

Lithiumionenleiter

Strukturelle und impedanzspektroskopische Untersuchungen an neuartigen Lithiumfeststoffelektrolyten



Dissertation

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

vorgelegt von

Sebastian Huber

aus Regensburg

Juni 2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar 2012 bis Februar 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: 08.06.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2015

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. H. Brunner

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

2. Gutachter: Herr PD Dr. R. Wehrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. F.-M. Matysik

Meinen Eltern gewidmet

Danksagung

Das Zustandekommen dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich ganz herzlich bei folgenden Personen bedanken:

Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, den großen Freiraum, den er mir für die Anfertigung gewährt hat, den guten Ratschlägen und den vielen fachlichen und freundschaftlichen Gesprächen innerhalb und außerhalb des Unialltags.

Frau Dr. Martina Andratschke für die Hilfe bei der Bedienung der Pulverdiffraktometern und den vielen netten Gesprächen.

Herrn PD Dr. Richard Wehrich für die Unterstützung in theoretischen Fragestellungen und die interessanten wissenschaftlichen Diskussionen.

Herrn Dr. Marc Schlosser für die hilfreichen Tipps im Umgang mit den Pulverdiffraktometern, den vielen guten Ratschlägen und der guten Zusammenarbeit bei der Betreuung der Praktika.

Frau Katharina Trögl für ihre Hilfe bei allen organisatorischen Angelegenheiten, den tollen Gesprächen und für die schönen gemeinsamen Geburtstagsfeiern.

Herrn Dr. Michael Bodensteiner für die Messzeit am Einkristalldiffraktometer.

Frau Ulrike Schießl für die Messung der thermischen Analysen.

Herrn Constantin Pompe für die gemeinsamen Reisen zu Workshops und Tagungen, die vielen Unternehmungen außerhalb der Uni und die unterhaltsamen Gespräche im Laboralltag.

Frau Claudia De Giorgi, Herrn Christian Klimas, Herrn Constantin Pompe und Herrn Florian Truksa für die überragende Laborkameradschaft.

Den Anonymen für den zweimaligen Gewinn des Chemcups.

Allen Studenten/-innen, deren Bachelor- bzw. Forschungsarbeiten unter meiner Betreuung entstanden, für die präparative Unterstützung.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Lehrstuhls von Prof. Dr. Arno Pfitzner für ihre Hilfsbereitschaft, die tolle Stimmung, die unterhaltsamen Kaffeerunden und die ein oder andere abendliche Aktivität: Frau Dr. Sharareh Arabbagheri, Frau Bianca Frömel, Frau Andrea Furtner, Frau Daniela Garcia, Frau Roxane Harteis, Frau Freya von Krziwanek, Frau Latisha Mainka, Frau Heidi Paulus, Frau Carola Prockl, Frau Dr. Nadia Rück, Frau Verena Winkler, Herrn Severin Bauer, Herrn Dr. Sven Bauernfeind, Herrn Dr. Stephan Dankesreiter, Herrn Daniel Fiedler, Herrn Dr. Dominik Frank, Herrn Daniel Friedrich, Herrn Dominik Gigl, Herrn Dr. Sebastian Greil, Herrn Sebastian Haumann, Herrn Dr. Sebastian Maderlehner, Herrn Raphael Oppacher, Herrn Dr. Philipp Peter, Herrn Dr. Florian Pielnhofer, Herrn Dr. Thomas Rödl, Herrn Stefan Rommel, Herrn Dr. Jan Rothballer, Herrn Thomas Rothenaigner,

Herrn Alexander Spengler, Herrn Amadeus-Samuel Tragl, Herrn Max Vilsmeier, Herrn Christoph Vitzthumecker und Herrn Wenjie Yan.

Danken möchte ich auch meiner Freundin, Claudia De Giorgi, die mich immer unterstützt und mir Kraft gibt in allen Lebenslagen.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit immer unterstützt haben, denen ich alles verdanke und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

*„Das Glück ist eine leichte Dirne
und weilt nicht gern am gleichen Ort.
Sie drückt den Kuß dir auf die Stirne
und lächelt sanft und flattert fort.“*

Heinrich Heine

Eidesstattliche Erklärung

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

Regensburg, 08.06.2015

Sebastian Huber

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	5
2.	Theoretische Grundlagen	8
2.1	Ionenleitung.....	8
2.2	Impedanzspektroskopie.....	11
2.2.1	Grundlagen.....	11
2.2.2	Bauelemente und Fitmodelle	13
3.	Experimentelles	19
3.1	Verwendete Chemikalien	19
3.2	Präparative Arbeiten.....	20
3.3	Pulverdiffraktometrie	21
3.4	Einkristallstrukturanalyse.....	22
3.5	Impedanzspektroskopie.....	22
3.6	Ramanspektroskopie	30
3.7	Differenzthermoanalyse	30
4.	Das Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$.....	31
4.1	Literaturübersicht	31
4.2	Li_3SbS_3	33
4.2.1	Darstellung	33
4.2.2	Pulverdiffraktometrie	33
4.2.3	Einkristallstrukturanalyse.....	34
4.2.4	Impedanzspektroskopie.....	37
4.2.5	Ramanspektroskopie	38
4.2.6	Differenzthermoanalyse	39
4.3	$\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$	40
4.3.1	Darstellung	40
4.3.2	Pulverdiffraktometrie	40
4.3.3	Einkristallstrukturanalyse.....	41
4.3.4	Impedanzspektroskopie.....	44
4.3.5	Ramanspektroskopie	45
4.3.6	Differenzthermoanalyse	46
4.4	$\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$	47
4.4.1	Darstellung	47

4.4.2	Pulverdiffraktometrie	47
4.4.3	Einkristallstrukturanalyse.....	48
4.4.4	Impedanzspektroskopie.....	51
4.4.5	Ramanspektroskopie	51
4.4.6	Differenzthermoanalyse	52
4.5	LiSbS ₂ -cF8	53
4.5.1	Darstellung	54
4.5.2	Pulverdiffraktometrie	54
4.5.3	Einkristallstrukturanalyse.....	55
4.5.4	Impedanzspektroskopie.....	56
4.5.5	Differenzthermoanalyse	57
4.6	LiSbS ₂ -mC16.....	58
4.6.1	Darstellung	58
4.6.2	Pulverdiffraktometrie	58
4.6.3	Rietveldverfeinerung.....	59
4.6.4	Impedanzspektroskopie.....	63
4.7	Li ₃ Sb ₁₁ S ₁₈	65
4.7.1	Darstellung	65
4.7.2	Pulverdiffraktometrie	65
4.7.3	Einkristallstrukturanalyse.....	66
4.8	Korrektur des Phasendiagramms Li ₂ S – Sb ₂ S ₃	71
5.	Lithiumthiometallate der Zusammensetzung Li₃PnS₄	73
5.1	Literaturübersicht	73
5.2	Li ₃ SbS ₄	77
5.2.1	Darstellung	77
5.2.2	Pulverdiffraktometrie	77
5.2.3	Einkristallstrukturanalyse.....	78
5.2.4	Impedanzspektroskopie.....	81
5.3	Li ₃ AsS ₄	84
5.3.1	Darstellung	84
5.3.2	Pulverdiffraktometrie	84
5.3.3	Einkristallstrukturanalyse.....	86
5.3.4	Impedanzspektroskopie.....	87

5.4	Einordnung in die Literatur	91
6.	Thioantimonate der Zusammensetzung $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{SbS}_4$.....	94
6.1	$\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$	95
6.2	$\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$	97
6.3	Vergleich mit Li_3SbS_4 und Cu_3SbS_4	99
7.	Die Verbindung Sb_2S_5.....	102
7.1	Literaturübersicht	102
7.2	Einkristallstrukturanalyse.....	103
8.	Lithiumthioferrate	106
8.1	Literaturübersicht	106
8.2	$\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$	108
8.3	$\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$	113
9.	Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Lithiumnitridhalogeniden	119
9.1	Lithiumnitrid	119
9.2	Lithiumnitridchloride (Li_4NCl , Li_5NCl_2).....	123
9.3	Lithiumnitridbromide (Li_5NBr_2 , Li_6NBr_3 , $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$).....	126
9.4	Lithiumnitridiodide (Li_6NI_3 , $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$).....	134
10.	Übersicht impedanzspektroskopischer Messungen	140
10.1	Lithiumthiometallate	140
10.2	Lithiumnitridhalogenide.....	141
11.	Einkristallstrukturanalyse von Koordinationsverbindungen.....	144
11.1	$[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-}2,2'\text{-bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	144
11.2	$[\text{Cd}(4,4'\text{-dm-}2,2'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$	147
11.3	$[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-}2,2'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$	149
12.	Zusammenfassung.....	153
13.	Literaturverzeichnis.....	158
A	Anhang	166
A.1	Liste der Publikationen und Posterbeiträge.....	166
A.2	Definitionen.....	168
A.3	Anhang zu Kapitel 2.....	169
A.4	Anhang zu Kapitel 4.....	170
A.4.1	Anhang 4.2	170
A.4.2	Anhang 4.3	172

A.4.3	Anhang 4.4	174
A.4.4	Anhang 4.5	175
A.4.5	Anhang 4.6	176
A.4.6	Anhang 4.7	177
A.5	Anhang zu Kapitel 5.....	185
A.5.1	Anhang 5.2.2	185
A.5.2	Anhang 5.2.3	188
A.5.3	Anhang 5.3.2	188
A.5.4	Anhang 5.3.3	192
A.6	Anhang zu Kapitel 6.....	193
A.6.1	Anhang 6.1	195
A.6.2	Anhang 6.2	195
A.7	Anhang zu Kapitel 7.....	196
A.8	Anhang zu Kapitel 8.....	197
A.8.1	Anhang 8.1	197
A.8.2	Anhang 8.2	199
A.9	Anhang zu Kapitel 9.....	200
A.9.1	Anhang 9.1	200
A.9.2	Anhang 9.3	200
A.9.3	Anhang 9.4	204
A.10	Anhang zu Kapitel 11.....	206

1. Einleitung und Problemstellung

Die Energiewende ist ein zentrales Thema der heutigen Gesellschaft. Neben einer effizienteren Nutzung ist die Forschung und Entwicklung an erneuerbaren Energiesystemen zukunftsweisend. Die Energieversorgung geht dabei von knapper werdenden, fossilen Brennstoffen in Richtung erneuerbarer Energien, wie Wind- und Sonnenenergie, Erdwärme und Wasserkraft. Diese „grüne“ Energiegewinnung bietet immense Vorteile, jedoch muss dafür eine effizientere Speicherung gewährleistet sein. Die elektrochemische Speicherung, wie beispielsweise in Batterien und Brennstoffzellen, ist dabei eine wirtschaftliche Lösung.

Neben der effektiven Speicherung erneuerbarer Energien sind leistungsstarke Batterien oder Akkumulatoren auch aus unserem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Durch die immer mobiler werdende Gesellschaft mit Smartphones, Laptops und Tablets steigen auch die Anforderungen an die Energiespeicher. In der Automobilbranche wären Hybrid- oder Elektrofahrzeuge ohne Akkumulatoren mit einem hohen Leistungspotenzial nicht realisierbar. Die heutzutage am häufigsten verwendete Speicherform sind Lithiumionenbatterien. Die ersten Lithiumionenakkumulatoren wurden 1991 von Sony entwickelt.^[1-2] Sie wurden seit dieser Zeit permanent weiterentwickelt und haben den bisher gängigen Nickel-Cadmium-Akkumulator mittlerweile fast vollständig verdrängt. Gründe dafür sind ein geringeres Gewicht und eine höhere Energiedichte. Neben einer geringen Selbstentladung ist es die hohe Lebensdauer bezogen auf ihre Lade- und Entladezyklen, die die Lithiumionenakkus so interessant macht.^[3] Weltweit arbeiten Firmen und Forschungszentren an einer stetigen Verbesserung der bisherigen Systeme. Dabei stehen sowohl die Elektrodenmaterialien wie auch die Elektrolyten im Fokus der Forschung.

Als Kathodenmaterialien haben sich Spinelle wie LiMn_2O_4 , Oxide mit Schichtstrukturen wie LiCoO_2 und deren Substitutionsvarianten $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, oder Phosphate wie LiFePO_4 durchgesetzt. Für die Anode werden hauptsächlich Graphit und dessen Modifikationsvarianten wie MCMB (Mesocarbon Microbeads) verwendet.^[4] Die heutzutage gängigen Elektrolyten bestehen aus Lithiumsalzen wie LiPF_6 und LiBF_4 gelöst in einer organischen Matrix aus Ethylencarbonat und Propylencarbonat. Diese Flüssigelektrolyten zeigen zwar eine gute Leitfähigkeit, weisen jedoch auch einige erhebliche Nachteile auf. Bei einer Beschädigung der Batterie kann es zum Auslaufen des Elektrolyten kommen. Dies birgt neben der Umweltgefährdung zusätzlich das Risiko einer Entzündung des Elektrolyten und das Austreten giftiger Gase. Zudem ist die von der Industrie geforderte Miniaturisierung der Batterien mit Flüssigelektrolyten limitiert. Diese Nachteile können jedoch durch Einsatz von Lithiumfeststoffelektrolyten vollständig behoben werden.

Feststoffelektrolyten können nicht auslaufen, sind widerstandsfähiger gegenüber thermischer und mechanischer Belastung und zeigen eine größere elektrochemische Stabilität. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften können sogenannte „all solid state Batterien“ in jeder Größenordnung realisiert werden. Außerdem sind sie für die Anwendung über einen großen Temperaturbereich geeignet. Einziger Nachteil der Lithiumfeststoffelektrolyten ist die bisher wesentlich geringere ionische Leitfähigkeit gegenüber handelsüblichen Flüssigelektrolyten bei

Raumtemperatur. Die Erforschung neuer „Superionenleiter“ mit Leitfähigkeiten nahe an denen von Flüssigelektrolyten ist daher im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses.

Die bisher bekannten Lithiumionenleiter können dabei in zwei Hauptklassen unterteilt werden, kristalline und amorphe Ionenleiter. Zu den kristallinen Lithiumionenleitern gehören Verbindungen des Typs LISICON (Lithium Super Ionic Conductor) $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ ^[5], Thio-LISICON $\text{Li}_{4-2x}\text{Zn}_x\text{GeS}_4$ ($x = 0.05$)^[6], NASICON $\text{LiA}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_3)_3$ ($A^{\text{IV}} = \text{Ge, Ti, Zr}$)^[7], Granate $\text{Li}_3\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($M = \text{Ta, Nb}$)^[8], LLTO (Lithium-Lanthan-Titanat) $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$)^[9] und Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($X = \text{Cl, Br, I}$)^[10]. Zu den amorphen Lithiumionenleitern werden hauptsächlich Verbindungen des Typs LiPON $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ ^[11], LiSON $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$ ^[12], LiPOS ($\text{LiI}(\text{Li}_3\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{S}_5)$)^[13] und LiBOS ($\text{LiBO}_2)_{0.3}(\text{Li}_2\text{SO}_4)_{0.7}$ ^[14] gezählt. Die Suche nach neuen lithiumionenleitenden Verbindungen ist weltweit von großem Forschungsinteresse und prägte auch diese Arbeit.

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung neuer kristalliner Lithiumionenleiter und die strukturelle und impedanzspektroskopische Charakterisierung dieser Verbindungen. Neben den Hauptbestimmungsmethoden, der Röntgenbeugung in Form von Pulver- und Einkristallstruktur-diffraktometrie und der Impedanzspektroskopie, werden die dargestellten Verbindungen mittels Ramanspektroskopie und Differenzthermoanalyse charakterisiert. Die Gliederung dieser Arbeit ist dabei wie folgt:

Kapitel 2 gibt zunächst einen Überblick der theoretischen Grundlagen von Ionenleitung in einem Festkörper und der Impedanzspektroskopie. In Kapitel 3 werden allgemeine Angaben zu den präparativen Arbeiten und den verwendeten Messmethoden gemacht. Darüber hinaus wird der Aufbau einer neuen Impedanzanlage beschrieben. In Kapitel 4 wird das von *Olivier-Fourcade et al.* 1983 aufgestellte Phasendiagramm Li_2S und Sb_2S_3 mit allen bisher charakterisierten Verbindungen vorgestellt.^[15-16] Dieses Phasendiagramm wird im Rahmen dieser Arbeit weiter aufgeklärt und durch neue ternäre Lithiumthioantimonate(III) erweitert. Strukturneu-bestimmungen literaturbekannter Verbindungen zeigen die Zusammensetzung und ordnen sie entsprechend ins Phasendiagramm ein. Ausgewählte Lithiumthioantimonate(III) werden impedanz- und ramanspektroskopisch charakterisiert und mittels Differenzthermoanalyse auf mögliche Phasenumwandlungen untersucht. In Kapitel 5 wird das neue Lithiumthiometallat(V) Li_3SbS_4 vorgestellt und die Struktur von bereits bekanntem Li_3AsS_4 aufgeklärt. Beide Verbindungen gehören zur Klasse der Tetraederverbindungen. Für diese Art von Verbindungen entwickelten *Pfitzer* und *Bernert* basierend auf den analogen Kupferverbindungen ein Modell, um den Strukturtyp (Zinkblende oder Wurtzit) der Verbindungen vorherzusagen.^[17-18] Dieses Modell soll anhand der Daten von Li_3SbS_4 und Li_3AsS_4 auf Lithiumverbindungen erweitert werden. Unterstützt wird die Erweiterung des Vorhersagemodells durch zwei neu dargestellte Kupfersubstitutionsvarianten von Li_3SbS_4 in Kapitel 6. Kapitel 7 beschäftigt sich mit der Existenz des lange gesuchten und bisher unbekanntes Sb_2S_5 mit Antimon in der Oxidationsstufe +5. Lithiumeisenverbindungen werden als interessante Kathodenmaterialien gehandelt und bilden die Grundlage für Kapitel 8. Die Struktur der literaturbekannten Verbindung $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ wird hier aufgeklärt und eine neue Verbindung ($\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$) mit Schichtstruktur, die isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von TiS kristallisiert, vorgestellt. Kapitel 9 ist aus einer Kooperation mit *PD Dr. R. Marx* von der Freien Universität Berlin hervorgegangen und

beschäftigt sich mit der impedanzspektroskopischen Charakterisierung von Lithiumnitrid und Lithiumnitridhalogeniden. Die sehr hohe ionische Leitfähigkeit von Li_3N ist seit Jahren hinlänglich bekannt, die Leitfähigkeiten der Lithiumnitridhalogenide wurden bisher kaum untersucht. Kapitel 10 gibt einen Überblick der impedanzspektroskopisch charakterisierten Verbindungen dieser Arbeit. Dabei wird auf die spezifischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der Lithiumthiometallate(III) und (V) und der Lithiumnitridhalogenide eingegangen. Kapitel 10 kam durch eine Kooperation mit *Dr. F. Marandi* von der Payame Noor Universität (Iran) zustande. Drei verschiedene Zink- und Cadmiumkoordinationsverbindungen werden hier mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Ionenleitung

Die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers basiert auf dem Transport von Elektronen oder Ionen. Eine der beiden Transportarten ist dabei meist stärker ausgeprägt und definiert, ob es sich bei der Substanz um einen Ionen- oder Elektronenleiter handelt. Die Charakterisierung und Unterteilung erfolgt dabei über die spezifische Leitfähigkeit σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht der verschiedenen Leitfähigkeiten elektrischer und ionischer Leiter. Da der Transport von Ionen immer mit einem Massetransport verbunden ist, ist die spezifische Leitfähigkeit eines Ionenleiters meistens schlechter als die eines Elektronenleiters. Ein weiteres wichtiges Unterscheidungskriterium ist das Verhalten bei Temperaturerhöhung. Während bei Metallen die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur abnimmt (Ohmsches Verhalten), steigt sie bei Halb- und Ionenleitern an.

Tabelle 2.1 Leitfähigkeiten von Elektronen- und Ionenleitern bei Raumtemperatur.^[19]

		$\sigma_{27\text{ °C}}$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]
Elektronenleiter	Metalle	$\sim 10^5$
	Halbmetalle	$\sim 10^{-5} - 10^0$
Ionenleiter	Superionenleiter	$\sim 10^{-1} - 10^{-4}$
	normale Ionenleiter	$\sim 10^{-5} - 10^{-10}$
	schlechte Ionenleiter	$< 10^{-10}$

In kristallinen Feststoffen ist das Vorhandensein von Defekten eine wichtige Voraussetzung für eine ionische Leitfähigkeit. Den größten Beitrag dazu liefern Punktdefekte. Die wichtigsten Punktfehler in Kristallgittern sind Frenkel- und Schottkydefekte. Beim Frenkeldefekt wandert ein reguläres Gitteratom auf einen Zwischengitterplatz, wohingegen das paarweise Fehlen von Anionen und Kationen in einem Gitter als Schottkydefekt bezeichnet wird. Abbildung 2.1 zeigt beide Defektarten.

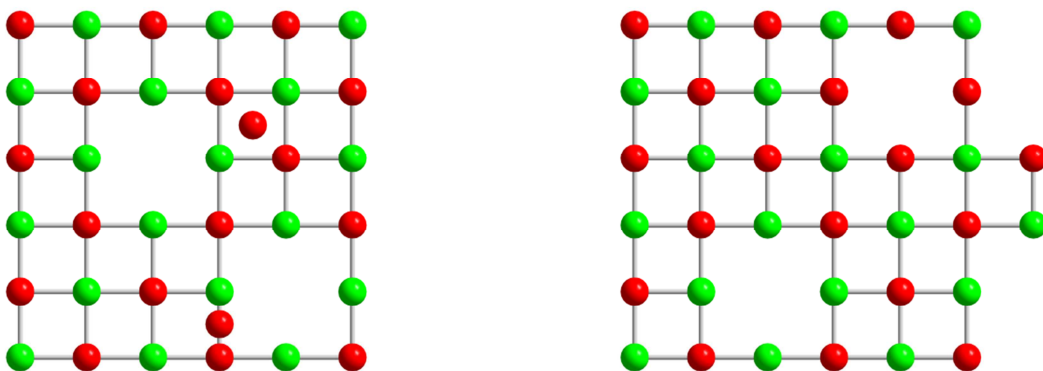


Abbildung 2.1 Frenkeldefekt (links) und Schottkydefekt (rechts)

Eine weitere Möglichkeit Punktdefekte zu erzeugen, ist das Dotieren mit Fremdatomen. Hier liegt das Fremdatom entweder auf einer regulären Gitterposition oder auf einem Zwischengitterplatz. Durch eine heterovalente Substitution der Kationen müssen sich Leerstellen im Gitter bilden, um die Elektroneutralität der Verbindung zu gewährleisten.

Punktdefekte können demnach auch in intrinsische (Frenkel- und Schottkydefekte) und extrinsische (Dotierung mit Fremdatomen, Verunreinigungen) Defekte unterteilt werden. Die Anzahl an intrinsischen Defekten in einem Kristall ist sehr stark temperaturabhängig. Extrinsische Defekte hingegen hängen vom Konzentrationsgrad der Dotierung bzw. vom Reinheitsgrad des Kristalls ab. Ein Temperaturanstieg beeinflusst bei extrinsischen Defekten nur die Mobilität der Ionen, jedoch nicht die Anzahl an Fehlstellen. Bei realen Kristallen ist folglich bei niedrigen Temperaturen die Anzahl an intrinsischen Fehlstellen geringer als die extrinsischer. Dies ändert sich jedoch mit steigender Temperatur. Ein Anstieg der Temperatur begünstigt die Anzahl an intrinsischen Defekten in der Struktur und führt somit zu einem Anstieg der ionischen Leitfähigkeit, siehe Abbildung 2.2.^[20]

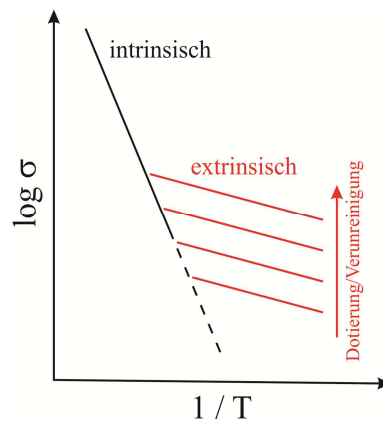


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung eines Arrheniusplots von dotiertem NaCl.^[20]

Einen direkten Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit und der Beweglichkeit der Ionen, beispielsweise über Punktdefekte, zeigt folgende Herleitung^[21-22].

In einem Kristall wirken auf die Ionen zwei Gradienten, ein Konzentrationsgradient und ein elektrochemischer Gradient. Diese können mit Hilfe des Fick'schen Gesetzes mit folgenden Teilchenflüssen beschrieben werden.

$$J_{ch} = -D \cdot \frac{dn}{dx} \quad (2.1)$$

$$J_{el} = n \cdot \beta \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (2.2)$$

J_{ch} = chemischer Fluss
 D = Diffusionskoeffizient
 $\frac{dn}{dx}$ = Konzentrationsgradient
 J_{el} = elektrischer Fluss
 β = kinetischer Koeffizient
 $\frac{d\varphi}{dx}$ = Potentialgradient

Im Gleichgewicht gilt für beide Teilchenflüsse:

$$J_{ch} = J_{el} \quad (2.3)$$

Das elektrochemische Potential ($\tilde{\mu}$) ist zusammengesetzt aus dem chemischen Potential (μ) und dem elektrischen Potential (φ).

$$\tilde{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot \varphi \quad (2.4)$$

$\tilde{\mu}$ = elektrochemisches Potential
 μ = chemisches Potential
 φ = elektrisches Potential
 z = Ladungszahl
 F = Faraday-Konstante

Im Gleichgewicht gilt für das elektrochemische Potential:

$$\frac{d\tilde{\mu}}{dx} = \frac{d\mu}{dx} + z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d\mu}{dx} = -z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (2.5)$$

Da das chemische Potential konzentrationsabhängig ist, gilt

$$\frac{d\mu}{dx} = R \cdot T \cdot \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} \quad (2.6)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.6 in 2.1 ergibt sich für den chemische Fluss.

$$J_{ch} = -\frac{D \cdot n}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu}{dx} \quad (2.7)$$

Im Gleichgewicht gilt somit für die Teilflüsse:

$$J_{ch} = -\frac{D \cdot n}{R \cdot T} \cdot \frac{d\mu}{dx} = \frac{D \cdot n}{R \cdot T} \cdot z \cdot F \cdot \frac{d\varphi}{dx} = n \cdot \beta \cdot \frac{d\varphi}{dx} = J_{el} \quad (2.8)$$

Aus dieser Gleichung kann nun die Nernst-Einstein-Beziehung mit $\beta = u$ als Beweglichkeit der Ionen formuliert werden

$$\frac{D}{R \cdot T} = \frac{u}{z \cdot F} \quad (2.9)$$

Es ergibt sich damit über die Beweglichkeit (u) der Ionen ein direkter Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit (σ_i) und der Diffusion (D_i).

$$\sigma_i = \sum z_i \cdot F \cdot u_i \cdot c_i = \sum \frac{z_i^2 \cdot F^2 \cdot D_i}{R \cdot T} c_i \quad (2.10)$$

Folglich hat die Erhöhung der Beweglichkeit (u) der Ionen, durch beispielsweise mehr Leerstellen im Kristallgitter, oder einen größeren Anteil der mobilen Spezies (c_i) einen positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit.

2.2 Impedanzspektroskopie

2.2.1 Grundlagen

Die Impedanzspektroskopie ist die wichtigste Methode die Leitfähigkeit eines Materials zu charakterisieren. Das Messprinzip der Impedanzspektroskopie kann dabei wie folgt beschrieben werden.

An eine Probe wird eine sinusförmige Wechselspannung (U) mit niedriger Amplitude und der Frequenz ν ($\nu = \frac{\omega}{2\pi}$) angelegt.

$$U = U_0 \sin(\omega t + \phi_U) \quad (2.11)$$

U_0 = Amplitude
 ω = Kreisfrequenz
 ϕ_U = Phasenwinkel

Die Antwort des Systems auf eine sinusförmige Wechselspannung ist ein sinusförmiger Strom mit gleicher Frequenz.

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi_I) \quad (2.12)$$

Für die Berechnung von Stromkreisen geht man von den Kirchhoffschen Regeln aus. Die Phasen von Spannung (ϕ_U) und Strom (ϕ_I) sind dabei entweder phasengleich oder phasenverschoben. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick der verwendeten Bauteile und ihrer Phasenverschiebung.

Tabelle 2.2 Strom-Spannungs-Beziehung und Phasenverschiebung verwendeter Bauteile.

		Phasenverschiebung
Ohmscher Widerstand	$U_R = R \cdot I$	0
Spule	$U_L = L \frac{dI}{dt}$	$+\frac{\pi}{2}$
Kondensator	$U_C = \frac{1}{C} \int I dt$	$-\frac{\pi}{2}$

Eine Umformung der beiden Größen U und I in ihre komplexen Größen \hat{U} und \hat{I} liefert nun analog zum Ohmschen Gesetz den komplexen Widerstand Z (Impedanz).

$$U = U_0 \sin(\omega t + \phi_U) \rightarrow \hat{U} = U_0 e^{i(\omega t + \phi_U)} \quad (2.13)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi_I) \rightarrow \hat{I} = I_0 e^{i(\omega t + \phi_I)} \quad (2.14)$$

$$Z = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} e^{(\phi_U - \phi_I)} = Z e^{i\phi} \quad (2.15)$$

ϕ = Phasenverschiebung

Mit Hilfe der Eulerschen Formel kann nun die Impedanz Z in Real- und Imaginärteil aufgespalten werden. Abbildung 2.3 zeigt die graphische Darstellung der Impedanz Z .

$$Z e^{i\phi} = Z \cos(\omega t + \phi) + Zi \sin(\omega t + \phi) = Z^{Re} + Z^{Im} \quad (2.16)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z^{Re})^2 + (Z^{Im})^2} \quad (2.17)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{-Z^{Im}}{Z^{Re}}\right) \quad (2.18)$$

$$Z^{Re} = |Z| \cos\phi \quad (2.19)$$

$$Z^{Im} = |Z| \sin\phi \quad (2.20)$$

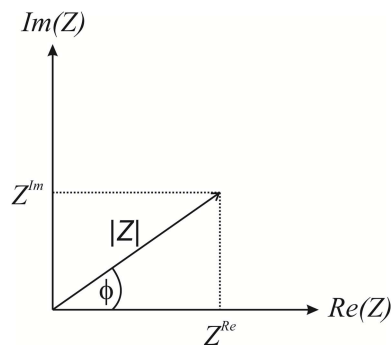
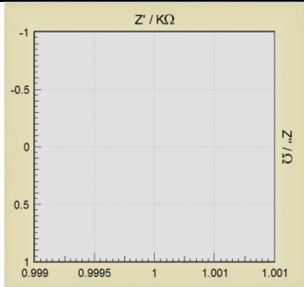
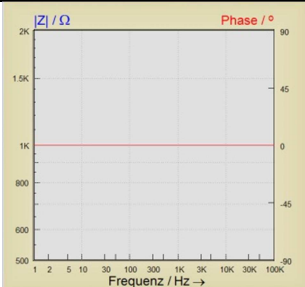
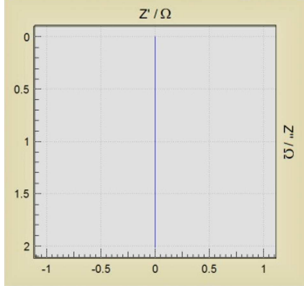
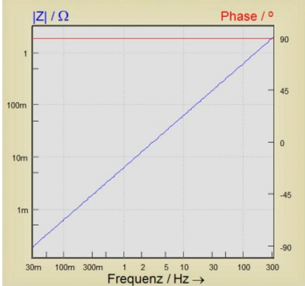
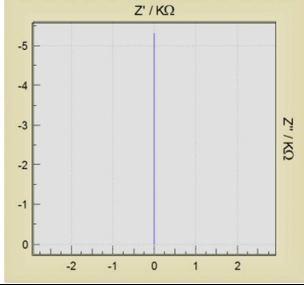
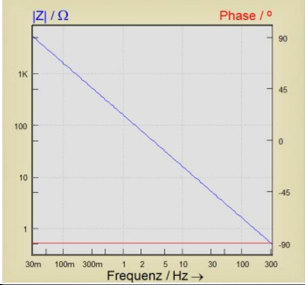
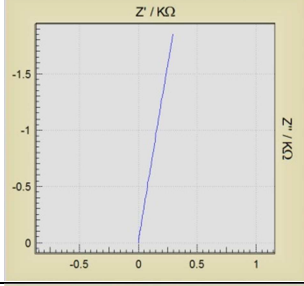
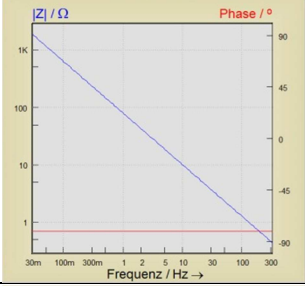
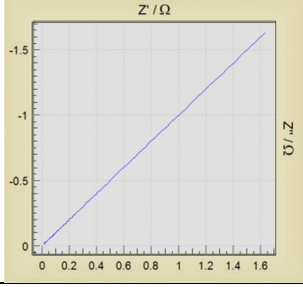
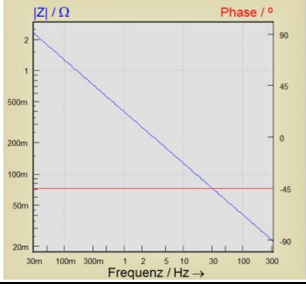


Abbildung 2.3 Darstellung der Impedanz in komplexer Form

2.2.2 Bauelemente und Fitmodelle

Die Impedanzspektren realer Proben können über Ersatzschaltbilder, bestehend aus einer Kombination verschiedener Bauelemente, simuliert und gefittet werden. Tabelle 2.3 gibt eine Übersicht der wichtigsten Bauelemente.

Tabelle 2.3 Übersicht der wichtigsten Bauteile und die zugehörigen Nyquist- und Bode-Diagramme.

Bauteil	Impedanz	Nyquist-Diagramm	Bode-Diagramm
Widerstand [Ω]	$Z_R = R$ $Z^{Re} = R$ $Z^{Im} = 0$		
Spule [H]	$Z_L = i\omega L$ $Z^{Re} = 0$ $Z^{Im} = \omega L$		
Kondensator [F]	$Z_C = \frac{1}{i\omega C}$ $Z^{Re} = 0$ $Z^{Im} = \frac{1}{\omega C}$		
CPE [F]	$Z_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 V} \left(\frac{j\omega}{\omega_0} \right)^{-\alpha}$		
Warburgdiffusion [Ωs ^{1/2}]	$Z_W = \frac{W}{\sqrt{i\omega}}$		

Bode-Diagramme liefern wegen der getrennten Auftragung von Impedanz und Phasenverschiebung einen wesentlich höheren Informationsgehalt als Nyquist-Diagramme. Allein schon bei einfachen Bauteilen wird dieser Unterschied sehr deutlich. Bei einem Widerstand (R) sind Spannung und Strom phasengleich. Im Nyquist-Diagramm kann der Wert des Widerstands direkt von der x-Achse (Realteil der Impedanz) abgelesen werden. Im Bode-Diagramm stellt der Widerstand eine Gerade parallel zur x-Achse dar. Eine Spule und ein Kondensator stellen in einem Nyquist-Diagramm eine Gerade auf der y-Achse dar. Die Werte des Imaginärteils der Impedanz sind entweder positiv (Spule) oder negativ (Kondensator). In einem Bode-Diagramm unterscheiden sich sowohl die Steigung der Impedanzkurve (Spule positive Steigung, Kondensator negative Steigung) als auch der Wert der Phasenverschiebung (Spule $+90^\circ$, Kondensator -90°). Das CPE (Constant Phase Element) ist eine Erweiterung eines idealen Kondensators. Reale Proben sind oft inhomogen oder besitzen eine raue oder poröse Oberfläche, diese Probleme machen eine Beschreibung mit einem idealen Kondensator nicht möglich. Das CPE wird über zwei Werte definiert, die Kapazität in Farad und den dimensionslosen Exponenten α . Der Exponent kann dabei Werte von $\alpha \leq 1$ annehmen und beschreibt bei $\alpha = 1$ (Phasenverschiebung von -90°) einen idealen Kondensator und bei $\alpha = 0.5$ (Phasenverschiebung von -45°) eine Warburgdiffusion. Für poröse Oberflächen liegt α normalerweise zwischen 0.9 und 1. Im Bode-Diagramm äußert sich diese Veränderung eines idealen Kondensators mit einem absoluten Phasenwinkel kleiner 90° und im Nyquist-Diagramm mit einem Drift der Geraden von der y-Achse hinzu positiven Werten. Die Warburgdiffusion steht für die Bewegung geladener Teilchen durch eine Substanz. Im Nyquist-Diagramm ergibt eine Warburgdiffusion eine Gerade diagonal zu den Achsen mit einem Winkel von 45° . Dieser Winkel äußert sich auch im Bode-Diagramm mit einer Phasenverschiebung von -45° . Die Impedanz steigt dabei von hohen zu niedrigen Frequenzen an.

Betrachtet man nun reale Elektrolytsysteme, so benötigt man verschiedene Kombinationen dieser Bauteile, um das Verhalten der Probe richtig beschreiben zu können. Gängige Ersatzschaltbilder werden im Folgenden kurz vorgestellt.

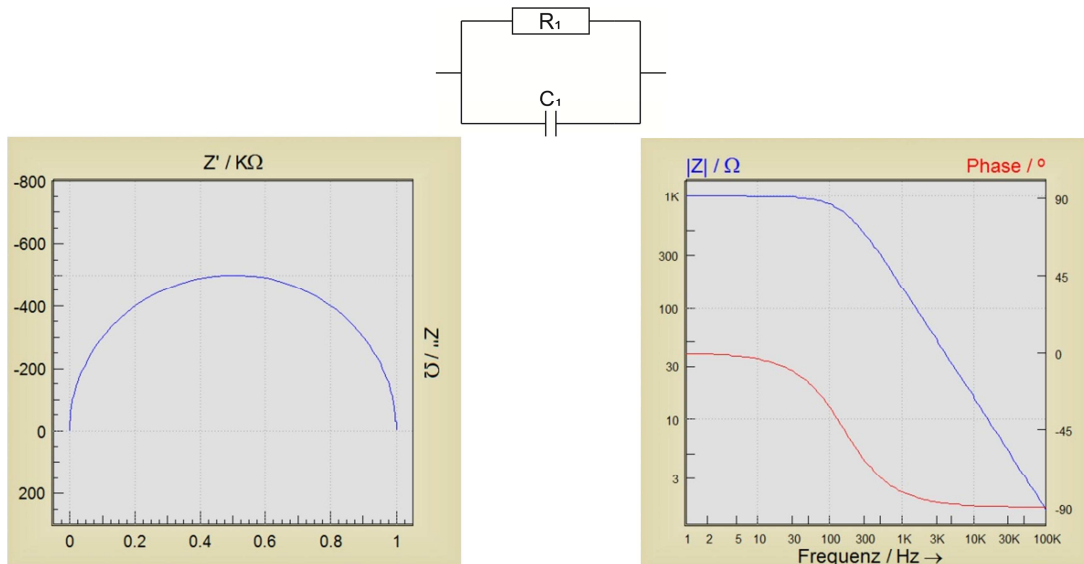


Abbildung 2.4 Ersatzschaltkreis bestehend aus einem parallel geschalteten RC-Glied. Links befindet sich das entsprechende Nyquist-Diagramm, rechts das Bode-Diagramm.

Abbildung 2.4 zeigt ein parallel geschaltetes RC-Glied. Im Nyquist-Diagramm sieht man einen Halbkreis, dessen Breite den Widerstand (R_1) im RC-Glied widerspiegelt. Die Kapazität (C_1) kann nach $C_1 = \frac{1}{\omega_{max}R_1}$ berechnet werden. ω_{max} ist dabei die Frequenz am Scheitelpunkt des Halbkreises. Im Bode-Diagramm äußert sich der Widerstand (R_1) in der Impedanzkurve als Gerade parallel zur x-Achse bei niedrigen Frequenzen. Die Phasenkurve zeigt bei niedrigen Frequenzen eine Gerade bei 0° (R_1 , keine Phasenverschiebung) und bei hohen Frequenzen eine Gerade bei -90° (C_1 , Phasenverschiebung -90°).

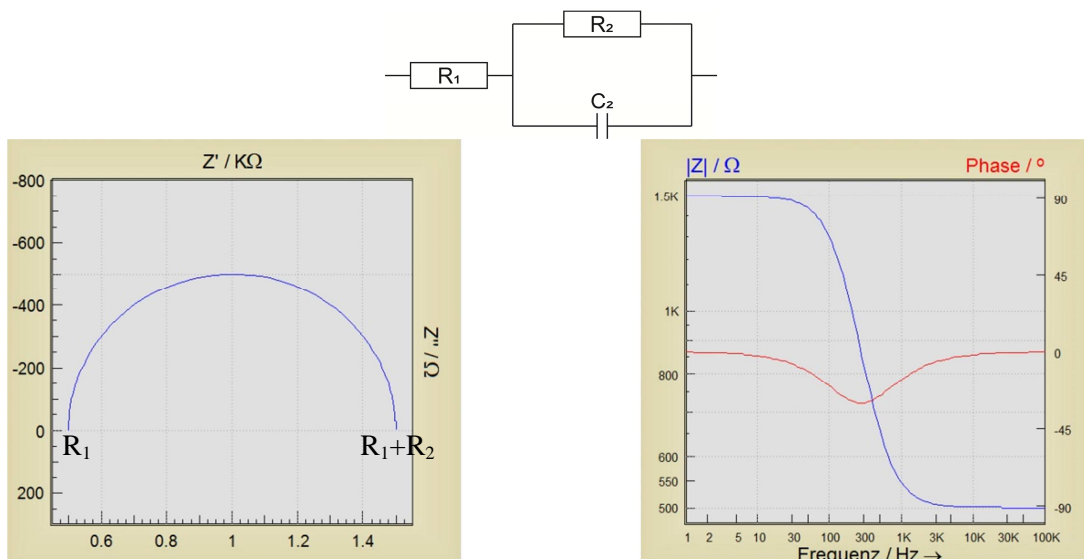


Abbildung 2.5 Ersatzschaltkreis bestehend aus einem Vorwiderstand (R_1) und einem in Serie geschalteten RC-Glied (R_2C_2). Links befindet sich das entsprechende Nyquist-Diagramm, rechts das Bode-Diagramm.

Abbildung 2.5 zeigt ein RC-Glied (R_2C_2) mit vorgeschaltetem Widerstand (R_1). Der Vorwiderstand (R_1) entspricht im Nyquist-Diagramm einer Verschiebung des Halbkreises (R_2C_2)

auf der x-Achse. Im Bode-Diagramm zeigt R_1 in der Impedanzkurve eine Gerade parallel zur x-Achse bei hohen Frequenzen. Die Gerade bei niedrigen Frequenzen spiegelt den Gesamtwiderstand ($R_1 + R_2$) wieder, somit ist R_2 die Differenz beider Geradenwerte. Die Kapazität (C_2) ist in der Phasenkurve als Senke dargestellt, erreicht aber mit ihrem Minimum wegen der Dominanz der Widerstände nicht mehr den Wert von -90° .

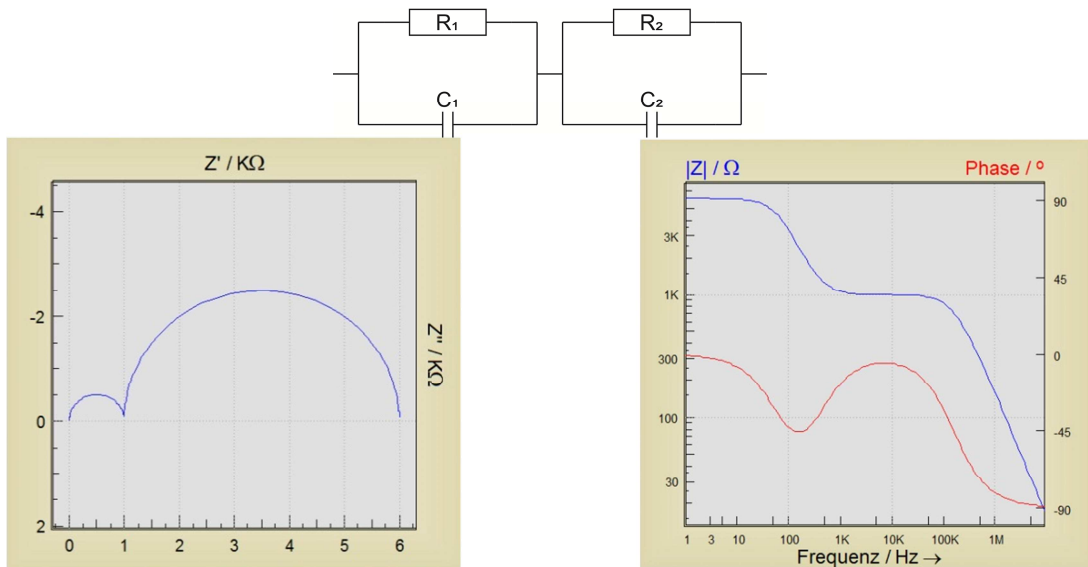


Abbildung 2.6 Ersatzschaltkreis bestehend aus zwei in Serien geschalteten RC-Gliedern. Links befindet sich das entsprechende Nyquist-Diagramm, rechts das Bode-Diagramm.

Abbildung 2.6 zeigt zwei in Serie geschaltete RC-Glieder. Damit lassen sich Spektren polykristalliner Proben beschreiben. Im Nyquist-Diagramm symbolisiert dabei der erste Halbkreis (R_1C_1) die Eigenschaften des Bulkmaterials und der zweite (R_2C_2) die der Korngrenzen. In der Regel sind die Werte der Korngrenzen (R_2 und C_2) wesentlich größer als die des Bulkmaterials (R_1 und C_1). Im Bode-Diagramm kann man in der Impedanzkurve beide Widerstände anhand von Geraden parallel zur x-Achse erkennen, wobei die Gerade bei niedrigen Frequenzen wieder den Gesamtwiderstand ($R_1 + R_2$) widerspiegelt.

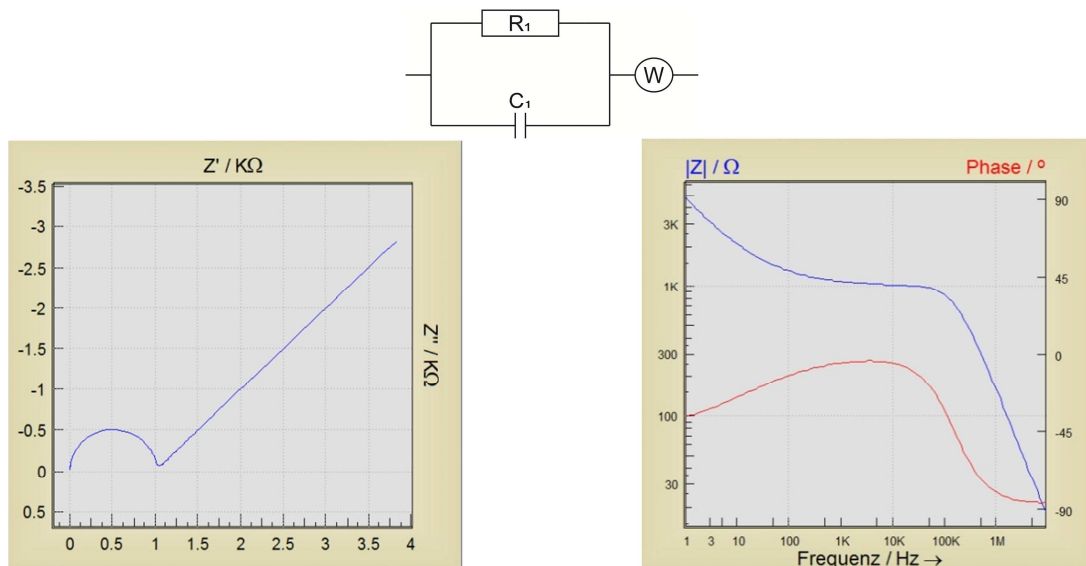


Abbildung 2.7 Ersatzschaltkreis bestehend aus einem RC-Glied und einer Warburgdiffusion. Links befindet sich das entsprechende Nyquist-Diagramm, rechts das Bode-Diagramm.

Abbildung 2.7 zeigt ein RC-Glied mit serieller Warburgdiffusion. Im Nyquist-Diagramm ist das typische Verhalten eines Ionenleiters dargestellt, bestehend aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen und einem linearen Anstieg bei niedrigen Frequenzen. Das Bode-Diagramm zeigt bei hohen Frequenzen das Verhalten eines RC-Gliedes. Bei niedrigen Frequenzen hingegen äußert sich die Warburgdiffusion durch ein Ansteigen der Impedanzkurve verbunden mit einem gleichzeitigen Absinken der Phasenkurve auf einen Wert von -45° . Das Warburgelement kann im Ersatzschaltbild auch durch ein parallel geschaltetes RCPE-Glied ersetzt werden. Hierbei muss jedoch der Exponent α des CPE auf einen Wert von 0.5 fixiert werden. Ein CPE mit $\alpha = 0.5$ äußert sich in der Phasenkurve mit einer Phasenverschiebung von -45° und beschreibt das Verhalten einer Warburgdiffusion.

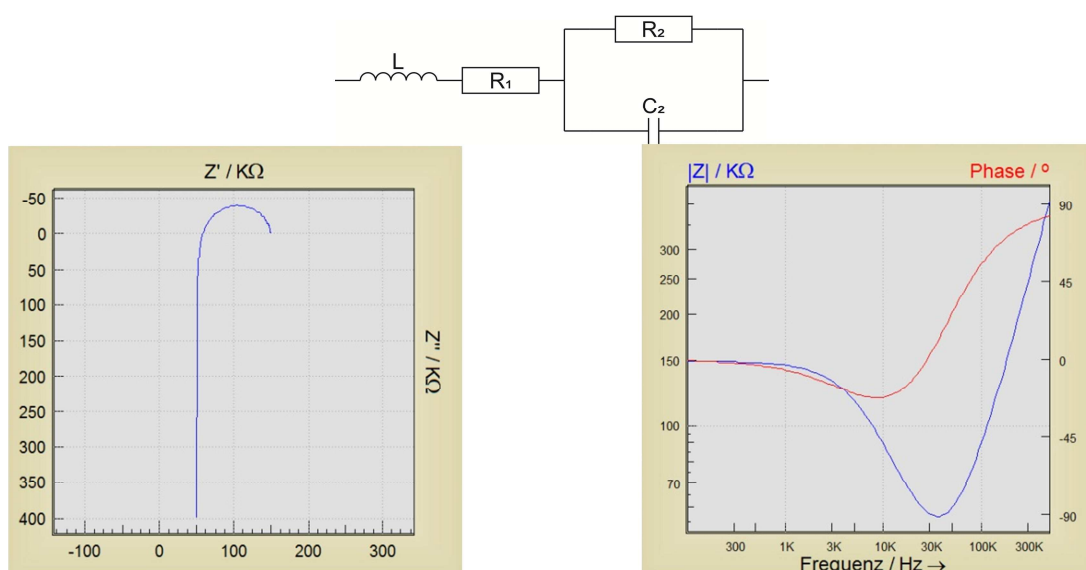


Abbildung 2.8 Ersatzschaltkreis bestehend aus einer Spule, einem in Serie geschalteten Vorwiderstand (R_1) und einem in Serien geschalteten RC-Glied (R_2C_2). Links befindet sich das entsprechende Nyquist-Diagramm, rechts das Bode-Diagramm.

Abbildung 2.8 zeigt ein RC-Glied mit vorgeschaltetem Vorwiderstand (R_1) und vorgeschalteter Spule (L). Das Einfügen einer Spule in ein Ersatzschaltbild ist nötig um induktive Effekte, wie beispielsweise die Induktion der Messkabel bei hochohmigen Proben, beschreiben zu können. Die Spule äußert sich in Nyquist-Diagrammen als Gerade parallel zur y -Achse. In Bode-Diagrammen kommt es hingegen bei hohen Frequenzen zu einem starken Anstieg sowohl der Impedanz- als auch der Phasenkurve. Die Phasenkurve läuft dabei in Richtung einer Phasenverschiebung von $+90^\circ$. Zum Teil liegt in realen Proben der Einfluss der Induktion bei Frequenzen nahe der oberen Messgrenze, so dass sich das induktive Verhalten durch einen starken Anstieg der Phasenkurve bei gleichzeitigem weiterem Absinken der Impedanzkurve äußert.

Entscheidend für einen erfolgreichen Fit der Messkurve mit einem Ersatzschaltbild ist jedoch nicht nur die Auswahl der richtigen Bauteile, sondern auch die Signifikanz der Bauteile im gemessenen Frequenzbereich. Die Signifikanz der ausgewählten Elemente kann beispielsweise mit der *Thales Flink*^[23] Software der Firma Zahner sehr einfach vor dem Fit überprüft werden. Bauteile mit einer Signifikanz kleiner 0.01 sollten für den Fit entfernt werden, weil sie keinen Einfluss im gemessenen Frequenzbereich haben. Die Unsicherheit mit der ein Parameter gefittet wird, gibt zusätzlich Auskunft über die Wichtigkeit des Bauteils im Ersatzschaltbild.

3. Experimentelles

3.1 Verwendete Chemikalien

Nachstehende Tabelle 3.1 zeigt alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, sowie deren Reinheit, Form und Hersteller.

Tabelle 3.1 Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Form	Reinheit
Antimon	Chempur	Stückchen	99.999 %
Antimon(III)-sulfid	Merck	Pulver	phasenrein
Arsen	Chempur	Pulver	sublimiert, phasenrein
Bismut	Chempur	Pulver	99.5 %
Eisen	Alfa Aesar	Pulver	99 %
Kupfer	Alfa Aesar	Pulver	phasenrein
Lithium	Merck	Stangen (in Paraffinöl)	99 %
Lithiumselenid	selbst hergestellt	Pulver	phasenrein
Lithiumsulfid	Alfa Aesar	Pulver	99.9 %
Schwefel	Riedel-de Haën	Pulver	99.5 %
Selen	Chempur	Pulver	99.99 %

Das gekaufte Arsen wurde vor der Verwendung aufgereinigt und Lithiumselenid wurde selbst dargestellt.

Reinigung von Arsen

Arsen ist aufgrund der Oxidation mit Luftsauerstoff häufig oberflächlich mit As_2O_3 verunreinigt. Diese Verunreinigung lässt sich jedoch leicht durch Sublimation entfernen. Hierzu wurde das Arsen in ein Schlenkrohr gegeben, evakuiert und mit Hilfe einer Trockenpistole auf 300 °C erhitzt. As_2O_3 schied sich dabei am kalten Ende des Schlenkrohrs ab und konnte so von reinem Arsen abgetrennt werden.

Darstellung von Lithiumselenid

Lithiumselenid ist kommerziell nur sehr schwer und sehr teuer erhältlich und wurde deshalb selbst dargestellt. Hierfür wurde elementares Lithium mit elementarem Selen zur Reaktion gebracht. Da diese Reaktion jedoch stark exotherm verläuft, konnten beiden Edukte nicht in direktem Kontakt in einer Hochtemperatursynthese zur Reaktion gebracht werden. Um dennoch

Li_2Se in einer Hochtemperatursynthese darzustellen, wurden die Edukte in der Ampulle voneinander separiert. Selen wurde in einer Ampulle vorgelegt und Lithium in einem Graphittiegel darauf gestellt. Die Ampulle wurde anschließend evakuiert, abgeschmolzen und bei 300 °C für drei Wochen getempert. Selen konnte auf diese Weise langsam über die Gasphase mit dem geschmolzenen Lithium (Schmelzpunkt 180.54 °C)^[24] im Tiegel abreagieren. Li_2Se konnte phasenrein gewonnen werden, siehe Abbildung 3.1. Li_2Se kristallisiert im Fluorittyp (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), die verfeinerte Gitterkonstante beträgt $a = 6.0013(2)\text{ Å}$. In der Literatur schwanken die Angaben für die Gitterkonstante von Li_2Se von $a = 5.996\text{ Å}$ (DFT Rechnungen, 2010)^[25] bis $a = 6.005\text{ Å}$ (1934)^[26].

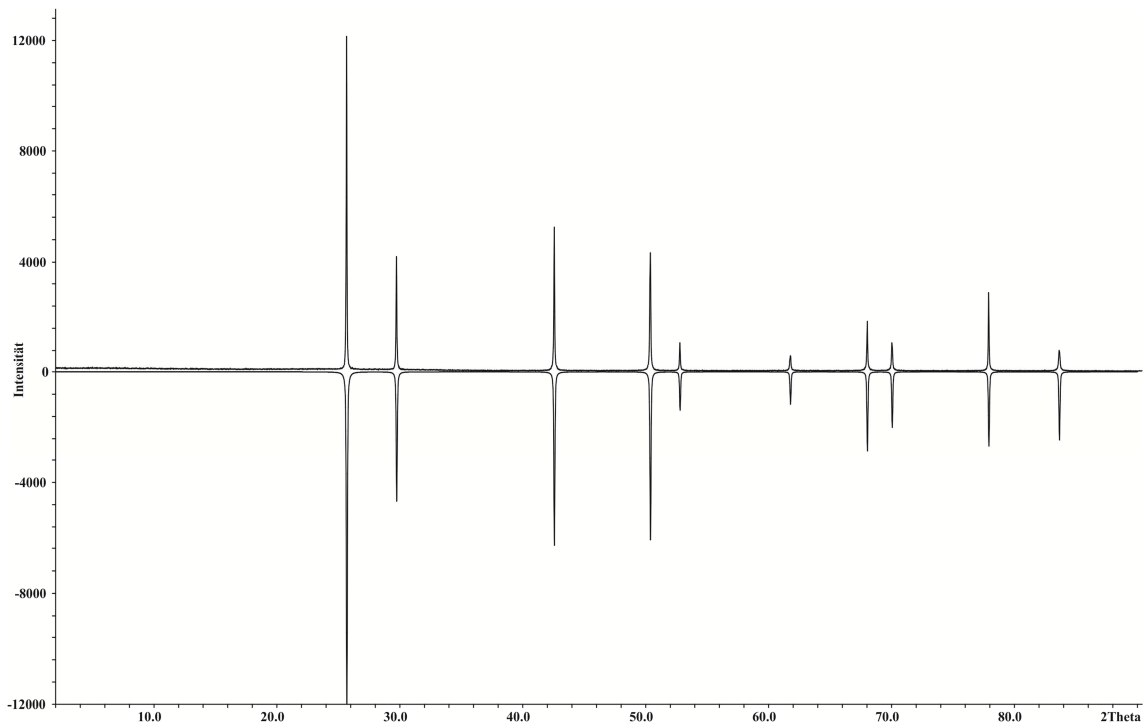


Abbildung 3.1 Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von Li_2Se (positive Intensität) mit dem aus Einkristalldaten^[27] berechneten (negative Intensität).

3.2 Präparative Arbeiten

Alle präparativen Arbeiten wurden aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Lithiumverbindungen in einer Glovebox unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die Einwaage der Edukte erfolgte in der Glovebox auf einer Analysenwaage der Firma Kern (Ablesegenauigkeit $\pm 0.1\text{ mg}$). Anschließend wurden die Proben in einem Achatmörser homogenisiert und in Quarzampullen überführt. Diesen wurden dann bis zu einem Druck von 10^{-3} mbar evakuiert, mit Hilfe eines Knallgasbrenner abgeschmolzen und in schräggestellten Röhrenöfen getempert.

Da Lithiumverbindungen während den Synthesen die Glaswand der Quarzampullen angreifen, wurden für die Synthesen unter 650 °C graphitierte Ampullen, für die über 650 °C Graphittiegel oder Sigradurtiegel (Glaskohlenstoff-Tiegel) verwendet. In den graphitierten Ampullen kam es bei Temperaturen oberhalb 650 °C zu einem Ablösen der Graphitschicht.

Zur Herstellung der graphitierten Ampullen wurde ein Tropfen Aceton in die Quarzampulle gegeben, mit Hilfe des Knallgasbrenners verdampft und an der Ampullenwand als Graphitschicht pyrolysiert. Die verwendeten Graphit- oder Sigradurtiegel wurden vor der Synthese in geeignete Quarzampullen gestellt.

Alle Ampullen wurden vor der Verwendung für mindestens drei Tage in einem Trockenschrank bei 110 °C gelagert, um eventuell am Glas anhaftende Restfeuchtigkeit oder Acetondämpfe zu entfernen.

3.3 Pulverdiffraktometrie

Die aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurden an zwei verschiedenen STADI P Pulverdiffraktometern der Firma STOE & Cie gemessen. Im Laufe dieser Arbeit wurde ein neues STADI P gekauft und gegen das alte ausgetauscht. Bei dem alten STADI P war die verwendete Röntgenstrahlung $\text{CuK}\alpha_1$ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$. Die Reflexintensitäten wurden in Transmissionsgeometrie mit einem PSD (Position Sensitive Detector) bestimmt. Bei dem neuen STADI P standen mit den Röntgenstrahlungen $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) und $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) zwei verschiedene Röntgenquellen zur Verfügung. Die Reflexintensitäten wurden mit einem Mythen 1K Detektor wieder in Transmissionsgeometrie bei Raumtemperatur bestimmt. Als Monochromator wurde ein Germaniumeinkristall verwendet. Der verwendete Winkelbereich erstreckte sie hierbei von $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ bei variabler Detektorschrittweite und Belichtungszeit. Als externer Standard wurde Silizium eingesetzt.

Die Probenpräparation erfolgte entweder in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) oder für eine schnelle Charakterisierung am alten STADI P zwischen zwei Streifen Tesafilm[®]. Bei den Messungen in einem Markröhrchen wurden die luftempfindlichen Proben in der Glovebox mit Hilfe eines Achatmörser s fein verrieben, in Markröhrchen eingefüllt und abgeschmolzen. Die anschließenden Messungen waren Einfachmessungen. Bei der Tesafilm-Methode wurden die fein verriebenen Proben nicht wie für Flachbeträgermessungen üblich zwischen zwei Mylarfolien, sondern zwischen zwei Streifen Tesafilm[®] fixiert.^[28] Auf diese Weise konnten für eine schnelle Charakterisierung selbst stark hygroskopische Substanzen gemessen werden.

Zur Auswertung der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme wurde das Programmpaket *WinXPow* der Firma STOE benutzt.^[29]

3.4 Einkristallstrukturanalyse

Die Auswahl von Einkristallen erfolgte unter einem Lichtmikroskop innerhalb einer Glovebox. Die Kristalle wurden in Mineralöl präpariert, von eventuell anhaftenden Verunreinigungen gereinigt und mittels einer Nylonöse auf dem Goniometerkopf befestigt. Für die Bestimmung der Beugungsintensitäten wurde ein Agilent SuperNova Vier-Kreis-Diffraktometer mit CCD (Charge-Coupled Device) Detektor verwendet. Als Röntgenstrahlung diente MoK α -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Nahezu alle Messungen wurden bei 123 K durchgeführt. Dazu wurde ein Cryosystem der Firma Oxford benutzt. Die Analyse der Daten und die anschließende Datenreduktion erfolgte mit dem Programm *CrysAlis Pro*^[30], die Raumgruppenbestimmung anhand von Auslöschungsbedingungen und Intensitätsverteilungen entweder mit dem in *CrysAlis Pro* implementierten *Gral* oder *XPREP*^[31]. Die Absorption wurde in *CrysAlis Pro* mittels multi-scan, sphärisch oder numerisch (Gaußsche Integration) korrigiert. Für die Strukturlösung und Verfeinerung wurde das Programmpaket *WinGX*^[32] verwendet. Die Strukturen wurden mit Hilfe von *SIR-92*^[33], *SIR-2004*^[34], *Superflip*^[35] oder *ShelxT*^[36] gelöst und anschließend mit den Programmen *ShelxL-2014*^[37] oder *Jana2006*^[38] verfeinert. Die weitere Strukturanalyse erfolgte im Programmpaket *Platon*^[39], wobei hier speziell die Programme *TwinRotMat* zum Test auf Verzwilligung, *ADDSYM* zum Test auf übersehene Symmetrie, und *StructureTidy* zur Überführung in die Standardaufstellung zum Einsatz kamen. Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurde das Programm *Endeavour*^[40] benutzt, dabei wurden, wenn nicht anders angegeben, die Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % gezeichnet.

3.5 Impedanzspektroskopie

Ein Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Aufbau eines neuen Impedanzmessstandes am Lehrstuhl in einer neuen Glovebox der Firma Braun. Dabei wurde auch die bestehende Zahner Im6 Impedanzanlage auf eine Zahner Zennium aufgerüstet.

Impedanzanlage

Die Kommunikation zwischen Zahner Zennium und dem steuernden PC erfolgt per USB-Kabel und stellte keine Probleme dar. Zur Steuerung wurde das Softwarepaket *Thales Flink*^[23] der Firma Zahner benutzt. Um jedoch temperaturabhängige Impedanzmessungen durchzuführen, muss zusätzlich noch ein Eurothermregler ins System mit eingebunden werden. Für die Kommunikation zwischen Eurothermregler und PC stellte die *Thales Flink* Software zwei Möglichkeiten zur Verfügung, per COM-Port oder per USB. Es wurde die USB Variante gewählt und ein Eurotherm2404-Regler verwendet. Dieser wurde mit Hilfe eines Analog-Digital-Wandlers über einen R232-Anschluss per USB mit dem PC verbunden und konnte über das Programm NetVI aus der *Thales Flink* Software per TCP/IP angesteuert werden. Der Eurotherm2404 wurde zusätzlich noch mit einer zwei Ampere Sicherung ausgestattet und über eine in der Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg angefertigten Relais-Schaltung mit

dem verwendeten Röhrenofen verbunden. Dies wurde aus Sicherheitsgründen eingerichtet, da die Leistung des Röhrenofens weit über der des kommerziell erhältlichen Eurotherm2404-Reglers lag. Weiterhin wurde die in der Zahneranlage verbaute TempU-Karte, die zur Detektion der exakten Temperatur der Probe verwendet wird, von der Firma Zahner so modifiziert, dass Temperaturen bis 700 °C gemessen werden können.

Verbindung Impedanzanlage – Glovebox – Messzelle

Für die Verbindung zwischen Impedanzanlage und Messzelle wurden die Kabel nicht durch die Rückwand der Glovebox durchgeschleust. Es wurden stattdessen von der Firma Braun zwei Adapterplatten angefertigt und in die Rückwand der Glovebox integriert. Die erste war für die Durchführung der drei Thermokabel ($T_1 - T_3$, siehe unten) mit Lemo-Steckern ausgestattet, die zweite für die Durchführung der vier Impedanzmesskabel mit BNC-Steckern. In der Glovebox konnten auf diese Weise die entsprechenden Kabel wieder angeschlossen und zur Messzelle geführt werden, siehe Abbildung 3.2.

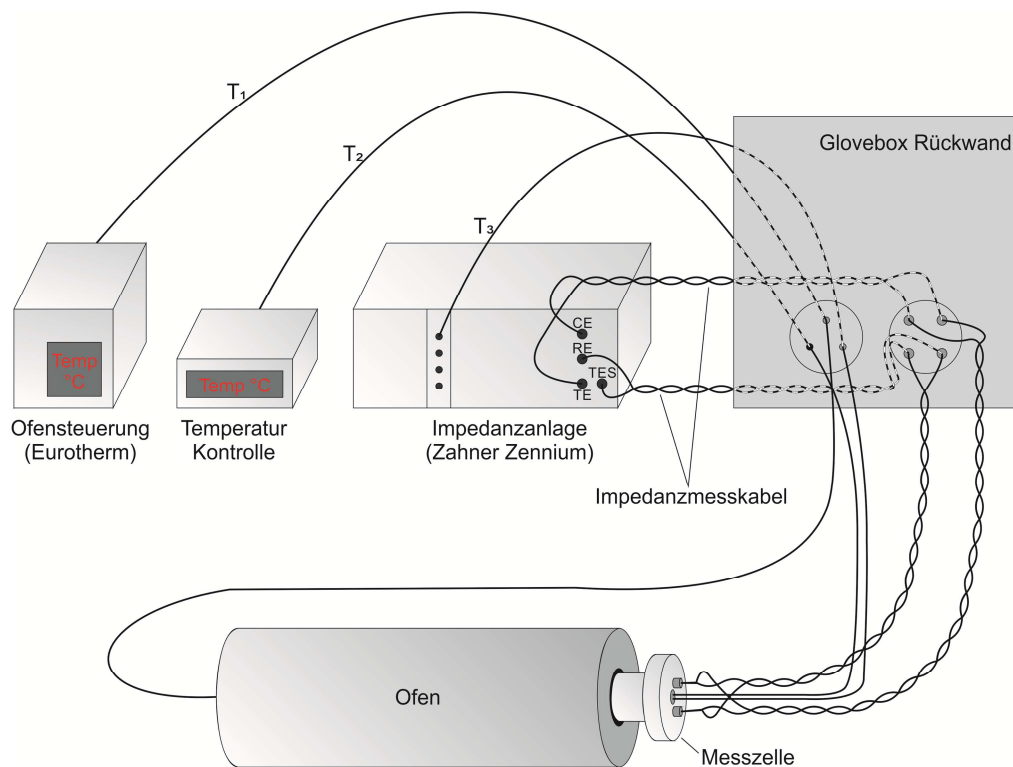


Abbildung 3.2 Kabelverbindungen zwischen Impedanzanlage und Messzelle in der Glovebox.

Alle Thermokabel enden in Typ-K Thermoelementen (NiCr-Ni). Der Eurotherm-Regler wird zur Temperatursteuerung des Ofens (T_1) verwendet, wohingegen die zwei weiteren Thermoelemente zur Detektion der exakten Proben temperatur (TempU-Karte Zahneranlage, T_3) und zur Temperaturkontrolle (elektronisches Thermometer, T_2) verwendet werden. Die vier Impedanzmesskabel wurden mit den Anschlüssen CE (Counter Electrode), RE (Reference Electrode), TE (Test Electrode) und TES (Test Electrode Sense) der Impedanzanlage verbunden. Die richtige Verdrillung der Kabel ist dabei ein entscheidender Punkt, um Artefakte in den

Impedanzspektren zu verhindern. Hintergrund ist der Strom, der durch die Kabel fließt, und das elektrische Wechselfeld, die zusammen ein magnetisches Wechselfeld in den Kabeln induzieren. Dieses magnetische Wechselfeld wirkt dabei wie ein induktives Bauteil und äußert sich als Artefakt im Hochfrequenzteil des Impedanzspektrums. Dieser Effekt kann jedoch durch die richtige Verdrillung der Messkabel sehr stark reduziert werden. Hierfür müssen jeweils die stromführenden (CE/TE) und die spannungsführenden (RE/TES) Kabel miteinander verdrillt werden. Anschließend werden die Messkabel in einer Zwei-Elektroden-Anordnung an die Messzelle angeschlossen. Hierbei ist darauf zu achten, dass jeweils CE/RE und TE/TES ein Elektrodenpaar bilden.

Messzelle

Die verwendete Messzelle (Abbildung 3.3) wurde von der Glas- und Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg angefertigt und geht auf Arbeiten von *Freudenthaler* zurück.^[41]

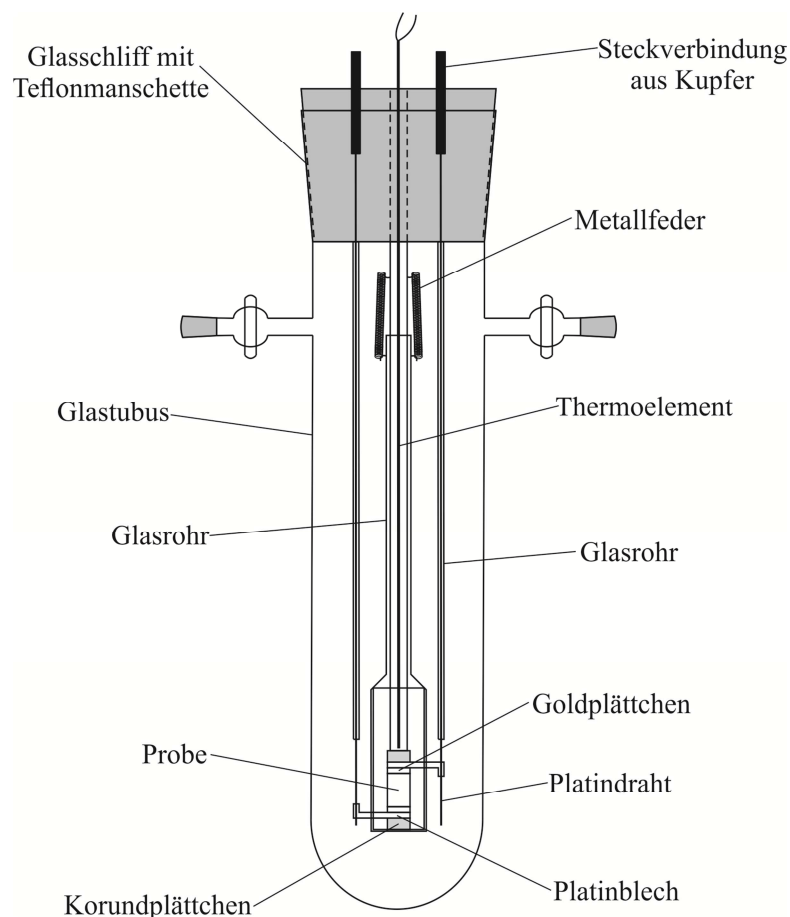


Abbildung 3.3 Aufbau der verwendeten Messzelle.

Die Kontaktierung der Probe ist folgendermaßen:

Pt-Elektrode | Au-Plättchen | Pressling | Au-Plättchen | Pt-Elektrode

Für die Messungen wird die Messzelle in einen Röhrenofen gelegt. Anschließend werden zwei Thermoelemente eingeführt, um die exakte Temperatur der Probe zu bestimmen. Es stehen insgesamt zwei nahezu baugleiche Messzellen für die Messungen zur Verfügung. Die Leerkapazität beider Zellen beträgt 12(1) pF.

Messbedingungen

Für die temperaturabhängigen Impedanzmessungen wurden die phasenreinen Proben in der Glovebox fein gemörsert, ins Presswerkzeug überführt und mit Hilfe einer hydraulischen Presse zu zylindrischen Presslingen mit einem Durchmesser von $\varnothing = 8$ mm geformt. Der verwendete Druck betrug dabei 6 Tonnen für 10 Minuten. Nach dem Pressen wurde die Dicke mit Hilfe einer Bügelschraube und die Masse bestimmt, um den Dichtefaktor (ρ) berechnen zu können. Es wurden nur Presslinge mit einer prozentualen Dichte $\rho > 90$ % verwendet. Anschließend wurden die Presslinge nach oben genanntem Schema in die Messzelle eingebaut.

Die Serienmessungen erfolgten in je zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 300 °C und einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz. Die Temperaturschritte betragen im ersten Zyklus 20 °C, da hier meist noch Mikrorisse im Pressling ausheilen, und 10 °C im zweiten. Die Serienmessungen wurden hierbei für die Zyklen so definiert, dass ab einer Differenz von ± 2 °C von der angesteuerten Temperatur eine Wartezeit von 20 min eingehalten wurde, bevor die jeweilige Messung stattfand. Diese Einstellungen wurden gewählt um zu gewährleisten, dass sich die Probe bei jedem Messpunkt im thermischen Gleichgewicht befindet. Für die Auswertung wurde nur der zweite Zyklus verwendet.

Auswertung

Für die Auswertung wurden *Thales Flink* und *Excel* verwendet. Hierfür wurden die aufgenommenen Impedanzspektren entweder als Nyquist- oder Bode-Diagramme dargestellt. In Nyquist-Diagrammen wird der Imaginärteil der Impedanz (Z^{Im}) gegen den Realteil (Z^{Re}) aufgetragen, wohingegen in Bode-Diagrammen meist der Betrag der Impedanz ($|Z|$) und die Phasenverschiebung (Θ) gegen die Frequenz (f) aufgetragen werden. In *Excel* fand ausschließlich die Auswertung der Nyquist-Diagramme statt. Hierfür wurden die Rohdaten exportiert und mit Hilfe zweier Exceltemplate in ein einheitliches Format umgewandelt und ausgewertet.^[28] Der reale Widerstand (R_{gem}) wurde durch lineare Regression des Halbkreises auf die x-Achse ermittelt, mit Hilfe der Probengeometrie (l = Dicke des Presslings, A = Fläche des Presslings) in den spezifischen Widerstand (R_{spez}) umgerechnet und um den Dichtefaktor ρ ($\rho = \frac{\rho_{Pressling}}{\rho_{Substanz}}$) korrigiert.

$$R_{spez} = \frac{R_{gem} \cdot A \cdot \rho}{l} \quad (3.1)$$

Die spezifische Leitfähigkeit (σ_{spez}) ist umgekehrt proportional zu R_{spez} und lässt sich über die Arrheniusgleichung mit der Aktivierungsenergie verknüpfen (Gleichung 3.2). Durch Logarithmieren erhält man schließlich einen linearen Zusammenhang, aus dessen Steigung die Aktivierungsenergie ermittelt werden kann (Gleichung 3.3)

$$\sigma_{spez} = \frac{1}{R_{spez}} = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{k_B \cdot T}\right)} \quad (3.2)$$

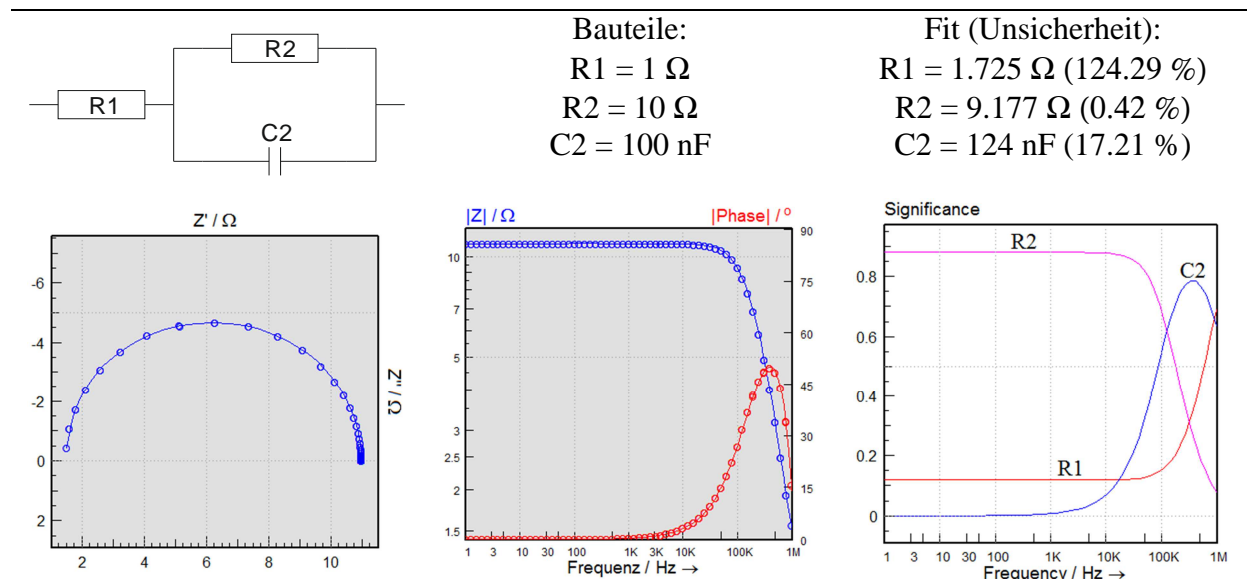
$$\ln \sigma_{spez} = \ln \sigma_0 + \left(-\frac{E_A}{k_B}\right) \cdot \frac{1}{T} \rightarrow m = -\frac{E_A}{k_B} \quad (3.3)$$

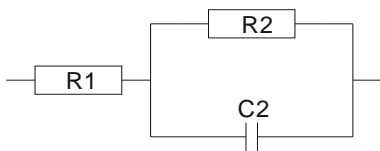
Die Auswertung der Bode-Diagramme fand ausschließlich mit der *Thales Flink* Software statt. Hier wurden Ersatzschaltbilder zu den gemessenen Impedanzspektren erstellt (siehe Kapitel 2.2), die Spektren mittels Z-HIT von physikalisch nicht sinnvollen Messwerten befreit und mit Hilfe der Bode-Diagramme gute Startwerte für den Fit ermittelt.

Ersatzschaltkreise

Zur Überprüfung des neu aufgebauten Impedanzmessstandes wurden von der Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg für Elektrolyten gängige Ersatzschaltkreise zusammen gelötet. Diese Ersatzschaltkreise waren einfache RRC-Glieder und in Serie oder parallel geschaltete RRCRC-Glieder mit verschiedenen Widerständen (1 Ω – 10 MΩ) und Kondensatoren (100 nF – 47 μF). Die aufgenommenen Impedanzspektren wurden anschließend mit der *Thales Flink* Software ausgewertet und mit entsprechenden Ersatzschaltbildern gefittet. Es wurden sowohl Nyquist- wie auch Bode-Diagramme dargestellt, um die wesentlich höhere Aussagekraft der Bode-Diagramme zu verdeutlichen. Zum besseren Verständnis wurde die Signifikanz der jeweiligen Bauteile im entsprechenden Frequenzbereich geplottet. Die angegebene Unsicherheit der Fitparameter bezieht sich ebenfalls auf die Signifikanz der Bauteile und gibt zusätzlich Information über die Wichtigkeit des Bauteils im jeweils betrachteten Frequenzbereich.

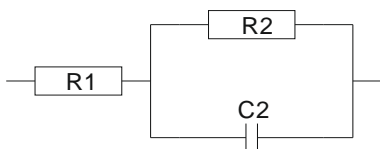
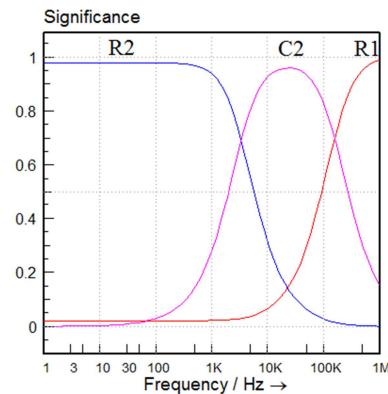
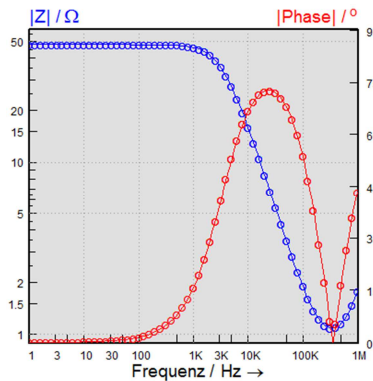
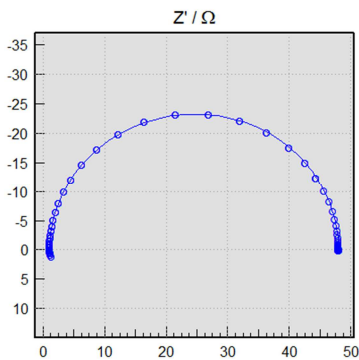
RRC-Glieder:





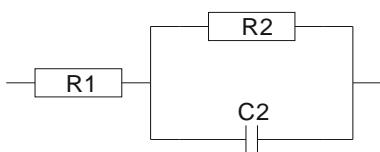
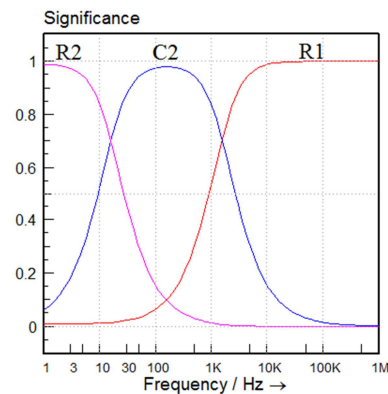
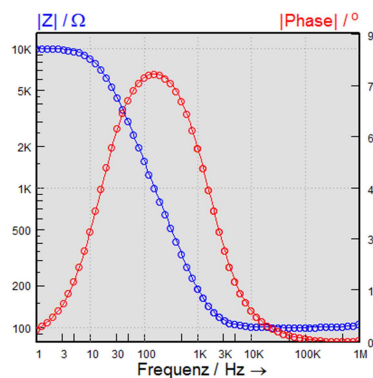
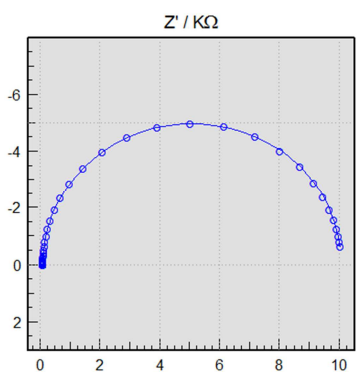
Bauteile:
 $R1 = 1 \Omega$
 $R2 = 47 \Omega$
 $C2 = 1 \mu F$

Fit (Unsicherheit):
 $R1 = 1.362 \Omega$ (78.05 %)
 $R2 = 46.08 \Omega$ (1.23 %)
 $C2 = 1.077 \mu F$ (11.91 %)



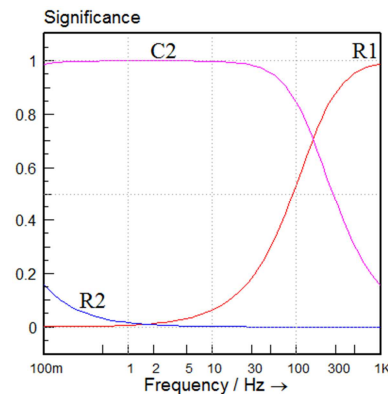
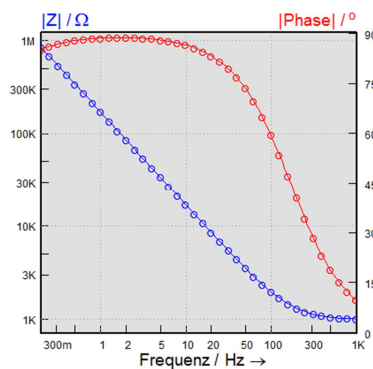
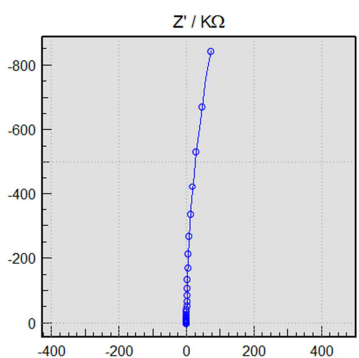
Bauteile:
 $R1 = 100 \Omega$
 $R2 = 10 \text{ k}\Omega$
 $C2 = 1 \mu F$

Fit (Unsicherheit):
 $R1 = 101.1 \Omega$ (0.53 %)
 $R2 = 9.961 \text{ k}\Omega$ (0.17 %)
 $C2 = 1.009 \mu F$ (0.70 %)



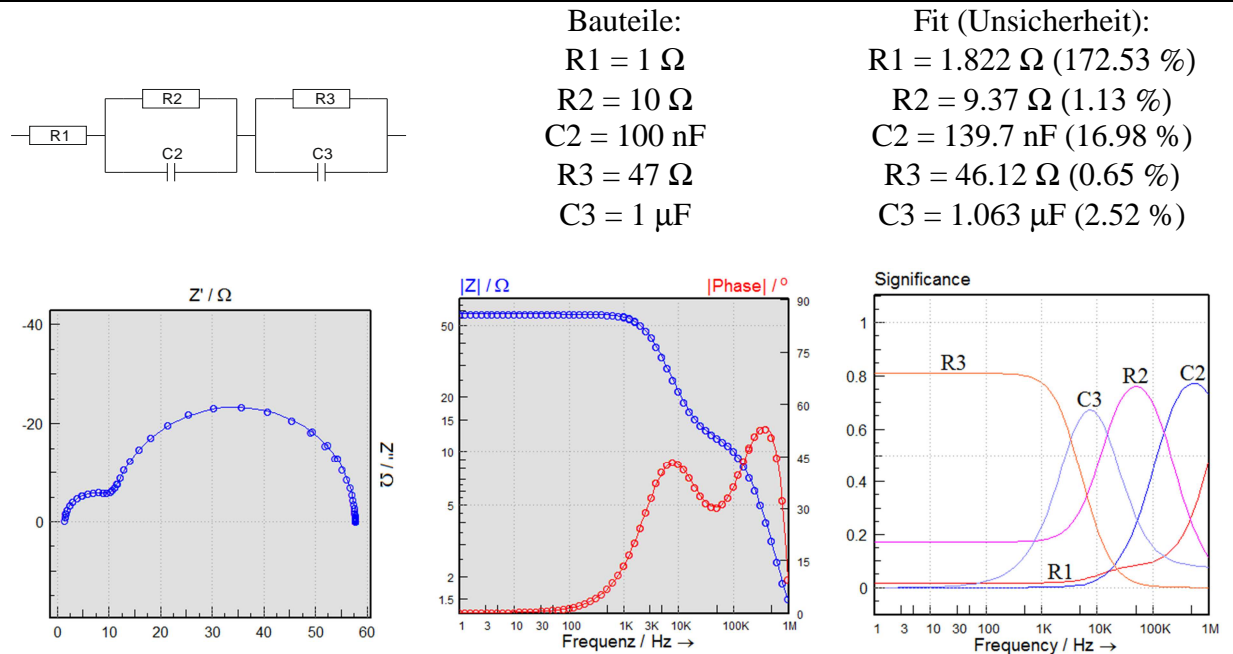
Bauteile:
 $R1 = 1 \text{ k}\Omega$
 $R2 = 10 \text{ M}\Omega$
 $C2 = 1 \mu F$

Fit (Unsicherheit):
 $R1 = 999.1 \Omega$ (0.65 %)
 $R2 = 9.948 \text{ M}\Omega$ (24.80 %)
 $C2 = 939.7 \text{ nF}$ (0.68 %)

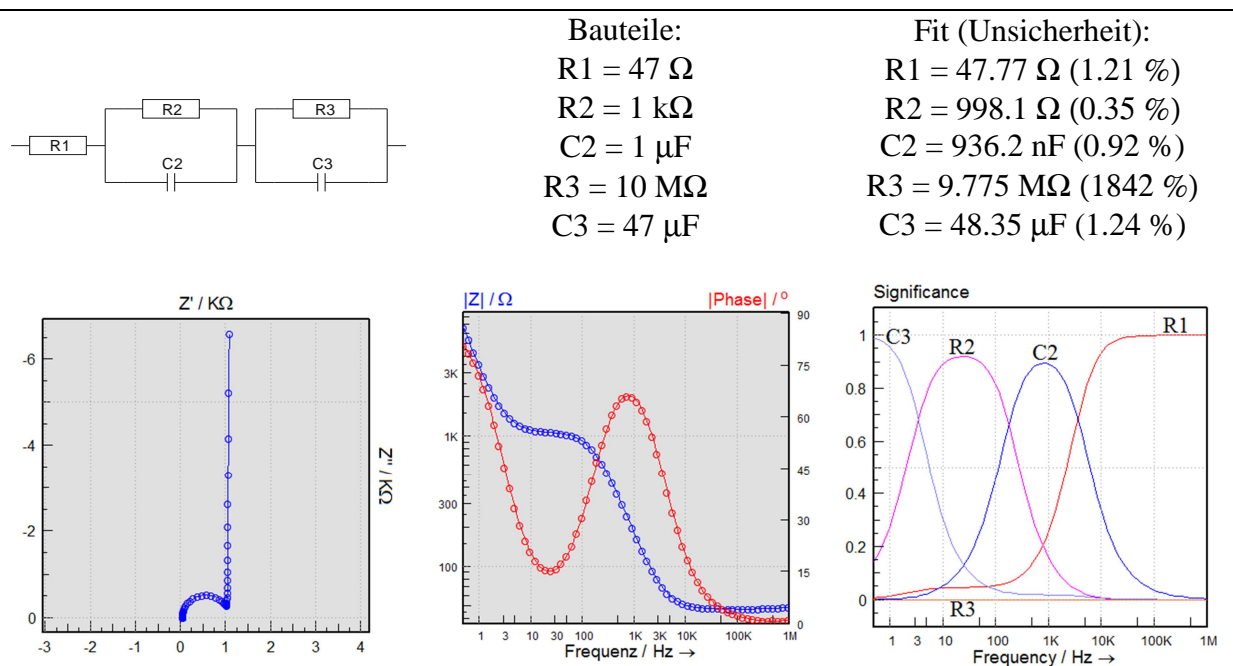


Bei den gemessenen RRC-Glieder ist sehr schön zu erkennen, wie sich die Signifikanz der Bauteile durch verschiedene Werte im gleichen Frequenzbereich verschiebt. Widerstände mit $R = 1 \Omega$ oder $10 \text{ M}\Omega$ sind im gewählten Frequenzbereich nicht signifikant und können deshalb auch nur mit einer sehr großen Ungenauigkeit gefittet werden, wohingegen alle Widerstände mit $R = 10 \Omega - 10 \text{ k}\Omega$ sehr gut übereinstimmen.

