

Strukturchemie und elektrische Leitfähigkeiten von
Natriumchalkogenometallaten



Dissertation

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

vorgelegt von

Constantin Pompe
aus Regensburg
August 2016

In dieser Arbeit werden Ergebnisse experimenteller Arbeiten vorgestellt, welche zwischen Januar 2013 und Dezember 2015 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Lehrstuhl von Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt wurden.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs: 06.08.2016

Tag der mündlichen Prüfung: 30.08.2016

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr PD Dr. D. Usvyat

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

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

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

Eidesstattliche Erklärung

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

Regensburg, 06.08.2016

Constantin Pompe

Für meine Eltern und Mila.

Prof. Dr. Arno Pfitzner danke ich für die Möglichkeit der Bearbeitung dieses Themas, für die dafür gewährten Freiheiten, fachlichen Gespräche und das entgegengebrachte Vertrauen.

Prof. Dr. Richard Weihrich, Prof. Martin Schütz, PD Dr. Denis Usvyat, Matthias Hinreiner und Amadeus-Samuel Tragl danke ich für *DFT*- und *Hartree-Fock*-Rechnungen.

Prof. Anton Meden danke ich für den sehr angenehmen und lehrreichen Aufenthalt in Ljubljana, die Bereitstellung und Einarbeitung in mehrerer Strukturverfeinerungsprogramme und die durchgeführten Einkristallmessungen.

Prof. Václav Petříček danke ich für die unmittelbare Beantwortung von Fragen zum Programm *JANA2006* und für die Berücksichtigung einiger dafür vorgeschlagener Erweiterungen.

Prof. Scheer danke ich für die Möglichkeit der Nutzung des *DXR Smart Raman*-Gerätes.

Dr. Sebastian Huber danke ich für die tolle gemeinsame Zeit am Lehrstuhl, in Konferenzen oder Seminaren sowie für den hilfreichen wissenschaftlichen Austausch und die Modernisierung der Impedanz-Messanlage. Ihm, Florian Truksa, Claudia De Giorgi und Christian Klimas danke ich außerdem für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre in unserem Gemeinschaftsbüro.

Dr. Martina Andratschke, Dr. Marc Schlosser und Latisha Mainka danke ich für die regelmäßige Wartung und Instandhaltung der Pulverdiffraktometer.

Ulrike Schießl danke ich für die Vielzahl an thermischen Analysen und die Wiederinstandsetzung der DTA.

Florian Truksa danke ich zudem für seine technischen Ratschläge, für die Präparation der DTA-Proben und für seinen unermüdlichen Einsatz zum Unterhalt des Gemeinschaftslabors.

Daniel Friedrich danke ich ebenfalls für die vielen informativen Gespräche und Diskussionen, die Unterstützung bei Hochdrucksynthesen und temperaturabhängigen Röntgenpulverdiffraktometrie-Experimente. Ihm und Dominik Gigl danke ich außerdem für die Einführung in die Bedienung des *UV/Vis*-Spektrometers.

Für die Unterstützung bei präparativen Arbeiten danke ich Susanne Betz, Christian Klimas, Latisha Mainka, Julia Leitl und Thomas Maier.

Katharina Trögl und Bianca Frömel danke ich für die zuverlässige Bearbeitung aller bürokratischen und organisatorischen Angelegenheiten.

Allen weiteren, nichtgenannten Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die schöne gemeinsame Zeit, Hilfsbereitschaft und Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt schließlich meiner Familie und meiner Freundin, die mir in den letzten Jahren sehr viel Rücksicht, Geduld und Unterstützung entgegengebracht haben.

Literaturverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. ANALYTISCHE METHODEN	6
2.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie.....	6
2.1.1 Zellindizierung	6
2.1.2 Die Beschreibung der Reflexintensität I_{hkl} und der Reflexprofilfunktion $Y(2\Theta)$	7
2.1.3 Die Verfeinerung der Reflexprofilfunktion $Y(2\Theta)$ mit der <i>Rietveld</i> -Methode.....	10
2.1.4 Einfluss der Probenpräparation auf das Reflexprofil	13
2.2 Einkristall-Röntgendiffraktometrie.....	15
2.3 Raman-Spektroskopie.....	16
2.4 UV/vis-Spektroskopie	17
2.5 Impedanzspektroskopie.....	18
2.5.1 Herleitung der Impedanz Z einzelner Schaltelemente.....	19
2.5.2 Physikalische Bedeutung der Schaltelemente	20
2.5.3 Darstellung der Messwerte Z und φ	21
2.5.4 Messaufbau und Experiment.....	23
2.5.5 Auswertung der Messung	25
2.5.6 Verhalten der leeren Messzelle mit Au und Pt-Kontaktierung.....	26
2.6 Differentielle Thermoanalyse (DTA)	27
3. EXPERIMENTELLER ABSCHNITT	28
3.1 Verwendete Chemikalien.....	28
3.2 Darstellung binärer Edukte.....	28
3.2.1 Darstellung von Sb_2Se_3 und Bi_2S_3	28
3.2.2 Darstellung von Na_2Q ($Q=S$, Se).....	28
4. EIGENSCHAFTEN VON Na_2Q UND Pn_2Q_3 ($Pn = AS$, SB, BI; $Q = S$, SE, TE)	30
4.1 Strukturchemie von Na_2Q und Pn_2Q_3	30
4.1.1 Dichte Packung im <i>anti-Fluorit</i> Typ	31
4.1.2 Oktaedrische sp^3d^2 -Hybridisierung im <i>Tetradymit</i> -Typ	31
4.1.3 Sterischer Einfluss der $4s^2$ -Orbitale in As_2Te_3	32
4.1.4 Einfluss von Größe und Gestalt des $5s^2$ -Orbitals im <i>Stibnit</i> -Typ.....	33
4.1.5 3+3 Koordination im <i>Auripigment</i> - und <i>Anauripigment</i> -Typ.....	33
4.2 Mechanismen des Ionentransports in Na_2Q	35
4.3 Elektronische und optische Eigenschaften von Pn_2Q_3	36
5. DIE VERBINDUNGEN $NAPnQ_2$ ($Pn = AS$, SB, BI; $Q = S$, SE, TE)	38
5.1 Darstellung der Verbindungen $NaPnQ_2$	41
5.1.1 Literaturbekannte Synthesevorschriften zu $NaBiQ_2$, $NaSbQ_2$ und $NaAsS_2$	41
5.1.2 Literaturbekannte Synthesevorschriften zu $NaAsSe_2$	41
5.1.3 Syntheseexperimente zu $NaPnQ_2$	42
5.1.4 Hochdruckexperimente zu $NaAsSe_2$, $NaAsS_2$ und $NaSbS_2$	42
5.2 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	43
5.2.1 Strukturverfeinerung von $NaBiQ_2$, $NaSbQ_2$, $NaAsS_2$ und $NaAsSe_2$ - <i>oP64</i>	43
5.2.2 Phasenanalyse zu Hochdruckexperimenten mit $NaAsSe_2$	45
5.2.3 Diffraktometrische Untersuchung der Umwandlung $NaAsSe_2$ - <i>mP32</i> → $NaAsSe_2$ - <i>oP64</i>	46
5.2.4 Diffraktometrische Untersuchung der Umwandlung $NaSbS_2$ - <i>mC16</i> → $NaSbS_2$ - <i>cF8</i>	48
5.3 Thermische Analysen von $NaPnQ_2$ ($Pn = Sb$, BI; $Q = S$, SE, Te).....	49
5.4 Strukturchemie von $NaPnQ_2$ ($Pn = Sb$, BI; $Q = S$, SE, Te)	53
5.4.1 Die Vertreter des $NaCl$ -Strukturtyps	53
5.4.2 Die Struktur des $NaSbS_2$ - <i>mC16</i>	55

