0170(5)	-0.0021(4)	-0.0021(4)	-0.0021(4)
Si1	0.016(1)	0.016(1)	0.016(1)	0	0	0
Cu1	0.10(2)	0.2(1)	0.2(1)	0	0	0.2(2)
Cu2	0.045(3)	0.045(3)	0.030(3)	0.018(2)	0.0052(9)	0.0052(9)
Cu3	0.14(2)	0.14(2)	0.032(7)	-0.12(3)	-0.007(3)	-0.007(3)

**Tabelle A 4.7.2: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$   $10^3$  /  $\text{\AA}^3$  von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  bei 293 K.**

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$
Cu2	-0.005(1)	0	0	0	0	-0.0025(4)

Atom	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu2	-0.005(1)	0	-0.0025(4)	-0.0035(9)

**Tabelle A 4.7.3: Ausgewählte Abstände in  $\text{\AA}$  und Bindungswinkel in  $^\circ$  von  $\text{Cu}_8\text{SiS}_4\text{Te}_2$  293 K.**

Te3 –	Cu3	2.33(2)	Cu2 –	Cu2 <sup>m</sup>	0.124(6)
	Cu2	2.646(6)		Cu2 <sup>m</sup>	1.731(6)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.6299(2)		Cu1	0.930(7)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.7661(2)		Cu3	1.386(12)
				Cu2	1.851(9)
Te2 –	Cu1	2.44(4)		Cu2	2.657(9)
	Cu3	2.61(1)		Cu2	2.636(9)
	Cu2	2.697(6)		Cu3	2.677(17)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.6299(2)		Cu3	2.679(12)
				Te3	2.646(6)
Si1 –	S1	2.128(1)		Te3	2.646(6)
< (S1-Si1-S1)		109.47		Te2	2.697(6)

S1 –	Si1	2.128(1)	Cu3 –	Cu2	1.39(1)
	Cu1	2.25(2)		Cu2 <sup>m</sup>	1.44(1)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.355(1)		Cu1	1.97(2)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.370(1)		Cu3	2.00(2)
Cu1 –				Cu2 <sup>m</sup>	2.67(1)
	Cu2 <sup>m</sup>	0.808(3)		Cu2	2.68(1)
	Cu2	0.930(7)		Te3	2.33(2)
	Cu3	1.97(2)		Te2	2.61(1)
	S1	2.25(2)			
	Te2	2.44(4)			

<sup>m</sup>: Mode Position

#### A4.8 Anhang zu Cu<sub>7</sub>P<sub>5.2</sub>Te<sub>0.8</sub>

**Tabelle A 4.8.1: Anisotrope Auslenkungsparameter  $U_{ij}$  / Å<sup>2</sup> von Cu<sub>7</sub>PS<sub>5.2</sub>Te<sub>0.8</sub> bei 293 K.**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Te3/S3	0.0307(6)	0.0307(6)	0.0307(6)	0	0	0
Te2/S2	0.0277(8)	0.0277(8)	0.0277(8)	0	0	0
S1	0.0175(5)	0.0175(5)	0.0175(5)	0.0015(3)	0.0015(3)	-0.0015(3)
P1	0.0143(7)	0.0143(7)	0.0143(7)	0	0	0
Cu1	0.048(4)	0.189(2)	0.19(2)	0	0	-0.16(2)
Cu2	0.031(2)	0.044(1)	0.044(1)	0.001(1)	-0.001(1)	-0.014(2)
Cu3	0.077(5)	0.077(5)	0.077(5)	-0.019(3)	0.019(3)	0.019(3)

**Tabelle A 4.8.2: Anharmonische Auslenkungsparameter 3. Ordnung  $C_{ijk}$  10<sup>3</sup> / Å<sup>2</sup> von Cu<sub>7</sub>PS<sub>5.2</sub>Te<sub>0.8</sub> bei 293 K.**