RRCRC-Glieder (Serienschaltung):

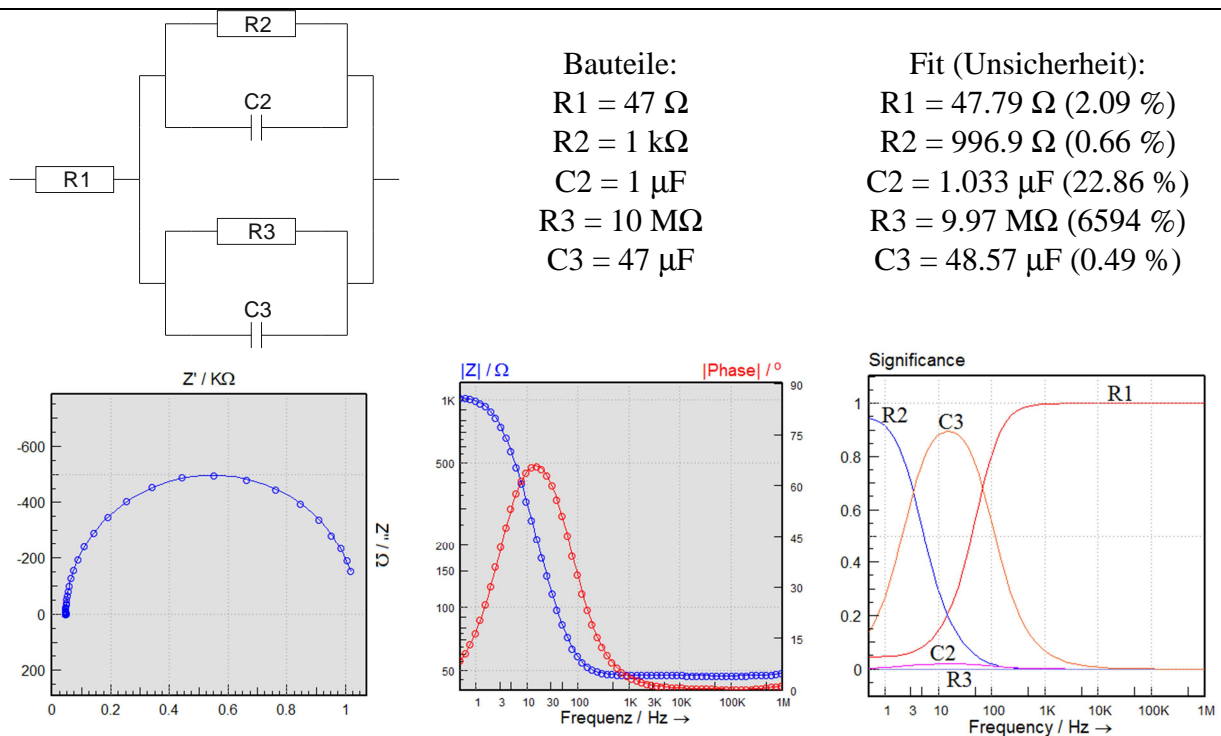
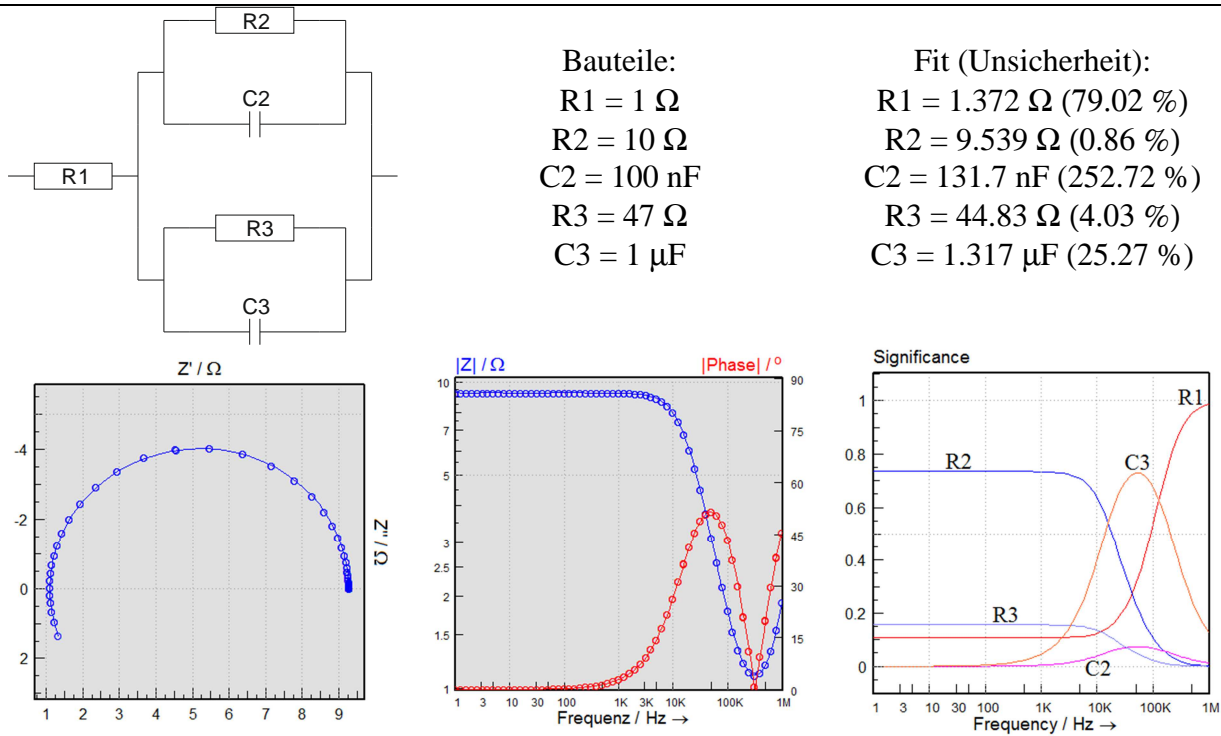


In dieser Serienschaltung sind sowohl im Nyquist- wie auch im Bode-Diagramm beide RC-Glieder erkennbar. Betrachtet man jedoch die Signifikanz der Bauteile im ausgewählten Frequenzbereich wird deutlich, dass R1 und C2 hier nicht so stark zum Tragen kommen und deswegen auch die größte Abweichung haben.



Bei dieser Serienschaltung ist der Frequenzbereich für das zweite RC-Glied falsch gewählt. R3 hat bei der gewählten Frequenz keine Signifikanz und kann deswegen nur mit einer sehr großen Unsicherheit gefittet werden.

RRCRC-Glieder (Parallelschaltung):



In beiden Parallelschaltungen fließt der Strom nur durch das nieder ohmigere RC-Glied, weswegen auch nur R2 signifikant ist und gut gefittet werden kann. C2 und C3 haben das Maximum der Signifikanz bei nahezu der gleichen Frequenz, wobei C3 dominiert und deswegen gefittet werden kann.

3.6 Ramanspektroskopie

Für die Aufnahme der schwingungsspektroskopischen Messungen wurde ein Varian FTS 7000e Spektrometer mit angeschlossener RAMAN-Einheit benutzt. Es wurde ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm und ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Germaniumdetektor verwendet. Die luftempfindlichen Proben wurden für die Messung in Duranglas-kapillaren ($\varnothing = 1.5$ mm) eingeschmolzen. Die Auflösung der Spektren betrug 2 cm^{-1} . Zur Auswertung der Spektren wurde die *Varian Resolution Pro* Software^[42] verwendet.

3.7 Differenzthermoanalyse

Für DTA-Messungen (Differential-Thermo-Analysen) wurden die Proben fein gemörsert, in Quarzampullen ($\varnothing = 2$ mm) überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Die Messungen wurden an einer Setaram DTA-TG 92-16 durchgeführt und bestanden aus zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von 5 °C/min . Aus den aufgenommenen Thermogrammen konnten anschließend die thermischen Eigenschaften wie Phasenumwandlungstemperaturen und Schmelzpunkte bestimmt werden. Für die Auswertung wurde stets die Onset-Temperatur verwendet. Als externer Standard diente Aluminiumoxid.

4. Das Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

4.1 Literaturübersicht

Das Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ wurde erstmals 1983 von *Olivier-Fourcade et al.* mittels Differenzthermoanalyse und Röntgenbeugung untersucht, siehe Abbildung 4.1.^[15-16] Sie charakterisierten dabei mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse mehrere ternäre Verbindungen. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick der Verbindungen.

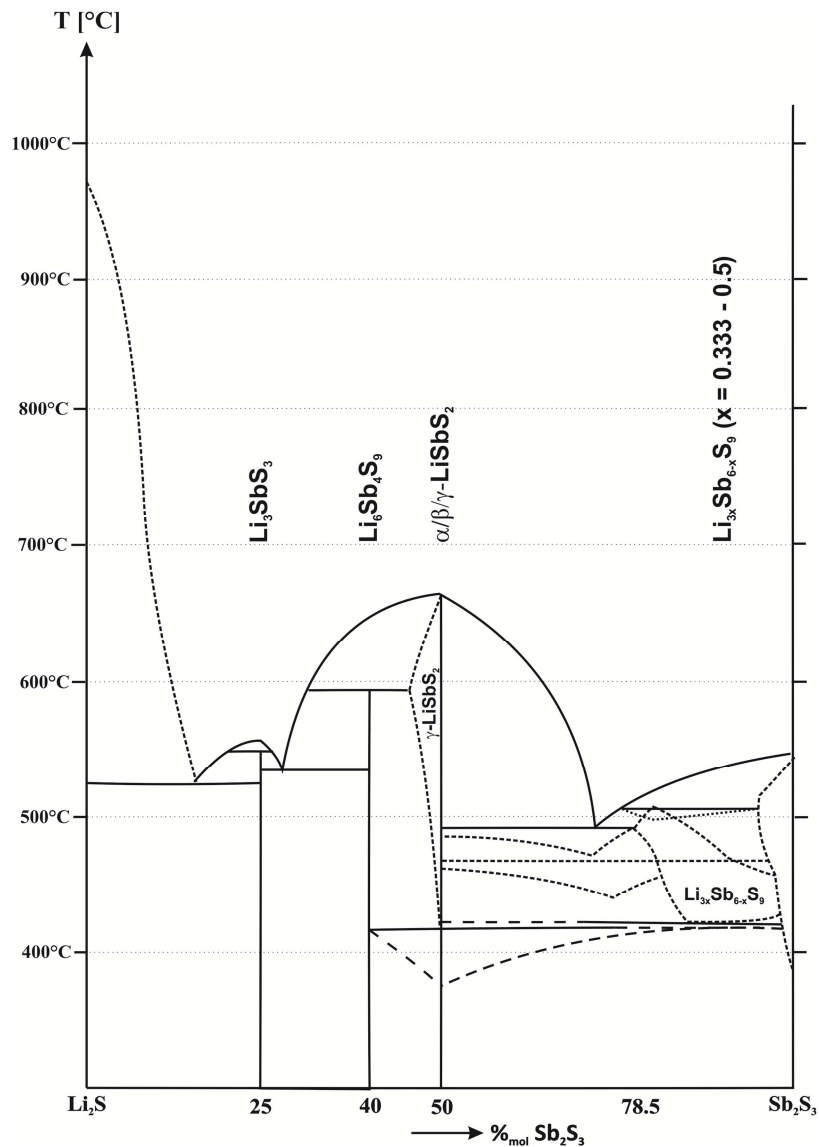


Abbildung 4.1 Das Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$.^[15-16]

Tabelle 4.1 Übersicht der von *Olivier-Fourcade et al.* charakterisierten ternären Verbindungen im Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$.^[15-16]

Verbindung	RG	Gitterparameter			Bestimmungsart
Li_3SbS_3	k.A.	k.A.			Pulver
$\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$	k.A.	k.A.			Pulver
$\gamma\text{-LiSbS}_2$	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.72 \text{ \AA}$ $V = 187.15 \text{ \AA}^3$			Einkristall
$\gamma\text{-LiSbS}_2$	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.562(1) \text{ \AA}$ $V = 172.07 \text{ \AA}^3$			Einkristall
$\gamma\text{-LiSbS}_2$	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.566 \text{ \AA}$ $V = 172.4 \text{ \AA}^3$			Pulver
$\beta\text{-LiSbS}_2$	$R\bar{3}$	$a = 13.902(2) \text{ \AA}$	$c = 9.207(1) \text{ \AA}$		Einkristall
$\beta\text{-LiSbS}_2$	k.A.	$a = 13.70 \text{ \AA}$	$c = 9.85 \text{ \AA}$		Pulver
$\alpha\text{-LiSbS}_2$	k.A.	k.A.			Pulver
$\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$	$P\bar{1}$	$a = 4.091(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.70(2)^\circ$	$b = 6.638(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.79(2)^\circ$	$c = 14.769(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 107.47(2)^\circ$	Einkristall
$\text{Li}_{0.999}\text{Sb}_{5.667}\text{S}_9$	$P\bar{1}$	$a = 4.085(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.84(1)^\circ$	$b = 6.678(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90.28(1)^\circ$	$c = 14.700(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 107.70(1)^\circ$	Einkristall
$\text{Li}_{0.999}\text{Sb}_{5.667}\text{S}_9$	$P\bar{1}$	$a = 4.085(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 97(1)^\circ$	$b = 6.678(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90(1)^\circ$	$c = 14.700(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 108(1)^\circ$	Pulver

Zu den Verbindungen Li_3SbS_3 und $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ werden von *Olivier-Fourcade et al.* keine Angaben über Raumgruppe oder Gitterkonstanten gemacht. Es wird in der Literatur nur erwähnt, dass Li_3SbS_3 in zwei Modifikationen (α und β) vorkommt und die Umwandlungstemperatur bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt, siehe Tabelle 4.2. LiSbS_2 kristallisiert laut *Olivier-Fourcade et al.* in drei verschiedenen Modifikationen, einer Tieftemperaturphase $\alpha\text{-LiSbS}_2$, einer hexagonalen Phase $\beta\text{-LiSbS}_2$ und einer kubischen Phase $\gamma\text{-LiSbS}_2$. Zu $\alpha\text{-LiSbS}_2$ werden keine Angaben über Raumgruppe oder Gitterkonstanten gemacht. $\beta\text{-LiSbS}_2$ wurde mittels Pulverdiffraktometrie ($a = 13.70 \text{ \AA}$ und $c = 9.85 \text{ \AA}$) und Einkristallstrukturanalyse ($a = 13.902(2) \text{ \AA}$ und $c = 9.207(1) \text{ \AA}$) beschrieben, jedoch unterscheiden sich die Angaben zu den Gitterkonstanten sehr deutlich. Bei $\gamma\text{-LiSbS}_2$ stimmen die Angaben über die Gitterkonstante aus Pulver- ($a = 5.566 \text{ \AA}$) und Einkristalldaten ($a = 5.562(1) \text{ \AA}$) sehr gut überein, jedoch findet man in der Literatur eine weitere kubische Zelle mit längerer Gitterkonstante ($a = 5.72 \text{ \AA}$). Interessanterweise wird für die drei Modifikationen von LiSbS_2 nur eine Umwandlungstemperatur ($420 \text{ }^\circ\text{C}$) angegeben für den Übergang von α - nach $\gamma\text{-LiSbS}_2$. Auf der antimonreichen Seite des Phasendiagramms charakterisierten *Olivier-Fourcade et al.* eine Phasenbreite $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ mit $0.1 < x \leq 0.5$. Sie konnten dabei Verbindungen mit $x = 0.333$ ($\text{Li}_{0.999}\text{Sb}_{5.667}\text{S}_9$) und 0.5 ($\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$) mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisieren.

Tabelle 4.2 Charakterisierung der verschiedenen Verbindungen nach *Olivier-Fourcade et al.*^[15]

	Molanteil Sb_2S_3 [%]	Modifikation	Umwandlungs- temp. [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Zersetzung [°C]
Li_2S	0			900 – 975	
Li_3SbS_3	25	α β	550	560	
$\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$	40				598
LiSbS_2	50	α β γ	420	670	
$\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ ($0.1 < x \leq 0.5$)	78.5 – 95				510
Sb_2S_3	100			550	

4.2 Li_3SbS_3

4.2.1 Darstellung

Für die Darstellung von Li_3SbS_3 wurden die Edukte Li_2S und Sb_2S_3 in einem molaren Verhältnis von 3:1 in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in graphitierte Ampullen überführt. Die Edukte wurden drei Wochen bei 500 °C getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate lag jeweils bei 1 °C pro Minute.

4.2.2 Pulverdiffraktometrie

Das hellgraue Produkt wurde in einer Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3$ mm) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598$ Å) und PSD gemessen. Li_3SbS_3 ist phasenrein entstanden, siehe Abbildung 4.2. Alle Reflexe können mit einer orthorhombisch primitiven Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 7.9639(8)$ Å, $b = 6.7853(6)$ Å, $c = 10.090(1)$ Å und $V = 545.3(1)$ Å³ (Anhang A.4.1). *Olivier-Fourcade et al.* charakterisierten bereits 1983 Li_3SbS_3 mittels Pulverdiffraktometrie.^[15] Es befinden sich jedoch weder in der Literatur noch in dem dazu gehörigen Datenbankeintrag (ICDD PDF2[40-1328]) Angaben zu Gitterkonstanten oder Raumgruppe. Die Reflexpositionen des Datenbankeintrags stimmen aber gut mit denen des hier gemessenen Diffraktogramms von Li_3SbS_3 überein, Abbildung siehe Anhang A.4.1.

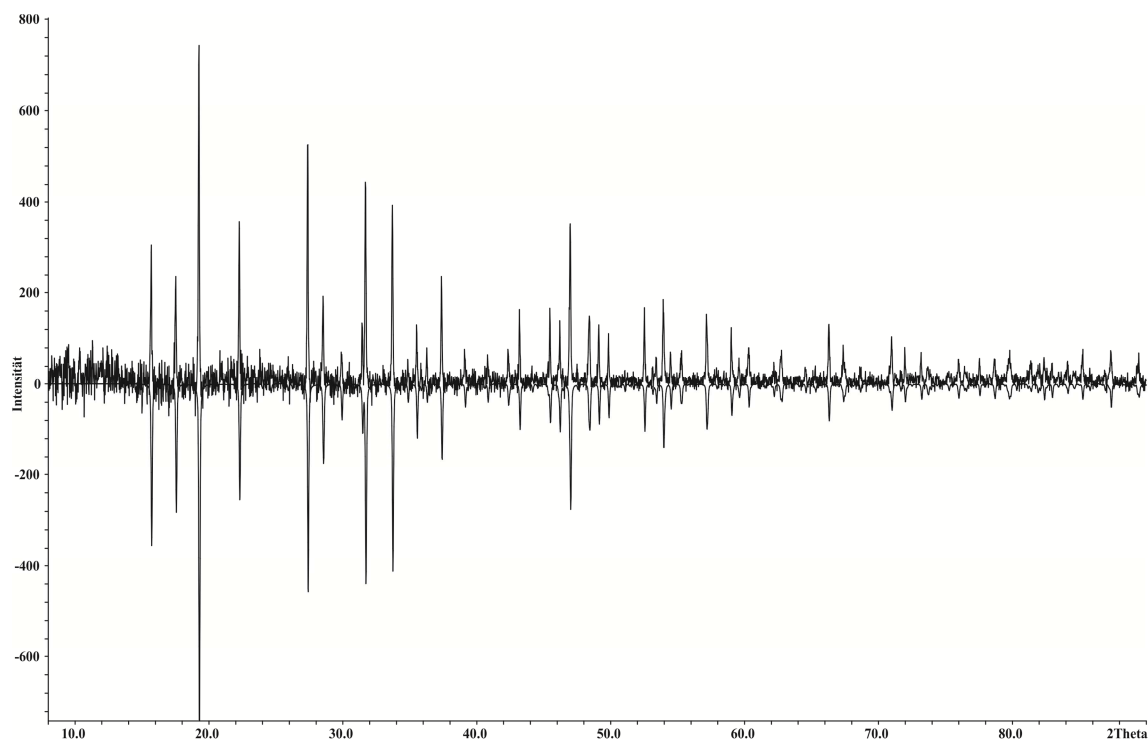


Abbildung 4.2 Vergleich von gemessenem (positive Intensität, untergrundkorrigiert) und aus Einkristalldaten berechnetem (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von Li_3SbS_3 .

4.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von Li_3SbS_3 wurde an einem Einkristall mittels Einkristallstrukturanalyse bei 293 K bestimmt. Li_3SbS_3 kristallisiert in der orthorhombischen azentrischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.9671(5) \text{ \AA}$, $b = 6.7883(5) \text{ \AA}$, $c = 10.0912(8) \text{ \AA}$, $V = 545.76(7) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.^[43] Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.4, die Atomlagen in Tabelle 4.3 und Auslenkungsparameter im Anhang A.4.1.

Tabelle 4.3 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für Li_3SbS_3 .

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	$4a$	0.73539(4)	0.89509(4)	0	0.0157(1)
S1	$4a$	0.8373(4)	0.6965(5)	0.8174(4)	0.0179(7)
S2	$4a$	0.9633(2)	0.1362(2)	0.0083(5)	0.0180(4)
S3	$4a$	0.8207(4)	0.7040(5)	0.1927(4)	0.0193(7)
Li1	$4a$	0.054(2)	0.960(2)	0.776(2)	0.038(3)
Li2	$4a$	0.912(1)	0.343(2)	0.818(1)	0.023(3)
Li3	$4a$	0.761(2)	0.375(2)	0.114(1)	0.032(3)

Li_3SbS_3 ist isotyp zu Li_3AsS_3 ^[44]. Li_3SbS_3 besteht aus isolierten, trigonal pyramidalen SbS_3 -Einheiten, die zick-zack-artig entlang a gestapelt sind, siehe Abbildung 4.3. Die Abstände betragen dabei $d(\text{Sb-S}) = 2.42 - 2.45 \text{ \AA}$. Diese trigonalen SbS_3 -Pyramiden sind untereinander über LiS_x -Einheiten verbunden. Li2 und Li3 sind verzerrt tetraedrisch von Schwefel koordiniert ($d(\text{Li2-S}) = 2.41 - 2.49 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li3-S}) = 2.42 - 2.60 \text{ \AA}$) und über eine gemeinsame Ecke

miteinander verknüpft. Im Gegensatz dazu zeigt Li1 eine 5+1 Koordination mit Schwefel. Die Abstände liegen im Bereich von $d(\text{Li1-S}) = 2.52 - 2.78 \text{ \AA}$ für die fünf kürzeren Bindungen und bei $d(\text{Li1-S}) = 3.52 \text{ \AA}$ für die eine längere. Li1 ist somit zu einer Ecke des LiS_6 -Oktaeders hin verschoben, siehe Abbildung 4.3.

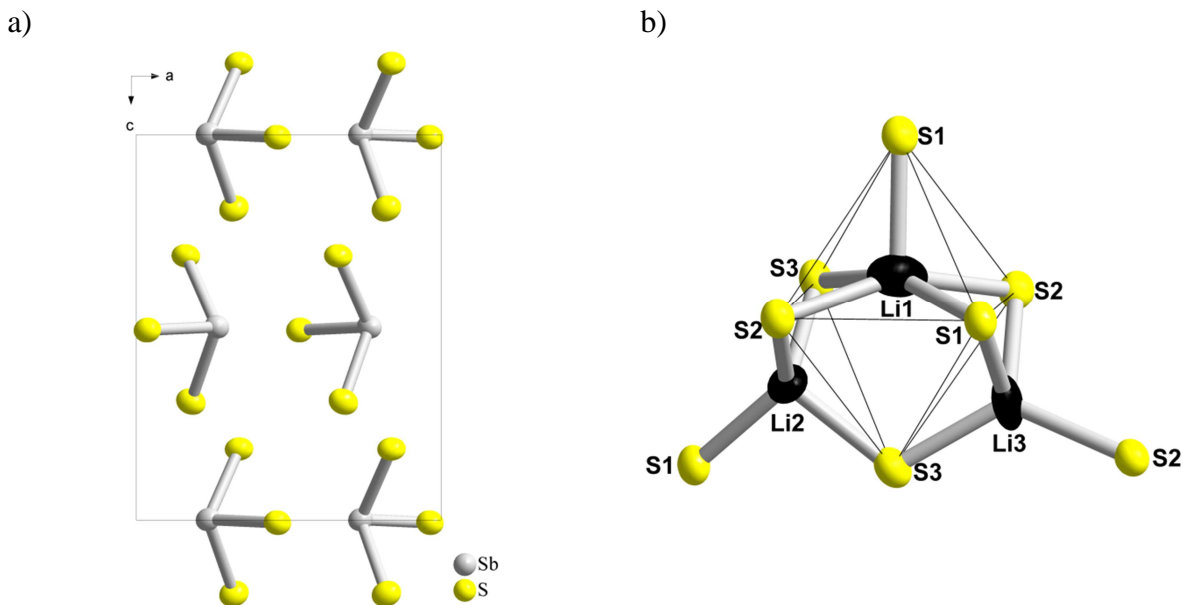


Abbildung 4.3 a) Anordnung der SbS_3 -Einheiten entlang b . b) Besetzung der S_6 -Oktaeder. Li2 und Li3 liegen auf zwei Oktaederflächen, die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind, und Li1 befindet sich im S_6 -Oktaeder, jedoch stark zu einer Ecke hin verschoben.

Die Struktur von Li_3SbS_3 kann analog zu Cu_3SbS_3 ^[45-46] und Cu_3SbSe_3 ^[47] vom Zementit (Fe_3C)^[48] abgeleitet werden. Abbildung 4.5 zeigt die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von Li_3SbS_3 und Fe_3C in Form eines Bärnighausen-Stammbaums. In Fe_3C bilden die Eisenatome nicht besetzte Fe_6 -Oktaeder und von Kohlenstoff zentrierte trigonale Fe_6 -Prismen. In Li_3SbS_3 werden die Positionen der Eisenatome von Schwefel besetzt und die der Kohlenstoffatome von Antimon. Antimon ist jedoch dabei zu einer der Dreiecksflächen des trigonalen S_6 -Prismas verschoben, so dass trigonal pyramidale SbS_3 -Einheiten entstehen, siehe Abbildung 4.4. Die Lithiumatome liegen in der Struktur auf kristallographischen Punktlagen, die im Zementit nicht besetzt sind. Für die Anordnung der monovalenten Metallkationen gibt es aber verschiedene Möglichkeiten. Für die Kupferverbindungen konnten *Pfitzner* und Mitarbeiter zeigen, dass es vier verschiedene Möglichkeiten gibt, die Kupferatome auf den O_6 -Oktaederflächen zu verteilen.^[49] So kann Kupfer entweder auf zwei gegenüberliegenden Flächen, auf zwei Flächen, die eine gemeinsame Kante oder Ecke besitzen, oder auf vier Flächen liegen. Im Fall von Li_3SbS_3 besetzen die Lithiumatome zwei Oktaederflächen, die über eine gemeinsame Ecke verknüpft sind. Im Gegensatz zu den Kupferverbindungen liegt bei Li_3SbS_3 aber noch zusätzlich Lithium im O_6 -Oktaeder. Allerdings ist es zu einer Ecke hin verschoben, so dass sich eine effektive Koordinationszahl von fünf ergibt.

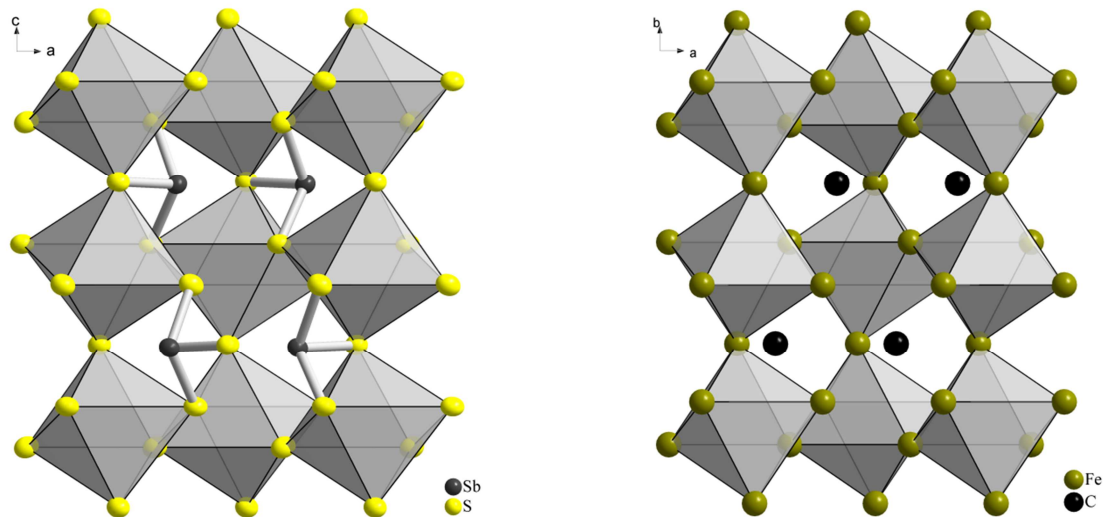


Abbildung 4.4 Vergleich von Li_3SbS_3 (links, Lithium ist nicht dargestellt) und Fe_3C (rechts).

<i>Pnma</i> Fe_3C		t_2 $a, c, -b$ $+(0, 0, 1/4)$	<i>Pna2</i> ₁ Li_3SbS_3
<i>Pnma</i> a, b, c Fe_3C	<i>Pnam</i> $a, c, -b$ Fe_3C	<i>Pna2</i> ₁ $+(0, 0, 1/4)$	<i>Pna2</i> ₁ $\text{Li}_3\text{SbS}_3^*$
8d: Fe1 1 0.1815 0.0666 0.3375	8d: Fe1 1 0.1815 0.3375 0.9334	4a: 1 0.1815 0.3375 0.1834	4a: S1 1 0.1633 0.3034 0.1826
4c: Fe2 .m. 0.0367 1/4 0.8402	4c: Fe2 .m. 0.0367 0.8402 3/4	4a: 1 0.8185 0.6625 0.3166	4a: S2 1 0.8212 0.7039 0.3073
4c: C .m. 0.8770 1/4 0.4440	4c: C .m. 0.8770 0.4440 3/4	4a: 1 0.8770 0.4440 0	4a: Sb1 1 0.7646 0.3951 0

Abbildung 4.5 Strukturverwandtschaft von Zementit (Fe_3C) und Li_3SbS_3 in Form eines Bärnighausen Stammbaums.^[50] Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Struktur von Li_3SbS_3 invertiert.

Tabelle 4.4 Kristallographische Daten von Li_3SbS_3 .

Verbindung	Li_3SbS_3
Molmasse	$238.75 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	hellgrau
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pna2_1$
a	$7.9671(5) \text{ \AA}$
b	$6.7883(5) \text{ \AA}$
c	$10.0912(8) \text{ \AA}$
V, Z	$545.76(7) \text{ \AA}^3, 4$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	6.027 mm^{-1}
ρ_{calc}	2.906 g cm^{-3}
Diffraktometer	Oxford Gemini R Ultra CCD
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[30]
Temperatur	293 K
2θ -Bereich	$7.2^\circ \leq 2\theta \leq 56.7^\circ$
hkl -Bereich	$-10 \leq h \leq 10$ $-8 \leq k \leq 9$ $-12 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe, R_{int}	3126, 0.0356
unabhängige Reflexe	1109
Parameter	63
Strukturlösung	$SIR-92$ ^[33]
Strukturverfeinerung	$ShelxL-97$ ^[51]
GooF	1.036
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_i)$	0.0251, 0.0484
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0337, 0.0512
Restelektronendichte	$0.754, -0.633 \text{ e \AA}^{-3}$
Flack-x-Parameter	-0.07(8)

4.2.4 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Messung wurde phasenreines Li_3SbS_3 in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 90 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von Li_3SbS_3 . Es wurden zwei Zyklen von 53 bis 294 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 1 MHz gemessen. Die Anregungsspannung war 100 mV. Für die Auswertung werden die Daten des zweiten Zyklus verwendet. Die Nyquist-Diagramme zeigen das typische Verhalten eines Ionenleiters, bestehend aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen, der den Bulkwiderstand widerspiegelt, und Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen, siehe Abbildung 4.6. Der Bulkwiderstand von Li_3SbS_3 wird durch Extrapolation des Halbkreises auf die x-Achse bestimmt und mit Hilfe der Probengeometrie in die spezifische Leitfähigkeit (σ) umgerechnet. Diese liegt für Li_3SbS_3 zwischen $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 53 °C und

$\sigma = 5.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 294 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und liegt bei $E_A = 0.7 \text{ eV}$, siehe Abbildung 4.6.

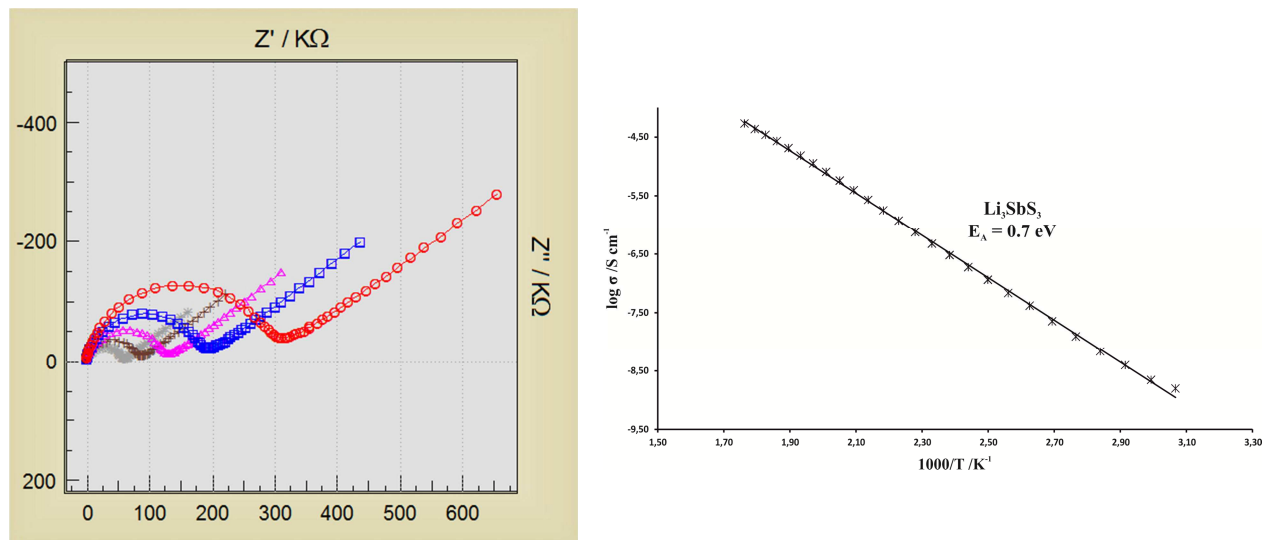


Abbildung 4.6 Nyquist-Diagramm der Impedanzspektren im Temperaturbereich von 166 – 205 °C (links) und zugehöriger Arrheniusplot aller Daten (rechts).

4.2.5 Ramanspektroskopie

Li_3SbS_3 wurde für die Ramanmessungen in einer Glovebox in Duranglaskapillaren ($\varnothing = 1.5 \text{ mm}$) eingefüllt und abgeschmolzen. Die Auflösung der Spektren betrug 2 cm^{-1} . Die starken Streckschwingungsbanden der SbS_3 -Einheiten dominieren die gemessenen Ramanspektren, siehe Abbildung 4.7. Sie liegen bei $333, 317$ und 301 cm^{-1} und sind damit leicht rotverschoben im Gegensatz zu anderen Sb-S-Streckschwingungen wie beispielsweise in molekularen $\text{Sb}(\text{SR})_3$ -Einheiten ($360 - 330 \text{ cm}^{-1}$)^[52-56]. Diese Rotverschiebung ist schon von anderen Verbindungen ($(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$, MnSb_2S_4 und Na_3SbS_3)^[52, 54, 57] bekannt und kommt von zusätzlichen Schwefelatomen, die in zweiter Koordinationssphäre ($d(\text{Sb-S}) = 3.72 - 3.89 \text{ \AA}$) zu die isolierten SbS_3 -Einheiten liegen. Im Gegensatz zu Cu_3SbS_3 , $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ und $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ kommt es bei Li_3SbS_3 zusätzlich zu einem Aufsplitten der Valenzbanden. Dies ist zurückzuführen auf eine Symmetrierniedrigung der SbS_3 -Einheiten von C_s nach C_1 .

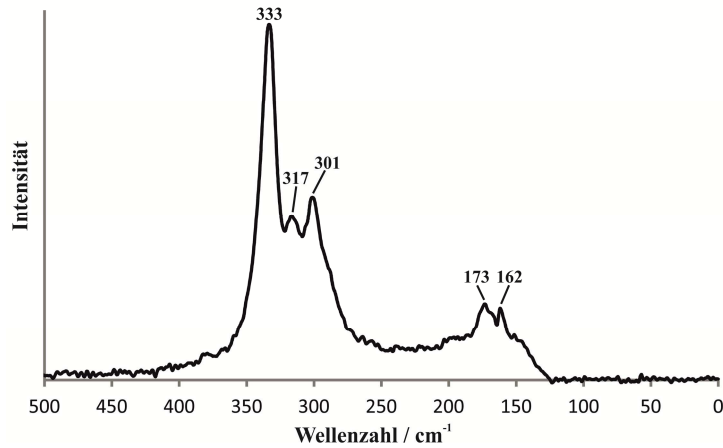


Abbildung 4.7 Das Ramanspektrum von Li_3SbS_3 wird dominiert von den starken Streckschwingungsbanden der SbS_3 -Einheiten.

4.2.6 Differenzthermoanalyse

Für DTA-Messungen wurde Li_3SbS_3 in einer Glovebox fein gemörsert, in Quarzampullen ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Die Messungen bestanden aus zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Li_3SbS_3 zeigt in den Aufheizkurven zwei endotherme Peaks, die mit Hilfe des Phasendiagramms einer peritektischen Zersetzung bei $523 \text{ }^\circ\text{C}$ und dem Schneiden der Liquiduskurve bei $561 \text{ }^\circ\text{C}$ zugeordnet werden können. Analog dazu befinden sich auch in den Abkühlkurven zwei exotherme Rekristallisationspeaks, die jedoch stark zu tieferen Temperaturen (481 und $497 \text{ }^\circ\text{C}$) verschoben sind. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine kinetische Hemmung des Systems bei der Rekristallisation. Die Aufheiz- und Abkühlkurven beider Zyklen sind identisch, der erste Zyklus ist in Abbildung 4.8 dargestellt. *Olivier-Fourcade et al.* charakterisierten 1983 auch zwei Phasenübergänge für Li_3SbS_3 .^[15] Den ersten bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ordneten sie einer Phasenumwandlung von $\alpha\text{-Li}_3\text{SbS}_3$ nach $\beta\text{-Li}_3\text{SbS}_3$ und den zweiten dem Schmelzpunkt ($560 \text{ }^\circ\text{C}$) der Verbindung zu. Diese Phasenumwandlung von der α - in die β -Modifikation wird aber nicht erklärt und es finden sich auch in der Literatur keine Daten zu $\beta\text{-Li}_3\text{SbS}_3$. In allen Darstellungsversuchen von Li_3SbS_3 dieser Arbeit wurde kein Anhaltspunkt für eine β -Modifikation gefunden, so dass die Existenz sehr stark angezweifelt wird. Bei Synthesetemperaturen zwischen 530 und $560 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem anschließendem Abschrecken in Eiswasser ist stets ein Gemisch aus Li_3SbS_3 und $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ entstanden. Aus diesem Grund wird der erste endotherme Peak auch einer peritektischen Zersetzung von Li_3SbS_3 in $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ und Schmelze zugewiesen.

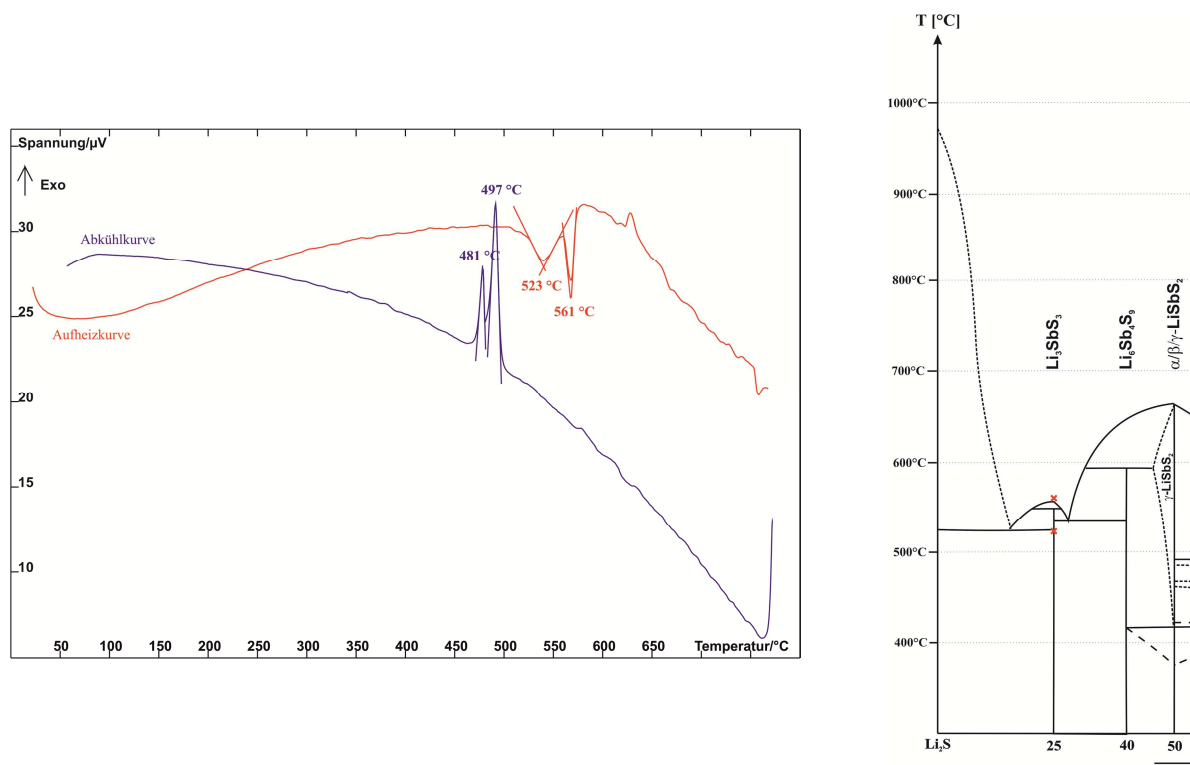


Abbildung 4.8 DTA-Messung von Li_3SbS_3 (links) und Einordnung der Phasenübergänge ins Phasendiagramm von *Olivier-Fourcade et al.*^[15] (rechts).

4.3 $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$

4.3.1 Darstellung

Die Darstellung von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ erfolgte aus den Edukten Li_2S und Sb_2S_3 in einem molaren Verhältnis von 1.3:1.0. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in graphitierte Ampullen überführt. Die Edukte wurden fünf Wochen bei 500 °C getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate lag jeweils bei 1 °C pro Minute.

4.3.2 Pulverdiffraktometrie

Das dunkelrote Produkt wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) und PSD gemessen. Das gemessene Pulverdiffraktogramm zeigt, dass $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ phasenrein entstanden ist, siehe Abbildung 4.9. Alle Reflexe können mit einer monoklinen C-zentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 12.765(2) \text{ \AA}$, $b = 11.6195(8) \text{ \AA}$, $c = 9.2564(9) \text{ \AA}$, $\beta = 119.665(6)^\circ$ und $V = 1193.0(2) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.4.2). 1983 charakterisierten *Olivier-Fourcade et al.* mittels Pulverdiffraktometrie eine Verbindung mit

der Zusammensetzung $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$. Aber wie schon bei Li_3SbS_3 fehlen auch hier wieder in der Literatur wie auch in dem dazu gehörigen Datenbankeintrag (ICDD PDF2[40-1332]) Angaben zu Gitterkonstanten oder Raumgruppe. Die Summenformeln von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ ($=\text{Li}_{5.46}\text{Sb}_{4.18}\text{S}_9$) und $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ sind jedoch sehr ähnlich und auch die Reflexpositionen des Datenbankeintrags von $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ stimmen gut mit denen des hier gemessenen Diffraktogramms von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ überein, Abbildung siehe Anhang A.4.2. Eine Einwaage der Edukte Li_2S und Sb_2S_3 in einem molaren Verhältnis von 1.5:1.0 ($=\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$) lieferte zudem stets ein Gemisch aus $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ und $\text{LiSbS}_2\text{-}m\text{C16}$. Bei der Verbindung $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ handelt es sich daher um $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$.

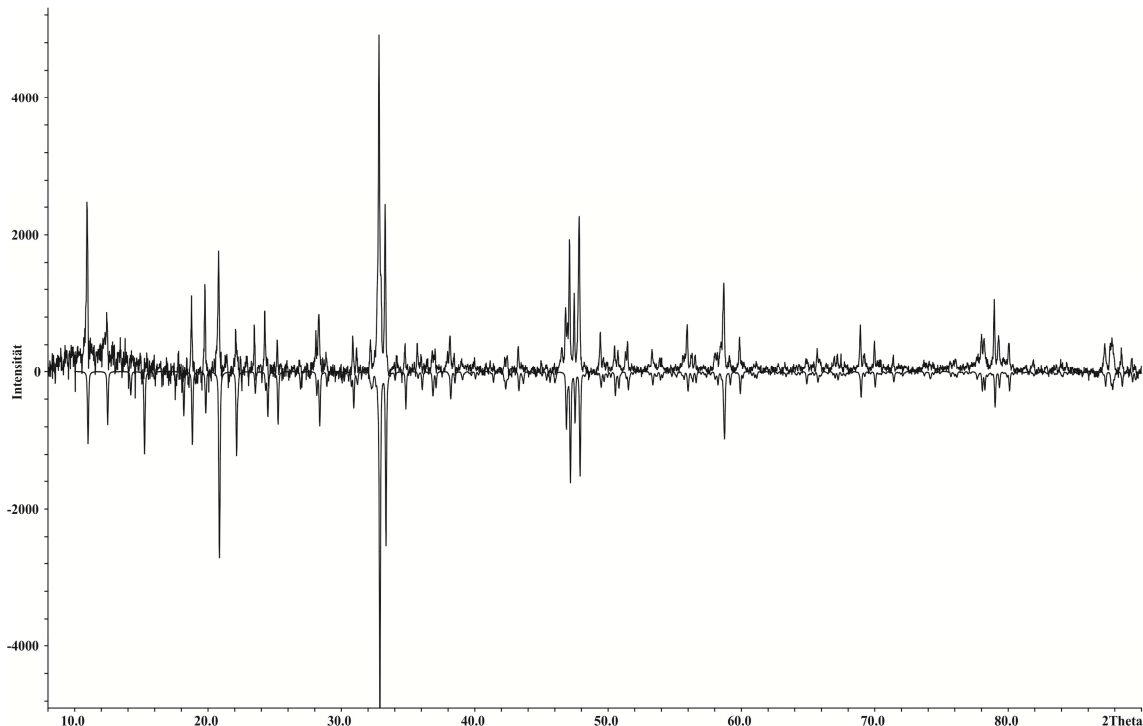


Abbildung 4.9 Vergleich von gemessenem (positive Intensität, untergrundkorrigiert) und aus Einkristalldaten berechnetem (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$.

4.3.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ wurde an einem Einkristall mittels Einkristallstrukturanalyse bei 123 K bestimmt. $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 12.7298(7) \text{ \AA}$, $b = 11.5837(4) \text{ \AA}$, $c = 9.2251(6) \text{ \AA}$, $\beta = 119.550(8) \text{ \AA}$, $V = 1183.4(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 8$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.6, die Atomlagen in Tabelle 4.5 und Auslenkungsparameter im Anhang A.4.2. Die Struktur von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ wurde schon früher am Arbeitskreis *Pfitzner* mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert, jedoch konnten die Lithiumatome nur mit einer starken Fehlordnung beschrieben werden.^[28] Eine Neubestimmung der Struktur liefert nun ein besseres Strukturmodell.

Tabelle 4.5 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$.

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	4i	1.0	0.69500(4)	0	0.31769(6)	0.0182(2)
Sb21	8j	0.655(7)	0.39918(8)	0.1579(1)	0.1071(1)	0.0193(3)
Sb22	8j	0.345*	0.4116(2)	0.1810(2)	0.0950(2)	0.0190(4)
Sb3/Li4	4i	0.25/0.75**	0.8928(1)	0	0.0817(2)	0.0191(3)
S1	4i	1.0	0.8812(1)	0	0.5771(2)	0.0184(3)
S2	4g	1.0	0	0.1544(1)	0	0.0250(4)
S3	8j	1.0	0.3233(1)	0.3114(1)	0.2070(2)	0.0294(3)
S4	8j	1.0	0.60160(9)	0.15952(9)	0.3926(1)	0.0197(3)
S5	4i	1.0	0.3025(2)	0	0.2021(2)	0.0259(4)
Li1	2d	1.0	1/2	0	1/2	0.027(4)
Li2	8j	1.0	0.1902(9)	0.1613(7)	0.294(1)	0.028(2)
Li3	4h	1.0	0	0.142(1)	1/2	0.028(3)

* $a[\text{Sb22}]=1-a[\text{Sb21}]$ ** Die Besetzungsfaktoren von Sb3 und Li4 wurden für eine elektroneutrale Verbindung auf diese Werte fixiert.

$\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ kristallisiert in einer NaCl-Überstruktur. Die Struktur ist aufgebaut aus einer vollbesetzten Antimonlage (Sb1), einer gesplitteten Antimonlage (Sb21, Sb22), einer mischbesetzten Antimon-/Lithiumlage (Sb3/Li4), drei vollbesetzten Lithiumlagen (Li1 – Li3) und fünf vollbesetzten Schwefellagen. Li1 und Li2 sind oktaedrisch von Schwefel koordiniert mit $d(\text{Li-S}) = 2.60 - 2.81 \text{ \AA}$. Li3 hingegen zeigt eine verzerrt oktaedrische Koordination mit Schwefel, die besser als 4+2 Koordination mit vier kürzeren Abständen ($d(\text{Li-S}) = 2.56 - 2.58 \text{ \AA}$) und zwei längeren ($d(\text{Li-S}) = 3.03 \text{ \AA}$) beschrieben wird. Die LiS_6 -Oktaeder sind, entsprechend der NaCl-Überstruktur, über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft. Die fehlgeordnete Sb3/Li4-Lage ist zu 25 % mit Antimon besetzt. Eine freie Verfeinerung der Besetzungsfaktoren von Sb3 ($a(\text{Sb3}) = 0.258(1)$) und Li4 ($a(\text{Li4}) = 0.742(1)$) liefert eine nahezu elektroneutrale Verbindung. Im letzten Schritt der Verfeinerung werden dennoch die Besetzungsfaktoren auf $a(\text{Sb3}) = 0.25$ und $a(\text{Li4}) = 0.75$ fixiert. Die R-Werte sind für die frei verfeinerten ($R_1, wR_2 = 0.0365, 0.0863$) und die fixierten Besetzungsfaktoren ($R_1, wR_2 = 0.0364, 0.0866$) identisch. Sb3/Li4 ist verzerrt oktaedrisch (5+1 Koordination) mit fünf kürzeren Abständen ($d(\text{Sb3/Li4-S}) = 2.57 - 2.81 \text{ \AA}$) und einem längeren ($d(\text{Sb3/Li4-S}) = 3.03 \text{ \AA}$) von Schwefel koordiniert. Die Abstände der mischbesetzten Lage liegen damit in der Größenordnung der anderen vollbesetzten Lithiumlagen. Die gesplittete Antimonlage (Sb21, Sb22) zeigt eine 3+2 Koordination mit drei kürzeren ($d(\text{Sb21,22-S}) = 2.40 - 2.63 \text{ \AA}$) und zwei längeren Abständen ($d(\text{Sb21,22-S}) = 2.91 - 2.94 \text{ \AA}$) zu Schwefel. Der Abstand zwischen den Splitatomen beträgt $d(\text{Sb21-Sb22}) = 0.36 \text{ \AA}$. Analog zu Sb21,22 zeigt auch die vollbesetzte Sb1-Lage eine 3+2 Koordination ($d(\text{Sb1-S}) = 2.40 - 2.47$ und 3.18 \AA) mit Schwefel. Diese längeren Sb-S Abstände werden als sekundäre Bindungen bezeichnet und treten auch in anderen Thioantimonaten^[54-57] auf. Der sterische Einfluss der freien $5s^2$ Elektronenpaare (E) der Antimonatome wird in dieser Struktur sehr deutlich. Sechs der trigonal bipyramidalen SbS_5E -Einheiten sind jeweils über die vier basalen Schwefelatome eckenverknüpft und um eine Leerstelle im Anionenteilgitter angeordnet, siehe Abbildung 4.10.

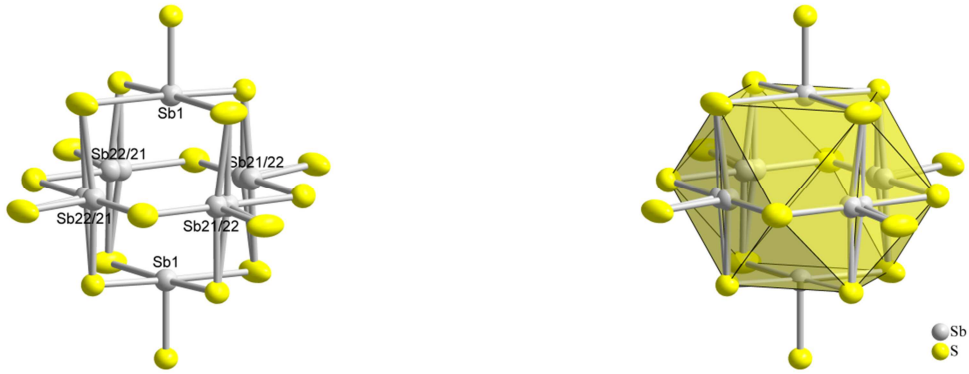


Abbildung 4.10 Sechs SbS_5 -Einheiten sind um eine Leerstelle im Anionenteilgitter angeordnet. Die Schwefelatome bilden dabei ein Kuboktaeder um diese Leerstelle.

Die Schwefelatome bilden dabei einen Kuboktaeder um diese Leerstelle und die freien $5s^2$ Elektronenpaare der Antimonatome zeigen alle in die Mitte. Der kürzeste Abstand benachbarter Antimonatome beträgt $d(\text{Sb-Sb}) = 3.47 \text{ \AA}$, der von gegenüberliegenden liegt bei $d(\text{Sb-Sb}) = 5.40 \text{ \AA}$. Die Leerstellen im Anionenteilgitter kommen auf acht Kantenmitten (0, 0.5, 0 und 0.5, 0, 0) der Zelle vor, so dass sich zwei Lücken pro Elementarzelle ergeben. Die Kuboktaeder um die Leerstellen und die Oktaeder der mischbesetzten Sb/Li-Lage sind über gemeinsame Flächen und Ecken miteinander verknüpft und sind schichtartig in der Struktur angeordnet. Die Schichten sind parallel zu (001), siehe Abbildung 4.11.

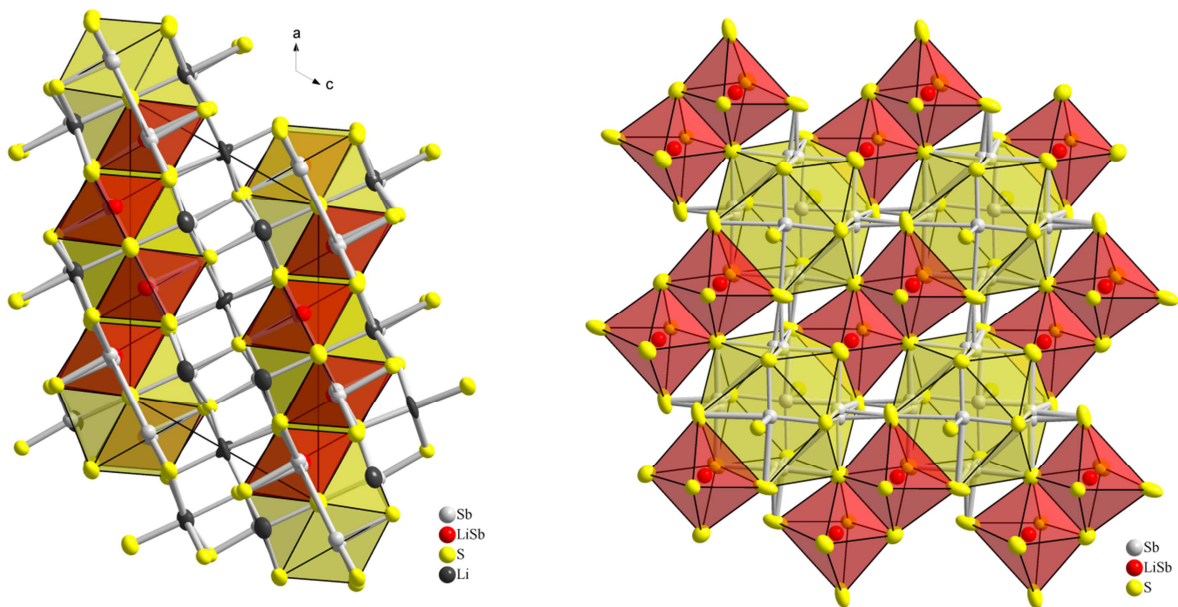


Abbildung 4.11 Schichten aus Kuboktaedern (gelb) um Leerstellen im Anionenteilgitter und Oktaedern (rot) um die mischbesetzte Sb_3/Li_4 -Lage parallel (001). Die Kuboktaeder und Oktaeder sind dabei über gemeinsame Flächen und Ecken miteinander verknüpft.

Tabelle 4.6 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$.

Verbindung	$\text{Li}_{2.125}\text{Sb}_{1.625}\text{S}_{3.5}$
Molmasse	$324.80 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a	$12.7298(7) \text{ \AA}$
b	$11.5837(4) \text{ \AA}$
c	$9.2251(6) \text{ \AA}$
β	$119.550(8)^\circ$
V, Z	$1183.4(1) \text{ \AA}^3, 8$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	8.534 mm^{-1}
ρ_{calc}	3.646 g cm^{-3}
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$6.6^\circ \leq 2\theta \leq 60.7^\circ$
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-15 \leq k \leq 15$ $-12 \leq l \leq 9$
Anzahl Reflexe, R_{int}	5328, 0.0428
unabhängige Reflexe	1714
Parameter	76
Strukturlösung	$SIR-2004$ ^[34]
Strukturverfeinerung	$ShelxL-2014$ ^[37]
GooF	1.052
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_i)$	0.0364, 0.0866
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0432, 0.0928
Restelektronendichte	$1.260, -1.560 \text{ e \AA}^{-3}$
Extinktionskoeffizient	$0.0016(1)$

4.3.4 Impedanzspektroskopie

Für die Impedanzmessungen wurde phasenreines $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 85 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$. Es wurden zwei Zyklen von 49 bis 291 °C in einem Frequenzbereich von 0.1 Hz – 1 MHz gemessen. Die Anregungsspannung war 100 mV. Für die Auswertung werden die Daten des zweiten Zyklus verwendet. Abbildung 4.13 zeigt die Bode-Diagramme aller Spektren im Temperaturbereich von 49 – 291 °C. Die Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet.

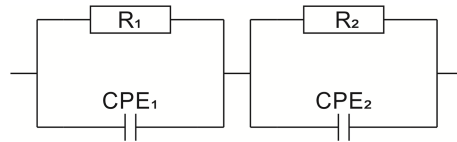


Abbildung 4.12 Für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild.

Das zweite RCPE-Glied simuliert die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Die Warburgdiffusion ist jedoch schlecht aufgelöst. Bei Temperaturen von $T < 139 \text{ }^\circ\text{C}$ kann man eher von dem Verhalten eines Halbleiters sprechen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ wird der Widerstand R_1 verwendet, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) der Probe berechnet werden. Diese liegt zwischen $\sigma = 2.9 \cdot 10^{-9} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $49 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\sigma = 8.0 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $291 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie E_A kann nun durch den Arrheniusplot ermittelt werden. Bei $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ können die Messwerte jedoch nicht mit nur einer Ausgleichsgerade beschrieben werden. Die erste Ausgleichsgerade beschreibt den Bereich bei niedrigen Temperaturen ($49 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$) und die zweite den bei hohen ($139 - 291 \text{ }^\circ\text{C}$). Der Schnittpunkt beider Gerade liegt ungefähr bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie liegt bei $E_A = 0.4 \text{ eV}$ ($49 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$) und $E_A = 0.6 \text{ eV}$ ($139 - 291 \text{ }^\circ\text{C}$), siehe Abbildung 4.13. Dieses Verhalten spricht für die Annahme, dass eine ionische Leitfähigkeit erst bei Temperaturen $T > 130 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnt.

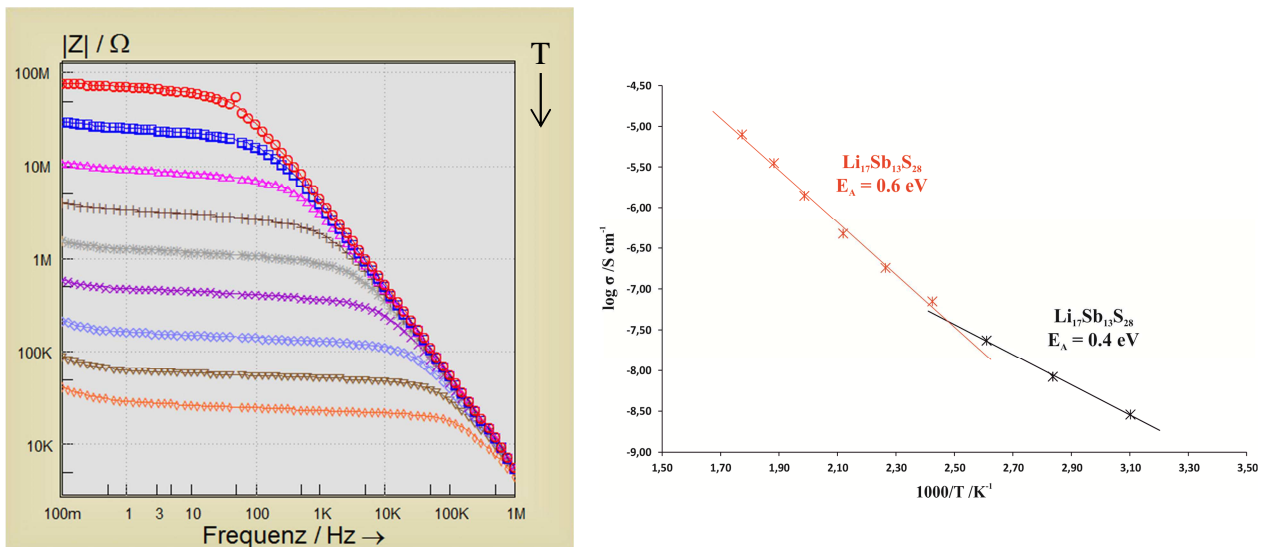


Abbildung 4.13 Bode-Diagramm der Impedanzspektren im Temperaturbereich von $49 - 291 \text{ }^\circ\text{C}$ (links) und zugehöriger Arrheniusplot (rechts). Bei Temperaturen von $49 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ (schwarz) beträgt $E_A = 0.4 \text{ eV}$ und bei Temperaturen von $139 - 291 \text{ }^\circ\text{C}$ (rot) ist $E_A = 0.6 \text{ eV}$.

4.3.5 Ramanspektroskopie

$\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ wurde für die Ramanmessungen in einer Glovebox in Duranglaskapillaren ($\varnothing = 1.5 \text{ mm}$) eingefüllt und abgeschmolzen. Die Auflösung der Spektren betrug 2 cm^{-1} . Wie schon

bei Li_3SbS_3 dominieren auch hier die starken Sb-S Streckschwingungsbanden der SbS_5E -Einheiten die gemessenen Ramanspektren, siehe Abbildung 4.14. Sie liegen bei 341 und 315 cm^{-1} und sind damit vergleichbar mit denen von Li_3SbS_3 (333, 317 und 301 cm^{-1}). Die leichte Rotverschiebung im Gegensatz zu anderen Sb-S-Streckschwingungen (360 – 330 cm^{-1})^[52-56] kommt von den sekundären Bindungen ($d(\text{Sb-S}) = 2.91 - 3.18 \text{ \AA}$).

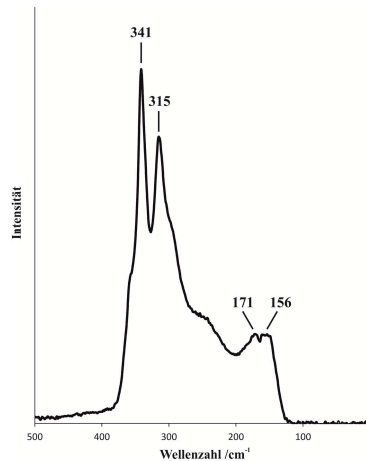


Abbildung 4.14 Das Ramanspektrum von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ wird dominiert von den starken Sb-S Streckschwingungsbanden der SbS_5E -Einheiten.

4.3.6 Differenzthermoanalyse

Für DTA-Messungen wurde $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ in einer Glovebox fein gemörsert, in Quarzampullen ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Die Messungen bestanden aus zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ zeigt in den Aufheizkurven zwei endotherme Peaks die mit Hilfe des Phasendiagramms einer peritektischen Zersetzung von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ in $\gamma\text{-LiSbS}_2$ und Schmelze bei 581 $^{\circ}\text{C}$ und dem Schneiden der Liquiduskurve bei 637 $^{\circ}\text{C}$ zugeordnet werden können. Analog dazu befinden sich auch in den Abkühlkurven zwei exotherme Rekristallisationspeaks bei 577 und 659 $^{\circ}\text{C}$. Die Aufheiz- und Abkühlkurven beider Zyklen sind identisch, der erste Zyklus ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Der Rekristallisationspeak bei 659 $^{\circ}\text{C}$ liegt zwar ca. 20 $^{\circ}\text{C}$ höher als der entsprechende Peak in der Aufheizkurve (637 $^{\circ}\text{C}$), passt aber sehr gut mit der für diese Zusammensetzung bestimmten Liquiduskurve von *Olivier-Fourcade et al.* überein.

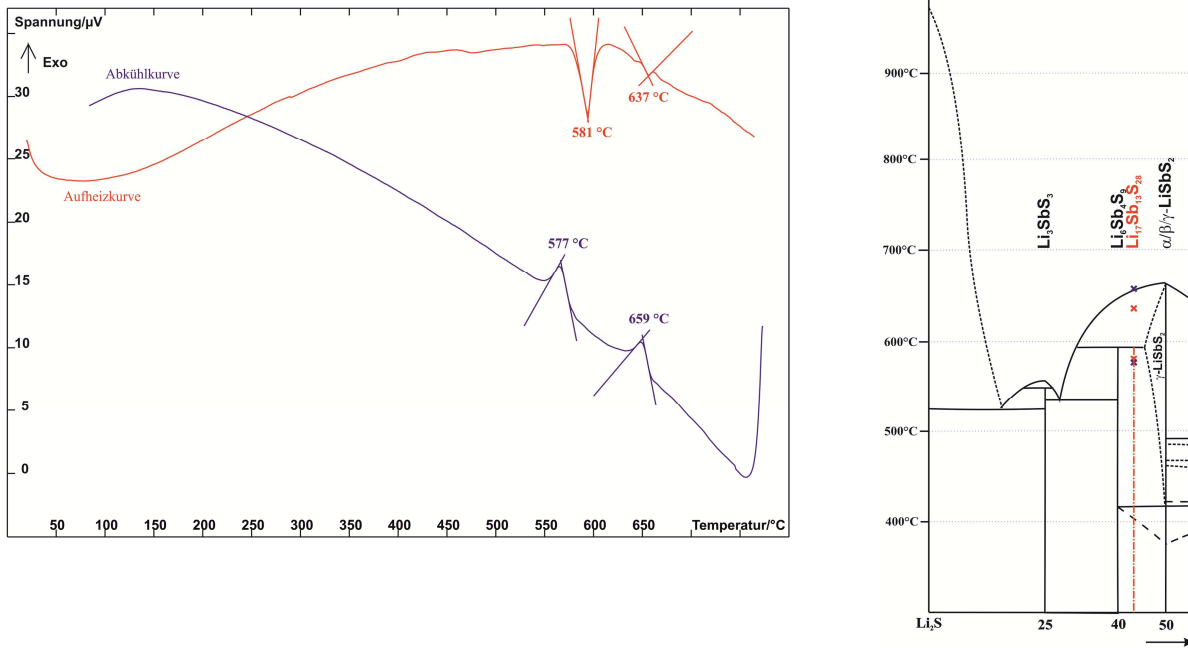


Abbildung 4.15 DTA-Messung von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ (links) und Einordnung der Phasenübergänge ins Phasendiagramm von *Olivier-Fourcade et al.*^[15] (rechts).

4.4 $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

4.4.1 Darstellung

Die Darstellung von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ erfolgte aus den Edukten Li_2S und Sb_2S_3 in einem molaren Verhältnis von 1.36:1.00. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in graphitierte Ampullen überführt. Die Edukte wurden drei Wochen bei 500 °C getempert und anschließend in Eiswasser abgeschreckt.

4.4.2 Pulverdiffraktometrie

Das rotbraune Produkt wurden in einer Glovebox fein gemörsert, zwischen zwei Streifen Tesafilm[®] fixiert und an einem STOE STADI P mit $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) und PSD gemessen. Das gemessene Pulverdiffraktogramm zeigt neben den Eigenreflexen des Tesafilm[®] phasenreines $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$, siehe Abbildung 4.16. Alle Reflexe können mit einer trigonal *R*-zentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 13.908(2) \text{ \AA}$, $c = 9.211(1) \text{ \AA}$ und $V = 1542.8(4) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.4.3).

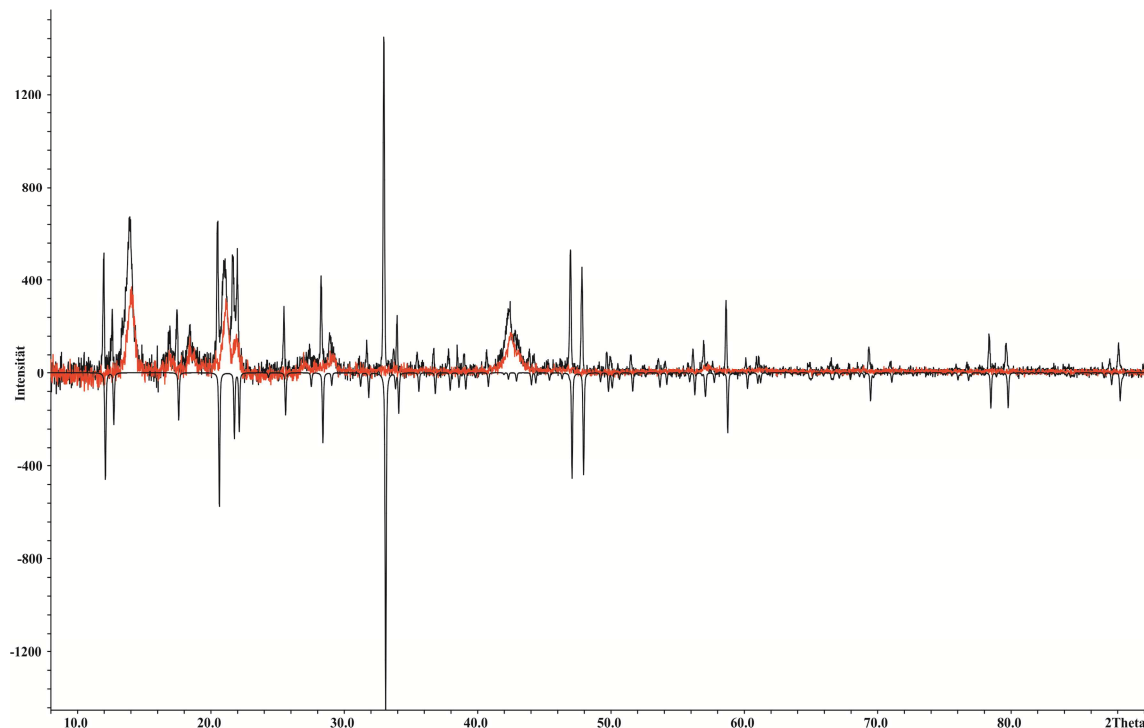


Abbildung 4.16 Vergleich von gemessenem (positive Intensität, schwarz, untergrundkorrigiert) und aus Einkristalldaten berechnetem (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$. Das in rot dargestellte Diffraktogramm gehört zu zwei aufeinander geklebten Streifen Tesafilm®.

4.4.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ wurde an einem Einkristall mittels Einkristallstrukturanalyse bei 293 K bestimmt. $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ kristallisiert in der trigonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Gitterkonstanten $a = 13.972(2) \text{ \AA}$, $c = 9.241(1) \text{ \AA}$, $V = 1562.3(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 18$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.9, die Atomlagen in Tabelle 4.7 und Auslenkungsparameter im Anhang A.4.3.

Tabelle 4.7 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$.

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Sb1/Li1	18f	0.9165/0.0835(2) ^a	0.61076(2)	0.15819(2)	0.00948(3)	0.0224(1)
S1	18f	1.0	0.49229(6)	0.20714(6)	0.1588(1)	0.0225(2)
S2	18f	1.0	0.57696(7)	0.00031(8)	0.15750(9)	0.0235(2)
Li2	18f	1.0	0.9223(6)	0.2372(6)	-0.0030(7)	0.036(2)
Li3	3a	1.0	2/3	1/3	1/3	0.040(4)

^a $a[\text{Li1}] = 2.833 - 3a[\text{Sb1}]$

$\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ kristallisiert wie schon $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ in einer NaCl-Überstruktur. Die Struktur ist aufgebaut aus einer mischbesetzten Antimon-/Lithiumlage (Sb1/Li1), zwei vollbesetzten Lithiumlagen (Li2 und Li3) und zwei vollbesetzten Schwefellagen. Li2 und Li3 sind oktaedrisch von Schwefel koordiniert mit $d(\text{Li-S}) = 2.62 - 2.89 \text{ \AA}$. Die fehlgeordnete Sb1/Li1-Lage ist statistisch zu 8.35(2) % mit Lithium besetzt. Die Besetzungsfaktoren von Sb1 und Li1 werden

bei der Verfeinerung über die Gleichung $a[\text{Li}1]=2.833-3a[\text{Sb}1]$ miteinander verknüpft, um eine elektroneutrale Verbindung zu gewährleisten. $\text{Sb}1/\text{Li}1$ zeigt eine 3+2 Koordination mit Schwefel. Die drei kürzeren Bindungen liegen zwischen $d(\text{Sb}1/\text{Li}1-\text{S}) = 2.43 - 2.65 \text{ \AA}$ und die zwei längeren zwischen $d(\text{Sb}1/\text{Li}1-\text{S}) = 2.89 - 3.16 \text{ \AA}$. Die Bindungsabstände der mischbesetzten $\text{Sb}1/\text{Li}1$ -Lage liegen damit in der Größenordnung der vollbesetzten Antimonlagen in $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ ($d(\text{Sb}1-\text{S}) = 2.40 - 2.47$ und 3.18 \AA). Der sterische Einfluss der freien $5s^2$ Elektronenpaare (E) der Antimonatome wird auch in dieser Struktur sehr deutlich. Sechs der trigonal bipyramidalen SbS_5E -Einheiten ordnen sich analog zu $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ um eine Leerstelle im Anionenteilgitter, siehe Abbildung 4.17. Die Schwefelatome bilden dabei die Form eines Kuboktaeders um diese Leerstelle und die freien $5s^2$ Elektronenpaare der Antimonatome zeigen alle in die Mitte. Der kürzeste Abstand benachbarter Antimonatome beträgt $d(\text{Sb}-\text{Sb}) = 3.75 \text{ \AA}$, der von gegenüberliegenden liegt bei $d(\text{Sb}-\text{Sb}) = 5.42 \text{ \AA}$. Die Leerstellen im Anionenteilgitter liegen bei $0, 0, 1/2$ und $1/3, 2/3, 1/6$, so dass sich drei Lücken pro Elementarzelle ergeben.

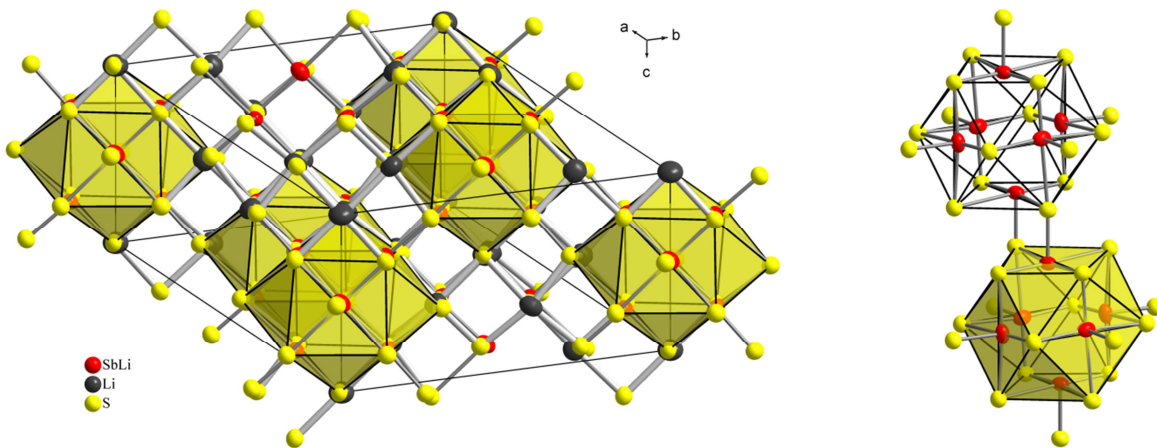


Abbildung 4.17 $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ kristallisiert in einer NaCl-Überstruktur. Sechs trigonal bipyramidale SbS_5E -Einheiten sind um eine Leerstelle im Anionenteilgitter angeordnet. Die Schwefelatome bilden dabei ein Kuboktaeder um diese Leerstelle.

Olivier-Fourcade et al. charakterisierten 1983 „ β - LiSbS_2 “ mittels Einkristallstrukturanalyse. Die Gitterparameter von „ β - LiSbS_2 “ bestimmten sie zu $a = 13.902(2) \text{ \AA}$, $c = 9.207(1) \text{ \AA}$, $V = 1541 \text{ \AA}^3$ und $Z = 18$. Diese stimmen gut mit den in dieser Arbeit von $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ gemessenen überein ($a = 13.972(2) \text{ \AA}$, $c = 9.241(1) \text{ \AA}$, $V = 1562.3(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 18$). Eine Neubestimmung der Kristallstruktur von „ β - LiSbS_2 “ zeigt, dass die Zusammensetzung mit $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ auf der lithiumreicheren Seite des Phasendiagramms liegt. Es befindet sich auf der Wyckoffposition $3a$ eine weitere Lithiumlage in der Struktur und die Antimonlage ist zu $8.35(2) \%$ mit Lithium mischbesetzt, siehe Tabelle 4.8. „ β - LiSbS_2 “ konnte im Rahmen dieser Arbeit bei keinem stöchiometrischen Darstellungsversuch als Produkt erhalten werden. Dies lässt vermuten, dass es sich bei „ β - LiSbS_2 “ um $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ handelt.

Tabelle 4.8 Vergleich der kristallographischen Punktlagen in $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ und „ β - LiSbS_2 “.

	$\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$		„ β - LiSbS_2 “ ^[16]
	Wyck.	Occ.	Occ.
Sb1/Li1	18f	0.9165/0.0835(2)	1.0/0.0
S1	18f	1.0	1.0
S2	18f	1.0	1.0
Li2	18f	1.0	1.0
Li3	3a	1.0	---

Tabelle 4.9 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$.

Verbindung	$\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$
Molmasse	184.40 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
<i>a</i>	13.972(2) Å
<i>c</i>	9.241(1)
<i>V</i> , <i>Z</i>	1562.3(4) Å ³ , 18
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	8.221 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3.528 g cm ⁻³
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch, <i>X-RED</i> ^[58] und <i>X-SHAPE</i> ^[59]
Temperatur	293 K
2θ -Bereich	$5.6^\circ \leq 2\theta \leq 55.1^\circ$
<i>hkl</i> -Bereich	$-18 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe, R_{int}	8746, 0.0412
unabhängige Reflexe	779
Parameter, Restraints	42, 2
Strukturlösung	<i>SIR-92</i> ^[33]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL-2014</i> ^[37]
GooF	1.219
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma_i$)	0.0223, 0.0524
R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	0.0234, 0.0529
Restelektronendichte	1.152, -0.736 e Å ⁻³
Extinktionskoeffizient	0.0031(2)

4.4.4 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Messung wurde phasenreines $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 86 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$. Es wurden zwei Zyklen von 59 bis 296 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 1 MHz gemessen. Die Anregungsspannung war 100 mV. Für die Auswertung werden die Daten des zweiten Zyklus verwendet. Die Nyquist-Diagramme zeigen das typische Verhalten eines Ionenleiters, bestehend aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen, der den Bulkwiderstand widerspiegelt, und Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen, siehe Abbildung 4.18. Der Bulkwiderstand von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ wird durch Extrapolation des Halbkreises auf die x-Achse bestimmt und mit Hilfe der Probengeometrie in die spezifische Leitfähigkeit (σ) umgerechnet. Diese liegt für $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ zwischen $\sigma = 3.2 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 59 °C und $\sigma = 1.7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 296 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und liegt bei $E_A = 0.6 \text{ eV}$, siehe Abbildung 4.18.

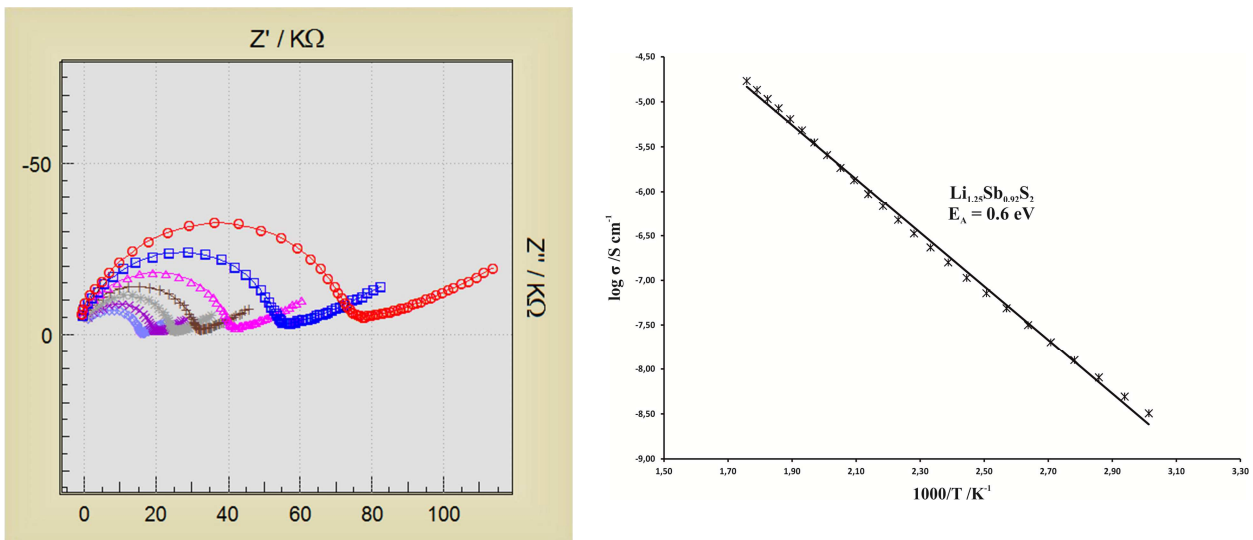


Abbildung 4.18 Nyquist-Diagramm der Impedanzspektren im Temperaturbereich von 235 – 296 °C (links) und zugehöriger Arrheniusplot aller Daten (rechts).

4.4.5 Ramanspektroskopie

$\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ wurde für die Ramanmessungen in einer Glovebox in Duranglaskapillaren ($\varnothing = 1.5 \text{ mm}$) eingefüllt und abgeschmolzen. Die Auflösung der Spektren betrug 2 cm^{-1} . Auch bei diesem Thioantimonat dominiert die starke Sb-S Streckschwingungsbande die gemessenen Ramanspektren, siehe Abbildung 4.19. Sie liegt bei 336 cm^{-1} und passt damit sehr gut zur höherenergetischen Streckschwingungsbande von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ bei 341 cm^{-1} . In beiden Verbindungen zeigt Antimon eine 3+2 Koordination mit Schwefel. Die sekundären Bindungen liegen bei $d(\text{Sb-S}) = 2.91 - 3.18 \text{ \AA}$ ($\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$) und $d(\text{Sb-S}) = 2.89 - 3.16 \text{ \AA}$ ($\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$) und definieren auch hier wieder die Lage der Sb-S Streckschwingungsbande.

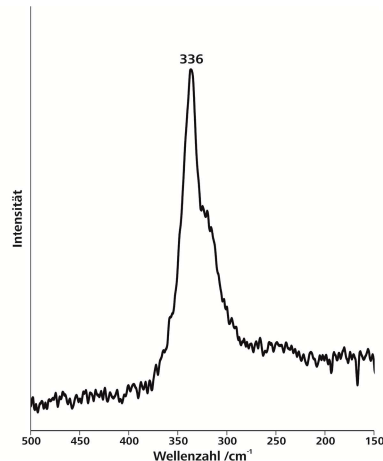


Abbildung 4.19 Das Ramanspektrum von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ wird dominiert von der starken Sb-S Streckschwingungsbande der SbS_5E -Einheiten.

4.4.6 Differenzthermoanalyse

Für DTA-Messungen wurde $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ in einer Glovebox fein gemörsert, in Quarzampullen ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Die Messungen bestanden aus zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ zeigt in der ersten Aufheizkurve einen endothermen Peak bei $584 \text{ }^\circ\text{C}$ der analog zu $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ einer peritektischen Zersetzung von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ in $\gamma\text{-LiSbS}_2$ und Schmelze entspricht. Dieses Peritektikum liegt bei $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ und $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ in allen DTA-Kurven bei ca. $580 \text{ }^\circ\text{C}$. Die erste Abkühlkurve zeigt neben dem peritektischen Punkt ($580 \text{ }^\circ\text{C}$) einen weiteren exothermen Peak bei $481 \text{ }^\circ\text{C}$. Dieser kann einem weiteren Peritektikum bestehend aus $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ und Schmelze zugeordnet werden und würde die Isotherme zu Li_3SbS_3 bilden. Die zweite Aufheizkurve beinhaltet im Gegensatz zur ersten diesen zusätzlichen Peak (endotherm) bei $513 \text{ }^\circ\text{C}$. Die zweite Abkühlkurve ist analog zu ersten und ist in Abbildung 4.20 nicht dargestellt. Ein Schneiden der Liquiduskurve ist in allen DTA-Kurven nicht erkennbar.

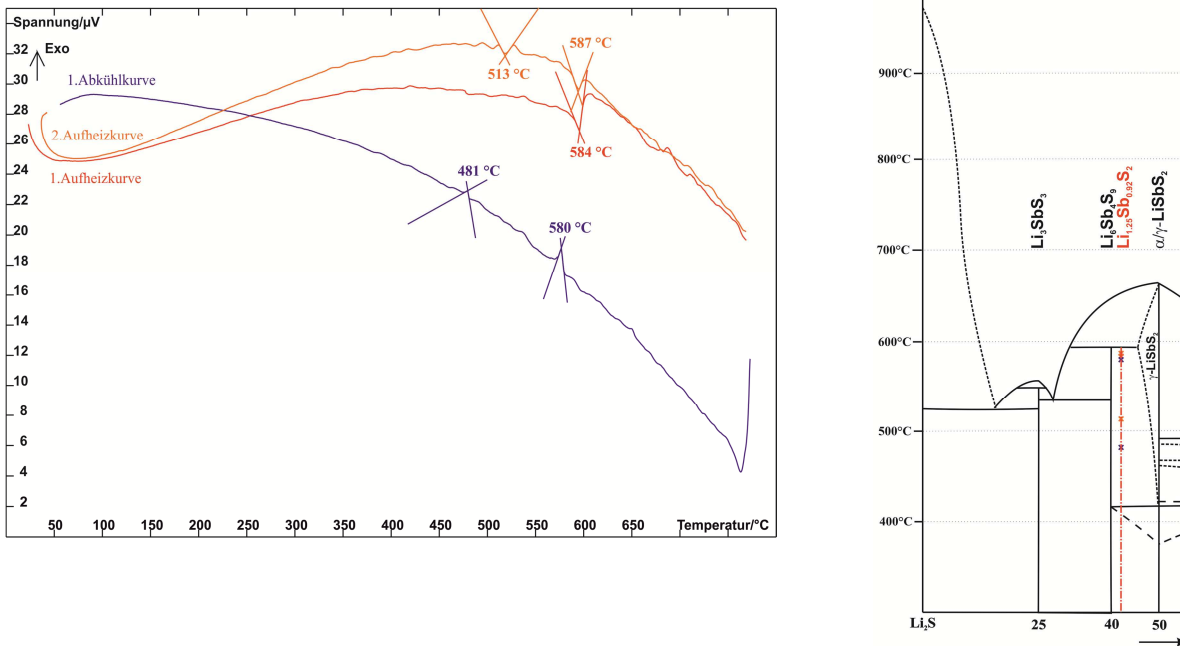


Abbildung 4.20 DTA-Messung von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ (links) und Einordnung der Phasenübergänge ins Phasendiagramm von Olivier-Fourcade et al.^[15] (rechts).

4.5 $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$

Die bisherige Unterscheidung der LiSbS_2 -Modifikationen erfolgte anhand griechischer Buchstaben. Die IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) empfiehlt jedoch diese Art der Nomenklatur nicht zu verwenden. Aus diesem Grund und für eine bessere systematische Einordnung werden von nun an die Modifikationen durch Anhängen ihrer Pearsonsymbole unterschieden. Somit lauten die Bezeichnungen $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ ($\alpha\text{-LiSbS}_2$) und $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ ($\gamma\text{-LiSbS}_2$).

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen an $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ wurden bereits in einer früheren Arbeit^[28] am Arbeitskreis Pfitzner durchgeführt und werden hier zur Vervollständigung des Phasendiagramms noch einmal aufgeführt.

4.5.1 Darstellung

Die Darstellung von LiSbS_2 -cF8 erfolgte aus den Edukten Li_2S und Sb_2S_3 in einem molaren Verhältnis von 1:1. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in graphitierte Ampullen überführt. Die Edukte wurden drei Wochen bei 600 °C getempert und anschließend in Eiswasser abgeschreckt.

4.5.2 Pulverdiffraktometrie

Das dunkelrote Produkt wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) und PSD gemessen. LiSbS_2 -cF8 ist phasenrein entstanden, siehe Abbildung 4.21. Alle Reflexe können mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerte Gitterkonstante ist $a = 5.5666(5) \text{ \AA}$ und $V = 172.49(3) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.4.4) und stimmt sehr gut mit der von *Olivier-Fourcade et al.* überein ($a = 5.566 \text{ \AA}$)^[15].

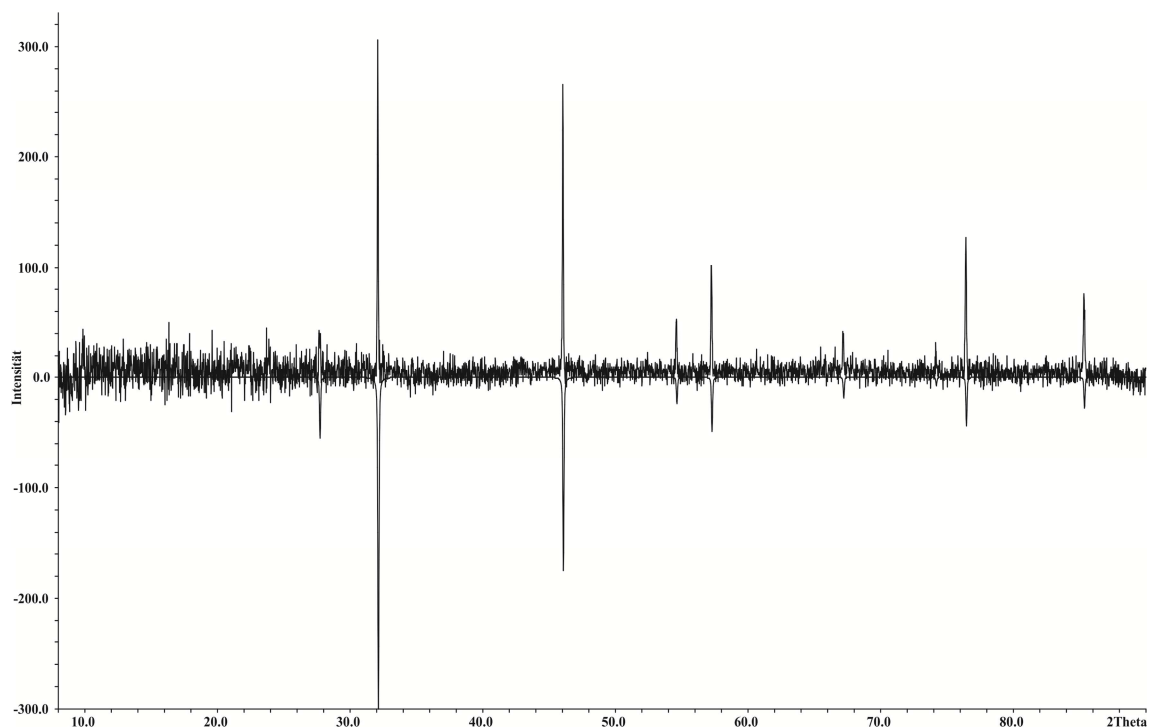


Abbildung 4.21 Vergleich von gemessenem (positive Intensität, untergrundkorrigiert) und aus Einkristalldaten berechnetem (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von LiSbS_2 -cF8.

4.5.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von LiSbS_2 -*cF8* wurde an einem Einkristall mittels Einkristallstrukturanalyse bei 293 K bestimmt. LiSbS_2 -*cF8* kristallisiert in der kubischen zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstante $a = 5.5825(6) \text{ \AA}$, $V = 173.97(6) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Im Beugungsbild sind keine Überstrukturreflexe oder diffuse Streuung erkennbar. 99.2 % der Reflexe können mit oben genannter, kubisch flächenzentrierter Zelle indiziert werden. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.11, die Atomlagen in Tabelle 4.10 und Auslenkungsparameter im Anhang A.4.4. Die Verbindung kristallisiert im NaCl-Strukturtyp, siehe Abbildung 4.22. Die Schwefelatome bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter in dem alle Oktaederlücken von Antimon und Lithium zu je 50 % mischbesetzt sind. Die Abstände betragen $d(\text{Sb1/Li1-S}) = 2.79 \text{ \AA}$.

Tabelle 4.10 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für LiSbS_2 -*cF8*.

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Sb1/Li1	4a	0.5/0.5*	0	0	0	0.0470(5)
S1	4b	1.0	1/2	1/2	1/2	0.0575(7)

* Die Besetzungsfaktoren von Sb1 und Li1 wurden für eine elektroneutrale Verbindung auf diese Werte fixiert.

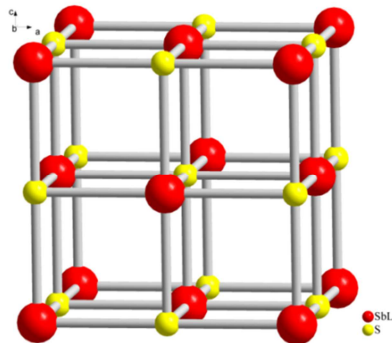


Abbildung 4.22 Die Elementarzelle von LiSbS_2 -*cF8*.

Tabelle 4.11 Kristallographische Daten von LiSbS_2 -*cF8*.