Literaturverzeichnis

5.4.3	Die Kristallstrukturen von $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$, $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ und $\text{NaAsSe}_2\text{-mP32}$	56
5.4.4	Die Kristallstruktur von NaAsS_2	57
5.5	Raman-Spektroskopie an $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$, $\text{NaAsS}_2\text{-mP16}$ und $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$	59
5.6	Impedanzspektroskopie	60
5.6.1	Impedanzspektroskopie an NaBiTe_2	60
5.6.2	Impedanzspektroskopie an NaBiSe_2 und NaSbSe_2	62
5.6.3	Impedanzspektroskopie an NaSbTe_2	63
5.6.4	Impedanzspektroskopie an NaBiS_2	64
5.6.5	Impedanzspektroskopie an $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$	64
5.6.6	Impedanzspektroskopie an NaAsSe_2 und NaAsS_2	65
5.6.7	Vergleich der Leitfähigkeiten von NaPnQ_2	67
5.7	UV/vis-Spektroskopie.....	68
6.	DIE VERBINDUNG $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$.....	70
6.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	70
6.2	Einkristallstrukturanalyse	71
6.3	Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$	74
7.	DIE VERBINDUNGEN Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{AS, SB, BI}; \text{Q} = \text{S, SE}$)	76
7.1	Strukturen bekannter Verbindungen $M_3\text{PnQ}_3$	76
7.2	Darstellung der Verbindungen Na_3PnQ_3	78
7.3	Röntgenpulverdiffraktometrie zu Na_3PnQ_3 ($\text{Pn}=\text{As, Sb}; \text{Q}=\text{S, Se}$).....	78
7.4	Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung an Na_3BiS_3	80
7.4.1	Profilverfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung unter Verwendung von JANA2006 ^[56]	81
7.4.2	Profilverfeinerung der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung unter Verwendung von JANA2006 ^[56]	83
7.4.3	Simultanverfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung und der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung unter Verwendung von JANA2006 ^[56]	84
7.4.4	Profilverfeinerung unter Verwendung von TOPAS ACADEMIC ^[173]	88
7.4.5	Die instrumentelle Auflösung der $\text{CuK}\alpha_1$ -und $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung.....	89
7.5	Der Na_3AsS_3 -Strukturtyp am Beispiel Na_3BiS_3	91
7.6	Strukturelle Einflüsse von M und Pn in Vertretern des Na_3AsS_3-Strukturtyps ..	93
7.6.1	Der Einfluss von Pn – Analyse der Koordinationsgeometrie in der Reihe Na_3PnS_3	93
7.6.2	Der Einfluss von M – Analyse der Koordinationsgeometrie in der Reihe $M_3\text{SbS}_3$	95
7.7	Raman-Spektroskopie	96
7.8	Impedanzspektroskopie an Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb}; \text{Q} = \text{S, Se}$)	99
7.8.1	Impedanzspektroskopie an Na_3AsS_3	99
7.8.2	Impedanzspektroskopie an Na_3AsSe_3	100
7.8.3	Impedanzspektroskopie an Na_3SbS_3	101
7.8.4	Impedanzspektroskopie an Na_3SbSe_3	103
7.8.5	Vergleich der Ionenleitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von Na_3PnQ_3	104
7.9	UV/vis-Spektroskopie.....	105
7.10	Thermische Analysen von Na_3PnQ_3	107
8.	DIE MISCHREIHE $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)	108
8.1	Darstellung der Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$).....	108
8.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	108
8.3	Struktureller Einfluss des Substitutionsgrades x in $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$	110
8.4	Raman-Spektroskopie an den Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$	111
8.5	Impedanzspektroskopie an der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$	113
8.6	UV/vis-Spektroskopie.....	114
9.	DIE MISCHREIHEN $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) MIT $A = \text{CU, AG}$.....	116
9.1	Darstellung der Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3-3x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $A = \text{Cu, Ag}$	118

Literaturverzeichnis

9.2	Röntgenographische Phasenanalyse.....	118
10. DIE VERBINDUNG $\text{Na}_2\text{AGSbS}_3$		122
10.1	<i>Rietveld</i>-Verfeinerung der Struktur von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ für $T = 293$ K	122
10.2	Die Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ für $T = 123$ K.....	123
10.2.1	Bemerkung zu A-Sb-Wechselwirkungen ($A = \text{Cu}, \text{Ag}$).....	127
10.3	<i>Raman</i>-Spektroskopie.....	131
10.4	Impedanzspektroskopie.....	132
10.4.1	Elektrisches Verhalten von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$	132
10.4.2	Elektrisches Verhalten von $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$	134
10.5	<i>UV/vis</i>-Spektroskopie	137
10.6	Thermische Analyse von Na_2ASbS_3 ($A = \text{Cu}, \text{Ag}$)	138
11. DIE VERBINDUNG $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		139
11.1	Hydrothermalsynthesen im System $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}$	141
11.1.1	Darstellungsversuch von „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “	141
11.1.2	Darstellungsversuch von „ NaSb_5S_8 “	141
11.2	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	141
11.3	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	143
12. DIE VERBINDUNGEN Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{SE}$).....		148
12.1	Darstellung der Verbindungen Na_2TeQ_3 und Li_2TeQ_3	149
12.2	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	149
12.3	Einkristallstrukturanalyse von Na_2TeQ_3	151
12.3.1	Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}m\text{P}24$	153
12.3.2	Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$	154
12.3.1	Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$ ($T = 123$ K).....	155
12.3.2	Vergleich zwischen Kristallstrukturen von Na_2TeQ_3 und Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$	156
12.4	<i>Raman</i>-Spektroskopie.....	161
12.5	<i>UV/vis</i>-Spektroskopie	162
12.6	DFT-Rechnungen zu $M_2\text{TeQ}_3$.....	163
12.7	Thermische Analysen der Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$	165
13. DIE VERBINDUNGEN Na_3PNQ_4 ($PN = \text{P}, \text{AS}, \text{SB}; Q = \text{S}, \text{SE}$).....		166
13.1	Darstellung der Verbindungen Na_3PnQ_4 ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}; Q = \text{S}, \text{Se}$).....	170
13.2	Röntgenpulverdiffraktometrie ($T = 298$ K)	171
13.2.1	<i>Rietveld</i> -Analyse von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-}t\text{P}16$ ($T = 298$ K).....	171
13.2.2	<i>Rietveld</i> -Analyse von $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-}t\text{P}16$ ($T = 298$ K).....	173
13.2.3	<i>Rietveld</i> -Analyse von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-}t\text{P}16$ ($T = 298$ K).....	174
13.2.4	<i>Rietveld</i> -Analyse von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/16}$ ($T = 298$ K)	175
13.2.5	<i>Rietveld</i> -Analyse von $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-c/16}$ ($T = 298$ K)	177
13.3	Einkristallstrukturanalysen ($T = 123$ K)	179
13.3.1	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-}t\text{P}16$ ($T = 123$ K).....	179
13.3.2	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-}t\text{P}16$ ($T = 123$ K).....	180
13.3.3	Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$ ($T = 123$ K)	181
13.4	Diffraktometrische Untersuchungen der Phasenumwandlungen $\text{Na}_3\text{PnS}_4\text{-}t\text{P}16$	
	↔ $\text{Na}_3\text{PnS}_4\text{-c/16}$ ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).....	182
13.4.1	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3PS_4	183
13.4.2	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3AsS_4	186
13.4.3	Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3SbS_4	189
13.5	Diffraktometrische Untersuchungen der Phasenumwandlungen $\text{Na}_3\text{PnSe}_4\text{-}t\text{P}16$	
	↔ $\text{Na}_3\text{PnSe}_4\text{-c/16}$ ($Pn = \text{P}, \text{Sb}$).....	191
13.5.1	Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3PSe_4	191

Literaturverzeichnis

13.5.2	Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3SbSe_4	193
13.6	Die Verfeinerung der atomaren Auslenkungsparameter aus Pulverdaten	196
13.7	Die Strukturen der $t\text{P}16$- und $c\text{l}16$-Modifikationen im Vergleich.....	199
13.8	Raman-Spektroskopie zu Li_3PnQ_4 und Li_3PnQ_4.....	207
13.8.1	<i>Raman-Spektroskopie zu $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/l}16$ und $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-c/l}16$.....</i>	207
13.8.2	<i>Raman-Spektroskopie zu $\text{Na}_3\text{PnS}_4\text{-tP}16$ ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$)</i>	209
13.8.3	<i>Raman-Spektroskopie zu $\text{Li}_3\text{AsS}_4\text{-oP}20$ und $\text{Li}_3\text{SbS}_4\text{-oP}20$.....</i>	210
13.8.4	<i>Raman-Spektroskopie zu $\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-tP}16$ und weiteren Thiophosphaten</i>	212
13.8.5	<i>Raman-Spektroskopie zu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$.....</i>	215
13.9	Thermische Analysen von Na_3PnQ_4.....	216
13.10	Impedanzmessungen zu Na_3PnQ_4.....	217
13.10.1	Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP}16$	217
13.10.2	Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP}16$	218
13.10.3	Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP}16$	219
13.10.4	Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/l}16$	220
13.10.5	Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-c/l}16$	222
13.10.6	Vergleich der Ionenleitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von Na_3PnQ_4	223
14. ZUSAMMENFASSUNG		226
15. ANHANG		233
15.1	Mathematische Erläuterungen zum Programm <i>IVTON</i>^[152].....	233
15.2	Anhang zu Impedanzspektroskopie	234
15.3	Anhang zu den Verbindungen NaPnQ_2	235
15.3.1	Profilverfeinerung der Pulverdiffraktogramme von NaPnQ_2	235
15.3.2	Strukturparameter von NaPnQ_2 aus der <i>Rietveld</i> -Analyse	237
15.4	Anhang zur Verbindung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$.....	238
15.5	Anhang zu den Verbindungen Na_3PnQ_3	239
15.5.1	Pulverdiffraktogramme von Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb; Q} = \text{S, Se}$).....	239
15.5.2	Strukturparameter der Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb; Q} = \text{S, Se}$).....	240
15.6	Anhang zur Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)	241
15.7	Anhang zu $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$	243
15.8	Anhang zu $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot2\text{H}_2\text{O}$	245
15.9	Anhang zu den Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$ ($M = \text{Li, Na; Q} = \text{S, Se}$).....	246
15.10	Anhang zu den Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb; Q} = \text{S, Se}$)	249
16. LITERATUR		251
17. LEBENSLAUF		262

Professor Aronnax:

*„[...] Sie sehen also, dass Natriumchlorid durchaus in beträchtlichen Mengen vor-
kommt. Dieses Natrium entziehe ich dem Meerwasser und stelle daraus Energie her.“*

Captain Nemo: “*Mit Natrium?*”

Professor Aronnax:

*„Ja, Monsieur. Zusammen mit Quecksilber bildet es eine Verbindung, die im Bunsen-
Element Zink ersetzt. Quecksilber ist darin so gut wie unerschöpflich, nur das Natrium wird
verbraucht, aber ich beziehe es ja aus dem Meer. Ich füge hinzu, dass Natriumbatterien, was
ihr Energiespeichervermögen und ihre elektromotorische Kraft betrifft, doppelt so hohe
Werte aufweisen wie Zinkbatterien.“*

Jules Verne – 20.000 Meilen unter dem Meer

1. Einleitung

Das Potential von Natrium als Elektrodenmaterial wurde bereits vor etwa 150 Jahren von *Jules Verne* im Roman *20.000 Meilen unter dem Meer* beschrieben. Darin soll es als Amalgam in einem *Bunsen*-Element Zn ersetzen, welches in damaligen Primärzellen als Anodenmaterial eingesetzt wurde. Tatsächlich sollte sich aber in den folgenden Jahrzehnten die Zink-Braunstein-Zelle (*Leclanché-Zelle* oder *Alkali-Mangan-Zelle*) unter den Primärzellen durchsetzen. Zu größerer Bedeutung kam Na hundert Jahre später als Elektrodenmaterial in Sekundärzellen. Ende der 1960er Jahre entwickelten die *Ford Motor Company* und *General Electric* einen Hochtemperatur-Akkumulator, der geschmolzenes Na als Gegenelektrode zu geschmolzenem S enthielt. Beide Schmelzen wurden durch eine Na-ionenleitenden Hochtemperaturkeramik getrennt.^[1,2] Der Vorteil von Flüssigelektroden ist die Vermeidung von Dendritenwachstum. Die Betriebstemperatur von etwa 300°C erhöht zudem die Ionenleitfähigkeit und beschleunigt die Redoxreaktionen, schränkt zugleich aber die Anwendungsmöglichkeit und Sicherheit der Zelle ein. Bei einem Bruch der Keramik können beide Schmelzen explosionsartig miteinander reagieren.^[3] Dieser Akkumulator wurde in der Folgezeit für die Verwendung als Energiequelle für elektrobetriebene Automobile oder als Energiespeicher von Satelliten weiterentwickelt. Die Elektromobilität konnte sich jedoch bisher nicht gegenüber den konventionellen Verbrennungstechnologien durchsetzen, so dass der Einsatz von NaS-Batterien nur auf Testreihen oder für den stationären Einsatz beschränkt blieb.

Stattdessen konnte sich seit Beginn der 1990er die Li-Ionen Technologie kommerziell durchsetzen. Anfangs von *Sony* entwickelt für den Betrieb von elektronischen Kleingeräten, wird sie seit einigen Jahren auch in Serienfahrzeugen mehrerer Hersteller verwendet. Ihr Vorteil ergibt sich aus der gravimetrischen Energiedichte (siehe Tab. 1).^[3] Die Zahlen an eingereichten Patenten zeigen, dass auch momentan die Li-Technologie gegenüber der

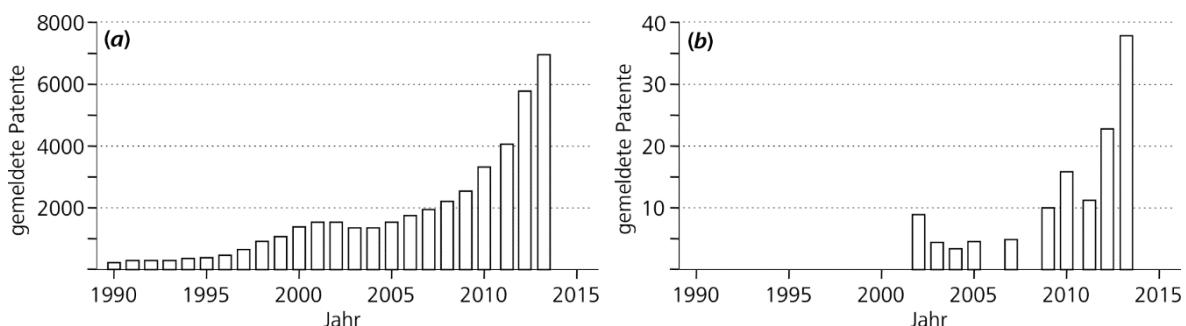


Abb. 1: (a) Die Zahl der weltweit jährlich zugelassenen Patente im Zusammenhang mit Li-Ionen-Batteriematerialien ist im vergangenen Jahrzehnt stetig gestiegen. (b) Neue Patentzulassungen im Zusammenhang mit Na-Ionen-Batteriematerialien sind dagegen bisher deutlich seltener.^[4,5]

Einleitung

Tab. 1: Experimentelle und theoretische Energiedichten einiger Akkumulatoren.^[3]

System	exp. Energiedichte / Wh/kg	theo. Energiedichte / Wh/kg
Pb/H ₂ SO ₄	45	160
Na-Ionen-Akku	150	320
Li-Ionen-Akku	100 - 240	360
HT-Na/S	200	600
HT-Li/S	400	2800
Na/O ₂	-	2000
Li/O ₂	1700	5000

Na-Technologie einen höheren Stellenwert in der aktuellen Entwicklungsarbeit einnimmt.^[4,5] Heutige Li-Ionen Akkumulatoren können bis zu 240 Wh/kg enthalten, wohingegen herkömmliche Pb/Säure-Akkumulatoren maximal einen Wert von etwa 45 Wh/kg erzielen.^[3] Höhere Energiedichten erzielen nur noch Brennstoffzellen, sowie Alkalimetall/Sauerstoff- oder Alkalimetall/Schwefel-Zellen. In der Fahrzeugtechnik ist allerdings der rein batteriestützte Elektroantrieb technisch einfacher und raumeffizienter auszuführen als ein H₂/O₂-Brennstoffzellenantrieb. Außerdem ist das Stromnetz wesentlich dichter als die Infrastruktur an H₂-Tankstellen. Im Vergleich zu Pb/Säure-, NiCd- oder NiMH-Zellen enthalten Li- und Na-Akkumulatoren auch wesentlich geringere Schwermetallanteile.^[3]

Li- und Na-Ionen-Akkumulatoren weisen im direkten Vergleich Vor- und Nachteile auf. Die Vorteile von Li-Ionen sind in deren geringer Größe und Masse begründet. Sie führt zu einer tendenziell höheren Mobilität in Elektrolyten, zu einer höheren gravimetrischen Energiedichte und zu einer geringeren Volumenänderung der Elektroden während des (Ent-)Ladens. Zudem ist die Anzahl an bisher untersuchten Elektrodenmaterialien und Elektrolyten für Li-Systeme weitaus höher als für Na-Systeme. Der größte Nachteil von Li besteht in dessen geringer Verfügbarkeit.^[3] Während Li nur zu 20 ppm in der Erdkruste und zu 0.18 ppm im Meerwasser enthalten ist, ist Na zu 2.4 % in der Erdkruste und zu etwa 1 % im Meerwasser enthalten.^[6,7] Eine rentable Gewinnung des Grundrohstoffs Li₂CO₃ ist bisher nur aus wenigen Salzseen in Südamerika, Nordamerika (Nevada), Zentralanatolien und China möglich. Vereinzelt wird es auch aus mineralischen Vorkommen an *Spodumen* LiAl[Si₂O₆] in Australien (Perth) oder Kanada (Québec) gewonnen.^[8] Li₂CO₃ wird anschließend zu LiCl weiter verarbeitet. Das hohe Normalpotential von $E_0(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.040 \text{ V}$ kann zwar im Vergleich zu Na/Na⁺ -2.713 V zu höheren Zellpotentialen führen, dafür erfordert aber die Elektrolyse von LiCl im Herstellungsprozess von elementaren Li höhere Energien.^[7] Dieser Kostenfaktor ist unter anderem ein Grund dafür, warum sich Na/S-Batterien als große stationäre Energiespeicher gegen Li/S-Batterien durchgesetzt haben. Sie bewähren sich schon

seit mehreren Jahren als Energiepuffer in Stromnetzen mit größeren Anteilen an Wind- und Solarstrom. Der größte Batterieverbund (Rokkashu, Japan) umfasst bisher eine maximale Leistung von 34 MW.^[9] Ein weiterer bisher kommerzieller Batterietyp ist die ZEBRA-Batterie, welche das Redoxpaar Na/NiCl₂ oder Na/FeCl₂ enthält.^[10,11]