Atom	$C_{111}$	$C_{112}$	$C_{113}$	$C_{122}$	$C_{123}$	$C_{133}$
Cu1	0	0	0	-0.07(1)	0.07(1)	-0.07(1)
Cu2	0	-0.0021(6)	0.0021(6)	0.0022(5)	-0.0021(5)	0.0022(5)

Atom	$C_{222}$	$C_{223}$	$C_{233}$	$C_{333}$
Cu1	0	0	0	0
Cu2	-0.0041(8)	0	0	0.0041(8)

**Tabelle A 4.8.3: Ausgewählte Abstände in Å und Bindungswinkel in ° von Cu<sub>7</sub>PS<sub>5,2</sub>Te<sub>0,8</sub> bei 293 K.**

Te3/S3 –	Cu3	2.002(7)	Cu2 –	Cu1 <sup>m</sup>	0.865(5)
	Cu2	2.584(5)		Cu1	0.872(5)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.6686(3)		Cu2 <sup>m</sup>	0.090(5)
				Cu2 <sup>m</sup>	1.643(5)
Te2/S2–	Cu1	2.37(1)		Cu2	1.729(7)
	Cu1 <sup>m</sup>	2.2404(3)		Cu2 <sup>m</sup>	2.394(5)
	Cu2	2.420(5)		Cu2	2.332(7)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.4140(3)		Cu3	1.361(8)
	Cu3.	2.214(7)		Te2/S2	2.420(5)
				Te3/S3	2.584(5)
P1 –	S1	2.046(1)			
<(S1-P1-S1)		109.47	Cu3 –	Cu1 <sup>m</sup>	2.048(7)
				Cu1	2.11(1)
S1 –	P1	2.046(1)		Cu2	1.361(8)
	Cu1	2.165(8)		Cu2 <sup>m</sup>	1.440(7)
	Cu1 <sup>m</sup>	2.243(1)		Te3/S3	2.002(7)
	Cu2 <sup>m</sup>	2.348(1)		Te2/S2	2.214(7)
Cu1 –	Cu1 <sup>m</sup>	0.13(1)	Cu1 <sup>m</sup> –	Cu2 <sup>m</sup>	0.77927(8)
	Cu2 <sup>m</sup>	0.783(2)		Cu2 <sup>m</sup>	2.8951(3)
	Cu2	0.872(5)			
	Cu3	2.11(1)	Cu2 <sup>m</sup> –	Cu2 <sup>m</sup>	1.5560(2)
	S1	2.165(8)		Cu2 <sup>m</sup>	2.4537(2)
	Te2/S2	2.37(1)		Cu2 <sup>m</sup>	2.8751(3)

<sup>m</sup>: Mode Position

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Frank
Vorname	Dominik, Sebastian
Geburtsdatum	27.09.1983
Geburtsort	Wasserburg am Inn
Eltern	Elisabeth Frank, geb. Schäffler Josef Frank

## Schulbildung

1990 - 1994	Volksschule Babensham (Grund- & Teilhauptschule I)
1994 - 06 / 2003	Luitpoldgymnasium Wasserburg am Inn
06 / 2003	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Studium

10 / 2003	Beginn des Studiums Diplom Chemie an der Universität Regensburg
4.4.2006	Diplomvorprüfung
14.3.2007	Basisabschlussprüfung
29.1.2009	Diplomprüfung Chemie
04 / 2008 - 01 / 2009	Diplomarbeit in Anorganischer Chemie mit dem Titel „Neue Ionenleiter mit Argyroditstruktur – Darstellung, Kristallstruktur und Impedanzspektroskopie“ unter der Betreuung von Prof. Dr. Arno Pfitzner

## Promotionsstudium

04 / 2009	Beginn der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie unter der Betreuung von Prof. Dr. Arno Pfitzner
-----------	---

## Tätigkeiten

Seit 04 / 2009	Doktorand am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
----------------	--