Verbindung	LiSbS_2
Molmasse	$192.81 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
a	$5.5825(6) \text{ \AA}$
V, Z	$173.97(6) \text{ \AA}^3, 2$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	8.836 mm^{-1}
ρ_{calc}	3.681 g cm^{-3}
Diffraktometer	STOE IPDS I
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	numerisch, <i>X-RED</i> ^[58] und <i>X-SHAPE</i> ^[59]
Temperatur	293 K
2θ -Bereich	$12.7^\circ \leq 2\theta \leq 54.6^\circ$
hkl -Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl Reflexe, R_{int}	481, 0.0515
unabhängige Reflexe	21
Parameter	3
Strukturlösung	<i>SIR-92</i> ^[33]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL-2014</i> ^[37]
Goof	1.294
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_i)$	0.0172, 0.0172
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0367, 0.0367
Restelektronendichte	$0.154, -0.398 \text{ e \AA}^{-3}$

4.5.4 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Messung wurde phasenreines LiSbS_2 -*cF8* in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Es wurden zwei Zyklen von 54 bis 199 °C in einem Frequenzbereich von 0.1 Hz – 4 MHz gemessen. Die Anregungsspannung war 100 mV. Für die Auswertung werden die Daten des zweiten Zyklus verwendet. Die Nyquist-Diagramme zeigen das Verhalten eines Halbleiters bestehend aus einem Halbkreis, siehe Abbildung 4.23. Eine Warburgdiffusion ist im gemessenen Temperaturbereich nicht erkennbar, weshalb es sich bei LiSbS_2 -*cF8* eher um einen Elektronenleiter handelt. Der Bulkwiderstand von LiSbS_2 -*cF8* wird durch Extrapolation des Halbkreises auf die x-Achse bestimmt und mit Hilfe der Probengeometrie in die spezifische Leitfähigkeit (σ) umgerechnet. Diese liegt für LiSbS_2 -*cF8* zwischen $\sigma = 5.9 \cdot 10^{-7} \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 54 °C und $\sigma = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ \Omega}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 199 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und liegt bei $E_A = 0.3 \text{ eV}$, siehe Abbildung 4.23.

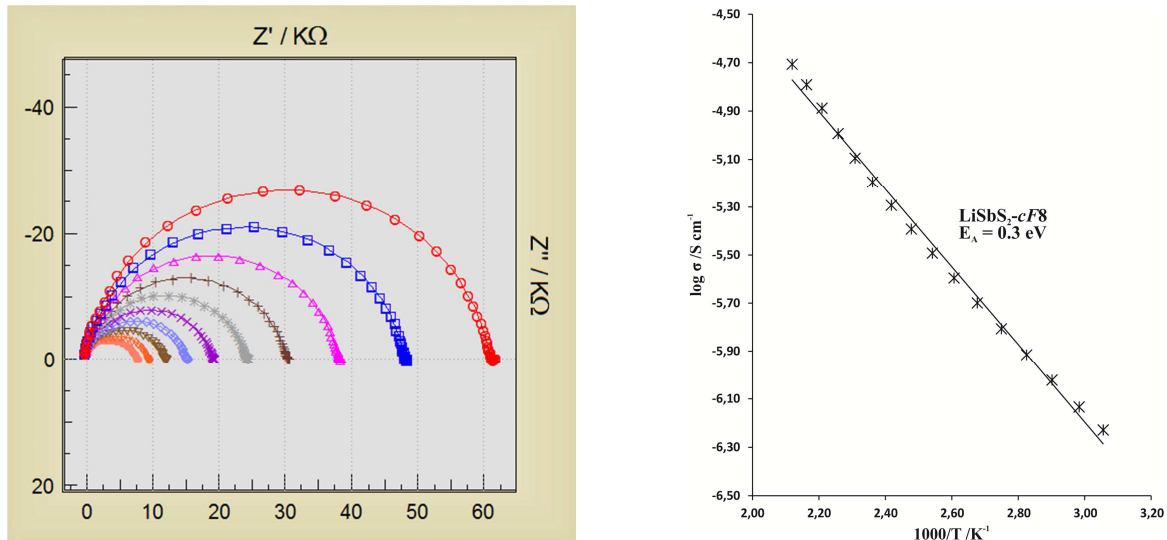


Abbildung 4.23 Nyquist-Diagramm der Impedanzspektren im Temperaturbereich von 111 – 199 °C (links) und zugehöriger Arrheniusplot aller Daten (rechts). Das Fehlen einer Warburgdiffusion im Nyquist-Diagramm spricht eher für das Verhalten eines Elektronenleiters.

4.5.5 Differenzthermoanalyse

Für DTA-Messungen wurde $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ in einer Glovebox fein gemörsert, in Quarzampullen ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Die Messungen bestanden aus zwei Aufheiz- und Abkühlzyklen mit einer Heizrate von $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ zeigt in den Aufheizkurven einen exothermen Peak bei $209 \text{ }^\circ\text{C}$, der der Phasenumwandlung von $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ in $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ entspricht, einen endothermen Peak bei $391 \text{ }^\circ\text{C}$, der der Rückumwandlung von $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ in $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ entspricht und einen weiteren endothermen Peak bei $647 \text{ }^\circ\text{C}$, der das Schneiden der Liquiduskurve widerspiegelt. In den Abkühlkurven erkennt man bei $663 \text{ }^\circ\text{C}$ die Rekristallisation von $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ und die anschließende Phasenumwandlung von $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ in $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ bei $475 \text{ }^\circ\text{C}$. Die beiden Aufheiz- und Abkühlzyklen sind identisch und jeweils der erste ist in Abbildung 4.24 dargestellt. *Olivier-Fourcade et al.* charakterisierten 1983 zwei Phasenübergänge für LiSbS_2 .^[15] Der erste bei $420 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt die Phasenumwandlung von $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ in $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ und der zweiten den Schmelzpunkt bei $670 \text{ }^\circ\text{C}$. Beide Werte stimmen mit den hier vorgestellten Ergebnissen gut überein.

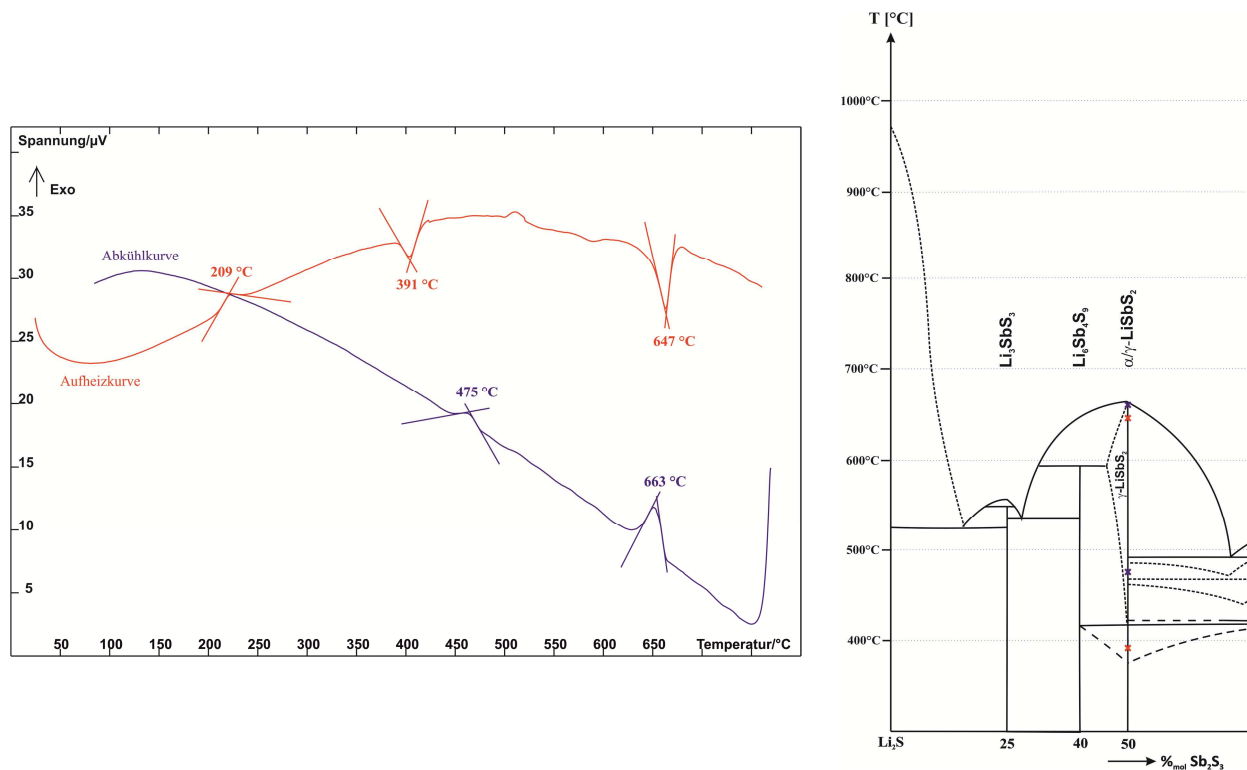


Abbildung 4.24 DTA-Messung von $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ (links) und Einordnung der Phasenübergänge ins Phasendiagramm von *Olivier-Fourcade et al.*^[15] (rechts).

4.6 $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$

4.6.1 Darstellung

Die Darstellung von $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ erfolgte aus den Edukten Li_2S und Sb_2S_3 in einem molaren Verhältnis von 1:1. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in Graphittiegel überführt. Die Edukte wurden zwei Wochen bei 900 °C getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 0.5 °C pro Minute. Alle Darstellungsversuche bei Temperaturen unter 650 °C lieferten keine phasenreinen Produkte.

4.6.2 Pulverdiffraktometrie

Das dunkelrote Produkt wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) und Mythen 1K Detektor gemessen. $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ ist phasenrein entstanden, siehe Abbildung 4.25. Alle Reflexe können mit einer monoklinen C-zentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 8.0205(8) \text{ \AA}$, $b = 7.9243(8) \text{ \AA}$, $c = 6.6987(7) \text{ \AA}$, $\beta = 126.303(6)^\circ$ und $V = 126.303(6) \text{ \AA}^3$ (Kapitel 4.6.3). *Olivier-Fourcade et al.* charakterisierten bereits 1983 $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ mittels Pulverdiffraktometrie.^[15] Es befinden sich, wie schon bei

Li_3SbS_3 und $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$, jedoch weder in der Literatur noch in dem dazu gehörigen Datenbankeintrag (ICDD PDF2[40-1331]) Angaben zu Gitterkonstanten oder Raumgruppe. Die Reflexpositionen des Datenbankeintrags stimmen nicht mit denen des hier gemessenen Diffraktogramms von LiSbS_2 -*mC16* überein (Abbildung siehe Anhang A.4.5) und lassen sich auch nicht mit einer Zelle indizieren. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Reflexe in dem Datenbankeintrag von „ α - LiSbS_2 “ (ICDD PDF2[40-1331]) zu mehr als einer Phase gehören und das hier beschriebene LiSbS_2 -*mC16* die bisher unbekannte „ α -Phase“ von LiSbS_2 ist.

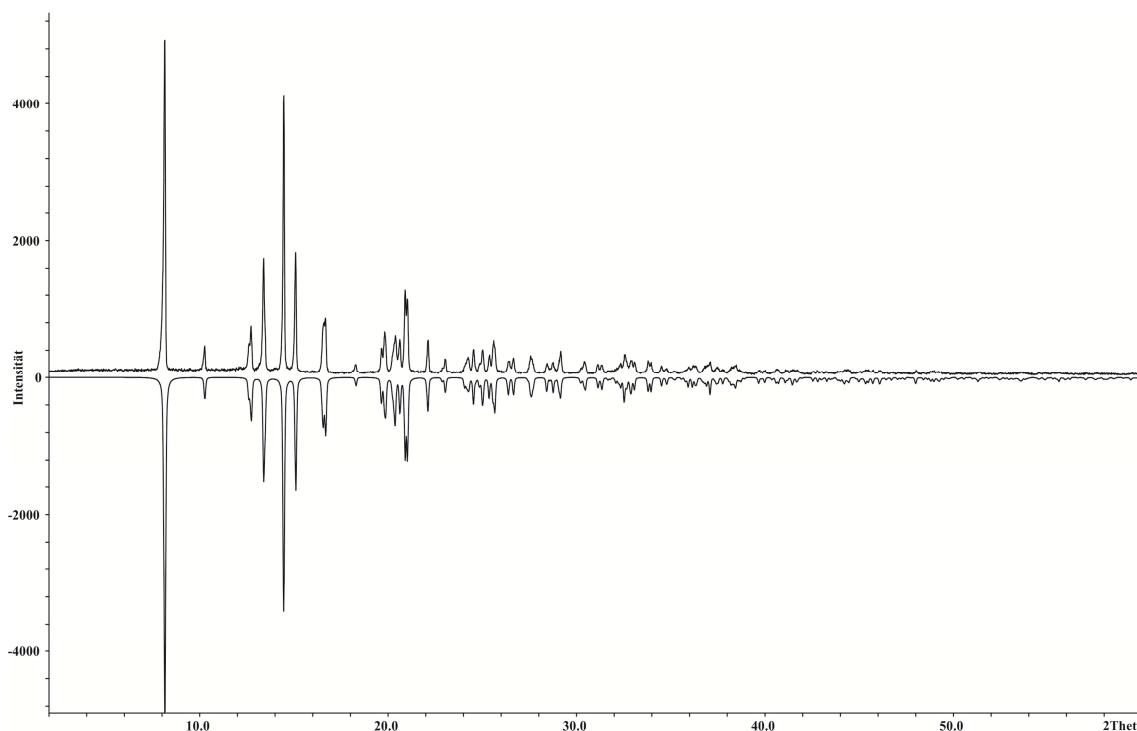


Abbildung 4.25 Vergleich von gemessenem (positive Intensität) und aus Pulverdaten berechnetem (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von LiSbS_2 -*mC16*.

4.6.3 Rietveldverfeinerung

Alle untersuchten Einkristalle von LiSbS_2 -*mC16* waren stets sehr verwachsen oder verzwilligt, weshalb eine Strukturlösung mittels Einkristallstrukturanalyse nicht möglich war. Die Qualität der Pulverdiffraktogramme ist aber ausreichend für eine Strukturlösung durch Rietveldverfeinerung.^[60] Die Darstellung von LiSbS_2 -*mC16* erfolgte für die Publikation^[60] aus den Edukten Li_2S , Sb und S. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in Graphittiegel überführt. Die Edukte wurden zwei Wochen bei 900 °C getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 0.5 °C pro Minute. Neben den Reflexen des Hauptprodukts LiSbS_2 -*mC16* sind noch kleine Reflexe einer Verunreinigung mit Schwefel erkennbar. Eine phasenreine Darstellung von LiSbS_2 -*mC16* ist erst zu einem späteren Zeitpunkt dieser Arbeit gelungen. Die Pulverdiffraktogramme für die Rietveldverfeinerung wurden an einem STOE STADI P mit $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) und Mythen 1K

Detektor bei 293 K gemessen. Der gemessene 2θ -Bereich war von $2.000 - 73.985^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.015° . Vier gemessene Diffraktogramme wurden anschließend für eine bessere Statistik aufsummiert.

Das Profil des Pulverdiffraktogramms wird mittels le Bail Algorithmus verfeinert. Der Untergrund wird mit einem Legendre-Polynom dritten Grades korrigiert und die Reflexprofile mit einer Pseudo-Voigt Profildfunktion und einem achtfachen FWHM (Full Width at Half Maximum) gefittet. Bei der Verfeinerung berücksichtigt werden die Profilparameter (GV , GW und LY), die Asymmetrie der Reflexprofile (H/L und S/L , verknüpft durch $H/L=S/L$), die Gitterkonstanten (a , b , c und β) und der Nullpunkt. Die 2θ -Bereiche mit den Reflexen der Verunreinigung (Schwefel) werden für die Verfeinerung nicht berücksichtigt. Das gemessene und gefittete Diffraktogramm von $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ ist in Abbildung 4.26 dargestellt, das komplette Diffraktogramm im Anhang A.4.5.

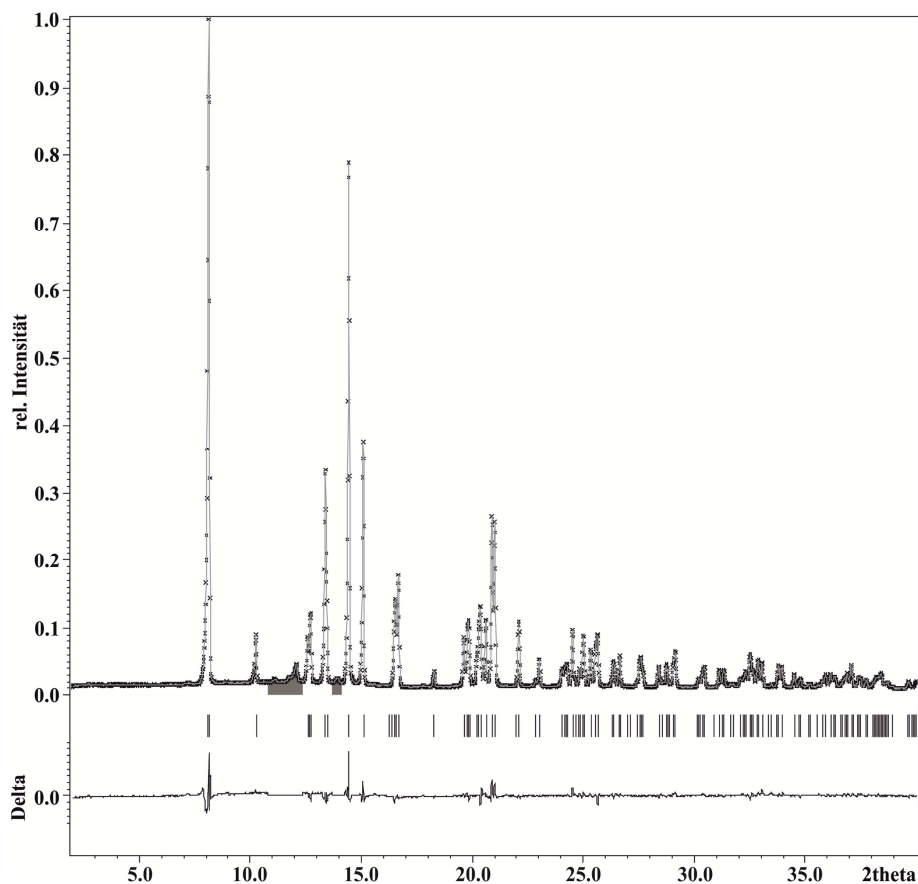


Abbildung 4.26 Ausschnitt aus dem gemessenen und gefitteten Diffraktogramm von $2.0^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$. Dargestellt sind die Messpunkte (x), der Fit (graue Linie) und das Differenzprofil. Die grauen Bereiche markieren die von der Verfeinerung ausgeschlossenen 2θ -Bereiche.

Anhand der Auslöschungsbedingungen kann $C2/c$ als richtige Raumgruppe mit *Jana2006*^[38] bestimmt werden. Die Strukturlösung erfolgt mit dem in *Jana2006* implementierten *Superflip*^[35], die Verfeinerung mit dem implementierten Rietveldalgorithmus. Die Position aller Atome und die anisotropen Auslenkungsparameter von Antimon und Schwefel werden verfeinert. Der isotrope Auslenkungsparameter von Lithium wird im letzten Schritt der Verfeinerung auf einen

physikalisch sinnvollen Wert von $U_{iso} = 0.03 \text{ \AA}^2$ fixiert. Die Position von Lithium kann aber eindeutig in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden. Eine Verfeinerung ohne Lithium hat einen signifikanten Anstieg der R-Werte und ein Maximum der Restelektronendicht an der Position von Lithium zur Folge. Das Profil des Diffraktogramms kann basierend auf 4800 Messpunkten zu R-Werten von $R_p = 5.40 \%$ und $wR_p = 7.21 \%$ (erwartet 3.46%) verfeinert werden. Die Strukturlösung liefert anschließend Werte von $R_{obs} (R_{all}) = 3.69 \%$ (4.88%) und $wR_{obs} (wR_{all}) = 3.45 \%$ (3.89%).

LiSbS_2 - $mC16$ kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten $a = 8.0205(8) \text{ \AA}$, $b = 7.9243(8) \text{ \AA}$, $c = 6.6987(7) \text{ \AA}$, $\beta = 126.303(6)^\circ$, $V = 126.303(6) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.15, die Atomlagen in Tabelle 4.12 und Auslenkungsparameter im Anhang A.4.5.

Tabelle 4.12 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für LiSbS_2 - $mC16$.

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	4e	0	0.358(1)	1/4	0.015(3)
S1	8f	0.777(2)	0.154(3)	0.262(2)	0.017(9)
Li1	4e	0	0.12(3)	3/4	0.03*

* $U_{eq}(\text{Li1})$ ist auf diesen Wert fixiert.

Die Verbindung kristallisiert in einer geordneten NaCl-Überstruktur, siehe Abbildung 4.27. Antimon und Lithium liegen auf zwei verschiedenen kristallographischen Punktlagen, die beide vollbesetzt sind. Lithium ist verzerrt oktaedrisch von Schwefel koordiniert. Die Abstände liegen zwischen $2.66 \text{ \AA} \leq d(\text{Li-S}) \leq 2.9 \text{ \AA}$. Antimon hingegen zeigt eine 2+2+2 Koordination mit Schwefel. Die Abstände sind $d(\text{Sb-S}) = 2.45, 2.77$ und 3.20 \AA .

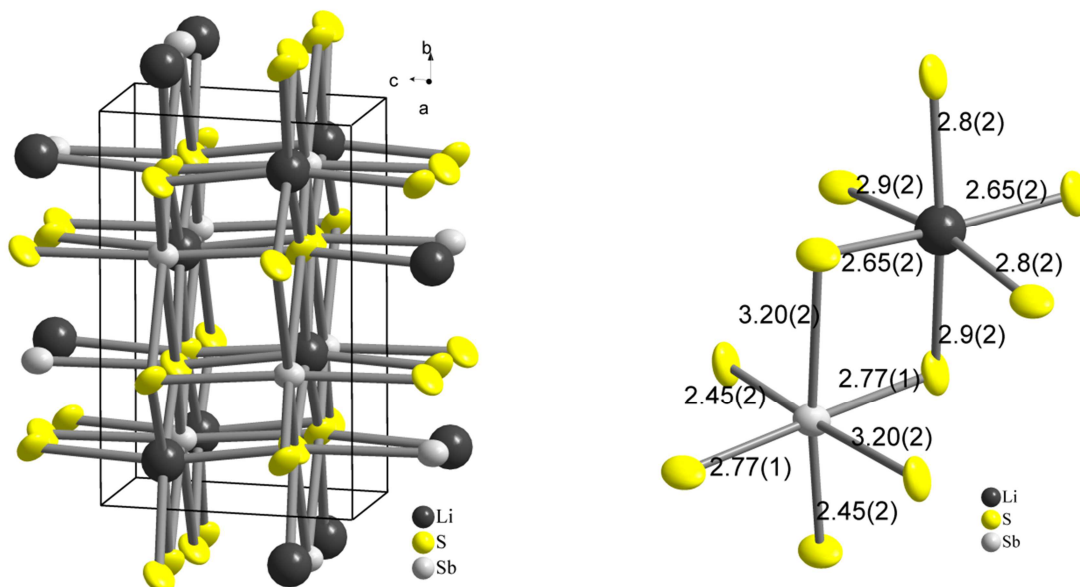


Abbildung 4.27 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von LiSbS_2 - $mC16$ (links) und oktaedrische Koordination von Antimon und Lithium.

Die Struktur von LiSbS_2 -*mC16* passt damit sehr gut zu anderen literaturbekannten Alkalithioantimonaten. Sowohl NaSbS_2 -*mC16*^[61] wie auch KSbS_2 -*mC16*^[62] kristallisieren in der Raumgruppe *C2/c* und zeigen ähnliche Zellparameter, siehe Tabelle 4.13. Die Alkalimetallkationen sind leicht verzerrt von Schwefel koordiniert und die Abstände $d(\text{M}^{\text{I}}\text{-S})$ steigen erwartungsgemäß von Lithium zu Kalium, siehe Tabelle 4.14. Antimon hingegen zeigt eine 2+2+2 Koordination mit Schwefel. Die vier kürzeren Abstände liegen dabei in der Größenordnung normaler Sb-S-Abstände und sind in allen drei Verbindungen nahezu identisch. Die zwei längeren Abstände (sekundäre Bindungen) steigen jedoch von LiSbS_2 -*mC16* ($d(\text{Sb-S}) = 3.20 \text{ \AA}$) zu KSbS_2 -*mC16* ($d(\text{Sb-S}) = 3.89 \text{ \AA}$) sehr stark an. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die steigende Ionizität von LiSbS_2 -*mC16* zu KSbS_2 -*mC16*. Diese längeren sekundären Bindungen bei der Kaliumverbindung könnten auch der Grund dafür sein, dass nur die leichten Alkalimetalle $\text{M}^{\text{I}}\text{SbQ}_2$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, Q} = \text{S, Se}$) zusätzlich eine kubische NaCl-Struktur mit fehlgeordnetem Alkalimetall und Antimon bilden.

Tabelle 4.13 Vergleich der Zellparameter von $\text{M}^{\text{I}}\text{SbS}_2$ -*mC16* ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$).

	LiSbS_2	NaSbS_2 ^[61]	KSbS_2 ^[62]
Raumgruppe		<i>C2/c</i>	
a [\AA]	8.0205(8)	8.232(1)	8.75(1)
b [\AA]	7.9243(8)	8.252(2)	8.98(1)
c [\AA]	6.6987(7)	6.836(1)	6.84(1)
β [$^\circ$]	126.303(6)	124.28(1)	121.6(1)
V [\AA^3]	343.11(7)	383.71	457.76
a/b	1.012	0.998	0.974
a/c	1.197	1.204	1.279
b/c	1.183	1.207	1.313

Tabelle 4.14 Vergleich von $d(\text{Sb-S})$ und $d(\text{M}^{\text{I}}\text{-S})$ in $\text{M}^{\text{I}}\text{SbS}_2$ -*mC16* ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$).

		LiSbS_2	NaSbS_2 ^[61]	KSbS_2 ^[62]
$d(\text{Sb-S})$ [\AA]	2 x	2.45	2.43	2.41
	2 x	2.77	2.77	2.76
	2 x	3.20	3.41	3.89
$d(\text{M}^{\text{I}}\text{-S})$ [\AA]	2 x	2.65	2.91	3.17
	2 x	2.8	2.92	3.17
	2 x	2.9	2.95	3.20

Tabelle 4.15 Kristallographische Daten von LiSbS₂-mC16.

Verbindung	LiSbS ₂
Molmasse	192.81 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i>	8.0205(8) Å
<i>b</i>	7.9243(8) Å
<i>c</i>	6.6987(7) Å
β	126.303(6)°
<i>V</i> , <i>Z</i>	343.11(7) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_{\alpha 1})$	8.937 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3.7313 g cm ⁻³
Diffraktometer	STOE STADI P (Mythen 1 K)
Strahlung	MoK _{$\alpha 1$} , $\lambda = 0.70926$ Å
Temperatur	293 K
2 θ -Bereich	2.000° ≤ 2 θ ≤ 73.985°
Schrittweite 2 θ	0.015°
Anzahl Messpunkte	4800
Parameter, Constraints	33, 1
Programm	<i>Jana2006</i> ^[38]
Strukturlösung	<i>Superflip</i> ^[35]
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundfunktion	Legendre-Polynom 3. Grades
GooF	2.09
<i>R_p</i> , <i>wR_p</i> , erwartet <i>wR_p</i>	0.0540, 0.0721, 0.0346
<i>R</i> , <i>wR</i> (gemessene Reflexe)	0.0369, 0.0345
<i>R</i> , <i>wR</i> (alle Reflexe)	0.0488, 0.0389
Restelektronendichte	0.55, -0.70 e Å ⁻³

4.6.4 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Messung wurde phasenreines LiSbS₂-mC16 in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 89 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von LiSbS₂-mC16. Es wurden zwei Zyklen von 50 bis 302 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Anregungsspannung war 100 mV. Für die Auswertung werden die Daten des zweiten Zyklus verwendet. Die Bode-Diagramme zeigen das Verhalten eines Halbleiters und sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Eine Warburgdiffusion ist im gemessenen Temperaturbereich von 50 – 302 °C nicht erkennbar. Bei Temperaturen von 93 bis 213 °C kommt es im gemessenen Frequenzbereich zu einem unstetigen Verhalten und zu einem Sprung in den Impedanzkurven. Die Werte, die in diesem Frequenzbereich liegen, werden für den Fit nicht berücksichtigt, da nur der lineare Anteil bei niedrigen Frequenzen von Bedeutung ist. Dieser lineare Anteil der Spektren spiegelt den

Bulkwiderstand der Probe wieder und wird mit einem Ersatzschaltbild aus einem einfachen Widerstand R gefittet. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) der Probe berechnet werden. Diese liegt für $\text{LiSbS}_2\text{-}m\text{C16}$ zwischen $\sigma = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ und $\sigma = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $302 \text{ } ^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und liegt bei $E_A = 0.5 \text{ eV}$, siehe Abbildung 4.28

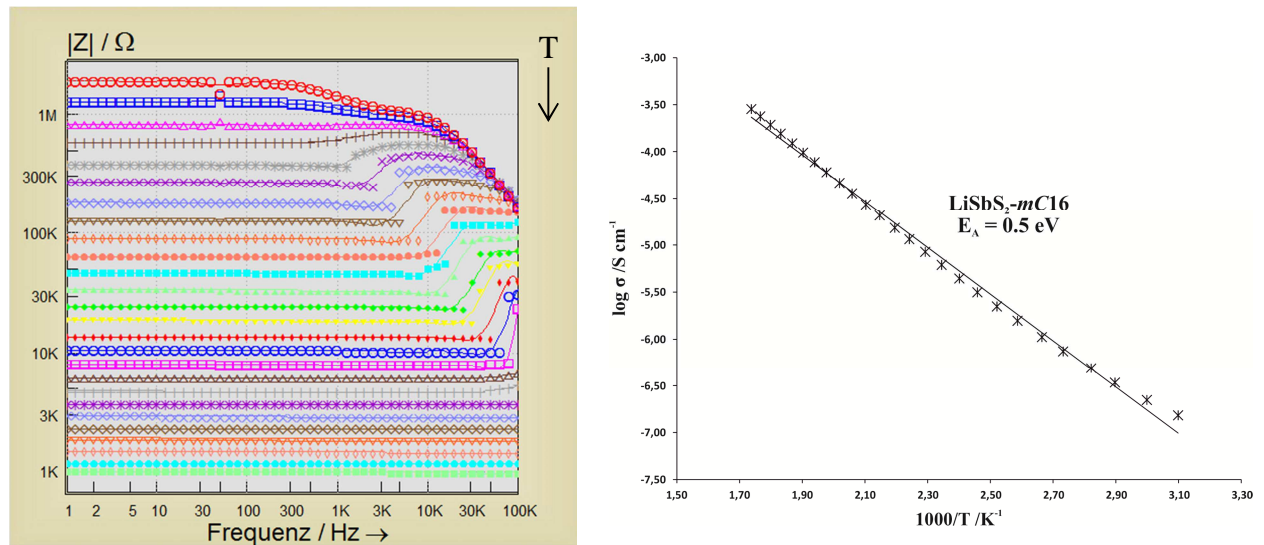


Abbildung 4.28 Bode-Diagramm der Impedanzspektren im Temperaturbereich von $50 - 302 \text{ } ^\circ\text{C}$ (links) und zugehöriger Arrheniusplot (rechts).

Vergleicht man die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Modifikationen von LiSbS_2 , so kann man feststellen, dass sie in derselben Größenordnung liegen, siehe Tabelle 4.16. Beide Verbindungen sind Halbleiter und zeigen auch bei Temperaturen bis $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ keine ionische Leitfähigkeit. Die Aktivierungsenergie ist jedoch bei $\text{LiSbS}_2\text{-}m\text{C16}$ fast doppelt so groß wie die von $\text{LiSbS}_2\text{-}c\text{F8}$.

Tabelle 4.16 Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten (σ) und der Aktivierungsenergie (E_A) von $\text{LiSbS}_2\text{-}m\text{C16}$ und $\text{LiSbS}_2\text{-}c\text{F8}$.

	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 50 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 200 \text{ } ^\circ\text{C}$	E_A [eV]
$\text{LiSbS}_2\text{-}m\text{C16}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.5
$\text{LiSbS}_2\text{-}c\text{F8}$	$5.9 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.3

4.7 $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$

4.7.1 Darstellung

Die Darstellung von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ erfolgte aus den Edukten Li_2S und Sb_2S_3 in einem molaren Verhältnis von 3:11. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in Graphittiegel überführt. Die Edukte wurden zwei Wochen bei 500 °C getempert. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug 0.5 °C pro Minute.

4.7.2 Pulverdiffraktometrie

Das dunkelgraue Produkt wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3\text{ mm}$) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{MoK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.70926\text{ \AA}$) und Mythen 1K Detektor gemessen. Im Pulverdiffraktogramm sind neben den Reflexen von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ noch kleine Reflexe von nichtumgesetztem Sb_2S_3 zu erkennen, siehe Abbildung 4.29. Die Reflexe von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ können mit einer triklinen primitiven Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 8.842(5)\text{ \AA}$, $b = 12.009(7)\text{ \AA}$, $c = 15.39(1)\text{ \AA}$, $\alpha = 79.88(6)^\circ$, $\beta = 73.43(4)^\circ$, $\gamma = 77.78(4)^\circ$ und $V = 1519(2)\text{ \AA}^3$ (Anhang A.4.6).

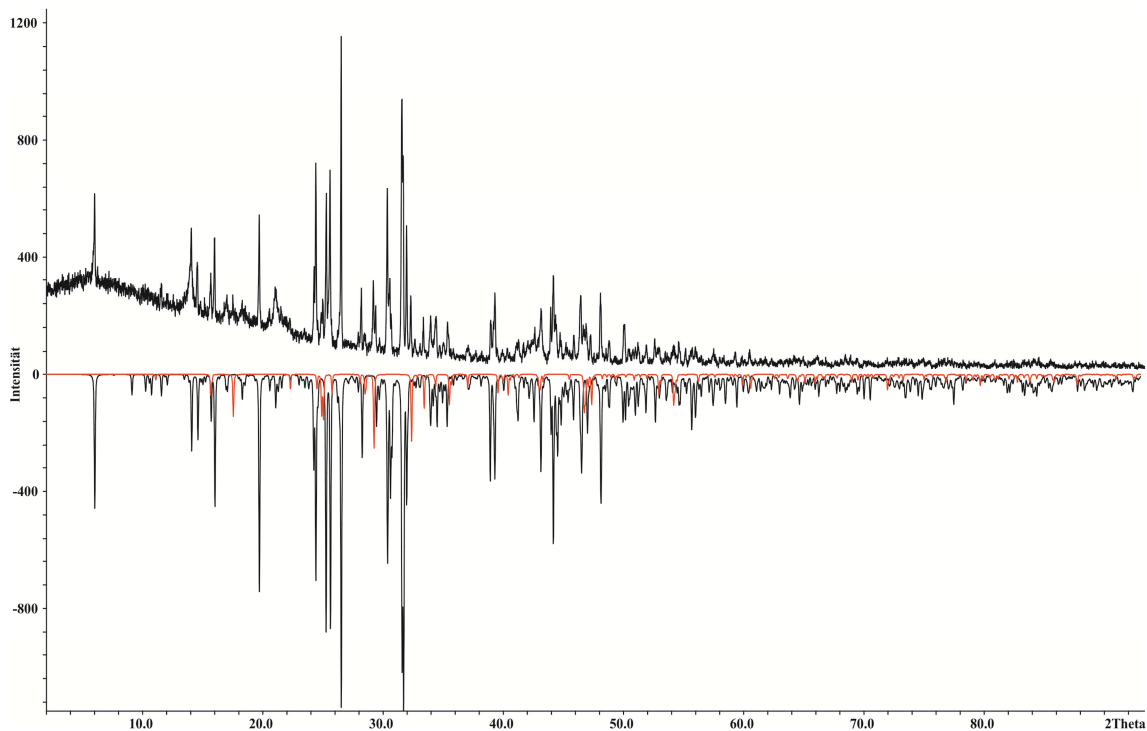


Abbildung 4.29 Vergleich von gemessenem (positive Intensität), aus Einkristalldaten von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ berechnetem (negative Intensität, schwarz) und aus Einkristalldaten von Sb_2S_3 ^[63] berechnetem (negative Intensität, rot) Pulverdiffraktogramm.

4.7.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ wurde an einem Einkristall mittels Einkristallstrukturanalyse bei 123 K bestimmt. $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ kristallisiert in der triklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Gitterkonstanten $a = 8.8711(5) \text{ \AA}$, $b = 11.9934(8) \text{ \AA}$, $c = 15.407(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.014(5) \text{ \AA}$, $\beta = 73.599(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 77.443(5) \text{ \AA}$, $V = 1523.9(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 4.20, die Atomlagen in Tabelle 4.17 und Auslenkungsparameter im Anhang A.4.6.

Tabelle 4.17 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$.

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	2i	0.3224(1)	0.08509(8)	0.08898(6)	0.0114(3)
Sb2	2i	0.1378(1)	0.53585(8)	0.18344(6)	0.0109(3)
Sb3	2i	0.5645(1)	0.33270(8)	0.06750(6)	0.0103(3)
Sb4	2i	0.0326(1)	0.83824(8)	0.06465(6)	0.0108(3)
Sb5	2i	0.2171(1)	0.40762(8)	0.91717(6)	0.0109(3)
Sb6	2i	0.9593(1)	0.98922(8)	0.37357(6)	0.0124(3)
Sb7	2i	0.6783(1)	0.04168(8)	0.19407(6)	0.0109(3)
Sb8	2i	0.4284(1)	0.48179(8)	0.37070(6)	0.0133(3)
Sb9	2i	0.2022(1)	0.20728(8)	0.39065(6)	0.0117(3)
Sb10	2i	0.2818(1)	0.29359(8)	0.59936(6)	0.0111(3)
Sb11	2i	0.6010(1)	0.23106(8)	0.80262(6)	0.0120(3)
S1	2i	0.9320(4)	0.2040(3)	0.3529(2)	0.012(1)
S2	2i	0.2815(4)	0.5036(3)	0.5314(2)	0.011(1)
S3	2i	0.2112(4)	0.9973(3)	0.4668(2)	0.011(1)
S4	2i	0.1382(4)	0.5093(3)	0.7752(2)	0.013(1)
S5	2i	0.4663(4)	0.2300(3)	0.4612(2)	0.011(1)
S6	2i	0.0471(4)	0.2742(3)	0.5385(2)	0.010(1)
S7	2i	0.3968(4)	0.0145(3)	0.2388(2)	0.015(1)
S8	2i	0.2835(4)	0.2894(3)	0.1122(2)	0.013(1)
S9	2i	0.3980(4)	0.6986(3)	0.3584(2)	0.014(1)
S10	2i	0.6218(4)	0.2499(3)	0.2165(2)	0.013(1)
S11	2i	0.6688(4)	0.1532(3)	0.9959(2)	0.012(1)
S12	2i	0.6905(4)	0.9759(3)	0.3508(2)	0.015(1)
S13	2i	0.0491(4)	0.0618(3)	0.1445(3)	0.017(1)
S14	2i	0.0605(4)	0.7387(3)	0.2190(2)	0.012(1)
S15	2i	0.9247(4)	0.3422(3)	0.0012(2)	0.013(1)
S16	2i	0.8363(4)	0.5333(3)	0.6568(2)	0.012(1)
S17	2i	0.5197(4)	0.4287(3)	0.8480(2)	0.016(1)
S18	2i	0.3030(4)	0.2125(3)	0.8705(2)	0.0151(0)
Li1	1g	0	1/2	1/2	0.020(7)*
Li2	1f	1/2	0	1/2	0.014(7)*
Li3	2i	0.265(4)	0.754(3)	0.508(2)	0.038(7)*
Li4	2i	0.914(3)	0.270(2)	0.190(2)	0.03**

* Li1, Li2 und Li3 wurden nur isotrop verfeinert ** $U_{eq}(\text{Li4})$ wurde auf diesen Wert fixiert.

Lithium (Li1-3) kann bei der Strukturverfeinerung nur mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden und Li4 wird im letzten Schritt der Verfeinerung auf einem physikalisch sinnvollen Wert von $U_{eq} = 0.03 \text{ \AA}^2$ fixiert. Die Struktur von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ ist aus zwei verschiedenen Arten von Schichten aufgebaut, die sich entlang c alternierend stapeln, siehe Abbildung 4.30. Schicht 1 besteht aus Ketten kantenverknüpfter LiS_6 -Oktaeder, die entlang $[110]$ verlaufen. Die Ketten sind dabei über trigonal antiprismatische SbS_6 -Einheiten miteinander in der ab -Ebene verknüpft. Schicht 2 besteht aus isolierten LiS_6 -Oktaedern, die wieder über trigonal antiprismatische SbS_6 -Einheiten miteinander in der ab -Ebene verknüpft sind, siehe Abbildung 4.32. Innerhalb der LiS_6 -Oktaedern liegt der Abstand bei $d(\text{Li-S}) = 2.40 - 3.15 \text{ \AA}$. Die Koordination von Antimon mit Schwefel ist 3+3 trigonal antiprismatisch, siehe Abbildung 4.31. Antimon ist dabei zu einer der Dreiecksflächen hin verschoben, so dass drei kurze ($d(\text{Sb-S}) = 2.39 - 2.77 \text{ \AA}$) und drei längere ($d_{sek}(\text{Sb-S}) = 2.93 - 3.54 \text{ \AA}$) Bindungen resultieren, siehe Tabelle 4.18. Die längeren Abstände werden auch als sekundäre Bindungen bezeichnet und sind in den Abbildungen dunkelgrau gestrichelt eingezeichnet.

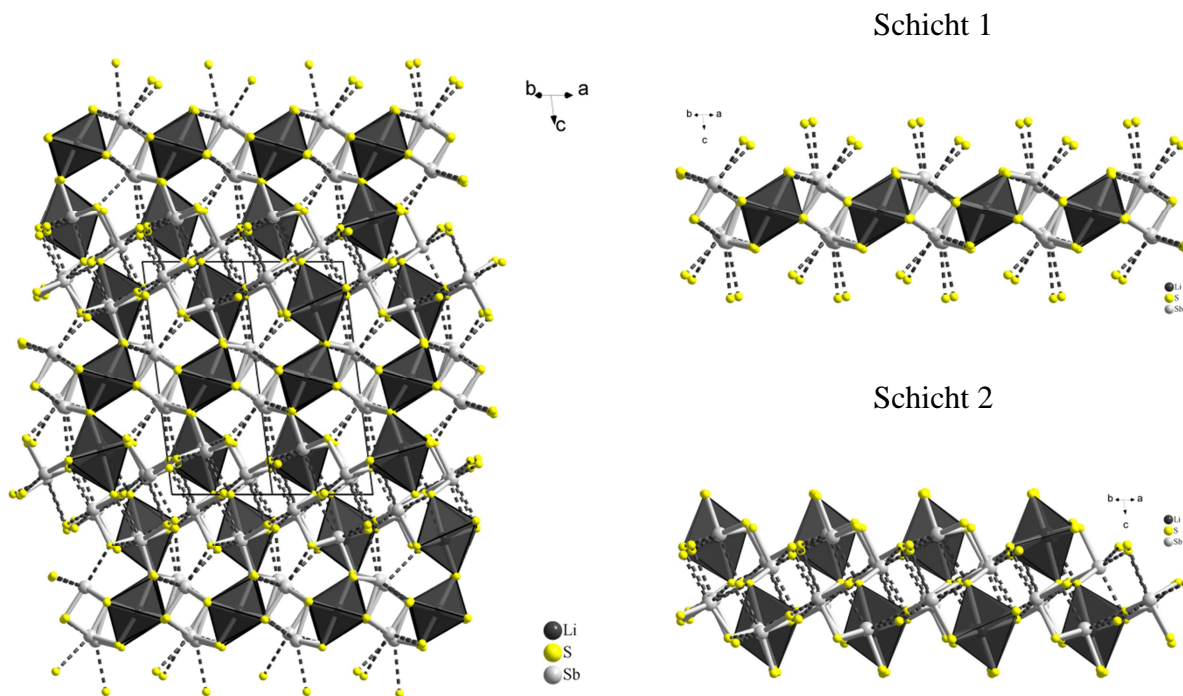


Abbildung 4.30 Die Struktur von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ besteht aus zwei alternierenden Schichten entlang c . Dunkelgrau gestrichelt sind die sekundären Sb-S-Bindungen.

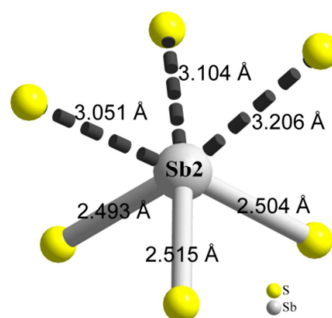


Abbildung 4.31 Antimon ist trigonal antiprismatisch von sechs Schwefelatomen koordiniert. Sb ist dabei zu einer Dreiecksfläche hin verschoben, so dass drei kurze und drei längere Bindungen resultieren.

Tabelle 4.18 Primäre und sekundäre Abstände ($d(\text{Sb-S})$) in $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$.

	$d(\text{Sb-S})$ [Å]	$d_{\text{sek}}(\text{Sb-S})$ [Å]
Sb1	2.39 – 2.53	3.22 – 3.48
Sb2	2.49 – 2.52	3.05 – 3.21
Sb3	2.47 – 2.54	3.09 – 3.48
Sb4	2.46 – 2.57	3.02 – 3.46
Sb5	2.46 – 2.77	3.25 – 3.31
Sb6	2.51 – 2.55	3.00 – 3.39
Sb7	2.43 – 2.50	3.13 – 3.33
Sb8	2.48 – 2.55	3.09 – 3.38
Sb9	2.47 – 2.63	2.93 – 3.42
Sb10	2.42 – 2.58	3.11 – 3.54
Sb11	2.48 – 2.60	3.02 – 3.15

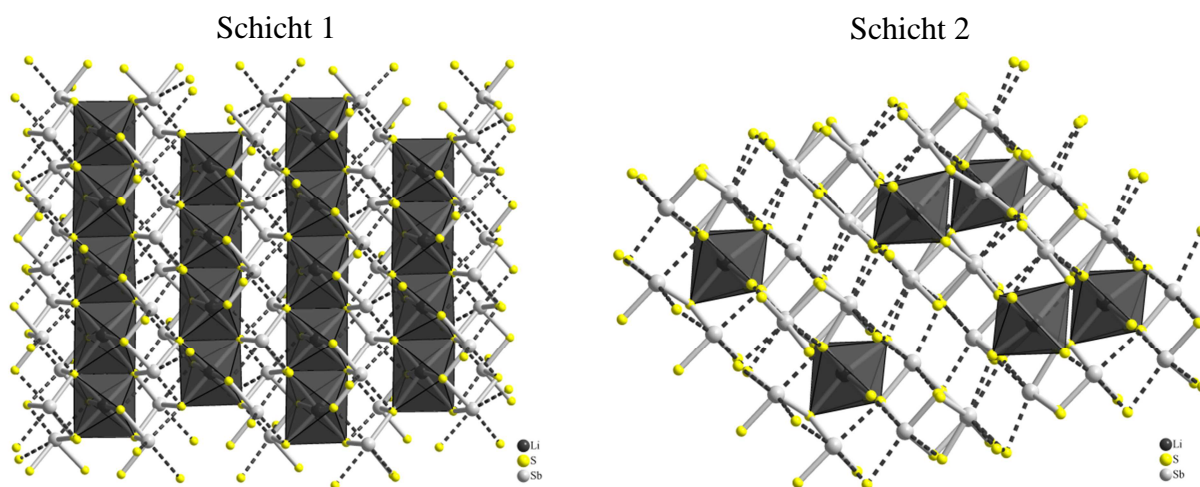


Abbildung 4.32 Schicht 1 besteht aus Ketten von kantenverknüpften Li_6 -Oktaedern entlang $[110]$, die über trigonale Sb_6 -Antiprismen verknüpft sind. Schicht 2 besteht aus isolierten Li_6 -Oktaedern, die wieder über trigonale Sb_6 -Antiprismen verknüpft sind.

1983 charakterisierten *Olivier-Fourcade et al.* mittels Einkristallstrukturanalyse die Verbindung $\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$, deren Phasenbreite bis $\text{Li}_{0.999}\text{Sb}_{5.667}\text{S}_9$ reicht.^[16] Die in dieser Arbeit vorgestellte Verbindung $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ ist eine Neubestimmung der Kristallstruktur von $\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$. Ein direkter Vergleich der Gitterkonstanten ist nur schwer möglich, da unterschiedliche Aufstellungen der triklinen Zelle gewählt wurden und $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ das vierfache Zellvolumen von $\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$ aufweist, siehe Tabelle 4.19. Ein Großteil der gemessenen Reflexe im Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ kann aber mit den Gitterkonstanten von $\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$ indiziert und verfeinert werden (Anhang A.4.6). Die restlichen unindizierten Reflexe sind Überstrukturreflexe, die nur mit der größeren Zelle von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ indiziert und verfeinert werden können.

Tabelle 4.19 Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$, $\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$ und $\text{Li}_{0,999}\text{Sb}_{5,667}\text{S}_9$.

	$\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$	$\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$	$\text{Li}_{0,999}\text{Sb}_{5,667}\text{S}_9$
Raumgruppe		$P\bar{1}$	
a [Å]	8.8711(5)	4.091(1)	4.085(1)
b [Å]	11.9934(8)	6.638(2)	6.678(2)
c [Å]	15.407(1)	14.769(4)	14.700(4)
α [°]	80.014(5)	96.70(2)	96.84(1)
β [°]	73.599(5)	90.79(2)	90.28(1)
γ [°]	77.443(5)	107.47(2)	107.70(1)
V [Å ³]	1523.9(2)	379.45	378.95

In $\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$ befindet sich neben vollbesetzten Antimonlagen eine weitere Antimonlage die statistisch mit 25 % Lithium besetzt ist. In $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ liegen dagegen alle Antimon- und Lithiumatome vollbesetzt und geordnet auf verschiedenen kristallographischen Punktlagen. Die Vervierfachung der Zelle hat daher zur Folge, dass die Fehlordnung aufgehoben werden kann. Die mischbesetzte Antimon/Lithiumlage kann nun mit drei vollbesetzte Antimonlagen und einer vollbesetzten Lithiumlage beschrieben werden, siehe Abbildung 4.33. $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ liefert somit ein geordnetes Strukturmodell der Verbindung.

Neben Li_3SbS_3 und LiSbS_2 -*mC16* kristallisiert $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ als dritte Verbindung im Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ ohne Fehlordnung. In den Strukturen von $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$, $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ und LiSbS_2 -*cF8* befinden sich dagegen kristallographische Punktlagen, die statistisch mit Antimon und Lithium besetzt sind. Die Datensätze dieser Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch auf Überstrukturreflexe hin untersucht, jedoch konnten keine detektiert werden.

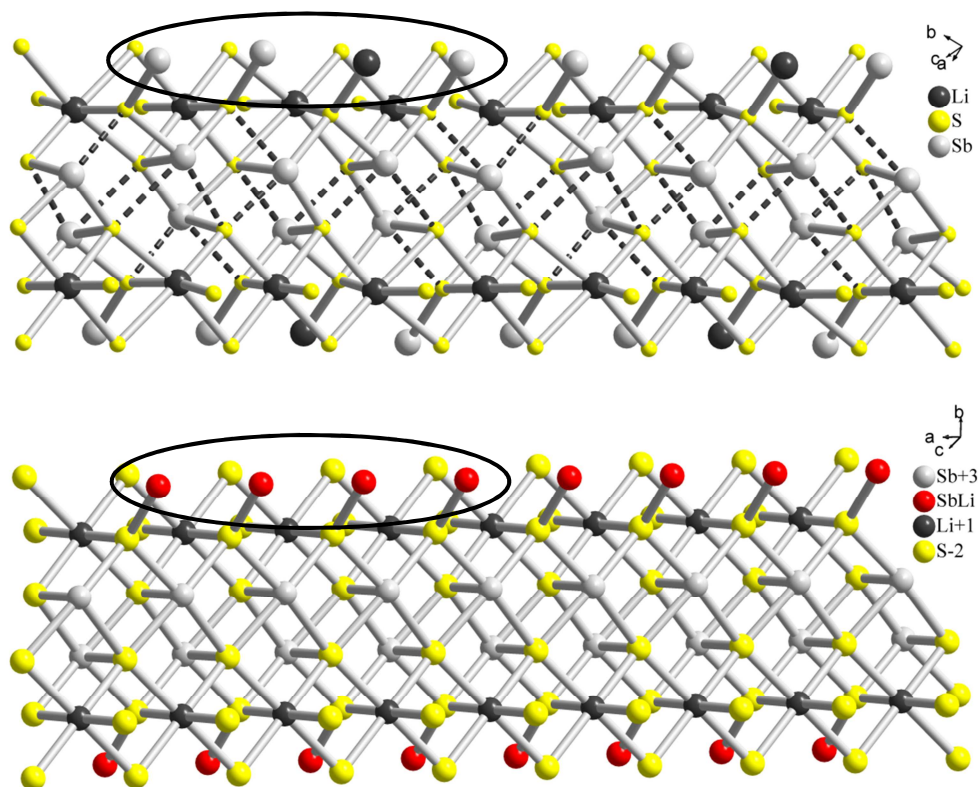
**Abbildung 4.33** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ (oben) und $\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$ (unten). Die markierten Atome (schwarze Ellipse) zeigen die Vervierfachung der Zelle.

Tabelle 4.20 Kristallographische Daten von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$.

Verbindung	$\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$
Molmasse	$1937.15 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a	$8.8711(5) \text{ \AA}$
b	$11.9934(8) \text{ \AA}$
c	$15.407(1) \text{ \AA}$
α	$80.014(5)$
β	$73.599(5)$
γ	$77.443(5)$
V, Z	$1523.9(2) \text{ \AA}^3, 2$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	10.815 mm^{-1}
ρ_{calc}	4.2203 g cm^{-3}
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	numerisch ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$6.2^\circ \leq 2\theta \leq 52.7^\circ$
hkl -Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-14 \leq k \leq 14$ $-19 \leq l \leq 18$
Anzahl Reflexe, R_{int}	9442, 0.0915
unabhängige Reflexe	6182
Parameter	271
Strukturlösung	<i>Superflip</i> ^[35]
Strukturverfeinerung	<i>Jana2006</i> ^[38]
GooF	1.17
$R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$	0.0444, 0.0574
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0751, 0.0668
Restelektronendichte	$1.94, -2.16 \text{ e \AA}^{-3}$

4.8 Korrektur des Phasendiagramms $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Das Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ wurde 1983 von *Olivier-Fourcade et al.* mittels Differenzthermoanalyse und Röntgenbeugung untersucht.^[15-16] Im Rahmen dieser Arbeit wurde es weiter aufgeklärt und durch neue ternäre Lithiumthioantimonate erweitert. Die neuen Verbindungen und Erkenntnisse werden in diesem Kapitel ins Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ integriert.

Die Kristallstruktur von Li_3SbS_3 kann mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Li_3SbS_3 kristallisiert in der Raumgruppe $Pna2_1$. Eine Phasenumwandlung von einer α - in eine β -Modifikation kann nicht bestätigt werden und die Existenz einer β -Modifikation wird auch sehr stark angezweifelt. Vielmehr handelt es sich bei dem vermeintlichen Phasenübergang um ein peritektisches Schmelzen und damit den Zerfall von Li_3SbS_3 in $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ und eine Schmelze. Bei der Verbindung $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ handelt es sich nach den hier beschriebenen Untersuchungen um $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$. Die Struktur von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ kann ebenfalls mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$. Eine Neubestimmung der Kristallstruktur von „ β - LiSbS_2 “ zeigt, dass die Zusammensetzung mit $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$ auf der lithiumreicheren Seite des Phasendiagramms liegt. Beide Verbindungen ($\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ und $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$) schmelzen peritektisch bei ca. 580 °C und gehen dabei in LiSbS_2 -*cF8* und eine Schmelze über. Für eine bessere systematische Einordnung werden von nun an die Modifikationen von LiSbS_2 durch Anhängen ihrer Pearsonsymbole unterschieden. Die Literaturangaben zu LiSbS_2 -*cF8* können alle in dieser Arbeit bestätigt werden. Lediglich die Angaben zu einer weiteren Modifikation von LiSbS_2 -*cF8* mit einer größeren Gitterkonstante von $a = 5.72 \text{ \AA}$ (normal $a = 5.5825(6) \text{ \AA}$) können nicht bestätigt werden. Ein Hinweis auf LiSbS_2 -*cF8* ($a = 5.72 \text{ \AA}$) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden. Die Struktur der Tieftemperaturmodifikation von LiSbS_2 (LiSbS_2 -*mC16*) kann mittels Rietveldverfeinerung aus Pulverdaten gelöst und verfeinert werden und kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$. LiSbS_2 -*mC16* wandelt sich bei 391 °C in LiSbS_2 -*cF8* um. Der Phasenübergang ist reversibel. Eine Neubestimmung der Einkristallstruktur von $\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$ zeigt, dass eine Vervierfachung des Zellvolumens zu einem Strukturmodell ohne Fehlordnung führt. Alle kristallographischen Punktlagen sind geordnet und vollbesetzt, so dass die Zusammensetzung der Verbindung $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ lautet. Die in der Literatur erwähnte Phasenbreite $\text{Li}_{3x}\text{Sb}_{6-x}\text{S}_9$ mit $x = 0.333$ ($\text{Li}_{0,999}\text{Sb}_{5,667}\text{S}_9$) und 0.5 ($\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$) stützt sich auf die Fehlordnung im Strukturmodell und wird deshalb ebenfalls angezweifelt. Tabelle 4.21 gibt einen Überblick der neu charakterisierten Verbindungen im Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Abbildung 4.34 zeigt das literaturbekannte und das überarbeitete Phasendiagramm.

Das Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$

Tabelle 4.21 Vergleich der Verbindungen des Phasendiagramms $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ von *Olivier-Fourcade et al.* (schwarz) und aus dieser Arbeit (rot).

Verbindung	Raumgruppe	Raumgruppe	Verbindung
Li_3SbS_3	k.A.	$Pna2_1$	Li_3SbS_3
$\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$	k.A.	$C2/m$	$\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$
$\gamma\text{-LiSbS}_2$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$
$\beta\text{-LiSbS}_2$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$
$\alpha\text{-LiSbS}_2$	k.A.	$C2/c$	$\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$
$\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$

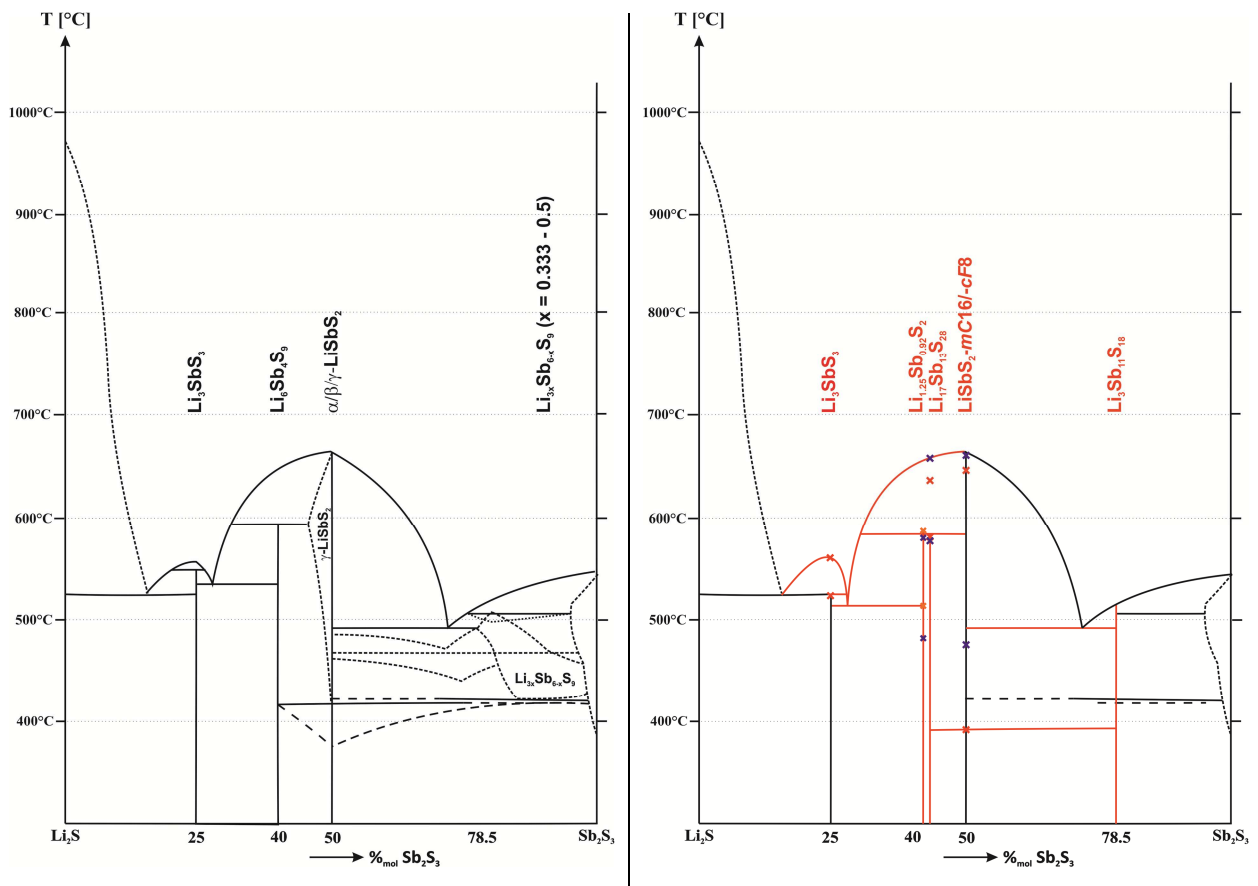


Abbildung 4.34 Vergleich von dem Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$ nach *Olivier-Fourcade et al.* (links) und dem, mit Daten dieser Arbeit, korrigierten (rechts). Rot sind die Änderungen gegenüber dem Original und mit Kreuzen die DTA-Daten der jeweiligen Verbindungen markiert. Änderungen: • Li_3SbS_3 : Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt, schmilzt peritektisch bei 523 °C. • $\text{Li}_{1,25}\text{Sb}_{0,92}\text{S}_2$: Neubestimmung der Kristallstruktur von „ $\beta\text{-LiSbS}_2$ “, schmilzt peritektisch bei 580 °C, • $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$: Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt, bei „ $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ “ handelt es sich um $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$, schmilzt peritektisch bei 580 °C, • $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$: Struktur mittels Rietveldanalyse aus Pulverdaten bestimmt, Tieftemperaturmodifikation von LiSbS_2 , reversible Phasenumwandlung in $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ bei 391 °C • $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$: Struktur mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt • $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$: Neubestimmung der Kristallstruktur von $\text{Li}_{1,5}\text{Sb}_{5,5}\text{S}_9$, Überstruktur führt zu geordnetem Strukturmodell.

5. Lithiumthiometallate der Zusammensetzung Li_3PnS_4

5.1 Literaturübersicht

In der Literatur findet man eine große Vielzahl an Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M^I_3Pn^VQ_4$ ($M = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$; $Pn = \text{N} - \text{Bi}$; $Q = \text{O} - \text{Se}$). Tabelle 5.1 gibt einen Überblick dieser Verbindungen. Es ist sehr schön zu erkennen, dass bei $Pn = \text{P} - \text{Sb}$ nahezu alle Kombinationen aus einwertigem Kation und Chalkogen möglich und bekannt sind, wohingegen bei $Pn = \text{N}, \text{Bi}$ nur die Sauerstoffvarianten mit den leichten Alkalimetallen ($M = \text{Li} - \text{K}$) mit Ausnahme von Li_3NO_4 zu finden sind. Bezieht man sich speziell auf $M = \text{Li}$, gibt es mit den Pnicogenen ($Pn = \text{P} - \text{Sb}$) keine Selenverbindungen aber fast alle Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel. Lediglich Li_3SbS_4 fehlt bisher vollständig in der Literatur und Li_3AsS_4 wurde nur pulverdiffraktometrisch charakterisiert. Ein weiterer interessanter Punkt in der Literatur ist das Auftreten von Hoch- und Tieftemperaturmodifikation bei den Verbindungen Li_3PO_4 ^[64-65], Li_3PS_4 ^[66-67], Li_3AsO_4 ^[68-69] und Na_3AsO_4 ^[70]. Hier kristallisiert die Hochtemperaturmodifikation in der azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ und die Tieftemperaturmodifikation zentrosymmetrisch in $Pnma$. Unterschiedlich ist hierbei die Orientierung der PnQ_4 -Tetraeder in c -Richtung, siehe Abbildung 5.1.

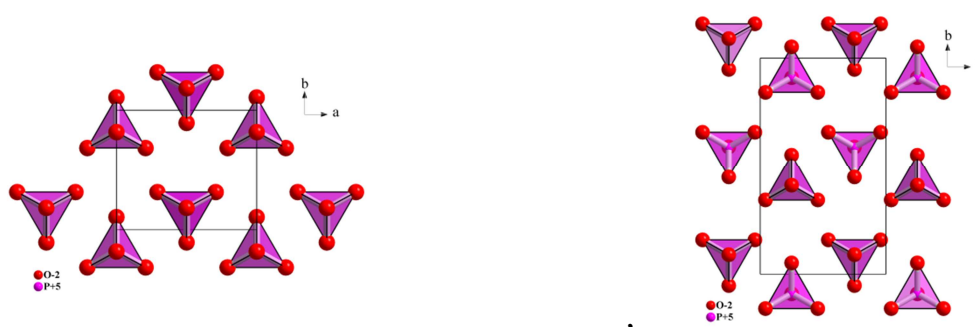


Abbildung 5.1 Orientierung der PO_4 -Tetraeder entlang c in Li_3PO_4 ($Pmn2_1$ links, $Pnma$ rechts).

Li_3PO_4 bildet jedoch in dieser Reihe die einzige Verbindung, in der Hoch- und Tieftemperaturmodifikation ohne Fehlordnung kristallisieren. In den anderen Verbindungen treten in der Tieftemperaturmodifikation ($Pnma$) verschiedene Fehlordnungen auf. In Li_3PS_4 findet man neben tetraedrisch koordiniertem Lithium zusätzlich noch oktaedrisch koordiniertes, wobei hier besser von einer 4+2 Koordination mit vier kurzen ($d(\text{Li}-\text{S}) = 2.43$ und 2.59 \AA) und zwei langen ($d(\text{Li}-\text{S}) = 3.11 \text{ \AA}$) Bindungsabständen zu sprechen ist, siehe Abbildung 5.2. Zusätzlich sind in der Struktur die Lithiumlagen Li2 (68 %) und Li3 (28 %) statistisch unterbesetzt. In Li_3AsO_4 kommt die Fehlordnung in Form einer Splitlage vor (Abbildung 5.2). Li1 ist dabei zu 40 % und Li2 zu 60 % besetzt. Zu Na_3AsO_4 kann aufgrund der fehlenden Einkristalldaten leider keine Aussage getroffen werden.

Tabelle 5.1 Literaturübersicht bekannter Verbindungen mit der Zusammensetzung $M^I_3Pn^VQ_4$ ($M = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$; $Pn = \text{N} - \text{Bi}$; $Q = \text{O} - \text{Se}$).

	N	P	As	Sb	Bi
O	Na_3NO_4 (<i>Pbca</i>) ^[73]	Li_3PO_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[65]	Li_3AsO_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[68]	Li_3SbO_4 (<i>P2/c</i>) ^[71]	Li_3BiO_4 (<i>P4</i> ₂ / <i>mmm</i>) ^[72]
		Li_3PO_4 (<i>Pnma</i>) ^[64]	Li_3AsO_4 (<i>Pnma</i>) ^[69]		
	K_3NO_4 (<i>Pnma</i>) ^[77]	Na_3PO_4 (<i>P</i> $\bar{4}$ ₂ <i>c</i>) ^[74]	$\text{Na}_3\text{AsO}_4^*$ (<i>Pmn2</i> ₁) ^[70]	Na_3SbO_4 (<i>P2/c</i>) ^[76]	Na_3BiO_4 (<i>P2/c</i>) ^[76]
		Na_3PO_4 (<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>) ^[75]	$\text{Na}_3\text{AsO}_4^*$ (<i>Pnma</i>) ^[70]		
			$\text{Na}_3\text{AsO}_4^*$ (k.A.) ^[70]		
			K_3PO_4 (<i>Pnma</i>) ^[78]	K_3AsO_4 (<i>Cccm</i>) ^[82]	K_3SbO_4 (<i>P2/c</i>) ^[83]
		Rb_3PO_4 (<i>Pnma</i>) ^[79]			
		Cs_3PO_4 (<i>Pnma</i>) ^[79]	Cs_3AsO_4 (<i>Pnma</i>) ^[82]	Cs_3SbO_4 (<i>Pnma</i>) ^[84]	
		Cu_3PO_4 (<i>P</i> $\bar{3}$) ^[80]			
		Ag_3PO_4 (<i>P</i> $\bar{4}$ ₃ <i>n</i>) ^[81]	Ag_3AsO_4 (<i>P</i> $\bar{4}$ ₃ <i>n</i>) ^[81]	Ag_3SbO_4 (<i>P4</i> ₁ <i>22</i>) ^[85]	
S		Li_3PS_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[67]	$\text{Li}_3\text{AsS}_4^*$ (<i>Pmn2</i> ₁) ^[86]		
		Li_3PS_4 (<i>Pnma</i>) ^[66]			
		Na_3PS_4 (<i>P</i> $\bar{4}$ ₂ <i>c</i>) ^[87]	$\text{Na}_3\text{AsS}_4^*$ (<i>P4</i> ₂ / <i>nmc</i>) ^[86]	Na_3SbS_4 (<i>I</i> $\bar{4}$ ₃ <i>m</i>) ^[88]	
		K_3PS_4 (<i>Pnma</i>) ^[89]	K_3AsS_4 (<i>Pc2</i> ₁ <i>n</i>) ^[90]	K_3SbS_4 (<i>Cmc2</i> ₁) ^[91]	K_3SbS_4 (<i>I</i> $\bar{4}$ ₃ <i>m</i>) ^[88]
		Rb_3PS_4 (<i>Pnma</i>) ^[92]		Rb_3SbS_4 (<i>Pnma</i>) ^[99]	
		Cu_3PS_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[93-94]	Cu_3AsS_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[97, 17]	Cu_3SbS_4 (<i>I</i> $\bar{4}$ ₂ <i>m</i>) ^[101, 94]	
	Ag_3PS_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[95-96]	Ag_3AsS_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[98]			
Se		K_3PSe_4 (<i>Pnma</i>) ^[102]	K_3AsSe_4 (<i>Pnma</i>) ^[104]	Na_3SbSe_4 (<i>I</i> $\bar{4}$ ₃ <i>m</i>) ^[88]	
			Rb_3AsSe_4 (<i>Pnma</i>) ^[105]	K_3SbSe_4 (<i>R3c</i>) ^[106]	
		Cs_3PSe_4 (<i>Pnma</i>) ^[103]	Cs_3AsSe_4 (<i>Pnma</i>) ^[105]	Rb_3SbSe_4 (<i>Pnma</i>) ^[105]	
		Cu_3PSe_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[107]	Cu_3AsSe_4 (<i>I</i> $\bar{4}$ ₂ <i>d</i>) ^[108]	Cs_3SbSe_4 (<i>Pnma</i>) ^[105]	
		Ag_3PSe_4 (<i>Pmn2</i> ₁) ^[110]	Cu_3AsSe_4 (<i>F</i> $\bar{4}$ ₃ <i>m</i>) ^[108]	Cu_3SbSe_4 (<i>I</i> $\bar{4}$ ₂ <i>m</i>) ^[107, 109]	

* Verbindungen wurden der ICDD entnommen.

Tabelle 5.2 Vergleich der Verbindungen mit der Raumgruppe *Pmn2*₁.

	Raumgruppe	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	$2c/a^*$
Li_3PO_4 ^[65]	<i>Pmn2</i> ₁	6.115(1)	5.239(1)	4.855(1)	1.59
Li_3AsO_4 ^[68]	<i>Pmn2</i> ₁	6.2856(1)	5.3902(1)	4.9616(1)	1.58
Li_3PS_4 ^[67]	<i>Pmn2</i> ₁	7.7083(1)	6.5352(1)	6.1365(7)	1.59
Cu_3PS_4 ^[94]	<i>Pmn2</i> ₁	7.282(1)	6.339(1)	6.075(1)	1.67
Cu_3PSe_4 ^[107]	<i>Pmn2</i> ₁	7.697(2)	6.661(2)	6.381(2)	1.66
Cu_3AsS_4 ^[17]	<i>Pmn2</i> ₁	7.399(1)	6.428(1)	6.145(1)	1.66
Ag_3PS_4 ^[96]	<i>Pmn2</i> ₁	7.647(3)	6.858(2)	6.506(1)	1.70
Ag_3PSe_4 ^[110]	<i>Pmn2</i> ₁	7.689(4)	6.660(3)	6.379(4)	1.66
Ag_3AsS_4 ^[98]	<i>Pmn2</i> ₁	7.801(1)	6.973(1)	6.567(1)	1.68

* Für die Berechnung des *c/a* Verhältnisses muss berücksichtigt werden, dass beim Symmetrieabstieg von *P6*₃*mc* (Nr. 186) nach *Pmn2*₁ (Nr. 31) die *a*-Achse verdoppelt wurde, siehe Abbildung 5.3.



Abbildung 5.2 Fehlordnungen in den Tieftemperaturmodifikationen ($Pnma$) von Li_3PS_4 (links) und Li_3AsO_4 (rechts).

$Pmn2_1$ und $Pnma$ sind die vorherrschenden Raumgruppen bei den ausgewählten $M^I_3Pn^VQ_4$ ($M = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$; $Pn = \text{N} - \text{Bi}$; $Q = \text{O} - \text{Se}$) Verbindungen, wobei $Pnma$ eher bei den schwereren Alkalimetallen ($M = \text{K} - \text{Cs}$) anzutreffen ist und $Pmn2_1$ bei den leichten Alkalimetallen und den Münzmetallen. Die Verbindungen mit der Raumgruppe $Pmn2_1$ (Tabelle 5.2) gehören zu den Verbindungen des Wurtzstannittyps und lassen sich mit Hilfe eines Bärnighausen Stammbaums von Lonsdaleit (hexagonaler Diamant) ableiten, siehe Abbildung 5.3.^[18, 50] Betrachtet man nun das c/a -Verhältnis, so erhält man bei den Lithiumverbindungen mit $2c/a = 1.58 - 1.59$ eine Stauchung der Schichten im Vergleich zur hexagonal dichtesten Kugelpackung oder zum Wurtzit ($c/a = 1.63$). Sowohl bei den Kupfer- ($2c/a = 1.66$) als auch den Silberverbindungen ($2c/a = 1.66 - 1.70$) kommt es dagegen zu einer Weitung. Nach *Bernert* ist auch das Volumen der verschiedenen Tetraeder ein wichtiger Anhaltspunkt, um Vorhersagen zu treffen, ob eine Struktur in der Zinkblende- oder Wurtzitüberstruktur kristallisiert.^[18] Ausschlaggebend dafür ist die Verzerrung der Struktur durch die Größenunterschiede der einzelnen Tetraeder. Um die Verzerrung zu beschreiben, wird das Mittel der Abweichungen der Tetraedervolumina von ihrem Mittelwert ($\overline{\Delta V}_t$) bestimmt. Dafür muss zuerst das mittlere Volumen der verschiedenen Tetraeder jeder Lage berechnet werden.

$$\bar{V} = \frac{\sum_1^i V_i}{i} \quad (5.1)$$

Anschließend wird die prozentuale Abweichung der einzelnen Tetraeder von ihrem Mittelwert berechnet (Gleichung 5.2), um dann einen Wert für die durchschnittliche Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen zu erhalten (Gleichung 5.3).

$$\Delta V_i = \frac{V_i - \bar{V}}{\bar{V}} \quad (5.2)$$

$$\overline{\Delta V}_t = \frac{\sum_i |\Delta V_i|}{i} \quad (5.3)$$

Varianten vom Zinkblendetyp zeigen in der Regel $\overline{\Delta V}_t$ -Werte kleiner 5 %, wohingegen Varianten vom Wurtzittyp Werte größer 10 % aufweisen. Es gibt jedoch auch einen Überlappbereich ($\overline{\Delta V}_t = 5 - 8.5$ %) in dem Verbindungen beider Strukturtypen auftreten können.^[18] Tabelle 5.3 gibt einen Überblick der Li_3PnQ_4 Verbindungen mit den entsprechenden Tetraedervolumina und

$\overline{\Delta V}_t$ -Werten. Alle Werte liegen mit 15.4 % – 22.1 % deutlich über 10 % und entsprechen somit dem Vorhersagemodell von *Bernert*, wonach sie in einer Variante des Wurtzittyps kristallisieren sollten. Neben dem vorgestellten Modell von *Bernert* gibt es in der Literatur ^[111-119] weitere Tetraederkonzepte, auf die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher eingegangen wird.

Tabelle 5.3 Tetraedervolumina und $\overline{\Delta V}_t$ -Werte von Li_3PnQ_4 Verbindungen mit der Raumgruppe $\text{Pmn}2_1$.

	$V_T(\text{Pn}) [\text{\AA}^3]$	$V_T(\text{Li1}) [\text{\AA}^3]$	$V_T(\text{Li2}) [\text{\AA}^3]$	$\overline{\Delta V}_t$
Li_3PO_4	1.89	3.82	4.03	22.1 %
Li_3PS_4	4.29	7.12	8.03	17.7 %
Li_3AsO_4	2.47	3.88	4.06	15.4 %

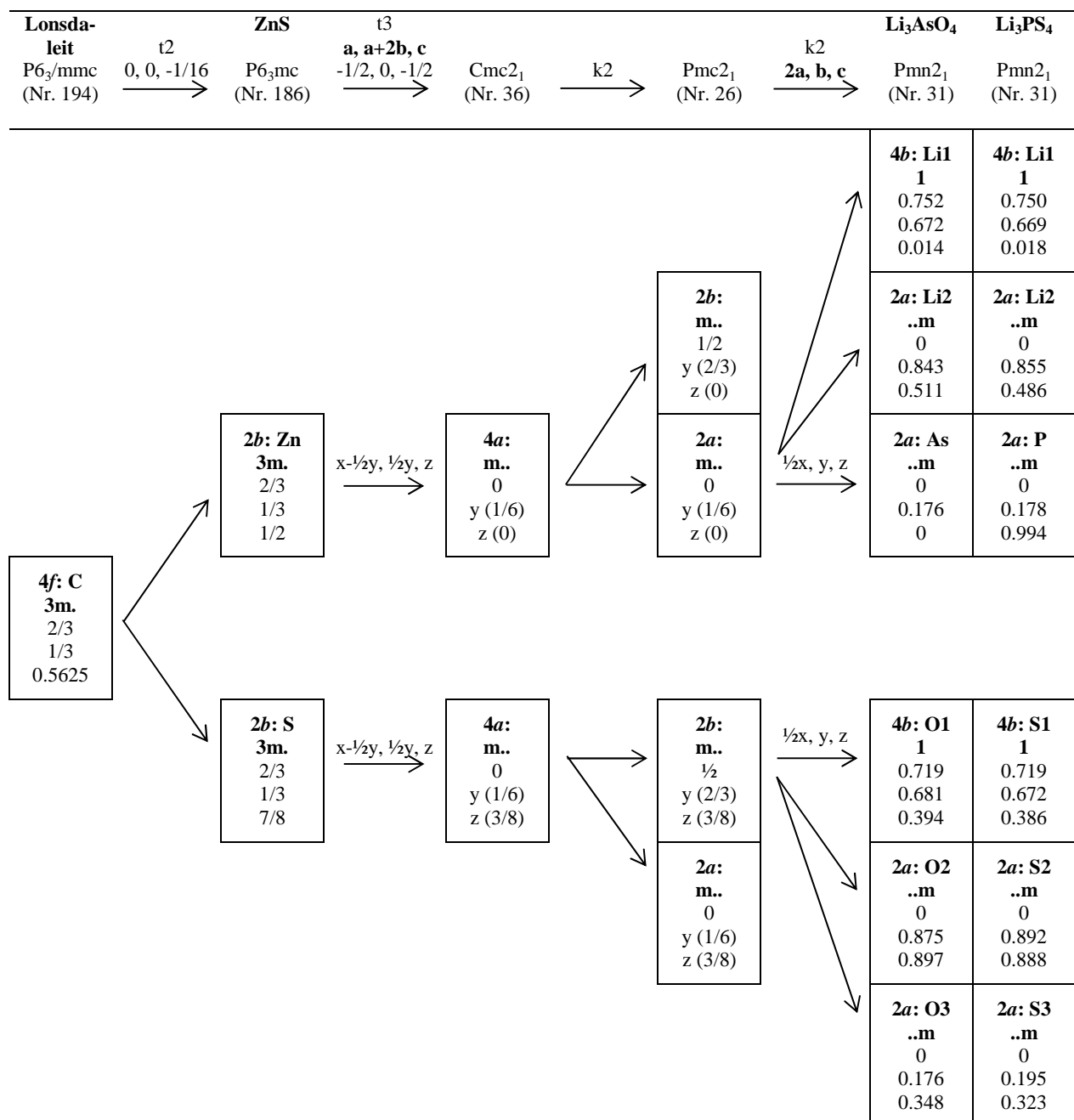


Abbildung 5.3 Strukturverwandtschaft von hexagonalem Diamanten (Lonsdaleit) und Verbindungen des Wurtzstannittyps (Li_3AsO_4 und Li_3PS_4) in Form eines Bärnighausen Stammbaums.^[50] In beiden Verbindungen wurde zur besseren Vergleichbarkeit die b-Achse invertiert.

5.2 Li_3SbS_4

5.2.1 Darstellung

Die Darstellung von Li_3SbS_4 wurde auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt. Zum einen wurde eine kinetische Produktkontrolle gewählt, zum anderen eine thermodynamische. Für die kinetische Produktkontrolle wurden die Edukte für sieben Stunden bei 650 °C getempert und anschließend an Luft abgeschreckt, für die thermodynamische wurden sie für zwei Wochen bei 600 °C getempert und mit einer Abkühlrate von 0.5 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Edukte diente Li_2S , Sb und S in einem molaren Verhältnis von 3:2:5. Die Edukte wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in die entsprechenden Reaktionsbehältnisse überführt. Beide Synthesarten wurden jeweils in graphitierten Ampullen und Graphittiegeln durchgeführt. Diese verschiedenen Synthesewege wurden gewählt um sowohl den Einfluss der Temperdauer als auch den Einfluss des Reaktionsbehältnisses auf das Produkt zu testen.

5.2.2 Pulverdiffraktometrie

Alle erhaltenen Produkte wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3\text{ mm}$) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598\text{ \AA}$) und Mythen 1K Detektor gemessen. Tabelle 5.4 gibt einen Überblick der per Pulverdiffraktometrie charakterisierten Phasen in den jeweiligen Produkten.

Tabelle 5.4 Überblick der verschiedenen Phasen in den Produkten.

	kinetische Kontrolle	thermodynamische Kontrolle
graphitierte Ampulle	Li_3SbS_4	Li_3SbS_4 $\text{LiSbS}_2^{[15]}$
Graphittiegel	Li_3SbS_4 $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ (Kapitel 4) $\text{Li}_3\text{SbS}_3^{[43]}$	Li_3SbS_4 $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ (Kapitel 4) $\text{Li}_3\text{SbS}_3^{[43]}$

Li_3SbS_4 ist als Hauptprodukt in allen Ansätzen entstanden, jedoch kann es phasenrein nur in der graphitierten Ampulle bei kinetischer Produktkontrolle gewonnen werden, siehe Abbildung 5.4. Alle Reflexe können indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 7.9575(5)\text{ \AA}$, $b = 6.8401(3)\text{ \AA}$, $c = 6.3842(4)\text{ \AA}$ und $V = 347.49(5)\text{ \AA}^3$ (Anhang A.5.1). In allen anderen Ansätzen sind zusätzlich verschiedene Verbindungen mit Antimon in der Oxidationsstufe +3 enthalten. So können in den Graphittiegelansätzen $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ (Kapitel 4) und $\text{Li}_3\text{SbS}_3^{[43]}$ charakterisiert werden, wohingegen in der graphitierten Ampulle bei thermodynamischer Produktkontrolle das lithiumärmere $\text{LiSbS}_2^{[15]}$ entstanden ist. Die Pulverdiffraktogramme mit den zugeordneten Phasen befinden sich im Anhang A.5.1.

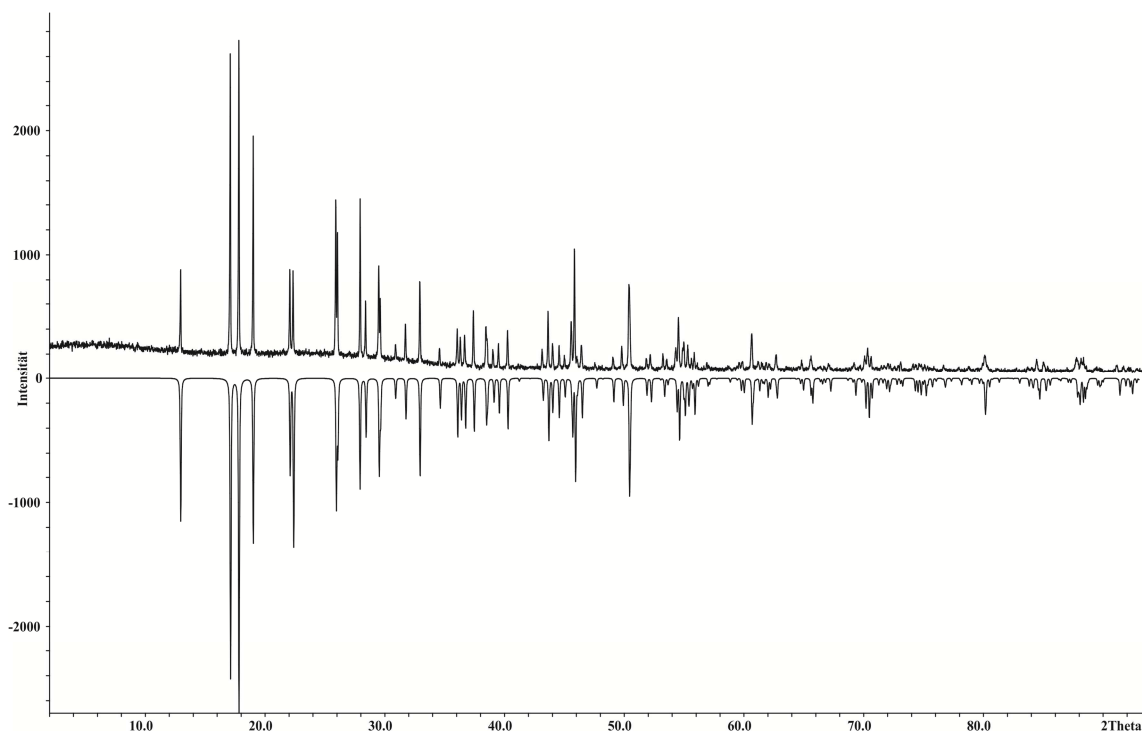


Abbildung 5.4 Vergleich von gemessenem (kinetische Produktkontrolle und graphitierte Ampulle, positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von Li_3SbS_4 .

5.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur von Li_3SbS_4 wurde an einem Einkristall aus dem Ansatz thermodynamische Produktkontrolle (graphitierte Ampulle) mittels Einkristallstrukturanalyse bei 123 K bestimmt. Es wurde ein Einkristall aus einem thermodynamischen Ansatz gewählt, da diese Kristalle bezogen auf Größe und Form geeigneter für eine Strukturbestimmung sind als Kristalle aus den kinetischen Ansätzen. Li_3SbS_4 kristallisiert in der orthorhombischen azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.9338(3) \text{ \AA}$, $b = 6.8265(2) \text{ \AA}$, $c = 6.3821(2) \text{ \AA}$, $V = 345.66(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 5.6, die Atomlagen in Tabelle 5.5 und Auslenkungsparameter im Anhang A.5.2. Li_3SbS_4 gehört zu den Verbindungen des Wurtzstannittyps. Abbildung 5.5 zeigt die hexagonalen Schichten entlang c .

Tabelle 5.5 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für Li_3SbS_4 .

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	$2a$	1/2	0.6723(1)	0.0498(3)	0.0060(1)
S1	$2a$	1/2	0.6798(3)	0.4145(3)	0.0084(4)
S2	$4b$	0.7407(2)	0.8334(2)	0.9284(3)	0.0087(3)
S3	$2a$	1/2	0.3508(3)	0.9257(4)	0.0083(4)
Li1	$4b$	0.746(1)	0.173(1)	0.029(6)	0.008(5)
Li2	$2a$	0	0.655(2)	0.058(8)	0.016(3)

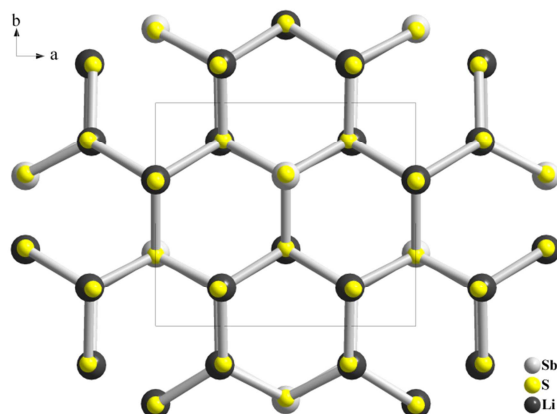


Abbildung 5.5 Hexagonale Schichten entlang c in Li_3SbS_4 .

Innerhalb der Schichten sind sowohl Antimon wie auch Lithium tetraedrisch von Schwefel koordiniert. Wie in den anderen Li_3PnQ_4 Verbindungen mit der Raumgruppe $Pmn2_1$ sind die SbS_4 -Tetraeder geordnet in c -Richtung ausgerichtet (Abbildung 5.6). Die Struktur von Li_3SbS_4 passt damit sehr schön in die Reihe von Li_3PO_4 , Li_3PS_4 und Li_3AsO_4 .^[65, 67-68] Ein SbS_4 -Tetraeder ist dabei mit zwölf LiS_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken verknüpft, siehe Abbildung 5.7.

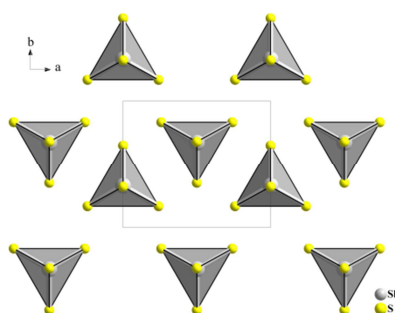


Abbildung 5.6 Orientierung der SbS_4 -Tetraeder entlang c .

Die Bindungsabstände $d(\text{Sb-S})$ liegen zwischen 2.33 und 2.34 Å und die Bindungswinkel sind mit $\angle(\text{S-Sb-S}) = 108.7^\circ - 111.1^\circ$ nahe am idealen Tetraeder. Das Volumen des Tetraeders beträgt $V_T(\text{Sb}) = 6.52 \text{ \AA}^3$. Bei den LiS_4 -Tetraedern ist die Situation ähnlich. Die Bindungsabstände $d(\text{Li-S})$ liegen bei Li1 und Li2 zwischen 2.35 und 2.55 Å. Betrachtet man jedoch die Tetraederwinkel, so ist Li1S_4 mit $\angle(\text{S-Li1-S}) = 104.5^\circ - 113.2^\circ$ etwas verzerrter als Li2S_4 ($\angle(\text{S-Li2-S}) = 108.9^\circ - 110.8^\circ$). Die Tetraedervolumina sind mit $V_T(\text{Li1}) = 7.32 \text{ \AA}^3$ und $V_T(\text{Li2}) = 7.70 \text{ \AA}^3$ größer als bei Antimon, liegen aber in ähnlicher Größenordnung wie in Li_3PS_4 ($V_T(\text{Li1}) = 7.12 \text{ \AA}^3$ und $V_T(\text{Li2}) = 8.03 \text{ \AA}^3$). Nach *Bernert* kann man nun anhand der durchschnittlichen Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ($\overline{\Delta V}_l$) abschätzen in welchen Strukturtyp (Zinkblende oder Wurtzit) die Verbindung kristallisieren sollte.^[18] Bei Li_3SbS_4 ist der Wert mit $\overline{\Delta V}_l = 4.8 \%$ jedoch leider nicht so aussagekräftig und fällt in den Überlappbereich ($\overline{\Delta V}_l = 5 - 8.5 \%$) in dem beide Strukturtypen vorkommen können.

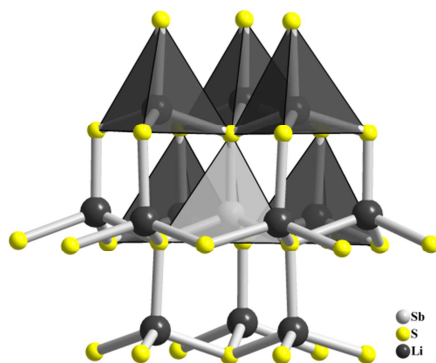


Abbildung 5.7 Ein SbS_4 -Tetraeder ist mit zwölf LiS_4 -Tetraeder eckenverknüpft.

Tabelle 5.6 Kristallographische Daten von Li_3SbS_4 .

Verbindung	Li_3SbS_4
Molmasse	$270.80 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$
a	$7.9338(3) \text{ \AA}$
b	$6.8265(2) \text{ \AA}$
c	$6.3821(2) \text{ \AA}$
V, Z	$345.66(2) \text{ \AA}^3, 2$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	5.066 mm^{-1}
ρ_{calc}	2.602 g cm^{-3}
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	numerisch ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$7.9^\circ \leq 2\theta \leq 64.4^\circ$
hkl -Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 10$ $-9 \leq l \leq 9$
Anzahl Reflexe, R_{int}	3341, 0.0466
unabhängige Reflexe	1064
Parameter	43
Strukturlösung	$\text{SIR-2004}^{[34]}$
Strukturverfeinerung	$\text{ShelxL-2014}^{[37]}$
Goof	1.017
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_i)$	0.0273, 0.0434
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0309, 0.0449
Restelektronendichte	$0.697, -1.003 \text{ e \AA}^{-3}$
Flack-x-Parameter	-0.01(5)

5.2.4 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Messung wurde phasenreines Li_3SbS_4 in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Der Dichtefaktor betrug 0.96. Es wurden zwei Zyklen von 50 bis 309 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Anregungsspannung war 10 mV. Für die Auswertung wird nur der zweite Zyklus in einem Temperaturbereich von 267 – 309 °C verwendet, da unterhalb dieser Temperatur eine Auswertung aufgrund des hohen Probenwiderstands nicht möglich ist. Die verwendeten Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus Spule, Vorwiderstand und zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet, siehe Abbildung 5.8. Die Spule beschreibt die Induktivität der Messkabel, die sich bei hohen Frequenzen durch ein Ansteigen der Phase bei gleichzeitigem leichtem Absinken der Impedanz äußert (Abbildung 5.9). Der Exponent α von CPE_3 wird für den Fit bei $\alpha = 0.5$ festgehalten, um das Warburgverhalten bei niedrigen Frequenzen richtig anzupassen.

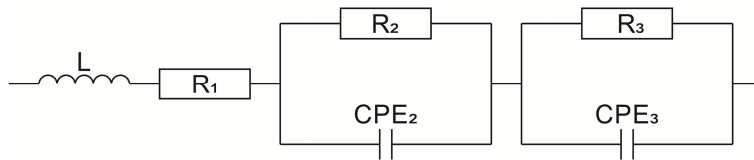


Abbildung 5.8 Ersatzschaltbild bestehend aus Spule, Vorwiderstand und zwei in Serien geschalteten RCPE-Gliedern.