Sowohl die Na/S- als auch die ZEBRA-Batterie enthalten NaAl₁₁O₁₇ (β'' -Alumina), welches eine sehr hohe Na-Ionenleitfähigkeit von 0.03 (Ωcm)⁻¹ bei 295 K und 0.27 (Ωcm)⁻¹ bei 573 K besitzt.^[12] Ein weiterer kommerzialisierter Elektrolyt ist NaZr₂P₃O₁₂ (NASICON: Na-Superionic-Conductor) bzw. die Zusammensetzungen der Reihe Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ ($0 \leq x \leq 3$). Die spezifische Leitfähigkeit beträgt für NaZr₂P₃O₁₂ bei 573 K 0.2 (Ωcm)⁻¹.^[13] Weitere bekannte NASICON der Zusammensetzung NaMM'P₃O₁₂ können über zwanzig verschiedene II-, III-, IV- oder V-wertige Kationen enthalten.^[14] Eine neuere Generation an Na-ionenleitenden Feststoffelektrolyten lässt sich von Na₃PS₄ ableiten, dessen tetragonale Modifikation bei Raumtemperatur spezifische Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-6}$ (Ωcm)⁻¹ zeigt.^[15] Für die bei höheren Temperaturen stabilere kubische Phase wurde ein Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ (Ωcm)⁻¹ bei 323 K gemessen.^[16] Die Substitution von fünfwertigem P durch vierwertige Kationen wie Si, Sn oder Ge und die Kompensation der zusätzlichen negativen Ladung durch Erhöhung der Na-Konzentration führt zu einer dramatischen Erhöhung der Leitfähigkeit.^[17-9] In Abb. 2 sind die spezifischen Leitfähigkeiten weiterer bekannter Verbindungen in einer Arrhenius-Auftragung dargestellt.^[16,20-26]

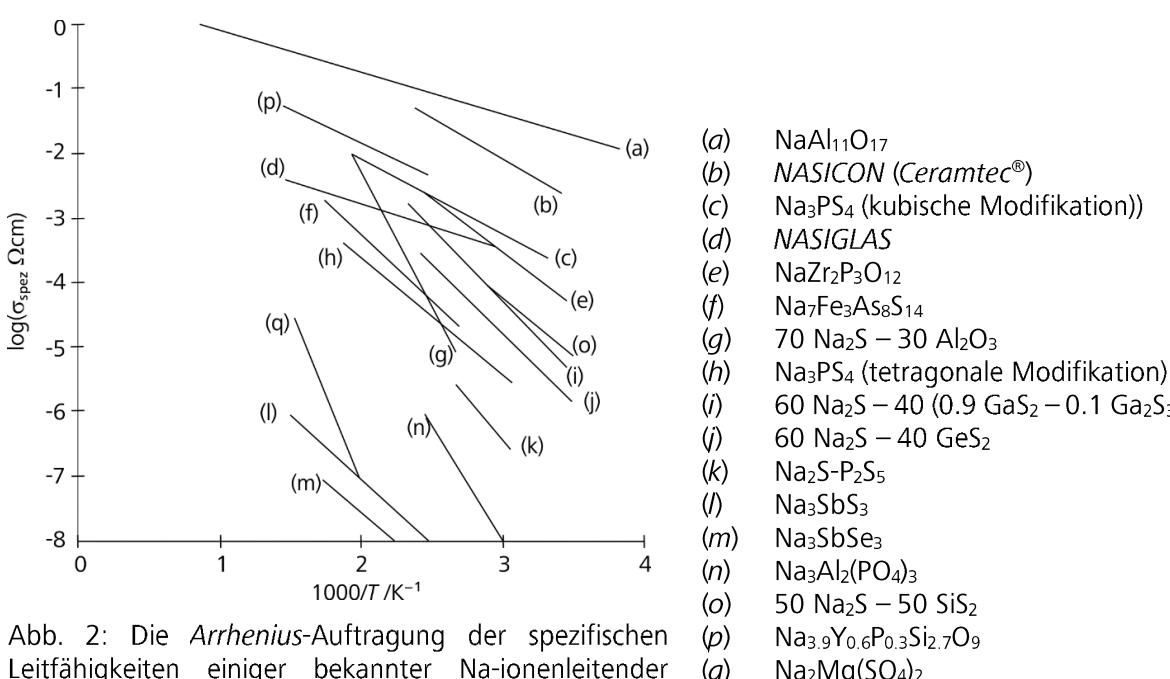


Abb. 2: Die Arrhenius-Auftragung der spezifischen Leitfähigkeiten einiger bekannter Na-ionenleitender Feststoffelektrolyte.^[16,20-26]

Einleitung

In den quasi-binären Systemen $\text{Na}_2Q\text{-}Pn_2Q_5$ ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$) sollten neue Phasen strukturell und impedanzspektroskopisch untersucht werden. Als erste Verbindung wurde in der Literatur Na_3SbS_4 strukturell beschrieben, welches im kubischen Ti_3VS_4 -Typ kristallisiert.^[27] Eine weitere Strukturvariante stellt das tetragonale Na_3PS_4 dar. Bei höheren Temperaturen konnte aus Impedanzdaten und der Hochtemperaturpulverdiffraktometrie eine Phasenumwandlung abgeleitet werden.^[15] Für die Hochtemperatur-Modifikation von Na_3PS_4 lag jedoch zu Beginn dieser Arbeit noch kein befriedigendes Strukturmodell vor. *Hayashi et al.* berichteten jedoch von einer kubischen Phase der Zusammensetzung Na_3PS_4 , deren Struktur jedoch nicht näher untersucht wurde.^[16] In dieser Arbeit sollten daher die Umwandlungen zwischen mehreren bisher unbekannten tetragonalen Tieftemperatur- und kubischen Hochtemperaturphasen der Zusammensetzung Na_3PnQ_4 röntgendiffraktometrisch *in situ* untersucht werden. Die Leitfähigkeit der Verbindungen Na_3PnQ_4 sollte außerdem für den Bereich $300 \text{ K} \leq T \leq 575 \text{ K}$ bestimmt werden.

In eigenen älteren Arbeiten wurden für die Verbindungen Na_3SbS_3 und Na_3SbSe_3 bereits eine Ionenleitfähigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 570 K nachgewiesen.^[25,26] In dieser Arbeit sollten Verbindungen der quasi-binären Phasendiagramme $\text{Na}_2Q\text{-}Pn_2Q_3$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) systematisch auf strukturelle, optische und elektrische Eigenschaften bzw. ihre Ionenleitfähigkeit hin untersucht werden. Entsprechende elektrische und optische Charakterisierungen für das bekannte Na_3AsS_3 und Na_3AsSe_3 sind bisher nicht durchgeführt worden.^[28,29] Mittels *UV/vis*-spektroskopische und *Raman*-spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen der Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$) sollte der Einfluss des Substitutionsgrades x auf die optische Bandlücke und die Bindungsverhältnisse zwischen Sb und Q (= S, Se) charakterisiert werden. Die Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.5}\text{S}_{1.5}$ sollte auf ihre Ionenleitfähigkeit hin untersucht werden. Die Verbindungen Ag_3SbS_3 und Cu_3SbS_3 sind bereits seit längerem für ihre hohen Ionenleitfähigkeiten bekannt.^[30,31] Daher sollten in den Systemen $\text{Na}_{3x}\text{Ag}_{3-3x}\text{SbS}_3$ und $\text{Na}_{3x}\text{Cu}_{3-3x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) neue Verbindungen ermittelt werden und deren Ionenleitfähigkeiten betrachtet werden. Als einzige Verbindungen in diesen quaternären Systemen sollten das bekannte $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ und das bisher unbekannte isotype $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ auf ihre physikalischen Eigenschaften hin verglichen werden.^[32]

Die elektrischen Leitfähigkeiten für $T > 300 \text{ K}$ und optischen Bandlücken der bekannten Phasen NaPnQ_2 wurden größtenteils ebenfalls noch nicht experimentell bestimmt. Je nach Wahl von Pn und Q besitzen diese Verbindungen verschiedene interessante physikalische Eigenschaften. Die azentrischen Modifikationen von NaAsS_2 , NaAsSe_2 , LiAsS_2 , LiAsSe_2 bzw. deren Mischkristalle $\text{Li}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{AsS}_2$ und $\text{Li}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{AsS}_2$ sind nicht-linear optische

Materialien. Für die Frequenzverdopplung von Licht im Bereich 1000 – 2000 nm wurde für diese Stoffgruppe die bisher höchste Effizienz gemessen. Für die optischen Bandlücken wurden Werte zwischen 1.1 und 2.3 eV gemessen.^[33-35] Für LiAsS₂, LiAsSe₂ und NaAsSe₂ wurde zudem der Bulk-Photovoltaik-Effekt in der Theorie nachgewiesen.^[36]