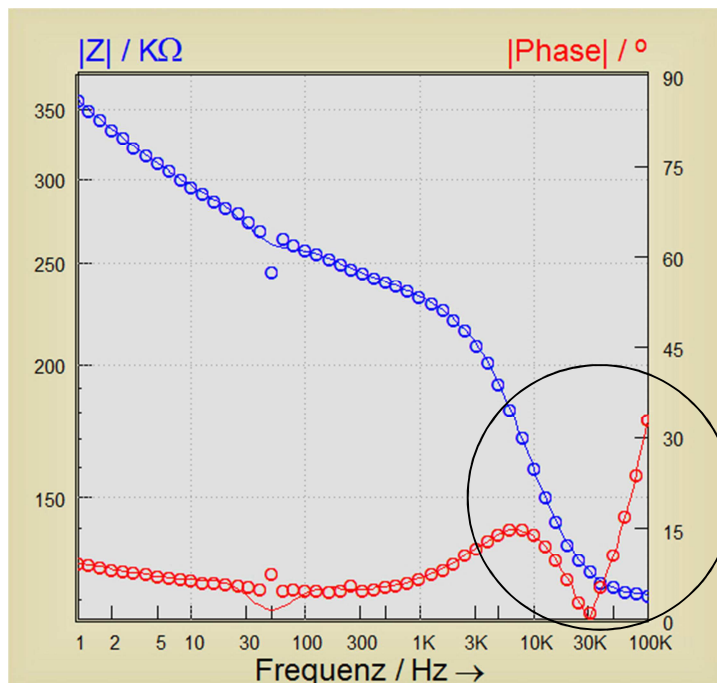


Abbildung 5.9 Bodeplot von Li_3SbS_4 bei 309 °C. Bei hohen Frequenzen (schwarzer Kreis) ist sehr gut der Einfluss der Induktivität der Messkabel durch ein Ansteigen der Phase bei gleichzeitigem leichtem Absinken der Impedanz zu erkennen. Die blauen und roten Kreise sind die Messpunkte, die entsprechenden Linien die geglätteten Daten. Der Ausreißer bei 50 Hz ist durch die Netzfrequenz bedingt.

Die Wichtigkeit der Bauteile im Ersatzschaltbild kann mit Hilfe eines Signifikanzplots veranschaulicht werden, siehe Abbildung 5.10. Bei hohen Frequenzen haben die Spule (L), der Vorwiderstand (R_1) und das CPE-Element (CPE_2) den größten Einfluss, wohingegen bei niedrigen Frequenzen die Widerstände (R_2 , R_3) und das CPE-Element (CPE_3) zum Tragen kommen. Abbildung 5.11 zeigt die Bode-Diagramme aller für die Auswertung verwendeten Spektren. Mit Hilfe des Ersatzschaltbildes wird jedoch nicht der gesamte Frequenzbereich gefittet. Als untere Grenze wird 200 Hz verwendet, um den Ausreißer bedingt durch die Netzfrequenz (50 Hz) auszuschließen, und als obere Grenze 30 kHz wegen dem zu starken Einfluss der Messkabelinduktion bei $\nu > 30 \text{ kHz}$.

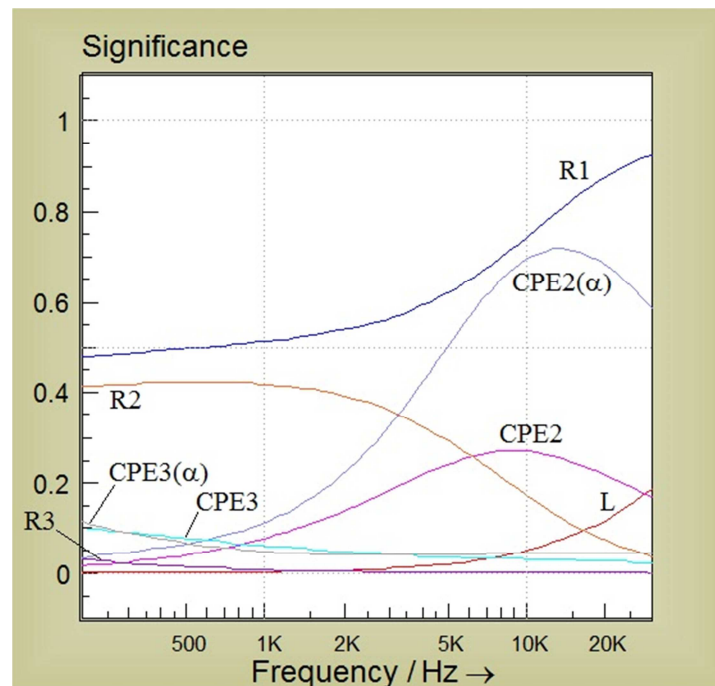


Abbildung 5.10 Signifikanzplot von Li_3SbS_4 im ausgewählten Frequenzbereich von 200 Hz bis 30 kHz.

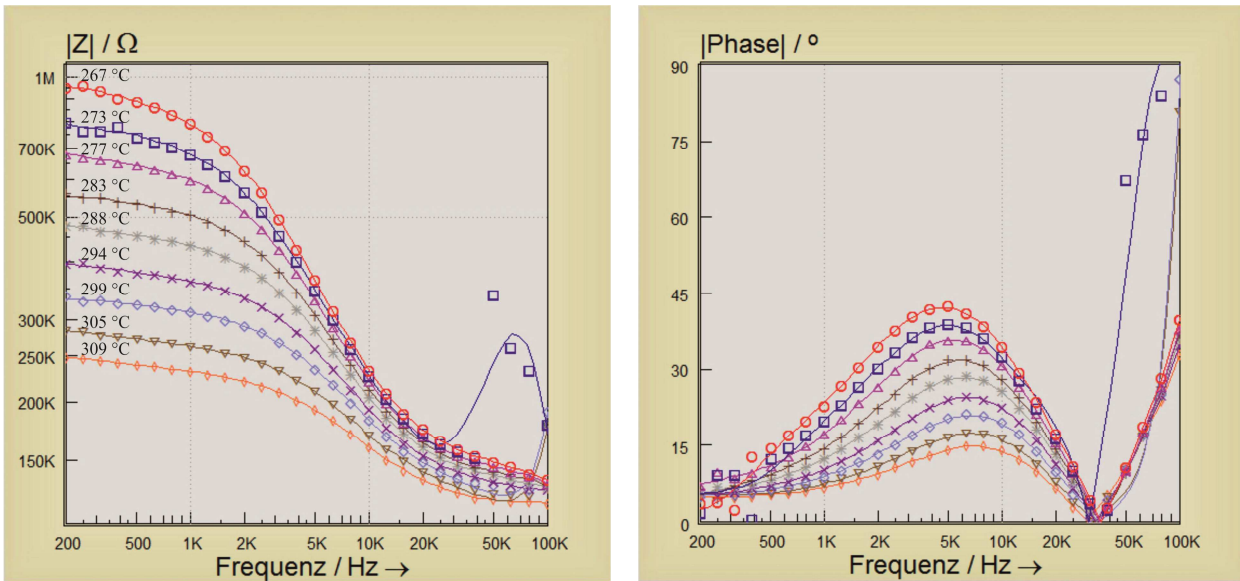


Abbildung 5.11 Impedanzkurven (links) und Phasekurven (rechts) der verwendeten Spektren (267 – 309 °C) von Li_3SbS_4 . Die Symbole sind die Messpunkte, die entsprechenden Linien die geglätteten Daten. Die Messkurve bei 273 °C zeigt ab 30 kHz einen Sprung sowohl in der Impedanz wie auch in der Phase.

Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von Li_3SbS_4 ist der Widerstand R_2 entscheidend, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus anschließend die spezifische Leitfähigkeit (σ) berechnet werden. Diese liegt bei Li_3SbS_4 zwischen $\sigma = 3.2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 267 °C und $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 309 °C und ist damit im Bereich eines akzeptablen Ionenleiters. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot ermittelt werden und ist mit $E_A = 1.3 \text{ eV}$ sehr hoch, siehe Abbildung 5.12.

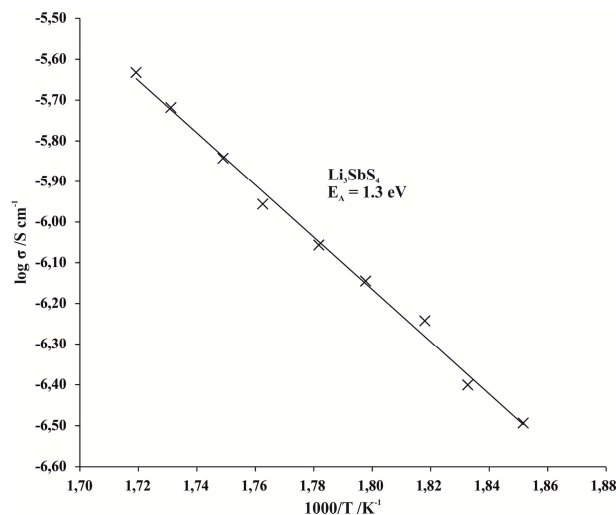


Abbildung 5.12 Arrheniusplot von Li_3SbS_4 .

5.3 Li_3AsS_4

5.3.1 Darstellung

Die Darstellung von Li_3AsS_4 war analog zu der von Li_3SbS_4 (Kapitel 5.2.1). Es wurde eine kinetische (650 °C, 7 h) und eine thermodynamische (600 °C, 14 d) Produktkontrolle gewählt. Als Edukte diente hier Li_2S , As und S in einem molaren Verhältnis von 3:2:5. Die Edukte wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in die entsprechenden Reaktionsbehältnisse überführt. Beide Synthesarten wurden wieder in graphitierten Ampullen und Graphittiegeln durchgeführt.

5.3.2 Pulverdiffraktometrie

Die Proben wurden in einer Glovebox fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3$ mm) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598$ Å) und Mythen 1K Detektor gemessen. Die verschiedenen Phasen in den jeweiligen Proben wurden pulverdiffraktometrisch charakterisiert, Tabelle 5.7 gibt einen Überblick.

Tabelle 5.7 Überblick der verschiedenen Phasen in den Produkten.

	kinetische Kontrolle	thermodynamische Kontrolle
graphitierte Ampulle	Li_3AsS_4	Li_3AsS_4 $\text{LiAsS}_2^{[120]}$
Graphittiegel	Li_3AsS_4 $\text{Li}_3\text{AsS}_3^{[43]}$	Li_3AsS_4 $\text{Li}_2\text{S}^{[121]}$

Entsprechend den Ergebnissen von Li_3SbS_4 kann phasenreines Li_3AsS_4 nur durch eine kinetische Produktkontrolle in einer graphitierten Ampulle gewonnen werden, siehe Abbildung 5.13. Alle Reflexe des Produktes können indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 7.8339(8)$ Å, $b = 6.6793(6)$ Å, $c = 6.2340(6)$ Å und $V = 326.20(7)$ Å³ (Anhang A.5.3). In den weiteren Ansätzen ist Li_3AsS_4 zwar als Hauptprodukt entstanden, jedoch variiert diesmal die Art der Verunreinigung. So können mit $\text{LiAsS}_2^{[120]}$ (thermodynamische Kontrolle, graphitierte Ampulle) und $\text{Li}_3\text{AsS}_3^{[43]}$ (kinetische Kontrolle, Graphittiegel) Verbindungen mit Arsen in der Oxidationsstufe +3 als Nebenprodukte charakterisiert werden. Abweichend von diesen Ergebnissen ist der Graphittiegelansatz bei thermodynamischer Produktkontrolle. In diesem Fall ist nahezu phasenreines Li_3AsS_4 entstanden. Nur $\text{Li}_2\text{S}^{[121]}$ kann als sehr geringe Verunreinigung identifiziert werden. Die Pulverdiffraktogramme mit den zugeordneten Phasen befinden sich im Anhang A.5.3. 1970 wurde Li_3AsS_4 erstmals von *Palazzi* und *Remy* pulverdiffraktometrisch charakterisiert.^[86] Vergleicht man jedoch die für die Indizierung von *Palazzi* verwendeten Reflexe und deren Position mit dem hier gemessenen Pulverdiffraktogramm so ist eine deutliche Abweichung erkennbar, siehe Abbildung 5.14. Es wurden damals Reflexaufspaltungen wie auch eine Vielzahl weiterer Reflexe nicht berücksichtigt. Die

verfeinerten Gitterkonstanten von *Palazzi* sind mit $a = 7.78 \text{ \AA}$, $b = 6.64 \text{ \AA}$, $c = 6.19 \text{ \AA}$ und $V = 319.7 \text{ \AA}^3$ auch etwas kleiner als die aus dieser Arbeit.

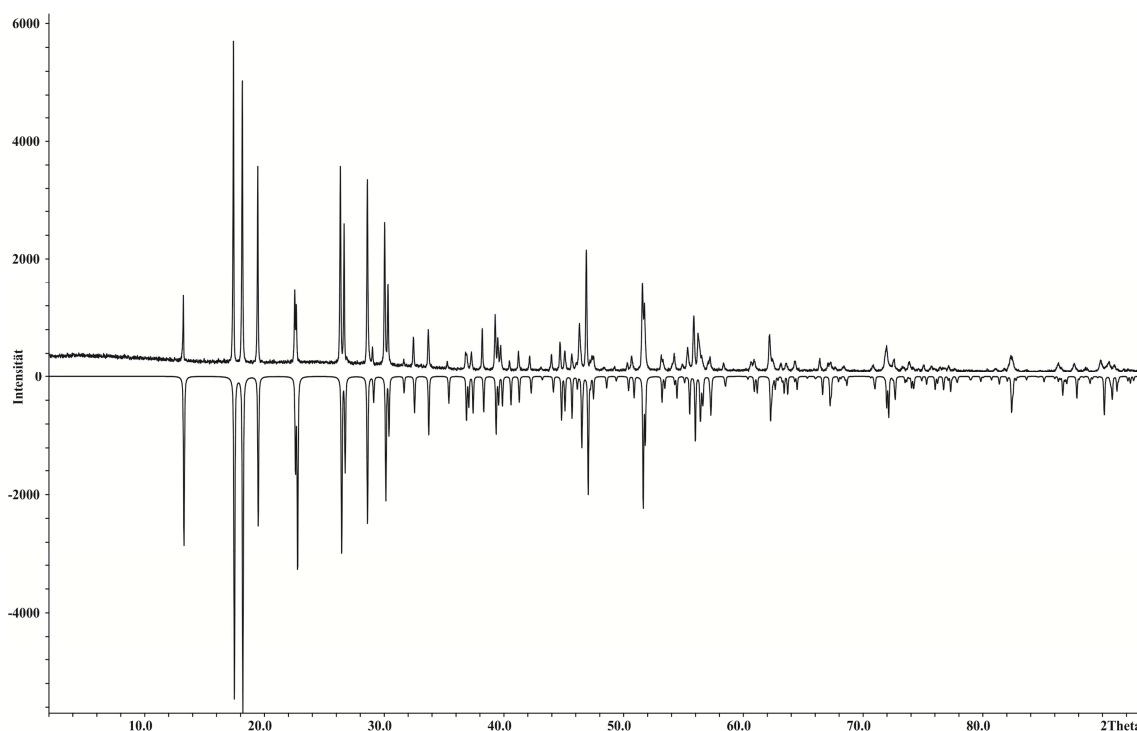


Abbildung 5.13 Vergleich von gemessenem (kinetische Produktkontrolle und graphitierte Ampulle, positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von Li_3AsS_4 .

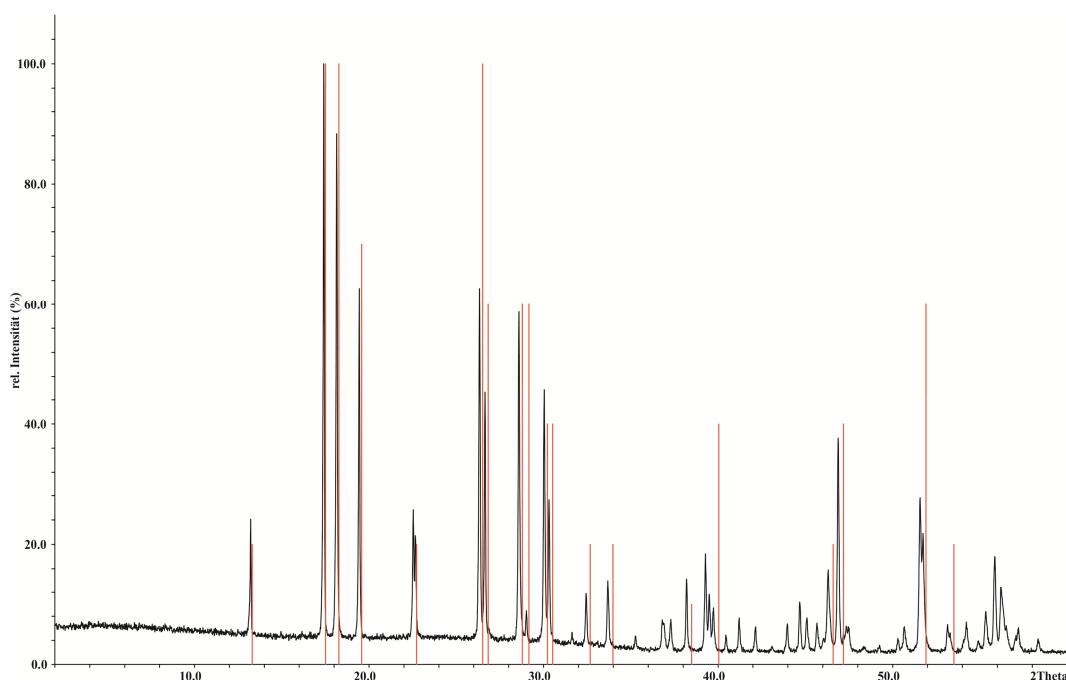


Abbildung 5.14 Vergleich von gemessenem (kinetische Produktkontrolle und graphitierte Ampulle, schwarz) Pulverdiffraktogramm und den Reflexangaben des ICDD-Eintrags (PDF2[22-373])^[86] von Li_3AsS_4 .

5.3.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Auswahl eines geeigneten Einkristalls (Ansatz thermodynamische Produktkontrolle, graphitierte Ampulle) für die Einkristallstrukturanalyse gestaltete sich aufgrund der farblosen plättchenförmigen Gestalt der Kristalle schwierig. Die Kristalle waren meist sehr stark verwachsen und ein Auftrennen in einzelne Einkristalle nicht möglich. Es wurden viele Kristalle mittels Zellbestimmung auf ihre Streukraft und den Grad der Verwachsung getestet. Der für die Einkristallmessung geeignetste Kristall zeigte eine „Verzwilligung“ aus zwei Komponenten mit dem Verhältnis von 78 % Komponente 1 und 22 % Komponente 2. Die Struktur von Li_3AsS_4 wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bei 123 K bestimmt. Für die Datenreduktion mussten beide Komponenten berücksichtigt werden, da die Anzahl an überlappenden Reflexen um den Faktor 10 größer war als die der isolierten. Die Absorptionskorrektur wurde mittels multi-scan mit beiden Komponenten durchgeführt, jedoch mit einer separaten Skalierung beider Zwillingskomponenten. Die Software CrysAlis gibt anschließend getrennte Daten für beide Komponenten und eine *hklf5*-Datei aus. In den jeweiligen Datensätzen sind die prozentualen Anteile beider Komponenten bei den überlappenden Reflexen berücksichtigt. Die Struktur von Li_3AsS_4 wurde nur mit dem Datensatz von Komponente 1 gelöst und verfeinert, da zusätzlich noch ein Inversionszwilling mit 30(2) % enthalten war. Eine Kombination aus *hklf5* und *Twinn*-Befehl ist nicht möglich, weshalb auf die Verwendung der *hklf5*-Datei verzichtet wurde.

Li_3AsS_4 kristallisiert in der orthorhombischen azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.8061(3) \text{ \AA}$, $b = 6.6670(3) \text{ \AA}$, $c = 6.2377(3) \text{ \AA}$, $V = 324.63(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 5.9, die Atomlagen in Tabelle 5.8 und Auslenkungsparameter im Anhang A.5.4.

Tabelle 5.8 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für Li_3AsS_4 .

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
As1	2a	1/2	0.3214(1)	0.6155(1)	0.0060(2)
S1	2a	1/2	0.6269(3)	0.7331(4)	0.0087(4)
S2	4b	0.2727(2)	0.1691(2)	0.7297(3)	0.0083(3)
S3	2a	1/2	0.3124(3)	0.2687(3)	0.0085(5)
Li1	4b	0.744(1)	0.820(1)	0.618(5)	0.016(2)
Li2	2a	1/2	0.648(2)	0.128(5)	0.015(3)

Li_3AsS_4 ist isotyp zu Li_3SbS_4 und gehört damit ebenfalls zu den Verbindungen des Wurtzstannittyps. Die $d(\text{As-S})$ Bindungsabstände in den AsS_4 -Tetraedern liegen zwischen 2.16 und 2.17 \AA . Das Volumen dieser Tetraeder berechnet sich zu $V_T(\text{As}) = 5.20 \text{ \AA}^3$ und ist aufgrund der geringeren Größe von As^{5+} zu Sb^{5+} verständlicher Weise kleiner als das Volumen des SbS_4 -Tetraeders ($V_T(\text{Sb}) = 6.52 \text{ \AA}^3$) in der isotypen Verbindung. Innerhalb der LiS_4 -Tetraeder betragen die Bindungsabstände $2.38 \text{ \AA} \leq d(\text{Li-S}) \leq 2.53 \text{ \AA}$ und sind damit identisch zu denen in Li_3SbS_4 . Auch die Tetraedervolumina sind mit $V_T(\text{Li1}) = 7.17 \text{ \AA}^3$ und $V_T(\text{Li2}) = 7.83 \text{ \AA}^3$ in derselben Größenordnung wie bei der isotypen Antimonverbindung ($V_T(\text{Li1}) = 7.32 \text{ \AA}^3$ und $V_T(\text{Li2}) = 7.70 \text{ \AA}^3$). Das $2c/a$ -Verhältnis ist in Li_3AsS_4 ($2c/a = 1.59$) und Li_3SbS_4 ($2c/a = 1.60$) identisch und etwas kleiner als das von Wurtzit ($c/a = 1.63$). Berechnet man nun die durchschnittliche Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ($\overline{\Delta V_i}$) so ergibt sich für Li_3AsS_4 ein Wert von $\overline{\Delta V_i} = 12.0 \%$. Dieser Wert passt sehr gut in das Vorhersagemodell nach

Bernert, wonach Li_3AsS_4 in einem Abkömmling des Wurtzitstrukturtyps ($\overline{\Delta V}_t > 10\%$) kristallisieren sollte.^[18]

Tabelle 5.9 Kristallographische Daten von Li_3AsS_4 .

Verbindung	Li_3AsS_4
Molmasse	$223.98 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$
a	$7.8061(3) \text{ \AA}$
b	$6.6670(3) \text{ \AA}$
c	$6.2377(3) \text{ \AA}$
V, Z	$324.63(2) \text{ \AA}^3, 2$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	6.380 mm^{-1}
ρ_{calc}	2.291 g cm^{-3}
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$8.0^\circ \leq 2\theta \leq 64.6^\circ$
hkl -Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 9$ $-8 \leq l \leq 8$
Anzahl Reflexe, R_{int}	3928, 0.0636
unabhängige Reflexe	1033
Parameter	44
Strukturlösung	<i>ShelxT</i> ^[36]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL-2014</i> ^[37]
Goof	1.012
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_i)$	0.0302, 0.0671
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0368, 0.0683
Restelektronendichte	$1.390, -0.755 \text{ e \AA}^{-3}$
Anteil Inversionszwilling	0.30(2)

5.3.4 Impedanzspektroskopie

Für die impedanzspektroskopische Messung wurde phasenreines Li_3AsS_4 in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Der Dichtefaktor betrug 1.00. Die Messung erfolgte analog zu der von Li_3SbS_4 (Kapitel 5.2.4). Für die Auswertung wird der zweite Zyklus in einem Temperaturbereich von 227 bis 305 °C verwendet. Abbildung 5.15 gibt einen Überblick der Spektren in Form von Bode-Diagrammen. Unterhalb 227 °C war eine Auswertung wegen des hohen Probenwiderstandes nicht möglich.

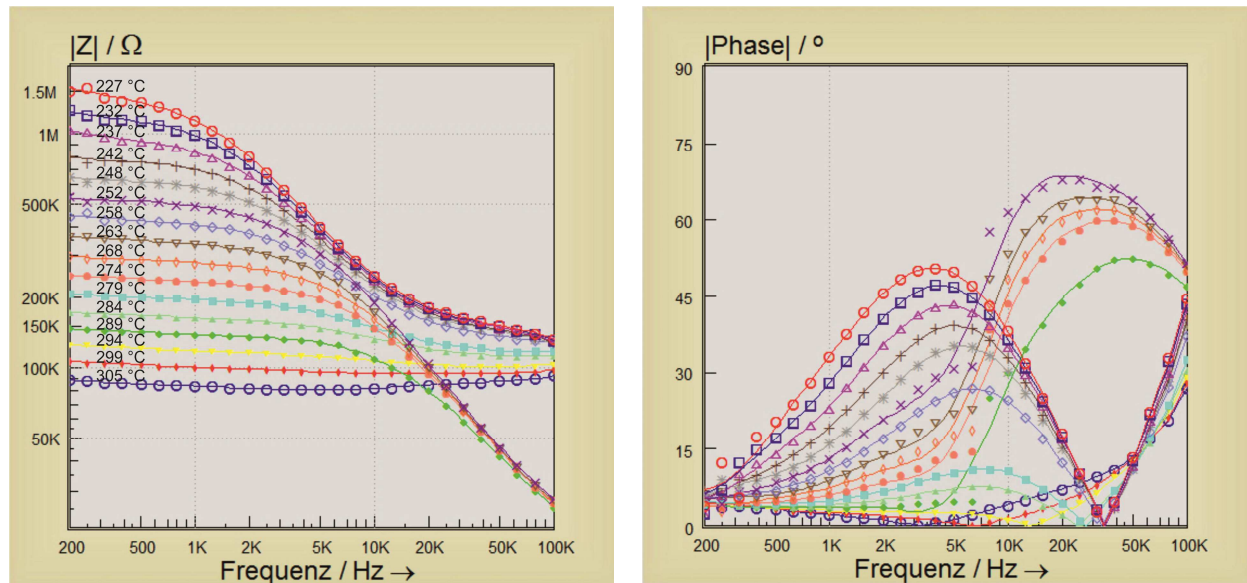


Abbildung 5.15 Impedanzkurven (links) und Phasenkurven (rechts) der verwendeten Spektren (227 – 305 °C) von Li_3AsS_4 . Die Symbole sind die Messpunkte, die entsprechenden Linien die geglätteten Daten. Die Messkurven bei 252, 263 – 274 und 289 °C zeigen sowohl in der Impedanz wie auch in der Phase unstetiges Verhalten.

Betrachtet man die Bode-Diagramme fällt sofort ein unstetiges Verhalten sowohl in den Impedanz- wie auch in den Phase-Diagrammen auf. Die Messkurven bei 252, 263 – 274 und 289 °C zeigen im Impedanzplot ab einer Frequenz $\nu > 10$ kHz kapazitives Verhalten (Absinken der Impedanz), während die restlichen Kurven in ein Plateau laufen (ohmsches Verhalten). Noch deutlicher wird es im Phasenplot. Hier kommt es sogar zu einem Sprung der Messwerte in den erwähnten Spektren. Abbildung 5.16 zeigt das unstetige Verhalten im Bode- und Nyquist-Diagramm am Beispiel der Messung bei 252 °C. Bei hohen Frequenzen bilden die Messwerte die Form eines Halbkreises, dann kommt es zu einem Sprung um ca. 100 kΩ im Realteil der Impedanz und ca. 50 kΩ im Imaginärteil und die Messwerte liegen auf der Form eines neuen Halbkreises. Auf was dieses Verhalten zurückzuführen ist, kann bisher leider nicht geklärt werden.

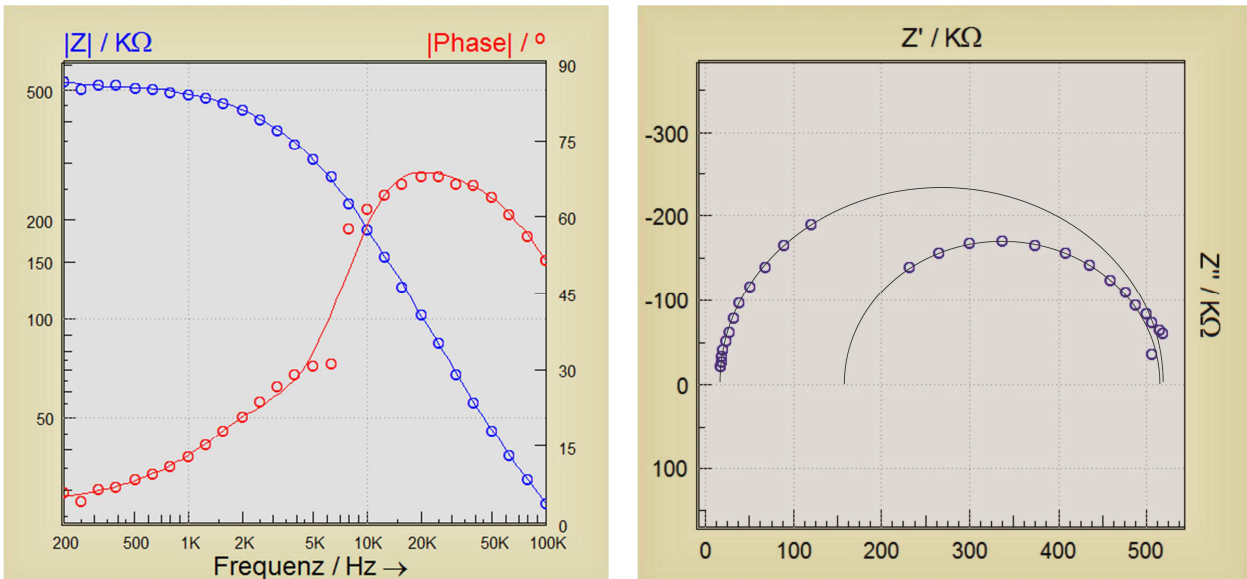


Abbildung 5.16 Bode- und Nyquist-Diagramm der Impedanzmessung von Li_3AsS_4 bei $252\text{ }^\circ\text{C}$. Im Nyquist-Diagramm wurden die Halbkreise anhand der Messwerte eingezeichnet.

Zeichnet man zwei Halbkreise anhand der Messwerte ins Nyquist-Diagramm kann man erkennen, dass bei niedrigen Frequenzen beide Halbkreise in nahezu demselben Realwiderstand enden (Abbildung 5.16). Vergleicht man nun die Impedanzspektren von 248 und $258\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem von $252\text{ }^\circ\text{C}$, so ist der hochfrequente Teil des zweiten Halbkreises in der Größenordnung der Vorwiderstände der anderen Spektren, siehe Abbildung 5.17.

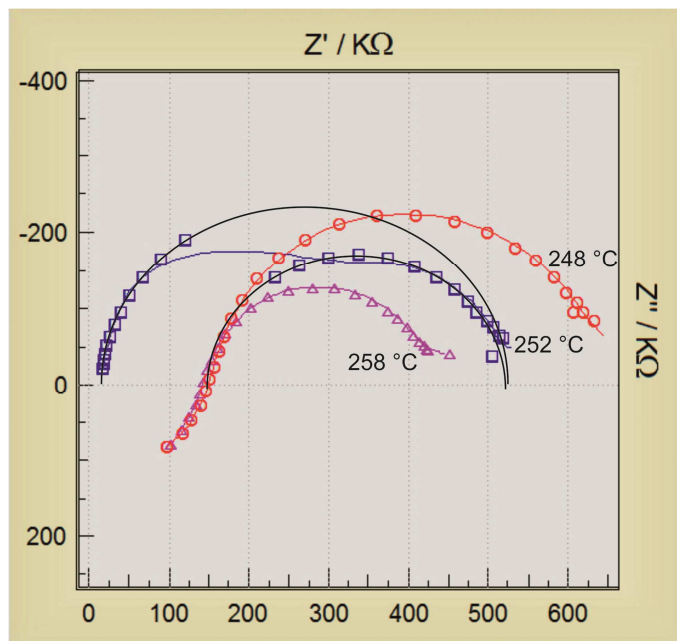


Abbildung 5.17 Vergleich der Nyquist-Diagramme von den Messungen bei 248 , 252 und $258\text{ }^\circ\text{C}$. Der hochfrequente Teil des zweiten eingezeichneten Halbkreises endet in derselben Größenordnung wie die Vorwiderstände der Impedanzspektren von 248 und $258\text{ }^\circ\text{C}$.

Eine Auftragung der Messtemperatur gegen die zugehörigen auswertbaren Vorwiderstände liefert einen annähernden linearen Zusammenhang beider Größen, siehe Abbildung 5.18. Anhand der Geradengleichung können nun die fehlenden Vorwiderstandswerte der Impedanzmessungen bei 252, 263 – 274 und 289 °C näherungsweise berechnet werden.

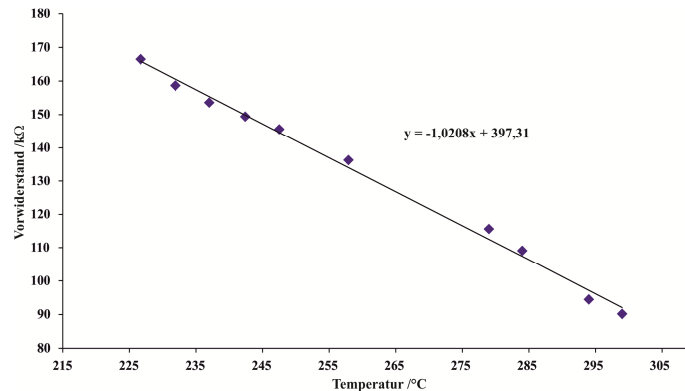


Abbildung 5.18 Auftragung der Messtemperatur gegen die zugehörigen auswertbaren Vorwiderstände (blau). Es ergibt sich ein annähernd linearer Zusammenhang (Ausgleichsgerade) mit der Geradengleichung $y = -1.0208x + 397.31$.

Alle Spektren werden wie schon bei Li_3SbS_4 wieder mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus Spule, Vorwiderstand und zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet. Für den Fit der Spektren wird der Exponent α des zweiten CPE-Elements auf $\alpha = 0.5$ fixiert, um das Warburg-Verhalten bei niedrigen Frequenzen zu beschreiben. In den Messungen bei 252, 263 – 274 und 289 °C wird zusätzlich noch der aus der Geradengleichung ermittelte Vorwiderstand fixiert und die obere Grenze des Frequenzbereichs von 30 kHz auf 10 kHz minimiert. Aus dem, durch die Probengeometrie korrigierten, Widerstand R_2 kann nun die spezifische Leitfähigkeit (σ) berechnet werden. Diese liegt bei Li_3AsS_4 zwischen $\sigma = 2.2 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 227 °C und $\sigma = 3.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 305 °C und ist damit bei ca. 300 °C um den Faktor 10 höher als die von Li_3SbS_4 . Die Aktivierungsenergie E_A kann nun durch den Arrheniusplot ermittelt werden. Im Falle von Li_3AsS_4 können die Messwerte jedoch nicht mit nur einer Ausgleichsgerade beschrieben werden. Die erste Ausgleichsgerade beschreibt den Bereich bei niedrigen Temperaturen (227 – 279 °C) und die zweite den bei hohen (279 – 305 °C). Schnittpunkt beider Gerade ist die spezifische Leitfähigkeit bei 279 °C. Die Aktivierungsenergie ist mit $E_A = 1.3$ eV (227 – 279 °C) etwas größer als die bei höheren Temperaturen $E_A = 0.9$ eV, siehe Abbildung 5.19. Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, kann noch nicht abschließend geklärt werden. Nach den Impedanzmessungen aufgenommene Pulverdiffraktogramme zeigen weiterhin phasenreines Li_3AsS_4 . Es könnte sich daher um den Beginn einer Phasenumwandlung handeln, wie er auch beispielsweise in Li_3PS_4 beschrieben wird.^[67] Ein Zusammenhang mit den un stetigen Impedanzspektren bei 252, 263 – 274 und 289 °C ist aber sehr wahrscheinlich. Vergleicht man nun die Aktivierungsenergie bei niedrigeren Temperaturen ($E_A = 1.3$ eV) mit der von Li_3SbS_4 ($E_A = 1.3$ eV) so stimmen sie sehr gut überein. Auch in der Literatur liegen die Aktivierungsenergien von Li_3PS_4 ($E_A = 0.7$ eV) und Li_3PO_4 ($E_A = 1.4 - 1.6$ eV) in ähnlicher Größenordnung.^[122]

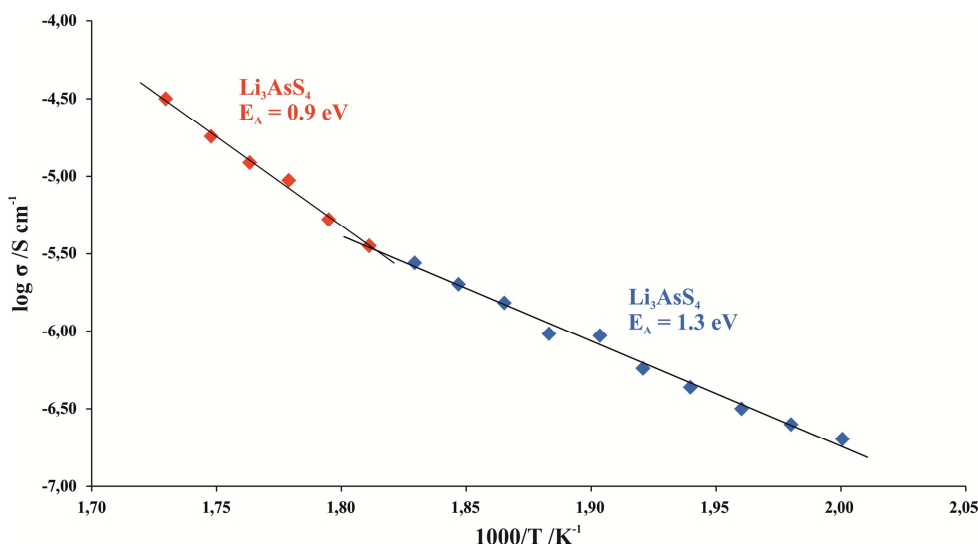


Abbildung 5.19 Arrheniusplot von Li_3AsS_4 . Bei Temperaturen zwischen 227 – 279 °C (blau) beträgt $E_A = 1.3 \text{ eV}$, bei höheren Temperaturen (279 – 305 °C, rot) ist $E_A = 0.9 \text{ eV}$ etwas niedriger.

5.4 Einordnung in die Literatur

Mit Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4 ist es gelungen zwei weitere Vertreter des Wurtzstannittyps darzustellen. Beide Verbindungen kristallisieren in der azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ und sind isotyp zu Li_3PO_4 , Li_3PS_4 und Li_3AsO_4 . Tabelle 5.10 gibt einen Überblick der Gitterkonstanten und des $2c/a$ -Verhältnisses. Wie anhand der Atomgrößentrends der fünften und sechsten Hauptgruppe zu erwarten, steigen die Gitterkonstanten der Verbindungen von Phosphor zu Antimon wie auch von Sauerstoff zu Schwefel kontinuierlich an. Das $2c/a$ -Verhältnis ist in allen Verbindungen nahezu konstant und etwas kleiner als das von Wurtzit ($c/a = 1.63$).

Tabelle 5.10 Vergleich der Gitterkonstanten und des c/a -Verhältnisses der Li_3PnQ_4 Verbindungen mit der Raumgruppe $Pmn2_1$.

	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$2c/a^*$	Literatur
Li_3PO_4	$Pmn2_1$	6.115(1)	5.2394(1)	4.8554(1)	1.59	[65]
Li_3AsO_4	$Pmn2_1$	6.2856(1)	5.3902(1)	4.9616(1)	1.58	[68]
Li_3PS_4	$Pmn2_1$	7.7083(1)	6.5352(1)	6.1365(7)	1.59	[67]
$\text{Li}_3\text{AsS}_4^{**}$	$Pmn2_1$	7.8339(8)	6.6793(6)	6.2340(6)	1.59	d. Arbeit
$\text{Li}_3\text{SbS}_4^{**}$	$Pmn2_1$	7.9575(5)	6.8401(3)	6.3842(4)	1.60	d. Arbeit

* Für die Berechnung des c/a Verhältnisses muss berücksichtigt werden, dass beim Symmetrieabstieg von $P6_3mc$ (Nr. 186) nach $Pmn2_1$ (Nr. 31) die a -Achse verdoppelt wurde, siehe Abbildung 5.3. ** Gitterkonstanten aus Pulverdaten.

Betrachtet man die Tetraedervolumina der Lithiumthiometallatverbindungen so ist festzustellen, dass die Volumina der PnS_4 - und LiS_4 -Tetraeder von $\text{Pn} = \text{P}$ nach Sb ansteigen, wohingegen die der Li_2S_4 -Tetraeder sinken, siehe Tabelle 5.11. Bei den Kupferthiometallatverbindungen ist der Trend ähnlich. Von Phosphor zu Antimon nehmen die Volumina der PnS_4 -Tetraeder zu, wohingegen die der CuS_4 -Tetraeder sinken. Lediglich bei Cu_2S_4 ist kein direkter Trend erkennbar. Entscheidend ist jedoch das Mittel der Abweichungen der Tetraedervolumina von ihrem Mittelwert ($\overline{\Delta V_t}$), um eine Strukturvorhersage zu treffen. Die $\overline{\Delta V_t}$ -Werte von Li_3PS_4 (17.7 %), Li_3AsS_4 (12.0 %) und Cu_3PS_4 (11.5 %) sind größer als 10 % und damit eindeutig der

Wurtzitvariante zuzuordnen. Die Werte von Li_3SbS_4 (4.8 %) und Cu_3AsS_4 (4.9 %) liegen dagegen am unteren Rand des Überlappbereichs (5 – 8.5 %) in dem beide Varianten (Zinkblende und Wurtzit) vorkommen können und kristallisieren ebenfalls in einem Abkömmling des Wurtzittyps. Lediglich Cu_3SbS_4 ist mit einem Wert $\overline{\Delta V}_t = 3.3$ % deutlich kleiner als 5 % und kristallisiert damit in einem Zinkblendetyp. *Pfitzner* und *Reiser* zeigten 2002, dass die hexagonale Anordnung bevorzugt ist, wenn die Größenunterschiede der Tetraeder signifikant sind.^[94] Ergänzend hierzu kann man anhand der Daten dieser Arbeit feststellen, dass eine Verbindung scheinbar nur dann in einer Zinkblendevariante kristallisiert, wenn das Volumen der PnS_4 -Tetraeder größer als das der $M^I\text{S}_4$ -Tetraeder ist, siehe Tabelle 5.11.

Tabelle 5.11 Überblick der Tetraedervolumina und $\overline{\Delta V}_t$ -Werte von Li_3PnS_4 und Cu_3PnS_4 Verbindungen.

	$V_T(\text{Pn}) [\text{Å}^3]$	$V_T(\text{Li1}) [\text{Å}^3]$	$V_T(\text{Li2}) [\text{Å}^3]$	$\overline{\Delta V}_t$	Aristotyp	Literatur
Li_3PS_4	4.29	7.12	8.03	17.7 %	Wurtzit	[67]
Li_3AsS_4	5.20	7.17	7.83	12.0 %	Wurtzit	d. Arbeit
Li_3SbS_4	6.52	7.32	7.70	4.8 %	Wurtzit	d. Arbeit
	$V_T(\text{Pn}) [\text{Å}^3]$	$V_T(\text{Cu1}) [\text{Å}^3]$	$V_T(\text{Cu2}) [\text{Å}^3]$	$\overline{\Delta V}_t$	Aristotyp	Literatur
Cu_3PS_4	4.55	6.57	6.26	11.5 %	Wurtzit	[94]
Cu_3AsS_4	5.50	6.45	6.23	4.9 %*	Wurtzit	[17]
Cu_3SbS_4	6.95	6.32	6.50	3.3 %	Zinkblende	[17]

* In [17] wurden bei der Berechnung von $\overline{\Delta V}_t$ die Zähligkeiten der Cu-Lagen verwechselt ($\overline{\Delta V}_t = 5.2$ %). Eine Neuberechnung liefert den Wert von $\overline{\Delta V}_t = 4.9$ %.

Bernert stellt 2005 einen Zusammenhang zwischen den Ionenradien der Kationen (Shannon, crystal radius)^[123] und der möglichen Überstrukturvariante her.^[18] Er begründete die Änderung von der Wurtzit- zur Zinkblendevariante bei Cu_3SbS_4 mit der ähnlichen Größe von Cu^+ (0.74 Å) und Sb^{5+} (0.81 Å), wohingegen P^{5+} (0.31 Å) und As^{5+} (0.475 Å) deutlich kleiner sind, siehe Tabelle 5.12. Dieser Zusammenhang kann jedoch mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht bestätigt werden, da Li^+ (0.73 Å) und Cu^+ (0.74 Å) ähnliche Ionenradien haben und Li_3SbS_4 in der Wurtzitvariante kristallisiert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der M^I -S Bindungscharakter. Während die Kupfer-Schwefel-Bindung kovalent ist ($\Delta EN(\text{Cu-S}) = 0.7$), ist die Lithium-Schwefel-Bindung mit einer Elektronegativitätsdifferenz von $\Delta EN(\text{Li-S}) = 1.6$ eher ionisch. Ein weiterer interessanter Punkt ist die Berechnung des Ionenradius von Sb^{5+} . Für Sb^{5+} gibt es in der Literatur keinen Wert für Antimon in tetraedrischer Koordination. *Bernert* berechnete den Ionenradius ($\text{Sb}^{5+} = 0.81$ Å) aus den Abständen $d(\text{Cu-S})$ und $d(\text{Sb-S})$ in Cu_3SbS_4 . Führt man aber dieselbe Rechnung mit den Abständen $d(\text{Li-S})$ und $d(\text{Sb-S})$ in Li_3SbS_4 durch, ergibt sich ein Wert von $\text{Sb}^{5+} = 0.60$ Å. Dieser Wert ist wieder deutlich kleiner als der von Li^+/Cu^+ und spricht für eine Wurtzitüberstruktur. Allerdings muss bei dem Ionenradius von Sb^{5+} aus den Daten von Li_3SbS_4 noch berücksichtigt werden, dass die Einkristallstrukturanalyse bei 123 K durchgeführt wurde und nicht wie bei Cu_3SbS_4 bei Raumtemperatur. Um den Einfluss der Messtemperatur von 123 K auf den Ionenradius zu überprüfen, wird der Wert von As^{5+} aus den Daten von Li_3AsS_4 (Einkristallmesstemperatur 123 K) neu ermittelt (Tabelle 5.12). Es ergibt sich mit $\text{As}^{5+} = 0.42$ Å ein um 12 % kleinerer Wert als der nach *Shannon* ($\text{As}^{5+} = 0.475$ Å). Werden diese 12 % bei Antimon mit berücksichtigt, ergibt sich mit $\text{Sb}^{5+} = 0.68$ Å immer noch ein kleinerer Ionenradius als der von Li^+ (0.73 Å). Betrachtet man nun Cu_3SbS_4 und Li_3SbS_4 getrennt voneinander könnte es doch wieder einen Zusammenhang zwischen Ionenradius und möglicher Überstruktur geben. Vorher müsste jedoch geklärt werden, welcher Wert von Sb^{5+} der Realität entspricht und wie stark der Einfluss des M^I -S Bindungscharakter ist.

Tabelle 5.12 Ionenradien nach *Shannon* (crystal radius) für die Koordinationszahl 4. ^[123]

Ion	Li^+	Cu^+	P^{5+}	As^{5+}	As^{5+}	Sb^{5+}	Sb^{5+}
Radius [Å]	0.73	0.74	0.31	0.475	0.42 ^{***}	0.81 [*]	0.60 ^{**}

* Für Sb^{5+} gibt es in der Literatur keinen Wert für eine tetraedrische Koordination. Der Wert von 0.81 wurde von *Bernert* anhand der Daten von Cu_3SbS_4 berechnet.^[18] ** Berechnet man jedoch den Radius für Sb^{5+} analog zu *Bernert* mit den Daten von Li_3SbS_4 ergibt sich ein Wert von 0.60. *** Der Wert von As^{5+} wurde aus den Daten von Li_3AsS_4 neu ermittelt, um den Einfluss der Einkristallmesstemperatur von 123 K zu überprüfen.

6. Thioantimonate der Zusammensetzung $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{SbS}_4$

Im vorherigen Kapitel konnte nicht abschließend geklärt werden, welcher Parameter die größte Auswirkung auf die bevorzugte Struktur hat. Mögliche Faktoren für die Kristallisation in einer Zinkblende- oder einer Wurtzitüberstruktur sind signifikante Größenunterschiede der Tetraeder, das Volumen der PnS_4 -Tetraeder in Bezug auf das der $M^I S_4$ -Tetraeder, Ionenradien der Kationen oder der M^I -S Bindungscharakter. *Bernert* befasste sich 2005 mit dieser Frage anhand der Größe der Pn^{5+} -Kationen. Er untersuchte die Verbindungen Cu_3AsS_4 ($Pmn2_1$, Wurtzit-Abkömmling) und Cu_3SbS_4 ($I\bar{4}2m$, Zinkblende-Abkömmling) und stellte mit Hilfe einer Mischreihe fest, dass schon ein geringer Anteil an Antimon ($\text{Cu}_3\text{As}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{S}_4$, $I\bar{4}2m$) ausreicht, um in die kubische Anordnung zu gelangen.^[18] Anhand dieser Ergebnisse kann jedoch die Frage nach dem Einfluss der Ionenradien der Kationen oder des M^I -S Bindungscharakters auf die bevorzugte Überstruktur nicht geklärt werden. In diesem Kapitel soll nun mit Hilfe zweier Lithium/Kupfer-Substitutionsvarianten der Verbindungen Li_3SbS_4 ($Pmn2_1$, Wurtzitabkömmling) und Cu_3SbS_4 ($I\bar{4}2m$, Zinkblendeabkömmling) der Einfluss der monovalenten Kationen auf die bevorzugte Überstruktur geklärt werden.

Für die Darstellung von $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ und $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ wurden Li_2S , Cu , Sb und S in einem molaren Verhältnis von 1.5:3:2:6.5 in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert und in Graphittiegel überführt. Die Edukte wurden für zwei Wochen bei 800 °C getempert und anschließend mit einer Abkühlrate von 0.5 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Das molare Verhältnis der Einwaage sollte ursprünglich die Verbindung $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_4$ ergeben. Aus diesem Ansatz konnten jedoch die beiden Verbindungen $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ und $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ erhalten und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Auf eine phasenreine Darstellung von $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ und $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ wurde verzichtet, da oben genannte Fragestellung mit Einkristalldaten ausreichend beantwortet werden kann. Betrachtet man das Pulverdiffraktogramm der gewünschten Verbindung „ $\text{Li}_{1.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbS}_4$ “, so ist zu erkennen, dass neben Verunreinigungen (Li_2S , CuS , $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, Cu_2S und nicht zuordenbare Reflexe) noch zwei Verbindungen entstanden sind, die einer Wurtzit- und Zinkblendeüberstruktur zugeordnet werden können, siehe Abbildung 6.1. Die verfeinerten Gitterkonstanten der beiden Phasen $a = 7.796(8) \text{ \AA}$, $b = 6.673(6) \text{ \AA}$, $c = 6.335(5) \text{ \AA}$, $V = 329.6(7) \text{ \AA}^3$ ($Pmn2_1$, Anhang A.6) und $a = 5.440(2) \text{ \AA}$, $c = 10.718(6) \text{ \AA}$, $V = 317.2(3) \text{ \AA}^3$ ($I\bar{4}2m$, Anhang A.6) weichen stark von den Gitterkonstanten der beiden Randphasen Li_3SbS_4 ($a = 7.9575(5) \text{ \AA}$, $b = 6.8401(3) \text{ \AA}$, $c = 6.3842(4) \text{ \AA}$, $V = 347.49(5) \text{ \AA}^3$) und Cu_3SbS_4 ^[17] ($a = 5.3911(3) \text{ \AA}$, $c = 10.763(1) \text{ \AA}$, $V = 312.82 \text{ \AA}^3$) ab und passen gut zu denen von $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ und $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$.

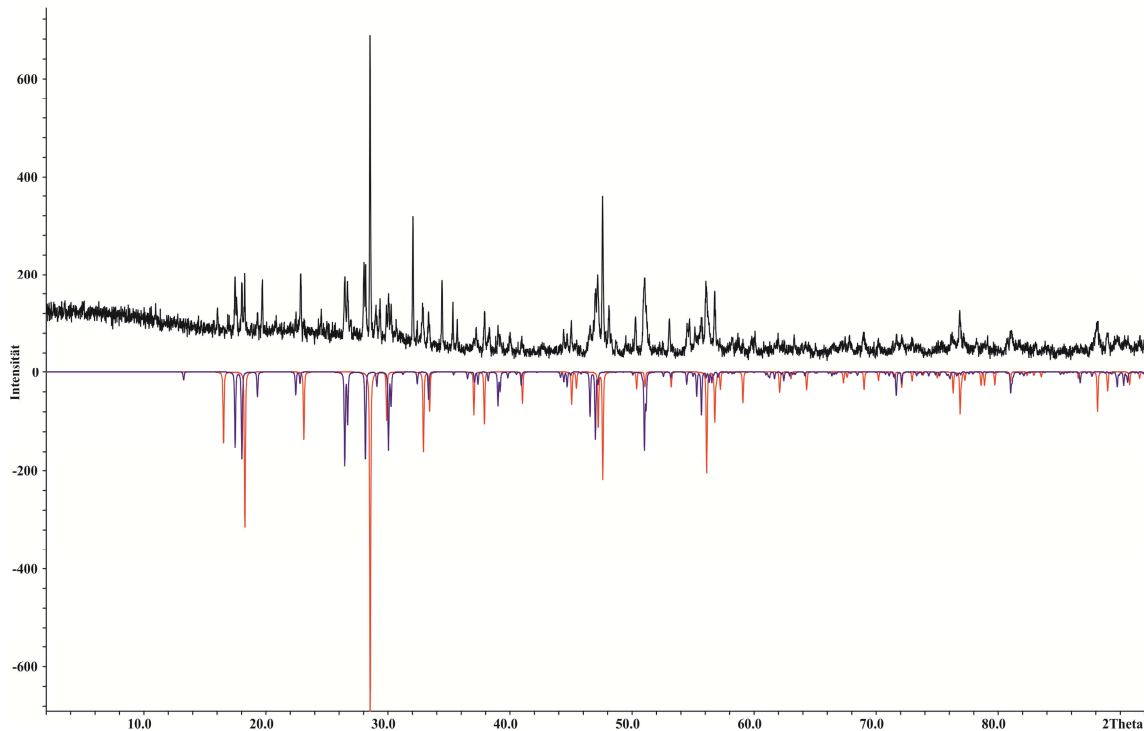


Abbildung 6.1 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (schwarz), aus Einkristalldaten von $\text{Li}_{1.67}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ berechnetem (blau) und aus Einkristalldaten von $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ berechnetem (rot). Für die Berechnung der Diffraktogramme wurden die aus Pulverdaten verfeinerten Gitterkonstanten verwendet.

6.1 $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$

Der für die Einkristallstrukturanalyse verwendete Kristall bestand aus zwei Komponenten mit einem Verhältnis von 81 % Komponente 1 und 19 % Komponente 2. Die Struktur von $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ wurde bei 123 K bestimmt. Aufgrund eines defekten Cryosystems kam es während der Messung zu einer starken Eisbildung auf dem Kristall. Dies hatte eine sehr hohe Untergrundintensität zur Folge. Für die Datenreduktion und Absorptionskorrektur mittels multi-scan wurde nur Komponente 1 berücksichtigt, da die Anzahl an überlappenden Reflexen nur 15 % beträgt und der Datensatz wegen der Eisbildung beeinträchtigt ist. Die Struktur konnte erfolgreich gelöst und verfeinert werden. Lediglich die Restelextronendichte ist mit 5.50 und $-2.35 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ aufgrund der Eisbildung und Nichtberücksichtigung der zweiten Komponente relativ hoch.

$\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ kristallisiert in der orthorhombischen azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.7615(8) \text{ \AA}$, $b = 6.658(2) \text{ \AA}$, $c = 6.3017(5) \text{ \AA}$, $V = 325.66(8) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 6.2, die Atomlagen in Tabelle 6.1 und Auslenkungsparameter im Anhang A.6.1.

Tabelle 6.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$.

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	2a	1.0	0	0.8281(2)	0.008(2)	0.0157(4)
S1	2a	1.0	0	0.162(1)	0.888(1)	0.018(2)
S2	4b	1.0	0.2455(4)	0.6617(8)	0.885(1)	0.018(1)
S3	2a	1.0	0	0.819(1)	0.380(1)	0.016(2)
Li1/Cu1	4b	0.479/0.521(8)*	0.2512(3)	0.6719(7)	0.522(1)	0.016(1)
Li2/Cu2	2a	0.794/0.206(6)**	0	0.159(2)	0.492(8)	0.026(6)

* $a[\text{Li1}]=1-a[\text{Cu1}]$ ** $a[\text{Li2}]=1-a[\text{Cu2}]$

$\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ ist isotyp zu Li_3SbS_4 , beinhaltet jedoch eine Fehlordnung in den Lithiumlagen. Beide Lithiumlagen in $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ sind mit Kupfer mischbesetzt. Auf der allgemeinen Lage Li1/Cu1 liegt mit 52.0(8) % etwas mehr Kupfer als Lithium, wohingegen die spezielle Lage Li2/Cu2 mit nur 20.6(6) % Kupfer mischbesetzt ist. Der Einfluss des Kupfers auf diesen Lagen spiegelt sich auch eindeutig in den Bindungsabständen $d(\text{Li}/\text{Cu}-\text{S})$ wieder. Mit $2.30 \text{ \AA} \leq d(\text{Li1}/\text{Cu1}-\text{S}) \leq 2.35 \text{ \AA}$ und $2.37 \text{ \AA} \leq d(\text{Li2}/\text{Cu2}-\text{S}) \leq 2.49 \text{ \AA}$ sind die Abstände kürzer als in Li_3SbS_4 ($d(\text{Li}-\text{S}) = 2.35 - 2.55 \text{ \AA}$), was auf den eher kovalenten Bindungscharakter von Kupfer und Schwefel zurückzuführen ist. Auch in den Tetraedervolumina ist der Einfluss deutlich erkennbar. Die Li/CuS₄-Volumina ($V_T(\text{Li}/\text{Cu}) = 6.67$ und 7.24 \AA^3) sind bis zu 9 % kleiner als die entsprechenden in Li_3SbS_4 ($V_T(\text{Li}) = 7.32$ und 7.70 \AA^3). In den SbS₄-Tetraedern liegen die $d(\text{Sb}-\text{S})$ Bindungsabstände zwischen 2.34 und 2.35 \AA und sind damit identisch zu denen in Li_3SbS_4 ($d(\text{Sb}-\text{S}) = 2.33 - 2.34 \text{ \AA}$). Dementsprechend sind auch die Tetraedervolumina in $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ ($V_T(\text{Sb}) = 6.59 \text{ \AA}^3$) und Li_3SbS_4 ($V_T(\text{Sb}) = 6.52 \text{ \AA}^3$) gleich. Berechnet man nun die durchschnittliche Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ($\overline{\Delta V_t}$), so ergibt sich ein Wert von $\overline{\Delta V_t} = 3.3 \%$. Dieser Wert würde nach dem Vorhersagemodell von *Bernert* eindeutig eine Zinkblendeüberstruktur favorisieren, jedoch kristallisiert $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ in einem Abkömmling der Wurtzitstruktur.

Tabelle 6.2 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$.

Verbindung	$\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$
Molmasse	340.9 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pmn</i> 2 ₁
<i>a</i>	7.7615(8) Å
<i>b</i>	6.658(2) Å
<i>c</i>	6.3017(5) Å
<i>V</i> , <i>Z</i>	325.66(8) Å ³ , 2
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	9.317 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3.4759 g cm ⁻³
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	MoK _α , $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	numerisch ^[30]
Temperatur	123 K
2 θ -Bereich	6.1° ≤ 2 θ ≤ 64.5°
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 6 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Anzahl Reflexe, R_{int}	2867, 0.0805
unabhängige Reflexe	1083
Parameter	45
Strukturlösung	<i>Superflip</i> ^[35]
Strukturverfeinerung	<i>Jana2006</i> ^[38]
Goof	1.96
R_1 , wR_2 ($I > 3\sigma_i$)	0.0767, 0.0862
R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	0.1221, 0.0925
Restelektronendichte	5.50, -2.35 e Å ⁻³
Flack-x-Parameter	0.1(1)

6.2 $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$

Auch bei dieser Verbindung zeigte der für die Einkristallstrukturanalyse verwendete Kristall eine Verwachsung bestehend aus zwei Komponenten mit einem Verhältnis von 88 % Komponente 1 und 12 % Komponente 2. Die Struktur von $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bei 123 K bestimmt. Für die Datenreduktion wurden beide Komponenten berücksichtigt, da die Anzahl an überlappenden Reflexen 27 % gegenüber den isolierten betrug. Die Absorptionskorrektur wurde mittels multi-scan mit beiden Komponenten durchgeführt, jedoch wieder mit einer separaten Skalierung beider Zwillingskomponenten. Die Struktur von $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ wurde nur mit dem Datensatz von Komponente 1 gelöst und verfeinert, da die Verwendung der *hklf5*-Datei lediglich zu einer Verschlechterung der Gütefaktoren führte.

$\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ kristallisiert in einem Abkömmling der Zinkblende in der tetragonalen azentrischen Raumgruppe $I\bar{4}2m$ mit den Gitterkonstanten $a = 5.4380(2) \text{ \AA}$, $c = 10.7111(6) \text{ \AA}$, $V = 316.75(3) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 6.4, die Atomlagen in Tabelle 6.3 und Auslenkungsparameter im Anhang A.6.2.

Tabelle 6.3 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$.

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	2a	1.0	1/2	1/2	1/2	0.0070(2)
S1	8i	1.0	0.2501(2)	0.2501(2)	0.3708(1)	0.0094(4)
Li1/Cu1	4d	0.164/0.836(2)*	0	1/2	1/4	0.0098(5)
Li2/Cu2	2b	0.464/0.536(1)**	0	0	1/2	0.0096(8)

* $a[\text{Li1}] = 1 - a[\text{Cu1}]$ ** $a[\text{Li2}] = 1 - a[\text{Cu2}]$

$\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ ist isotyp zu Cu_3SbS_4 ^[17] und gehört zu den Verbindungen des Stannittyps. Die Verbindung beinhaltet jedoch eine Fehlordnung in den Kupferlagen. Die Kupfer 4d-Lage (Cu1/Li1) ist mit 16.4(2) % Lithium mischbesetzt, wohingegen sich auf der 2b-Lage (Cu2/Li2) 46.4(1) % Lithium befindet. Die Bindungsabstände sind mit $d(\text{Cu1/Li1-S}) = 2.32 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu2/Li2-S}) = 2.37 \text{ \AA}$ vergleichbar mit den Abständen der Li1/Cu1-Lage (52.0(8) % Kupfer) in $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ ($d(\text{Li1/Cu1-S}) = 2.30 - 2.35 \text{ \AA}$) und etwas größer als die Abstände in Cu_3SbS_4 ($d(\text{Cu-S}) = 2.31 - 2.33 \text{ \AA}$)^[94]. Ein höherer Kupferanteil auf diesen Lagen und der damit verbundene kovalentere Bindungseinfluss äußert sich noch deutlicher in den Cu/LiS₄-Tetraedervolumina. Mit $V_T(\text{Cu/Li}) = 6.38$ und 6.83 \AA^3 sind die Volumina in $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ noch einmal um bis zu 6 % kleiner als in $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ ($V_T(\text{Li/Cu}) = 6.67$ und 7.24 \AA^3) und nähern sich somit den Volumina der CuS₄-Tetraeder in Cu_3SbS_4 an ($V_T(\text{Cu}) = 6.32$ und 6.50 \AA^3). In den SbS₄-Tetraedern liegen die Bindungsabstände mit $d(\text{Sb-S}) = 2.37 \text{ \AA}$ in der Größenordnung von Cu_3SbS_4 ($d(\text{Sb-S}) = 2.38 \text{ \AA}$) und sind damit minimal größer als die in $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ ($d(\text{Sb-S}) = 2.34 - 2.35 \text{ \AA}$) und Li_3SbS_4 ($d(\text{Sb-S}) = 2.33 - 2.34 \text{ \AA}$). Betrachtet man jedoch die Tetraedervolumina wird der Unterschied wieder deutlicher. Während sich mit $V_T(\text{Sb}) = 6.59 \text{ \AA}^3$ ($\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$) und 6.52 \AA^3 (Li_3SbS_4) die Werte nur geringfügig unterscheiden, steigen mit $V_T(\text{Sb}) = 6.82 \text{ \AA}^3$ ($\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$) und 6.95 \AA^3 (Cu_3SbS_4) die SbS₄-Tetraedervolumina stärker an und sind damit größer als die der M^I -Tetraeder. Berechnet man nun die durchschnittliche Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ($\overline{\Delta V}_i$), so ergibt sich für $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ ein Wert von $\overline{\Delta V}_i = 3.4 \text{ \%}$. Dieser Wert entspricht dem Vorhersagemodell von *Bernert*, wonach $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ in einem Abkömmling der Zinkblendestruktur kristallisieren sollte.

Tabelle 6.4 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$.

Verbindung	$\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$
Molmasse	$395.92 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}2m$
a	$5.4380(2) \text{ \AA}$
c	$10.7111(6) \text{ \AA}$
V, Z	$316.75(3) \text{ \AA}^3, 2$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	12.753 mm^{-1}
ρ_{calc}	4.151 g cm^{-3}
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	$\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$7.6^\circ \leq 2\theta \leq 63.9^\circ$
hkl -Bereich	$-7 \leq h \leq 7$ $-8 \leq k \leq 7$ $-14 \leq l \leq 15$
Anzahl Reflexe, R_{int}	1445, 0.0644
unabhängige Reflexe	303
Parameter	15
Strukturlösung	<i>ShelxT</i> ^[36]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL-2014</i> ^[37]
Goof	1.035
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_i)$	0.0297, 0.0632
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0302, 0.0634
Restelektronendichte	$1.523, -1.436 \text{ e \AA}^{-3}$
Flack-x-Parameter	-0.12(7)

6.3 Vergleich mit Li_3SbS_4 und Cu_3SbS_4

Mit $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ und $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ ist es gelungen zwei Substitutionsvarianten von Li_3SbS_4 darzustellen. $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ kristallisiert isotyp zu Li_3SbS_4 in einer Wurtzitüberstruktur und $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ isotyp zu Cu_3SbS_4 in einer Zinkblendeüberstruktur. In beiden Verbindungen sind die M^I -Lagen zu unterschiedlichen Anteilen mischbesetzt. Betrachtet man die Volumina der PnS_4 - und $M^I S_4$ -Tetraeder, so ist ein gegenläufiger Trend erkennbar. Während die PnS_4 -Tetraedervolumina von Li_3SbS_4 zu Cu_3SbS_4 ansteigen, werden die Volumina der $M^I S_4$ -Tetraeder kleiner, siehe Tabelle 6.5. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der steigende kovalente Bindungscharakter der M^I -S-Bindung bei höheren Kupferanteilen. Für eine Strukturvorhersage ist jedoch das Mittel der Abweichungen der Tetraedervolumina von ihrem Mittelwert ($\overline{\Delta V_i}$) entscheidend. Li_3SbS_4 liegt mit einem Wert von $\overline{\Delta V_i} = 4.8 \%$ am unteren Rand des

Überlappbereichs in dem beide Strukturvarianten vorkommen können und kristallisiert im Wurtzittyp. $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$, $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ und Cu_3SbS_4 sind mit Werten von $\overline{\Delta V}_t = 3.3 - 3.4 \%$ deutlich kleiner als $\overline{\Delta V}_t = 5 \%$ und sollten damit in einer Zinkblendeüberstruktur kristallisieren. Bei den Verbindungen $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ und Cu_3SbS_4 trifft die Vorhersage auch zu, jedoch kristallisiert $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ isotyp zu Li_3SbS_4 in einem Abkömmling des Wurtzittyps. Wie in Kapitel 5.4 schon festgestellt werden konnte, ist scheinbar das Volumen der PnS_4 -Tetraeder zu dem der $M^I S_4$ -Tetraeder ein entscheidendes Kriterium welcher Strukturtyp bevorzugt wird. Wie man an den Beispielen von $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ und Cu_3SbS_4 schön erkennen kann, kristallisiert die Verbindung nur dann in einer Zinkblendeüberstruktur, wenn $V_T(Pn) \geq V_T(M^I)$ ist, siehe Tabelle 6.5. Dies kann in den hier vorgestellten Verbindungen sehr gut über den eher ionischen (höherer Lithiumanteil) oder eher kovalenten (höherer Kupferanteil) M^I -S-Bindungscharakter eingestellt werden.

Tabelle 6.5 Überblick der Tetraedervolumina und $\overline{\Delta V}_t$ -Werte von $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{SbS}_4$ Verbindungen.

	$V_T(Pn) [\text{Å}^3]$	$V_T(M^I) [\text{Å}^3]$	Li:Cu [%]	$V_T(M^II) [\text{Å}^3]$	Li:Cu [%]	$\overline{\Delta V}_t$	Aristotyp
Li_3SbS_4	6.52	7.32	100:0	7.70	100:0	4.8 %	Wurtzit
$\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$	6.59	6.67	48.0:52.0	7.24	79.4:20.6	3.3 %	Wurtzit
$\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$	6.82	6.38	16.4:83.6	6.83	46.4:53.6	3.4 %	Zinkblende
Cu_3SbS_4 ^[17]	6.95	6.32	0:100	6.50	0:100	3.3 %	Zinkblende

Ein Zusammenhang zwischen den Ionenradien der Kationen und einer möglichen Überstruktur kann nun doch bestätigt werden. Berechnet man den Ionenradius von Sb^{5+} aus den Abständen $d(M^I-S)$ und $d(\text{Sb}-S)$ in den verschiedenen Verbindungen, erhält man 0.81 Å (Cu_3SbS_4), 0.77 Å ($\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$), 0.69 Å ($\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$) und 0.60 Å (Li_3SbS_4), siehe Tabelle 6.6. In Cu_3SbS_4 und $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ ist der Ionenradius von Sb^{5+} größer als der von Cu^+ (0.74 Å) und Li^+ (0.73 Å) und beide Verbindungen kristallisieren in einer Zinkblendeüberstruktur. Das Ergebnis der Betrachtung der Ionenradien unterstützt damit die Annahme, dass das Volumen der PnS_4 -Tetraeder größer oder gleich dem der $M^I S_4$ -Tetraeder sein muss, um in der Zinkblendevariante zu kristallisieren.

Tabelle 6.6 Ionenradien nach Shannon (crystal radius) für die Koordinationszahl 4.

Ion	$\text{Li}^{+[123]}$	$\text{Cu}^{+[123]}$	Sb^{5+}	Sb^{5+}	Sb^{5+}	Sb^{5+}
Radius [Å]	0.73	0.74	0.81*	0.77**	0.69***	0.60****

Der Wert von Sb^{5+} wurde berechnet anhand der Daten * Cu_3SbS_4 ^[18], ** $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$, *** $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ und **** Li_3SbS_4 .

Das Vorhersagemodell wurde von *Bernert* für Kupferverbindungen entwickelt und funktioniert dafür auch sehr gut. Die Überstrukturvarianten können anhand der $\overline{\Delta V}_t$ -Werte für die meisten Tetraederverbindungen richtig vorhergesagt werden und es ist mit Hilfe des Modells sogar möglich fehlerhafte Strukturösungen in der Literatur aufzudecken.^[18] Geht man aber von den eher kovalenten Kupferverbindungen hin zu den ionischeren Lithiumverbindungen, ist eine Vorhersage auf den ersten Blick nicht mehr möglich. Während für Li_3AsS_4 ($\overline{\Delta V}_t = 12.0 \%$) und Li_3PS_4 ($\overline{\Delta V}_t = 17.7 \%$) das Modell noch stimmt, sollten $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$ ($\overline{\Delta V}_t = 3.3 \%$) und Li_3SbS_4 ($\overline{\Delta V}_t = 4.8 \%$) analog zu $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$ ($\overline{\Delta V}_t = 3.4 \%$) und Cu_3SbS_4 ($\overline{\Delta V}_t = 3.3 \%$) in einer Zinkblendeüberstruktur kristallisieren, was jedoch nicht der Fall ist. Somit ist die Vorhersage anhand der $\overline{\Delta V}_t$ -Werte für ionische Verbindungen nicht aussagekräftig. Betrachtet

man jedoch nur die Volumina der PnS_4 - und $M^I S_4$ -Tetraeder, ist eine Zuordnung zu einer der beiden Überstrukturvarianten wieder möglich. Anhand der Tetraedervolumina von Li_3PnS_4 ($Pn = P - Sb$, Kapitel 5), Cu_3PnS_4 ($Pn = P - Sb$, Kapitel 5), $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{SbS}_4$ ($x = 1.24$ und 2.21 , Kapitel 6) kann zumindest für ternäre Tetraederverbindungen gezeigt werden, dass eine Verbindung nur dann in einer Zinkblendeüberstruktur kristallisiert, wenn $V_T(Pn) \geq V_T(M^I)$ gilt.

7. Die Verbindung Sb_2S_5

7.1 Literaturübersicht

Sb_2S_5 ist auf den ersten Blick ist eine gängige chemische Verbindung mit Antimon in der Oxidationsstufe +5 und Schwefel -2, die auch von verschiedenen Herstellern käuflich erworben werden kann. Dennoch wird die Existenz schon lange in der Literatur diskutiert. Bereits 1969 untersuchten *Long et al.* die Oxidationszahlen von Antimon in käuflichem Sb_2S_5 .^[124] Sie stellten dabei zum einen fest, dass Schwefel mittels Soxhletextraktion mit CS_2 aus Sb_2S_5 entfernt werden kann und zum anderen, dass die ^{121}Sb -Banden im Mößbauerspektrum eindeutig zu Sb^{3+} gehören. Sie schlussfolgerten damals, dass es sich bei Sb_2S_5 um Sb_2S_3 mit zusätzlich eingelagertem Schwefel in Form von Polysulfiden handelt. *Birchall* und *Della Valle* formulierten es 1970 sogar noch konkreter und gaben ihrer Publikation den Titel „The Non-existence of Sb_2S_5 : ...“.^[125] Sie charakterisierten verschiedene Antimonchalcogenide und -oxide mittels ^{121}Sb Mößbauerspektroskopie und konnten ebenfalls keinen Nachweis für Sb^{5+} in den gemessenen Sb_2S_5 Proben feststellen. *Burger et al.* griffen 1986 diese Diskussion wieder auf und charakterisierten erneut kommerzielle und selbst dargestellte Antimon(III)- und Antimon(V)sulfide mit Hilfe von ^{121}Sb Mößbauerspektroskopie.^[126] Für ihre Synthesen verwendeten sie alkalische $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ Lösungen ($\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gelöst in zweimolarer KOH-Lösung) als Sb^{5+} Edukt und H_2S , Na_2S oder in viermolarer HCl gelösten Schwefel als Schwefelquellen. In zwei erhaltenen Produkten („ Sb_2S_5 “ und Sb_2S_4) konnten sie in den Mößbauerspektren Sb^{3+} und Sb^{5+} nebeneinander identifizieren. Aus dem Wert der Isomerieverschiebung von Sb^{3+} schlossen sie, dass beide Spezies in den Verbindungen vorkommen müssen und nicht Sb_2S_3 und Sb_2S_5 nebeneinander vorliegt. Dies ist der erste Nachweis für Sb^{5+} in einem Antimonsulfid, jedoch ist es auch *Burger et al.* nicht gelungen, Sb_2S_5 mit Antimon rein in der Oxidationsstufe 5+ darzustellen. Im selben Jahr erschien eine Veröffentlichung von *Burattini et al.*, die sich ebenfalls mit der Existenz von Sb_2S_5 beschäftigt. *Burattini et al.* charakterisierten verschiedene Proben von Sb_2S_5 mittels XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure).^[127] Sie kamen zu demselben Ergebnis wie *Long et al.*, *Birchall* und *Della Valle*, dass es sich bei Sb_2S_5 um eine nichtstöchiometrische Verbindung, bestehend aus Sb_2S_3 und Polysulfiden, handelt. *Shuklin et al.* beschreiben ebenfalls 1986 die Darstellung von Sb_2S_5 über die Zersetzung von Na_3SbS_4 mit Hilfe von Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlorgas.^[128] Die Publikation liefert jedoch keine Angaben zur Oxidationsstufe des Antimons. Auch heute noch ist laut *Holleman* und *Wiberg* die Struktur und wahre Identität von Sb_2S_5 mit Antimon in der Oxidationsstufe +5 unbekannt.^[24]

7.2 Einkristallstrukturanalyse

Neben den in Kapitel 5.2 genannten Synthesewegen, Li₃SbS₄ phasenrein darzustellen, gab es noch weitere Syntheseansätze. Einer dieser Ansätze war Li₂S, Sb und S in einem molaren Verhältnis von 3:2:5 in einem Graphittiegel für drei Wochen bei 900 °C. In diesem Ansatz konnten neben den farblosen Kristallen von Li₃SbS₄ einige schwarze Kristalle gefunden werden. Einer dieser schwarzen Kristalle war für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet und zeigte mit $a = 7.9112(6) \text{ \AA}$, $b = 6.7771(4) \text{ \AA}$, $c = 6.3711(4) \text{ \AA}$, $V = 341.59(4) \text{ \AA}^3$ bei 123 K ähnliche aber etwas kleinere Gitterkonstanten als Li₃SbS₄ ($a = 7.9338(3) \text{ \AA}$, $b = 6.8265(2) \text{ \AA}$, $c = 6.3821(2) \text{ \AA}$, $V = 345.66(2) \text{ \AA}^3$). Der Datensatz wurde mit einer Redundanz von 2.7 bis zu einer Auflösung von $d = 0.80 \text{ \AA}$ gemessen. Die Vollständigkeit der Daten beträgt 99.55 %. Von den gemessenen Reflexen können 99.6 % mit einer orthorhombisch primitiven Zelle indiziert werden. Nach der Datenreduktion wird die Absorption numerisch mittels Gaußscher Integration korrigiert. Der verwendete geometrische Körper besteht aus acht Flächen und hat eine mittlere Länge von 0.069 mm. Bei der anschließenden Raumgruppenbestimmung deuten die Auslöschungsbedingungen auf $Pmn2_1$ oder $Pmnm$ als mögliche Raumgruppen hin, siehe Tabelle 7.1.

Tabelle 7.1 Auslöschungsbedingungen für die orthorhombisch primitive Aufstellung.

	2 ₁ --	b--	c--	n--	-2 ₁ -	-a-	-c-	-n-	--2 ₁	--a	--b	--n
<i>N</i>	10	97	99	94	6	99	99	96	4	102	98	98
<i>N</i> (<i>I</i> >3 <i>s</i>)	0	91	95	84	4	51	51	0	0	78	78	80
< <i>I</i> >	0.2	115.7	57.6	123.5	18.5	53.4	53.4	0	0.2	88.4	13.3	90.7
< <i>I</i> / <i>s</i> >	0.6	16.9	16.1	17.6	10.2	11.7	11.8	0.2	0.8	13.9	8.9	13.8

Obwohl die Auslöschungsbedingungen (2₁-Schraubenachse in *a* und *c*- Richtung erfüllt) und die $|E^2-1|$ -Statistik (0.937) eher für die zentrosymmetrische Raumgruppe $Pmnm$ sprechen, kann die Struktur nur in der azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ erfolgreich gelöst und verfeinert werden. Mit einem Wert von 0.01(6) bestätigt der Flack-*x*-Parameter die Wahl der azentrischen Raumgruppe. Die Gütekriterien sind mit $R_{int} = 0.027$ und $R_{sigma} = 0.029$ sehr gut. Das Ergebnis der Strukturverfeinerung wird im Folgenden beschrieben.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen azentrischen Raumgruppe $Pmn2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.9112(6) \text{ \AA}$, $b = 6.7771(4) \text{ \AA}$, $c = 6.3711(4) \text{ \AA}$, $V = 341.59(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 2$. Die Struktur ähnelt sehr stark der von Li₃SbS₄ (Kapitel 5.2), siehe Tabelle 7.2. Analog zu Li₃SbS₄ können eine Antimonlage und drei Schwefellagen gefunden und verfeinert werden. Unterschiedlich sind jedoch die Wyckoff-Positionen $4b$ und $2a$, auf denen in Li₃SbS₄ Lithium liegt. In der hier beschriebenen Verbindung ist die Lage $2a$ nicht besetzt und auf der Lage $4b$ befindet sich fehlgeordnetes Antimon (Sb2). Eine freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors von Sb2 ergibt einen Wert von $a(\text{Sb2}) = 0.272(2)$. Die resultierende Summenformel wäre somit Sb_{1.93}S₅ und würde mit Antimon in der Oxidationsstufe +5 keine elektroneutrale Verbindung ergeben. Für eine elektroneutrale Verbindung müsste der Besetzungsfaktor von Sb2 bei exakt $a(\text{Sb2}) = 0.3$ liegen und würde damit die bisher unbekannt Verbindung Sb₂S₅ mit Antimon in der Oxidationsstufe +5 ergeben. Eine Fixierung auf $a(\text{Sb2}) = 0.3$ führt jedoch für Sb2 zu sehr flachen „tellerförmigen“ Auslenkungsellipsoiden. Eine weitere mögliche Strukturbeschreibung, um dem geringeren Antimongehalt auf der Sb2-Lage gerecht zu werden, wäre die Einführung

einer Mischbesetzung von Antimon (Sb2) und Lithium (Li1) auf dieser Lage. Die Besetzungsfaktoren von Sb2 und Li1 werden über die Gleichung $a[\text{Li1}] = 1.5 \cdot 5 \cdot a[\text{Sb2}]$ miteinander verknüpft und verfeinern zu Werten von $a(\text{Sb2}) = 0.264(2)$ und $a(\text{Li1}) = 0.181(2)$. Somit ergibt sich eine Summenformel von $\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$. Die Auslenkungsellipsoide von Sb2/Li1 sind zwar immer noch verzerrt, jedoch physikalisch sinnvoller. Dies ist zurückzuführen auf die nun geringere Elektronendichte auf der Sb2/Li1-Lage. Die kristallographischen Daten von Sb_2S_5 und $\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$ befinden sich in Tabelle 7.3, die Atomlagen und Auslenkungsparameter im Anhang A.7.

Tabelle 7.2 Besetzung der Wyckoff-Lagen in Li_3SbS_4 , Sb_2S_5 und $\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$.

Wyck.	Li_3SbS_4 (Occ.)	Sb_2S_5 (Occ.)	$\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$ (Occ.)
2a	Sb1 (100 %)	Sb1 (100 %)	Sb1 (100 %)
2a	S1 (100 %)	S1 (100 %)	S1 (100 %)
4b	S2 (100 %)	S2 (100 %)	S2 (100 %)
2a	S3 (100 %)	S3 (100 %)	S3 (100 %)
4b	Li1 (100 %)	Sb2 (30 %)	Sb2 (26.4(2) %) / Li1 (18.1)* %
2a	Li2 (100 %)	---	---

* $a[\text{Li1}] = 1.5 \cdot 5 \cdot a[\text{Sb2}]$

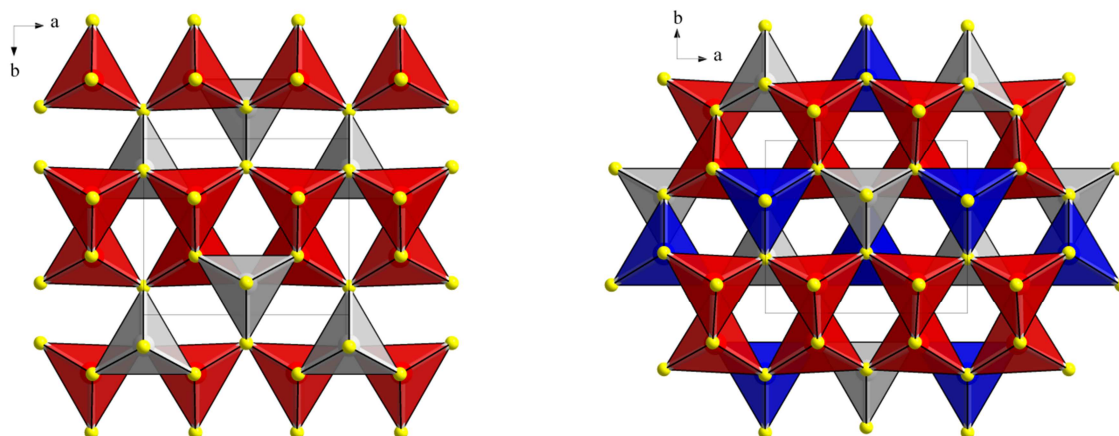


Abbildung 7.1 Vergleich der Tetraederanordnungen in Sb_2S_5 und Li_3SbS_4 entlang c . Die Polyeder um die Atome der Wyckoff-Position 2a (Sb1) sind grau, die der Wyckoff-Position 4b (Li1, Sb2) sind rot und die der Wyckoff-Position 2a (Li2) sind blau dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert in einem Defekt-Adamantan-Strukturtyp. Die Sb1S_4 -Tetraeder sind, wie in Li_3SbS_4 , geordnet in c -Richtung ausgerichtet, siehe Abbildung 7.1. Die Bindungsabstände $d(\text{Sb1-S})$ liegen zwischen 2.38 und 2.39 Å und sind damit etwas größer als die in Li_3SbS_4 ($d(\text{Sb-S}) = 2.33 - 2.34$ Å). Bei der Sb2-Lage liegen die Bindungsabstände sowohl für die mischbesetzte ($d(\text{Sb2/Li1-S})$) wie auch für die reine Antimonverbindung ($d(\text{Sb2-S})$) zwischen 2.38 Å und 2.41 Å und sind damit in der Größenordnung der reinen Antimonlage (Sb1).

Eine abschließende Beurteilung ob es sich bei der Struktur nun um das lange gesuchte Sb_2S_5 mit Antimon in der Oxidationsstufe +5 oder doch um $\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$ handelt, ist anhand der Einkristallstrukturanalyse nicht möglich. Für Sb_2S_5 sprechen die Bindungsabstände $d(\text{Sb2-S})$

beziehungsweise $d(\text{Sb2/Li1-S})$, die in der Größenordnung von $d(\text{Sb1-S})$ liegen. Auch das Tetraedervolumen $V_T(\text{Sb2/Li1})$ ist mit 7.03 \AA^3 nur 1.4 % größer als das von Sb1 ($V_T(\text{Sb1}) = 6.93 \text{ \AA}^3$). Die Volumina liegen damit zwischen den Tetraedervolumina von Li_3SbS_4 ($V_T(\text{Sb1}) = 6.52 \text{ \AA}^3$, $V_T(\text{Li}) = 7.32$ und 7.70 \AA^3). Gegen die Zusammensetzung Sb_2S_5 spricht der Besetzungsfaktor $a(\text{Sb2})$. Dieser liefert bei einer freien Verfeinerung einen Wert von $a(\text{Sb2}) = 0.272(2)$ und liegt selbst innerhalb der Fehlergrenze nicht bei 0.3. Dennoch kann man feststellen, dass die Zusammensetzung nahe an der von Sb_2S_5 liegt und die Verfeinerung eine mögliche Struktur für das lange gesuchte Sb_2S_5 liefert. Des Weiteren würde der Syntheseweg für die Darstellungsvarianten von *Shuklin et al.* sprechen, die versucht haben Sb_2S_5 aus den Alkalithioantimonaten(V) zu gewinnen. Ohne weitere Analysemethoden ist eine konkrete Aussage jedoch nicht möglich.

Tabelle 7.3 Kristallographische Daten von Sb_2S_5 und $\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$.

Verbindung	$\text{Sb}_{1.6}\text{S}_4$	$\text{Li}_{0.362}\text{Sb}_{1.528}\text{S}_4$
Molmasse	323.06 g mol ⁻¹	316.81 g mol ⁻¹
Kristallfarbe		schwarz
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		$Pmn2_1$
a		7.9112(6) Å
b		6.7771(4) Å
c		6.3711(4) Å
V, Z		341.59(4) Å ³ , 2
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	7.448 mm ⁻¹	7.169 mm ⁻¹
ρ_{calc}	3.1397 g cm ⁻³	3.0790 g cm ⁻³
Diffraktometer		Agilent SuperNova
Strahlung		$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur		numerisch ^[30]
Temperatur		123 K
2θ -Bereich		$7.9^\circ \leq 2\theta \leq 52.7^\circ$
hkl -Bereich		$-9 \leq h \leq 8$ $-7 \leq k \leq 8$ $-7 \leq l \leq 7$
Anzahl Reflexe, R_{int} unabhängige Reflexe		2087, 0.027 748
Parameter	38	39
Strukturlösung		<i>Superflip</i> ^[35]
Strukturverfeinerung		<i>Jana2006</i> ^[38]
GooF	1.30	1.11
$R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$	0.0269, 0.0385	0.0226, 0.0327
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0288, 0.0394	0.0244, 0.0336
Restelektronendichte	0.63, -0.85 e Å ⁻³	0.44, -0.72 e Å ⁻³
Flack-x-Parameter		0.01(6)

8. Lithiumthioferrate

8.1 Literaturübersicht

In der Literatur gibt es eine große Vielzahl an Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_x\text{Fe}_y\text{S}_z$ ($M = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$). Tabelle 8.1 gibt einen Überblick der durch Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Verbindungen. Die große Anzahl wird begünstigt durch die variable Oxidationszahl des Eisens. Eisen nimmt dabei die gängigen Werte von +2 und +3 an, jedoch gibt es zusätzlich Verbindungen in denen Eisen formal die Oxidationsstufe +2.5 hat. In diesen Verbindungen ($M\text{Fe}_2\text{S}_3$ ($M = \text{K} - \text{Cs}, \text{Ag}$)^[129-132] und $M_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ($M = \text{Na} - \text{Cs}$)^[133-134]) besetzen Fe^{2+} und Fe^{3+} eine kristallographische Punktlage im Verhältnis 1:1. Neben diesen fehlgeordneten Strukturen gibt es noch weitere gemischtvalente Verbindungen wie beispielsweise $\text{K}_7\text{Fe}_5\text{S}_{10}$ ^[135] und $M_9\text{Fe}_2\text{S}_7$ ($M = \text{K} - \text{Cs}$)^[136], in denen Fe^{2+} und Fe^{3+} geordnet vorliegen. Etwas unübersichtlicher wird die Bestimmung der Oxidationsstufen bei den Kupferthioferraten. Mit Kupfer hat man ein zweites Element mit einer variablen Oxidationsstufe von normalerweise +1 und +2. Ein schönes Beispiel für die Diskussion über Oxidationszahlen liefert der Chalkopyrit (CuFeS_2). *Pauling* und *Brockway* beschrieben 1932 die Verbindung als $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$.^[137] Betrachtet man jedoch die Literatur, so kann man feststellen, dass alle anderen $M\text{FeS}_2$ ($M = \text{Na} - \text{Cs}, \text{Ag}$)^[138-142] Verbindungen Eisen in der Oxidationsstufe +3 aufweisen und AgFeS_2 sogar isotyp zu CuFeS_2 ist. *Hall* und *Stewart* griffen 1973 die Diskussion über Chalkopyrit noch einmal auf, aber auch sie konnten nicht abschließend klären welche Beschreibung richtig ist. Sie argumentierten mit stark kovalenten Bindungsanteilen und schlugen deshalb etwas zwischen $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2$ und $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$ vor.^[143] 2003 und 2005 charakterisierten *Todd et al.* und *Mikhlin et al.* Chalkopyrit anhand von XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) und XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) Messungen und fanden darin einen Nachweis für Cu^{2+} , womit die richtige Beschreibung $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}\text{S}_2$ wäre.^[144-145] 2006 widerlegten jedoch *Pearce et al.* die Annahmen von *Todd et al.* und *Mikhlin et al.* und beschrieben deren Interpretation der Daten als fehlerhaft. Mit Hilfe von XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy), XAS und Mößbauer Messungen konnten *Pearce et al.* zeigen, dass die Oxidationsstufen von Kupfer und Eisen +1 und +3 betragen und die richtige Beschreibung $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2$ ist.^[146]

Von Vorteil ist die variable Oxidationsstufe des Eisens besonders bei den Lithiumthioferraten. Diese Verbindungen sind vielversprechende Elektrodenmaterialien für Sekundärbatterien. Li_2FeS_2 wird beispielsweise als interessantes und kostengünstiges Kathodenmaterial gehandelt.^[147] Li_2FeS_2 kann bis zu Li_xFeS_2 ($0.2 \leq x \leq 2$) delithiiert werden, wobei sich die Oxidationsstufe des Eisens von +2 (Li_2FeS_2) entsprechend dem Lithiumgehalt auf +3 (LiFeS_2) erhöht.^[148] Bei Werten von $x < 1$ kommt es zusätzlich zu einer Oxidation des Schwefels und der Bildung von S_2^{2-} -Einheiten. Im Folgenden werden nun zwei neue Lithiumthioferrate vorgestellt.

Tabelle 8.1 Literaturübersicht bekannter, mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisierter Verbindungen mit der Zusammensetzung $M_x\text{Fe}_y\text{S}_z$ ($M = \text{Li} - \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}$).