In jüngeren Arbeiten konnte anhand der Verbindungen Cu₃SbSe₃ und Cu₃SbSe₄ gezeigt werden, dass das 5s²-Elektronenpaars von Sb(III) einen sehr starken Einfluss auf die thermische Leitfähigkeit von Cu₃SbSe₃ nimmt (1 W/mK bei 80 K und 0.26 W/mK bei 550 K), wohingegen in Cu₃SbSe₄ bei 80 K die thermische Leitfähigkeit 13.5 W/mK beträgt. Letztere Verbindung enthält kein sterisch aktives 5s²-Elektronenpaar.^[37] Wegen seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit besitzt Cu₃SbSe₃ allerdings eine niedrige thermoelektrische Gütezahl $ZT < 0.1$.^[38] Trotz sterisch inaktiver 5s²-Elektronenpaare besitzt AgSbTe₂ einen zehnfach höheren ZT-Werte (1.3 bei 723 K). AgSbTe₂ ist isotyp zu den kubischen Phasen von NaPnQ₂ ($Pn = Sb, Bi$; $Q = S, Se, Te$).^[39] Die Mischphasen (GeTe)_x(AgSbTe₂)_{100-x}, AgPb_mSbTe_{2+m} oder Na_{1-x}Pb_mSb_yTe_{m+2} zeigen noch höhere ZT-Werte (≤ 1.7).^[40-42] Nielsen et al. maßen für NaSbSe₂, NaSbTe₂ und NaBiTe₂ bereits höhere thermische Leitfähigkeiten als etwa für AgSbSe₂ oder AgSbTe₂. Allerdings wurden die elektrischen Leitfähigkeiten von NaPnQ₂ noch nicht bestimmt, was in dieser Arbeit mit Hilfe der Impedanzspektroskopie für den Bereich $300 \text{ K} \leq T \leq 575 \text{ K}$ nachgeholt werden sollte.^[43]

Im System Na₂S-Sb₂S₃ wurden in eigenen früheren Arbeiten neben NaSbS₂ und Na₃SbS₃ eine weitere Verbindung der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung Na_{1.13}Sb_{0.96}S₂ untersucht. Die damalige Strukturverfeinerung aus Einkristalldaten ließ allerdings eine Ladung von +0.021e pro Formeleinheit unberücksichtigt.^[44] In dieser Arbeit sollte für diese Phase anhand präziserer Einkristalldaten eine passendere Zusammensetzung verfeinert werden. Weitere Versuche sollten sich mit der Synthese schwefelreicherer Natriumthioantimonate beschäftigen.

Die Halbleiter M_2TeQ_3 ($M = Li, Na$; $Q = S, Se$) wurden bereits strukturell beschrieben. Die vier Verbindungen sind zueinander isotyp und kristallisieren in einem primitiven monoklinen Gitter.^[45] Im Gegensatz dazu wurde jedoch in einer früheren Arbeit ein C-zentriertes Gitter für Na₂TeSe₃ beschrieben.^[46] Beide Ergebnisse sollten mit Hilfe von röntgendiffraktometrischen Untersuchungen, thermischen Analysen und Berechnungen der Gitterenergien mit Hilfe der DFT-Methode in Einklang gebracht werden.

Analytische Methoden

2. Analytische Methoden

2.1 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Zur Phasenanalyse und Strukturaufklärung wurden mit monochromatischer Röntgenstrahlung Beugungsexperimente an pulvigen, kristallinen Proben durchgeführt. Die Messgröße ist dabei die Intensität I des gebeugten Strahls in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2Θ .

Die Proben wurden dabei auf zwei verschiedenen Diffraktometertypen vermessen. Dabei handelte es sich zum einen um ein *HUBER* Diffraktometer mit einer *Guinier*-Kamera *G670*, die eine Bildplatte aus BaFBr:Eu²⁺ enthält und eine Auflösung von 0.005° 2Θ aufweist. Bei der Strahlenquelle handelte es sich um eine *Seifert Fine Focus DX-Cu 8 x 0.4-s* Röhre. Als Monochromator wurde ein konkaver *Johansson-Guinier 616* Monochromator aus Ge verwendet. Die Messstrahlung entsprach $\lambda(\text{Cu}K\alpha_1) = 1.540598 \text{ \AA}$. Die Proben wurden in Flachbettträgern zwischen Mylarfolien vermessen. Zum anderen wurden zwei baugleiche *STOE STADI P* Diffraktometer in der Debye-Scherrer Geometrie verwendet. Als Detektor dienten *Dectris Mythen 1K* Detektoren mit einer Auflösung von 0.015° 2Θ . Die Proben wurden entweder in Flachbettträgern oder in Glaskapillaren ($\varnothing = 0.3$ oder 0.5 mm) vermessen. Als Strahlenquelle standen sowohl eine Cu- als auch eine Mo-*C-Tech* Röhre von *Panalytical* mit Wellenlängen von $\lambda(\text{Cu}K\alpha_1) = 1.540598 \text{ \AA}$ und $\lambda(\text{Mo}K\alpha_1) = 0.70926 \text{ \AA}$ zur Verfügung. Als Monochromator wurde die (111)-Ebene eines Ge-Einkristalls verwendet.

2.1.1 Zellindizierung

Es werden Intensitätsmaxima für bestimmte Winkel $2\Theta_{hkl}$ beobachtet, welche der *Bragg*-Gleichung $n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\Theta$ gehorchen. Für orthogonale Kristallsysteme ist beispielsweise d_{hkl} die Länge eines reziproken Vektors $d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$. Die Länge der Einheitsvektoren a^* , b^* und c^* entspricht dann den Zellparametern a , b und c . Die Zuordnung von a^* , b^* und c^* und den entsprechenden hkl -Koordinaten erfolgt durch die Indizierung der Reflexe.^[47] Die Indizierung wurde mit der Software *WinXPOW 3.2.2* ausgeführt.^[48] Sie arbeitet mit drei Algorithmen, die passende Zellparameter heuristisch ermittelt. Für orthogonale Kristallsysteme wird der *Werner*-Algorithmus verwendet, während der *Louer*- und der *Visser*-Algorithmus für das monokline Kristallsystem benutzt wurden.

2.1.2 Die Beschreibung der Reflexintensität I_{hkl} und der Reflexprofilfunktion $Y(2\Theta)$

Während die Reflexlagen $2\Theta_{hkl}$ die Information über die Zellparameter beinhalten, sind alle weiteren strukturellen Informationen einer Verbindung in der Intensität I_{hkl} eines gemessenen Reflexes enthalten. Die strukturellen Informationen werden als Strukturfaktor

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_v \cdot \exp\left(-U \cdot 8\pi^2 \cdot \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp[2\pi i \cdot (hx_n + ky_n + lz_n)]$$

zusammengefasst, wobei f_v den elementspezifischen Streufaktor, U die atomare Auslenkung und (x, y, z) die Lageparameter bezeichnen.

Neben F_{hkl} nehmen weitere Probeneigenschaften Einfluss auf I_{hkl} , welche als Produkt

$$I_{hkl} = K_{hkl} \cdot p_{hkl} \cdot O_{hkl} \cdot L_p(2\Theta) \cdot P(2\Theta) \cdot A_{hkl}(2\Theta) \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2$$

zusammengefasst werden können. Die Bedeutung der einzelnen Größen und Ursachen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Durch Messung in dünnen Kapillaren kann insbesondere einer Vorzugsorientierung der Kristallite und starker Probenabsorption vorgebeugt werden.

Unter den bisherigen Annahmen wären die Reflexe unendlich dünn. Gemessene Reflexe besitzen allerdings eine Halbwertsbreite $FWHM$, die sich aus Beiträgen $S(2\Theta)$ der Strahlenquelle, aus Beiträgen $P(2\Theta)$ der Probe und einer Gerätefunktion $G(2\Theta)$ zusammensetzt. Die Faltung aller Beiträge ergibt die Profilfunktion

$$Y(2\Theta) = S(2\Theta) \otimes P(2\Theta) \otimes G(2\Theta)$$

$S(2\Theta)$ entspricht idealerweise einer *Gauß*-Kurve, die auf das Emissionsspektrum der Strahlenquelle zurückzuführen ist (siehe Abb. 3). Allerdings weichen gemessene Reflexe mit steigendem Beugungswinkel 2Θ von einer *Gauß*-Kurve ab und zeigen zunehmend *Lorentz*-Verhalten.^[49] Um das *Gauß*-Verhalten bei niedrigen und das *Lorentz*-Verhalten

Tab. 2: Die zu berücksichtigenden Faktoren, um die sich die Intensität I_{hkl} eines Reflexes verändert und deren physikalischen Ursachen.^[47]

Faktor	Bedeutung	Ursache
K_{hkl}	Skalenfaktor	Abhängigkeit der I_{hkl} eines hkl -Reflexes von d_{hkl}
p_{hkl}	Multiplizität	unterschiedliche Anzahl an äquivalenten Gitterpunkten, welche einen Reflex erzeugen
O_{hkl}	Vorzugsorientierung der Kristallite	anisotrope Gestalt der Kristallite, bevorzugte Streuung an bestimmten Netzebenen
$P(2\Theta) \cdot L_p(2\Theta)$	Polarisationsfaktor <i>Lorentz</i> -Faktor	endliche Größe eines Kristalls Polarisation der gebeugten Strahlung
$A_{hkl}(2\Theta)$	Absorption	Probendicke r , Absorptionskoeffizient μ
T_{hkl}	Transmission	dünne Proben mit geringem μ

Analytische Methoden

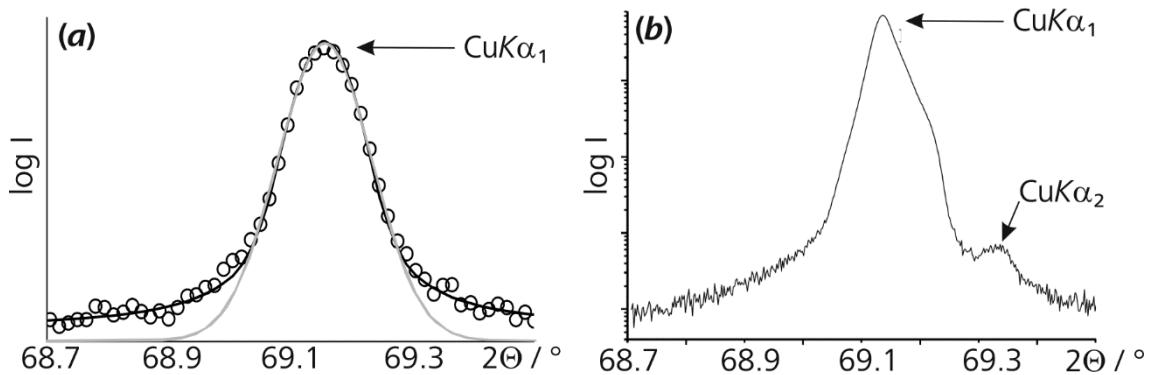


Abb. 3: (a) Die Profilfunktion $Y(2\Theta)$ für den gemessenen 400-Reflex (\circ) eines *NIST 640 Si-Standards* entspricht einer *Lorentz-Funktion* (schwarze Linie). Die *Gauß-Funktion* beschreibt den Reflex dagegen nicht ausreichend (graue Linie). Der Reflex wurde mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessen, welche durch einen $\text{Ge}(111)$ -Monochromator gefiltert wurde und keine Anteile an $\text{CuK}\alpha_2$ -Strahlung enthält. (b) Der entsprechende 400-Reflex, der von *Cheary* auf einem feinjustierten Diffraktometer gemessen wurde, enthält dagegen noch 0.02 % $\text{CuK}\alpha_2$ -Strahlung.^[50]

bei hohen 2Θ -Winkeln zu beschreiben, wird zur Beschreibung der Reflexprofile die *Pseudo-Voigt-Funktion* verwendet. Des Weiteren wird das Reflexprofil von einzelnen Gerätekomponenten und den Diffraktometerradien beeinflusst. In einer standardmäßigen Gerätekonfiguration entspricht der primäre Radius R_p (Quelle-Monochromator-Kreis) dem sekundären Radius R_s (Monochromator-Detektor-Kreis, siehe Abb. 4). Um eine höhere Zählrate zu erzielen, wurde der Detektor um 190 mm aus dem Fokus des gebeugten Strahls versetzt. Die *FWHM* wird zum einen von der Partikelgröße und zum anderen von der Defokussierung bestimmt.^[51]

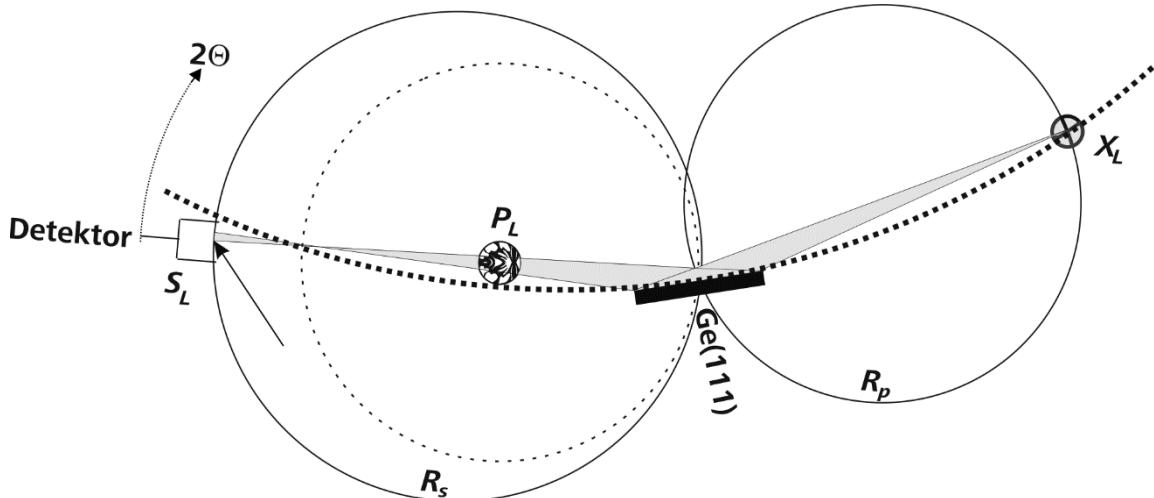


Abb. 4: In der verwendeten Konfiguration des *STOE STADI P* beträgt der primäre Diffraktometerradius $R_p = 260$ mm. Der Abstand zwischen Detektor und Probe ist empirisch optimiert, weshalb sich der Detektor außerhalb des Fokus befindet. Der sekundäre Diffraktometerradius ist somit größer und beträgt $R_s = 320$ mm. Die Defokussierung (Pfeil) verbreitert die gemessenen Reflexe. Als weitere Fundamentalparameter wurden die Fokallänge $X_L = 12$ cm der Röhre, die bestrahlte Probenlänge P_L und die Höhe des Detektorstreifens $S_L = 8$ cm berücksichtigt.

Unter den bisher berücksichtigten Einflüssen wären symmetrische Reflexprofile zu erwarten, die etwa mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion beschrieben werden könnten. Experimentelle Reflexprofile zeigen jedoch eine Asymmetrie, die durch die axiale Divergenz verursacht wird. Sie wurde von *Klug* und *Alexander* als

$$\alpha = \frac{180^\circ}{\pi} \cdot \frac{P_L + X_L}{L}$$

definiert.^[52] Sie ist von der Kollimatorschlitzhöhe P_L , der Fokuslänge X_L der Röhre und dem Abstand L zwischen dem Röhrenfokus und Kollimatorschlitz abhängig. Unter Verwendung eines Streifendetektors beeinflusst zusätzlich die Detektorhöhe S_L den Wert α . *Finger*, *Cox* und *Jephcoat* beschrieben erstmals die axiale Divergenz als Funktion der bestrahlten Probenlänge P_L , der Detektorhöhe S_L und L .^[53] Die Verwendung dieses Ansatzes liefert in der Regel sehr gute Profilverfeinerungen. Allerdings korrelieren bei freier Verfeinerung oftmals die Werte P_L und S_L . Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die durch Defokussierung hervorgerufene Reflexverbreiterung nicht berücksichtigt wird. Der Beitrag der Defokussierung an der *FWHM* kann zwar über *Gauß*- oder *Lorentz*-Parameter

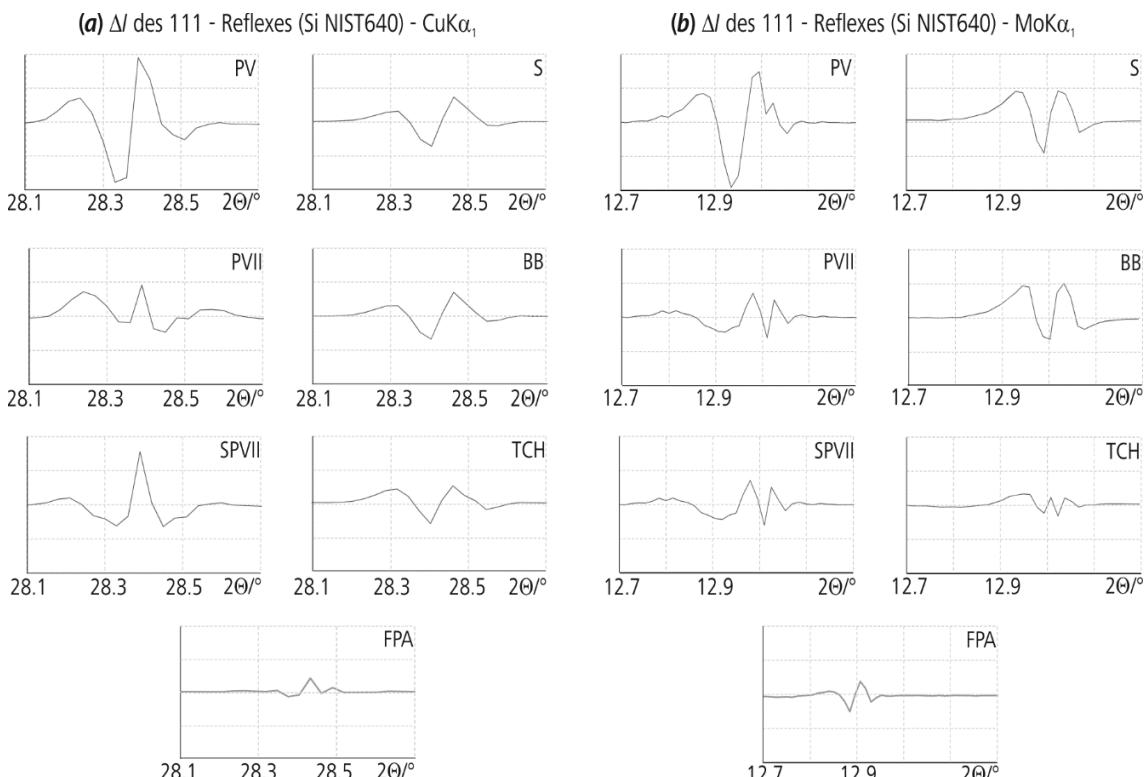


Abb. 5: Für die Profilverfeinerungen des 111-Reflexes von Si einer (a) $\text{CuK}\alpha_1$ - und (b) einer $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung wurden mehrere Profilfunktionen getestet. Als einzige symmetrische Profilfunktion zeigt die *Pseudo-Voigt*-Funktion (PV) die größte Abweichung ΔI zwischen den experimentellen und berechneten Intensitäten. Die empirischen *Pearson-VII* (PVII) –, *Split-Pearson-VII* (SPVII) –, *Simpson* (S) – und *Berard-Baldinozzi* (BB) – Funktionen zeigen niedrigere ΔI -Werte. Der analytische Ansatz von *Thompson-Cox-Hastings* (TCH) zeigt wesentlich niedrigere Werte für ΔI . Die exakteren und stabilsten Verfeinerungen wurden für beide Messungen mit dem Fundamentalparameter-Ansatz (FPA) erzielt.