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag
Fe^{2+}	Li_2FeS_2 ^[152] ($P\bar{3}m$)	Na_6FeS_4 ^[155] ($P6_3mc$)				CuFe_2S_3 ^[149] ($Pcmm$) ^[149] ($F43m$) ^[150] $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ ^[151] ($P222$) Cu_2FeS_2 ^[153] ($F43m$) $\text{Cu}_{3.39}\text{Fe}_{0.61}\text{S}_4$ ^[154] ($P\bar{3}m$)	
$\text{Fe}^{2.5+}$		$\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[133] ($Pnma$)	KFe_2S_3 ^[129] ($Cmcm$) $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[134] ($Pnma$)	RbFe_2S_3 ^[130] ($Cmcm$) $\text{Rb}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[134] ($Pnma$)	CsFe_2S_3 ^[130] ($Cmcm$) $\text{Cs}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[134] ($Pnma$)		AgFe_2S_3 ^[132] ($P2_1/c$) ^[132] ($Ccmb$) ^[131]
Fe^{3+}		NaFeS_2 ^[138] ($I222$) Na_3FeS_3 ^[157] ($P2_1/n$) Na_5FeS_4 ^[159] ($Pbca$)	KFeS_2 ^[139] ($C2/c$) K_3FeS_3 ^[135] ($P2_1/c$) K_9FeS_7 ^[135] ($P2_1/c$)	RbFeS_2 ^[140] ($C2/c$) $\text{Rb}_4\text{Fe}_2\text{S}_5$ ^[135] ($P\bar{1}$) Rb_3FeS_3 ^[135] ($P2_1/c$) ($Cmca$)	CsFeS_2 ^[141] ($Immm$) Cs_3FeS_3 ^[158] ($Cmca$)	$\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$ ^[156] ($Pmma$) CuFeS_2 ^[137] ($I\bar{4}2d$) Cu_5FeS_4 ^[160] ($Fm\bar{3}m$)	AgFeS_2 ^[142] ($I\bar{4}2d$)
$\text{Fe}^{1.88+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Li}_{1.77}\text{Fe}_{1.17}\text{S}_2$ ^[148] ($P3$)						
$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$			$\text{K}_7\text{Fe}_5\text{S}_{10}$ ^[135] ($C2/c$) $\text{K}_9\text{Fe}_2\text{S}_7$ ^[136] ($P2_13$)	$\text{Rb}_9\text{Fe}_2\text{S}_7$ ^[136] ($P2_13$)	$\text{Cs}_9\text{Fe}_2\text{S}_7$ ^[136] ($P2_13$)	$\text{Cu}_{18.32}\text{Fe}_{15.9}\text{S}_{32}$ ^[161] ($I\bar{4}3m$)	

8.2 $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$

Die Darstellung von $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ erfolgte aus den Edukten Li_2S , Fe und S in einem molaren Verhältnis von 3:2:3. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert, in Graphittiegel überführt und für zwei Wochen bei 800 °C getempert. Anstelle der gewünschten Verbindung „ Li_3FeS_3 “ konnte lithiumreicheres $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ als Hauptprodukt gewonnen werden. Eine phasenreine Darstellung ist bisher nicht gelungen. Als Nebenprodukte waren stets $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[162], FeS_2 (Pyrit)^[163] oder Li_2S ^[164] vorhanden. Die Verbindungen $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ und $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ (= $\text{Li}_{2,33}\text{Fe}_{0,67}\text{S}_2$) wurden erstmals 1982 von Tomczuk *et al.* anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen charakterisiert.^[162] Tomczuk *et al.* indizierten $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ als hexagonal primitive Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 6.79 \text{ \AA}$, $c = 6.25 \text{ \AA}$ und $V = 249.5 \text{ \AA}^3$. Sie merkten jedoch auch an, dass die Struktur wahrscheinlich komplexer ist. Vergleicht man nun das gemessene Pulverdiffraktogramm der dargestellten Verbindung mit den Reflexpositionen des ICDD-Eintrags (PDF2[36-1089]) für $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$, so ist festzustellen, dass Tomczuk *et al.* nicht alle Reflexe berücksichtigt haben und ein Aufspalten einzelner Reflexe übersehen wurde, siehe Abbildung 8.1. Alle Reflexe von $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ können mit einer monoklinen C-zentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 6.726(7) \text{ \AA}$, $b = 11.81(1) \text{ \AA}$, $c = 6.254(7) \text{ \AA}$, $\beta = 90.59(7)^\circ$ und $V = 498.9(9) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.8.1). Die Struktur von $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ wurde anhand einer Einkristallstrukturanalyse bestimmt und wird im Folgenden beschrieben.

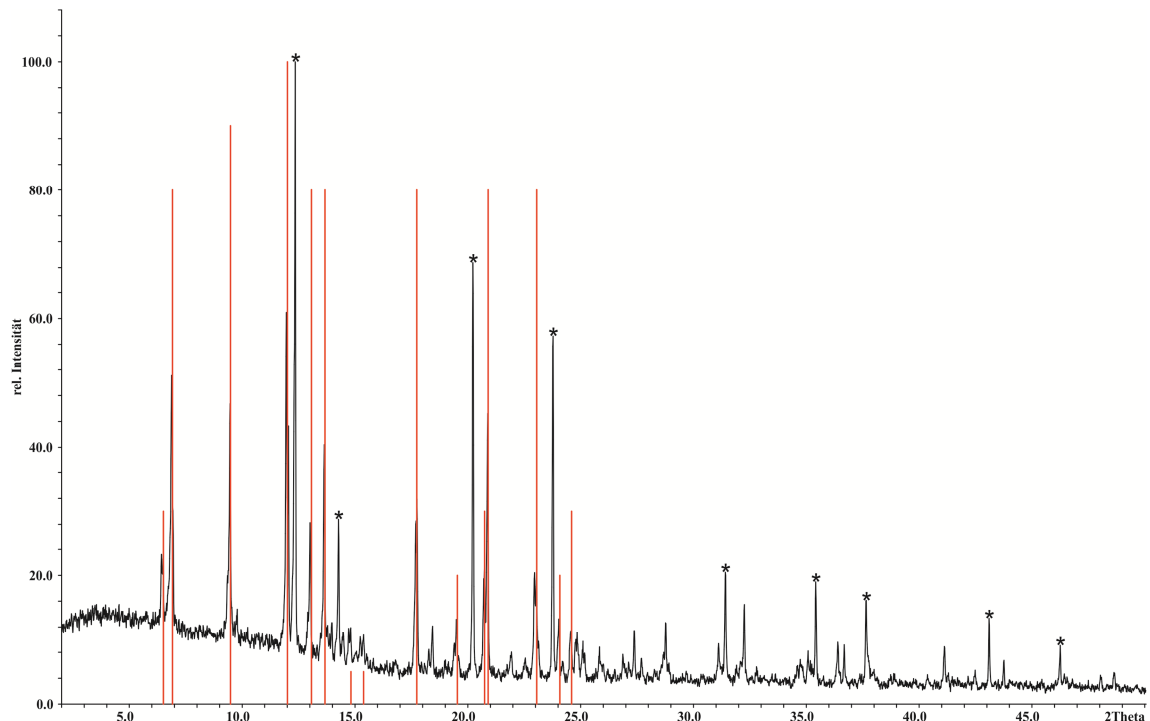


Abbildung 8.1 Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit den Reflexpositionen des ICDD-Eintrags (PDF2[36-1089]) für $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$. Mit * markiert sind die Reflexe der Verunreinigung (Li_2S).

Die Struktur von $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bei 123 K bestimmt. $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ kristallisiert in der monoklinen zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 6.7422(6) \text{ \AA}$, $b = 11.786(1) \text{ \AA}$, $c = 6.2232(8) \text{ \AA}$, $V = 494.49(9) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.4, die Atomlagen in Tabelle 8.2 und Auslenkungsparameter im Anhang A.8.1. $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ kristallisiert in einem aufgefüllten CdI_2 -Strukturtyp. Die Schwefelatome bilden dabei eine hexagonal dichteste Packung, in der alternierend Schichten aus vollbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken angeordnet sind. Die Kationen besetzen so formal die Hälfte der Oktaeder- und Tetraederlücken in der Struktur.

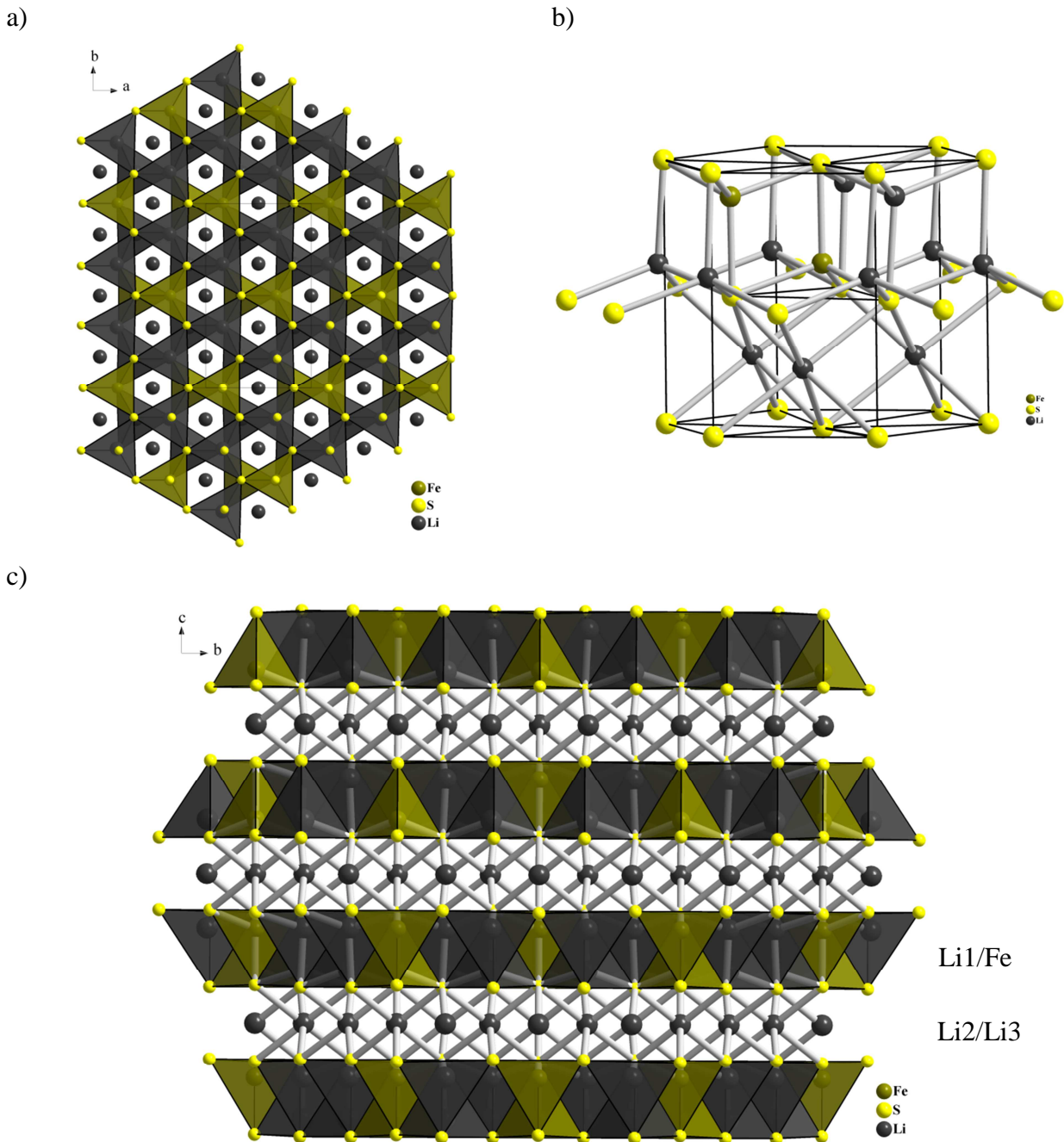


Abbildung 8.2 a) Blick entlang c in $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$. Die FeS_4^- und Li1S_4^- -Tetraeder sind in Form einer Bienenwabe angeordnet, Li_2 und Li_3 liegen in den Oktaederlücken. b) Hexagonales Gitter der Schwefelatome. Li_1 und Fe besetzen schichtweise alle Tetraederlücken, Li_2 und Li_3 alle Oktaederlücken. c) $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ bildet Schichten aus vollbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken in der ab -Ebene, die alternierend in c -Richtung gestapelt sind.

Tabelle 8.2 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$.

	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Fe1	4i	0.3344(2)	1/2	0.8649(2)	0.0120(3)
S1	8j	0.1788(2)	0.3399(1)	0.7425(2)	0.0127(3)
S2	4i	0.6622(3)	1/2	0.7577(3)	0.0123(4)
Li1	8j	0.341(1)	0.1698(6)	0.862(1)	0.006(2)
Li2	4h	0	0.172(1)	1/2	0.027(4)
Li3	2d	0	1/2	1/2	0.032(6)

Die Oktaederlücken werden nur von Lithiumkationen (Li2 und Li3) besetzt. Die LiS_6 -Oktaeder sind dabei über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und zeigen Bindungsabstände von $2.66 \text{ \AA} \leq d(\text{Li2, Li3-S}) \leq 2.80 \text{ \AA}$. In den Tetraederlücken befinden sich sowohl Lithium- (Li1) wie auch Eisenkationen (Fe). Eisen bildet dabei kantenverknüpfte Doppeltetraeder (Fe_2S_6) mit $d(\text{Fe-Fe})$ von 2.78 \AA und einer formalen Oxidationsstufe von +2.5, siehe Abbildung 8.3. Der Bindungsabstand liegt damit in der Größenordnung anderer gemischtvalenter Alkalithioferrate ($d(\text{Fe-Fe}) = 2.74 - 2.81 \text{ \AA}$)^[135]. Die Fe-S-Abstände sind zu den terminalen Schwefelatomen mit $d(\text{Fe-S}) = 2.29 \text{ \AA}$ etwas kürzer als zu den Brückenatomen ($d(\text{Fe-S}) = 2.32$ und 2.35 \AA).

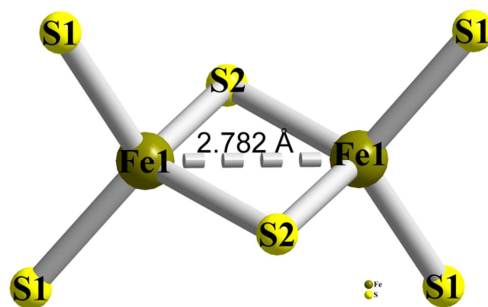


Abbildung 8.3 Fe_2S_6 -Doppeltetraeder. Der Abstand $d(\text{Fe-Fe})$ beträgt 2.78 \AA .

Die Fe_2S_6 -Doppeltetraeder werden mit LiS_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken und Kanten zu einer Schicht verbunden, siehe Abbildung 8.4. Die Kation-Kation-Abstände benachbarter Tetraeder sind mit $d(\text{Li1-Li1}) = 2.84 \text{ \AA}$ und $d(\text{Li1-Fe}) = 2.88 \text{ \AA}$ etwas größer als die in den Fe_2S_6 -Doppeltetraedern. Innerhalb der LiS_4 -Tetraeder sind die Abstände mit $2.40 \text{ \AA} \leq d(\text{Li1-S}) \leq 2.47 \text{ \AA}$ verständlicherweise kürzer als in den LiS_6 -Oktaedern. Die Polyeder der einzelnen Schichten sind ebenfalls wieder über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft, siehe Abbildung 8.4. Berücksichtigt man nun die Kationenverteilung auf die verschiedenen Lücken der hexagonal dichtesten Packung ergibt sich die Summenformel von $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ zu $\text{Li}_{1.5(\text{Oh})}\text{Li}_{2(\text{Td})}\text{Fe}_{(\text{Td})}\text{S}_3$.

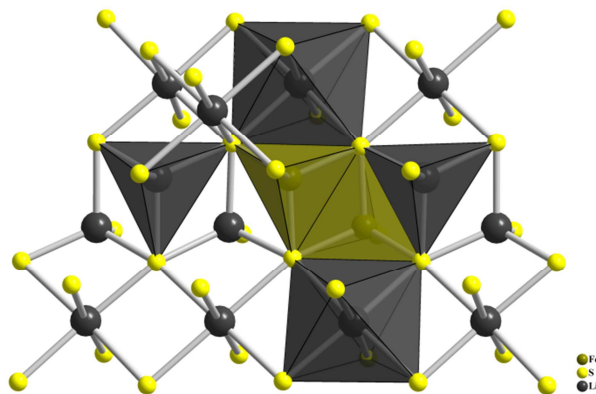


Abbildung 8.4 Die Polyeder sind innerhalb und zwischen den Schichten über gemeinsame Ecken und Kanten miteinander verknüpft.

Während der Strukturverfeinerung von $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ konnte mit Hilfe von *Platon*^[39] eine pseudomeroedrische Verzwilligung mit der Zwillingsmatrix

$$\begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 3/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}$$

gefunden werden. Der Zwillingsanteil ist mit 0.050(3) zwar relativ gering, führte jedoch bei der Berücksichtigung zu einer wesentlichen Verbesserung der *R*-Werte und Restelektronendichte. Des Weiteren sind die Auslenkungsparameter von Li1 relativ klein (siehe A.8.1) was auf eine eventuelle Mischbesetzung mit Eisen hindeuten könnte. Die Verfeinerung zeigt jedoch, dass sich auf der kristallographischen Lage nur Lithium befindet.

Vergleicht man die Struktur von $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ mit der Literatur, fallen zwei Verbindungen auf, die mit demselben Schichtmotiv kristallisieren. Li_2ZrN_2 ^[165] und Li_2FeS_2 ^[152] bilden ebenfalls eine hexagonal dichteste Packung der Anionen, in der alle Oktaeder- und Tetraederlücken jeder zweiten Schicht voll besetzt sind, siehe Abbildung 8.5.

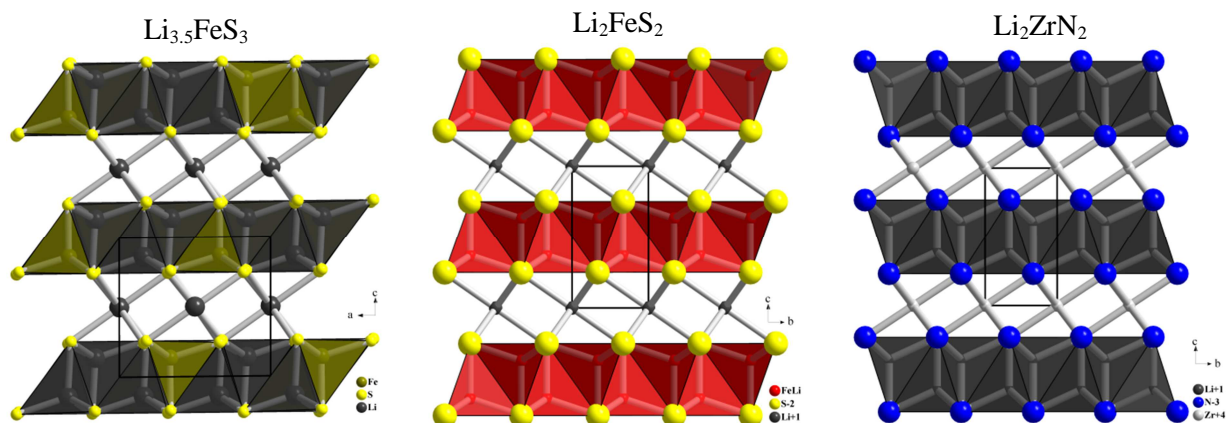


Abbildung 8.5 Alternierende Schichten aus vollbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken in $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$, Li_2FeS_2 und Li_2ZrN_2 .

Tabelle 8.3 Übersicht der Verbindungen mit dem Strukturmotiv von $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ und die Kationenverteilung auf die entsprechenden Oktaeder- und Tetraederlücken.

	RG	Oh	Td	Summenformel
$\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$	$C2/m$	Li_3	Li_4Fe_2	$\text{Li}_{3(\text{Oh})}\text{Li}_{4(\text{Td})}\text{Fe}_{2(\text{Td})}\text{S}_6$
Li_2FeS_2 ^[152]	$P\bar{3}m$	Li_3	$(\text{Li}/\text{Fe})_6$	$\text{Li}_{3(\text{Oh})}(\text{Li}/\text{Fe})_{6(\text{Td})}\text{S}_6$
Li_2ZrN_2 ^[165]	$P\bar{3}m$	Zr_3	Li_6	$\text{Zr}_{3(\text{Oh})}\text{Li}_{6(\text{Td})}\text{S}_6$

Tabelle 8.3 gibt einen Überblick der Kationenverteilung dieser Verbindungen auf die Oktaeder- und Tetraederlücken. In Lithiumzirconiumnitrid bildet Stickstoff die hexagonal dichteste Packung und Zr^{4+} besetzt die Oktaederlücken, Li^+ die Tetraederlücken. Li_2FeS_2 ist eine lithiumärmere und eisenreichere Phase von dem hier vorgestellten $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$. Beide Verbindungen sind bis auf die Besetzung der Tetraederlücken isotyp aufgebaut. In $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ werden die Tetraederlücken von Lithium- und Eisenkationen geordnet im Verhältnis 2:1 besetzt. Die Oxidationsstufe am Eisen ist dabei formal +2.5. Im Gegensatz dazu besetzen die Lithium- und Eisenkationen die Tetraederlücken in Li_2FeS_2 im Verhältnis 1:1. Die eine kristallographische Punktlage ist dabei von beiden Elementen mischbesetzt. Die Oxidationsstufe des Eisens ergibt sich somit zu +2. Die Möglichkeit Lithium in die Tetraederlücken ein- und auszulagern macht Li_2FeS_2 zu einem interessanten Kathodenmaterial. *Tomczuk et al.* beschrieben 1982 das Auftreten von $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$ ($\text{Li}_{2,33}\text{Fe}_{0,67}\text{S}_2$) und Li_2FeS_2 als Phasenbreite mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0.33$).^[162] Die Struktur von Li_2FeS_2 wurde 1988 von *Batchelor et al.* aufgeklärt.^[152] Sie beschreiben dabei, dass die Fe/Li-Mischlage für die Verfeinerung auf ein Verhältnis von 1:1 fixiert werden musste, da eine freie Verfeinerung des Besetzungsfaktors nur mit Eisen einen Wert von 0.533(4) lieferte. Eventuell würde eine Neubestimmung der Kristallstruktur mehr Aufschluss über den wahren Gehalt von Lithium und Eisen in den Tetraederlücken geben und vielleicht würde ein Symmetrieabstieg in ein monoklines Kristallsystem (analog zu $\text{Li}_{3,5}\text{FeS}_3$) zu einer geordneten Struktur führen.

Tabelle 8.4 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$.

Verbindung	$\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$
Molmasse	$176.32 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$
a	$6.7422(6) \text{ \AA}$
b	$11.786(1) \text{ \AA}$
c	$6.2232(8) \text{ \AA}$
β	$90.56(1)^\circ$
V, Z	$494.49(9) \text{ \AA}^3, 4$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	4.121 mm^{-1}
ρ_{calc}	2.368 g cm^{-3}
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	$\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	numerisch ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$6.9^\circ \leq 2\theta \leq 65.1^\circ$
hkl -Bereich	$-9 \leq h \leq 7$ $-17 \leq k \leq 17$ $-7 \leq l \leq 8$
Anzahl Reflexe, R_{int}	2217, 0.0793
unabhängige Reflexe	863
Parameter	41
Strukturlösung	<i>ShelxT</i> ^[36]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL-2014</i> ^[37]
GooF	1.148
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma_i)$	0.0568, 0.1563
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0769, 0.1750
Restelektronendichte	$1.366, -1.724 \text{ e \AA}^{-3}$
Zwillinganteil	0.050(3)

8.3 $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$

Die Darstellung von $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ erfolgte aus den Edukten Li_2S , Fe und S in einem molaren Verhältnis von 1:2:3. Die Substanzen wurden in einer Glovebox unter Ar-Schutzgasatmosphäre eingewogen, gemörsert, in eine graphitierte Quarzampulle überführt und für zwei Wochen bei 600°C getempert. Die Synthese zielte ursprünglich auf die Verbindung LiFeS_2 ab, diese konnte jedoch nicht dargestellt werden. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigten stets ein Gemisch aus $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$, FeS ^[166] und weiteren Lithiumthioferraten wie $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[162], Li_2FeS_2 ^[152] und $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ (Kapitel 8.2). Die Reflexe von $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ können mit einer trigonal R -zentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 3.521(1) \text{ \AA}$, $c = 26.126(5) \text{ \AA}$, und $V = 280.5(1) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.8.2).

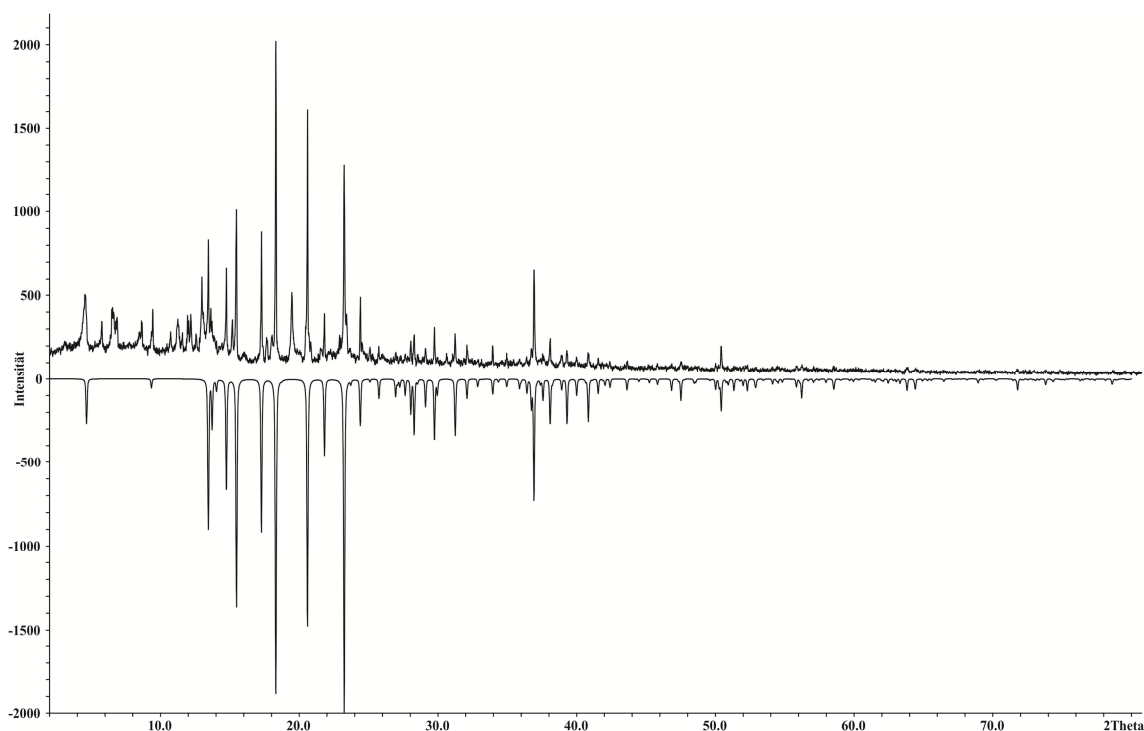


Abbildung 8.6 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) und dem aus Einkristalldaten von $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ berechneten (negative Intensität). Die restlichen Reflexe können Verunreinigungen wie $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$ ^[162], Li_2FeS_2 ^[152], $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ (Kapitel 8.2) und FeS ^[166] zugeordnet werden.

Die Struktur von $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ wurde mittels Einkristallstrukturanalyse bei 123 K bestimmt. $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ kristallisiert in der trigonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 3.4949(5) \text{ \AA}$, $c = 26.167(9) \text{ \AA}$, $V = 276.8(1) \text{ \AA}^3$ und $Z = 9$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 8.7, die Atomlagen in Tabelle 8.5 und Auslenkungsparameter im Anhang A.8.2. $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ ist isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von TiS ^[167] und kristallisiert in einer NiAs-Überstruktur, siehe Abbildung 8.7.

Tabelle 8.5 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$.

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Fe1	$3b$	0.9492*	1/3	2/3	1/6	0.0130(2)
Fe2/Li1	$6c$	0.6462(7)/0.1134*	1/3	2/3	0.0559(1)	0.0136(2)
S1	$3a$	1.0	0	0	0	0.0107(2)
S2	$6c$	1.0	2/3	1/3	0.1119(1)	0.0069(2)

* $a[\text{Li1}] = 0.5 - 3a[\text{Fe2}] - 2a[\text{Fe1}]$

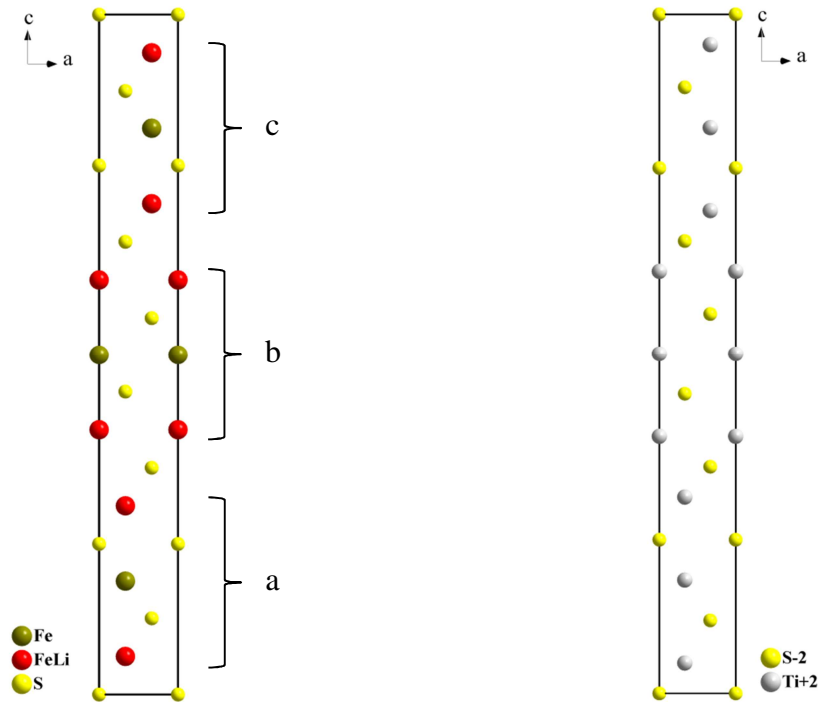


Abbildung 8.7 $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ (links) ist isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von TiS (rechts).

Die Struktur ist komplex aufgebaut aus drei übereinander gestapelten Schichtpaketen des NiAs-Typs, siehe Abbildung 8.8.^[167] Innerhalb der Schichtpakete zeigt die Struktur eine hexagonale Schichtabfolge, zwischen den Paketen eine kubische.

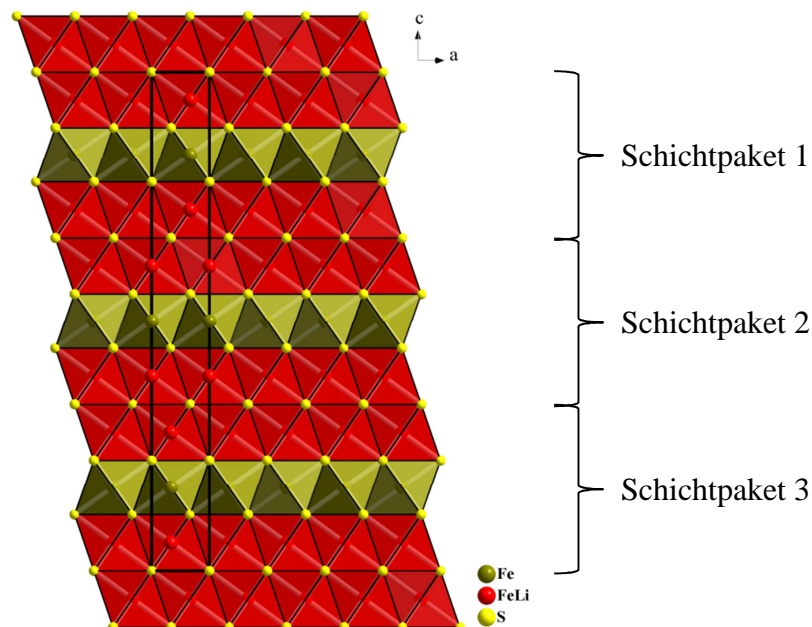


Abbildung 8.8 Aufbau der Struktur von $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ aus drei übereinander gestapelten Schichtpaketen des NiAs-Typs.

Innerhalb der einzelnen Schichtpakete (1-3) bilden die Schwefelatome eine hexagonal dichteste Packung in der alle Oktaederlücken besetzt sind. Die Kationen in diesen Oktaederlücken werden von zwei kristallographischen Punktlagen beschreiben. Die Eisenlage (Fe1) auf der Wyckoffposition $3b$ liegt statistisch unterbesetzt vor, wohingegen die Eisenlage (Fe2) auf der Wyckoffposition $6c$ ebenfalls statistisch unterbesetzt aber zusätzlich noch statistisch mit Lithium (Li1) besetzt ist. Fe1 ist von Schwefel oktaedrisch koordiniert und hat einen Abstand von $d(\text{Fe1-S}) = 2.47 \text{ \AA}$. Innerhalb der ab -Ebene sind die Fe1S_6 -Oktaeder über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und zeigen Abstände von $d(\text{Fe1-Fe1}) = 3.49 \text{ \AA}$. Ober- und unterhalb der Fe1S_6 -Oktaederschichten befinden sich Fe2/Li1S_6 -Oktaederschichten, die über gemeinsame Flächen und Ecken miteinander verknüpft sind, siehe Abbildung 8.9. Der Kationenabstand der flächenverknüpften Oktaeder beträgt dabei $d(\text{Fe1-Fe2/Li1}) = 2.90 \text{ \AA}$ und ist vergleichbar mit denen in Fe_{1-x}S ($d(\text{Fe-Fe}) = 2.84 (x = 0.125) - 2.94 (x = 0) \text{ \AA}$)^[168]. Die Fe2/Li1S_6 -Oktaeder sind innerhalb der ab -Ebene ebenfalls wieder kantenverknüpft und zeigen Abstände von $d(\text{Fe2/Li1-S}) = 2.49 \text{ \AA}$ und $d(\text{Fe2/Li2-Fe2/Li1}) = 3.49 \text{ \AA}$. Der Umbau zwischen den Teilstrukturen 1-3 (Abbildung 8.8) tritt zwischen zwei benachbarten Fe2/Li1S_6 -Oktaederschichten auf und spricht für die Mischbesetzung von Eisen (Fe2) mit Lithium. Aufgrund der größeren Ionizität kommt es in c -Richtung zu einem Umbau der Schichtpakete und anstelle der Flächenverknüpfung tritt nur noch eine Kanten- und Ecken-verknüpfung der Fe2/Li1S_6 -Oktaeder auf.

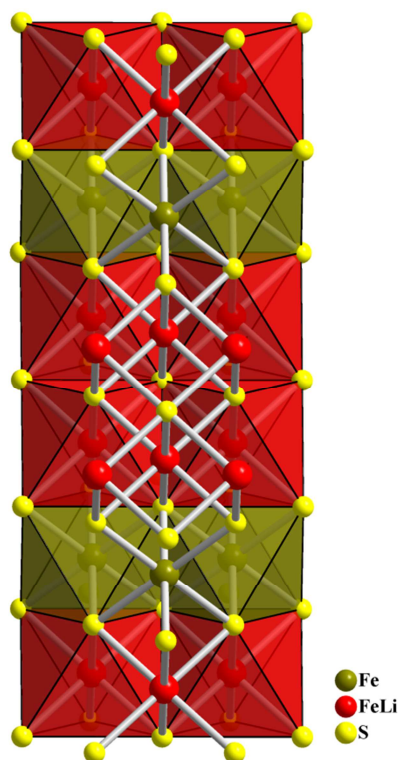


Abbildung 8.9 Verknüpfung der Fe1S_6 - und Fe2/Li1S_6 -Oktaederschichten in $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$.

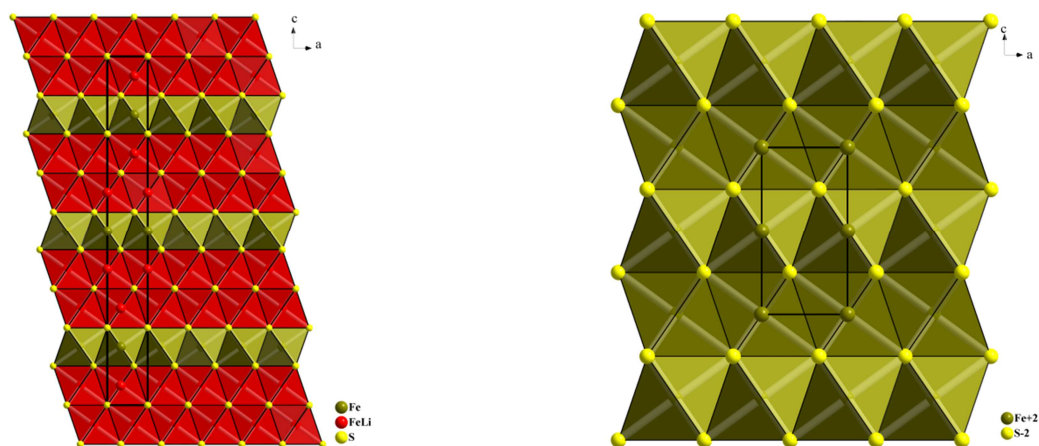
Betrachtet man die Zusammensetzung von $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ ergibt sich die Oxidationsstufe des Eisens zu ca. +2.6. Da Eisen jedoch zwei kristallographische Punktlagen in der Struktur besetzt und nur eine davon mit Lithium mischbesetzt ist, liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die

Positionen Fe^{2+} und Fe^{3+} zugeordnet werden können. Bei einer freien Verfeinerung der Besetzungsfaktoren von Lithium und Eisen ergeben sich ohne Berücksichtigung der Fehler Werte von $a(\text{Fe1}) = 0.0790$, $a(\text{Fe2}) = 0.1071$ und $a(\text{Li1}) = 0.0247$. Die Lage Fe1 ($\text{sof} = 0.083333$) ist somit zu ca. 95 % besetzt, die Lage Fe2/Li1 ($\text{sof} = 0.166667$) zu ca. 64 % mit Eisen und 15 % mit Lithium mischbesetzt. Führt man nun die Oxidationsstufen +2 und +3 für die beiden Eisenlagen ein und berechnet die gesamte positive Ladung der Kationen, ergeben sich die Werte +0.5040 für die Kombination $(\text{Fe1})^{+2} (\text{Fe2})^{+3}$ und +0.4759 für $(\text{Fe1})^{+3} (\text{Fe2})^{+2}$, siehe Tabelle 8.6. Die gesamte negative Ladung der Sulfidionen ($a(\text{S1}) = 0.083333$ und $a(\text{S2}) = 0.166667$) ergibt -0.5. Damit führt die Kombination aus $(\text{Fe1})^{+2}$ und $(\text{Fe2})^{+3}$ sogar bei einer freien Verfeinerung der Besetzungsfaktoren zu einer nahezu elektroneutralen Verbindung. Ein weiteres Indiz für die Zuordnung der richtigen Oxidationszahlen ist die Mischbesetzung mit Lithium ausschließlich auf der Fe2-Lage. Nach *Shannon* hat Fe^{2+} in oktaedrischer Koordination einen Ionenradius von 0.75 Å (low-spin) und 0.920 Å (high-spin), wohingegen der von Fe^{3+} mit 0.69 Å (low-spin) und 0.785 Å (high-spin) etwas kleiner ist.^[123] Mit schwachen Liganden (S^{2-}) liegt Eisen in der Regel in der high-spin Konfiguration vor, was sich in $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ in der Größe der Fe1S_6 und Fe2S_6 -Oktaeder zeigen müsste. Die Fe-S-Abstände sind jedoch mit $d(\text{Fe1-S}) = 2.47$ Å und $d(\text{Fe2/Li1-S}) = 2.49$ Å nahezu identisch. Diese spricht für eine Mischbesetzung aus Fe^{3+} und Li^+ , da Li^+ mit einem Ionenradius von 0.90 Å vergleichbar mit dem von Fe^{2+} (high-spin) ist und somit die gleichen Bindungsabstände erklärt. Aufgrund dieser Tatsachen wird hier die Kombination aus $(\text{Fe1})^{+2}$ und $(\text{Fe2})^{+3}$ gewählt und die Besetzungsfaktoren für die Verfeinerung über die Gleichung $a(\text{Li1})=0.5-3a(\text{Fe2})-2a(\text{Fe1})$ miteinander verknüpft, um eine elektroneutrale Verbindung zu gewährleisten. Somit ergeben sich Werte von $a(\text{Fe1}) = 0.0791(7)$, $a(\text{Fe2}) = 0.1077(7)$ und $a(\text{Li1}) = 0.0189(7)$ für die Besetzungsfaktoren, die damit sehr nahe an denen der freien Verfeinerung liegen.

Tabelle 8.6 Besetzungsfaktoren und mögliche Oxidationsstufen der Kationen.

	<i>sof</i>	<i>sof</i> (freie Verfeinerung)	$(\text{Fe1})^{+2} (\text{Fe2})^{+3}$	$(\text{Fe1})^{+3} (\text{Fe2})^{+2}$
Fe1	0.083333	0.0790	+0.1580	+0.2370
Fe2	0.166667	0.1071	+0.3213	+0.2142
Li1		0.0247	+0.0247	+0.0247
			= +0.5040	= +0.4759

$\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ ist aber nicht nur isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von $\text{TiS}^{[167]}$, sondern hat auch strukturelle Ähnlichkeit zu FeS. FeS ist eine NiAs-Defektstruktur und besitzt eine Phasenbreite von Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$). Stöchiometrisch zusammengesetzt ($x = 0$) kommt es nur in Meteoriten vor und trägt den Namen Troilit. Irdisches FeS zeigt dagegen immer ein Eisendefizit und kommt als Pyrrhotin (Fe_7S_8 , $x = 0.125$) vor. Im Gegensatz zum hier vorgestellten $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ kommt es in Fe_{1-x}S jedoch nur zu einer Unterbesetzung der Eisenpositionen und nicht zusätzlich zu einer Verschiebung einzelner Schichten, siehe Abbildung 8.10.

Abbildung 8.10 Vergleich von $\text{Li}_{0,076}\text{Fe}_{0,747}\text{S}$ und FeS (Troilit)^[169].Tabelle 8.7 Kristallographische Daten von $\text{Li}_{0,076}\text{Fe}_{0,747}\text{S}$.

Verbindung	$\text{Li}_{0,076}\text{Fe}_{0,747}\text{S}$
Molmasse	74.31 g mol^{-1}
Kristallfarbe	schwarz
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$
a	$3.4949(5) \text{ \AA}$
b	$3.4949(5) \text{ \AA}$
c	$26.167(9) \text{ \AA}$
V, Z	$276.8(1) \text{ \AA}^3, 9$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	10.207 mm^{-1}
ρ_{calc}	4.0107 g cm^{-3}
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	$\text{MoK}\alpha, \lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Absorptionskorrektur	numerisch ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$9.3^\circ \leq 2\theta \leq 63.9^\circ$
hkl -Bereich	$-5 \leq h \leq 4$ $-5 \leq k \leq 5$ $-36 \leq l \leq 37$
Anzahl Reflexe, R_{int}	878, 0.0287
unabhängige Reflexe	155
Parameter	12
Strukturlösung	Superflip ^[35]
Strukturverfeinerung	Jana2006 ^[38]
GooF	1.12
$R_1, wR_2 (I > 3\sigma_i)$	0.0225, 0.0286
R_1, wR_2 (alle Reflexe)	0.0239, 0.0288
Restelektronendichte	$1.17, -0.76 \text{ e \AA}^{-3}$

9. Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Lithiumnitridhalogeniden

Dieses Kapitel kam durch eine Kooperation mit *PD Dr. R. Marx* von der Freien Universität Berlin zustande. *Marx* synthetisierte Proben von verschiedenen Lithiumnitridhalogeniden mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{3y+z}\text{N}_y\text{X}_z$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Diese Proben wurden pulverdiffraktometrisch und impedanzspektroskopisch charakterisiert. Für die Röntgenpulveraufnahmen wurden die Proben in einer Glovebox unter Ar-Atmosphäre fein gemörsert, in Markröhrchen ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$) überführt und an einem STOE STADI P mit $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) und Mythen 1K Detektor gemessen. Für die impedanzspektroskopische Messung wurde das fein gemörserte Pulver mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst und mit ionenblockierenden Goldelektroden kontaktiert. Es wurden zwei Zyklen von 50 bis 300 °C in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz gemessen. Die Anregungsspannung betrug 100 mV. Die Auswertung der Nyquist- und Bode-Diagramme erfolgte anhand der Daten des zweiten Zyklus.

9.1 Lithiumnitrid

Die Struktur von $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ wurde erstmals von *Zintl* und *Brauer* 1935 bestimmt.^[170] $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ kristallisiert in der hexagonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6/mmm$ mit den Gitterkonstanten $a = 3.658(4) \text{ \AA}$, $c = 3.882(4) \text{ \AA}$ und $V = 44.99 \text{ \AA}^3$. Die Struktur besteht aus Li_2N -Schichten senkrecht zur c -Achse, die über Lithiumatome miteinander verknüpft sind. So ergibt sich für Stickstoff eine hexagonal bipyramidale Koordination ($d(\text{N-Li}) = 1.94$ und 2.11 \AA) von sechs Lithiumatomen in der ab -Ebene und jeweils einem Lithiumatom ober- und unterhalb dieser Ebene. Die Lithiumatome innerhalb der Schichten sind ihrerseits trigonal planar von Stickstoff koordiniert, wohingegen die zwischen den Schichten eine lineare Koordination zeigen. Bei einem relativ geringen Druck von sechs Bar lässt sich die α - in die β -Modifikation überführen. $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ kristallisiert in der hexagonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P6/mmc$ mit den Gitterkonstanten $a = 3.552(1) \text{ \AA}$, $c = 6.311(3) \text{ \AA}$ und $V = 68.96 \text{ \AA}^3$.^[171] Im Gegensatz zu $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ verändert sich in $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ die Koordinationszahl von Stickstoff von 8 ($\alpha\text{-Li}_3\text{N}$) auf 5+6 ($\beta\text{-Li}_3\text{N}$). Stickstoff ist dabei in erster Koordinationssphäre ($d(\text{N-Li}) = 2.06$ und 2.10 \AA) trigonal bipyramidal von drei Lithiumatomen in der ab -Ebene und jeweils einem Lithiumatom ober- und unterhalb dieser Ebene koordiniert. In zweiter Koordinationssphäre ($d(\text{N-Li}) = 2.31 \text{ \AA}$) ist Stickstoff von sechs weiteren Lithiumatomen umgeben, die die Flächen der trigonalen Bipyramide allseitig überdachen. Die Lithiumatome innerhalb der Schichten zeigen analog zu $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ eine trigonal planare Koordination von Stickstoff, jedoch erhöht sich die Koordinationszahl der Lithiumatome zwischen den Schichten von zwei (linear) auf vier (tetraedrisch). Abbildung 9.1 zeigt den Vergleich von α - und $\beta\text{-Li}_3\text{N}$.

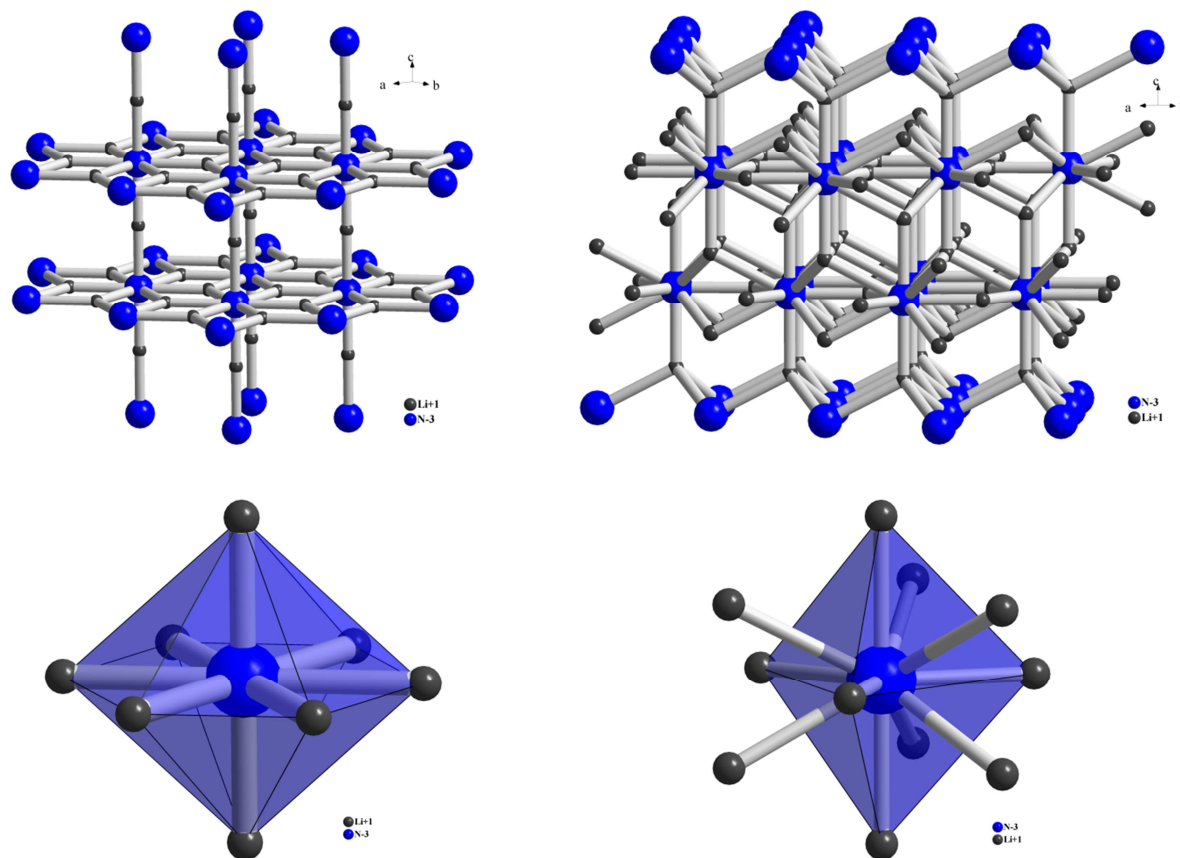


Abbildung 9.1 Vergleich von α -Li₃N (links) und β -Li₃N (rechts).

Die ionische Leitfähigkeit von Li₃N wurde bereits 1977 von *Alpen et al.* an Einkristallen charakterisiert.^[172] Die nach dem Czochralski-Verfahren gezogenen Kristalle zeigten eine sehr hohe Leitfähigkeit von $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300 K und $\sigma = 4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 500 K mit einer Aktivierungsenthalpie (H) von $H = 0.290$ eV senkrecht zur c -Achse. Parallel zur c -Achse ist die Leitfähigkeit niedriger und die Aktivierungsenthalpie fast doppelt so hoch, siehe Tabelle 9.1. Zeitgleich zu *Alpen et al.* untersuchten *Boukamp* und *Huggins* die Leitfähigkeit von Li₃N an polykristallinen Proben.^[173] Sie stellten dabei fest, dass zwischen 650 und 750 °C unter Stickstoff gepresste und gesinterte Tabletten ähnliche Leitfähigkeiten zeigen wie Einkristalle von Li₃N.

Tabelle 9.1 Leitfähigkeiten und Aktivierungsenthalpien von einkristallinem und polykristallinem Li₃N.

	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei 300 K	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei 500 K	H [eV]
Einkristall (\perp zu c) ^[172]	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0.29
Einkristall (\parallel zu c) ^[172]	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0.49
Polykristallin ^[173]	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0.25

Die gemessene Probe von Li₃N zeigt im Pulverdiffraktogramm bis auf zwei sehr schwache zusätzliche Reflexe phasenreines α -Li₃N, siehe Abbildung 9.2. Die Reflexe können mit einer hexagonalen primitiven Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 3.658(1) \text{ \AA}$, $c = 3.871(1) \text{ \AA}$ und $V = 44.87(3) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.9.1) und stimmen sehr gut mit denen von *Zintl* und *Brauer* überein ($a = 3.658(4) \text{ \AA}$, $c = 3.882(4) \text{ \AA}$ und $V = 44.99 \text{ \AA}^3$)^[170].

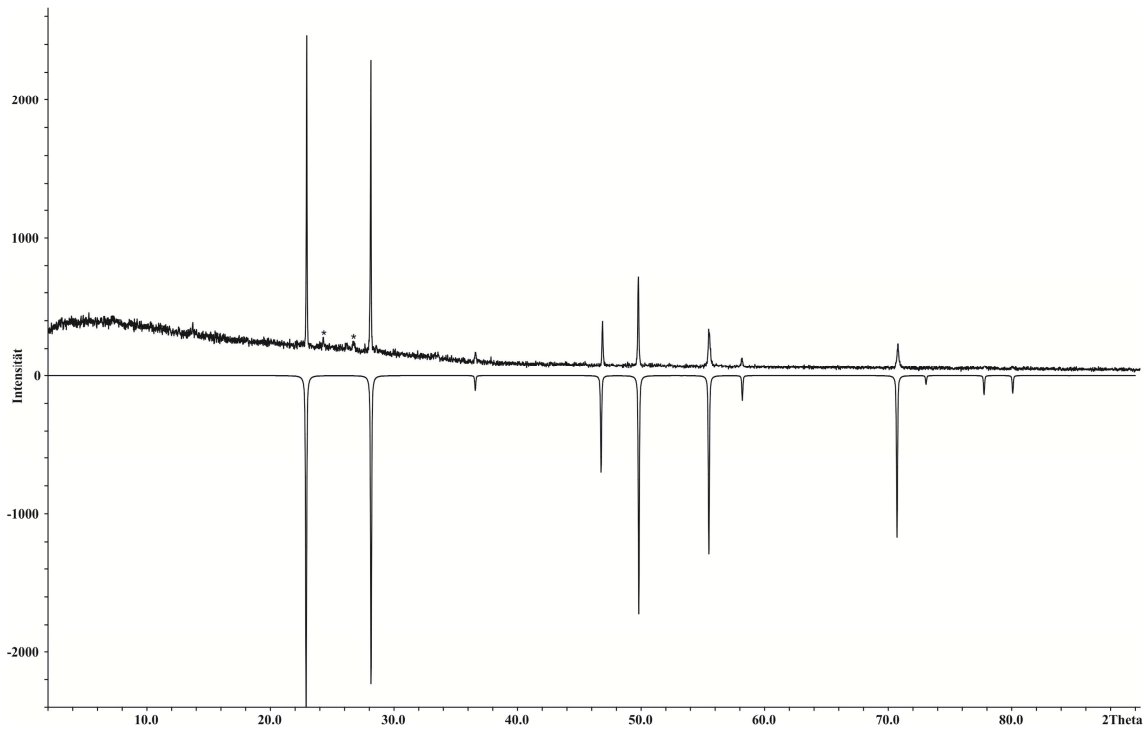


Abbildung 9.2 Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten^[170] berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von α -Li₃N. Mit * sind die beiden zusätzlichen Reflexe markiert, die bisher keiner Verbindung zugeordnet werden konnten.

Für die Impedanzmessungen wurde Li₃N in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 100 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von α -Li₃N ($\rho_{\text{calc}} = 1.295 \text{ g cm}^{-3}$). Da sich α -Li₃N aber bereits ab einem Druck von sechs Bar teilweise in die β -Modifikation ($\rho_{\text{calc}} = 1.677 \text{ g cm}^{-3}$) umwandelt, ist eine exakte Aussage über den Dichtefaktor nicht möglich. Abbildung 9.3 zeigt die Bode-Diagramme aller für die Auswertung verwendeten Spektren. Die Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet.

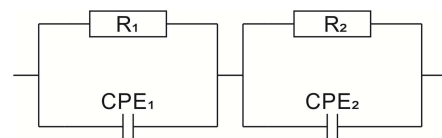
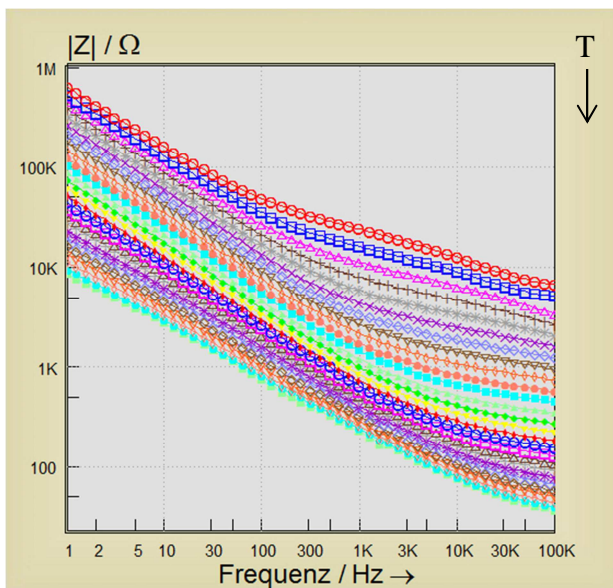


Abbildung 9.3 Bode-Diagramme aller Spektren von 52 – 307 °C (links) und für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild (rechts).

Das zweite RCPE-Glied simuliert dabei die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von Li_3N ist der Widerstand R_1 entscheidend, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) berechnet werden. Diese liegt bei der Probe zwischen $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 52 °C und $\sigma = 1.0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 307 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und beträgt $E_A = 0.44 \text{ eV}$, siehe Abbildung 9.4.

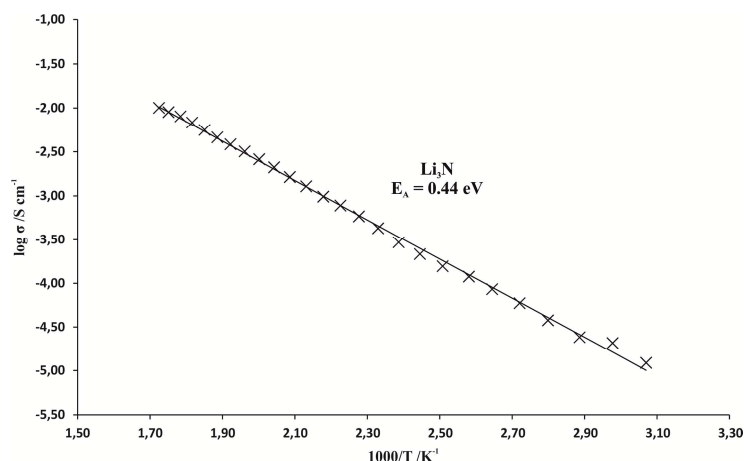


Abbildung 9.4 Arrheniusplot von Li_3N .

Die Impedanzdaten der gemessenen Proben sind vergleichbar mit denen in der Literatur, siehe Tabelle 9.2. Eine sehr gute Übereinstimmung findet man zu den Einkristallmessungen parallel zur c -Achse von *Alpen et al.*, jedoch nicht zu den Messungen an polykristallinen Proben von *Boukamp* und *Huggins*. Grund hierfür ist die unterschiedliche Probenpräparation. *Boukamp* und *Huggins* pressten und sinterten ihre polykristallinen Proben bei 650 – 750 °C in einer Stickstoffatmosphäre bevor sie die Impedanzmessungen durchführten. Die Proben in dieser Arbeit wurden bei Raumtemperatur mit sechs Tonnen zu Tabletten gepresst und nicht zusätzlich in einer Stickstoffatmosphäre gesintert. Dass die Probenpräparation bei polykristallinen Proben von Li_3N jedoch der entscheidende Schritt ist, Leitfähigkeiten nahe denen von Einkristallen zu erreichen, konnten *Boukamp* und *Huggins* schon in früheren Arbeiten zeigen.^[174] In diesen Arbeiten erreichten sie für polykristalline Proben von Li_3N nur Leitfähigkeiten zwischen $\sigma = 3.7 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 25 °C und $\sigma = 3.4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 100 °C mit einer Aktivierungsenthalpie von $H = 0.61 \text{ eV}$. Trotz der unterschiedlichen Probenpräparation können bei der hier gemessenen polykristallinen Probe von Li_3N Leitfähigkeiten nahe denen von Li_3N Einkristallen erreicht werden.

Tabelle 9.2 Vergleich der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenthalpien/-energien der gemessenen Probe von Li_3N und den Daten aus der Literatur.

	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei 300 K	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei 325 K	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei 500 K	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei 580 K	H bzw. E_A [eV]	Literatur
Einkristall (\perp zu c)	$1.2 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-2}$		0.29	[172]
Einkristall (\parallel zu c)	$1 \cdot 10^{-5}$		$8 \cdot 10^{-3}$		0.49	[172]
Polykristallin	$6.6 \cdot 10^{-4}$		$8 \cdot 10^{-3}$		0.25	[173]
Probe (Polykristallin)		$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.44	d. Arbeit

9.2 Lithiumnitridchloride (Li_4NCl , Li_5NCl_2)

Die Strukturen von Li_4NCl und Li_5NCl_2 -II wurden 1997 von Marx beziehungsweise Marx und Mayer charakterisiert.^[175-176] Beide Verbindungen kristallisieren in der trigonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 3.6625(2) \text{ \AA}$, $c = 19.767(1) \text{ \AA}$ und $V = 229.6(1) \text{ \AA}^3$ (Li_4NCl) und $a = 3.6610(3) \text{ \AA}$, $c = 28.516(3) \text{ \AA}$ und $V = 331.0(6) \text{ \AA}^3$ (Li_5NCl_2 -II). Die Struktur von Li_4NCl besteht aus alternierenden Li_2N - und Li_2Cl -Schichten senkrecht zur c -Achse, siehe Abbildung 9.5. Stickstoff ist, analog zu $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$, hexagonal bipyramidal von sechs Lithiumatomen in der ab -Ebene und jeweils einem Lithiumatom ober- und unterhalb dieser Ebene koordiniert. Die Bindungsabstände sind mit $d(\text{N-Li}) = 1.92$ und 2.13 \AA identisch zu denen in $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$. Die Lithiumatome innerhalb der Li_2N -Schicht sind trigonal planar von Stickstoff koordiniert, wohingegen die in der Li_2Cl -Schicht eine tetraedrische Koordination von drei Chlor und einem Stickstoff zeigen. Somit ergibt sich für Chlor in den Li_2Cl -Schichten eine oktaedrische Koordination von Lithiumatomen. Die Struktur von Li_5NCl_2 ist eine um Lithiumchloridschichten erweiterte Phase von Li_4NCl . Li_5NCl_2 -II besteht ebenfalls aus alternierenden Schichten senkrecht zur c -Achse, jedoch wechseln sich hier Li_2N -Schichten und kochsalzähnliche Li_3Cl_2 -Doppelschichten gegenseitig ab (Abbildung 9.5).

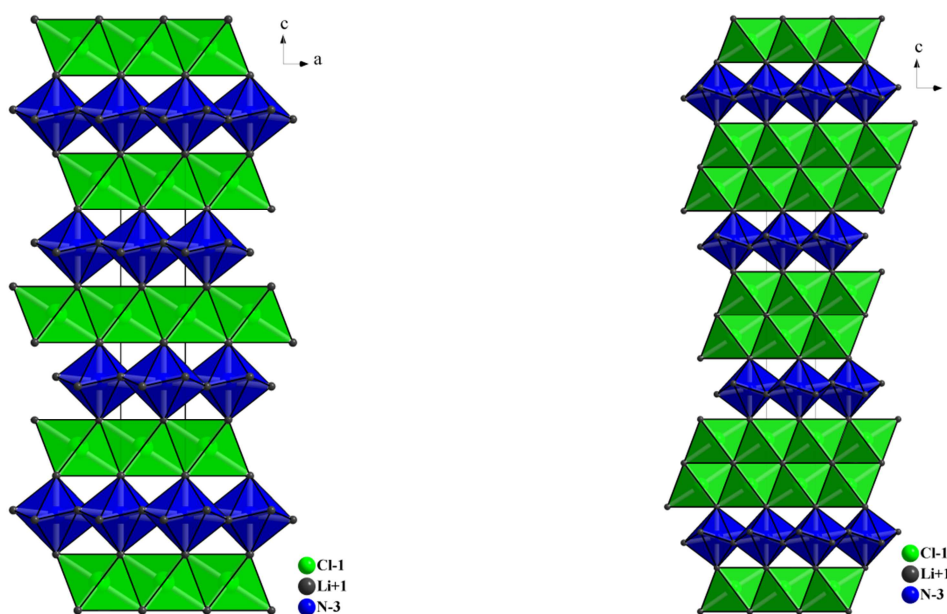


Abbildung 9.5 Alternierende Schichten in c -Richtung von Li_2N - und Li_2Cl -Schichten in Li_4NCl (links) und von Li_2N -Schichten und Li_3Cl_2 -Doppelschichten in Li_5NCl_2 -II (rechts).

Die hexagonal bipyramidale Koordination von Stickstoff mit Lithium und die oktaedrische Koordination von Chlor mit Lithium sind analog zu denen in Li_4NCl . Die Lithiumatome hingegen sind in drei verschiedenen Koordination aufzufinden. $2/5$ aller Lithiumatome befinden sich innerhalb der Li_2N -Schichten in trigonal planarer Koordination von Stickstoff, weitere $2/5$ besetzen in den Li_3Cl_2 -Doppelschichten Tetraeder aus drei Chlor- und einem Stickstoffatom und die restlichen $1/5$ befinden sich ebenfalls in der Li_3Cl_2 -Doppelschichten und sind oktaedrisch von Chloratomen koordiniert. Li_5NCl_2 tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf. Die hier beschriebene Tieftemperaturmodifikation (Li_5NCl_2 -II) wandelt sich ab $450 \text{ }^\circ\text{C}$ in eine

fehlgeordnete Hochtemperaturmodifikation ($\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-I}$) um. $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-I}$ kristallisiert im Li_2O Strukturtyp mit einer Mischbesetzung der Anionenlagen und einer Unterbesetzung der Kationenlagen. Auf eine nähere Beschreibung von $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-I}$ wird hier jedoch verzichtet.

Pulverdiffraktometrisch wurden die Proben von Li_4NCl und $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$ nicht charakterisiert, somit kann die Phasenreinheit im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Beide Verbindungen wurden als gesinterte Tabletten von *Marx* zur Verfügung gestellt und wurden direkt für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen verwendet. Die Dichte der gesinterten Tabletten betrug 72 % (Li_4NCl) und 68 % (Li_5NCl_2) bezogen auf die röntgenographische Dichte der Verbindungen. Abbildung 9.6 zeigt die Bode-Diagramme beider Verbindungen im Temperaturbereich von 50 – 300 °C und das für den Fit verwendete Ersatzschaltbild, bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern. Das zweite RCPE-Glied simuliert auch hier wieder die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von Li_4NCl und $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$ wird der Widerstand R_1 verwendet, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) beider Proben berechnet werden. Diese liegt bei Li_4NCl zwischen $\sigma = 7.0 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 56 °C und $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 297 °C. Die spezifische Leitfähigkeit von Li_5NCl_2 ist mit $\sigma = 8.7 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 56 °C und $\sigma = 5.9 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 296 °C geringfügig höher. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und ist mit $E_A = 0.61 \text{ eV}$ (Li_4NCl) und $E_A = 0.65 \text{ eV}$ (Li_5NCl_2) für beide Verbindungen sehr ähnlich, siehe Abbildung 9.7. Für die Berechnung der Aktivierungsenergie werden jedoch die Leitfähigkeiten ab Temperaturen höher 270 °C nicht berücksichtigt. Ab $T > 270 \text{ °C}$ kommt es in beiden Verbindungen zu einem ausgeprägten Anstieg der ionischen Leitfähigkeit, was man in den Bode-Diagrammen (Abbildung 9.6) sehr gut an dem stark vermindertem Bulkwiderstand der untersten drei Spektren bei hohen Frequenzen erkennen kann. Woher dieser Anstieg in Li_4NCl und $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$ ab $T > 270 \text{ °C}$ kommt, konnte bisher nicht geklärt werden. Vergleicht man nun die Leitfähigkeiten von Li_4NCl und $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$ mit denen von $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ (Kapitel 9.1), so ist zu erkennen, dass ein Einbau von LiCl in die Struktur bei niedrigen Temperaturen zu einer Verschlechterung der ionischen Leitfähigkeit führt. Ab einer Temperatur $T > 270 \text{ °C}$ kommt es jedoch zu einem starken Anstieg der Leitfähigkeit und dementsprechend Werten, die sogar die von $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ übersteigen, siehe Tabelle 9.3.

Tabelle 9.3 Vergleich der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von Li_4NCl , $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$ und $\alpha\text{-Li}_3\text{N}$ (Kap 9.1).

	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 55 \text{ °C}$	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 226 \text{ °C}$	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 300 \text{ °C}$	E_A [eV]
Li_3N (Kap. 9.1)	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.44
Li_4NCl	$7.0 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0.61
$\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$	$8.7 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	0.65

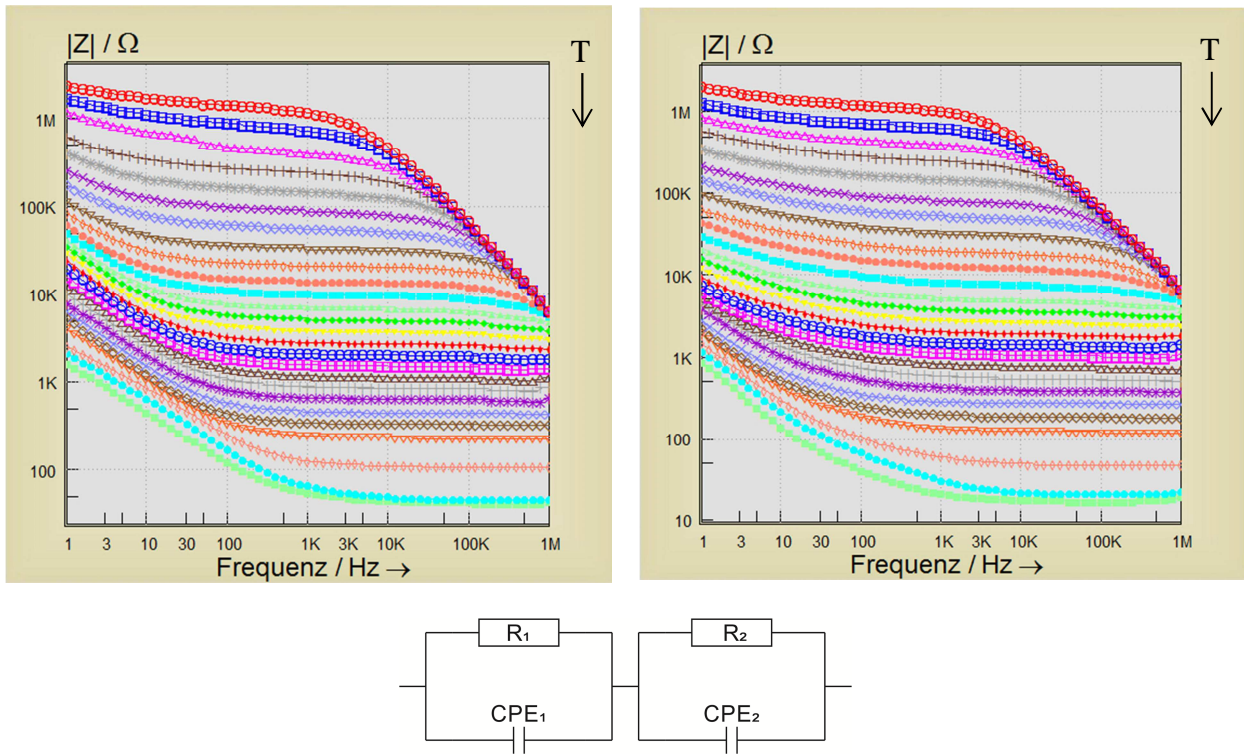


Abbildung 9.6 Bode-Diagramme aller Spektren von Li_4NCl (links) und $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$ (rechts) und für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild (unten).

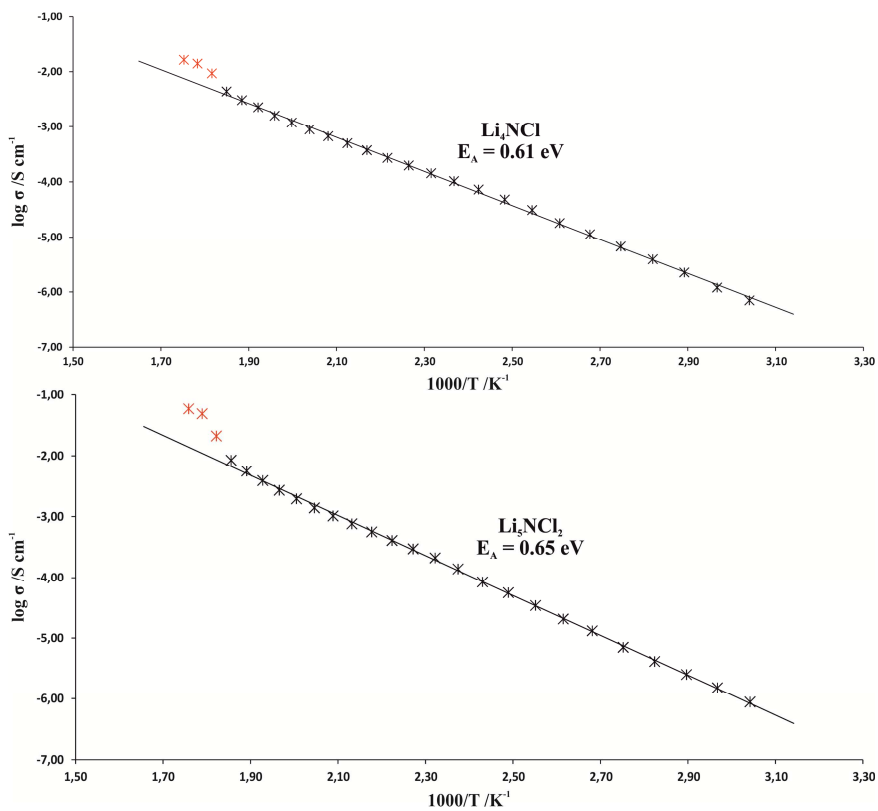


Abbildung 9.7 Arrheniusplot von Li_4NCl (oben) und $\text{Li}_5\text{NCl}_2\text{-II}$ (unten). Rot markiert sind in beiden Fällen die Leitfähigkeiten von $T > 270^\circ\text{C}$.

9.3 Lithiumnitridbromide (Li_5NBr_2 , Li_6NBr_3 , $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$)

Li_5NBr_2

Die Struktur von Li_5NBr_2 wurde 1995 von Marx und Mayer charakterisiert.^[177] Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen zentrosymmetrischen Raumgruppe *Immm* mit den Gitterkonstanten $a = 6.0379(5) \text{ \AA}$, $b = 11.813(1) \text{ \AA}$, $c = 3.9014(3) \text{ \AA}$ und $V = 278.27(4) \text{ \AA}^3$. Die Struktur von Li_5NBr_2 besteht aus Schichten verzerrter trigonaler BrLi_6 -Prismen senkrecht zur b -Achse. Diese Schichten werden über isolierte, entlang c verlaufende NLi_6 -Oktaederketten verknüpft, siehe Abbildung 9.8.

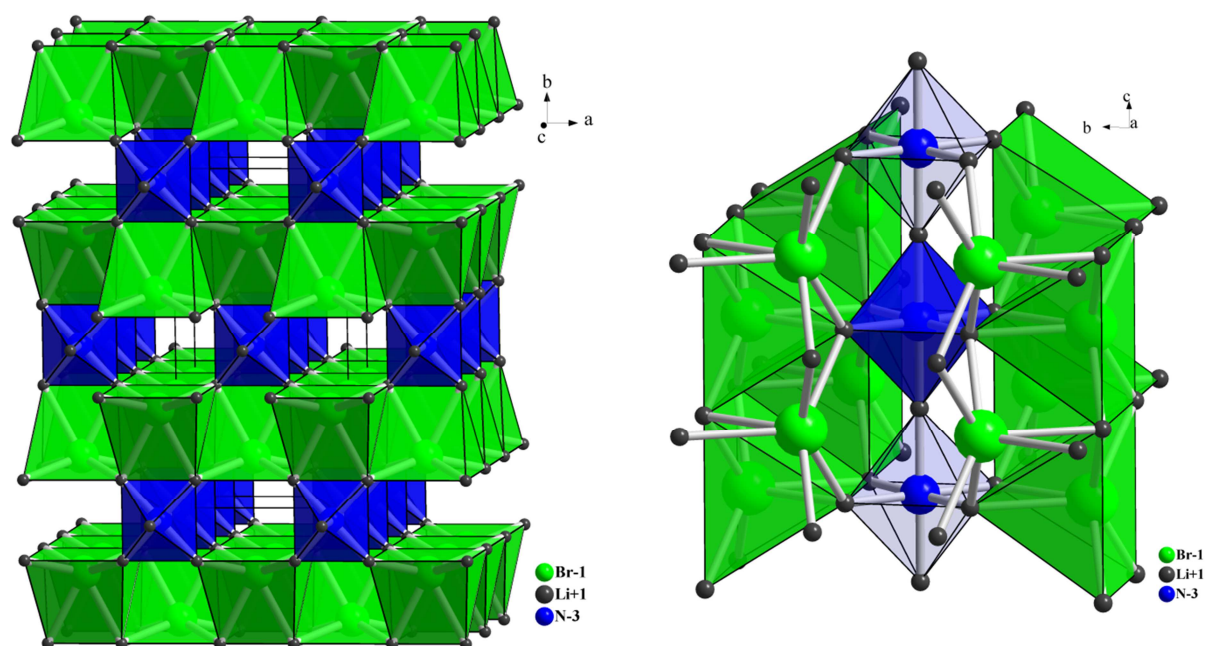


Abbildung 9.8 Die Struktur von Li_5NBr_2 besteht aus Schichten trigonaler BrLi_6 -Prismen senkrecht zu b und isolierter NLi_6 -Oktaederketten entlang c .

Stickstoff ist oktaedrisch von Lithium koordiniert. Die Abstände zu den apikalen Lithiumatomen, die die Oktaeder zu Ketten verknüpfen, ist mit $d(\text{N-Li}) = 1.95 \text{ \AA}$ etwas länger als zu den vier basalen ($d(\text{N-Li}) = 1.92 \text{ \AA}$). Die basalen Lithiumatome verknüpfen die Lithiumbromidschichten untereinander. Innerhalb dieser Schichten ist Brom verzerrt trigonal prismatisch mit vier kürzeren ($d(\text{Br-Li}) = 2.68 \text{ \AA}$) und zwei längeren Abständen ($d(\text{Br-Li}) = 2.78 \text{ \AA}$) von Lithium koordiniert. Diese verzerrten trigonalen Li_6Br -Prismen sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und bilden Schichten in der ac -Ebene. Lithium zeigt somit eine lineare Koordination durch Stickstoff und eine verzerrt tetraedrische Koordination von einem Stickstoff- und drei Bromatomen.

Die gemessene Probe von Li_5NBr_2 zeigt im Pulverdiffraktogramm Li_5NBr_2 und eine stark Verunreinigung von Li_6NBr_3 -I, siehe Abbildung 9.9. Die Reflexe von Li_5NBr_2 können mit einer orthorhombisch primitiven Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten

Gitterkonstanten sind $a = 6.033(3) \text{ \AA}$, $b = 11.787(7) \text{ \AA}$, $c = 3.902(3) \text{ \AA}$ und $V = 277.5(4) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.9.2) und stimmen gut mit denen von Marx und Mayer überein ($a = 6.0379(5) \text{ \AA}$, $b = 11.813(1) \text{ \AA}$, $c = 3.9014(3) \text{ \AA}$ und $V = 278.27(4) \text{ \AA}^3$)^[177]. Die Reflexe von $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ können mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden, siehe Anhang A.9.2.

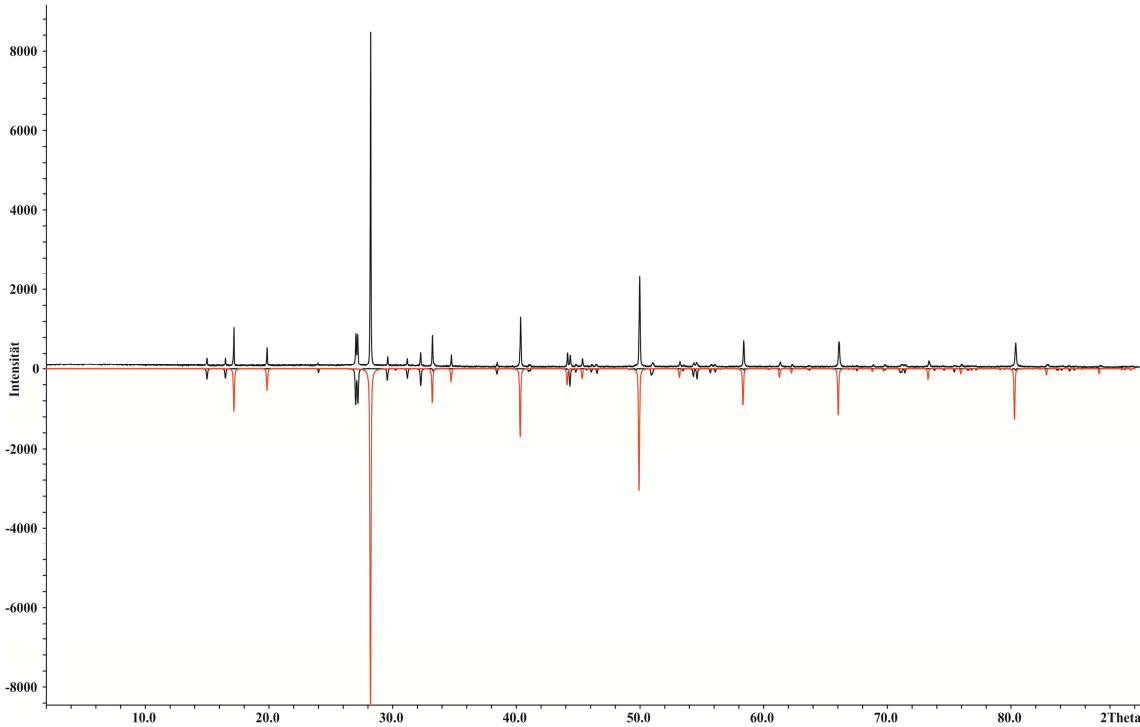


Abbildung 9.9 Vergleich von Gemessenem (positive Intensität), aus Einkristalldaten von Li_5NBr_2 ^[177] berechnetem (negative Intensität, schwarz) und aus Einkristalldaten von $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ ^[178] berechnetem (negative Intensität, rot) Pulverdiffraktogramm.

Für die Impedanzmessungen wurde die Probe in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 100 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von Li_5NBr_2 ($\rho_{\text{calc}} = 2.489 \text{ g cm}^{-3}$). Eine exakte Aussage über den Dichtefaktor ist aber nicht möglich, da die Probe nicht phasenrein ist und sich ein großer Anteil $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ ($\rho_{\text{calc}} = 2.747 \text{ g cm}^{-3}$) darin befindet. Abbildung 9.11 zeigt die Bode-Diagramme aller Spektren im Temperaturbereich von 83 – 307 °C. Aufgrund des hohen Probenwiderstands ist eine Auswertung der Spektren bei $T < 80 \text{ °C}$ nicht möglich. Im Temperaturbereich von 130 – 270 °C kommt es im gemessenen Frequenzbereich zu einem unstetigen Verhalten und zu einem Sprung in den Impedanzkurven. Diese Unstetigkeit könnte eventuell von der verunreinigten Probe oder von Veränderungen der Presslingsoberfläche kommen. Die Werte, die in diesem Frequenzbereich liegen, werden für den Fit nicht berücksichtigt. Die Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet.

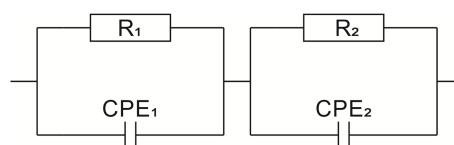


Abbildung 9.10 Für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild.

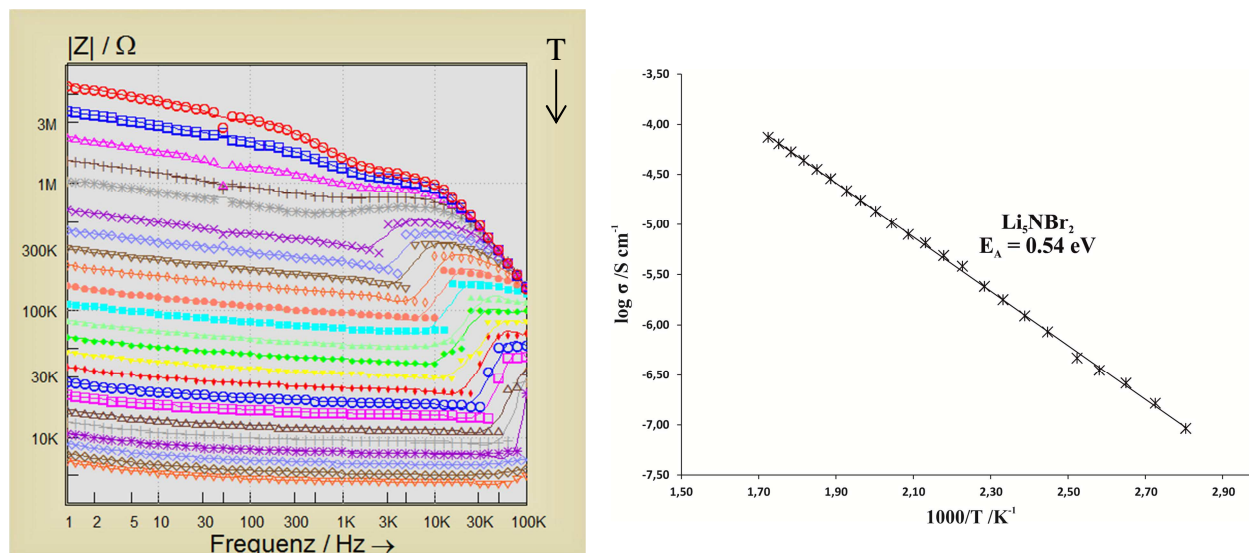


Abbildung 9.11 Bode-Diagramm der verwendeten Impedanzspektren im Temperaturbereich von 83 – 307 °C (links) und zugehöriger Arrheniusplot (rechts).

Das zweite RCPE-Glied simuliert wieder die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von „Li₅NBr₂“ wird der Widerstand R₁ verwendet, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) der Probe berechnet werden. Diese liegt zwischen $\sigma = 9.2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 83 °C und $\sigma = 7.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 307 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und liegt bei $E_A = 0.54 \text{ eV}$, siehe Abbildung 9.11. Die Aussagekraft dieser Werte ist jedoch sehr stark begrenzt, da Li₅NBr₂ und Li₆NBr₃ nebeneinander in der Probe vorliegen. Aus diesem Grund kann anhand der Messdaten nicht geklärt werden, welcher Verbindung die spezifische Leitfähigkeit zuzuordnen ist.

Li₆NBr₃

Die Struktur von Li₆NBr₃-I wurde 1996 von Marx und Mayer charakterisiert.^[178] Die Verbindung kristallisiert in der kubischen zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstante $a = 8.9418(7) \text{ \AA}$ und $V = 715.1(1) \text{ \AA}^3$. In der Struktur bildet Stickstoff ein kubisch flächenzentriertes Gitter und 1/3 der Bromatome von Li₆NBr₃-I besetzen alle Oktaederlücken. Die restlichen Bromatome befinden sich in den Mitten der resultierenden NBr-Würfel und bilden gemeinsam ein kubisch innenzentriertes Gitter. Lithium liegt fehlgeordnet neben der NBr-Würfelkante, so dass von den vier möglichen NBr₃-Tetraedern genau einer besetzt ist, siehe Abbildung 9.12.

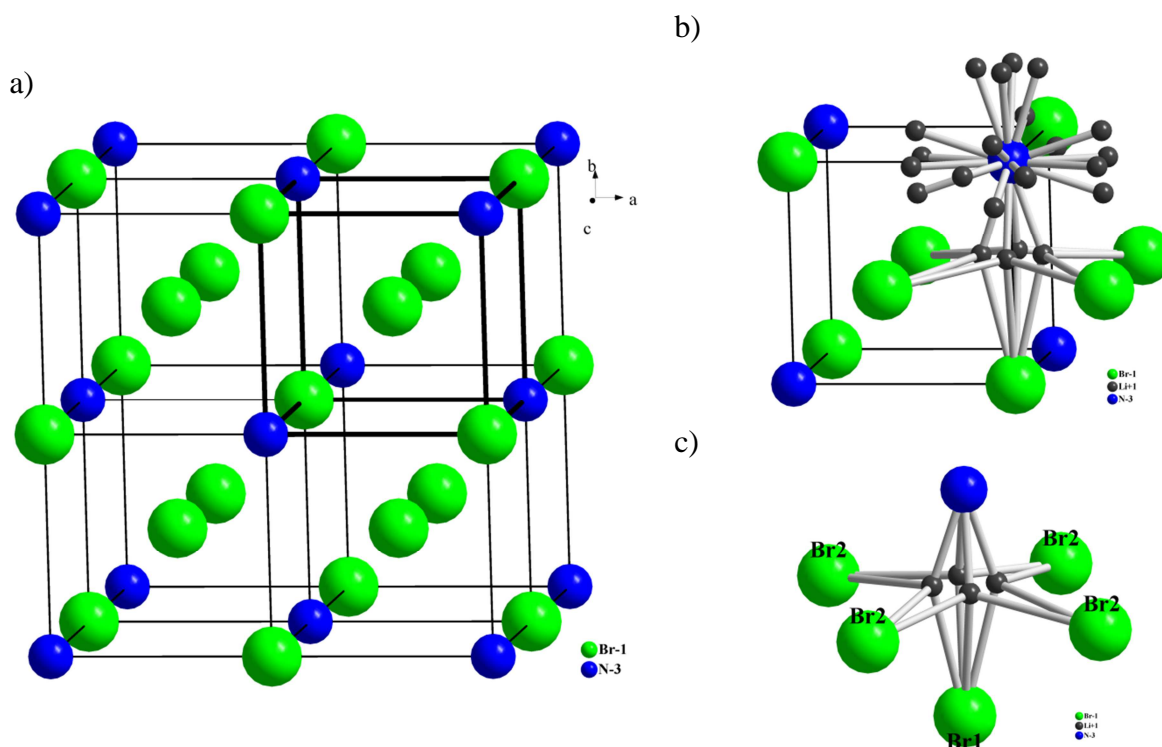


Abbildung 9.12 a) Stickstoff bildet ein kubisch flächenzentriertes Gitter in dem 1/3 der Bromatome von Li_6NBr_3 alle Oktaederrückenlücken besetzen und die restlichen 2/3 der Bromatome befinden sich in der Mitte der resultierenden NBr-Würfel. b) Die Lithiumatome liegen fehlgeordnet neben der NBr-Würfelkante c) Einer der vier NBr₁Br₂₂-Tetraeder ist mit Lithium besetzt.

Stickstoff und Brom (Br1) sind somit verzerrt oktaedrisch von Lithium koordiniert und Br2 verzerrt kuboktaedrisch. Li_6NBr_3 kommt in vier verschiedenen Modifikationen vor, die sich zum Teil reversibel ineinander umwandeln lassen, siehe Abbildung 9.13.^[179-180] Da jedoch nur Li_6NBr_3 -I für diese Arbeit von Bedeutung ist, wird auf eine Beschreibung der restlichen Modifikationen verzichtet.

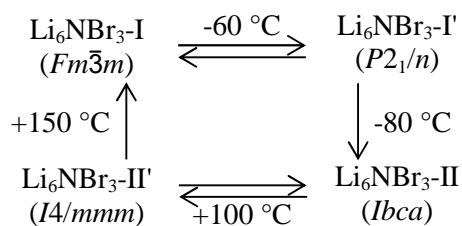


Abbildung 9.13 Phasenumwandlungen von Li_6NBr_3 .

Die gemessene Probe von Li_6NBr_3 zeigt im Pulverdiffraktogramm Li_6NBr_3 -I, LiBr (ICDD PDF2[6-319]) und schwache Reflexe einer weiteren unbekannt Phase, siehe Abbildung 9.14. Die Reflexe von Li_6NBr_3 können mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerte Gitterkonstante ist $a = 8.9163(4)\text{ \AA}$ und $V = 708.85(6)\text{ \AA}^3$ (Anhang A.9.2) und stimmt gut mit der von Marx und Mayer überein ($a = 8.9418(7)\text{ \AA}$ und $V = 715.1(1)\text{ \AA}^3$)^[178].

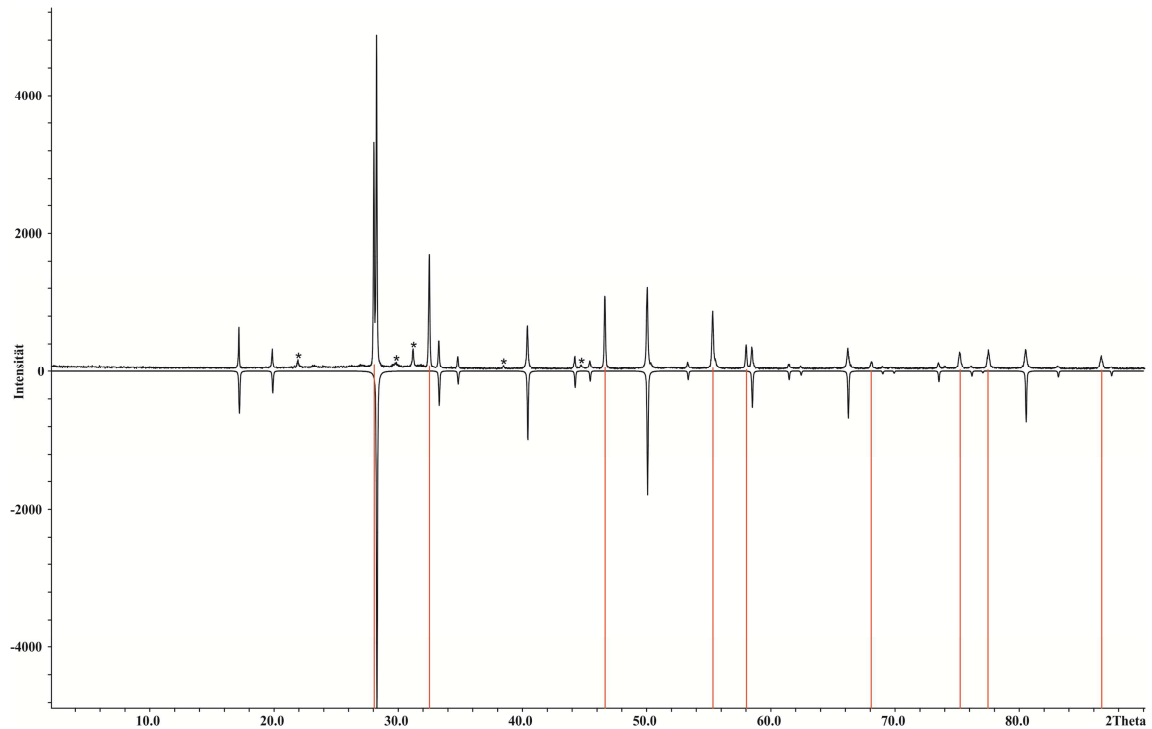


Abbildung 9.14 Gemessenes (positive Intensität, schwarz) und aus Einkristalldaten^[178] berechnetes (negative Intensität, schwarz) Pulverdiffraktogramm von Li_6NBr_3 . Die roten Linien markieren die Reflexpositionen von LiBr (ICDD PDF2[6-319]). Die mit * markierten Reflexe konnten bisher keiner Verbindung zugeordnet werden.