Analytische Methoden

ausgeglichen werden. Allerdings besteht dann zwischen den *Gauß*- oder *Lorentz*-Parametern und der Partikelgröße kein physikalischer Zusammenhang mehr, und die Parameter werden zu rein empirischen Größen.

Um den physikalischen Zusammenhang zwischen dem *Gauß*- oder *Lorentz*-Parameter und der Partikelgröße zu wahren und auftretende axiale Divergenz zu beschreiben, entwickelten *Cheary* und *Coelho* den Fundamental-Parameter-Ansatz (*FPA*), indem alle Geräteparameter einfließen, die zur Asymmetrie und *FWHM* von Reflexen beitragen.^[49,54,55] Die Größen in dieser Gerätekoeffizienten $G(2\Theta)$ sind in Tab. 3 aufgelistet und werden als konstante, gerätespezifische Größen nicht verfeinert. Die Profilverfeinerungen sind dadurch stabiler und führen zu passenderen Verfeinerungen als vergleichbare empirische Profilkurven (siehe Abb. 5)

Tab. 3: Die verwendeten Fundamentalparameter zur Verfeinerung der Reflexprofile

Paramater	Wert / mm	Bedeutung
R_p	260	Radius des Röhre-Monochromator-Kreises
R_s	320	Radius des Röhre-Detektor-Kreises
X_L	12	Fokusweite der Röntgenröhre
P_L	4	bestrahlte Probenlänge (\approx Kollimatorlänge)
S_L	8	Detektorhöhe

2.1.3 Die Verfeinerung der Reflexprofilfunktion $Y(2\Theta)$ mit der *Rietveld*-Methode

Zur Profilverfeinerung wurde das Programm *JANA2006* verwendet. Ab Version 15/09/2015 kann damit auch der *FPA* zur Profilverfeinerung verwendet werden.^[56] Die Verfeinerung basiert auf der *Rietveld*-Methode, welche die Minimierung des Ausdrucks

$$\sum_{i=0}^{n-1} \left[w_i (Y_{exp,i} - Y_{cal,i})^2 \right]$$

zum Ziel hat. Dabei ist $Y_{exp,i}$ die Intensität eines i -ten Messpunktes und $Y_{cal,i}$ die verfeinerte Intensität des i -ten Messpunktes. Die quadrierte Differenz beider Werte wird für jeden i -ten Messpunkt einzeln mit einem Faktor w_i gewichtet.^[57] Zu Beginn wird während des Importierens der Messdatei die verwendete Wellenlänge ausgewählt. Zur Korrektur der Polarisierung wird die parallele Anordnung der (111)-Ge-Ebene zur Probe gewählt. Der Bragg-Winkel beträgt 13.641° für $\lambda(\text{Cu}K\alpha_1) = 1.540598 \text{ \AA}$ bzw. 6.233° für $\lambda(\text{Mo}K\alpha_1) = 0.70926 \text{ \AA}$. Falls bereits ein geeignetes Strukturmodell einer isotopen Phase bekannt ist, wird dieses als Strukturmodell importiert. Die so eingeführten Auslösungsbedingungen minimieren die Zahl an zu verfeinernden Reflexlagen deutlich, wodurch die Verfeinerungen stabilisiert bzw. beschleunigt werden. Im nächsten Schritt werden die ermittelten

Zellparameter und die Fundamentalparameter zur Beschreibung der Reflexasymmetrie eingesetzt und die *Pseudo-Voigt*-Funktion zur weiteren Beschreibung des *FWHM* ausgewählt. Bei niedersymmetrischen Phasen mit einer großen Anzahl an überlappenden Reflexen wird zunächst ein *FWHM-Cutoff* von $5^\circ 2\Theta$ gewählt. Als erstes wird der Untergrund mit einem *Legendre*-Polynom angepasst. Bei starkem Untergrund, welcher auf amorphe Probenanteile zurückzuführen ist, kann von Fall zu Fall nur eine manuelle Auswahl an Stützstellen den Untergrund befriedigend beschreiben. Anschließend werden die Zellparameter verfeinert. Im nächsten Schritt können die Zellparameter synchron mit der Nullpunktverschiebung verfeinert werden. Im letzten Schritt wird dann die *FWHM* durch Verfeinerung der Parameter G_{size} , G_{strain} , L_{size} und L_{strain} angepasst. Als *FWHM-Cutoff* wird nun ein Wert gewählt, der größer ist als die *FWHM* des breitesten Reflexes. Dabei können bei Verfeinerung aller vier Parameter starke Korrelationen auftreten. In diesem Fall muss die Dämpfung verstärkt werden, oder einer dieser korrelierenden Parameter unberücksichtigt bleiben.

Ist kein Strukturmodell bekannt, kann an dieser Stelle mit *JANA2006* ein Raumgruppentest durchgeführt werden. Allerdings ist die Suche nach Auslöschungsbedingungen in Diffraktogrammen mit stark überlappenden Reflexen oder hohem Untergrund sehr schwierig. Die Vorkenntnis über die Symmetrie oder strukturelle Baugruppen ist daher für die erfolgreiche Strukturlösung aus Pulverdaten meist Voraussetzung. Als Strukturlösungsprogramm kann in *JANA2006* anschließend zum Beispiel *Superflip* verwendet werden.^[58]

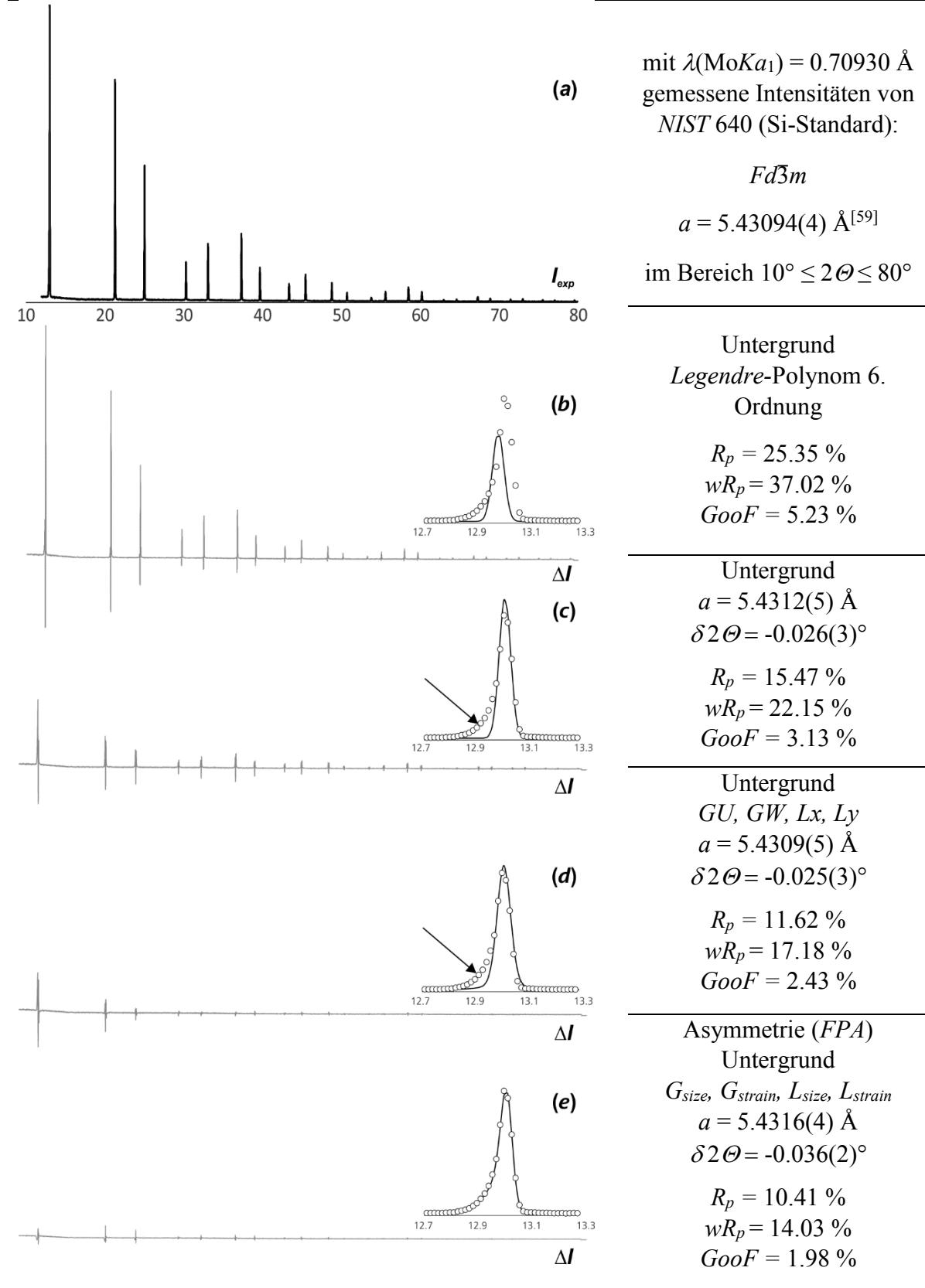
Zur Verfeinerung der Strukturparameter werden alle Profilparameter zunächst festgehalten. Als Erstes wird der Skalierungsfaktor und alle Atomkoordinaten x , y und z freigegeben, danach die isotropen Parameter U_{iso} . Sind U_{iso} zu sinnvollen Werten verfeinert. Es kann unter Umständen auch eine sukzessive anisotrope Verfeinerung der Auslenkungsparameter durchgeführt werden, wobei mit der Verfeinerung der Auslenkung der schwereren Atome begonnen werden sollte.