Für die Impedanzmessungen wurde Li_6NBr_3 -I in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 100 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von Li_6NBr_3 -I. Eine exakte Aussage über den Dichtefaktor ist aber wegen der Verunreinigung mit LiBr und einer weiteren unbekanntem Phase nicht möglich. Abbildung 9.16 zeigt die Bode-Diagramme aller Spektren im Temperaturbereich von 145 – 305 °C. Eine Auswertung der Spektren bei $T < 145$ °C ist aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht möglich. Im gesamten Temperaturbereich kommt es, wie schon bei der mit Li_6NBr_3 -I verunreinigten Probe von Li_5NBr_2 , zu einem un stetigen Verhalten in den Impedanzkurven. Diese Unstetigkeit könnte wieder von der verunreinigten Probe oder aber von der Verbindung Li_6NBr_3 -I selbst kommen. Dafür würde sprechen, dass der Temperaturbereich, in dem die Unstetigkeit auftritt, in beiden Proben gleich ist. Die Werte, die in diesem Frequenzbereich liegen, werden für den Fit nicht berücksichtigt. Die Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet.

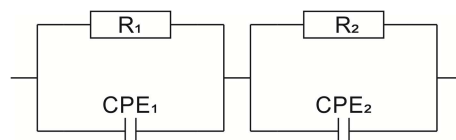


Abbildung 9.15 Für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild.

Das zweite RCPE-Glied simuliert wieder die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von Li_6NBr_3 -I wird der Widerstand R_1 verwendet,

da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) der Probe berechnet werden. Diese liegt zwischen $\sigma = 4.5 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $145 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\sigma = 3.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $305 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und liegt bei $E_A = 0.55 \text{ eV}$, siehe Abbildung 9.16. Die Probe von $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ ist mit geringen Spuren von LiBr und einer weiteren Phase verunreinigt, so dass die gemessene Leitfähigkeit nicht exakt der von phasenreinem $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ entspricht, die Größenordnung aber sicher als richtig einzustufen ist. Vergleicht man nun die Werte von $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ mit denen von der verunreinigten Probe Li_5NBr_2 , so ist festzustellen, dass sie in derselben Größenordnung liegen, siehe Tabelle 9.4. Es könnte deshalb sein, dass die Leitfähigkeit in der Li_5NBr_2 -Probe hauptsächlich von $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ stammt. Leitfähigkeitsmessungen an phasenreinem $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ wurden schon 1979 von *Hartwig et al.* durchgeführt.^[181] Die Ergebnisse von *Hartwig et al.* zeigten dabei eine etwas höhere spezifische Leitfähigkeit ($\sigma = 2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine niedrigere Aktivierungsenergie ($E_A = 0.46 \text{ eV}$). Jedoch wurden auch hier die Presslinge vor der Messung 15 – 20 Stunden bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ in Stickstoffatmosphäre getempert. Diese Art der Probenpräparation führt bei polykristallinem Material zu Werten nahe denen von Einkristallen und erklärt die etwas schlechteren Werte dieser Arbeit (siehe Li_3N , Kapitel 9.1).

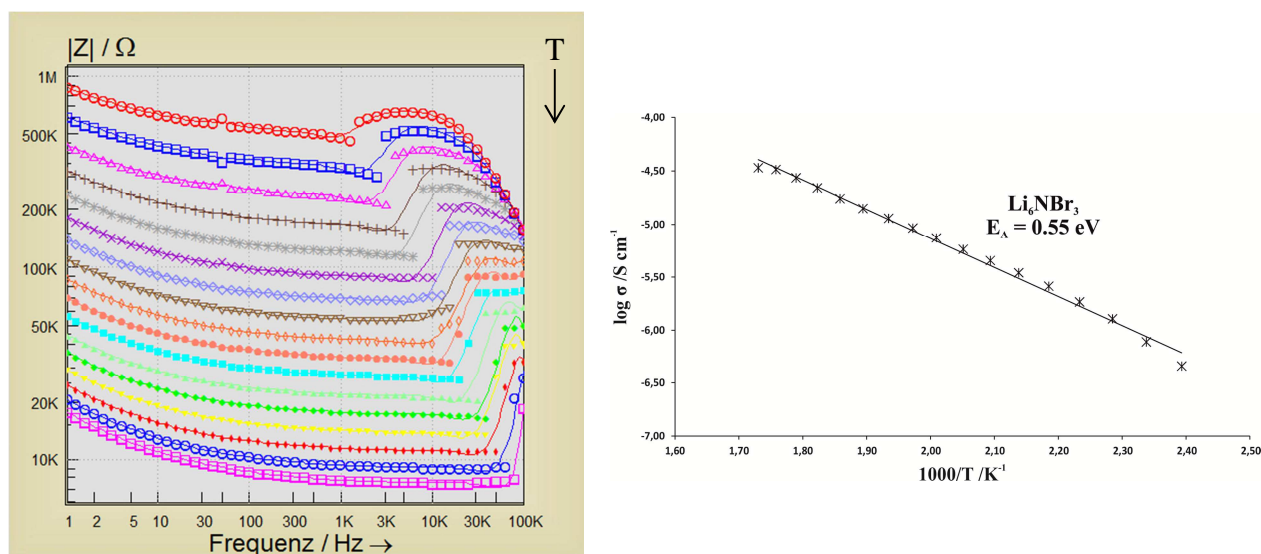


Abbildung 9.16 Bode-Diagramm der verwendeten Impedanzspektren von Li_6NBr_3 im Temperaturbereich von $83 - 307 \text{ }^\circ\text{C}$ (links) und zugehöriger Arrheniusplot (rechts).

Tabelle 9.4 Vergleich der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von „ Li_5NBr_2 “ und $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$.

	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 83 \text{ }^\circ\text{C}$	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 145 \text{ }^\circ\text{C}$	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 305 \text{ }^\circ\text{C}$	$E_A [\text{eV}]$
„ Li_5NBr_2 “	$9.2 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	0.54
$\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$		$4.5 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	0.55

Li₁₀N₃Br

Die Struktur von Li₁₀N₃Br wurde 1995 von Marx charakterisiert.^[182] Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{6}m2$ mit den Gitterkonstanten $a = 7.413(1) \text{ \AA}$, $c = 3.8657(7) \text{ \AA}$ und $V = 184.0 \text{ \AA}^3$. Die Struktur von Li₁₀N₃Br besteht aus Ketten von apikal eckenverknüpften pentagonalen NLi₇-Bipyramiden entlang c . Je drei dieser Ketten lagern sich über gemeinsame Kanten zu Strängen zusammen, siehe Abbildung 9.17. Die Stränge sind untereinander zum einen über gemeinsame Ecken und zum anderen über verbrückende trigonale BrLi₆-Prismen verknüpft.

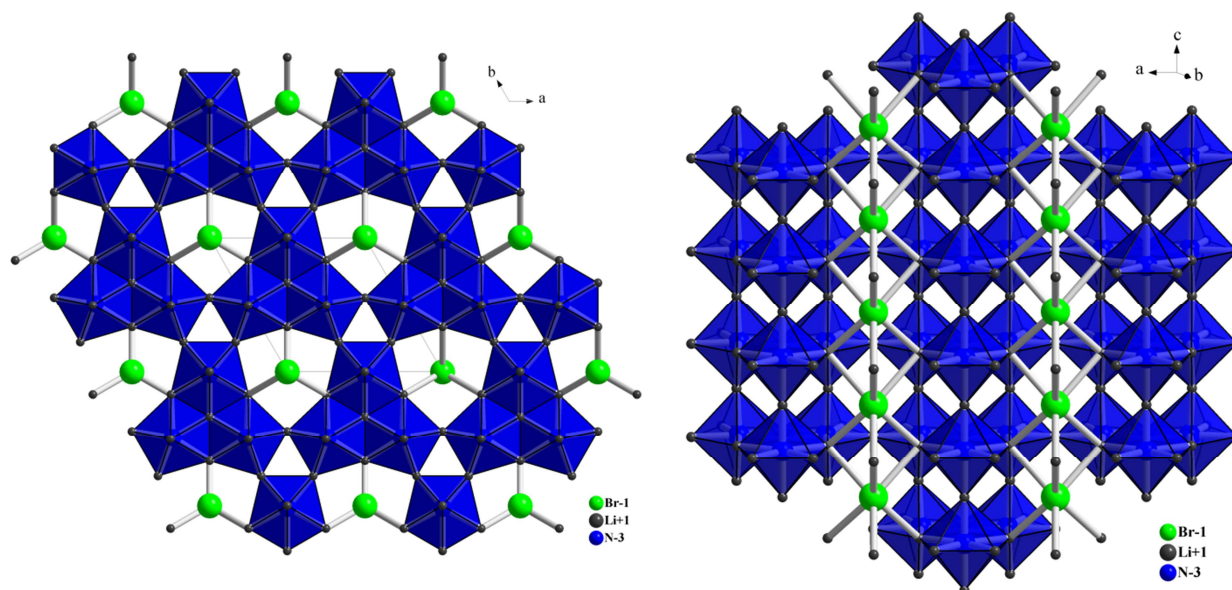


Abbildung 9.17 Ketten aus apikal eckenverknüpften pentagonalen NLi₇-Bipyramiden, von denen sich je drei über gemeinsame Kanten zu Strängen entlang c zusammen lagern.

Stickstoff ist verzerrt pentagonal-bipyramidal von Lithium koordiniert. Der Abstand zu den apikalen Lithiumatomen ist mit $d(\text{N-Li}) = 1.94 \text{ \AA}$ etwas kürzer als zu den basalen ($d(\text{N-Li}) = 1.97 - 2.09 \text{ \AA}$). Lithium ist innerhalb der Stränge linear und trigonal planar von Stickstoff koordiniert und zwischen den Strängen verzerrt tetraedrisch von je zwei Stickstoff- und zwei Bromatomen. Brom ist wie schon in Li₅NBr₂ wieder trigonal prismatisch von Lithium umgeben.

Die gemessene Probe von Li₁₀N₃Br ist im Pulverdiffraktogramm phasenrein, siehe Abbildung 9.18. Die Reflexe von Li₁₀N₃Br können mit einer hexagonal primitiven Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind $a = 7.414(1) \text{ \AA}$, $c = 3.8647(4) \text{ \AA}$ und $V = 183.97(4) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.9.2) und stimmen sehr gut mit denen von Marx überein ($a = 7.413(1) \text{ \AA}$, $c = 3.8657(7) \text{ \AA}$ und $V = 184.0 \text{ \AA}^3$)^[182].

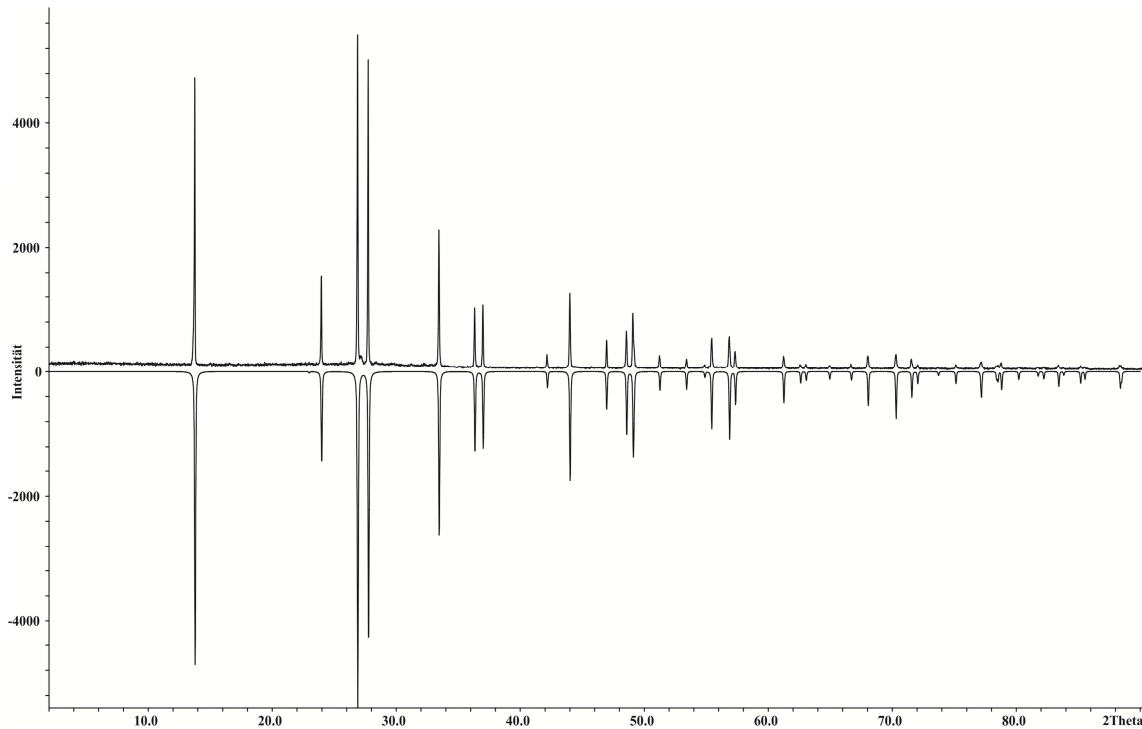


Abbildung 9.18 Gemessenes (positive Intensität) und aus Einkristalldaten^[182] berechnetes (negative Intensität) Pulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$.

Für die Impedanzmessungen wurde $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 94 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$. Abbildung 9.20 zeigt die Bode-Diagramme aller für die Auswertung verwendeten Spektren im Temperaturbereich von 51 – 304 °C. Wie schon bei den zuvor charakterisierten Lithiumnitridbromiden kommt es auch bei $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ zu einem un stetigen Verhalten in den Impedanzkurven im Temperaturbereich von 101 – 203 °C. Eine Verunreinigung der Probe kann diesmal jedoch als Ursache ausgeschlossen werden. Auf was dieses Verhalten zurückzuführen ist kann hier nicht geklärt werden. Es könnte sich zum Beispiel um Oberflächeneffekte auf dem Pressling handeln, wie beispielsweise das Austreten oder Lösen von kleinen Gasbläschen. Die Werte, die in diesem Frequenzbereich liegen, werden jedoch nicht für den Fit verwendet. Die Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet.

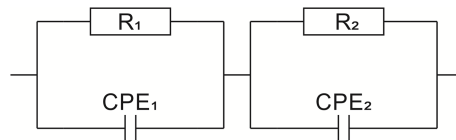


Abbildung 9.19 Für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild.

Das zweite RCPE-Glied simuliert wieder die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ ist der Widerstand R_1 entscheidend, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) berechnet werden. Diese liegt bei der Probe zwischen

$\sigma = 5.8 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 51 °C und $\sigma = 3.3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 304 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und beträgt $E_A = 0.55 \text{ eV}$, siehe Abbildung 9.20.

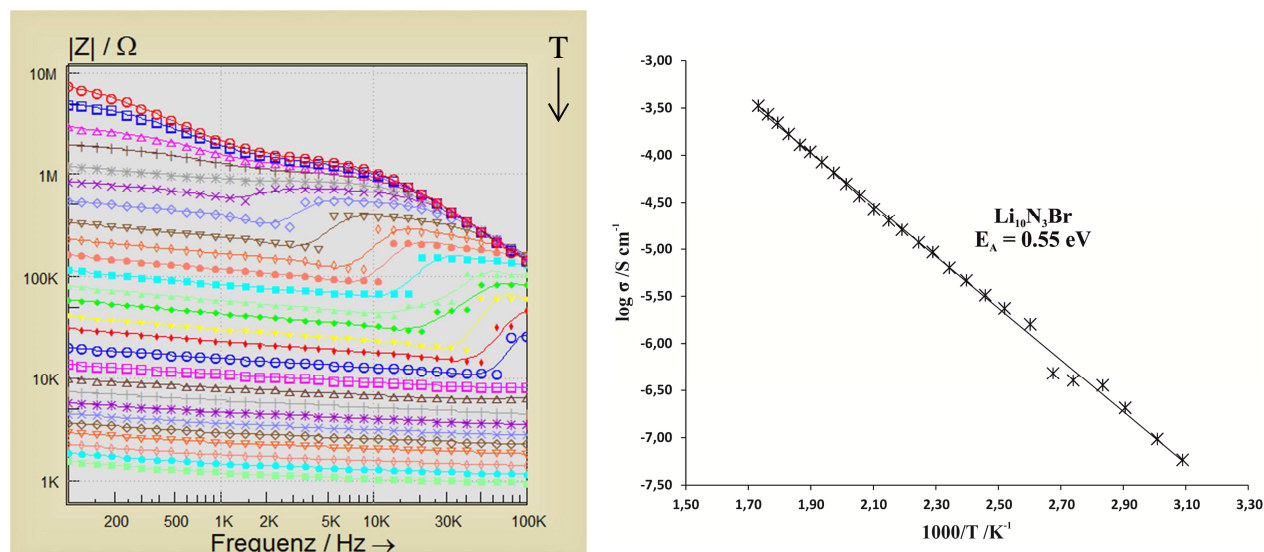


Abbildung 9.20 Bode-Diagramm der verwendeten Impedanzspektren von $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ im Temperaturbereich von 51 – 304 °C (links) und zugehöriger Arrheniusplot (rechts).

Vergleicht man die Lithiumnitridbromide bezüglich ihrer ionischen Leitfähigkeit miteinander, so ist festzustellen, dass $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ die höchste spezifische Leitfähigkeit zeigt. Eine mögliche Erklärung dafür ist der höhere Li_3N -Gehalt in der Verbindung. Das Verhältnis von Lithiumnitrid zu Lithiumbromid ist in Li_5NBr_2 (1:2) und Li_6NBr_3 (1:3) deutlich schlechter als in $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ (3:1). Eine Auswirkung auf die Aktivierungsenergie hat dies jedoch nicht. Mit $E_A = 0.54 \text{ eV}$ (Li_5NBr_2), 0.55 eV (Li_6NBr_3) und 0.55 eV ($\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$) sind die Werte für alle drei Verbindungen identisch.

9.4 Lithiumnitridiodide (Li_6NI_3 , $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$)

Li_6NI_3

Die Struktur von Li_6NI_3 wurde 1996 von Marx und Mayer charakterisiert.^[178] Die Verbindung kristallisiert in der kubischen zentrosymmetrischen Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit der Gitterkonstante $a = 9.517(1) \text{ \AA}$ und $V = 861.9(2) \text{ \AA}^3$. Li_6NI_3 kristallisiert isotyp zu Li_6NBr_3 . Die Strukturbeschreibung kann Abschnitt Li_6NBr_3 (Kapitel 9.3) entnommen werden.

Die gemessene Probe von Li_6NI_3 zeigt im Pulverdiffraktogramm Li_6NI_3 und LiI (ICDD PDF2[1-592]), siehe Abbildung 9.21. Die Reflexe von Li_6NI_3 können mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerte Gitterkonstante ist $a = 9.5162(7) \text{ \AA}$ und $V = 861.8(1) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.9.3) und stimmt sehr gut mit der von Marx und Mayer überein ($a = 9.517(1) \text{ \AA}$ und $V = 861.9(2) \text{ \AA}^3$)^[178].

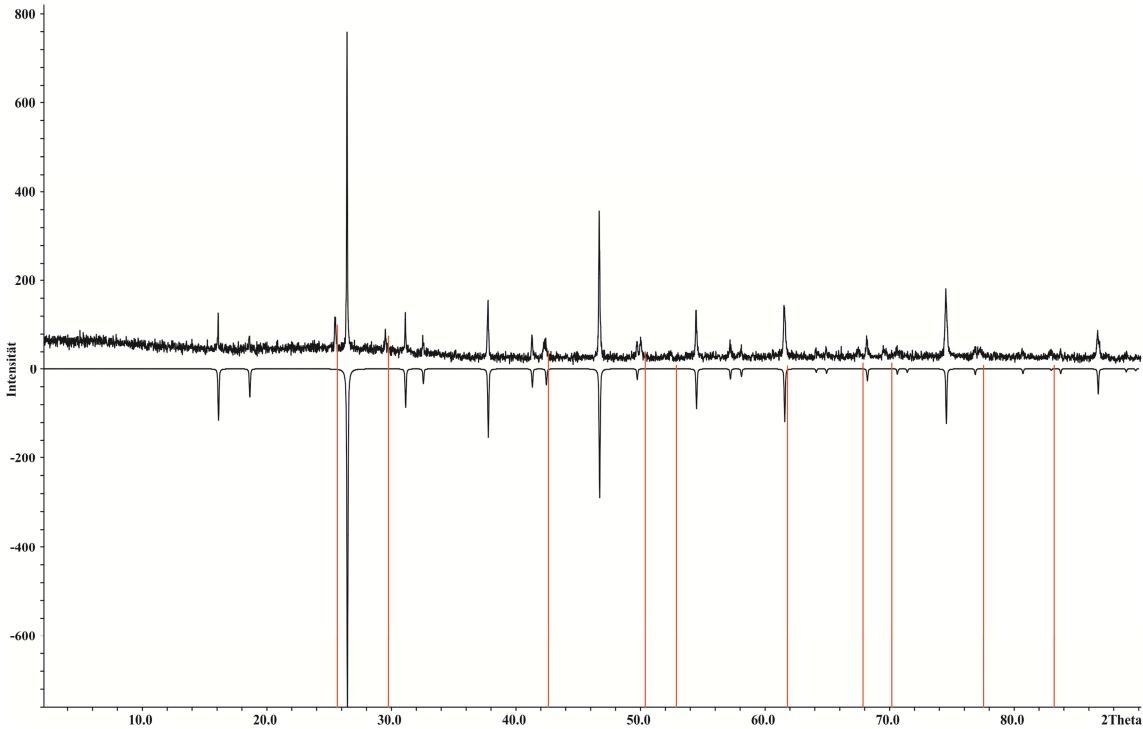


Abbildung 9.21 Gemessenes (positive Intensität, schwarz) und aus Einkristalldaten^[178] berechnetes (negative Intensität, schwarz) Pulverdiffraktogramm von Li_6NI_3 . Die roten Linien markieren die Reflexpositionen von LiI (ICDD PDF2[1-592]).

Für die Impedanzmessungen wurde Li_6NI_3 in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 100 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von Li_6NI_3 . Eine exakte Aussage über den Dichtefaktor ist aber wegen der leichten Verunreinigung mit LiI nicht möglich. Abbildung 9.23 zeigt die Bode-Diagramme aller für die Auswertung verwendeten Spektren im Temperaturbereich von 51 – 301 °C. Im Temperaturbereich von 51 – 152 °C kommt es im gemessenen Frequenzbereich wie schon bei den Lithiumnitridbromiden zu einem un stetigen Verhalten und zu einem Sprung in den Impedanzkurven. Die Werte, die in diesem Frequenzbereich liegen, werden für den Fit nicht berücksichtigt. Die Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus zwei in Serie geschalteten RCPE-Gliedern gefittet.

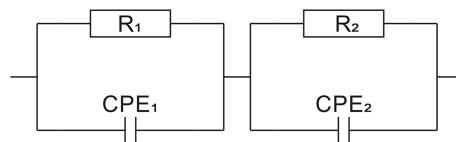


Abbildung 9.22 Für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild.

Das zweite RCPE-Glied simuliert wieder die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von Li_6NI_3 wird der Widerstand R_1 verwendet, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) der Probe berechnet werden. Diese liegt zwischen $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 51 °C und $\sigma = 8.3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 301 °C. Die Aktivierungsenergie

E_A kann durch den Arrheniusplot bestimmt werden und liegt bei $E_A = 0.40$ eV, siehe Abbildung 9.23.

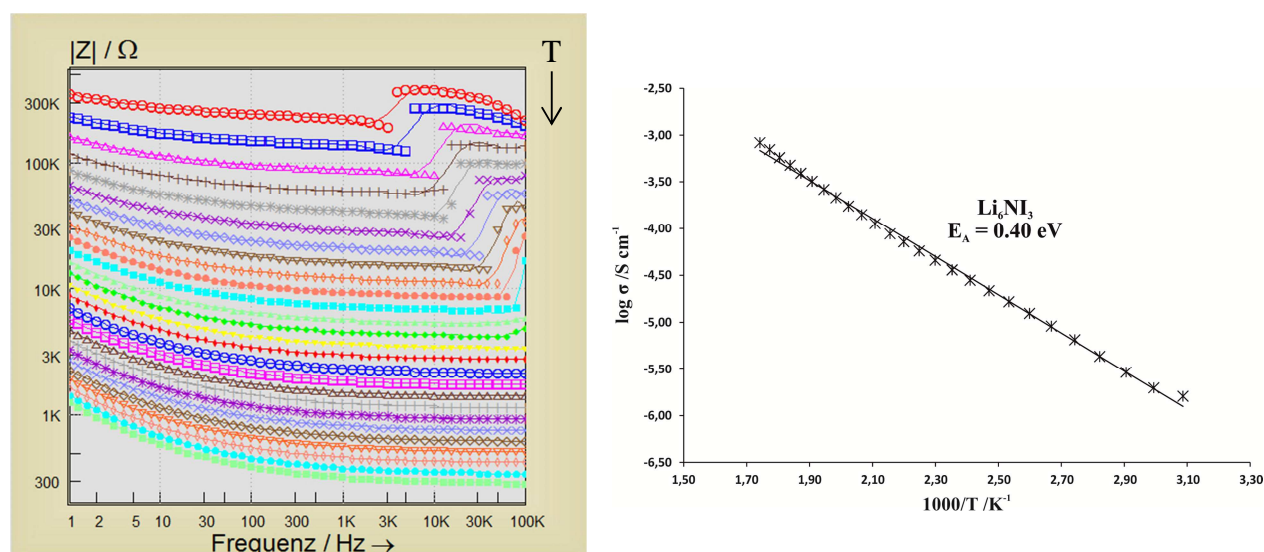


Abbildung 9.23 Bode-Diagramm der verwendeten Impedanzspektren im Temperaturbereich von 51 – 301 °C (links) und zugehöriger Arrheniusplot (rechts).

Die Probe von Li_6NI_3 ist mit geringen Spuren von LiI verunreinigt, so dass die gemessene Leitfähigkeit, wie schon bei $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$, nicht exakt der von phasenreinem Li_6NI_3 entspricht. Die Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit kann aber sicher wieder als richtig eingestuft werden. Vergleicht man nun Li_6NI_3 mit der isotypen Verbindung $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ (Kapitel 9.3), so liegt die Leitfähigkeit von Li_6NI_3 deutlicher höher, siehe Tabelle 9.5. Diese größere Mobilität der Lithiumionen kann wahrscheinlich auf die Aufweitung des kubischen Gitters von $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$ ($a = 8.9418(7)$ Å) zu Li_6NI_3 ($a = 9.517(1)$ Å) und die größere Polarisierbarkeit von Iodid zurückgeführt werden.

Tabelle 9.5 Vergleich der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von Li_6NI_3 und $\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$.

	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] bei ≈ 51 °C	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] bei ≈ 145 °C	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] bei ≈ 305 °C	E_A [eV]
Li_6NI_3	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	0.40
$\text{Li}_6\text{NBr}_3\text{-I}$		$4.5 \cdot 10^{-7}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	0.55

$\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$

Die Struktur von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ wurde 1998 von Marx charakterisiert.^[183] Die Verbindung kristallisiert in der kubischen zentrosymmetrischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit der Gitterkonstante $a = 10.38797(1)$ Å und $V = 1120.964(3)$ Å³. Die Struktur von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ besteht aus einfach überkappten NLi_6 -Oktaedern, die sich zu N_4Li_{13} -Netzwerken zusammen lagern. Das überdachende Lithiumatom verknüpft dabei insgesamt vier NLi_6 -Oktaeder. Die N_4Li_{13} -Netzwerke sind untereinander über gemeinsame Ecken verknüpft und werden zusätzlich über ILi_4 -Tetraeder und ILi_6 -Oktaeder verbrückt, siehe Abbildung 9.24. Die Lithiumatome in der Struktur sind extrem fehlgeordnet.

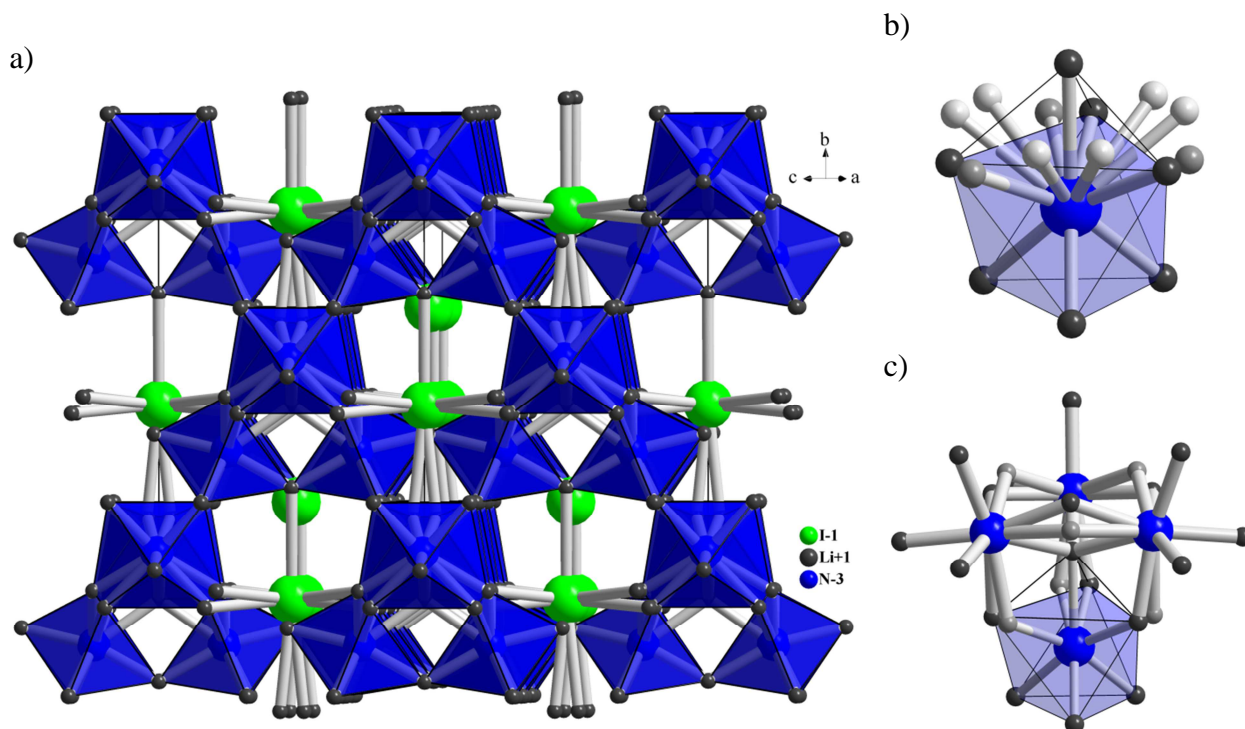


Abbildung 9.24 a) Die Struktur von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ ^[183] ist aus N_4Li_{13} -Netzwerken aufgebaut, die über gemeinsame Ecken verknüpft und zusätzlich über ILi_4 -Tetraeder und ILi_6 -Oktaeder verbrückt sind. b) Einfach überkappter NLi_6 -Oktaeder (dunkelgrau), mittelgrau sind die Splitatome der oberen Oktaederecken, hellgrau zusätzlich fehlgeordnetes Lithium. c) Vier Li_6N -Oktaeder sind über ein gemeinsames überdachendes Lithiumatom verknüpft. In a) und c) wurde restliches fehlgeordnetes Lithium aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die gemessene Probe von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ zeigt im Pulverdiffraktogramm $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ und zwei schwache Reflexe von Li_6Ni_3 , siehe Abbildung 9.25. Die Reflexe von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ können mit einer kubisch flächenzentrierten Zelle indiziert und verfeinert werden. Die verfeinerte Gitterkonstante ist $a = 10.3667(4) \text{ \AA}$ und $V = 1114.09(7) \text{ \AA}^3$ (Anhang A.9.3) und stimmt gut mit der von Marx überein ($a = 10.38797(1) \text{ \AA}$ und $V = 1120.964(3) \text{ \AA}^3$)^[183].

Für die Impedanzmessungen wurde $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ in einer Glovebox fein gemörsert und mit sechs Tonnen zu einer Tablette gepresst. Die Dichte betrug 90 % bezogen auf die röntgenographische Dichte von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$. Eine exakte Aussage über den Dichtefaktor ist aber wegen der leichten Verunreinigung mit Li_6Ni_3 nicht möglich. Abbildung 9.26 zeigt die Bode-Diagramme aller für die Auswertung verwendeten Spektren im Temperaturbereich von 87 – 304 °C. Unterhalb 87 °C war eine Auswertung der Diagramme aufgrund des hohen Probenwiderstands nicht möglich. Im Temperaturbereich von 87 – 130 °C kommt es im gemessenen Frequenzbereich wie schon bei Li_6Ni_3 oder den Lithiumnitridbromiden zu einem unstetigen Verhalten und zu einem Sprung in den Impedanzkurven. Die Werte, die in diesem Frequenzbereich liegen, werden für den Fit nicht berücksichtigt. Die Spektren werden mit einem Ersatzschaltbild bestehend aus einem Widerstand und einem in Serie geschalteten RCPE-Glied gefittet.

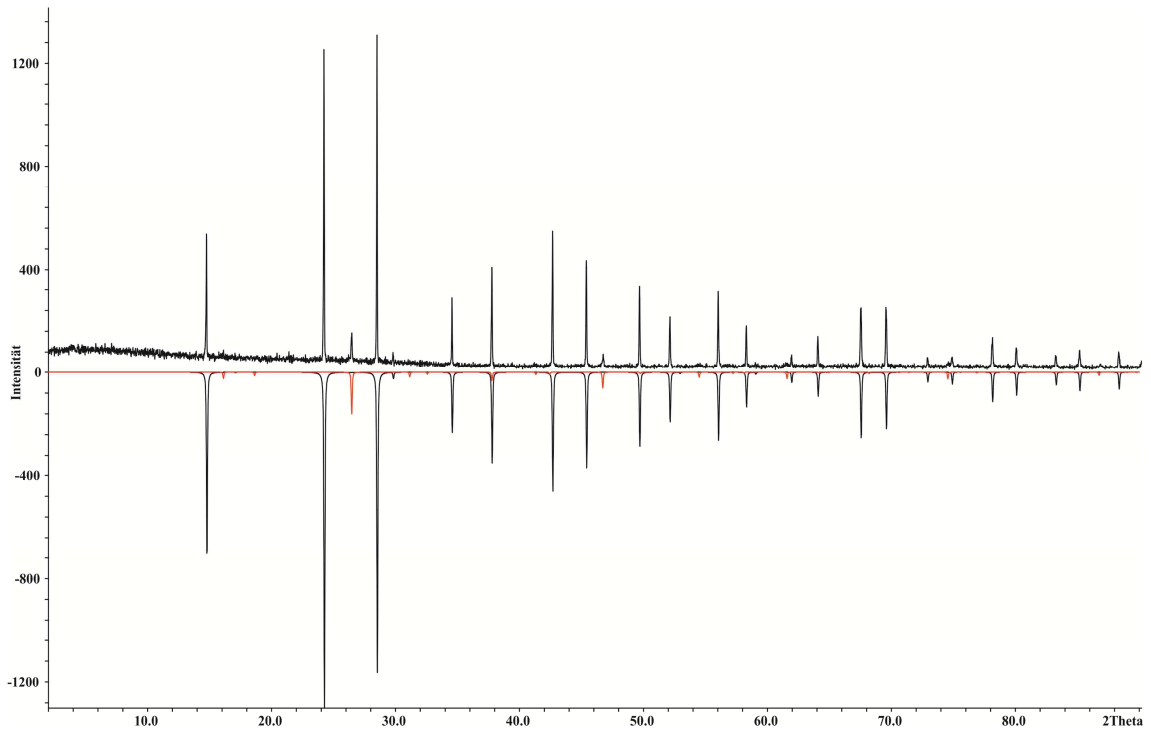


Abbildung 9.25 Vergleich von Gemessenem (positive Intensität), aus Einkristalldaten von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ ^[183] berechnetem (negative Intensität, schwarz) und aus Einkristalldaten von Li_6NI_3 ^[178] berechnetem (negative Intensität, rot) Pulverdiffraktogramm.

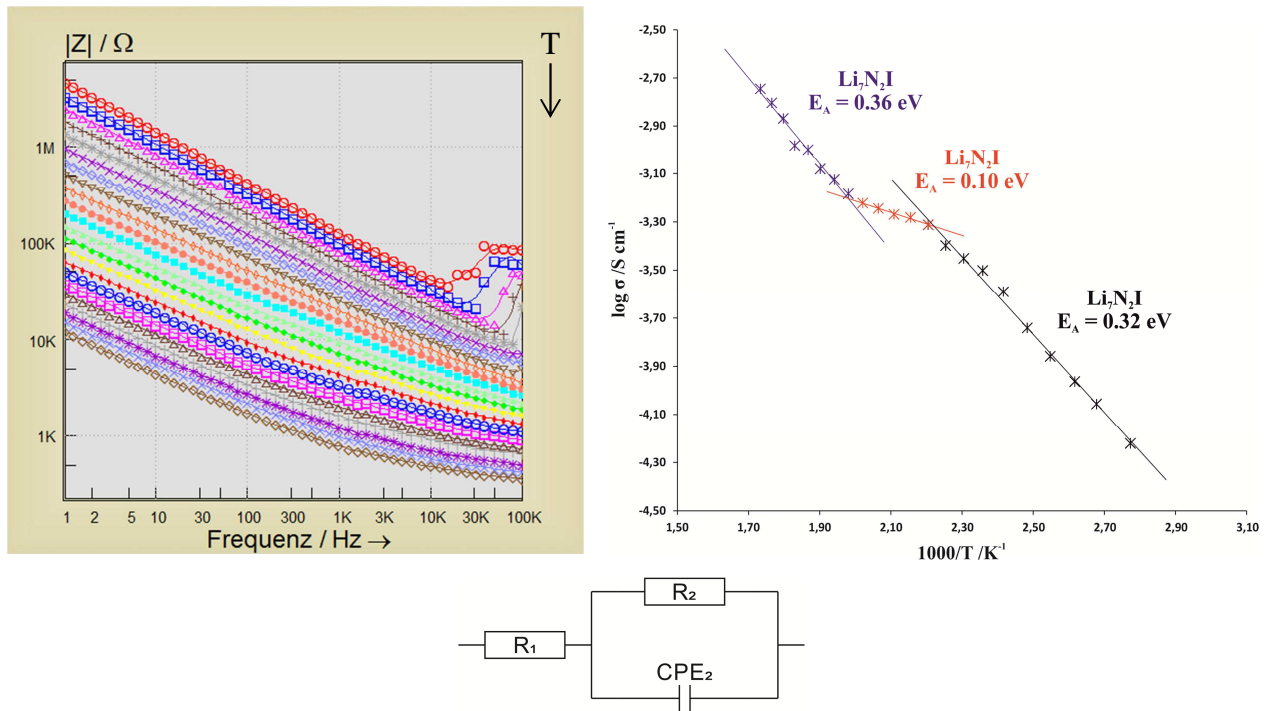


Abbildung 9.26 Bode-Diagramm der verwendeten Impedanzspektren von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ im Temperaturbereich von 87 – 304 °C (oben links), zugehöriger Arrheniusplot (oben rechts) und für den Fit verwendetes Ersatzschaltbild (unten). Bei Temperaturen von 87 – 180 °C (schwarz) beträgt $E_A = 0.32 \text{ eV}$, bei Temperaturen von 180 – 222 °C (rot) ist $E_A = 0.10 \text{ eV}$ und bei Temperaturen von 232 – 304 °C (blau) ist $E_A = 0.36 \text{ eV}$.

Das RCPE-Glied simuliert die Warburgdiffusion bei niedrigen Frequenzen. Für die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ wird der Widerstand R_1 verwendet, da dieser den Widerstand des Bulkmaterials widerspiegelt. Mit Hilfe der Probengeometrie kann hieraus die spezifische Leitfähigkeit (σ) der Probe berechnet werden. Diese liegt zwischen $\sigma = 6.0 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 87 °C und $\sigma = 1.8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 304 °C. Die Aktivierungsenergie E_A kann nun durch den Arrheniusplot ermittelt werden. Im Falle von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ können die Messwerte jedoch nicht mit nur einer Ausgleichsgerade beschrieben werden. Die erste Ausgleichsgerade beschreibt den Bereich bei Temperaturen von 87 – 180 °C mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0.32$ eV, die zweite den Bereich von 180 – 222 °C mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0.10$ eV und die dritte den Bereich von 232 – 304 °C mit einer Aktivierungsenergie von $E_A = 0.36$ eV, siehe Abbildung 9.26. Die Aktivierungsenergien vom ersten und dritten Bereich sind nahezu gleich, wohingegen die vom mittleren Bereich mit $E_A = 0.10$ eV sehr niedrig ist. Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, kann nicht abschließend geklärt werden. Die leichte Verunreinigung mit Li_6NI_3 könnte eine Rolle spielen. Betrachtet man zu der niedrigen Aktivierungsenergie die gute Ionenleitfähigkeit (Tabelle 9.6), könnte es sich bei $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ um eine vielversprechende Verbindung als Feststoffelektrolyt handeln. Es müssten weitere Messungen, wie beispielsweise temperaturabhängige Röntgenpulveraufnahmen, durchgeführt werden, um mögliche Phasenumwandlungen zu charakterisieren. Ebenso müssten die Impedanzmessungen an phasenreinen in Stickstoff gesinterten $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ -Presslingen wiederholt werden, um die bestmögliche Probenpräparation zu gewährleisten.

Tabelle 9.6 Ionische Leitfähigkeit (σ) und Aktivierungsenergie (E_A) von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ in den verschiedenen Temperaturbereichen.

	Temperatur [°C]	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	E_A [eV]
Bereich 1	87	$6.0 \cdot 10^{-5}$	0.32
	180	$4.9 \cdot 10^{-4}$	
Bereich 2	180	$4.9 \cdot 10^{-4}$	0.10
	222	$6.0 \cdot 10^{-4}$	
Bereich 3	232	$6.6 \cdot 10^{-4}$	0.36
	304	$1.8 \cdot 10^{-3}$	

10. Übersicht impedanzspektroskopischer Messungen

10.1 Lithiumthiometallate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lithiumthiometallate impedanzspektroskopisch charakterisiert. Die Verbindungen können dabei in Halbleiter und Ionenleiter unterteilt werden. Tabelle 10.1 und Abbildung 10.1 zeigen die spezifischen Leitfähigkeiten der untersuchten Verbindungen.

Zu den Halbleitern gehören die Verbindungen $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ und $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$. $\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$ kristallisiert im NaCl-Strukturtyp und $\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$ in einer geordneten NaCl-Überstruktur. Die spezifischen Leitfähigkeiten beider Verbindungen liegen mit $\sigma = 2.0 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$) und $\sigma = 2.7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$) bei 200 °C in derselben Größenordnung. Die bestimmten Aktivierungsenergien sind nicht aussagekräftig, da bei Halbleitern bereits geringste Spuren einer Verunreinigung ausreichen, um die Aktivierungsenergie zu verändern.

Bei den Lithiumthioantimonaten(III) (Li_3SbS_3 , $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ und $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$) und den Lithiumthiometallaten(V) (Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4) handelt es sich hingegen um Ionenleiter. Die höchste ionische Leitfähigkeit ($\sigma = 5.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei ca. 300 °C) zeigt Li_3SbS_3 . Li_3SbS_3 hat von den ionenleitenden Thioantimonaten(III) den größten Lithiumanteil und die Lithiumkationen sind dabei tetraedrisch und oktaedrisch von Schwefel koordiniert. Die LiS_x -Polyeder bilden Schichten zwischen den isolierten trigonal pyramidalen SbS_3 -Einheiten und stehen so für eine Ionenleitung optimal zur Verfügung. Die weiteren Lithiumthioantimonate(III) ($\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ und $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$) besitzen eine Kochsalzüberstruktur mit oktaedrisch koordiniertem Lithium und liegen bei 300 °C mit $\sigma = 8.0 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$) und $\sigma = 1.7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$) nur knapp unter der Leitfähigkeit von Li_3SbS_3 . In derselben Größenordnung sind auch die beiden Thiometallate(V) (Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4). Beide Verbindungen sind bei 300 °C mit $\sigma = 3.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Li_3AsS_4) und $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Li_3SbS_4) akzeptable Ionenleiter. Jedoch setzt eine auswertbare Leitfähigkeit erst ab hohen Temperaturen von 227 °C (Li_3AsS_4) bzw. 267 °C (Li_3SbS_4) ein. Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4 gehören zu den Verbindungen des Wurtzstannittyps und könnten strukturell gesehen gute Ionenleiter darstellen. Die Kationen sind tetraedrisch koordiniert und besetzen die Hälfte der Tetraederlücken. Dies sind bezogen auf die Koordination der Lithiumkationen und die Anzahl der Lücken in der Struktur gute Voraussetzungen für eine Ionenleitung. Dennoch sind beide Verbindungen auch in Bezug auf ihre recht hohe Aktivierungsenergie als Ionenleiter eher ungeeignet. Mit $E_A = 0.9$ bzw. 1.3 eV (Li_3AsS_4) und 1.3 eV (Li_3SbS_4) sind die Werte doppelt so hoch wie für die ionenleitenden Thioantimonate(III), siehe Tabelle 10.1.

Tabelle 10.1 Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der Lithiumthiometallate(III) und (V).

	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] bei $\approx 50\text{ }^\circ\text{C}$	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] bei $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$	σ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$] bei $\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$	E_A [eV]
Li_3SbS_3	$1.6 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$	0.7
$\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$	$2.9 \cdot 10^{-9}$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$	0.6, 0.4
$\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$	$3.2 \cdot 10^{-9}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.6
$\text{LiSbS}_2\text{-cF8}$	$5.9 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$		0.3
$\text{LiSbS}_2\text{-mC16}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	0.5
Li_3SbS_4			$2.3 \cdot 10^{-6}$	1.3
Li_3AsS_4			$3.2 \cdot 10^{-5}$	0.9, 1.3

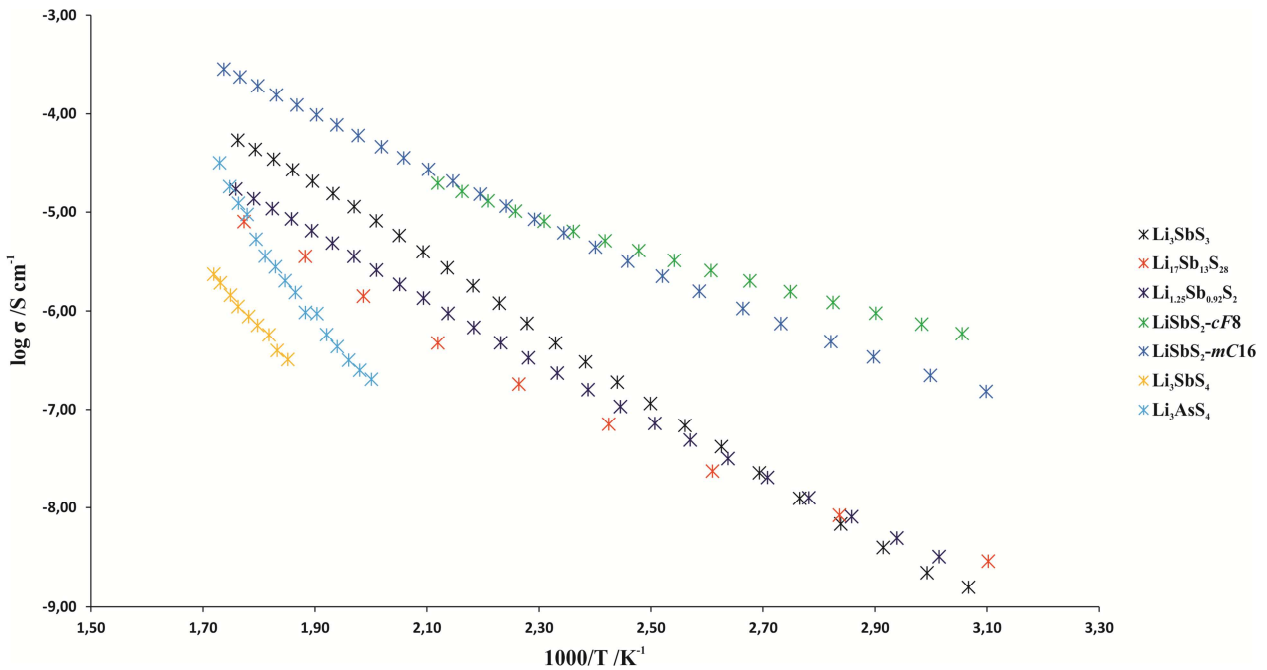


Abbildung 10.1 Arrheniusplot der Lithiumthioantimonate.

10.2 Lithiumnitridhalogenide

Wie in der Literatur schon bekannt ist, zeigt Li_3N eine sehr hohe ionische Leitfähigkeit. Die hier gemessenen polykristallinen Proben erreichen mit $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (50°C) – $1.0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($300\text{ }^\circ\text{C}$) Werte nahe an denen von Li_3N Einkristallen (siehe Kapitel 9.1). In einer vergleichbaren Größenordnung liegen die untersuchten Lithiumnitridchloride (Li_4NCl und Li_5NCl_2), die auch strukturell Li_3N sehr ähnlich sind. Mit spezifischen Leitfähigkeiten von $\sigma = 7.0 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (50°C) – $2.4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($300\text{ }^\circ\text{C}$) für Li_4NCl und $\sigma = 8.7 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (50°C) – $5.9 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ($300\text{ }^\circ\text{C}$) für Li_5NCl_2 liegen sie bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ sogar über der ionischen Leitfähigkeit von Li_3N . In der Reihe der Lithiumnitridhalogenide kommen nach den Lithiumnitridchloriden die Lithiumnitridiodide mit einer etwas schlechteren Leitfähigkeit. Hier zeigt $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ mit $\sigma = 1.8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ die etwas höhere Leitfähigkeit als Li_6NI_3 ($\sigma = 8.3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dies könnte auf die starke Fehlordnung in der Struktur von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ oder auf den größeren Lithiumanteil in der Verbindung zurückzuführen sein. Die schlechteste, aber

immer noch vergleichsweise gute, ionische Leitfähigkeit bei den Lithiumnitridhalogeniden zeigen die Lithiumnitridbromide. Hier hat $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ mit $\sigma = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 300 °C die höchste Leitfähigkeit. Eine mögliche Erklärung dafür ist wieder der höhere Li_3N -Gehalt in der Verbindung. Das Verhältnis von Lithiumnitrid zu Lithiumbromid ist in $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$ (3:1) deutlich größer als bei Li_5NBr_2 (1:2) und Li_6NBr_3 (1:3). Damit sollte die Leitfähigkeit von Li_6NBr_3 auch über der von Li_5NBr_2 liegen. Ein Vergleich der beiden Verbindungen ist jedoch stark eingeschränkt, da die vorliegende Probe von Li_5NBr_2 sehr stark mit Li_6NBr_3 verunreinigt war. Bei 300 °C liegt die ionische Leitfähigkeit von Li_5NBr_2 mit $\sigma = 7.4 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ über der von Li_6NBr_3 ($\sigma = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Betrachtet man die Aktivierungsenergien von Li_3N und den Lithiumnitridhalogeniden liegen alle im Bereich von $E_A = 0.4 - 0.7 \text{ eV}$. Lediglich die Messwerte von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$ können nicht mit nur einer Aktivierungsenergie beschrieben werden. Die Aktivierungsenergien vom ersten (87 – 180 °C) und dritten (232 – 304 °C) Temperaturbereich sind mit $E_A = 0.32$ und 0.36 eV nahezu gleich, wohingegen die vom mittleren Bereich (180 – 222 °C) mit $E_A = 0.10 \text{ eV}$ sehr niedrig ist. Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, kann nicht abschließend geklärt werden. Abbildung 10.2 und Tabelle 10.2 zeigen eine Übersicht der spezifischen Leitfähigkeiten aller untersuchten Lithiumnitridhalogenide.

Tabelle 10.2 Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der Lithiumnitridhalogenide.

	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 50 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 200 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\sigma [\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$ bei $\approx 300 \text{ } ^\circ\text{C}$	$E_A [\text{eV}]$
Li_3N	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	0.44
Li_4NCl	$7.0 \cdot 10^{-7}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	0.61
Li_5NCl_2	$8.7 \cdot 10^{-7}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	0.65
Li_5NBr_2		$6.5 \cdot 10^{-6}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	0.54
Li_6NBr_3		$4.5 \cdot 10^{-6}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	0.55
$\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$	$5.8 \cdot 10^{-8}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.55
Li_6NI_3	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	0.40
$\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$		$5.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.32, 0.10, 0.36

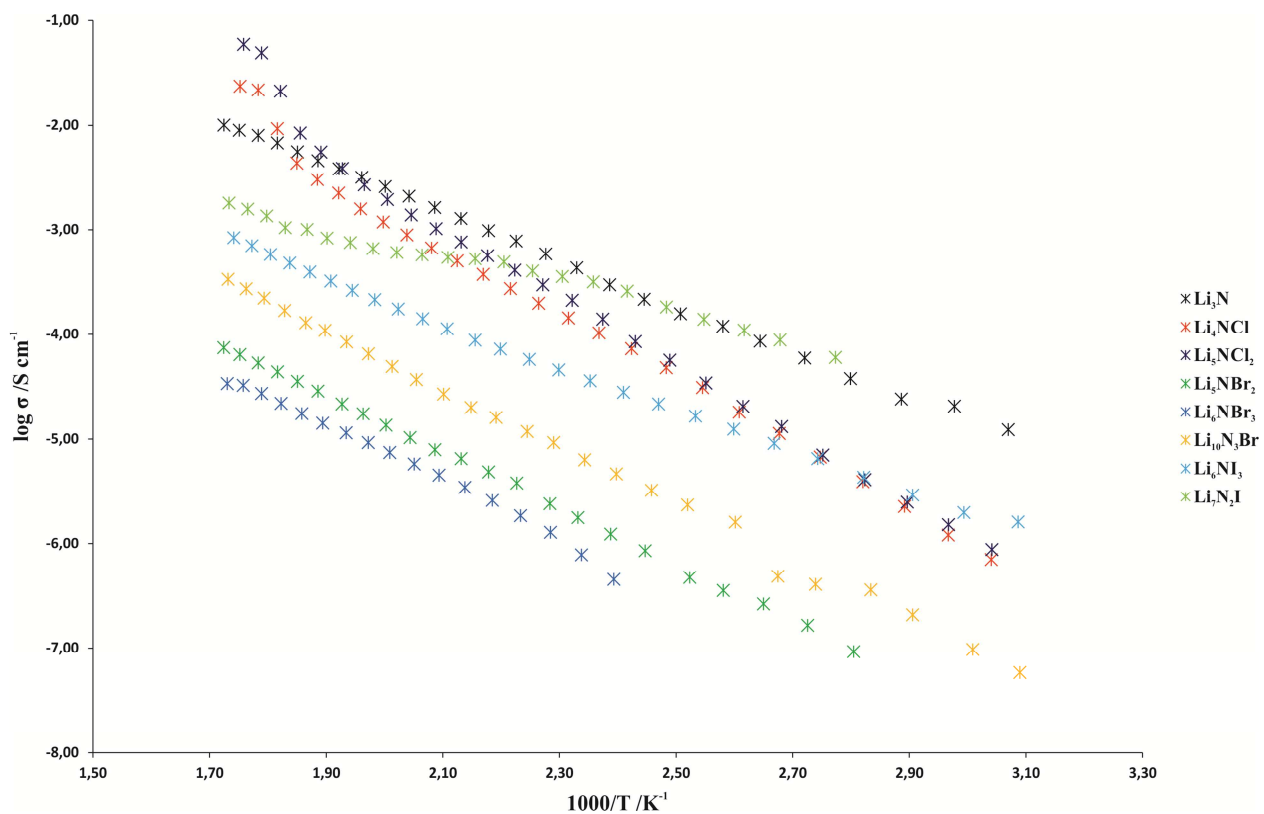


Abbildung 10.2 Arrheniusplot der Lithiumnitridhalogenide.

11. Einkristallstrukturanalyse von Koordinationsverbindungen

Dieses Kapitel kam durch eine Kooperation mit *Dr. F. Marandi* von der Payame Noor Universität (Iran) zustande. *Marandi* synthetisierte Einkristallproben, die es zu messen, lösen und verfeinern galt. Auf die Synthesewege und eine Einordnung in die Literatur wird in diesem Kapitel nicht eingegangen, für die Zinkverbindung können sie jedoch der Publikation entnommen werden.^[184] Die Strukturen der nachfolgenden Verbindungen wurden durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen bestimmt.

11.1 $[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-2,2'}\text{-bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-2,2'}\text{-bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert bei 123 K monoklin in der Raumgruppe *Cc* mit $a = 15.8926(3) \text{ \AA}$, $b = 24.1386(3) \text{ \AA}$, $c = 17.7336(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.012(2)^\circ$, $V = 6469.7(2) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.^[184] Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 11.1, die Atomlagen und Auslenkungsparameter im Anhang A.10. Die Struktur ist aufgebaut aus drei Molekülbauheiten und einem fehlgeordnetem Wassermolekül, siehe Abbildung 11.1.

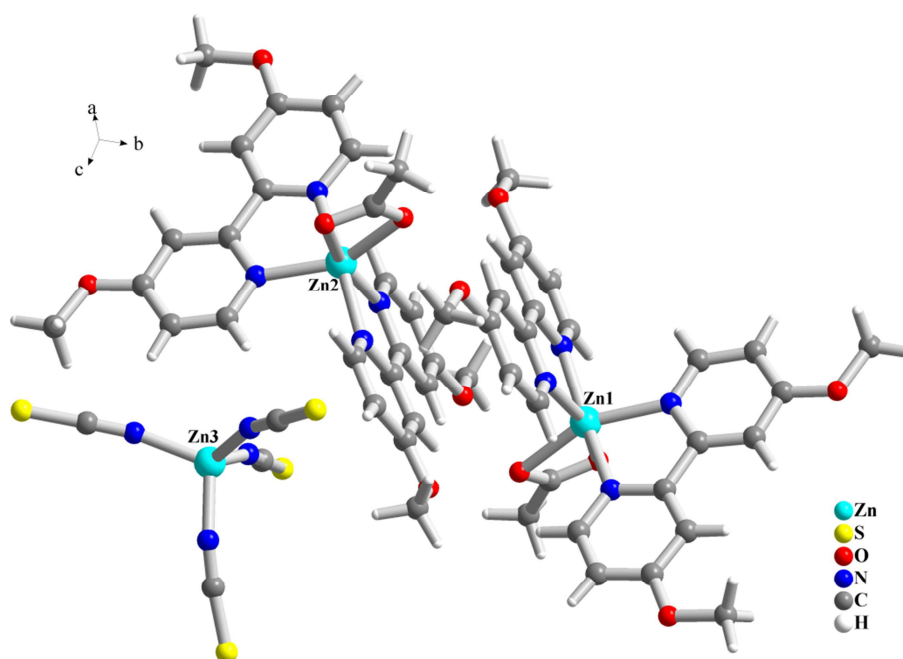


Abbildung 11.1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-2,2'}\text{-bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Zwei kationische (Zn1 und Zn2) und eine anionische (Zn3) Moleküleinheiten. Fehlgeordnetes Wasser wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Moleküleinheiten lassen sich dabei in zwei kationische Komplexe ($[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-2,2'}\text{-bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})]^+$) und einen anionischen Komplex ($[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$) unterteilen. Das Zn^{2+} in den

kationischen Komplexen ist verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoffatomen (zwei 4,4'-dmo-2,2'-bpy Chelatliganden) und zwei Sauerstoffatomen (Acetat-Anion) koordiniert, siehe Abbildung 11.2. Die Abstände liegen bei $d(\text{Zn-N}) = 2.095(3) - 2.130(4) \text{ \AA}$ und bei $2.088(3) \leq d(\text{Zn-O}) \leq 2.323(4) \text{ \AA}$.

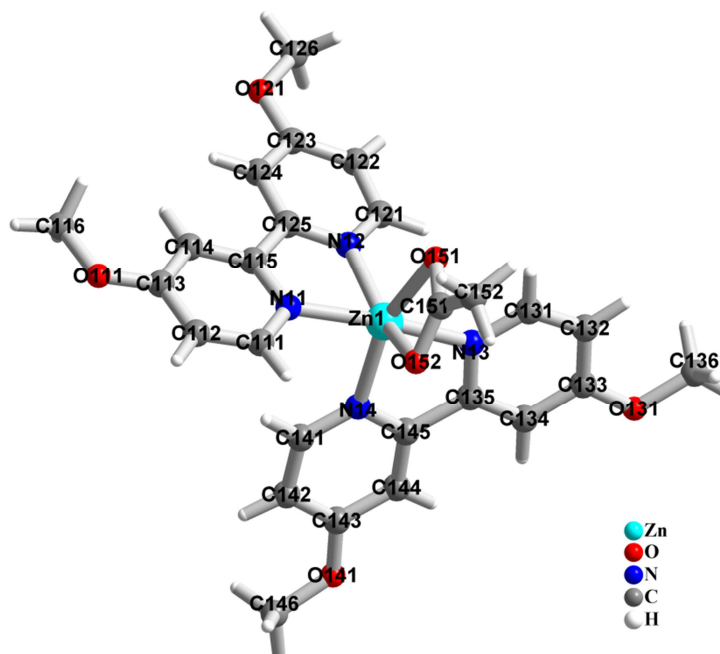


Abbildung 11.2 Kationischer Komplex (Zn1). Zn1 ist verzerrt oktaedrisch von vier Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen koordiniert.

Im anionischen Komplex ist das Zn^{2+} verzerrt tetraedrisch von vier SCN^- -Einheiten koordiniert, siehe Abbildung 11.3. Die Zn-N Bindungsabstände sind hier etwas kürzer als in den kationischen Komplexen und liegen zwischen $1.937(7) \text{ \AA}$ und $1.973(7) \text{ \AA}$. Die Thiocyanat-Einheiten sind dabei nahezu linear mit N-C-S Winkeln von $172.7(6)^\circ$ bis $179.1(5)^\circ$.

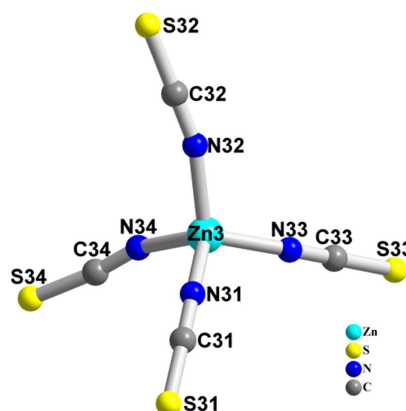


Abbildung 11.3 Anionischer Komplex (Zn3). Zn3 ist verzerrt tetraedrisch von vier Thiocyanatanion koordiniert.

Die Sauerstoffatome des fehlgeordneten Wassermoleküls konnte zwar mit Hilfe der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, aber nicht sinnvoll verfeinert werden. Aus diesem Grund wurde mit Hilfe des Programms *SQUEEZE*^[185] die Mitte und Größe der Lücke, sowie die Anzahl der darin enthaltenen Elektronen verfeinert und ihr Beitrag an den berechneten Strukturfaktoren berücksichtigt. Die Lücke liegt bei 0.171 0.384 0.236, hat eine Größe von 122 Å³, beinhaltet 11 Elektronen und kann einem Wassermolekül zugeordnet werden. Die Position der Wasserstoffatome in [Zn(4,4'-dmo-2,2'-bpy)₂(CH₃COO)]₂[Zn(SCN)₄]·H₂O konnten nicht in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden, deshalb wurden sie auf idealisierte Lagen gesetzt und während der Verfeinerung konstant gehalten (Riding Model). Die Richtigkeit der eher ungewöhnlichen azentrischen Raumgruppe *Cc* wird durch den Flack-x-Parameter (0.002(5)) bestätigt. Es konnte auch mit Hilfe von *ADDSYM* kein weiteres Symmetrieelement gefunden werden.

Tabelle 11.1 Kristallographische Daten von [Zn(4,4'-dmo-2,2'-bpy)₂(CH₃COO)]₂[Zn(SCN)₄].

Verbindung	[Zn(4,4'-dmo-2,2'-bpy) ₂ (CH ₃ COO)] ₂ [Zn(SCN) ₄]
Molmasse	1411.65 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>
<i>a</i>	15.8926(3) Å
<i>b</i>	24.1386(3) Å
<i>c</i>	17.7336(4) Å
β	108.012(2)°
<i>V</i> , <i>Z</i>	6469.7(2) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	1.299 mm ⁻¹
ρ_{calc}	1.449 g cm ⁻³
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$6.2^\circ \leq 2\theta \leq 64.9^\circ$
<i>hkl</i> -Bereich	$-20 \leq h \leq 23$ $-31 \leq k \leq 36$ $-26 \leq l \leq 21$
Anzahl Reflexe, R_{int}	29847, 0.0485
unabhängige Reflexe	16930
Parameter	794
Strukturlösung	<i>SIR-2004</i> ^[34]
Strukturverfeinerung	<i>ShelXL-97</i> ^[51]
GooF	1.033
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma_i$)	0.0454, 0.0970
R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	0.0641, 0.1041
Restelektronendichte	1.14, -1.34 e Å ⁻³
Flack-x-Parameter	0.002(5)

11.2 [Cd(4,4'-dm-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n

Das Koordinationspolymer [Cd(4,4'-dm-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n kristallisiert bei 123 K triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 8.1429(4)$ Å, $b = 10.3070(6)$ Å, $c = 10.5524(5)$ Å, $\alpha = 84.090(4)^\circ$, $\beta = 72.211(4)^\circ$, $\gamma = 69.900(5)^\circ$, $V = 791.94(8)$ Å³ und $Z = 2$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 11.2, die Atomlagen und Auslenkungsparameter im Anhang A.10. [Cd(4,4'-dm-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n bildet in der Struktur eindimensionale Ketten entlang c . Die Cadmiumatome sind dabei über je zwei verbrückenden Thiocyanat-Einheiten miteinander verknüpft, siehe Abbildung 11.4.

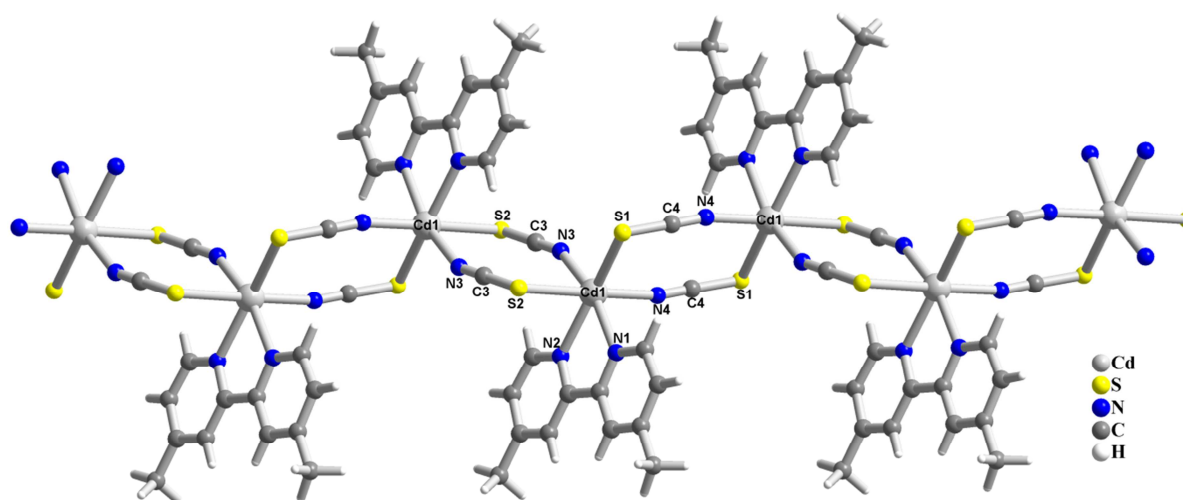


Abbildung 11.4 Eindimensionale Kette von [Cd(4,4'-dm-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n.

An ein Cadmium binden in *cis*-Stellung zwei über Stickstoffatome gebundene SCN-Einheiten, zwei über Schwefelatome gebundene SCN-Einheiten und zwei weitere Stickstoffatome (4,4'-dm-2,2'-bpy Ligand), so dass sich eine verzerrt oktaedrische Koordination ergibt. Die vier Cd-N Bindungsabstände liegen zwischen $d(\text{Cd-N}) = 2.270(2) - 2.354(2)$ Å, wobei zwei kürzere Abstände zu SCN⁻ ($2.270(2)$ Å, $2.314(2)$ Å) und zwei längere zum organischen Liganden ($2.343(2)$ Å, $2.354(2)$ Å) auftreten. Die Abstände zwischen Cd und S betragen $d(\text{Cd-S}) = 2.6382(6)$ Å und $2.8242(6)$ Å. Jede SCN-Einheit fungiert als zweizähliger Ligand und verknüpft zwei symmetriegleiche Cd²⁺ Atome, so dass sich eindimensionale Ketten bilden. Auf diese Weise entstehen zentrosymmetrische Achtringe (Cd₂(SCN)₂) zwischen zwei benachbarten Cadmiumatomen, siehe Abbildung 11.4. Die SCN-Einheiten sind dabei nahezu linear ($\angle(\text{S1-C4-N4}) = 178.7(2)^\circ$, $\angle(\text{S2-C3-N3}) = 179.3(2)^\circ$), innerhalb des Ringes betragen die Winkel am Cadmium in dem einem Ring $\angle(\text{S1-Cd-N4}) = 94.78(5)^\circ$ und im anderen Ring $\angle(\text{S2-Cd-N3}) = 91.93(5)^\circ$. Beide Ringe stehen bedingt durch die verzerrt oktaedrische Koordination des Cd nahezu senkrecht zueinander.

Die eindimensionalen Ketten in der Struktur sind untereinander über π - π -Wechselwirkungen der Bipyridinringe stabilisiert (Abbildung 11.5). Die Position der Wasserstoffatome in $[\text{Cd}(4,4'\text{-dm-}2,2'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$ konnten nicht in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden, deshalb wurden sie auf idealisierte Lagen gesetzt und während der Verfeinerung konstant gehalten (Riding Model).

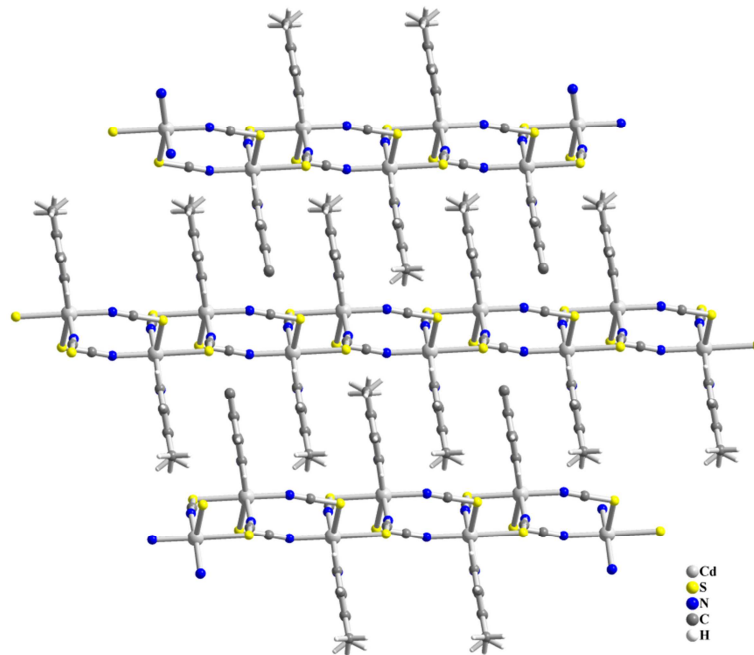


Abbildung 11.5 Stabilisierung der Ketten durch π - π -Wechselwirkungen.

Tabelle 11.2 Kristallographische Daten von $[\text{Cd}(4,4'\text{-dm-2,2'}\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$.

Verbindung	$[\text{Cd}(4,4'\text{-dm-2,2'}\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$
Molmasse	412.80 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i>	8.1429(4) Å
<i>b</i>	10.3070(6) Å
<i>c</i>	10.5524(5) Å
α	84.090(4)°
β	72.211(4)°
γ	69.900(5)°
<i>V</i> , <i>Z</i>	791.94(8) Å ³ , 2
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$	1.639 mm ⁻¹
ρ_{calc}	1.731 g cm ⁻³
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[30]
Temperatur	123 K
2 θ -Bereich	7.8° ≤ 2 θ ≤ 64.5°
<i>hkl</i> -Bereich	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Anzahl Reflexe, R_{int}	7430, 0.0339
unabhängige Reflexe	5033
Parameter	192
Strukturlösung	<i>SIR-2004</i> ^[34]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL-2014</i> ^[37]
GooF	1.037
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma_I$)	0.0318, 0.0693
R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	0.0396, 0.0740
Restelektronendichte	0.614, -1.111 e Å ⁻³

11.3 $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-2,2'}\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$

Die Verbindung $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-2,2'}\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$ kristallisiert bei 123 K monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 11.0212(2)$ Å, $b = 10.0730(1)$ Å, $c = 15.1162(2)$ Å, $\beta = 108.843(2)^\circ$, $V = 1588.21(4)$ Å³ und $Z = 4$. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 11.3, die Atomlagen und Auslenkungsparameter im Anhang A.10. Die Verbindung kristallisiert in einer Schichtstruktur. Die Schichten verlaufen dabei entlang *b*, siehe Abbildung 11.6. Cadmium ist dabei verzerrt oktaedrisch von zwei Stickstoffatomen (4,4'-dmo-2,2'-bpy Ligand) und je zwei Stickstoff- und zwei Schwefelatomen von vier verbrückenden Thiocyanat-Einheiten koordiniert.

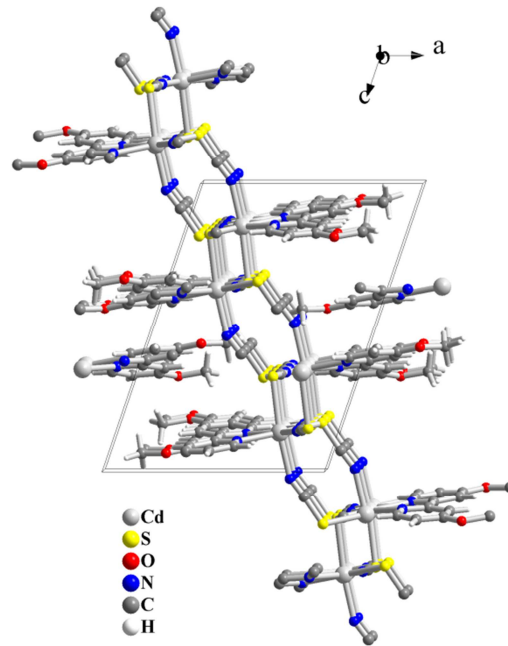


Abbildung 11.6 Schichten von $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-2,2}'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$ entlang b .

Im Unterschied zu $[\text{Cd}(4,4'\text{-dm-2,2}'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$ werden bei dieser Verbindung symmetrieäquivalente Cadmiumatome nicht ${}^\infty[\text{Cd}_2(\text{SCN})_2]$ -Einheiten verknüpft. In $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-2,2}'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$ besteht die Verknüpfung aus einem zentrosymmetrischen $\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$ Achtring und zwei SCN-Molekülen (Abbildung 11.7).

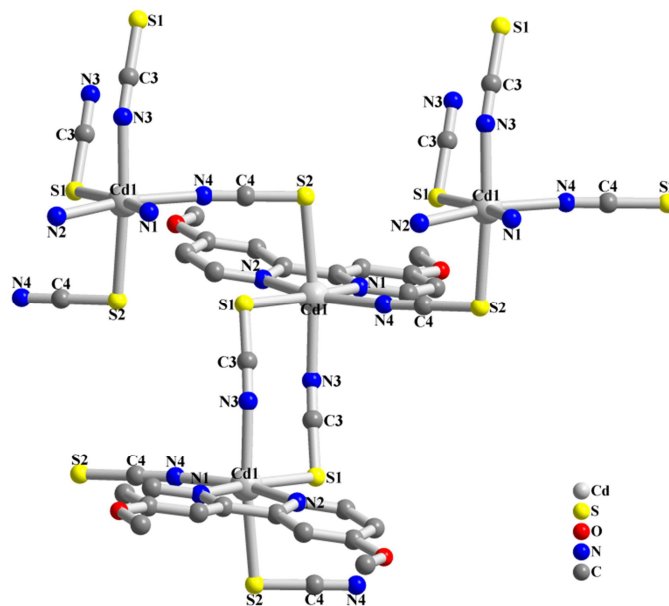


Abbildung 11.7 Verknüpfung symmetrieäquivalenter Cadmiumatome.

Die vier Cd-N Bindungsabstände betragen $d(\text{Cd-N}) = 2.280(2) - 2.350(2) \text{ \AA}$, wobei auch hier wieder die zwei längeren Bindungen zum 4,4'-dmo-2,2'-bpy Ligand auftreten. Die Abstände zwischen Cd und S betragen $d(\text{Cd-S}) = 2.6865(5)$ und $2.7946(5) \text{ \AA}$ und sind damit vergleichbar mit vorheriger Verbindung. Je vier Thiocyanat-Einheiten verknüpfen drei symmetrieäquivalente Cadmiumatome, wobei eines über einen $\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$ Achtring und zwei über einfache SCN-Einheiten gebunden sind. Die Winkel betragen innerhalb des Achtrings $\angle(\text{S1-C3-N3}) = 176.7(2)^\circ$ und $\angle(\text{S1-Cd-N3}) = 88.67(4)^\circ$, zwischen Ring und verbrückender SCN-Einheit $\angle(\text{N3-Cd-N4}) = 88.53(6)^\circ$ und $\angle(\text{S1-Cd-S2}) = 83.34(1)^\circ$ und innerhalb des SCN-Moleküls $\angle(\text{S2-C4-N4}) = 179.9(2)^\circ$. Wie in $[\text{Cd}(4,4'\text{-dm-}2,2'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$ wirken auch in dieser Verbindung die Bipyridinringe stabilisierend auf die Struktur. π - π -Wechselwirkungen der Bipyridinringe verknüpfen die einzelnen Schichten untereinander, siehe Abbildung 11.8. Die Positionen der Wasserstoffatome in $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-}2,2'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$ konnten nicht in der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert werden. Deshalb wurden sie auf idealisierte Lagen gesetzt und während der Verfeinerung im Riding Model berücksichtigt.

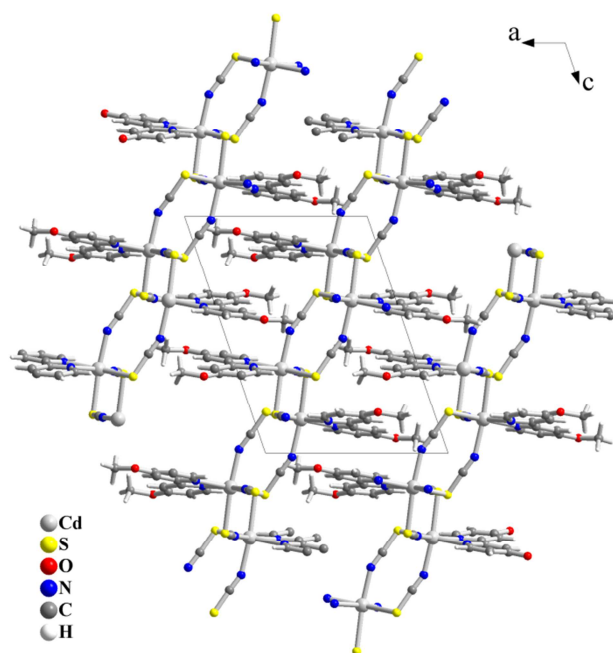


Abbildung 11.8 Stabilisierende π - π -Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schichten.

Tabelle 11.3 Kristallographische Daten von $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-}2,2'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$.

Verbindung	$[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-}2,2'\text{-bpy})(\text{SCN})_2]_n$
Molmasse	444.80 g mol ⁻¹
Kristallfarbe	farblos
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
<i>a</i>	11.0212(2) Å
<i>b</i>	10.0730(1) Å
<i>c</i>	15.1162(2) Å
β	108.843(2)°
<i>V</i> , <i>Z</i>	1588.21(4) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	1.651 mm ⁻¹
ρ_{calc}	1.860 g cm ⁻³
Diffraktometer	Agilent SuperNova
Strahlung	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Absorptionskorrektur	multi-scan ^[30]
Temperatur	123 K
2θ -Bereich	$7.0^\circ \leq 2\theta \leq 65.0^\circ$
<i>hkl</i> -Bereich	$-16 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 15$ $-16 \leq l \leq 22$
Anzahl Reflexe, R_{int}	14200, 0.0295
unabhängige Reflexe	5272
Parameter	210
Strukturlösung	<i>SIR-2004</i> ^[34]
Strukturverfeinerung	<i>ShelxL-2014</i> ^[37]
GooF	1.031
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma_i$)	0.0252, 0.0509
R_1 , wR_2 (alle Reflexe)	0.0320, 0.0541
Restelektronendichte	0.517, -0.580 e Å ⁻³

12. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Charakterisierung neuer kristalliner Lithiumionenleiter. Es werden dabei neue Verbindungen vorgestellt, bereits literaturbekannte Verbindungen neu untersucht und potentielle Lithiumionenleiter mittels Impedanzspektroskopie charakterisiert. Zudem werden, aus Kooperationen hervorgehend, weitere Ionenleiter aus der Substanzklasse der Lithiumnitridhalogenide impedanzspektroskopisch untersucht und die Struktur von Zink- und Cadmiumkoordinationsverbindungen aufgeklärt.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3$. Dieses Phasendiagramm wurde 1983 von *Olivier-Fourcade et al.* erstmalig mittels Differenzthermoanalyse und Röntgenbeugung aufgeklärt.^[15-16] Sie konnten dabei Li_3SbS_3 , $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$, α -/ β -/ γ - LiSbS_2 , $\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$ und $\text{Li}_{0.999}\text{Sb}_{5.667}\text{S}_9$ charakterisieren, jedoch fehlen zu Li_3SbS_3 , $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ und α - LiSbS_2 jegliche Angaben zur Metrik und Struktur.

Im Rahmen dieser Arbeit kann Li_3SbS_3 mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Li_3SbS_3 kristallisiert isotyp zu Li_3AsS_3 ^[44] in der Raumgruppe $Pna2_1$. Trigonal pyramidalen SbS_3 -Einheiten bilden die Basis der Struktur und sind zick-zack-artig entlang a gestapelt sind. Li_3SbS_3 kann analog zu Cu_3SbQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)^[45-47] mit Hilfe eines Bärnighausen-Stammbaums vom Zementit abgeleitet werden. Eine Phasenumwandlung von einer α - in eine β -Modifikation wie von *Olivier-Fourcade et al.* berichtet, kann nicht bestätigt werden. Vielmehr handelt es sich bei dem vermeintlichen Phasenübergang um ein peritektisches Schmelzen der Verbindung und damit den Zerfall von Li_3SbS_3 in $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ und eine Schmelze. Bei der Verbindung $\text{Li}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ zeigt eine Einkristallstrukturbestimmung, dass die richtige Zusammensetzung $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ ist. $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ kristallisiert in einer NaCl-Überstruktur in der Raumgruppe $C2/m$. Die Struktur ist aufgebaut aus vollbesetzten Antimon- und Lithiumlagen, einer gesplitteten Antimonlage und einer mischbesetzten Antimon/Lithiumlage. Der sterische Einfluss der freien $5s^2$ Elektronenpaare (E) der Antimonatome wird in dieser Struktur sehr deutlich. Sechs der trigonal bipyramidalen SbS_5E -Einheiten sind um eine Leerstelle im Anionenteilgitter angeordnet. Die Schwefelatome bilden dabei die Form eines Kuboktaeders um diese Leerstelle und die freien $5s^2$ Elektronenpaare der Antimonatome zeigen alle auf diese Leerstelle. Pro Elementarzelle befinden sich zwei Lücken im Anionenteilgitter.

Eine Neubestimmung der Struktur von β - LiSbS_2 ergibt mit $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ auch hier eine leicht andere Zusammensetzung. $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und bildet ebenfalls eine NaCl-Überstruktur. Es befindet sich im Vergleich zu β - LiSbS_2 auf der Wyckoffposition $3a$ eine weitere Lithiumlage in der Struktur und die Antimonlage ist zu 8.35(2) % mit Lithium mischbesetzt. Der sterische Einfluss der freien $5s^2$ Elektronenpaare (E) der Antimonatome wird auch in dieser Struktur sehr deutlich. Analog zu $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ ordnen sich wieder sechs der trigonal bipyramidalen SbS_5E -Einheiten um eine Leerstelle im Anionenteilgitter an. Insgesamt ergeben sich hier drei Lücken pro Elementarzelle im Anionenteilgitter. Beide Verbindungen ($\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ und $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$) schmelzen peritektisch bei ca. 580 °C und gehen dabei in

$\text{LiSbS}_2\text{-}cF8$ und eine Schmelze über. Für eine bessere systematische Einordnung werden von nun an die Modifikationen von LiSbS_2 durch Anhängen ihrer Pearsonsymbole unterschieden. Die Struktur von $\text{LiSbS}_2\text{-}cF8$ wird mittels Einkristallstrukturanalyse neu bestimmt und stimmt mit den Angaben von *Olivier-Fourcade et al.* überein. $\text{LiSbS}_2\text{-}cF8$ kristallisiert im NaCl-Strukturtyp. Die Schwefelatome bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter in dem alle Oktaederlücken von Antimon und Lithium zu je 50 % mischbesetzt sind. Die Struktur von $\text{LiSbS}_2\text{-}mC16$ wird mittels Rietveldanalyse aus Röntgenpulverdaten bestimmt. $\text{LiSbS}_2\text{-}mC16$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ in einer geordneten NaCl-Überstruktur. $\text{LiSbS}_2\text{-}mC16$ passt damit sehr gut in die Reihe von $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ ^[61] und $\text{KSbS}_2\text{-}mC16$ ^[62]. Interessant bei diesen drei Verbindungen sind die Bindungsabstände $d(\text{Sb-S})$. Während die primären Abstände in allen Verbindungen identisch sind, steigen die sekundären Abstände von der Lithiumverbindung ($d(\text{Sb-S}) = 3.20 \text{ \AA}$) zur Kaliumverbindung ($d(\text{Sb-S}) = 3.89 \text{ \AA}$) sehr stark an. Die Tieftemperaturmodifikation von LiSbS_2 ($\text{LiSbS}_2\text{-}mC16$) wandelt sich bei ca. $391 \text{ }^\circ\text{C}$ in die Hochtemperaturmodifikation ($\text{LiSbS}_2\text{-}cF8$) um. Der Phasenübergang ist reversibel. Auf der antimonreicheren Seite des Phasendiagramms zeigt eine Neubestimmung der Struktur von $\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$, dass mit einer Vervierfachung des Zellvolumens das Strukturmodell geordnet mit vollbesetzten Lagen beschrieben werden kann, die Summenformel ist $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$. $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist aus zwei verschiedenen Schichten aufgebaut, die entlang c alternierend gestapelt sind. Schicht 1 besteht aus Ketten kantenverknüpfter LiS_6 -Oktaeder, die entlang $[110]$ verlaufen und über trigonal antiprismatische SbS_6 -Einheiten miteinander in der ab -Ebene verknüpft sind. Schicht 2 besteht aus isolierten LiS_6 -Oktaedern, die analog zu Schicht 1 wieder über trigonal antiprismatische SbS_6 -Einheiten miteinander verbunden sind. Das überarbeitete Phasendiagramm ist in Kapitel 4.8 dargestellt.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit neuen Tetraederverbindungen und dem Vorhersagemodell^[18] von *Bernert*. Die Verbindungen Li_3SbS_4 und Li_3AsS_4 sind isotyp, kristallisieren in der Raumgruppe $Pmn2_1$ und gehören zu den Verbindungen des Wurtzstannittyps. Mit Hilfe eines Bärnighausen-Stammbaums können beide Verbindungen vom Lonsdaleit abgeleitet werden. Die Auswahl geeigneter Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse gestaltete sich aufgrund der farblosen plättchenförmigen Gestalt der Kristalle als schwierig. So musste bei der Einkristallstrukturanalyse von Li_3AsS_4 sowohl eine Verwachsung als auch ein Inversionszwilling berücksichtigt werden. Wie in den anderen Verbindungen Li_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Q} = \text{O, S}$)^[65, 67-68] mit der Raumgruppe $Pmn2_1$ sind in Li_3SbS_4 und Li_3AsS_4 die SbS_4 -Tetraeder geordnet in c -Richtung ausgerichtet. Entscheidend bei dieser Art von Verbindungen sind jedoch die Tetraedervolumina der Kationen. Nach *Bernert* kann man anhand der durchschnittlichen Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ($\overline{\Delta V_t}$) abschätzen von welchem Überstrukturtyp (Zinkblende ($\overline{\Delta V_t} < 5 \%$) oder Wurtzit ($\overline{\Delta V_t} > 10 \%$)) die Verbindung abgeleitet werden. Dieses Vorhersagemodell wurde von *Bernert* für Kupferverbindungen entwickelt und trifft auf den ersten Blick für Lithiumverbindungen nicht zu. Während für Li_3AsS_4 ($\overline{\Delta V_t} = 12.0 \%$) das Modell noch stimmt, sollte Li_3SbS_4 ($\overline{\Delta V_t} = 4.8 \%$) jedoch in einer Zinkblendeüberstruktur kristallisieren. *Pfitzer* und *Reiser* konnten aber bereits 2002 zeigen, dass die hexagonale Anordnung bevorzugt ist, wenn die Größenunterschiede der Tetraeder signifikant sind.^[94] Erweitert man mit dieser Erkenntnis das Vorhersagemodell von *Bernert*, so lässt es sich auch auf Lithiumverbindungen anwenden. Anhand der Daten dieser

Arbeit kann man feststellen, dass eine Verbindung nur dann in einer Zinkblendevariante kristallisiert, wenn das Volumen der PnS_4 -Tetraeder größer als das der $M^I S_4$ -Tetraeder ist. Um diese Aussage zu festigen, beschäftigt sich Kapitel 6 mit zwei Lithium/Kupfer-Substitutionsvarianten der Verbindungen Li_3SbS_4 ($Pmn2_1$, Wurtzitabkömmling) und Cu_3SbS_4 ($I\bar{4}2m$, Zinkblendeabkömmling). Die Verbindung $Li_{1.76}Cu_{1.24}SbS_4$ ist isotyp zu Li_3SbS_4 , wohingegen $Li_{0.79}Cu_{2.21}SbS_4$ isotyp zu Cu_3SbS_4 ist. Auch bei diesen beiden Verbindungen gestaltete sich die Auswahl geeigneter Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse als schwierig. So musste bei den Strukturbestimmungen von $Li_{1.76}Cu_{1.24}SbS_4$ und $Li_{0.79}Cu_{2.21}SbS_4$ jeweils eine Verwachsung mitberücksichtigt werden. In beiden Verbindungen sind alle monovalenten Kationenpositionen statistisch mit Lithium und Kupfer besetzt. Die Berechnung der durchschnittlichen Abweichung aller Tetraeder von ihrem mittleren Volumen ($\overline{\Delta V_t}$) liefert auch für $Li_{1.76}Cu_{1.24}SbS_4$ ($\overline{\Delta V_t} = 3.3 \%$) und $Li_{0.79}Cu_{2.21}SbS_4$ ($\overline{\Delta V_t} = 3.4 \%$) wieder Werte, die nach dem Vorhersagemodell eindeutig für eine Zinkblendeüberstruktur sprechen würden. Betrachtet man jedoch die Volumina der PnS_4 - und $M^I S_4$ -Tetraeder, so kann festgestellt werden, dass die Verbindung nur dann im Zinkblendetyp kristallisiert, wenn $V_T(Pn) \geq V_T(M^I)$ ist. Dies bestätigt die Annahme aus Kapitel 5 und erweitert die Anwendbarkeit des Vorhersagemodells auch auf Lithiumverbindungen. Zudem trifft auch der von *Bernert* aufgestellt Zusammenhang zwischen Ionenradien der Kationen und einer möglichen Überstrukturvariante auf alle Lithiumtetraederverbindungen dieser Arbeit zu.

Die spezifischen Leitfähigkeiten der Lithiumthiometallate aus dem ersten und zweiten Teil dieser Arbeit werden in Kapitel 10.1 verglichen. Die Verbindungen können dabei in Halbleiter ($LiSbS_2-cF8$ und $LiSbS_2-mC16$) und Ionenleiter (Li_3SbS_3 , $Li_{17}Sb_{13}S_{28}$, $Li_{1.25}Sb_{0.92}S_2$, Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4) unterteilt werden. Die höchste ionische Leitfähigkeit zeigt Li_3SbS_3 . Während bei den Lithiumthioantimonaten(III) eine Leitfähigkeit schon bei niedrigen Temperaturen von ca. 50 °C festgestellt werden kann, setzt eine auswertbare Leitfähigkeit bei den Lithiumthiometallaten(V) erst bei Temperaturen von 227 °C (Li_3AsS_4) bzw. 267 °C (Li_3SbS_4) ein. Auch die Aktivierungsenergie ist bei den Lithiumthiometallaten(V) (Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4) doppelt so hoch wie für die ionenleitenden Thioantimonate(III).

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Verbindung Sb_2S_5 mit Antimon in der Oxidationsstufe +5. Seit 1969 wird in der Literatur^[124-128] über die Existenz der stöchiometrischen Verbindung diskutiert und auch heute noch ist die Struktur und wahre Identität von Sb_2S_5 mit Antimon in der Oxidationsstufe +5 unbekannt. In einem Syntheseansatz von Li_3SbS_4 fielen neben den farblosen Kristallen von Li_3SbS_4 einige schwarze Kristalle mit ähnlichen Gitterkonstanten als Nebenprodukt an. Eine Einkristallstrukturanalyse dieser schwarzen Kristalle zeigt, dass es sich dabei um das lange gesuchte Sb_2S_5 mit Antimon in der Oxidationsstufe +5 handeln könnte. Jedoch muss für eine elektroneutrale Verbindung der Besetzungsfaktor einer Antimonlage fixiert werden, was zu sehr flachen „tellerförmigen“ Auslenkungsellipsoiden dieser Lage führt. Eine weitere mögliche Strukturbeschreibung, um dem geringeren Antimongehalt auf dieser Antimonlage gerecht zu werden, wäre eine Mischbesetzung mit Lithium. Dadurch sind mit Sb_2S_5 und $Li_{0.45}Sb_{1.91}S_5$ zwei verschiedene Zusammensetzungen möglich. Dennoch kann man anhand der Einkristalldaten feststellen, dass die Zusammensetzung nahe an der von Sb_2S_5 liegt und einen Strukturvorschlag für das lange gesuchte Sb_2S_5 liefert.

Der vierte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Lithiumthioferraten. Lithiumthioferrate sind interessante Kathodenmaterialien in Lithiumbatterien und billigere Alternativen zu bisher eingesetzten Cobalt- bzw Nickelkathoden. Die Verbindung $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ wurde bereits 1982 von Tomczuk *et al.* charakterisiert,^[162] die Struktur ist bisher aber nicht bekannt. Die Struktur von $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ kann im Rahmen dieser Arbeit mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$ kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$. Die Schwefelatome bilden eine hexagonal dichteste Packung in c -Richtung, in der alternierend Schichten aus vollbesetzten Oktaeder- und Tetraederlücken angeordnet sind. Die Kationen besetzen so formal die Hälfte der Oktaeder- und Tetraederlücken in der Struktur. In den Oktaederlücken befinden sich nur Lithiumatome, wohingegen die Tetraederlücken sowohl von Lithium wie auch von Eisen geordnet besetzt sind. Eisen bildet dabei einen kantenverknüpften Doppeltetraeder (Fe_2S_6) mit $d(\text{Fe-Fe})$ von 2.78 Å und einer formalen Oxidationsstufe von +2.5. Berücksichtigt man nun die Kationenverteilung auf die verschiedenen Lücken der hexagonal dichtesten Packung, ergibt sich eine Summenformel von $\text{Li}_{1.5(\text{Oh})}\text{Li}_{2(\text{Td})}\text{Fe}_{(\text{Td})}\text{S}_3$. In der Literatur gibt es mit Li_2ZrN_2 ^[165] ($\text{Zr}_{3(\text{Oh})}\text{Li}_{6(\text{Td})}\text{S}_6$) und Li_2FeS_2 ^[152] ($\text{Li}_{3(\text{Oh})}(\text{Li/Fe})_{6(\text{Td})}\text{S}_6$) zwei Verbindungen, die mit demselben Strukturmotiv kristallisieren. Mit $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ ist es gelungen, ein zweites bisher unbekanntes Lithiumthioferrat darzustellen. $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ und ist isotyp zur Hochtemperaturmodifikation von TiS ^[167]. Die Struktur ist komplex aufgebaut aus drei übereinander gestapelten Schichtpaketen des NiAs-Typs. Innerhalb der einzelnen Schichtpakete bilden die Schwefelatome eine hexagonal dichteste Packung in der alle Oktaederlücken fehlgeordnet besetzt sind. Die Kationen in diesen Oktaederlücken werden von zwei kristallographischen Punktlagen beschrieben. Die Eisenlage auf der Wyckoffposition $3b$ liegt statistisch unterbesetzt vor, wohingegen die Eisenlage auf der Wyckoffposition $6c$ ebenfalls statistisch unterbesetzt aber zusätzlich noch statistisch mit Lithium besetzt ist. Neben der Isotypie zur Hochtemperaturmodifikation von TiS besitzt $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ auch eine strukturelle Ähnlichkeit zu FeS . FeS kristallisiert ebenfalls in einer NiAs-Defektstruktur und besitzt eine Phasenbreite von Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$). Im Gegensatz zum hier vorgestellten $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$ kommt es in Fe_{1-x}S nur zu einer Unterbesetzung der Eisenpositionen, jedoch nicht zusätzlich zu einer Verschiebung einzelner Schichten.

Der fünfte Teil dieser Arbeit kam durch eine Kooperation mit *PD Dr. R. Marx* von der Freien Universität Berlin zustande. Lithiumnitrid und sieben weitere Lithiumnitridhalogenide (Li_4NCl , Li_5NCl_2 , Li_5NBr_2 , Li_6NBr_3 , $\text{Li}_{10}\text{N}_3\text{Br}$, Li_6NI_3 und $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$) werden in diesem Teil der Arbeit pulverdiffraktometrisch und impedanzspektroskopisch charakterisiert. Ein Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der untersuchten Verbindungen ist in Kapitel 10.2 zu finden. Über den gesamten Temperaturbereich gesehen zeigt Li_3N die höchste ionische Leitfähigkeit. Die strukturell sehr ähnlichen Lithiumnitridchloride liegen in einer vergleichbaren Größenordnung und übertreffen bei 300 °C sogar die ionischen Leitfähigkeit von Li_3N . Die Leitfähigkeiten der Lithiumnitridhalogenide sinken von den Chloriden über die Iodide zu den Bromiden. Innerhalb einer Gruppe zeigt die Verbindung mit dem größten Lithiumanteil auch die höchste ionische Leitfähigkeit.

Der sechste Teil dieser Arbeit kam durch eine Kooperation mit *Dr. F. Marandi* von der Payame Noor Universität (Iran) zustande. Eine Zink- und zwei Cadmiumkoordinationsverbindungen

werden in diesem Kapitel mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. $[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-2,2'\text{-bpy}})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe Cc und ist aufgebaut aus drei Molekülbaueinheiten und einem fehlgeordnetem Wassermolekül. Die Moleküleinheiten lassen sich dabei in zwei kationische Komplexe ($[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-2,2'\text{-bpy}})_2(\text{CH}_3\text{COO})]^+$) und einen anionischen Komplex ($[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$) unterteilen. $[\text{Cd}(4,4'\text{-dm-2,2'\text{-bpy}})(\text{SCN})_2]_n$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und bildet eindimensionale Ketten entlang c , die in der Struktur untereinander über π - π -Wechselwirkungen der Bipyridinringe stabilisiert sind. Innerhalb der Ketten fungiert jede SCN-Einheit als zweizähliger Ligand und verknüpft zwei symmetriegleiche Cd^{2+} Atome. Auf diese Weise entstehen zentrosymmetrische Achtringe ($\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$) zwischen zwei benachbarten Cadmiumatomen. $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-2,2'\text{-bpy}})(\text{SCN})_2]_n$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und bildet eine Schichtstruktur. Die Schichten sind wieder über π - π -Wechselwirkungen der Bipyridinringe stabilisiert. In $[\text{Cd}(4,4'\text{-dmo-2,2'\text{-bpy}})(\text{SCN})_2]_n$ besteht die Verknüpfung symmetrieäquivalenter Cadmiumatome aus einem zentrosymmetrischen $\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$ Achtring und zwei SCN-Molekülen. Je vier Thiocyanat-Einheiten verknüpfen drei symmetrieäquivalente Cadmiumatome, wobei eines über einen $\text{Cd}_2(\text{SCN})_2$ Achtring und zwei über einfache SCN-Einheiten gebunden sind.

In Kapitel 3 werden zusätzlich noch der Aufbau einer neuen Impedanzanlage und eine Synthesevorschrift für die kostengünstige Darstellung von phasenreinem Li_2Se beschrieben. Lithiumselenid ist kommerziell nur sehr schwer und sehr teuer erhältlich. Aus diesem Grund wurde nach einer kostengünstigen Alternative gesucht. Eine Hochtemperatursynthese der beiden Edukte (Li und Se) in direktem Kontakt ist wegen der stark exothermen Reaktion nicht möglich, deshalb werden die Edukte für die Reaktion voneinander separiert. Selen wird in einer Ampulle vorgelegt und Lithium in einem Graphittiegel darauf gestellt. Die Ampulle wird anschließend evakuiert, abgeschmolzen und bei 300 °C für drei Wochen getempert. Selen kann auf diese Weise langsam über die Gasphase mit dem geschmolzenen Lithium (Schmelzpunkt 180.54 °C) abreagieren und phasenreines Li_2Se gewonnen werden.

13. Literaturverzeichnis

- [1] T. Nagaura, K. Tozawa, *Progress in Batteries & Solar Cells* **1990**, 9, 209.
- [2] K. Ozawa, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 212.
- [3] M. Winter, J.O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 320.
- [4] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, *J. Power Sources* **2010**, 195, 7904.
- [5] P.G. Bruce, A.R. West, *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 662.
- [6] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, *Solid State Ionics* **2000**, 130, 97.
- [7] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G.-Y. Adachi, *Solid State Ionics* **1991**, 47.
- [8] V. Thangadurai, W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc* **2005**, 88, 411.
- [9] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Ionics* **1994**, 70-71, 196.
- [10] H.J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß, M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, 47, 755.
- [11] X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 524.
- [12] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, 256.
- [13] S.D. Jones, J.R. Akridge, F.K. Shokoohi, *Solid State Ionics* **1994**, 69, 357.
- [14] K.-H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, H.-J. Sohn, *Solid State Ionics* **2003**, 160, 51.
- [15] J. Olivier-Fourcade, L. Izghouti, E. Philippot, M. Maurin, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 186.
- [16] J. Olivier-Fourcade, M. Maurin, E. Philippot, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 196.
- [17] A. Pfitzner, T. Bernert, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 20.
- [18] T. Bernert, *Dissertation*, Regensburg **2005**.
- [19] R.C. Agrawal, R.K. Gupta, *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 1131.
- [20] A.R. West, *Wiley & Sons*, Sheffield, **2014**, Solid State Chemistry and its Applications Second Edition.
- [21] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 333.
- [22] J. Maier, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 558.
- [23] Zahner Meßtechnik GmbH & Co. KG, Version Z.2.27, Thales Flink, Kronach, **2014**.
- [24] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Walter de Gruyter & Co*, Berlin, **2007**, 102. Auflage.

- [25] S.M. Alay E Abbas, N. Sabir, A. Shaukat, *J. Alloys Compd.* **2010**, 503, 10.
- [26] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1934**, 40, 588.
- [27] P.T. Cunningham, S.A. Johnson, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1941.
- [28] S. Huber, *Masterarbeit*, Universität Regensburg **2011**.
- [29] STOE WinXPow, Version 3.0.2.1 (10-Nov-2011), STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [30] CrysAlis Pro, Version 1.171.37.34, Agilent Technologies, Yarnton, UK, **2014**.
- [31] XPREP - Data Preparation & Space Exploration, Ver. 5.1/NT, Bruker Analytical X, **1997**.
- [32] L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.
- [33] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
- [34] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, 38, 381.
- [35] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786.
- [36] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3.
- [37] G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, C71, 3.
- [38] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 345.
- [39] A. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [40] Endeavour, Version 1.7f, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [41] E. Freudenthaler, *Dissertation*, Universität Siegen **1997**.
- [42] Varian Resolution Pro Software, Version 4.1.0.101, Molecular Spectroscopy Solutions, Varian Inc., **2006**.
- [43] S. Huber, C. Preitschaft, R. Weihrich, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2542.
- [44] C. Preitschaft, *Dissertation*, Regensburg **2004**.
- [45] A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1992.
- [46] A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 228.
- [47] A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 685.
- [48] E.J. Fasiska, G.A. Jeffrey, *Acta Cryst.* **1965**, 19, 463.
- [49] A. Pfitzner, *Habilitationsschrift*, Siegen **2000**.
- [50] H. Bärnighausen, *MATCH* **1980**, 9, 139.

- [51] Sheldrick, G. M., SHELX-97 Programs for Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [52] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2032.
- [53] T. Nilges, S. Reiser, J.H. Hong, E. Gaudin, A. Pfitzner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5888.
- [54] A. Pfitzner, D. Kurowski, *Z. Kristallogr.* **2000**, *215*, 373.
- [55] V. Spetzler, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5805.
- [56] R. Kiebach, R. Warratz, C. Näther, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 988.
- [57] C. Pompe, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 296.
- [58] X-RED, Version 1.19, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [59] STOE X-SHAPE, Version 1.02, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **1996**.
- [60] S. Huber, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1596.
- [61] J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Maurin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *446*, 159.
- [62] H.A. Graf, H. Schafer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *414*, 211.
- [63] W. Hofmann, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1933**, *86*, 225.
- [64] J. Zemann, *Acta Cryst.* **1960**, *13*, 863.
- [65] C. Keffer, A.D. Mighell, F. Mauer, H. Swanson, S. Block, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 119.
- [66] R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, J. Douglade, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1887.
- [67] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, R. Kanno, *Solid State Ionics* **2011**, *182*, 53.
- [68] A. Elfakir, G. Wallez, M. Quarton, J. Pannetier, *Phase Transitions* **1993**, *45*, 281.
- [69] I. Abrahams, P.G. Bruce, W.I.F. David, A.R. West, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 243.
- [70] M. Palazzi, F. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, *8*, 2795.
- [71] J.M.S. Skakle, M.A. Castellanos, S.T. Tovar, S.M. Fray, A.R. West, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1939.
- [72] H.N. Migeon, A. Courtois, M. Zanne, C. Gleitzer, J. Aubry, *Revue de Chimie minerale* **1975**, *12*, 203.
- [73] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 762.
- [74] E. Lissel, M. Jansen, E. Jansen, G. Will, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 233.
- [75] J.M. Newsam, A.K. Cheetham, B.C. Tofield, *Solid State Ionics* **1980**, *1*, 377.
- [76] B. Schwedes, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *393*, 136.

- [77] T. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 56.
- [78] V.I. Voronin, Y.S. Ponosov, I.F. Berger, N.V. Proskurnina, V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, S.N. Bushmeleva, A.M. Balagurov, D.V. Sheptyakov, E.I. Burmakin, G.S. Shekhtman, E.G. Vovkotrub, *Inorganic Materials* **2006**, 42, 908.
- [79] V.I. Voronin, I.F. Berger, N.V. Proskurnina, D.V. Sheptyakov, B.N. Goshchitskii, E.I. Burmakin, S.S. Stroeve, G.S. Shekhtman, *Inorganic Materials* **2008**, 44, 646.
- [80] K. Snyder, B. Raguz, W. Hoffbauer, R. Glaum, H. Ehrenberg, M. Herklotz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 944.
- [81] R.W.G. Wyckoff, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1925**, 62, 529.
- [82] F. Emmerling, M. Idilbi, C. Roehr, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 599.
- [83] C. Hirschle, J. Rosstauscher, C. Roehr, *Acta Cryst.* **2001**, C57, 1239.
- [84] C. Hirschle, C. Roehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1305.
- [85] W. Klein, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1461.
- [86] M. Palazzi, F. Remy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 1, 22.
- [87] M. Jansen, U. Henseler, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 110.
- [88] H.A. Graf, H. Schaefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 67.
- [89] H. Schaefer, G. Schaefer, A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 811.
- [90] M. Palazzi, S. Jaulmes, P. Laruelle, *Acta Cryst.* **1974**, B30, 2378.
- [91] W. Bensch, P. Duerichen, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 95.
- [92] L.-B. Wu, F.-Q. Huang, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 122.
- [93] A. Ferrari, L. Cavalca, *Gazz. Chim. Ital.* **1948**, 78, 283.
- [94] A. Pfitzner, S. Reiser, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 51.
- [95] R. Blachnik, B. Gather, E. Andrae, *J. Therm. Anal.* **1991**, 37, 1289.
- [96] S. Joergens, A. Mewis, *Solid State Sci.* **2007**, 9, 213.
- [97] L. Pauling, S. Weinbaum, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1934**, 88, 48.
- [98] J. Rosenstingl, *Österreichische Akademie der Wissenschaften - Sitzungsbericht* **1993**, 130, 27.
- [99] W. Bensch, P. Duerichen, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 636.
- [100] W.-W. So, B.R. Martin, P.K. Dorhout, *Z. Kristallogr.* **2002**, 217, 302.
- [101] V. Gaines, *Am. Mineral.* **1957**, 42, 766.

- [102] B.-C. Chan, P.L. Feng, Z. Hulvey, P.K. Dorhout, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 11.
- [103] J.M. Knaust, P.K. Dorhout, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, 36, 217.
- [104] P.W. Menezes, T.F. Faessler, *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 651.
- [105] W.S. Sheldrick, M. Wachhold, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 32.
- [106] B. Eisenmann, R. Zagler, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 249.
- [107] J. Garin, E. Parthe, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 3672.
- [108] R. Annamamedov, L.I. Berger, V.M. Petrov, S.V. Slobodchikov, *Inorganic materials* **1967**, 3, 1195.
- [109] A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 685.
- [110] M.H. Wei, G.G. Cong, C.W. Tong, D. Lei, Z. Guowei, D. Zhenchao, H. Jinshun, *Jiegou Huaxue* **2003**, 22, 161.
- [111] E. Parthé, *Gordon & Breach Science Publishers*, New York, **1964**,
- [112] E. Parthé, *Wiley & Sons*, New York, **2000**, Vol. 1, Crystal Structures of Intermetallic Compounds, by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer.
- [113] M.E. Fleet, *Mater. Res. Bull.* **1976**, 11, 1179.
- [114] M. O'Keeffe, B.G. Hyde, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 3519.
- [115] M. O'Keeffe, C.L. Shavers, *J. Solid State Chem.* **1981**, 39, 265.
- [116] W. Schäfer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **1974**, 9, 945.
- [117] W. Schäfer, R. Nitsche, *Z. Kristallogr.* **1977**, 145, 356.
- [118] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, J.C. Wooley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* **1999**, 34, 2263.
- [119] C.D. Brunetta, J.A. Brant, K.A. Rosmus, K.M. Henline, E. Karey, J.H. Macneil, J.A. Aitken, *J. Alloys Compd.* **2013**, 574, 495.
- [120] T.K. Bera, J.-H. Song, A.J. Freeman, J.I. Jang, J.B. Ketterson, M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2008**, 47, 7828.
- [121] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1934**, 40, 588.
- [122] N.D. Lepley, N.a.W. Holzwarth, Y.A. Du, *Phys Rev B* **2013**, 88, 104103.
- [123] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751.
- [124] G.G. Long, J.G. Stevens, L.H. Bowen, S.L. Ruby, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1969**, 5, 21.
- [125] T. Birchall, B. Della Valle, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 11, 675.

- [126] K. Burger, Z. Nemes-Vetessy, A. Vertes, M.I. Afanasov, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1986**, *16*, 295.
- [127] E. Burattini, G. Dalba, P. Fornasini, *Il Nuovo Cimento D* **1986**, *7*, 293.
- [128] A.M. Shuklin, P.P. Baiborodov, G.A. Tsyganov, D.K. Donskikh, E.K. Badalova, *Tsvetn. Met. (Moscow)* **1986**, *6*, 31.
- [129] J.R. Clark, G.E. Brown, *Am. Mineral.* **1980**, *65*, 477.
- [130] R.H. Mitchell, K.C. Ross, E.G. Potter, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1867.
- [131] F. Pertlik, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* **1987**, 458.
- [132] Y.H. Xiong, W.W. Pinch, R.T. Downs, *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 1727.
- [133] K.O. Klepp, H. Boller, *Monatsh. Chem.* **1981**, *112*, 83.
- [134] W. Bronger, U. Ruschewitz, P. Müller, *J. Alloys Compd.* **1995**, *218*, 22.
- [135] M. Schwarz, M. Haas, C. Roehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 360.
- [136] W. Bronger, U. Ruschewitz, *J. Alloys Compd.* **1993**, *197*, 83.
- [137] L. Pauling, L.O. Brockway, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1932**, *82*, 188.
- [138] H. Boller, H. Blaha, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 145.
- [139] J.W. Boon, C.H. Macgillavry, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1942**, *61*, 910.
- [140] W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *359*, 225.
- [141] W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *359*, 225.
- [142] J.W. Boon, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1944**, *63*, 69.
- [143] S.R. Hall, J.M. Stewart, *Acta Cryst.* **1973**, *B29*, 579.
- [144] E.C. Todd, D.M. Sherman, J.A. Purton, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2003**, *67*, 2137.
- [145] Y. Mikhlin, Y. Tomashevich, V. Tauson, D. Vyalikh, S. Molodtsov, R. Szargan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2005**, *142*, 83.
- [146] C.I. Pearce, R.a.D. Patrick, D.J. Vaughan, C.M.B. Henderson, G. Van Der Laan, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 4635.
- [147] J. Barker, E. Kendrick, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6960.
- [148] L. Blandeau, G. Ouvrard, Y. Calage, R. Brec, J. Rouxel, *Journal of Physics C* **1987**, *20*, 4271.
- [149] M.J. Buerger, *Am. Mineral.* **1936**, *21*, 205.

- [150] M.E. Fleet, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1970**, 132, 276.
- [151] J.F. Rowland, S.R. Hall, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 2105.
- [152] R.J. Batchelor, F.W.B. Einstein, C.H.W. Jones, R. Fong, J.R. Dahn, *Phys Rev B* **1988**, 37, 3699.
- [153] Y. Ding, D.R. Veblen, C.T. Prewitt, *Am. Mineral.* **2005**, 90, 1265.
- [154] A. Sugaki, H. Shima, A. Kitakaze, T. Mizota, *Am. Mineral.* **1981**, 66, 398.
- [155] W. Bronger, H. Balk-Hardtdegen, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 616, 14.
- [156] J.E. Hiller, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **1939**, 101, 425.
- [157] P. Müller, W. Bronger, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1264.
- [158] W. Bronger, U. Ruschewitz, P. Müller, *J. Alloys Compd.* **1992**, 187, 95.
- [159] K.O. Klepp, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 23.
- [160] Y. Kanazawa, K. Koto, N. Morimoto, *Can. Mineral.* **1978**, 16, 397.
- [161] S.R. Hall, E.J. Gabe, *Am. Mineral.* **1975**, 57, 368.
- [162] Z. Tomczuk, B. Tani, N.C. Otto, M.F. Roche, D.R. Vissers, *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 925.
- [163] H.M. Parker, W.J. Whitehouse, *Philos. Mag.* **1932**, 14, 939.
- [164] A. Claassen, *recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1925**, 44, 790.
- [165] A.P. Palisaar, R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 384, 11.
- [166] F. Keller-Besrest, G. Collin, *J. Solid State Chem.* **1990**, 84, 194.
- [167] H. Hahn, B. Harder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, 288, 241.
- [168] F. Xu, A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **2010**, 95, 717.
- [169] N. Alsen, *Geologiska Foereningens i Stockholm Foerhandlingar* **1925**, 47, 19.
- [170] E. Zintl, G. Brauer, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1935**, 41, 102.
- [171] H.J. Beister, S. Haag, R. Kniep, K. Strößner, K. Syassen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1116.
- [172] U. Von Alpen, A. Rabenau, G.H. Talat, *Appl. Phys. Lett.* **1977**, 30, 621.
- [173] B.A. Boukamp, R.A. Huggins, *Mater. Res. Bull.* **1978**, 13, 23.
- [174] B.A. Boukamp, R.A. Huggins, *Phys. Lett. A* **1976**, 58, 231.
- [175] R. Marx, *J. Solid State Chem.* **1997**, 128, 241.
- [176] R. Marx, H.M. Mayer, *J. Solid State Chem.* **1997**, 130, 90.

- [177] R. Marx, H.M. Mayer, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1353.
- [178] R. Marx, H.M. Mayer, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51b, 525.
- [179] R. Marx, *J. Alloys Compd.* **1997**, 256, 196.
- [180] R. Marx, R.M. Ibberson, *J. Alloys Compd.* **1997**, 261, 123.
- [181] P. Hartwig, W. Weppner, W. Wichelhaus, A. Rabenau, *Solid State Commun.* **1979**, 30, 601.
- [182] R. Marx, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1061.
- [183] R. Marx, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, 35, 197.
- [184] H. Shirdel, F. Marandi, A. Jalilzadeh, A. Pourbeyram, S. Huber, A. Pfitzner, *Main Group Chem.* **2015**, 14, 105.
- [185] P. Van Der Sluis, A.L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 194.

A Anhang

A.1 Liste der Publikationen und Posterbeiträge

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

Publikationen

S. Huber, A. Pfitzner

$\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$: A new lithium ion conductor and a comment on the phase diagram $\text{Li}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$

Chem. Eur. J. **2015**, submitted.

H. Shirdel, F. Marandi, A. Jalilzadeh, A. Pourbeyram, S. Huber, A. Pfitzner

Syntheses, structures and properties of a new compound of the type $[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-2,2'\text{-bpy}})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ with zinc in two cationic and one anionic complexes

Main Group Chem. **2015**, *14*, 105.

S. Huber, A. Pfitzner

$\text{LiSbS}_2\text{-}m\text{C16}$: Structure Determination from X-ray Powder Diffraction Data

Z. Anorg. Allg. Chem. **2014**, *640*, 1596.

S. Huber, C. Preitschaft, R. Wehrich, A. Pfitzner

Preparation, Crystal Structure, Electronic Structure, Impedance Spectroscopy, and Raman Spectroscopy of Li_3SbS_3 and Li_3AsS_3

Z. Anorg. Allg. Chem. **2012**, *638*, 2542.

Posterbeiträge

S. Huber, C. De Giorgi, A. Pfitzner

β -LiSbS₂ is Li_{1.250}Sb_{0.917}S₂: Synthesis, crystal structure and impedance spectroscopy

21st Annual Conference of the German Crystallographic Society,

19. – 22. März **2013**, Freiberg.

S. Huber, C. Pompe, A. Pfitzner

Ion Conducting Alkali metal thioantimonates – Structure and Properties

14th European Conference on Solid State Chemistry

7. – 10. Juli **2013**, Bordeaux.

A.2 Definitionen

Angegebene Gütefaktoren der Einkristallstrukturanalyse:

$$R_{int} = \frac{\sum |F_o^2 - |\bar{F}_o|^2|}{\sum |F_o|^2}$$

$$R_\sigma = \frac{\sum \sigma(F_o^2)}{\sum |F_o^2|}$$

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

m = Anzahl der Reflexe, n = Anzahl der verfeinerten Parameter

Die in *Jana2006* verwendete Gewichtung:

Verfeinerung gegen F

$$w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|) + (uF_o)^2}$$

u = instability factor (in dieser Arbeit 0.01 bzw 0.02)

Verfeinerung gegen F^2

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

A.3 Anhang zu Kapitel 2

Werte der verwendeten Bauteile und Ersatzschaltbilder für die Darstellung der Impedanzspektren in Kapitel 2.

Bauteile:

Widerstand	$R = 1 \text{ k}\Omega$
Spule	$L = 1 \text{ mH}$
Kondensator	$C = 1 \text{ mF}$
CPE-Element	$C = 1 \text{ mF}, \alpha = 0.9$
Warburgdiffusion	$W = 1 \text{ }\Omega \text{ s}^{1/2}$

Ersatzschaltbilder:

R_1C_1	$R_1 = 1 \text{ k}\Omega, C_1 = 1 \text{ }\mu\text{F}$
$R_1-R_2C_2$	$R_1 = 0.5 \text{ k}\Omega, R_2 = 1 \text{ k}\Omega, C_2 = 1 \text{ }\mu\text{F}$
$R_1C_1-R_2C_2$	$R_1 = 1 \text{ k}\Omega, C_1 = 1 \text{ nF}, R_2 = 5 \text{ k}\Omega, C_2 = 1 \text{ }\mu\text{F}$
R_1C_1-W	$R_1 = 1 \text{ k}\Omega, C_1 = 1 \text{ nF}, W = 10 \text{ k}\Omega \text{ s}^{1/2}$
$L-R_1-R_2C_2$	$L = 130 \text{ mH}, R_1 = 50 \text{ k}\Omega, R_2 = 100 \text{ k}\Omega, C_2 = 200 \text{ pF}$

A.4 Anhang zu Kapitel 4

A.4.1 Anhang 4.2

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 44
 2Theta window : 0.040
 2Theta zeropoint : -0.0449 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P
 Spacegroup : P n a 21 (No. 33)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 7.9639
 Cell_B : 6.7854
 Cell_C : 10.0901

Refined cell parameters :
 Cell_A : 7.9639(8)
 Cell_B : 6.7853(6)
 Cell_C : 10.0901(11)
 Cell_Volume: 545.25(12)

Number of single indexed lines : 24
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.045(4)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	15.729	0	1	1	15.726	0.0034	37.5	5.6294	5.6306
2	17.555	0	0	2	17.565	-0.0099	30.4	5.0479	5.0451
3	19.291	1	1	1	19.290	0.0006	100.0	4.5974	4.5976
4	22.308	2	0	0	22.308	0.0003	47.8	3.9819	3.9819
5	27.413	2	1	1	27.411	0.0020	75.9	3.2509	3.2511
6	28.561	2	0	2	28.534	0.0262	25.0	3.1228	3.1257
		1	2	0	28.576	-0.0149			3.1212
7	29.948	1	2	1	29.942	0.0060	9.1	2.9813	2.9818
8	31.489	2	1	2	31.487	0.0016	18.6	2.8388	2.8389
9	31.730	1	1	3	31.722	0.0084	61.8	2.8177	2.8185
		0	2	2	31.759	-0.0280			2.8153
10	33.741	1	2	2	33.740	0.0008	54.5	2.6543	2.6543
11	35.556	0	0	4	35.561	-0.0045	15.1	2.5228	2.5225
12	36.308	3	1	0	36.310	-0.0022	9.8	2.4723	2.4722
13	37.412	2	1	3	37.394	0.0182	30.9	2.4018	2.4029
		3	1	1	37.423	-0.0108			2.4011
14	39.147	2	2	2	39.156	-0.0089	8.8	2.2993	2.2988
15	40.865	0	3	1	40.855	0.0102	7.0	2.2065	2.2070
16	42.396	2	0	4	42.383	0.0129	9.5	2.1303	2.1309
17	43.239	3	2	0	43.239	-0.0002	20.1	2.0907	2.0907
18	45.508	3	1	3	45.499	0.0083	20.8	1.9916	1.9920
		4	0	0	45.523	-0.0156			1.9910
19	46.243	1	2	4	46.236	0.0066	15.1	1.9617	1.9619
20	47.018	3	2	2	47.010	0.0081	46.9	1.9311	1.9314
		2	3	1	47.037	-0.0195			1.9303
21	48.441	4	1	1	48.456	-0.0158	20.3	1.8777	1.8771
		0	3	3	48.462	-0.0214			1.8769
22	49.153	4	0	2	49.156	-0.0031	16.8	1.8521	1.8520
23	49.883	1	3	3	49.879	0.0037	13.0	1.8267	1.8268
24	52.561	2	1	5	52.557	0.0039	19.7	1.7398	1.7399
25	53.429	4	0	3	53.436	-0.0074	6.4	1.7135	1.7133
26	53.980	2	3	3	53.966	0.0143	22.3	1.6973	1.6977
		3	3	1	53.987	-0.0075			1.6971
		0	4	0	54.013	-0.0337			1.6963
27	54.515	0	0	6	54.523	-0.0081	9.1	1.6819	1.6817
28	55.315	1	4	0	55.328	-0.0127	8.1	1.6595	1.6591
29	57.216	3	2	4	57.180	0.0357	18.3	1.6088	1.6097
		0	4	2	57.250	-0.0345			1.6079

30	59.056	3	1	5	59.041	0.0148	13.5	1.5630	1.5633
		4	0	4	59.061	-0.0051			1.5628
31	60.344	5	1	1	60.344	-0.0001	9.4	1.5326	1.5326
		3	3	3	60.349	-0.0049			1.5325
32	62.769	1	3	5	62.748	0.0215	8.1	1.4791	1.4796
		4	3	1	62.807	-0.0378			1.4783
33	66.342	2	3	5	66.311	0.0310	17.0	1.4079	1.4085
		5	1	3	66.326	0.0164			1.4082
		0	4	4	66.353	-0.0114			1.4077
34	67.420	1	1	7	67.396	0.0239	7.6	1.3880	1.3884
		4	1	5	67.453	-0.0332			1.3874
35	71.015	1	5	1	71.019	-0.0038	12.0	1.3262	1.3262
36	72.013	3	2	6	72.008	0.0046	8.8	1.3103	1.3104
		3	3	5	72.048	-0.0351			1.3098
37	73.218	6	1	1	73.204	0.0144	7.3	1.2917	1.2919
		5	3	1	73.227	-0.0083			1.2916
		4	4	0	73.249	-0.0305			1.2912
38	76.026	4	4	2	76.020	0.0064	6.0	1.2508	1.2509
39	77.584	5	1	5	77.582	0.0025	6.4	1.2295	1.2296
40	78.696	6	1	3	78.713	-0.0170	6.3	1.2149	1.2147
		5	3	3	78.736	-0.0392			1.2144
41	79.812	4	3	5	79.791	0.0212	6.8	1.2007	1.2010
		6	2	2	79.824	-0.0119			1.2006
42	85.274	6	3	1	85.253	0.0218	7.3	1.1372	1.1375
		3	5	3	85.279	-0.0042			1.1372
43	87.395	7	1	1	87.380	0.0155	8.2	1.1150	1.1152
		1	5	5	87.392	0.0030			1.1150
44	89.431	4	5	2	89.449	-0.0177	5.4	1.0948	1.0946
		5	2	6	89.456	-0.0243			1.0946

Average $\Delta(2\Theta) = 0.008$

Maximum $\Delta(2\Theta) = 0.035$ (peak 29) = $4.2 \cdot \text{average}$

Figure of Merit $F(30) = 49.3$ (0.007, 82)

Durbin-Watson serial correlation = 1.819 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \Delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 5.2152e-005$

Abbildung A.4.1.1 Reflexliste und Verfeinerung von Li_3SbS_3 .

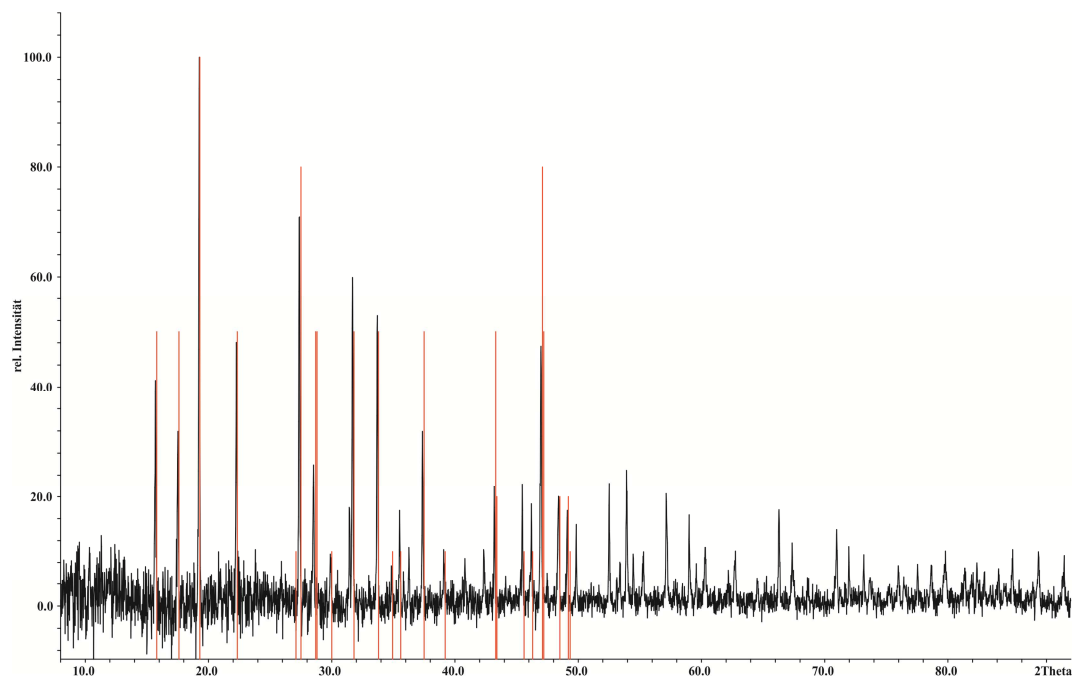


Abbildung A.4.1.2 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (schwarz) und den Reflexangaben des ICDD-Eintrags (PDF2[40-1328], rot)^[15] von Li_3SbS_3 .

Tabelle A.4.1.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für Li_3SbS_3 .

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.0166(2)	0.0157(2)	0.0149(2)	-0.0002(5)	-0.0012(6)	0.0012(1)
S1	0.022(1)	0.016(2)	0.015(1)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.000(1)
S2	0.0207(6)	0.0164(6)	0.0169(9)	-0.001(2)	0.001(2)	-0.0016(5)
S3	0.024(1)	0.015(2)	0.019(2)	0.001(1)	-0.002(1)	-0.002(1)
Li1	0.025(7)	0.035(8)	0.05(1)	0.007(7)	0.001(6)	0.004(6)
Li2	0.024(6)	0.026(6)	0.019(7)	-0.001(5)	-0.008(5)	0.002(5)
Li3	0.040(8)	0.020(6)	0.036(9)	-0.013(6)	-0.001(6)	0.004(6)

A.4.2 Anhang 4.3

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 44
 2Theta window : 0.030
 2Theta zeropoint : -0.0656 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B C
 Spacegroup : C 2/m (No. 12)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 12.7650
 Cell_B : 11.6195
 Cell_C : 9.2564
 Cell_Beta : 119.665

Refined cell parameters :
 Cell_A : 12.7650(15)
 Cell_B : 11.6195(8)
 Cell_C : 9.2564(9)
 Cell_Beta : 119.665(6)
 Cell_Volume: 1193.00(23)

Number of single indexed lines : 30
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.066(3)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	10.994	0	0	1	10.991	0.0028	57.5	8.0413	8.0433
		1	1	0	11.019	-0.0248			8.0232
2	18.829	0	2	1	18.827	0.0016	24.3	4.7092	4.7096
3	19.831	-2	0	2	19.829	0.0025	32.0	4.4733	4.4739
4	20.856	-1	1	2	20.849	0.0073	41.0	4.2558	4.2573
5	22.163	2	2	0	22.141	0.0219	11.9	4.0077	4.0116
6	23.539	2	0	1	23.546	-0.0066	17.3	3.7764	3.7754
7	24.323	1	3	0	24.322	0.0011	21.5	3.6565	3.6566
8	25.260	3	1	0	25.257	0.0026	12.4	3.5229	3.5233
9	28.152	1	1	2	28.133	0.0188	11.2	3.1673	3.1694
		2	2	1	28.166	-0.0147			3.1657
10	28.374	-4	0	1	28.358	0.0152	21.3	3.1430	3.1446
		1	3	1	28.389	-0.0158			3.1413
11	30.924	-3	1	3	30.929	-0.0049	13.1	2.8894	2.8889
12	31.206	-3	3	1	31.214	-0.0079	8.8	2.8639	2.8632
13	32.247	4	0	0	32.256	-0.0094	10.5	2.7738	2.7730
14	32.891	-3	3	2	32.891	-0.0002	100.0	2.7209	2.7209
15	33.345	2	0	2	33.345	0.0001	60.3	2.6849	2.6849
16	34.830	2	4	0	34.837	-0.0069	9.2	2.5738	2.5733
17	35.762	1	3	2	35.753	0.0084	9.2	2.5088	2.5094
18	38.032	-3	3	3	38.049	-0.0163	5.6	2.3641	2.3631
19	38.207	0	4	2	38.188	0.0191	12.1	2.3537	2.3548
		-1	3	3	38.219	-0.0120			2.3530
20	43.328	-4	2	4	43.308	0.0207	9.3	2.0866	2.0875
		-5	3	1	43.344	-0.0159			2.0859

21	47.174	5	3	0	47.176	-0.0016	43.0	1.9251	1.9250
22	47.521	-6	0	4	47.526	-0.0044	26.4	1.9118	1.9116
23	47.887	1	5	2	47.863	0.0236	56.5	1.8981	1.8989
		-1	3	4	47.901	-0.0141			1.8975
24	49.479	-5	3	4	49.490	-0.0110	13.2	1.8407	1.8403
25	50.632	-2	0	5	50.618	0.0148	5.3	1.8014	1.8019
		4	4	1	50.652	-0.0200			1.8007
26	51.377	-2	6	2	51.371	0.0061	6.2	1.7770	1.7772
27	51.520	-4	4	4	51.523	-0.0031	10.8	1.7724	1.7723
28	53.376	-6	4	2	53.363	0.0128	5.9	1.7151	1.7155
29	55.979	-7	3	3	55.967	0.0115	15.5	1.6413	1.6417
		1	7	0	55.968	0.0110			1.6416
		-7	3	2	55.998	-0.0195			1.6408
30	56.326	-1	7	1	56.325	0.0004	5.4	1.6321	1.6321
31	58.730	2	6	2	58.738	-0.0088	29.9	1.5709	1.5706
32	59.168	-1	7	2	59.162	0.0058	4.5	1.5603	1.5604
		6	4	0	59.195	-0.0271			1.5596
33	59.922	-4	0	6	59.914	0.0083	11.0	1.5424	1.5426
34	68.976	-6	6	4	68.972	0.0042	15.7	1.3604	1.3605
35	69.268	-8	0	6	69.249	0.0188	5.1	1.3554	1.3557
		2	8	1	69.256	0.0118			1.3556
36	70.042	4	0	4	70.031	0.0104	10.1	1.3423	1.3425
		-7	3	6	70.069	-0.0275			1.3418
37	71.444	-2	4	6	71.433	0.0106	4.6	1.3193	1.3195
		-2	6	5	71.454	-0.0105			1.3192
38	78.063	-3	9	2	78.063	0.0002	8.8	1.2232	1.2232
39	78.262	-8	6	2	78.256	0.0058	8.2	1.2206	1.2207
40	79.023	7	3	2	79.015	0.0079	24.1	1.2107	1.2108
		-10	2	2	79.033	-0.0103			1.2106
		-9	3	6	79.034	-0.0110			1.2106
41	79.349	-4	6	6	79.347	0.0028	11.2	1.2066	1.2066
42	80.109	1	3	6	80.103	0.0065	9.8	1.1970	1.1971
		-7	7	4	80.106	0.0040			1.1971
43	87.309	5	9	0	87.312	-0.0032	9.5	1.1159	1.1158
44	88.562	4	6	4	88.563	-0.0016	7.5	1.1033	1.1033

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.022 (peak 5) = 3.0 * average

Figure of Merit F(30) = 23.5 (0.008, 161)

Durbin-Watson serial correlation = 1.583 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 6.231e-005

Abbildung A.4.2.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$.

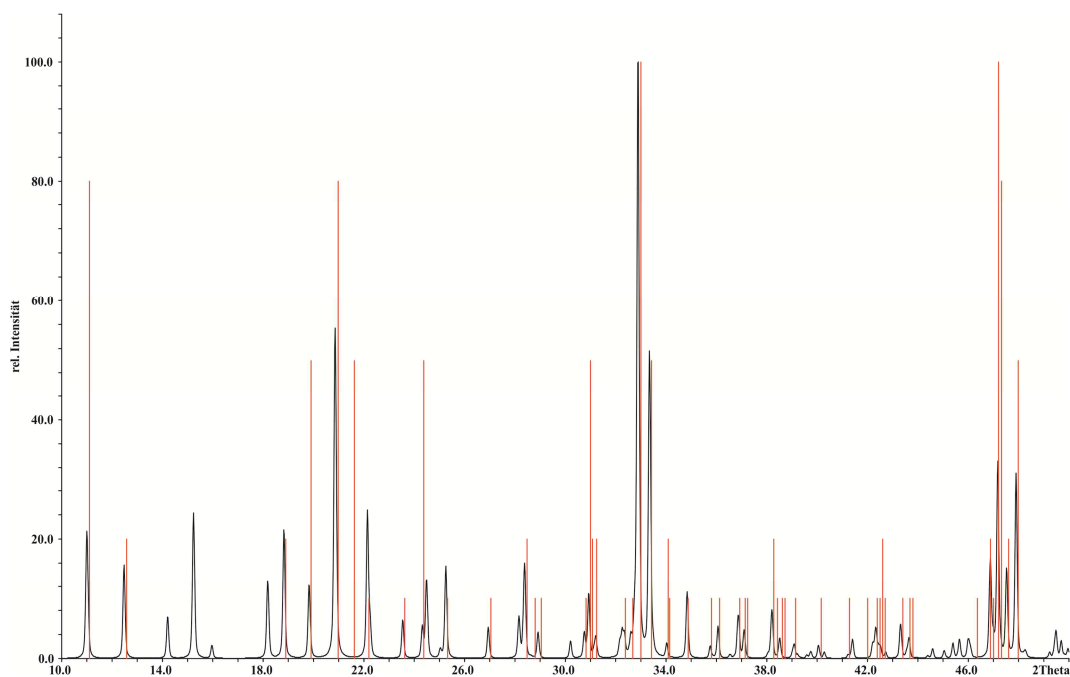


Abbildung A.4.2.2 Vergleich von berechnetem Pulverdiffraktogramm (schwarz) und den Reflexangaben des ICDD-Eintrags (PDF2[40-1332], rot)^[15] von $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$.

Tabelle A.4.2.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.0173(2)	0.0190(2)	0.0182(3)	0	0.0088(2)	0
Sb21*						
Sb22*						
Sb3/Li4	0.0189(7)	0.0187(7)	0.0195(8)	0	0.0093(6)	0
S1	0.0163(6)	0.0198(7)	0.0179(8)	0	0.0074(6)	0
S2	0.00259(8)	0.0215(7)	0.0229(9)	0	0.0084(7)	0
S3	0.0210(5)	0.0433(7)	0.0202(6)	-0.0071(5)	0.0072(5)	0.0090(5)
S4	0.0185(6)	0.0202(5)	0.0192(6)	-0.0002(4)	0.0083(5)	0.0022(4)
S5	0.0219(8)	0.0334(9)	0.0220(9)	0	0.0106(7)	0
Li1	0.033(9)	0.037(9)	0.023(9)	0	0.023(8)	0
Li2	0.029(4)	0.026(4)	0.023(5)	0.005(3)	0.007(4)	0.004(3)
Li3	0.022(6)	0.032(6)	0.012(6)	0	-0.006(5)	0

* Die Splitposition Sb21/Sb22 wurde nur isotrop verfeinert.

A.4.3 Anhang 4.4

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 37
 2Theta window : 0.040
 2Theta zeropoint : -0.1348 (refineable)

Symmetry : Trigonal_H R
 Spacegroup : R -3 (No. 148)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 13.9075
 Cell_C : 9.2105

Refined cell parameters :
 Cell_A : 13.9075(19)
 Cell_C : 9.2105(10)
 Cell_Volume: 1542.8(4)

Number of single indexed lines : 36
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.135(4)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.090	1	0	1	12.087	0.0033	34.0	7.3144	7.3164
2	12.724	1	1	0	12.720	0.0038	14.4	6.9517	6.9537
3	17.579	0	2	1	17.581	-0.0029	16.9	5.0412	5.0404
4	20.628	0	1	2	20.632	-0.0041	41.7	4.3024	4.3015
5	21.791	2	1	1	21.760	0.0313	29.6	4.0753	4.0810
6	22.106	3	0	0	22.124	-0.0177	26.5	4.0179	4.0147
7	25.608	2	2	0	25.600	0.0082	17.1	3.4758	3.4769
8	28.405	1	3	1	28.398	0.0068	25.7	3.1396	3.1403
9	31.818	1	1	3	31.836	-0.0182	7.4	2.8102	2.8086
10	33.102	3	1	2	33.102	-0.0009	100.0	2.7041	2.7040
11	33.838	3	2	1	33.842	-0.0036	6.4	2.6469	2.6466
12	34.084	4	1	0	34.085	-0.0010	15.5	2.6283	2.6283
13	35.591	0	4	2	35.595	-0.0037	5.1	2.5204	2.5202
14	36.824	3	0	3	36.825	-0.0003	6.4	2.4388	2.4388
15	37.939	2	3	2	37.944	-0.0049	5.4	2.3697	2.3694
16	38.589	0	5	1	38.602	-0.0138	5.3	2.3313	2.3305
17	39.119	2	2	3	39.110	0.0081	5.2	2.3009	2.3014
18	40.810	2	4	1	40.804	0.0062	5.0	2.2094	2.2097
19	47.093	5	2	0	47.082	0.0109	36.3	1.9282	1.9286

20	47.952	1	3	4	47.946	0.0060	29.5	1.8956	1.8959
21	49.813	4	0	4	49.813	-0.0001	6.2	1.8291	1.8291
22	50.095	3	4	2	50.107	-0.0118	4.2	1.8195	1.8190
23	51.623	3	2	4	51.629	-0.0060	5.4	1.7691	1.7689
24	53.672	6	1	2	53.681	-0.0096	3.8	1.7063	1.7060
25	54.188	7	0	1	54.186	0.0022	3.0	1.6913	1.6913
26	56.279	5	2	3	56.286	-0.0066	6.7	1.6333	1.6331
27	57.084	3	1	5	57.048	0.0360	7.3	1.6122	1.6131
		5	3	2	57.099	-0.0144			1.6118
28	58.762	2	6	2	58.758	0.0034	21.2	1.5701	1.5702
29	60.242	0	0	6	60.238	0.0037	3.5	1.5350	1.5351
30	64.999	3	0	6	64.990	0.0085	2.2	1.4337	1.4338
31	66.607	1	5	5	66.629	-0.0222	2.7	1.4029	1.4025
32	69.481	6	2	4	69.465	0.0157	7.0	1.3517	1.3520
33	71.072	4	1	6	71.058	0.0134	2.6	1.3253	1.3255
34	78.497	9	1	2	78.486	0.0108	10.6	1.2175	1.2176
35	79.768	5	2	6	79.784	-0.0168	8.0	1.2013	1.2011
36	87.528	9	3	0	87.544	-0.0159	3.2	1.1137	1.1135
37	88.199	6	5	4	88.181	0.0176	7.4	1.1069	1.1071

Average delta(2Theta) = 0.009

Maximum delta(2Theta) = 0.031 (peak 5) = 3.5 * average

Figure of Merit F(30) = 57.9 (0.007, 70)

Durbin-Watson serial correlation = 2.079 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 8.8016e-005

Abbildung A.4.3.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$.

Tabelle A.4.3.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1/Li1	0.0277(2)	0.0201(2)	0.0228(2)	0.00528(8)	0.00607(8)	0.0145(1)
S1	0.0229(4)	0.0206(4)	0.0252(6)	-0.0002(3)	0.0016(3)	0.0118(3)
S2	0.0250(4)	0.0229(4)	0.0233(5)	0.0008(3)	-0.0004(3)	0.0125(3)
Li2	0.034(4)	0.040(4)	0.033(5)	-0.005(3)	-0.008(3)	0.018(3)
Li3	0.047(6)	0.047*	0.03(1)	0	0	0.023**

* $U_{11}=U_{22}$ ** $U_{12}=0.5 \cdot U_{11}$

A.4.4 Anhang 4.5

Wavelength : 1.540598

Number of accepted peaks : 8

2Theta window : 0.020

2Theta zeropoint : -0.0437 (refineable)

Symmetry : Cubic F

Spacegroup : F m -3 m (No. 225)

Initial cell parameters :

Cell_A : 5.5666

Refined cell parameters :

Cell_A : 5.5666(5)

Cell_Volume: 172.49(3)

Number of single indexed lines : 8

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.044(6)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	27.743	1	1	1	27.735	0.0074	13.0	3.2130	3.2139
2	32.132	2	0	0	32.134	-0.0019	100.0	2.7834	2.7833
3	46.084	2	2	0	46.083	0.0016	86.3	1.9680	1.9681

4	54.637	3	1	1	54.639	-0.0018	17.3	1.6784	1.6784
5	57.283	2	2	2	57.287	-0.0041	34.5	1.6070	1.6069
6	67.211	4	0	0	67.218	-0.0061	11.8	1.3918	1.3916
7	76.460	4	2	0	76.465	-0.0045	41.8	1.2448	1.2447
8	85.372	4	2	2	85.363	0.0096	24.0	1.1362	1.1363

Average delta(2Theta) = 0.005
 Maximum delta(2Theta) = 0.010 (peak 8) = 2.1 * average
 Figure of Merit F(8) = 192.2 (0.005, 9)
 Durbin-Watson serial correlation = 1.380 (not significant)
 Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 4.9887e-005

Abbildung A.4.4.1 Reflexliste und Verfeinerung von LiSbS₂-cF8.

Tabelle A.4.4.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in Å²) für LiSbS₂-cF8.

	U_{11}^*	U_{22}^*	U_{33}^*	U_{23}^{**}	U_{13}^{**}	U_{12}^{**}
Sb1/Li1	0.0470	0.0470	0.0470	0	0	0
S1	0.0575	0.0575	0.0575	0	0	0

* $U_{11}=U_{22}=U_{33}=U_{eq}$ ** $U_{23}=U_{13}=U_{12}=0$

A.4.5 Anhang 4.6

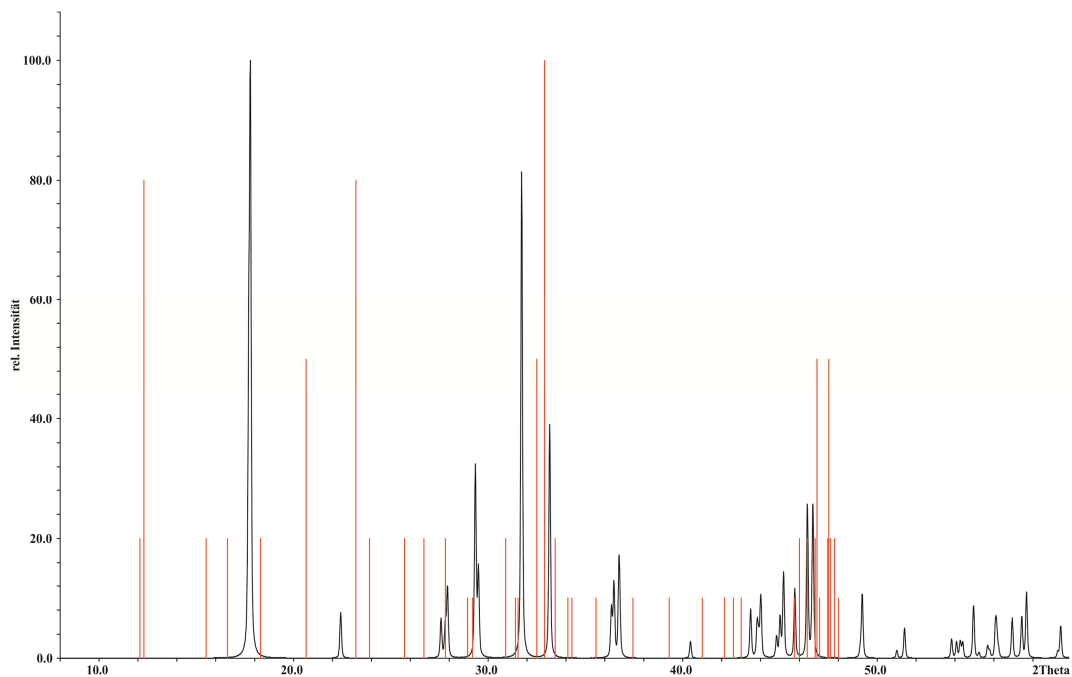


Abbildung A.4.5.1 Vergleich von berechnetem Pulverdiffraktogramm (schwarz) und den Reflexangaben des ICDD-Eintrags (PDF2[40-1331], rot)^[15] von LiSbS₂-mC16.

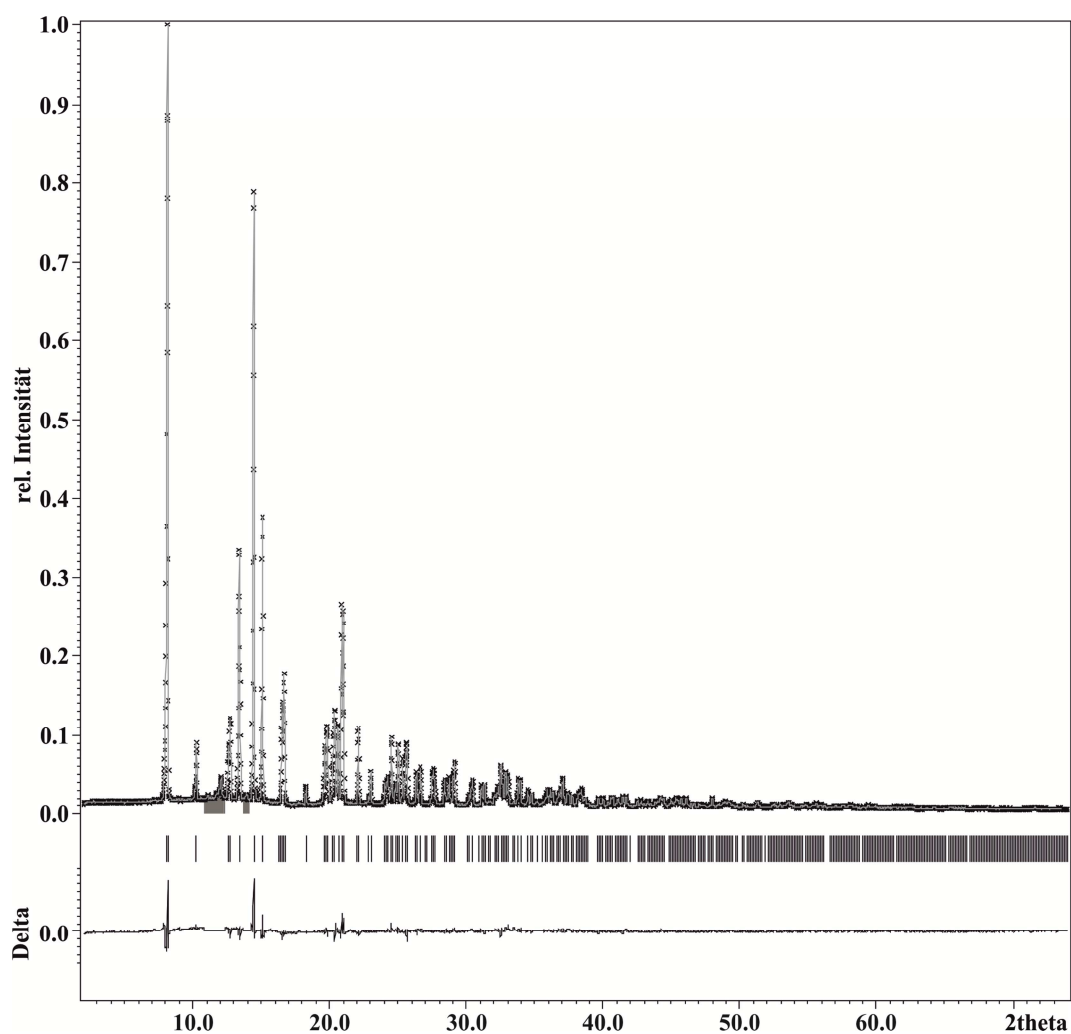


Abbildung A.4.5.2 Gemessenes und gefittetes Diffraktogramm von $\text{LiSbS}_2\text{-}mC16$. Dargestellt sind die Messpunkte (x), der Fit (graue Linie) und das Differenzprofil. Die grauen Bereiche markieren die für die Verfeinerung ausgeklammerten 2θ -Bereiche.

Tabelle A.4.5.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{LiSbS}_2\text{-}mC16$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.013(3)	0.012(4)	0.017(3)	0	0.009(3)	0
S1	0.019(9)	0.02(1)	0.016(8)	-0.01(1)	0.010(8)	-0.004(9)

A.4.6 Anhang 4.7

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 78
 2Theta window : 0.050
 2Theta zeropoint : -0.0382 (refineable)

Symmetry : Triclinic P
 Spacegroup : P -1 (No. 2)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 8.8440
 Cell_B : 12.0090
 Cell_C : 15.3860
 Cell_Alpha : 79.880

Anhang

Cell_Beta : 73.410
Cell_Gamma : 77.760

Refined cell parameters :

Cell_A : 8.842(5)
Cell_B : 12.009(7)
Cell_C : 15.388(12)
Cell_Alpha : 79.88(6)
Cell_Beta : 73.43(4)
Cell_Gamma : 77.78(4)
Cell_Volume: 1518.9(24)

Number of single indexed lines : 25

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.039(15)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	6.034	0	0	1	6.034	0.0001	25.0	14.6363	14.6365
2	11.592	1	1	1	11.596	-0.0040	6.7	7.6278	7.6252
3	12.088	0	0	2	12.084	0.0039	2.4	7.3159	7.3183
4	14.040	-1	1	0	14.058	-0.0178	18.7	6.3027	6.2948
5	14.574	1	-1	1	14.578	-0.0041	16.8	6.0729	6.0712
6	15.697	0	2	1	15.656	0.0413	11.6	5.6410	5.6558
7	16.014	-1	1	1	16.009	0.0050	26.6	5.5300	5.5317
8	17.011	1	2	0	16.992	0.0188	5.4	5.2081	5.2138
		0	-2	1	17.051	-0.0402			5.1959
9	18.386	1	1	3	18.429	-0.0424	3.3	4.8215	4.8105
10	19.734	-1	1	2	19.728	0.0066	35.2	4.4951	4.4966
11	20.582	2	0	1	20.548	0.0344	4.1	4.3118	4.3189
		0	-1	3	20.568	0.0140			4.3147
		0	-2	2	20.610	-0.0280			4.3060
12	21.085	2	1	2	21.122	-0.0372	11.2	4.2101	4.2028
13	21.631	2	0	2	21.600	0.0307	4.4	4.1051	4.1108
14	22.293	0	2	3	22.265	0.0278	4.4	3.9847	3.9896
15	24.305	0	0	4	24.305	0.0001	21.9	3.6591	3.6591
16	24.453	0	-3	1	24.412	0.0404	58.3	3.6373	3.6433
		-1	1	3	24.451	0.0018			3.6376
17	25.305	2	2	3	25.297	0.0075	44.5	3.5168	3.5178
18	25.606	1	2	4	25.650	-0.0440	49.1	3.4761	3.4702
19	26.543	-2	-2	1	26.537	0.0059	100.0	3.3555	3.3562
		1	-1	4	26.544	-0.0015			3.3553
		1	-2	3	26.554	-0.0117			3.3541
20	27.974	2	0	4	27.953	0.0207	3.8	3.1870	3.1893
21	28.216	2	-2	1	28.207	0.0091	17.9	3.1602	3.1612
		-1	-2	3	28.215	0.0012			3.1603
22	29.411	2	-2	2	29.400	0.0108	13.0	3.0345	3.0356
23	30.381	-1	-1	4	30.357	0.0240	50.1	2.9397	2.9420
		0	-2	4	30.383	-0.0014			2.9396
24	30.582	0	1	5	30.533	0.0488	19.2	2.9209	2.9255
		1	4	2	30.536	0.0456			2.9252
25	31.606	-2	0	3	31.570	0.0368	95.0	2.8285	2.8317
		2	1	5	31.606	0.0002			2.8285
		3	2	2	31.613	-0.0063			2.8280
		0	4	2	31.613	-0.0071			2.8279
26	31.711	3	1	3	31.687	0.0239	75.9	2.8194	2.8215
		3	1	0	31.726	-0.0145			2.8181
		2	3	4	31.761	-0.0497			2.8151
27	31.995	1	-1	5	32.002	-0.0073	40.0	2.7950	2.7944
		0	-4	1	32.043	-0.0480			2.7910
28	33.993	1	3	5	33.999	-0.0057	10.9	2.6352	2.6348
		3	1	4	34.016	-0.0227			2.6335
29	34.412	2	4	0	34.373	0.0388	12.8	2.6041	2.6069
30	35.069	1	-4	1	35.023	0.0460	4.2	2.5567	2.5600
		1	4	4	35.059	0.0106			2.5575
		3	0	4	35.091	-0.0218			2.5552
31	35.428	-1	1	5	35.403	0.0248	10.2	2.5317	2.5334
32	37.103	3	3	4	37.089	0.0136	3.4	2.4211	2.4220
33	37.760	3	2	5	37.755	0.0047	1.9	2.3805	2.3808
		1	-1	6	37.778	-0.0184			2.3794
		1	5	2	37.796	-0.0364			2.3783
		3	-1	4	37.805	-0.0452			2.3778
34	39.008	-3	1	2	39.038	-0.0303	13.0	2.3072	2.3055
35	39.318	3	4	1	39.347	-0.0291	18.0	2.2897	2.2880

36	39.553	2	4	5	39.534	0.0198	3.0	2.2766	2.2777
		-2	-2	4	39.536	0.0175			2.2776
		1	-4	3	39.565	-0.0116			2.2760
37	39.982	-1	-5	1	39.997	-0.0150	2.2	2.2532	2.2524
38	41.211	0	3	6	41.174	0.0370	5.0	2.1888	2.1906
		1	-3	5	41.188	0.0230			2.1899
		-3	0	3	41.248	-0.0367			2.1869
		4	1	1	41.254	-0.0433			2.1866
39	42.651	-1	-5	2	42.619	0.0322	4.8	2.1182	2.1197
		-3	1	3	42.632	0.0192			2.1191
		4	1	0	42.643	0.0074			2.1185
40	43.173	-3	-4	1	43.151	0.0223	13.3	2.0937	2.0948
		-2	-3	4	43.198	-0.0252			2.0926
41	43.979	-2	3	4	43.946	0.0331	15.2	2.0572	2.0587
		4	0	4	44.020	-0.0403			2.0554
42	44.193	0	2	7	44.145	0.0478	26.8	2.0478	2.0499
		4	-1	2	44.223	-0.0302			2.0464
		1	3	7	44.242	-0.0486			2.0456
43	44.404	-3	3	1	44.354	0.0498	12.2	2.0385	2.0407
		4	-1	1	44.362	0.0412			2.0403
		1	5	5	44.390	0.0141			2.0391
		1	-5	2	44.429	-0.0252			2.0374
		2	-3	5	44.440	-0.0367			2.0369
44	44.783	3	-3	3	44.746	0.0369	6.6	2.0221	2.0237
		2	5	5	44.809	-0.0264			2.0210
45	45.318	1	6	1	45.339	-0.0212	3.1	1.9995	1.9986
46	45.910	3	1	7	45.870	0.0401	7.2	1.9751	1.9767
		-2	-5	2	45.918	-0.0081			1.9748
		-3	-3	3	45.947	-0.0372			1.9736
47	46.458	4	0	5	46.427	0.0308	21.2	1.9531	1.9543
		1	6	3	46.435	0.0232			1.9540
		3	4	6	46.463	-0.0046			1.9529
		-3	3	2	46.485	-0.0274			1.9520
48	46.716	4	4	2	46.675	0.0416	9.3	1.9429	1.9445
		0	3	7	46.698	0.0183			1.9436
		0	5	5	46.710	0.0067			1.9431
		2	6	2	46.717	-0.0009			1.9428
		4	4	3	46.739	-0.0223			1.9420
		0	6	0	46.756	-0.0395			1.9413
49	46.935	1	-5	3	46.933	0.0026	10.1	1.9343	1.9344
		2	-4	4	46.959	-0.0240			1.9334
50	47.291	1	-4	5	47.268	0.0228	8.4	1.9206	1.9215
		-4	1	1	47.289	0.0017			1.9207
		2	6	3	47.297	-0.0062			1.9204
		1	1	8	47.340	-0.0490			1.9187
51	48.129	4	2	6	48.135	-0.0058	21.8	1.8891	1.8889
		2	-5	1	48.137	-0.0085			1.8888
		1	5	6	48.145	-0.0163			1.8885
		2	6	0	48.152	-0.0232			1.8882
		2	5	6	48.156	-0.0267			1.8881
52	48.839	0	-5	4	48.822	0.0175	6.9	1.8633	1.8639
		2	-3	6	48.859	-0.0198			1.8626
53	50.098	1	-1	8	50.069	0.0286	12.9	1.8194	1.8203
		-3	-4	3	50.097	0.0001			1.8194
		3	-3	5	50.107	-0.0091			1.8191
		-2	-6	1	50.110	-0.0125			1.8189
		-2	2	6	50.114	-0.0163			1.8188
54	50.493	0	4	7	50.460	0.0331	3.6	1.8060	1.8071
		-3	-3	4	50.478	0.0158			1.8065
		2	-4	5	50.519	-0.0256			1.8052
		3	6	2	50.538	-0.0447			1.8045
55	50.827	1	-6	1	50.788	0.0392	3.4	1.7949	1.7962
		-1	6	2	50.846	-0.0187			1.7943
		3	-4	3	50.852	-0.0249			1.7941
		1	6	5	50.866	-0.0392			1.7937
56	51.027	4	5	3	51.063	-0.0361	4.2	1.7884	1.7872
		-3	-1	5	51.067	-0.0401			1.7871
57	51.263	2	-5	3	51.251	0.0128	5.3	1.7807	1.7811
		-1	-2	7	51.255	0.0086			1.7810
58	51.933	-2	5	3	51.884	0.0496	5.0	1.7593	1.7608
		5	1	3	51.907	0.0268			1.7601
		5	2	3	51.922	0.0119			1.7597
		4	4	6	51.945	-0.0115			1.7589
		4	1	7	51.950	-0.0163			1.7588
		5	2	2	51.977	-0.0440			1.7579
59	52.637	3	6	0	52.619	0.0176	7.1	1.7374	1.7379
		5	2	4	52.668	-0.0314			1.7364

60	52.937	4	-3	2	52.673	-0.0359	4.2	1.7283	1.7363				
		-2	-4	5	52.948	-0.0113			1.7279				
		5	0	2	52.964	-0.0269			1.7275				
61	54.216	-3	3	4	52.965	-0.0276	4.5	1.6905	1.7274				
		-2	1	7	54.178	0.0374			1.6916				
		5	2	5	54.194	0.0214			1.6911				
		1	7	3	54.212	0.0039			1.6906				
62	54.666	3	5	7	54.232	-0.0161	6.0	1.6776	1.6900				
		-1	-5	5	54.633	0.0335			1.6786				
		-4	-4	2	54.648	0.0181			1.6781				
		2	-2	8	54.665	0.0017			1.6777				
		-4	3	1	54.667	-0.0007			1.6776				
		2	7	1	54.671	-0.0042			1.6775				
		2	-4	6	54.687	-0.0205			1.6770				
		2	7	3	54.691	-0.0243			1.6769				
		-2	-1	7	54.692	-0.0251			1.6769				
		0	7	1	54.700	-0.0336			1.6767				
		63	55.200	0	7	0			55.152	0.0480	4.4	1.6626	1.6640
4	4			7	55.160	0.0406	1.6638						
5	3			5	55.196	0.0040	1.6628						
-3	-5			3	55.239	-0.0387	1.6616						
-1	-1			8	55.242	-0.0420	1.6615						
64	55.689	5	-4	3	55.678	0.0115	4.2	1.6492	1.6495				
		1	7	4	55.735	-0.0459			1.6479				
		65	56.037	4	2	8			56.000	0.0372	4.0	1.6398	1.6408
3	-4			5	56.012	0.0256	1.6405						
4	-1			7	56.019	0.0187	1.6403						
-4	0			4	56.022	0.0150	1.6402						
-4	-5			1	56.057	-0.0192	1.6393						
5	3			0	56.058	-0.0203	1.6392						
0	1			9	56.084	-0.0463	1.6385						
66	56.497			5	2	6	56.457	0.0405	2.2	1.6275			1.6286
		3	1	9	56.461	0.0358	1.6285						
		4	6	2	56.531	-0.0339	1.6266						
		0	0	9	56.544	-0.0465	1.6263						
		3	7	3	57.511	0.0093	3.1	1.6010			1.6012		
68	58.335	0	-3	8	58.291	0.0439	1.3	1.5805	1.5816				
		3	7	4	58.306	0.0293			1.5813				
		0	-7	2	58.316	0.0192			1.5810				
		5	0	6	58.319	0.0165			1.5809				
		-1	7	0	58.324	0.0114			1.5808				
		3	5	8	58.331	0.0036			1.5806				
		4	-4	2	58.332	0.0027			1.5806				
		3	-2	8	58.336	-0.0008			1.5805				
		-2	-4	6	58.350	-0.0151			1.5802				
		69	59.321	-5	-1	2			59.277	0.0442	3.8	1.5566	1.5577
				4	-4	3			59.305	0.0160			1.5570
				5	4	6			59.339	-0.0177			1.5562
				-4	-3	4			59.355	-0.0339			1.5558
		70	59.874	3	-5	4			59.828	0.0456	1.5	1.5435	1.5446
3	7			5	59.831	0.0426	1.5445						
5	1			7	59.843	0.0302	1.5443						
-5	0			2	59.856	0.0174	1.5440						
-5	-2			2	59.860	0.0135	1.5439						
-4	4			1	59.861	0.0123	1.5438						
71	60.522			-1	1	9	60.547	-0.0242	3.7	1.5285			1.5280
		1	1	10	60.549	-0.0270	1.5279						
72	64.342	5	6	2	64.319	0.0229	1.2	1.4467	1.4472				
		-5	3	0	64.342	0.0003			1.4467				
		-1	-8	1	64.384	-0.0420			1.4459				
		-5	2	2	64.389	-0.0470			1.4458				
		73	64.976	6	1	5			64.928	0.0489	1.5	1.4341	1.4351
3	7			7	64.935	0.0415	1.4349						
3	8			3	64.937	0.0394	1.4349						
2	-3			9	64.960	0.0165	1.4344						
5	6			5	64.976	-0.0001	1.4341						
3	8			2	65.003	-0.0263	1.4336						
74	66.127			3	-5	6	66.127	-0.0006	2.0	1.4119			1.4119
				3	-1	10	66.132	-0.0058					1.4118
75	68.495	1	5	10	68.467	0.0274	2.5	1.3688	1.3693				
		-6	-1	1	68.521	-0.0258			1.3683				
		-1	8	3	68.531	-0.0359			1.3681				
		2	-6	6	68.542	-0.0474			1.3679				
		76	69.474	5	0	9			69.450	0.0239	1.5	1.3519	1.3523
-5	4			0	69.459	0.0147	1.3521						
-1	-8			3	69.478	-0.0038	1.3518						
1	-8			2	69.503	-0.0289	1.3514						

77	71.974	-4	3	6	71.940	0.0344	1.7	1.3109	1.3115
		4	-6	2	71.955	0.0196			1.3112
		-5	-5	3	71.970	0.0044			1.3110
		-3	-7	4	71.988	-0.0138			1.3107
78	72.911	4	-5	6	72.861	0.0496	2.0	1.2964	1.2971
		-3	6	5	72.872	0.0387			1.2970
		6	5	0	72.913	-0.0025			1.2963
		6	6	3	72.914	-0.0033			1.2963
		-4	-4	6	72.915	-0.0048			1.2963
		2	-6	7	72.930	-0.0199			1.2961
		-2	-3	9	72.954	-0.0436			1.2957
-1	-8	4	72.958	-0.0472	1.2957				

Average $\delta(2\theta) = 0.014$

Maximum $\delta(2\theta) = 0.046$ (peak 24) = $3.2 * \text{average}$

Figure of Merit $F(30) = 10.1$ (0.016, 192)

Durbin-Watson serial correlation = 2.068 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \delta(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 0.00021545$

Abbildung A.4.6.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$.

Tabelle A.4.6.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.0099(4)	0.0099(5)	0.0157(5)	-0.0031(4)	-0.0031(4)	-0.0037(4)
Sb2	0.0116(4)	0.0088(5)	0.0125(4)	-0.0002(3)	-0.0033(4)	-0.0029(4)
Sb3	0.0122(4)	0.0074(5)	0.0123(4)	-0.0017(3)	-0.0043(4)	-0.0020(4)
Sb4	0.0120(4)	0.0083(5)	0.0122(4)	-0.0003(3)	-0.0034(4)	-0.0026(4)
Sb5	0.0119(4)	0.0083(5)	0.0136(4)	-0.0015(3)	-0.0046(4)	-0.0024(4)
Sb6	0.0132(4)	0.0117(5)	0.0129(4)	-0.0014(4)	-0.0049(4)	-0.0016(4)
Sb7	0.0114(4)	0.0105(5)	0.0112(4)	0.0001(4)	-0.0041(4)	-0.0023(4)
Sb8	0.0135(4)	0.0133(5)	0.0126(4)	-0.0013(4)	-0.0020(4)	-0.0038(4)
Sb9	0.0132(4)	0.0110(5)	0.0108(4)	-0.0006(4)	-0.0031(4)	-0.0022(4)
Sb10	0.0113(4)	0.0120(5)	0.0102(4)	0.0001(4)	-0.0030(4)	-0.0035(4)
Sb11	0.0137(4)	0.0102(5)	0.0128(4)	-0.0004(4)	-0.0040(4)	-0.0031(4)
S1	0.011(2)	0.012(2)	0.014(2)	-0.000(1)	-0.006(1)	-0.002(1)
S2	0.015(2)	0.009(2)	0.010(2)	0.000(1)	-0.004(1)	-0.003(1)
S3	0.012(2)	0.010(2)	0.010(2)	0.001(1)	-0.006(1)	-0.001(1)
S4	0.011(2)	0.016(2)	0.014(2)	0.003(1)	-0.006(1)	-0.004(1)
S5	0.008(1)	0.016(2)	0.011(2)	-0.003(1)	-0.004(1)	-0.002(1)
S6	0.008(1)	0.012(2)	0.010(2)	-0.002(1)	-0.004(1)	-0.003(1)
S7	0.011(2)	0.016(2)	0.019(2)	0.001(1)	-0.004(1)	-0.003(1)
S8	0.011(2)	0.011(2)	0.019(2)	-0.004(1)	-0.005(1)	0.000(1)
S9	0.021(2)	0.013(2)	0.010(2)	0.002(1)	-0.005(1)	-0.004(2)
S10	0.017(2)	0.012(2)	0.013(2)	-0.002(1)	-0.006(1)	-0.004(1)
S11	0.013(2)	0.014(2)	0.010(2)	-0.003(1)	-0.003(1)	-0.002(1)
S12	0.013(2)	0.016(2)	0.015(2)	0.004(1)	-0.006(1)	-0.005(1)
S13	0.012(2)	0.017(2)	0.024(2)	-0.007(2)	-0.005(1)	-0.005(2)
S14	0.011(2)	0.011(2)	0.010(2)	0.001(1)	-0.003(1)	-0.005(1)
S15	0.013(2)	0.013(2)	0.013(2)	-0.003(1)	-0.005(1)	-0.007(2)
S16	0.015(2)	0.015(2)	0.009(2)	0.004(1)	-0.005(1)	-0.004(1)
S17	0.012(2)	0.012(2)	0.021(2)	-0.004(1)	-0.003(2)	-0.007(2)
S18	0.010(2)	0.010(2)	0.025(2)	-0.005(1)	-0.003(2)	-0.006(1)

Anhang

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 78
 2Theta window : 0.100
 2Theta zeropoint : -0.0488 (refineable)

Symmetry : Triclinic P
 Spacegroup : P -1 (No. 2)

Initial cell parameters :

Cell_A : 4.0938
 Cell_B : 6.6420
 Cell_C : 14.7560
 Cell_Alpha : 96.670
 Cell_Beta : 90.860
 Cell_Gamma : 107.370

Refined cell parameters :

Cell_A : 4.0937(21)
 Cell_B : 6.642(3)
 Cell_C : 14.758(9)
 Cell_Alpha : 96.67(4)
 Cell_Beta : 90.80(4)
 Cell_Gamma : 107.45(4)
 Cell_Volume: 379.7(4)

Number of single indexed lines : 29
 Number of unindexed lines : 9

2Theta zeropoint : -0.058(17)

Final 2Theta window : 0.1000

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	6.052	0	0	1	6.033	0.0193	25.0	14.5923	14.6388
2	11.610		---	not indexed	---		6.7	7.6159	
3	12.106	0	0	2	12.082	0.0240	2.4	7.3049	7.3194
4	14.058	0	1	0	14.077	-0.0190	18.7	6.2946	6.2861
5	14.593	0	-1	1	14.605	-0.0129	16.8	6.0653	6.0600
6	15.715		---	not indexed	---		11.6	5.6345	
7	16.032	0	1	1	16.018	0.0143	26.6	5.5238	5.5286
8	17.029		---	not indexed	---		5.4	5.2026	
9	18.405		---	not indexed	---		3.3	4.8167	
10	19.753	0	1	2	19.728	0.0249	35.2	4.4910	4.4966
11	20.600		---	not indexed	---		4.1	4.3080	
12	21.103		---	not indexed	---		11.2	4.2065	
13	21.649	0	-1	3	21.582	0.0672	4.4	4.1017	4.1143
14	22.311		---	not indexed	---		4.4	3.9815	
15	24.323	0	0	4	24.301	0.0222	21.9	3.6564	3.6597
16	24.471	0	1	3	24.444	0.0265	58.3	3.6347	3.6386
17	25.323	-1	0	2	25.295	0.0278	44.5	3.5143	3.5181
18	25.624	1	-1	2	25.656	-0.0320	49.1	3.4737	3.4694
19	26.561	0	-1	4	26.571	-0.0097	100.0	3.3532	3.3520
20	27.992		---	not indexed	---		3.8	3.1850	
21	28.234	0	-2	1	28.256	-0.0216	17.9	3.1582	3.1558
22	29.429	0	-2	2	29.455	-0.0263	13.0	3.0327	3.0300
23	30.400	1	1	0	30.395	0.0051	50.1	2.9380	2.9385
		-1	-1	1	30.410	-0.0106			2.9370
24	30.600	0	0	5	30.508	0.0917	19.2	2.9192	2.9278
		-1	2	0	30.612	-0.0124			2.9180
25	31.625	1	1	1	31.611	0.0133	95.0	2.8269	2.8281
		? -1	-1	2	31.657	-0.0320			2.8241
		? -1	2	1	31.709	-0.0844			2.8196
26	31.730	? -1	-1	2	31.657	0.0730	75.9	2.8178	2.8241
		? -1	2	1	31.709	0.0206			2.8196
27	32.013	0	-1	5	32.027	-0.0138	40.0	2.7935	2.7923
		1	-2	2	32.090	-0.0771			2.7870
28	34.011	-1	2	2	33.927	0.0841	10.9	2.6338	2.6402
		1	1	2	33.941	0.0699			2.6391
		-1	-1	3	34.012	-0.0010			2.6337
		-1	1	4	34.076	-0.0652			2.6289
29	34.430	1	0	4	34.432	-0.0019	12.8	2.6027	2.6026
		1	-2	3	34.524	-0.0942			2.5959
30	35.087	0	-2	4	35.184	-0.0963	4.2	2.5554	2.5487
31	35.446	0	1	5	35.388	0.0579	10.2	2.5304	2.5344
32	37.121	-1	2	3	37.089	0.0317	3.4	2.4200	2.4220
		1	1	3	37.201	-0.0795			2.4150

33	37.778	0	-1	6	37.802	-0.0233	1.9	2.3794	2.3780
		1	-2	4	37.862	-0.0839			2.3743
34	39.026	-1	1	5	38.982	0.0437	13.0	2.3061	2.3086
35	39.337	0	-2	5	39.288	0.0490	18.0	2.2886	2.2914
		1	0	5	39.393	-0.0561			2.2855
36	39.572				--- not indexed ---		3.0	2.2756	
37	40.000	0	2	4	40.073	-0.0723	2.2	2.2522	2.2483
38	41.229	1	1	4	41.205	0.0245	5.0	2.1878	2.1891
		-1	-1	5	41.313	-0.0836			2.1836
		0	1	6	41.316	-0.0868			2.1834
39	42.669	-1	0	6	42.651	0.0175	4.8	2.1173	2.1181
40	43.191	0	3	0	43.138	0.0534	13.3	2.0929	2.0954
		1	2	1	43.207	-0.0159			2.0922
		0	0	7	43.227	-0.0356			2.0913
		1	-1	6	43.227	-0.0361			2.0912
41	43.998	0	-2	6	43.981	0.0167	15.2	2.0564	2.0571
		-1	-2	3	44.012	-0.0140			2.0558
42	44.211	-2	1	0	44.219	-0.0081	26.8	2.0469	2.0466
43	44.422	-1	1	6	44.331	0.0910	12.2	2.0377	2.0417
		0	3	1	44.405	0.0166			2.0385
44	44.801	2	-1	1	44.757	0.0444	6.6	2.0214	2.0233
		1	0	6	44.785	0.0161			2.0220
		0	-3	3	44.833	-0.0318			2.0200
		0	2	5	44.856	-0.0553			2.0190
45	45.336	1	2	2	45.282	0.0540	3.1	1.9987	2.0010
		-1	3	2	45.375	-0.0385			1.9971
46	45.928	-2	1	2	45.846	0.0825	7.2	1.9743	1.9777
		-1	-1	6	45.925	0.0032			1.9745
47	46.476	-1	-2	4	46.442	0.0344	21.2	1.9523	1.9537
		0	3	2	46.526	-0.0494			1.9504
		2	0	0	46.534	-0.0573			1.9501
		1	-2	6	46.570	-0.0939			1.9486
48	46.735	-2	2	0	46.736	-0.0017	9.3	1.9421	1.9421
49	46.953	2	-2	1	46.997	-0.0434	10.1	1.9336	1.9319
		1	-3	4	47.020	-0.0670			1.9310
50	47.309	2	0	1	47.305	0.0044	8.4	1.9199	1.9201
		-2	2	1	47.344	-0.0349			1.9186
51	48.147	2	-2	2	48.114	0.0329	21.8	1.8884	1.8896
		1	2	3	48.143	0.0041			1.8886
		-1	3	3	48.152	-0.0047			1.8882
52	48.857	-2	2	2	48.794	0.0629	6.9	1.8626	1.8649
		1	-1	7	48.871	-0.0133			1.8621
		2	0	2	48.913	-0.0561			1.8606
53	50.116	-1	1	7	50.043	0.0729	12.9	1.8187	1.8212
		2	-2	3	50.045	0.0703			1.8211
		0	-1	8	50.090	0.0263			1.8196
		0	2	6	50.100	0.0159			1.8193
		0	-3	5	50.201	-0.0855			1.8158
54	50.512	1	0	7	50.534	-0.0224	3.6	1.8054	1.8047
		-1	2	6	50.574	-0.0625			1.8033
55	50.845	-2	1	4	50.787	0.0583	3.4	1.7943	1.7963
		1	1	6	50.891	-0.0453			1.7929
56	51.045	-1	-1	7	51.023	0.0224	4.2	1.7878	1.7885
		-2	2	3	51.034	0.0110			1.7881
57	51.282	2	0	3	51.302	-0.0200	5.3	1.7801	1.7795
58	51.952	-2	0	4	51.940	0.0112	5.0	1.7587	1.7591
59	52.655	2	-2	4	52.725	-0.0702	7.1	1.7369	1.7347
60	52.955	0	3	4	52.983	-0.0281	4.2	1.7277	1.7269
		-2	-1	1	53.049	-0.0942			1.7249
61	54.234	-1	0	8	54.217	0.0173	4.5	1.6900	1.6905
		-2	1	5	54.310	-0.0759			1.6878
62	54.685	0	-2	8	54.723	-0.0380	6.0	1.6771	1.6760
63	55.219	-2	0	5	55.185	0.0336	4.4	1.6621	1.6631
		-1	-3	1	55.257	-0.0383			1.6611
64	55.707	1	-4	1	55.642	0.0655	4.2	1.6487	1.6505
		1	3	0	55.700	0.0075			1.6489
		-1	3	5	55.715	-0.0073			1.6485
		0	2	7	55.740	-0.0325			1.6478
65	56.056	-1	4	0	56.012	0.0440	4.0	1.6393	1.6405
		-1	2	7	56.033	0.0230			1.6399
		1	-4	2	56.039	0.0163			1.6397
		-1	1	8	56.080	-0.0243			1.6386
		2	-2	5	56.081	-0.0256			1.6386
66	56.515	0	0	9	56.534	-0.0187	2.2	1.6270	1.6265
		-1	-1	8	56.541	-0.0256			1.6264
		0	-1	9	56.585	-0.0693			1.6252
		1	0	8	56.605	-0.0895			1.6247

67	57.538	-2	2	5	57.601	-0.0631	3.1	1.6005	1.5989
68	58.353	-2	1	6	58.431	-0.0783	1.3	1.5801	1.5782
		0	-4	2	58.441	-0.0878			1.5779
69	59.339	2	-1	6	59.262	0.0771	3.8	1.5562	1.5580
		0	-4	3	59.422	-0.0830			1.5542
70	59.892	0	4	1	59.939	-0.0468	1.5	1.5431	1.5420
71	60.541	-1	0	9	60.480	0.0604	3.7	1.5281	1.5295
		0	1	9	60.521	0.0202			1.5286
		1	2	6	60.542	-0.0011			1.5281
72	64.360	2	2	1	64.284	0.0763	1.2	1.4463	1.4479
		-2	-2	3	64.354	0.0060			1.4465
73	64.995	2	1	5	64.979	0.0158	1.5	1.4338	1.4341
74	66.145	-2	-2	4	66.119	0.0257	2.0	1.4116	1.4121
		-2	4	2	66.240	-0.0948			1.4098
75	68.513	-2	0	8	68.419	0.0944	2.5	1.3685	1.3701
		-2	4	3	68.500	0.0125			1.3687
		-1	4	5	68.518	-0.0055			1.3684
		-2	-2	5	68.543	-0.0305			1.3679
		1	3	5	68.560	-0.0466			1.3676
		1	1	9	68.568	-0.0545			1.3675
76	69.492	1	-2	10	69.482	0.0105	1.5	1.3515	1.3517
		2	-2	8	69.592	-0.0998			1.3499
77	71.993	1	-5	3	71.900	0.0927	1.7	1.3106	1.3121
78	72.929	-1	4	6	72.878	0.0510	2.0	1.2961	1.2969
		1	3	6	72.980	-0.0510			1.2953
		-3	3	0	73.019	-0.0904			1.2947

Average delta(2Theta) = 0.027

Maximum delta(2Theta) = 0.096 (peak 30) = 3.5 * average

Figure of Merit F(30) = 13.9 (0.028, 78)

Durbin-Watson serial correlation = 2.015 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00035792

Abbildung A.4.6.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_3\text{Sb}_{11}\text{S}_{18}$ mit den Gitterkonstanten von $\text{Li}_{1.5}\text{Sb}_{5.5}\text{S}_9$.

A.5 Anhang zu Kapitel 5

A.5.1 Anhang 5.2.2

kinetische Produktkontrolle, graphitierte Ampulle

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 74
 2Theta window : 0.040
 2Theta zeropoint : 0.0080 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P
 Spacegroup : P m n 21 (No. 31)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 7.9575
 Cell_B : 6.8401
 Cell_C : 6.3842

Refined cell parameters :
 Cell_A : 7.9575(5)
 Cell_B : 6.8401(3)
 Cell_C : 6.3842(4)
 Cell_Volume: 347.49(5)

Number of single indexed lines : 66
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.008(3)

Final 2Theta window : 0.0400

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	12.928	0	1	0	12.932	-0.0039	26.1	6.8422	6.8401
2	17.078	1	1	0	17.080	-0.0017	93.3	5.1877	5.1872
3	17.799	1	0	1	17.797	0.0014	100.0	4.9793	4.9797
4	18.998	0	1	1	19.000	-0.0014	67.4	4.6675	4.6672
5	22.061	1	1	1	22.062	-0.0007	27.1	4.0259	4.0258
6	22.333	2	0	0	22.326	0.0073	25.4	3.9775	3.9788
7	25.890	2	1	0	25.885	0.0049	48.7	3.4386	3.4392
8	26.030	0	2	0	26.033	-0.0029	39.0	3.4204	3.4201
9	27.928	0	0	2	27.928	-0.0005	50.0	3.1922	3.1921
10	28.381	1	2	0	28.382	-0.0010	17.5	3.1422	3.1421
11	29.481	2	1	1	29.477	0.0042	30.0	3.0274	3.0278
12	29.608	0	2	1	29.608	-0.0004	18.4	3.0148	3.0147
13	30.888	0	1	2	30.888	-0.0007	5.0	2.8927	2.8926
14	31.713	1	2	1	31.714	-0.0004	12.3	2.8192	2.8192
15	32.920	1	1	2	32.920	0.0002	27.0	2.7186	2.7186
16	34.562	2	2	0	34.555	0.0068	5.7	2.5931	2.5936
17	36.043	2	0	2	36.043	-0.0007	11.0	2.4899	2.4898
18	36.303	3	1	0	36.296	0.0071	9.0	2.4726	2.4731
19	36.663	3	0	1	36.658	0.0049	9.7	2.4492	2.4495
20	37.396	2	2	1	37.395	0.0003	18.2	2.4028	2.4029
21	38.446	2	1	2	38.445	0.0007	12.7	2.3396	2.3397
22	38.548	0	2	2	38.549	-0.0008	7.8	2.3336	2.3336
23	39.032	3	1	1	39.027	0.0053	5.7	2.3058	2.3061
24	39.488	0	3	0	39.491	-0.0032	7.3	2.2802	2.2800
25	40.237	1	2	2	40.241	-0.0033	12.0	2.2395	2.2393
26	43.128	3	2	0	43.124	0.0043	5.9	2.0958	2.0960
27	43.623	1	3	1	43.626	-0.0024	18.1	2.0732	2.0731
28	44.003	1	0	3	44.011	-0.0071	7.9	2.0561	2.0558
29	44.550	0	1	3	44.554	-0.0042	6.6	2.0322	2.0320
30	44.997	2	2	2	44.999	-0.0026	3.5	2.0130	2.0129
31	45.560	4	0	0	45.561	-0.0015	14.6	1.9894	1.9894
32	45.831	2	3	0	45.833	-0.0019	38.4	1.9783	1.9782
33	46.055	1	1	3	46.065	-0.0098	2.4	1.9692	1.9688
34	46.411	3	1	2	46.409	0.0018	7.7	1.9549	1.9550
35	47.547	4	1	0	47.563	-0.0157	1.4	1.9108	1.9102
36	49.057	0	3	2	49.061	-0.0035	3.7	1.8555	1.8554
37	49.784	4	1	1	49.785	-0.0003	7.1	1.8301	1.8301

38	50.408	2	1	3	50.385	0.0229	28.7	1.8089	1.8097
39	51.843	1	2	3	51.848	-0.0043	3.5	1.7621	1.7620
40	52.165	3	2	2	52.164	0.0009	4.6	1.7520	1.7521
41	53.230	4	2	0	53.224	0.0058	4.7	1.7194	1.7196
42	53.540	0	4	0	53.546	-0.0064	2.8	1.7102	1.7100
43	54.297	4	0	2	54.290	0.0067	6.3	1.6881	1.6883
44	54.524	2	3	2	54.529	-0.0045	16.2	1.6816	1.6815
45	54.870	1	4	0	54.870	-0.0003	5.8	1.6719	1.6719
46	54.978	3	3	1	54.975	0.0032	8.4	1.6688	1.6689
47	55.289	4	2	1	55.280	0.0098	6.8	1.6602	1.6604
		3	0	3	55.300	-0.0102			1.6599
48	55.597	0	4	1	55.594	0.0033	3.0	1.6517	1.6518
49	55.829	2	2	3	55.838	-0.0091	4.7	1.6454	1.6451
50	56.066	4	1	2	56.061	0.0055	1.4	1.6390	1.6391
51	56.884	1	4	1	56.886	-0.0014	2.2	1.6174	1.6173
52	59.590	5	1	0	59.595	-0.0048	1.9	1.5502	1.5501
53	59.843	5	0	1	59.844	-0.0010	2.4	1.5443	1.5442
54	60.629	1	3	3	60.598	0.0310	11.7	1.5261	1.5268
		2	4	1	60.653	-0.0244			1.5256
		1	1	4	60.657	-0.0281			1.5255
55	61.172	4	2	2	61.169	0.0027	2.2	1.5139	1.5139
56	61.483	0	4	2	61.464	0.0187	1.5	1.5069	1.5074
		5	1	1	61.511	-0.0276			1.5063
57	61.845	4	3	0	61.845	0.0009	2.2	1.4990	1.4990
58	62.086	3	2	3	62.107	-0.0202	1.5	1.4937	1.4933
59	62.667	2	0	4	62.666	0.0009	4.8	1.4813	1.4813
		1	4	2	62.680	-0.0127			1.4810
60	64.810	3	4	0	64.818	-0.0077	2.3	1.4374	1.4372
61	65.580	1	2	4	65.547	0.0326	3.6	1.4224	1.4230
62	67.069	5	1	2	67.068	0.0016	1.5	1.3944	1.3944
63	69.186	4	3	2	69.182	0.0042	1.8	1.3568	1.3568
64	70.083	3	3	3	70.062	0.0216	3.5	1.3416	1.3419
		3	1	4	70.117	-0.0332			1.3410
65	70.323	0	5	1	70.319	0.0039	6.2	1.3376	1.3377
		4	2	3	70.328	-0.0043			1.3375
66	70.596	0	4	3	70.602	-0.0066	3.7	1.3331	1.3330
67	73.072	2	5	0	73.087	-0.0141	2.4	1.2939	1.2937
68	80.110	2	1	5	80.110	0.0000	4.3	1.1970	1.1970
69	84.445	6	3	0	84.431	0.0140	3.3	1.1463	1.1464
		5	4	1	84.461	-0.0157			1.1461
70	85.033	0	6	0	85.016	0.0178	2.6	1.1398	1.1400
71	87.781	1	6	1	87.763	0.0173	3.9	1.1111	1.1113
72	88.136	4	4	3	88.151	-0.0147	3.0	1.1075	1.1074
73	88.335	2	5	3	88.345	-0.0099	2.9	1.1055	1.1054
74	91.124	6	3	2	91.113	0.0110	1.9	1.0788	1.0789
		7	2	0	91.133	-0.0089			1.0788

Average delta(2Theta) = 0.006

Maximum delta(2Theta) = 0.033 (peak 61) = 5.3 * average

Figure of Merit F(30) = 320.2 (0.003, 33)

Durbin-Watson serial correlation = 1.781 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 6.2016e-005

Abbildung A.5.1.1 Reflexliste und Verfeinerung von Li_3SbS_4 (kinetische Produktkontrolle, graphitierte Ampulle).

kinetische Produktkontrolle, Graphittiegel

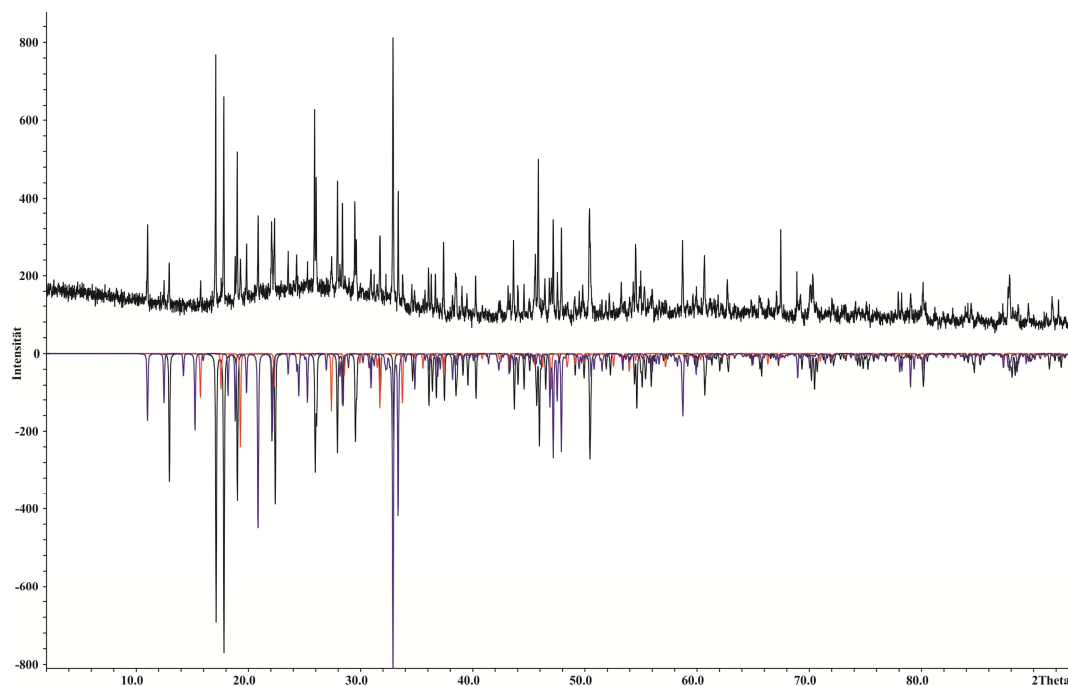


Abbildung A.5.1.2 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm von Li_3SbS_4 (negative Intensität, schwarz), Li_3SbS_3 (negative Intensität, rot) und $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ (negative Intensität, blau). Es sind zusätzlich noch Reflexe vorhanden die keiner Phase zugeordnet werden können.

thermodynamische Produktkontrolle, graphitierte Ampulle

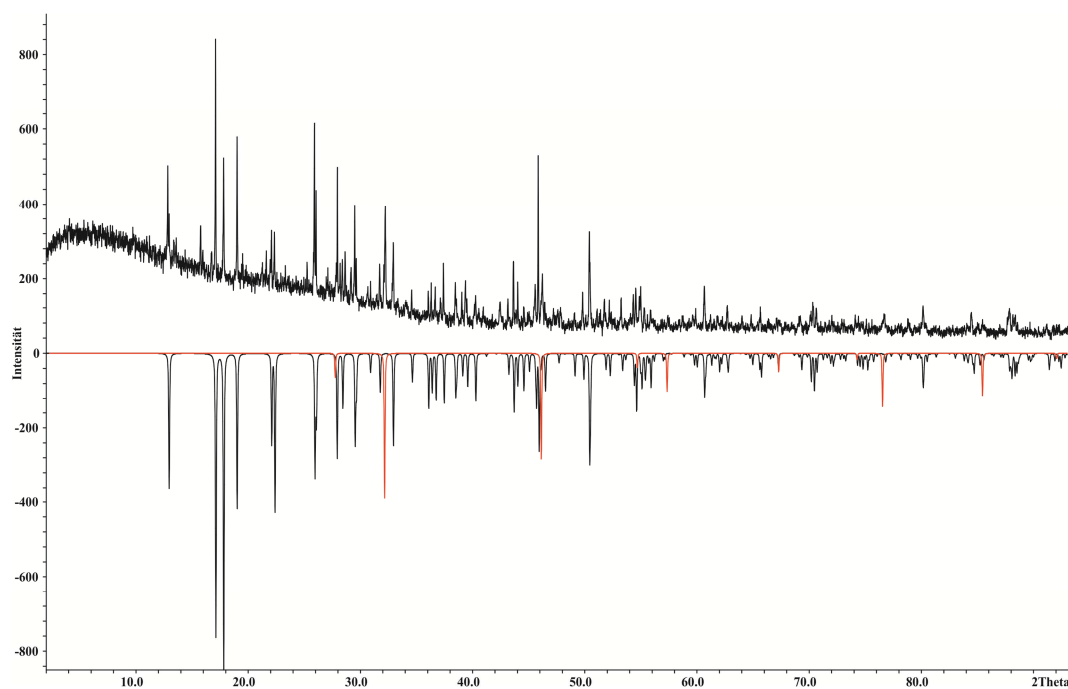


Abbildung A.5.1.3 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm von Li_3SbS_4 (negative Intensität, schwarz) und LiSbS_2 (negative Intensität, rot). Es sind zusätzlich noch Reflexe vorhanden die keiner Phase zugeordnet werden können.

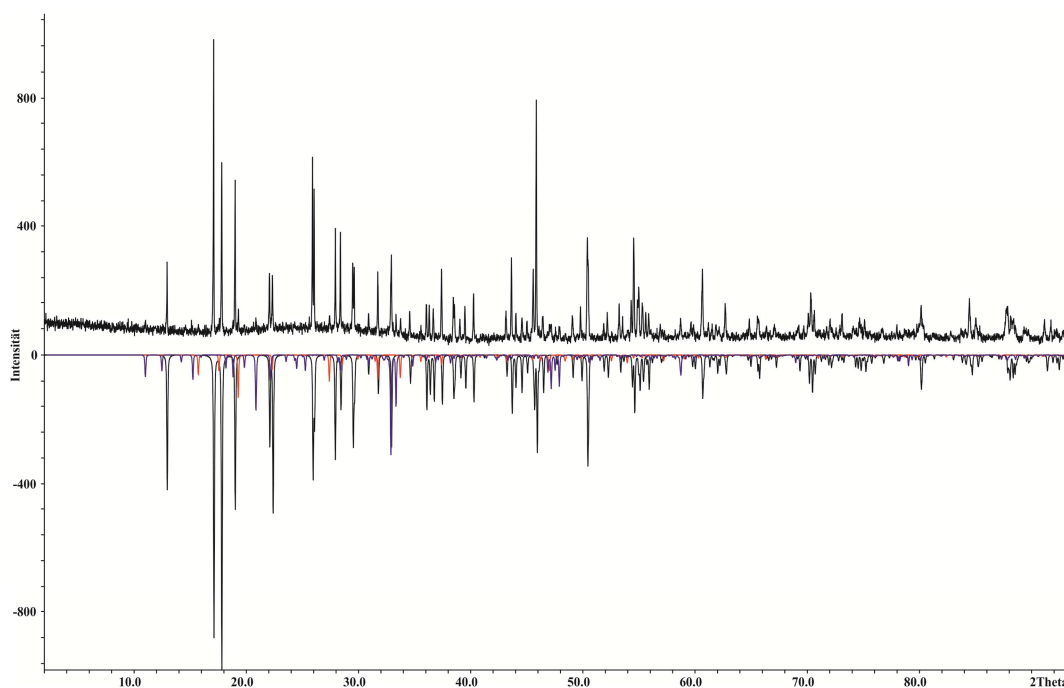
thermodynamische Produktkontrolle, Graphittiegel

Abbildung A.5.1.4 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm von Li_3SbS_4 (negative Intensität, schwarz), Li_3SbS_3 (negative Intensität, rot) und $\text{Li}_{17}\text{Sb}_{13}\text{S}_{28}$ (negative Intensität, blau). Es sind zusätzlich noch Reflexe vorhanden die keiner Phase zugeordnet werden können.

A.5.2 Anhang 5.2.3

Tabelle A.5.2.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für Li_3SbS_4 .

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.0070(2)	0.0057(2)	0.0052(2)	-0.0005(3)	0	0
S1	0.010(1)	0.0103(9)	0.005(1)	-0.0008(8)	0	0
S2	0.0086(7)	0.0076(6)	0.0098(7)	0.0007(5)	0.0008(6)	-0.0008(4)
S3	0.011(1)	0.0061(8)	0.0083(8)	-0.0007(8)	0	0
Li1	0.012(5)	0.013(4)	-0.01(2)	-0.001(3)	-0.003(5)	0.002(3)
Li2	0.008(6)	0.022(7)	0.019(7)	0.01(1)	0	0

A.5.3 Anhang 5.3.2kinetische Produktkontrolle, graphitierte Ampulle

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 73
 2Theta window : 0.060
 2Theta zeropoint : -0.0216 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P
 Spacegroup : P m n 21 (No. 31)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 7.8339
 Cell_B : 6.6793
 Cell_C : 6.2340

Refined cell parameters :

Cell_A : 7.8339(8)
 Cell_B : 6.6793(6)
 Cell_C : 6.2340(6)
 Cell_Volume: 326.20(7)

Number of single indexed lines : 60
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.022(4)

Final 2Theta window : 0.0600

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	13.235	0	1	0	13.245	-0.0096	18.8	6.6842	6.6793
2	17.426	1	1	0	17.434	-0.0076	100.0	5.0849	5.0827
3	18.169	1	0	1	18.172	-0.0025	87.7	4.8786	4.8780
4	19.459	0	1	1	19.462	-0.0025	59.7	4.5580	4.5574
5	22.555	1	1	1	22.553	0.0023	21.3	3.9389	3.9393
6	22.684	2	0	0	22.683	0.0010	17.1	3.9168	3.9169
7	26.353	2	1	0	26.356	-0.0029	61.3	3.3792	3.3788
8	26.665	0	2	0	26.671	-0.0064	42.4	3.3404	3.3397
9	28.614	0	0	2	28.615	-0.0010	57.2	3.1171	3.1170
10	29.039	1	2	0	29.042	-0.0028	4.9	3.0724	3.0721
11	30.060	2	1	1	30.058	0.0018	43.7	2.9704	2.9706
12	30.335	0	2	1	30.338	-0.0023	24.7	2.9441	2.9438
13	31.658	0	1	2	31.651	0.0062	1.8	2.8240	2.8246
14	32.463	1	2	1	32.464	-0.0010	9.3	2.7558	2.7557
15	33.711	1	1	2	33.704	0.0077	11.5	2.6566	2.6571
16	35.292	2	2	0	35.289	0.0034	2.2	2.5411	2.5413
17	36.877	2	0	2	36.821	0.0557	5.3	2.4354	2.4390
		3	1	0	36.930	-0.0534			2.4320
18	37.307	3	0	1	37.304	0.0032	5.0	2.4083	2.4085
19	38.216	2	2	1	38.213	0.0027	12.8	2.3531	2.3533
20	39.300	2	1	2	39.294	0.0064	16.1	2.2907	2.2910
21	39.521	0	2	2	39.515	0.0059	9.0	2.2784	2.2787
22	39.751	3	1	1	39.751	-0.0003	6.8	2.2657	2.2657
23	40.476	0	3	0	40.483	-0.0066	2.7	2.2268	2.2264
24	41.233	1	2	2	41.226	0.0072	5.5	2.1877	2.1880
25	42.160	1	3	0	42.161	-0.0009	4.3	2.1417	2.1416
26	43.113	0	3	1	43.108	0.0049	0.8	2.0965	2.0967
27	43.985	3	2	0	43.981	0.0040	4.8	2.0569	2.0571
28	44.707	1	3	1	44.706	0.0005	8.9	2.0254	2.0254
29	45.107	1	0	3	45.103	0.0048	5.8	2.0083	2.0085
30	45.698	0	1	3	45.687	0.0106	4.6	1.9838	1.9842
31	46.050	2	2	2	46.044	0.0063	1.6	1.9694	1.9697
32	46.340	4	0	0	46.322	0.0182	13.0	1.9577	1.9585
33	46.903	2	3	0	46.902	0.0010	38.2	1.9356	1.9356
34	47.378	3	1	2	47.373	0.0047	3.6	1.9173	1.9174
35	48.378	4	1	0	48.394	-0.0164	0.8	1.8800	1.8794
36	49.258	2	3	1	49.253	0.0041	1.0	1.8484	1.8485
37	50.334	0	3	2	50.323	0.0109	2.2	1.8114	1.8117
38	50.699	4	1	1	50.693	0.0056	4.0	1.7992	1.7994
39	51.590	2	1	3	51.594	-0.0042	24.6	1.7702	1.7700
40	51.761	1	3	2	51.748	0.0123	18.0	1.7648	1.7651
		0	2	3	51.773	-0.0127			1.7643
41	53.163	1	2	3	53.170	-0.0070	3.9	1.7214	1.7212
42	53.309	3	2	2	53.315	-0.0056	2.7	1.7171	1.7169
43	54.235	4	2	0	54.253	-0.0186	4.2	1.6899	1.6894
44	54.938	0	4	0	54.943	-0.0044	1.6	1.6700	1.6698
45	55.368	4	0	2	55.357	0.0109	6.6	1.6580	1.6583
46	55.874	2	3	2	55.868	0.0063	16.9	1.6442	1.6444
47	56.253	3	3	1	56.218	0.0342	9.4	1.6340	1.6349
		1	4	0	56.285	-0.0325			1.6331
48	57.048	0	4	1	57.053	-0.0052	1.8	1.6131	1.6130
49	57.222	4	1	2	57.190	0.0325	3.6	1.6086	1.6094
		2	2	3	57.219	0.0029			1.6087
50	58.369	3	1	3	58.363	0.0059	2.2	1.5797	1.5799
		1	4	1	58.364	0.0048			1.5798
51	60.664	5	1	0	60.661	0.0028	2.4	1.5253	1.5254
52	60.928	5	0	1	60.920	0.0082	2.9	1.5193	1.5195
		0	3	3	60.937	-0.0088			1.5191
53	62.226	2	4	1	62.192	0.0340	9.8	1.4907	1.4915
		1	3	3	62.197	0.0292			1.4914
		1	1	4	62.258	-0.0324			1.4900
54	63.148	0	4	2	63.112	0.0367	1.9	1.4712	1.4719

		4	3	0	63.179	-0.0307			1.4705
55	63.599	3	2	3	63.593	0.0062	2.2	1.4618	1.4619
56	64.332	2	0	4	64.273	0.0581	2.9	1.4469	1.4481
		1	4	2	64.347	-0.0157			1.4466
57	66.400	3	4	0	66.399	0.0011	3.5	1.4068	1.4068
58	67.079	4	1	3	67.096	-0.0173	1.2	1.3942	1.3939
59	67.278	1	2	4	67.314	-0.0355	2.1	1.3905	1.3899
60	68.398	5	1	2	68.418	-0.0208	1.2	1.3705	1.3701
61	70.843	4	3	2	70.788	0.0545	1.6	1.3291	1.3299
		2	2	4	70.872	-0.0295			1.3286
62	71.960	4	2	3	71.978	-0.0178	7.0	1.3111	1.3109
63	72.574	0	4	3	72.568	0.0059	3.1	1.3016	1.3016
64	73.881	3	4	2	73.846	0.0354	2.4	1.2817	1.2822
		6	1	0	73.903	-0.0218			1.2814
		5	3	0	73.909	-0.0272			1.2813
65	75.076	2	5	0	75.069	0.0061	1.7	1.2643	1.2644
66	75.742	6	1	1	75.716	0.0263	1.1	1.2548	1.2552
		5	3	1	75.722	0.0208			1.2551
67	77.162	2	4	3	77.160	0.0021	1.3	1.2352	1.2352
68	82.406	2	1	5	82.377	0.0286	4.6	1.1694	1.1697
69	86.342	6	3	0	86.304	0.0374	2.2	1.1259	1.1263
70	87.656	1	5	3	87.660	-0.0033	2.3	1.1123	1.1123
71	89.875	6	1	3	89.860	0.0149	3.1	1.0906	1.0907
		5	3	3	89.866	0.0096			1.0906
		5	1	4	89.920	-0.0448			1.0901
72	90.515	4	4	3	90.563	-0.0478	2.4	1.0845	1.0841
73	91.004	2	5	3	90.984	0.0195	1.5	1.0800	1.0801

Average delta(2Theta) = 0.011
 Maximum delta(2Theta) = 0.053 (peak 17) = 5.0 * average
 Figure of Merit F(30) = 163.3 (0.006, 32)
 Durbin-Watson serial correlation = 1.842 (not significant)
 Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 9.6689e-005

Abbildung 5.3.1 Reflexliste und Verfeinerung von Li_3AsS_4 (kinetische Produktkontrolle, graphitierte Ampulle).

kinetische Produktkontrolle, Graphittiegel

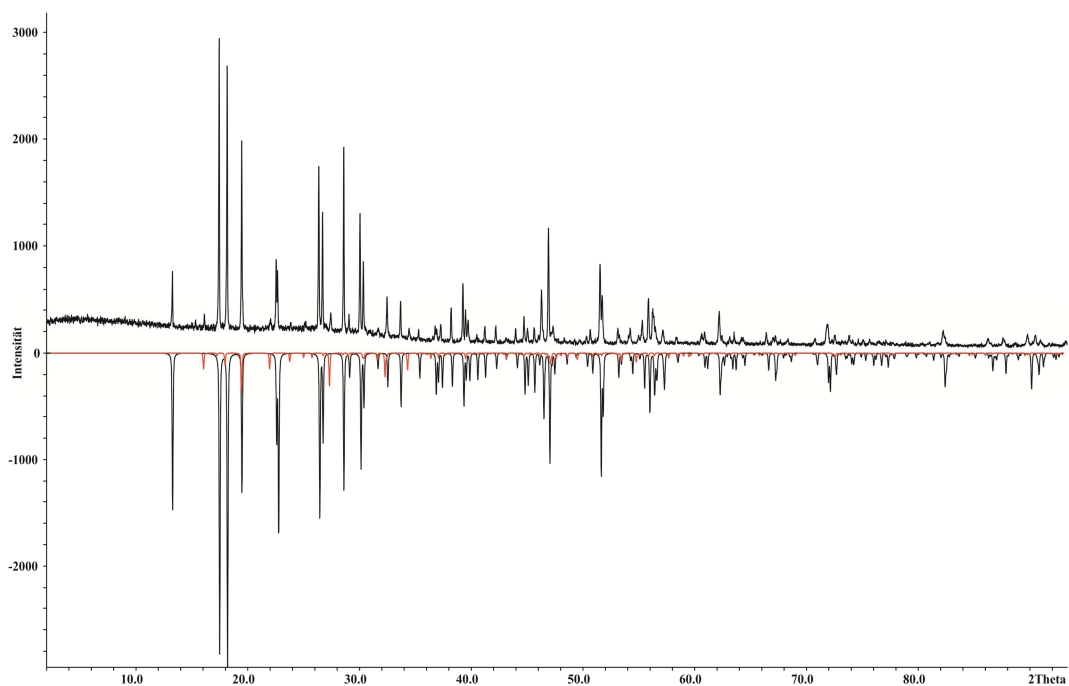


Abbildung A.5.3.2 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm von Li_3AsS_4 (negative Intensität, schwarz) und Li_3AsS_3 (negative Intensität, rot). Es sind zusätzlich noch Reflexe vorhanden die keiner Phase zugeordnet werden können.

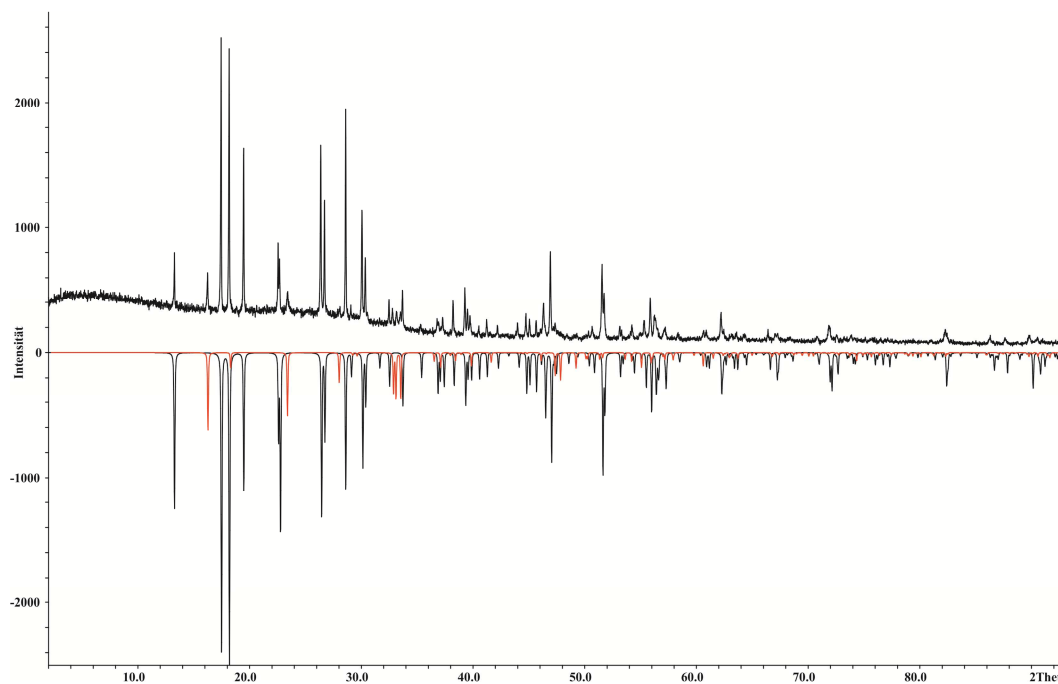
thermodynamische Produktkontrolle, graphitierte Ampulle

Abbildung A.5.3.3 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm von Li_3AsS_4 (negative Intensität, schwarz) und LiAs_2 (negative Intensität, rot).

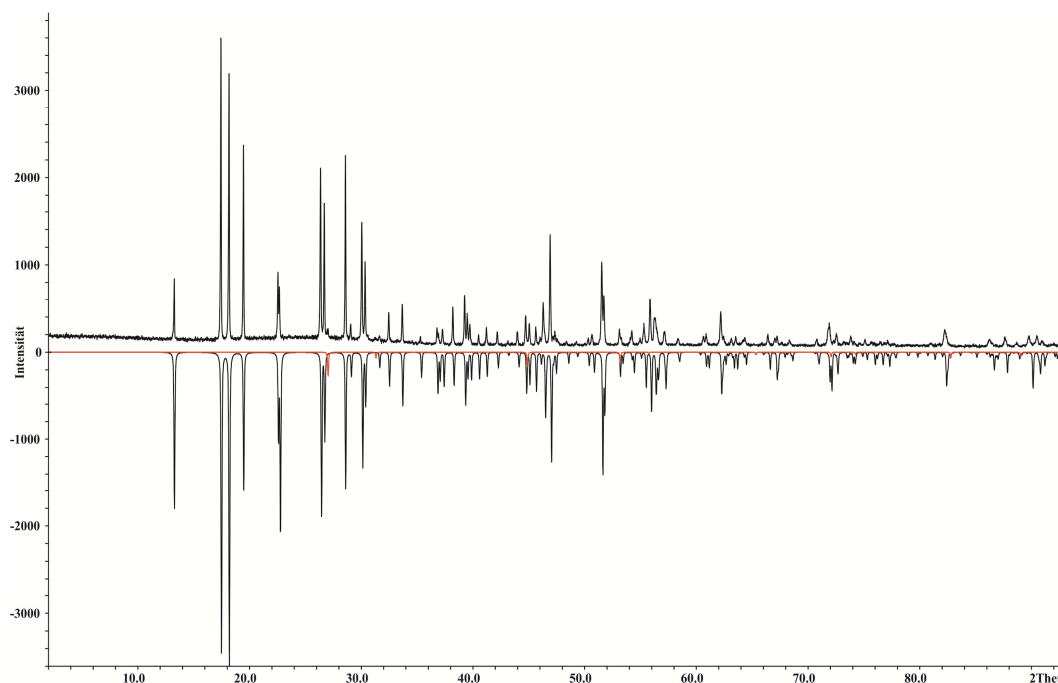
thermodynamische Produktkontrolle, Graphittiegel

Abbildung A.5.3.4 Vergleich von gemessenem Pulverdiffraktogramm (positive Intensität) und aus Einkristalldaten berechnetem Pulverdiffraktogramm von Li_3AsS_4 (negative Intensität, schwarz) und Li_2S (negative Intensität, rot).

A.5.4 Anhang 5.3.3

Tabelle A.5.4.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für Li_3AsS_4 .

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
As1	0.0062(3)	0.0078(3)	0.0041(4)	-0.0001(4)	0	0
S1	0.0093(8)	0.0091(8)	0.008(1)	-0.0014(9)	0	0
S2	0.0085(6)	0.0101(6)	0.0064(8)	0.0003(6)	0.0010(5)	-0.0018(4)
S3	0.0086(9)	0.0126(9)	0.004(1)	-0.0005(6)	0	0
Li1	0.013(4)	0.013(4)	0.022(6)	0.004(6)	-0.002(8)	-0.003(3)
Li2	0.018(6)	0.013(6)	0.013(8)	-0.002(8)	0	0

A.6 Anhang zu Kapitel 6

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 16
 2Theta window : 0.070
 2Theta zeropoint : 0.0123 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic P
 Spacegroup : P m n 21 (No. 31)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 7.7960
 Cell_B : 6.6730
 Cell_C : 6.3350

Refined cell parameters :
 Cell_A : 7.796(8)
 Cell_B : 6.673(6)
 Cell_C : 6.335(5)
 Cell_Volume: 329.6(7)

Number of single indexed lines : 16
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : 0.012(24)

Final 2Theta window : 0.0700

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	17.463	1	1	0	17.479	-0.0168	78.1	5.0744	5.0696
2	18.016	1	0	1	18.029	-0.0122	70.2	4.9197	4.9164
3	19.302	0	1	1	19.303	-0.0017	24.1	4.5949	4.5944
4	22.837	2	0	0	22.796	0.0410	89.4	3.8910	3.8979
5	26.445	2	1	0	26.460	-0.0155	80.2	3.3677	3.3658
6	26.681	0	2	0	26.695	-0.0141	67.4	3.3384	3.3367
7	28.152	0	0	2	28.150	0.0026	92.2	3.1672	3.1675
8	30.035	2	1	1	30.040	-0.0049	57.0	2.9728	2.9723
9	30.241	0	2	1	30.250	-0.0089	44.0	2.9530	2.9522
10	33.324	1	1	2	33.328	-0.0033	41.0	2.6865	2.6862
11	38.280	2	2	1	38.212	0.0680	25.9	2.3494	2.3534
12	39.012	2	1	2	39.017	-0.0051	29.6	2.3069	2.3067
13	40.949	1	2	2	40.922	0.0264	16.7	2.2022	2.2035
14	46.976	2	3	0	46.995	-0.0189	68.8	1.9327	1.9320
15	47.167	3	1	2	47.209	-0.0419	96.9	1.9253	1.9237
16	51.021	2	1	3	51.016	0.0056	100.0	1.7886	1.7887

Average delta(2Theta) = 0.018
 Maximum delta(2Theta) = 0.068 (peak 11) = 3.8 * average

Figure of Merit F(16) = 21.2 (0.018, 42)

Durbin-Watson serial correlation = 2.131 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00022348

Abbildung A.6.1 Reflexliste und Verfeinerung der orthorhombischen Phase.

Anhang

Wavelength : 1.540598
Number of accepted peaks : 13
2Theta window : 0.060
2Theta zeropoint : -0.0217 (refineable)

Symmetry : Tetragonal I
Spacegroup : I -4 2 m (No. 121)

Initial cell parameters :
Cell_A : 5.4397
Cell_C : 10.7180

Refined cell parameters :
Cell_A : 5.4397(21)
Cell_C : 10.718(6)
Cell_Volume: 317.2(3)

Number of single indexed lines : 13
Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.022(20)

Final 2Theta window : 0.0600

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	18.284	1	0	1	18.275	0.0095	16.4	4.8482	4.8507
2	28.557	1	1	2	28.542	0.0148	100.0	3.1233	3.1249
3	29.900	1	0	3	29.897	0.0029	9.8	2.9860	2.9862
4	32.866	2	0	0	32.904	-0.0379	11.7	2.7229	2.7198
5	33.358	0	0	4	33.413	-0.0550	9.2	2.6838	2.6796
6	37.932	2	1	1	37.894	0.0374	12.0	2.3701	2.3724
7	45.048	2	1	3	45.049	-0.0011	9.0	2.0109	2.0108
8	47.201	2	2	0	47.222	-0.0210	21.8	1.9240	1.9232
9	47.616	2	0	4	47.600	0.0154	47.2	1.9082	1.9088
10	56.136	3	1	2	56.108	0.0276	18.2	1.6371	1.6379
11	56.797	1	1	6	56.776	0.0201	17.6	1.6196	1.6202
12	76.886	3	1	6	76.876	0.0104	10.4	1.2389	1.2391
13	88.108	4	2	4	88.131	-0.0227	7.4	1.1078	1.1076

Average delta(2Theta) = 0.021

Maximum delta(2Theta) = 0.055 (peak 5) = 2.6 * average

Figure of Merit F(13) = 12.3 (0.021, 50)

Durbin-Watson serial correlation = 1.680 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00022793

Abbildung A.6.2 Reflexliste und Verfeinerung der tetragonalen Phase.

A.6.1 Anhang 6.1

Tabelle A.6.1.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_{1.76}\text{Cu}_{1.24}\text{SbS}_4$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.0151(5)	0.0253(8)	0.0067(8)	-0.004(1)	0	0
S1	0.011(2)	0.022(4)	0.023(3)	-0.001(3)	0	0
S2	0.013(2)	0.024(3)	0.016(2)	0.005(2)	0.002(1)	0.005(2)
S3	0.013(2)	0.018(4)	0.017(2)	0.004(3)	0	0
Li1/Cu1	0.021(2)	0.034(3)	-0.007(3)	0.003(2)	0.001(2)	0.001(1)
Li2/Cu2	0.022(5)	0.042(8)	0.01(1)	-0.013(9)	0	0

A.6.2 Anhang 6.2

Tabelle A.6.2.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_{0.79}\text{Cu}_{2.21}\text{SbS}_4$.

	U_{11}	U_{22}^*	U_{33}	U_{23}	U_{13}^{**}	U_{12}
Sb1	0.0071(3)	0.0071	0.0068(4)	0	0	0
S1	0.0095(6)	0.0095	0.0092(8)	-0.0014(4)	-0.0014	0.0006(6)
Li1/Cu1	0.0097(5)	0.0097	0.0101(7)	0	0	0
Li2/Cu2	0.0092(9)	0.0092	0.011(1)	0	0	0

* $U_{11} = U_{22}$ ** $U_{23} = U_{13}$

A.7 Anhang zu Kapitel 7

Tabelle A.5.2.1 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für Sb_2S_5 .

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	2a	1.0	1/2	0.82623(6)	0.6999(6)	0.0061(2)
Sb2	4b	0.3	0.7453(2)	0.3289(2)	0.7007(6)	0.0205(5)
S1	2a	1.0	1/2	0.8195(3)	0.3249(4)	0.0078(7)
S2	4b	1.0	0.7472(2)	0.6650(2)	0.8243(3)	0.0087(5)
S3	2a	1.0	1/2	0.1593(3)	0.8191(4)	0.0077(7)

Tabelle A.5.2.2 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für Sb_2S_5 .

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.0055(3)	0.0057(3)	0.0069(3)	-0.0002(4)	0	0
Sb2	0.0225(9)	0.0172(7)	0.0216(8)	0.003(1)	-0.021(2)	-0.0001(5)
S1	0.009(1)	0.007(1)	0.008(1)	0.0019(9)	0	0
S2	0.0053(9)	0.0095(9)	0.0113(9)	0.0003(7)	-0.0002(6)	-0.0002(5)
S3	0.008(1)	0.008(1)	0.007(1)	-0.0006(8)	0	0

Tabelle A.5.2.3 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für $\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$.

	Wyck.	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Sb1	2a	1.0	1/2	0.82621(5)	0.700(1)	0.0056(1)
Sb2/Li1	4b	0.264(2)/0.181*	0.7455(2)	0.3290(2)	0.701(1)	0.0128(4)
S1	2a	1.0	1/2	0.8196(2)	0.3259(5)	0.0075(6)
S2	4b	1.0	0.7474(2)	0.6650(2)	0.8248(4)	0.0083(5)
S3	2a	1.0	1/2	0.1592(3)	0.8192(5)	0.0074(6)

* $a[\text{Li1}] = 1.5 \cdot 5a[\text{Sb2}]$ Tabelle A.5.2.4 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_{0.45}\text{Sb}_{1.91}\text{S}_5$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	0.0050(2)	0.0054(2)	0.0062(2)	-0.0003(4)	0	0
Sb2/Li1	0.0142(8)	0.0117(7)	0.0126(8)	0.003(1)	0.005(4)	0.0001(4)
S1	0.008(1)	0.006(1)	0.009(1)	0.0023(9)	0	0
S2	0.0048(7)	0.0082(8)	0.0121(8)	0.0005(7)	0.0004(6)	0.0002(4)
S3	0.007(1)	0.007(1)	0.008(1)	-0.0006(7)	0	0

A.8 Anhang zu Kapitel 8

A.8.1 Anhang 8.1

Tabelle A.8.1.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Fe1	0.0069(6)	0.0117(5)	0.0173(6)	0	-0.0010(4)	0
S1	0.0081(7)	0.0121(6)	0.0177(7)	-0.0004(4)	-0.0015(5)	0.0002(4)
S2	0.0070(9)	0.0136(7)	0.0162(9)	0	-0.0001(7)	0
Li1	0.005(4)	0.010(3)	0.004(4)	-0.003(3)	-0.004(3)	0.001(3)
Li2	0.017(9)	0.032(8)	0.033(9)	0	-0.003(7)	0
Li3	0.01(1)	0.03(1)	0.05(2)	0	0.01(1)	0

Wavelength : 0.709300
 Number of accepted peaks : 40
 2Theta window : 0.060
 2Theta zeropoint : -0.0151 (refineable)

Symmetry : Monoclinic_B C
 Spacegroup : C 2/m (No. 12)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 6.7290
 Cell_B : 11.8180
 Cell_C : 6.2580
 Cell_Beta : 90.590

Refined cell parameters :
 Cell_A : 6.726(7)
 Cell_B : 11.814(13)
 Cell_C : 6.254(7)
 Cell_Beta : 90.59(7)
 Cell_Volume: 496.9(9)

Number of single indexed lines : 16
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.021(14)

Final 2Theta window : 0.0600

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	6.515	0	0	1	6.502	0.0131	21.8	6.2410	6.2536
2	6.892	0	2	0	6.884	0.0084	73.2	5.9000	5.9072
3	9.475	0	2	1	9.475	0.0002	67.7	4.2942	4.2943
		-1	1	1	9.486	-0.0110			4.2892
4	11.977	1	3	0	11.980	-0.0030	100.0	3.3993	3.3984
5	12.070	2	0	0	12.108	-0.0381	67.2	3.3733	3.3627
6	13.027	0	0	2	13.025	0.0019	40.1	3.1263	3.1268
7	13.656	-1	3	1	13.613	0.0431	67.9	2.9831	2.9925
		1	3	1	13.672	-0.0165			2.9795
		-2	0	1	13.696	-0.0398			2.9745
8	13.807	0	4	0	13.793	0.0144	7.2	2.9506	2.9536
		2	0	1	13.814	-0.0069			2.9491
9	14.745	-1	1	2	14.726	0.0187	10.1	2.7639	2.7673
		0	2	2	14.746	-0.0017			2.7635
10	14.825	1	1	2	14.836	-0.0111	10.4	2.7489	2.7469
11	15.256	0	4	1	15.262	-0.0058	7.9	2.6717	2.6707
12	15.393	-2	2	1	15.343	0.0495	8.6	2.6482	2.6567
		2	2	1	15.449	-0.0565			2.6386
13	17.714	-1	3	2	17.686	0.0281	45.1	2.3034	2.3070
	?	-2	0	2	17.727	-0.0132			2.3017
14	17.778	?	-2	0	17.727	0.0504	43.4	2.2952	2.3017
		1	3	2	17.779	-0.0007			2.2951
15	18.290	1	5	0	18.308	-0.0174	7.0	2.2314	2.2293

16	18.449	2	4	0	18.392	0.0568	15.2	2.2124	2.2191
17	19.417	-1	5	1	19.426	-0.0090	9.4	2.1031	2.1021
		?	1	5	19.468	-0.0512			2.0976
18	19.522	?	1	5	19.468	0.0542	16.5	2.0919	2.0976
			-2	4	19.484	0.0376			2.0959
		?	2	4	19.569	-0.0466			2.0869
19	19.620	?	2	4	19.569	0.0518	4.7	2.0815	2.0869
			0	0	19.591	0.0291			2.0845
			-3	1	19.596	0.0244			2.0840
20	20.748		0	6	20.752	-0.0044	32.0	1.9695	1.9691
			-1	1	20.754	-0.0056			1.9690
			0	2	20.788	-0.0401			1.9657
21	20.895		1	1	20.872	0.0227	83.3	1.9558	1.9579
22	21.932		-3	3	21.927	0.0050	7.1	1.8644	1.8648
23	22.965		-1	3	22.972	-0.0069	28.3	1.7815	1.7810
			-2	0	22.986	-0.0210			1.7799
24	23.057		1	3	23.080	-0.0227	28.0	1.7745	1.7728
25	24.042		-2	2	24.022	0.0203	17.1	1.7028	1.7042
			0	4	24.038	0.0037			1.7031
			2	6	24.094	-0.0522			1.6992
26	24.582		0	6	24.579	0.0030	15.6	1.6660	1.6662
27	24.875		3	3	24.870	0.0047	11.4	1.6467	1.6470
28	25.113	?	-4	0	25.167	-0.0532	9.1	1.6313	1.6279
29	25.202	?	-4	0	25.167	0.0353	7.0	1.6257	1.6279
			3	5	25.191	0.0106			1.6263
30	25.882		-1	7	25.865	0.0163	5.9	1.5837	1.5846
			1	7	25.898	-0.0160			1.5827
31	27.394		-2	6	27.422	-0.0282	16.0	1.4978	1.4962
32	28.768		-3	3	28.724	0.0436	11.9	1.4276	1.4297
			-4	4	28.808	-0.0398			1.4257
33	31.139		-2	8	31.104	0.0349	9.8	1.3213	1.3227
			2	8	31.159	-0.0195			1.3205
			-2	6	31.161	-0.0212			1.3204
			-3	7	31.177	-0.0373			1.3198
			4	4	31.188	-0.0490			1.3193
34	36.416		-2	8	36.365	0.0508	12.1	1.1350	1.1365
			-3	7	36.404	0.0116			1.1354
35	37.680		-5	5	37.683	-0.0027	23.5	1.0982	1.0982
			-2	10	37.688	-0.0083			1.0980
			-1	9	37.727	-0.0467			1.0969
			2	10	37.734	-0.0543			1.0967
36	41.139		5	1	41.080	0.0582	12.2	1.0094	1.0108
			-2	6	41.123	0.0152			1.0098
			-4	0	41.178	-0.0396			1.0085
37	46.265		2	12	46.210	0.0550	11.7	0.9027	0.9038
			4	8	46.307	-0.0421			0.9020
38	52.665		6	4	52.666	-0.0007	8.1	0.7995	0.7995
39	55.403		-2	0	55.386	0.0171	8.8	0.7629	0.7631
			4	10	55.422	-0.0187			0.7627
			-1	3	55.422	-0.0189			0.7627
			-2	10	55.428	-0.0249			0.7626
			-2	14	55.433	-0.0299			0.7625
			-4	8	55.455	-0.0516			0.7623
40	56.985		-1	11	56.938	0.0472	6.8	0.7434	0.7440
			2	8	56.941	0.0447			0.7440
			-8	0	56.970	0.0154			0.7436
			-5	7	56.991	-0.0054			0.7434
			3	15	57.013	-0.0273			0.7431
			1	11	57.039	-0.0535			0.7428

Average delta(2Theta) = 0.016

Maximum delta(2Theta) = 0.057 (peak 16) = 3.5 * average

Figure of Merit F(30) = 26.0 (0.016, 74)

Durbin-Watson serial correlation = 2.132 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00094354

Abbildung A.8.1.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{3.5}\text{FeS}_3$.

A.8.2 Anhang 8.2

Tabelle A.8.2.1 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$.

	U_{11}	U_{22}^*	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}^*
Fe1	0.0143(3)	0.0143	0.0105(4)	0	0	0.0072
Fe2/Li1	0.0145(4)	0.0145	0.0117(4)	0	0	0.0072
S1	0.0091(3)	0.0091	0.0140(5)	0	0	0.0045
S2	0.0045(3)	0.0045	0.0117(4)	0	0	0.0023

* $U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$

Wavelength : 0.709300
 Number of accepted peaks : 20
 2Theta window : 0.020
 2Theta zeropoint : -0.0025 (refineable)

Symmetry : Trigonal_H R
 Spacegroup : R -3 m (No. 166)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 3.5211
 Cell_C : 26.1260

Refined cell parameters :
 Cell_A : 3.5211(10)
 Cell_C : 26.126(5)
 Cell_Volume: 280.51(14)

Number of single indexed lines : 20
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.003(5)

Final 2Theta window : 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	13.449	1	0	1	13.449	0.0006	29.2	3.0287	3.0288
2	14.746	1	0	4	14.749	-0.0032	23.6	2.7637	2.7630
3	15.465	0	1	5	15.478	-0.0130	45.0	2.6359	2.6337
4	17.279	1	0	7	17.275	0.0038	37.0	2.3609	2.3614
5	18.313	0	1	8	18.312	0.0008	100.0	2.2287	2.2288
6	20.608	1	0	10	20.595	0.0128	60.5	1.9828	1.9840
7	21.821	0	1	11	21.821	0.0006	16.3	1.8737	1.8738
8	23.241	1	1	0	23.243	-0.0014	42.1	1.7606	1.7605
9	28.281	0	0	18	28.286	-0.0051	7.9	1.4517	1.4514
10	29.107	0	2	7	29.105	0.0015	4.0	1.4114	1.4114
11	29.751	2	0	8	29.750	0.0014	10.7	1.3815	1.3815
12	31.241	0	2	10	31.248	-0.0069	8.6	1.3171	1.3168
13	32.109	2	0	11	32.092	0.0168	4.6	1.2824	1.2830
14	33.950	0	2	13	33.952	-0.0027	6.1	1.2148	1.2147
15	36.735	1	2	5	36.735	-0.0001	4.2	1.1255	1.1255
16	36.934	1	1	18	36.924	0.0100	28.9	1.1196	1.1199
17	38.088	1	2	8	38.090	-0.0018	7.4	1.0869	1.0868
18	38.917	0	1	23	38.924	-0.0069	2.8	1.0646	1.0644
19	39.299	2	1	10	39.306	-0.0071	4.2	1.0547	1.0545
20	50.423	3	0	18	50.423	0.0001	7.1	0.8326	0.8326

Average delta(2Theta) = 0.005
 Maximum delta(2Theta) = 0.017 (peak 13) = 3.5 * average
 Figure of Merit F(20) = 48.1 (0.005, 86)
 Durbin-Watson serial correlation = 2.278 (not significant)
 Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00026431

Abbildung A.8.2.1 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_{0.076}\text{Fe}_{0.747}\text{S}$.

A.9 Anhang zu Kapitel 9

A.9.1 Anhang 9.1

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 8
 2Theta window : 0.030
 2Theta zeropoint : -0.0230 (refineable)

Symmetry : Hexagonal P
 Spacegroup : P 6/m m m (No. 191)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 3.6584
 Cell_C : 3.8712

Refined cell parameters :
 Cell_A : 3.6584(13)
 Cell_C : 3.8712(11)
 Cell_Volume: 44.87(3)

Number of single indexed lines : 8
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.023(12)

Final 2Theta window : 0.0300

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	22.955	0	0	1	22.955	0.0006	100.0	3.8711	3.8712
2	28.139	1	0	0	28.142	-0.0030	89.7	3.1686	3.1683
3	36.622	1	0	1	36.622	-0.0001	3.0	2.4518	2.4518
4	46.901	0	0	2	46.902	-0.0004	13.6	1.9356	1.9356
5	49.802	1	1	0	49.809	-0.0072	29.7	1.8295	1.8292
6	55.538	1	1	1	55.518	0.0203	11.8	1.6533	1.6539
7	58.185	2	0	0	58.189	-0.0046	3.1	1.5843	1.5842
8	70.811	1	1	2	70.817	-0.0056	7.3	1.3296	1.3295

Average delta(2Theta) = 0.005
 Maximum delta(2Theta) = 0.020 (peak 6) = 3.9 * average
 Figure of Merit F(8) = 139.2 (0.005, 11)
 Durbin-Watson serial correlation = 2.681
 $\text{Sqrt}[\text{sum}(w * \text{delta}(q)^2) / (\text{Nobs} - \text{Nvar})] = 8.4332\text{e-}005$

Abbildung A.9.1.1 Reflexliste und Verfeinerung von Li_3N .

A.9.2 Anhang 9.3

Li_5NBr_2

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 20
 2Theta window : 0.090
 2Theta zeropoint : -0.0345 (refineable)

Symmetry : Orthorhombic I
 Spacegroup : I m m m (No. 71)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 11.7870
 Cell_B : 6.0330
 Cell_C : 3.9020

Refined cell parameters :

Cell_A : 11.787(7)
 Cell_B : 6.033(3)
 Cell_C : 3.902(3)
 Cell_Volume: 277.5(4)

Number of single indexed lines : 18
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.034(22)

Final 2Theta window : 0.0900

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	15.017	2	0	0	15.020	-0.0029	26.3	5.8947	5.8935
2	16.515	1	1	0	16.493	0.0217	25.3	5.3634	5.3704
3	23.995	1	0	1	24.006	-0.0104	9.4	3.7057	3.7041
4	27.067	3	1	0	27.061	0.0054	99.5	3.2917	3.2924
5	27.203	0	1	1	27.197	0.0066	97.4	3.2755	3.2763
6	29.638	0	2	0	29.590	0.0482	31.2	3.0117	3.0165
7	31.210	2	1	1	31.210	0.0004	25.2	2.8635	2.8635
8	32.297	3	0	1	32.310	-0.0121	44.6	2.7695	2.7685
9	33.259	2	2	0	33.341	-0.0824	100.0	2.6917	2.6852
10	38.488	1	2	1	38.456	0.0316	14.8	2.3371	2.3390
11	41.111	5	1	0	41.075	0.0366	6.3	2.1939	2.1957
		4	1	1	41.169	-0.0575			2.1909
12	44.396	3	2	1	44.377	0.0192	38.3	2.0388	2.0397
13	46.154	6	0	0	46.171	-0.0177	8.4	1.9652	1.9645
14	46.499	0	0	2	46.513	-0.0145	9.2	1.9514	1.9509
15	51.071	0	3	1	51.053	0.0177	15.5	1.7869	1.7875
16	54.391	6	1	1	54.413	-0.0212	13.5	1.6854	1.6848
17	54.630	3	1	2	54.640	-0.0103	16.0	1.6786	1.6783
		5	2	1	54.684	-0.0539			1.6771
18	55.819	6	2	0	55.800	0.0194	6.6	1.6457	1.6462
19	61.380	0	4	0	61.425	-0.0449	18.5	1.5092	1.5082
20	71.306	6	3	1	71.270	0.0360	6.0	1.3215	1.3221

Average delta(2Theta) = 0.023

Maximum delta(2Theta) = 0.082 (peak 9) = 3.6 * average

Figure of Merit F(20) = 17.4 (0.023, 50)

Durbin-Watson serial correlation = 2.407 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 0.00026009

Abbildung A.9.2.1 Reflexliste und Verfeinerung von Li_5NBr_2 .

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 11
 2Theta window : 0.010
 2Theta zeropoint : -0.0276 (refineable)

Symmetry : Cubic F
 Spacegroup : F m -3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 8.9296

Refined cell parameters :
 Cell_A : 8.92964(20)
 Cell_Volume: 712.03(3)

Number of single indexed lines : 11
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.0275(12)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	17.184	1	1	1	17.186	-0.0015	10.8	5.1560	5.1555
2	19.868	2	0	0	19.869	-0.0011	5.6	4.4651	4.4648
3	28.244	2	2	0	28.244	-0.0005	100.0	3.1572	3.1571
4	34.774	2	2	2	34.774	-0.0002	3.5	2.5778	2.5778
5	40.372	4	0	0	40.370	0.0020	14.9	2.2323	2.2324

6	44.176	3	3	1	44.174	0.0025	4.6	2.0485	2.0486
7	45.383	4	2	0	45.384	-0.0010	2.7	1.9968	1.9967
8	50.000	4	2	2	49.998	0.0016	28.2	1.8227	1.8228
9	58.416	4	4	0	58.416	0.0008	8.1	1.5785	1.5786
10	66.126	6	2	0	66.128	-0.0020	7.8	1.4119	1.4119
11	80.411	6	4	2	80.412	-0.0008	7.1	1.1933	1.1933

Average delta(2Theta) = 0.001
 Maximum delta(2Theta) = 0.003 (peak 6) = 2.0 * average
 Figure of Merit F(11) = 431.4 (0.001, 20)
 Durbin-Watson serial correlation = 1.698 (not significant)
 Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 1.2462e-005

Abbildung A.9.2.2 Reflexliste und Verfeinerung von Li₆NBr₃-I.

Li₆NBr₃

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 15
 2Theta window : 0.010
 2Theta zeropoint : -0.0375 (refineable)

Symmetry : Cubic F
 Spacegroup : F m -3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 8.9163

Refined cell parameters :
 Cell_A : 8.9163(4)
 Cell_Volume: 708.85(6)

Number of single indexed lines : 15
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.038(3)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	17.210	1	1	1	17.212	-0.0017	12.4	5.1483	5.1478
2	19.894	2	0	0	19.900	-0.0058	5.3	4.4594	4.4581
3	28.288	2	2	0	28.287	0.0008	100.0	3.1523	3.1524
4	33.301	3	1	1	33.301	0.0002	8.5	2.6883	2.6884
5	34.829	2	2	2	34.828	0.0011	3.6	2.5738	2.5739
6	40.434	4	0	0	40.433	0.0009	12.5	2.2290	2.2291
7	44.244	3	3	1	44.243	0.0008	3.6	2.0455	2.0455
8	45.458	4	2	0	45.456	0.0014	2.2	1.9937	1.9937
9	50.080	4	2	2	50.078	0.0020	24.3	1.8200	1.8200
10	53.343	5	1	1	53.347	-0.0040	1.8	1.7161	1.7159
11	58.516	4	4	0	58.511	0.0043	6.3	1.5761	1.5762
12	61.484	5	3	1	61.475	0.0095	1.3	1.5069	1.5071
13	66.240	6	2	0	66.240	0.0003	5.5	1.4098	1.4098
14	73.526	4	4	4	73.531	-0.0051	1.8	1.2870	1.2870
15	80.552	6	4	2	80.557	-0.0046	5.6	1.1915	1.1915

Average delta(2Theta) = 0.003
 Maximum delta(2Theta) = 0.010 (peak 12) = 3.4 * average
 Figure of Merit F(15) = 264.5 (0.003, 20)
 Durbin-Watson serial correlation = 1.309 (not significant)
 Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 3.1393e-005

Abbildung A.9.2.3 Reflexliste und Verfeinerung von Li₆NBr₃-I.

Li₁₀N₃Br

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 35
 2Theta window : 0.050
 2Theta zeropoint : -0.0306 (refineable)

Symmetry : Hexagonal P
 Spacegroup : P -6 m 2 (No. 187)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 7.4139
 Cell_C : 3.8647

Refined cell parameters :
 Cell_A : 7.4139(10)
 Cell_C : 3.8647(4)
 Cell_Volume: 183.97(4)

Number of single indexed lines : 35
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.031(6)

Final 2Theta window : 0.0500

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	13.771	1	0	0	13.781	-0.0099	85.9	6.4252	6.4206
2	23.983	1	1	0	23.987	-0.0037	28.1	3.7075	3.7069
3	26.907	1	0	1	26.905	0.0022	100.0	3.3109	3.3112
4	27.763	2	0	0	27.767	-0.0040	91.7	3.2108	3.2103
5	33.471	1	1	1	33.469	0.0026	41.3	2.6750	2.6752
6	36.352	2	0	1	36.351	0.0011	18.0	2.4694	2.4695
7	37.012	2	1	0	37.014	-0.0012	19.9	2.4268	2.4268
8	42.190	3	0	0	42.190	-0.0001	4.1	2.1402	2.1402
9	44.027	2	1	1	44.025	0.0025	22.6	2.0551	2.0552
10	46.998	0	0	2	46.985	0.0123	9.2	1.9319	1.9324
11	48.592	3	0	1	48.588	0.0034	11.2	1.8722	1.8723
12	49.128	2	2	0	49.114	0.0139	15.4	1.8530	1.8535
13	51.261	3	1	0	51.261	0.0002	3.9	1.7808	1.7808
14	53.439	1	1	2	53.428	0.0104	2.8	1.7132	1.7135
15	54.879	2	2	1	54.893	-0.0143	0.9	1.6716	1.6712
16	55.466	2	0	2	55.456	0.0096	9.5	1.6553	1.6556
17	56.886	3	1	1	56.885	0.0012	9.8	1.6173	1.6173
18	57.355	4	0	0	57.357	-0.0018	5.1	1.6052	1.6052
19	61.276	2	1	2	61.270	0.0059	3.6	1.5115	1.5117
20	62.609	4	0	1	62.616	-0.0063	1.1	1.4825	1.4824
21	63.057	3	2	0	63.060	-0.0033	1.1	1.4731	1.4730
22	64.973	3	0	2	64.969	0.0033	0.9	1.4342	1.4343
23	66.697	4	1	0	66.704	-0.0078	1.3	1.4012	1.4011
24	68.061	3	2	1	68.062	-0.0012	4.0	1.3764	1.3764
25	70.324	2	2	2	70.321	0.0027	4.4	1.3376	1.3376
26	71.574	4	1	1	71.577	-0.0030	2.9	1.3173	1.3172
27	72.079	3	1	2	72.064	0.0149	1.1	1.3093	1.3095
28	75.166	1	0	3	75.159	0.0062	1.2	1.2630	1.2631
29	77.186	4	0	2	77.197	-0.0112	2.1	1.2349	1.2347
30	78.501	1	1	3	78.547	-0.0462	0.9	1.2175	1.2169
31	78.805	4	2	0	78.816	-0.0109	1.9	1.2135	1.2134
32	83.421	4	2	1	83.424	-0.0036	1.0	1.1577	1.1577
33	85.228	2	1	3	85.215	0.0128	0.8	1.1377	1.1379
34	85.547	4	1	2	85.546	0.0014	0.6	1.1343	1.1343
35	88.409	5	1	1	88.387	0.0224	1.1	1.1048	1.1050

Average delta(2Theta) = 0.007

Maximum delta(2Theta) = 0.046 (peak 30) = 6.3 * average

Figure of Merit F(30) = 121.1 (0.007, 36)

Durbin-Watson serial correlation = 1.435 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 8.7724e-005

Abbildung A.9.2.4 Reflexliste und Verfeinerung von Li₁₀N₃Br.

A.9.3 Anhang 9.4

Li₆Nl₃

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 16
 2Theta window : 0.020
 2Theta zeropoint : -0.0351 (refineable)

Symmetry : Cubic F
 Spacegroup : F m -3 m (No. 225)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 9.5162

Refined cell parameters :
 Cell_A : 9.5162(7)
 Cell_Volume: 861.76(11)

Number of single indexed lines : 16
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.035(4)

Final 2Theta window : 0.0200

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	16.119	1	1	1	16.119	0.0001	11.9	5.4941	5.4942
2	18.623	2	0	0	18.634	-0.0101	4.7	4.7606	4.7581
3	26.469	2	2	0	26.471	-0.0012	100.0	3.3646	3.3645
4	31.149	3	1	1	31.146	0.0028	11.3	2.8690	2.8692
5	32.570	2	2	2	32.569	0.0016	4.4	2.7470	2.7471
6	37.783	4	0	0	37.784	-0.0012	17.3	2.3791	2.3790
7	41.324	3	3	1	41.322	0.0024	7.3	2.1830	2.1832
8	46.730	4	2	2	46.726	0.0037	45.6	1.9423	1.9425
9	49.754	5	1	1	49.746	0.0077	4.8	1.8311	1.8314
10	54.500	4	4	0	54.504	-0.0031	14.4	1.6823	1.6822
11	57.232	5	3	1	57.225	0.0065	3.9	1.6084	1.6085
12	58.118	6	0	0	58.114	0.0044	2.4	1.5859	1.5860
13	61.593	6	2	0	61.587	0.0052	15.5	1.5045	1.5046
14	68.206	4	4	4	68.224	-0.0184	5.2	1.3739	1.3735
15	74.564	6	4	2	74.565	-0.0009	19.8	1.2717	1.2717
16	86.764	6	6	0	86.763	0.0008	6.9	1.1215	1.1215

Average delta(2Theta) = 0.004
 Maximum delta(2Theta) = 0.018 (peak 14) = 4.2 * average
 Figure of Merit F(16) = 146.5 (0.004, 25)
 Durbin-Watson serial correlation = 2.161 (not significant)
 Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 5.122e-005

Abbildung A.9.3.1 Reflexliste und Verfeinerung von Li₆Nl₃.

Li₇N₂I

Wavelength : 1.540598
 Number of accepted peaks : 22
 2Theta window : 0.010
 2Theta zeropoint : -0.0320 (refineable)

Symmetry : Cubic F
 Spacegroup : F -4 3 m (No. 216)

Initial cell parameters :
 Cell_A : 10.3667

Refined cell parameters :
 Cell_A : 10.3667(4)
 Cell_Volume: 1114.09(7)

Number of single indexed lines : 22
 Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint : -0.0320(24)

Final 2Theta window : 0.0100

N	2Th[obs]	H	K	L	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	14.781	1	1	1	14.789	-0.0080	38.1	5.9884	5.9852
2	24.260	2	2	0	24.264	-0.0046	92.8	3.6659	3.6652
3	28.532	3	1	1	28.534	-0.0020	100.0	3.1259	3.1257
4	34.582	4	0	0	34.581	0.0008	20.0	2.5916	2.5917
5	37.797	3	3	1	37.797	0.0003	32.0	2.3783	2.3783
6	42.697	4	2	2	42.694	0.0021	43.7	2.1160	2.1161
7	45.427	5	1	1	45.424	0.0030	35.7	1.9949	1.9951
8	49.711	4	4	0	49.711	-0.0002	26.6	1.8326	1.8326
9	52.161	5	3	1	52.156	0.0049	16.0	1.7521	1.7523
10	56.066	6	2	0	56.062	0.0043	23.5	1.6390	1.6391
11	58.325	5	3	3	58.320	0.0048	13.4	1.5808	1.5809
12	61.966	4	4	4	61.968	-0.0021	3.5	1.4963	1.4963
13	64.100	7	1	1	64.098	0.0019	9.4	1.4516	1.4516
14	67.572	6	4	2	67.566	0.0063	19.4	1.3852	1.3853
15	69.608	7	3	1	69.605	0.0033	18.5	1.3496	1.3496
16	72.946	8	0	0	72.946	0.0007	2.8	1.2958	1.2958
17	74.918	7	3	3	74.921	-0.0028	2.9	1.2665	1.2665
18	78.173	6	6	0	78.174	-0.0015	8.4	1.2217	1.2217
19	80.112	7	5	1	80.107	0.0052	6.4	1.1970	1.1970
20	83.297	8	4	0	83.304	-0.0073	3.9	1.1591	1.1590
21	85.208	9	1	1	85.212	-0.0036	5.1	1.1379	1.1379
22	88.375	6	6	4	88.381	-0.0055	4.5	1.1051	1.1051

Average delta(2Theta) = 0.003

Maximum delta(2Theta) = 0.008 (peak 1) = 2.3 * average

Figure of Merit F(22) = 207.3 (0.003, 31)

Durbin-Watson serial correlation = 1.372 (not significant)

Sqrt[sum(w * delta(q)^2) / (Nobs - Nvar)] = 3.2075e-005

Abbildung A.9.3.2 Reflexliste und Verfeinerung von $\text{Li}_7\text{N}_2\text{I}$.

A.10 Anhang zu Kapitel 11

[Zn(4,4'-dmo-2,2'-bpy)₂(CH₃COO)₂][Zn(SCN)₄]·H₂O**Tabelle A.10.1** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in Å²) für [Zn(4,4'-dmo-2,2'-bpy)₂(CH₃COO)₂][Zn(SCN)₄]·H₂O.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Zn(1)	0.0407(1)	0.9968(1)	0.2803(1)	0.0257(1)
Zn(2)	0.2698(1)	0.7465(1)	0.2702(1)	0.0269(1)
Zn(3)	0.0094(1)	0.6093(1)	0.4102(1)	0.0587(2)
S(31)	0.1921(1)	0.7523(1)	0.5485(1)	0.0610(5)
S(32)	-0.1774(2)	0.6309(1)	0.1517(1)	0.0836(7)
S(33)	0.1460(1)	0.4358(1)	0.4837(1)	0.0643(5)
S(34)	-0.1860(1)	0.6454(1)	0.5487(1)	0.0658(5)
O(111)	-0.3561(2)	1.0336(2)	0.2481(2)	0.0425(9)
O(121)	-0.1032(2)	1.1960(1)	0.0540(2)	0.0365(8)
O(131)	0.3968(2)	0.9267(2)	0.2322(3)	0.048(1)
O(141)	-0.0057(2)	0.7877(1)	0.0652(2)	0.0340(7)
O(151)	0.0996(2)	1.0478(1)	0.3851(2)	0.0317(7)
O(152)	0.0698(2)	0.9602(1)	0.3980(2)	0.0321(7)
O(211)	0.6618(2)	0.7081(1)	0.2831(2)	0.0362(8)
O(221)	0.4171(2)	0.5431(1)	0.4851(2)	0.0324(7)
O(231)	0.3183(2)	0.9526(2)	0.4908(2)	0.0399(8)
O(241)	-0.0857(2)	0.8176(2)	0.3216(2)	0.0414(9)
O(251)	0.2321(2)	0.7781(1)	0.1550(2)	0.0341(7)
O(252)	0.2056(2)	0.6893(1)	0.1626(2)	0.0368(8)
N(11)	-0.0929(3)	1.0079(2)	0.2743(2)	0.0265(8)
N(12)	0.0009(2)	1.0635(2)	0.1983(2)	0.0254(8)
N(13)	0.1650(3)	0.9800(2)	0.2651(2)	0.0256(8)
N(14)	0.0125(2)	0.9264(1)	0.2042(2)	0.0235(7)
N(21)	0.4025(3)	0.7354(2)	0.2713(2)	0.0291(8)
N(22)	0.3115(2)	0.6781(2)	0.3455(2)	0.0251(8)
N(23)	0.2985(3)	0.8154(2)	0.3480(2)	0.0272(8)
N(24)	0.1465(3)	0.7614(2)	0.2900(2)	0.0274(8)
N(31)	0.0866(4)	0.6729(2)	0.4497(4)	0.062(2)
N(32)	-0.0533(4)	0.6135(2)	0.2957(4)	0.061(2)
N(33)	0.0773(4)	0.5402(2)	0.4362(4)	0.063(2)
N(34)	-0.0859(4)	0.6097(2)	0.4568(5)	0.074(2)
C(214)	0.5362(3)	0.6830(2)	0.3256(3)	0.0257(9)
C(222)	0.2909(3)	0.6040(2)	0.4273(3)	0.0269(9)
C(144)	0.0753(3)	0.8607(2)	0.1358(3)	0.0251(9)
C(224)	0.4322(3)	0.6168(2)	0.4068(3)	0.0245(9)
C(241)	0.0710(3)	0.7346(2)	0.2570(3)	0.033(1)
C(113)	-0.2694(3)	1.0272(2)	0.2548(3)	0.033(1)
C(235)	0.2288(3)	0.8358(2)	0.3680(3)	0.0258(9)
C(225)	0.3963(3)	0.6618(2)	0.3590(3)	0.0217(8)
C(151)	0.1002(3)	1.0064(2)	0.4286(3)	0.030(1)
C(134)	0.2455(3)	0.9176(2)	0.2090(3)	0.029(1)
C(142)	-0.0782(3)	0.8541(2)	0.1272(3)	0.0278(9)
C(223)	0.3778(3)	0.5866(2)	0.4413(3)	0.0256(9)
C(123)	-0.0652(3)	1.1530(2)	0.0996(3)	0.0284(9)
C(112)	-0.2263(3)	0.9845(2)	0.3029(3)	0.034(1)
C(215)	0.4480(3)	0.6948(2)	0.3177(3)	0.0227(8)
C(143)	-0.0052(3)	0.8333(2)	0.1082(3)	0.0255(9)
C(232)	0.3909(3)	0.8860(2)	0.4286(3)	0.036(1)
C(233)	0.3177(3)	0.9067(2)	0.4468(3)	0.032(1)
C(145)	0.0821(3)	0.9061(2)	0.1842(3)	0.0231(8)
C(226)	0.3631(4)	0.5076(2)	0.5164(3)	0.037(1)
C(125)	-0.0835(3)	1.0808(2)	0.1852(3)	0.0236(8)
C(221)	0.2615(3)	0.6493(2)	0.3800(3)	0.0273(9)
C(245)	0.1436(3)	0.8070(2)	0.3338(3)	0.0266(9)
C(124)	-0.1174(3)	1.1251(2)	0.1367(3)	0.0272(9)
C(115)	-0.1364(3)	1.0486(2)	0.2262(3)	0.0249(9)
C(252)	0.1712(4)	0.7290(3)	0.0333(3)	0.043(1)
C(213)	0.5786(3)	0.7156(2)	0.2827(3)	0.029(1)
C(111)	-0.1371(3)	0.9772(2)	0.3123(3)	0.030(1)
C(122)	0.0221(3)	1.1356(2)	0.1123(3)	0.030(1)
C(114)	-0.2244(3)	1.0600(2)	0.2153(3)	0.0279(9)
C(251)	0.2050(3)	0.7326(2)	0.1220(3)	0.034(1)
C(243)	-0.0122(3)	0.7966(2)	0.3096(3)	0.031(1)

C(212)	0.5308(3)	0.7582(2)	0.2356(3)	0.033(1)
C(146)	-0.0848(4)	0.7551(2)	0.0409(3)	0.040(1)
C(244)	0.0654(3)	0.8252(2)	0.3444(3)	0.029(1)
C(242)	-0.0097(4)	0.7498(2)	0.2652(3)	0.032(1)
C(141)	-0.0644(3)	0.9003(2)	0.1758(3)	0.0254(9)
C(246)	-0.1665(4)	0.7860(3)	0.2912(5)	0.059(2)
C(34)	-0.1235(4)	0.6232(2)	0.4994(4)	0.049(1)
C(216)	0.7112(3)	0.6629(2)	0.3298(4)	0.043(1)
C(132)	0.3210(4)	0.9928(2)	0.2917(3)	0.033(1)
C(131)	0.2409(3)	1.0069(2)	0.2995(3)	0.031(1)
C(33)	0.1072(4)	0.4962(3)	0.4563(4)	0.046(1)
C(236)	0.4018(4)	0.9775(3)	0.5288(4)	0.051(2)
C(135)	0.1681(3)	0.9355(2)	0.2195(3)	0.0232(8)
C(152)	0.1356(4)	1.0116(2)	0.5174(3)	0.039(1)
C(133)	0.3232(3)	0.9466(2)	0.2451(3)	0.031(1)
C(121)	0.0503(3)	1.0905(2)	0.1620(3)	0.0282(9)
C(231)	0.3770(3)	0.8402(2)	0.3787(3)	0.034(1)
C(234)	0.2371(3)	0.8808(2)	0.4168(3)	0.029(1)
C(31)	0.1314(4)	0.7057(3)	0.4916(4)	0.049(2)
C(211)	0.4452(3)	0.7671(2)	0.2311(3)	0.034(1)
C(126)	-0.0510(4)	1.2285(2)	0.0166(3)	0.043(1)
C(136)	0.4772(4)	0.9568(3)	0.2652(5)	0.067(2)
C(116)	-0.4022(4)	1.0770(3)	0.1960(4)	0.053(2)
C(32)	-0.1071(6)	0.6206(2)	0.2341(6)	0.068(2)
H(214)	0.5666	0.6539	0.3591	
H(222)	0.2526	0.5847	0.4501	
H(144)	0.1250	0.8483	0.1215	
H(224)	0.4922	0.6065	0.4159	
H(241)	0.0725	0.7029	0.2257	
H(134)	0.2461	0.8858	0.1776	
H(142)	-0.1348	0.8372	0.1077	
H(112)	-0.2566	0.9609	0.3287	
H(232)	0.4477	0.9024	0.4494	
H(22A)	0.3410	0.5285	0.5536	
H(22B)	0.3987	0.4762	0.5440	
H(22C)	0.3131	0.4938	0.4728	
H(221)	0.2022	0.6610	0.3712	
H(124)	-0.1767	1.1365	0.1286	
H(25A)	0.1203	0.7537	0.0132	
H(25B)	0.1533	0.6908	0.0174	
H(25C)	0.2181	0.7401	0.0112	
H(111)	-0.1059	0.9491	0.3473	
H(122)	0.0600	1.1538	0.0880	
H(114)	-0.2535	1.0894	0.1818	
H(212)	0.5583	0.7812	0.2066	
H(14A)	-0.0998	0.7427	0.0877	
H(14B)	-0.0754	0.7228	0.0110	
H(14C)	-0.1334	0.7775	0.0072	
H(244)	0.0651	0.8572	0.3754	
H(242)	-0.0616	0.7288	0.2412	
H(141)	-0.1135	0.9143	0.1897	
H(24A)	-0.1802	0.7814	0.2337	
H(24B)	-0.2151	0.8057	0.3026	
H(24C)	-0.1590	0.7495	0.3166	
H(21A)	0.7205	0.6701	0.3862	
H(21B)	0.7686	0.6595	0.3204	
H(21C)	0.6779	0.6283	0.3145	
H(132)	0.3729	1.0135	0.3170	
H(131)	0.2388	1.0380	0.3316	
H(23A)	0.4423	0.9497	0.5606	
H(23B)	0.3944	1.0076	0.5632	
H(23C)	0.4263	0.9924	0.4885	
H(15A)	0.1853	1.0377	0.5316	
H(15B)	0.1559	0.9753	0.5406	
H(15C)	0.0887	1.0252	0.5377	
H(121)	0.1092	1.0780	0.1708	
H(231)	0.4263	0.8255	0.3657	
H(234)	0.1872	0.8941	0.4300	
H(211)	0.4139	0.7964	0.1988	
H(12A)	0.0015	1.2427	0.0572	
H(12B)	-0.0865	1.2595	-0.0120	
H(12C)	-0.0326	1.2052	-0.0207	
H(13A)	0.4670	0.9962	0.2519	
H(13B)	0.5225	0.9425	0.2433	
H(13C)	0.4974	0.9524	0.3229	
H(11A)	-0.3731	1.1125	0.2140	

H(11B)	-0.4636	1.0786	0.1966
H(11C)	-0.4013	1.0693	0.1420

Tabelle A.10.2 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für $[\text{Zn}(4,4'\text{-dmo-}2,2'\text{-bpy})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2][\text{Zn}(\text{SCN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Zn(1)	0.0277(3)	0.0212(2)	0.0285(3)	-0.0026(2)	0.0091(2)	0.0048(2)
Zn(2)	0.0290(3)	0.0234(3)	0.0313(3)	0.0046(2)	0.0135(2)	0.0084(2)
Zn(3)	0.0556(4)	0.0421(4)	0.0947(7)	-0.0101(4)	0.0468(5)	-0.0076(3)
S(31)	0.0371(8)	0.058(1)	0.083(1)	-0.0047(9)	0.0128(9)	-0.0049(7)
S(32)	0.121(2)	0.070(1)	0.063(1)	-0.004(1)	0.034(1)	-0.012(1)
S(33)	0.0451(9)	0.062(1)	0.080(1)	0.0184(9)	0.0109(9)	-0.0001(7)
S(34)	0.070(1)	0.092(1)	0.0471(9)	-0.0132(9)	0.0344(9)	-0.022(1)
O(111)	0.029(2)	0.044(2)	0.060(3)	0.002(2)	0.023(2)	0.001(2)
O(121)	0.035(2)	0.037(2)	0.041(2)	0.014(2)	0.016(2)	0.009(2)
O(131)	0.023(2)	0.066(3)	0.057(3)	-0.017(2)	0.016(2)	-0.001(2)
O(141)	0.037(2)	0.028(2)	0.037(2)	-0.013(1)	0.012(2)	-0.002(1)
O(151)	0.033(2)	0.029(2)	0.033(2)	-0.002(1)	0.010(2)	0.007(1)
O(152)	0.038(2)	0.026(2)	0.032(2)	-0.003(1)	0.010(2)	0.005(1)
O(211)	0.027(2)	0.037(2)	0.050(2)	0.010(2)	0.019(2)	0.004(1)
O(221)	0.034(2)	0.026(2)	0.039(2)	0.010(1)	0.014(2)	0.002(1)
O(231)	0.034(2)	0.032(2)	0.052(2)	-0.007(2)	0.012(2)	-0.004(2)
O(241)	0.032(2)	0.047(2)	0.052(2)	-0.002(2)	0.024(2)	0.002(2)
O(251)	0.037(2)	0.033(2)	0.035(2)	0.005(1)	0.016(2)	0.014(1)
O(252)	0.039(2)	0.034(2)	0.041(2)	0.004(2)	0.017(2)	0.009(2)
N(11)	0.030(2)	0.024(2)	0.027(2)	-0.003(2)	0.012(2)	0.003(2)
N(12)	0.025(2)	0.024(2)	0.029(2)	-0.002(2)	0.010(2)	0.004(1)
N(13)	0.028(2)	0.019(2)	0.029(2)	0.001(2)	0.007(2)	0.003(1)
N(14)	0.026(2)	0.020(2)	0.026(2)	0.002(1)	0.009(2)	0.004(1)
N(21)	0.033(2)	0.024(2)	0.034(2)	0.008(2)	0.015(2)	0.005(2)
N(22)	0.025(2)	0.022(2)	0.031(2)	0.000(2)	0.011(2)	0.002(1)
N(23)	0.029(2)	0.021(2)	0.035(2)	0.006(2)	0.015(2)	0.003(1)
N(24)	0.031(2)	0.023(2)	0.030(2)	0.003(2)	0.012(2)	0.007(2)
N(31)	0.065(4)	0.054(3)	0.084(4)	-0.018(3)	0.049(3)	-0.010(3)
N(32)	0.069(4)	0.044(3)	0.080(5)	-0.005(3)	0.036(3)	-0.010(3)
N(33)	0.060(3)	0.046(3)	0.092(5)	-0.016(3)	0.040(3)	-0.008(3)
N(34)	0.073(4)	0.059(4)	0.115(6)	0.007(3)	0.068(4)	0.002(3)
C(214)	0.027(2)	0.023(2)	0.028(2)	0.002(2)	0.011(2)	0.003(2)
C(222)	0.029(2)	0.026(2)	0.031(2)	-0.001(2)	0.016(2)	0.000(2)
C(144)	0.026(2)	0.025(2)	0.025(2)	0.001(2)	0.009(2)	0.006(2)
C(224)	0.031(2)	0.020(2)	0.027(2)	-0.001(2)	0.014(2)	0.000(2)
C(241)	0.036(3)	0.027(2)	0.037(3)	0.004(2)	0.017(2)	0.005(2)
C(113)	0.029(2)	0.032(2)	0.044(3)	-0.004(2)	0.021(2)	0.002(2)
C(235)	0.030(2)	0.022(2)	0.029(2)	0.008(2)	0.013(2)	0.006(2)
C(225)	0.022(2)	0.020(2)	0.023(2)	-0.002(2)	0.009(2)	0.002(2)
C(151)	0.030(2)	0.026(2)	0.034(3)	-0.005(2)	0.009(2)	0.010(2)
C(134)	0.030(2)	0.028(2)	0.029(2)	-0.003(2)	0.010(2)	0.001(2)
C(142)	0.029(2)	0.026(2)	0.030(2)	0.002(2)	0.012(2)	0.001(2)
C(223)	0.031(2)	0.022(2)	0.025(2)	0.001(2)	0.010(2)	0.002(2)
C(123)	0.032(2)	0.025(2)	0.031(2)	0.002(2)	0.012(2)	0.004(2)
C(112)	0.035(3)	0.033(2)	0.038(3)	-0.002(2)	0.017(2)	-0.006(2)
C(215)	0.026(2)	0.018(2)	0.025(2)	0.001(2)	0.011(2)	0.001(2)
C(143)	0.031(2)	0.021(2)	0.023(2)	0.001(2)	0.006(2)	0.003(2)
C(232)	0.030(2)	0.027(2)	0.047(3)	0.006(2)	0.005(2)	-0.003(2)
C(233)	0.041(3)	0.023(2)	0.036(3)	0.003(2)	0.017(2)	0.001(2)
C(145)	0.032(2)	0.018(2)	0.022(2)	0.002(2)	0.011(2)	0.004(2)
C(226)	0.047(3)	0.030(2)	0.036(3)	0.011(2)	0.016(2)	-0.002(2)
C(125)	0.024(2)	0.022(2)	0.025(2)	-0.006(2)	0.009(2)	0.003(2)
C(221)	0.024(2)	0.027(2)	0.034(3)	0.001(2)	0.012(2)	0.003(2)
C(245)	0.031(2)	0.023(2)	0.028(2)	0.006(2)	0.012(2)	0.007(2)
C(124)	0.023(2)	0.028(2)	0.031(2)	0.001(2)	0.009(2)	0.008(2)
C(115)	0.029(2)	0.022(2)	0.026(2)	-0.005(2)	0.012(2)	0.002(2)
C(252)	0.044(3)	0.050(3)	0.037(3)	0.003(3)	0.016(3)	0.015(3)
C(213)	0.031(2)	0.026(2)	0.032(3)	-0.002(2)	0.014(2)	-0.001(2)
C(111)	0.039(3)	0.021(2)	0.033(3)	0.001(2)	0.014(2)	0.002(2)
C(122)	0.034(2)	0.031(2)	0.031(2)	0.001(2)	0.017(2)	0.001(2)
C(114)	0.028(2)	0.026(2)	0.033(2)	-0.004(2)	0.013(2)	0.001(2)
C(251)	0.030(2)	0.044(3)	0.031(3)	0.006(2)	0.016(2)	0.014(2)
C(243)	0.028(2)	0.032(2)	0.037(3)	0.010(2)	0.016(2)	0.005(2)
C(212)	0.034(3)	0.031(2)	0.037(3)	0.011(2)	0.017(2)	0.004(2)
C(146)	0.048(3)	0.032(3)	0.038(3)	-0.014(2)	0.011(3)	-0.007(2)
C(244)	0.032(2)	0.028(2)	0.030(2)	0.003(2)	0.016(2)	0.005(2)
C(242)	0.032(3)	0.031(3)	0.032(3)	0.007(2)	0.009(2)	0.003(2)

C(141)	0.025(2)	0.024(2)	0.027(2)	0.002(2)	0.009(2)	0.004(2)
C(246)	0.034(3)	0.070(5)	0.080(5)	-0.016(4)	0.028(3)	-0.012(3)
C(34)	0.050(3)	0.042(3)	0.062(4)	0.009(3)	0.026(3)	-0.007(2)
C(216)	0.028(2)	0.044(3)	0.061(4)	0.011(3)	0.020(3)	0.009(2)
C(132)	0.030(3)	0.028(2)	0.039(3)	0.001(2)	0.008(2)	-0.004(2)
C(131)	0.033(3)	0.021(2)	0.033(3)	-0.003(2)	0.002(2)	0.001(2)
C(33)	0.042(3)	0.060(4)	0.040(3)	-0.004(3)	0.019(3)	-0.014(3)
C(236)	0.034(3)	0.047(3)	0.067(4)	-0.005(3)	0.008(3)	-0.006(2)
C(135)	0.027(2)	0.018(2)	0.024(2)	0.003(2)	0.008(2)	0.001(2)
C(152)	0.046(3)	0.043(3)	0.024(3)	-0.007(2)	0.007(2)	0.004(2)
C(133)	0.025(2)	0.036(3)	0.031(3)	0.001(2)	0.007(2)	-0.001(2)
C(121)	0.025(2)	0.029(2)	0.033(3)	-0.004(2)	0.012(2)	0.002(2)
C(231)	0.034(3)	0.025(2)	0.047(3)	0.006(2)	0.019(2)	0.005(2)
C(234)	0.034(2)	0.026(2)	0.031(2)	0.002(2)	0.015(2)	0.004(2)
C(31)	0.041(3)	0.048(3)	0.071(4)	0.001(3)	0.034(3)	0.002(3)
C(211)	0.037(3)	0.032(2)	0.040(3)	0.014(2)	0.021(2)	0.007(2)
C(126)	0.050(3)	0.041(3)	0.045(3)	0.015(2)	0.025(3)	0.005(2)
C(136)	0.023(3)	0.082(5)	0.096(6)	-0.019(4)	0.016(3)	-0.007(3)
C(116)	0.025(3)	0.053(4)	0.087(5)	0.010(3)	0.027(3)	0.010(2)
C(32)	0.093(6)	0.027(3)	0.118(7)	-0.016(3)	0.084(6)	-0.013(3)

[Cd(4,4'-dm-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n

Tabelle A.10.3 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in \AA^2) für [Cd(4,4'-dm-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cd(1)	0.6011(1)	0.3763(1)	0.2379(1)	0.01833(5)
S(1)	0.2924(1)	0.3774(1)	0.4164(1)	0.0221(1)
S(2)	0.4804(1)	0.2378(1)	0.0858(1)	0.0238(1)
N(1)	0.7773(3)	0.1577(2)	0.2962(2)	0.0187(4)
N(2)	0.8820(3)	0.2985(2)	0.0734(2)	0.0201(4)
N(3)	0.5131(3)	0.5775(2)	0.1280(2)	0.0252(4)
N(4)	0.6904(3)	0.4826(2)	0.3753(2)	0.0240(4)
C(3)	0.5150(3)	0.6535(2)	0.0394(2)	0.0193(4)
C(4)	0.6954(3)	0.5406(2)	0.4616(2)	0.0194(4)
C(11)	0.7216(3)	0.0938(2)	0.4101(2)	0.0231(5)
C(12)	0.8246(4)	-0.0352(2)	0.4434(3)	0.0239(5)
C(13)	0.9932(3)	-0.1028(2)	0.3562(3)	0.0223(5)
C(14)	1.0509(3)	-0.0355(2)	0.2388(3)	0.0217(5)
C(15)	0.9409(3)	0.0950(2)	0.2117(2)	0.0176(4)
C(16)	1.1080(4)	-0.2441(2)	0.3864(3)	0.0311(6)
C(21)	0.9298(4)	0.3700(2)	-0.0368(3)	0.0256(5)
C(22)	1.0926(4)	0.3207(3)	-0.1359(3)	0.0251(5)
C(23)	1.2139(3)	0.1919(2)	-0.1235(2)	0.0218(5)
C(24)	1.1640(3)	0.1168(2)	-0.0088(2)	0.0211(5)
C(25)	0.9992(3)	0.1713(2)	0.0870(2)	0.0176(4)
C(26)	1.3935(4)	0.1349(3)	-0.2268(3)	0.0301(6)
H(11)	0.6061	0.1391	0.4707	
H(12)	0.7802	-0.0771	0.5252	
H(14)	1.1657	-0.0787	0.1766	
H(16A)	1.0560	-0.3126	0.3731	
H(16B)	1.1104	-0.2473	0.4789	
H(16C)	1.2327	-0.2648	0.3268	
H(21)	0.8478	0.4589	-0.0474	
H(22)	1.1207	0.3754	-0.2123	
H(24)	1.2440	0.0275	0.0034	
H(26A)	1.4063	0.0432	-0.2545	
H(26B)	1.4929	0.1275	-0.1896	
H(26C)	1.3990	0.1967	-0.3040	

Tabelle A.10.4 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in \AA^2) für [Cd(4,4'-dm-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd(1)	0.02044(9)	0.01690(8)	0.01438(8)	0.00037(5)	-0.00273(6)	-0.00427(6)
S(1)	0.0220(3)	0.0238(3)	0.0203(3)	-0.0043(2)	-0.0021(2)	-0.0095(2)
S(2)	0.0340(4)	0.0210(3)	0.0199(3)	0.0029(2)	-0.0108(3)	-0.0118(3)
N(1)	0.019(1)	0.0188(8)	0.0162(9)	0.0004(7)	-0.0039(8)	-0.0043(7)
N(2)	0.020(1)	0.0199(9)	0.018(1)	0.0007(7)	-0.0034(8)	-0.0053(8)
N(3)	0.034(1)	0.0198(9)	0.022(1)	-0.0004(7)	-0.0107(9)	-0.0065(9)

N(4)	0.024(1)	0.029(1)	0.018(1)	0.0008(8)	-0.0013(8)	-0.0109(9)
C(3)	0.019(1)	0.0161(9)	0.022(1)	-0.0046(8)	-0.0062(9)	-0.0026(8)
C(4)	0.016(1)	0.018(1)	0.019(1)	0.0039(8)	-0.0006(9)	-0.0051(8)
C(11)	0.023(1)	0.026(1)	0.016(1)	0.0029(9)	-0.0021(9)	-0.0063(9)
C(12)	0.027(1)	0.023(1)	0.021(1)	0.0048(9)	-0.007(1)	-0.008(1)
C(13)	0.024(1)	0.021(1)	0.024(1)	0.0041(9)	-0.011(1)	-0.0076(9)
C(14)	0.021(1)	0.020(1)	0.023(1)	-0.0003(8)	-0.007(1)	-0.0049(9)
C(15)	0.019(1)	0.0186(9)	0.017(1)	-0.0009(8)	-0.0060(9)	-0.0065(8)
C(16)	0.031(2)	0.021(1)	0.037(2)	0.007(1)	-0.010(1)	-0.005(1)
C(21)	0.027(1)	0.023(1)	0.022(1)	0.0038(9)	-0.001(1)	-0.009(1)
C(22)	0.027(1)	0.028(1)	0.019(1)	0.0027(9)	-0.001(1)	-0.013(1)
C(23)	0.021(1)	0.028(1)	0.018(1)	-0.0065(9)	-0.0002(9)	-0.013(1)
C(24)	0.019(1)	0.021(1)	0.021(1)	-0.0037(8)	-0.0028(9)	-0.0053(9)
C(25)	0.019(1)	0.0187(9)	0.016(1)	-0.0010(8)	-0.0042(9)	-0.0077(8)
C(26)	0.028(1)	0.034(1)	0.025(1)	-0.007(1)	0.004(1)	-0.014(1)

[Cd(4,4'-dmo-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n

Tabelle A.10.5 Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} (in Å²) für [Cd(4,4'-dmo-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Cd(1)	0.2442(1)	-0.0701(1)	0.3566(1)	0.01387(4)
S(1)	0.4194(1)	0.0929(1)	0.3258(1)	0.01865(9)
S(2)	0.3716(1)	-0.5494(1)	0.3368(1)	0.01727(9)
O(1)	-0.2423(1)	-0.3419(1)	0.4365(1)	0.0225(3)
O(2)	-0.1925(1)	0.3699(1)	0.3267(1)	0.0217(3)
N(1)	0.0672(1)	-0.1680(1)	0.3855(1)	0.0146(3)
N(2)	0.0949(1)	0.0925(1)	0.3636(1)	0.0146(3)
N(3)	0.3622(2)	-0.0662(2)	0.5159(1)	0.0216(3)
N(4)	0.3232(2)	-0.2774(2)	0.3487(1)	0.0200(3)
C(3)	0.4542(2)	-0.0756(2)	0.5796(1)	0.0160(3)
C(4)	0.3432(2)	-0.3897(2)	0.3438(1)	0.0157(3)
C(11)	0.0600(2)	-0.2989(2)	0.4004(1)	0.0178(4)
C(12)	-0.0430(2)	-0.3575(2)	0.4167(1)	0.0192(4)
C(13)	-0.1454(2)	-0.2780(2)	0.4194(1)	0.0172(4)
C(14)	-0.1391(2)	-0.1417(2)	0.4049(1)	0.0153(3)
C(15)	-0.0315(2)	-0.0910(2)	0.3876(1)	0.0137(3)
C(16)	-0.3522(2)	-0.2669(2)	0.4380(2)	0.0229(4)
C(21)	0.1089(2)	0.2211(2)	0.3446(1)	0.0157(3)
C(22)	0.0144(2)	0.3140(2)	0.3311(1)	0.0174(3)
C(23)	-0.1029(2)	0.2744(2)	0.3389(1)	0.0161(3)
C(24)	-0.1200(2)	0.1414(2)	0.3583(1)	0.0158(3)
C(25)	-0.0192(2)	0.0536(2)	0.3693(1)	0.0134(3)
C(26)	-0.3099(2)	0.3376(2)	0.3435(2)	0.0242(4)
H(11)	0.1299	-0.3536	0.3997	
H(12)	-0.0447	-0.4507	0.4260	
H(14)	-0.2068	-0.0847	0.4069	
H(16A)	-0.3252	-0.1963	0.4849	
H(16B)	-0.4130	-0.3257	0.4538	
H(16C)	-0.3935	-0.2274	0.3763	
H(21)	0.1892	0.2488	0.3403	
H(22)	0.0283	0.4034	0.3168	
H(24)	-0.1991	0.1116	0.3638	
H(26A)	-0.3554	0.2687	0.2995	
H(26B)	-0.3638	0.4171	0.3348	
H(26C)	-0.2908	0.3050	0.4076	

Tabelle A.10.6 Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} (in Å²) für [Cd(4,4'-dmo-2,2'-bpy)(SCN)₂]_n.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cd(1)	0.01118(6)	0.01367(6)	0.01735(7)	-0.00015(5)	0.00541(5)	-0.00003(4)
S(1)	0.0134(2)	0.0237(2)	0.0175(2)	0.0037(2)	0.0031(2)	-0.0031(2)
S(2)	0.0177(2)	0.0144(2)	0.0189(2)	0.0012(2)	0.0046(2)	0.0014(2)
O(1)	0.0206(7)	0.0171(6)	0.0347(8)	-0.0001(6)	0.0156(6)	-0.0053(5)
O(2)	0.0157(6)	0.0153(6)	0.0364(8)	0.0033(6)	0.0118(6)	0.0018(5)
N(1)	0.0132(7)	0.0146(7)	0.0165(7)	-0.0007(6)	0.0057(6)	-0.0005(5)

N(2)	0.0126(7)	0.0146(7)	0.0172(7)	-0.0012(6)	0.0057(6)	-0.0020(5)
N(3)	0.0165(7)	0.0262(8)	0.0211(8)	0.0016(7)	0.0046(6)	-0.0045(6)
N(4)	0.0163(7)	0.0208(8)	0.0236(8)	-0.0009(7)	0.0073(6)	0.0017(6)
C(3)	0.0155(8)	0.0157(8)	0.0189(8)	0.0004(7)	0.0086(7)	-0.0028(6)
C(4)	0.0111(7)	0.0206(8)	0.0158(8)	0.0012(7)	0.0047(6)	-0.0003(6)
C(11)	0.0172(8)	0.0155(8)	0.0217(9)	0.0008(7)	0.0077(7)	0.0007(7)
C(12)	0.0221(9)	0.0139(8)	0.0238(9)	0.0006(7)	0.0106(8)	-0.0019(7)
C(13)	0.0159(8)	0.0188(8)	0.0182(8)	-0.0009(7)	0.0074(7)	-0.0045(6)
C(14)	0.0122(7)	0.0162(8)	0.0184(8)	-0.0004(7)	0.0063(7)	-0.0005(6)
C(15)	0.0139(7)	0.0144(8)	0.0135(8)	-0.0014(6)	0.0053(6)	-0.0013(6)
C(16)	0.0151(8)	0.026(1)	0.029(1)	0.0007(8)	0.0097(8)	-0.0036(7)
C(21)	0.0164(8)	0.0153(8)	0.0177(8)	-0.0019(7)	0.0086(7)	-0.0028(6)
C(22)	0.0199(8)	0.0130(8)	0.0215(9)	0.0011(7)	0.0097(7)	-0.0019(7)
C(23)	0.0144(8)	0.0154(8)	0.0192(8)	-0.0001(7)	0.0064(7)	0.0010(6)
C(24)	0.0116(7)	0.0159(8)	0.0209(9)	-0.0004(7)	0.0067(7)	-0.0013(6)
C(25)	0.0124(7)	0.0152(8)	0.0135(8)	-0.0016(6)	0.0056(6)	-0.0005(6)
C(26)	0.0158(9)	0.0229(9)	0.036(1)	0.0049(8)	0.0113(8)	0.0041(7)