Im letzten Schritt können alle Profilparameter und Strukturparameter synchron verfeinert werden.

In Tab. 4 ist eine Übersicht der schrittweisen Profilverfeinerung am Beispiel einer MoKa₁-Messung des Si-Standards *NIST 640* gegeben. Die Berücksichtigung der Fundamentalparameter führt zu einer sehr guten Beschreibung der Reflexasymmetrie und korrigiert zudem die Reflexlagen.

Analytische Methoden

Tab. 4: Für die schrittweise Verfeinerung eines (a) gemessenen Diffraktogramms des externen Si-Standards NIST 640 sind die resultierenden Differenzplots abgebildet (grau) und das gemessene (\circ) sowie das berechnete Profil des 111-Reflexes. Es wurden der Reihe nach (b) der Untergrund, (c) die Reflexlagen über den Zellparameter a und die 2Θ -Verschiebung $\delta 2\Theta$ und die Reflexhalbwertsbreite $FWHM$ (d) ohne Berücksichtigung der Asymmetrie (Pfeil) und (e) unter Verwendung des FPA verfeinert.



2.1.4 Einfluss der Probenpräparation auf das Reflexprofil

So banal die Durchführung der Probenpräparation auch sein mag, die Qualität einer Messung hängt neben der Justage des Diffraktometers und Zentrierung der Probenkapillare nicht zuletzt auch von der Pulverpräparation ab. Folgendes anschauliches Beispiel soll zeigen, dass Intensitätsverhältnisse und Reflexprofile auch von der Größe der einzelnen Kristallite in der Pulverprobe beeinflusst werden. Dazu wurde ein Si-Wafer gemörser. Das Pulver wurde durch Siebung nach Partikelgrößen in sechs verschiedene Fraktionen aufgeteilt (siehe Abb. 6). Von jeder Fraktion wurde ein Diffraktogramm mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung im Bereich $26^\circ \leq 2\Theta \leq 98^\circ$ aufgenommen.

Betrachtet man den 111-Reflex einer jeden Messung, dann nimmt die Intensität mit zunehmender Partikelgröße ab. Der 111-Reflex der Probe mit den kleinsten Partikeln (≤ 0.1 mm) weist 9600 Counts/s auf. Dagegen ist der 111-Reflex der Probe mit den größten Partikeln (0.5 – 0.2 mm) am schwächsten (1900 Counts/s). Für hohe 2Θ -Werte gehorcht die Reflexintensität nicht mehr diesem Trend. Die 333-Reflexe zeigen für alle Proben sehr ähnliche Intensitäten, nur der 333-Reflex der Probe (0.5 – 0.2 mm) ist wesentlich schwächer. Die Reflexe der vier Fraktionen mit einem Partikeldurchmesser ≤ 0.1 mm zeigen sehr glatte Profile. Die Reflexprofile der Proben mit größerer Körnung zeigen einen weniger glatten Verlauf. Die Güte der Profilanpassung nimmt daher auch für Proben mit zunehmender Partikelgröße ab.

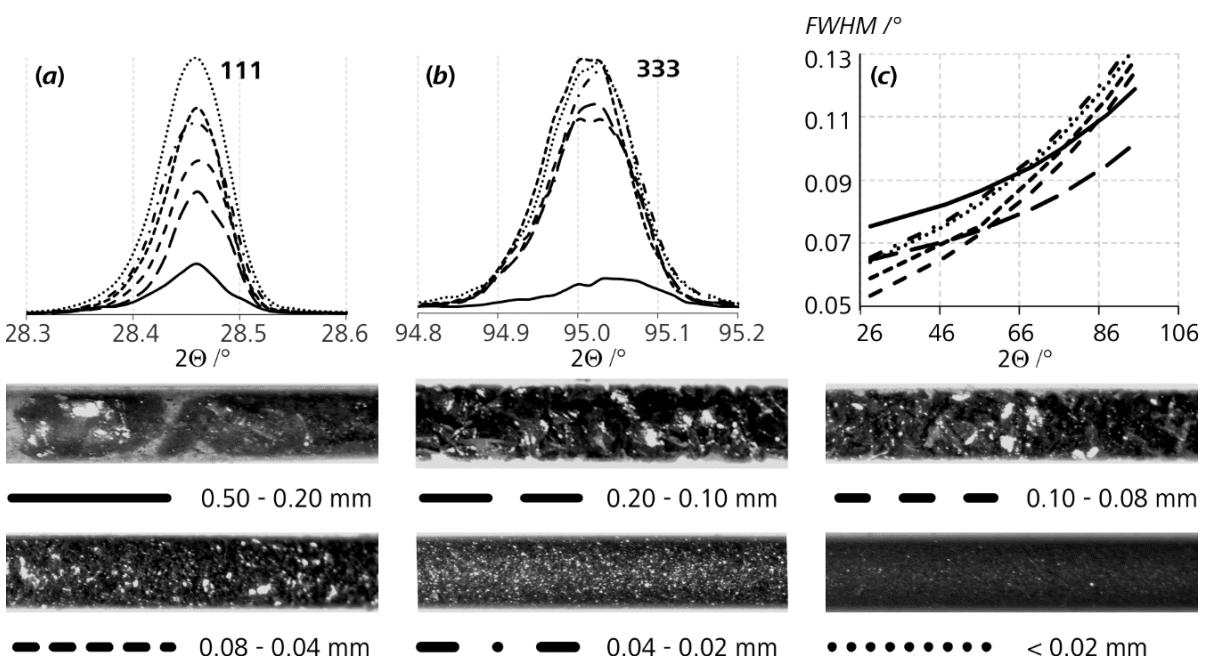


Abb. 6: Der Vergleich der (a) 111-Reflexe und der (b) 333-Reflexe zeigt, dass die Größe der Partikel einer Probe neben der Reflexintensität auch die Form des Reflexprofils beeinflusst. (c) Die Caglioti-Auftragung der Proben mit Partikeln ≤ 0.1 mm zeigen einen ähnlichen Verlauf, wohin gegen der Verlauf für die Proben mit Partikeln > 0.1 mm stark davon abweicht.

Analytische Methoden

Tab. 5: Die verfeinerten Halbwertsbreiten $FWHM$ des 111-Reflexes, die $Gau\beta$ -Parameter G_{size} , die Gitterparameter a und die Gütefaktoren wR_p für die jeweiligen Fraktionen.

Fraktion	$FWHM$ (111) / °	G_{size} / mm	a / Å	wR_p / %
0.50 – 0.20 mm	0.075	0.703(7)	5.42623(5)	16.39
0.20 – 0.10 mm	0.065	0.818(5)	5.42808(3)	16.29
0.10 – 0.08 mm	0.053	1.09(1)	5.42838(2)	15.55
0.08 – 0.04 mm	0.065	0.856(7)	5.42813(3)	14.84
0.04 – 0.02 mm	0.059	0.958(8)	5.42882(2)	13.83
< 0.02 mm	0.064	0.886(8)	5.42849(2)	12.64

Der niedrigste wR_p -Wert von 12.64 % wurde für die Probe mit Partikeln < 0.02 mm erhalten. Der höchste wR_p -Wert von 16.39 % resultierte aus der Verfeinerung für die Fraktion 0.5 – 0.2 mm. Die verfeinerten Gitterparameter a sind für die Proben mit Partikelgrößen > 0.1 mm um zu 0.05 Å kleiner als der Wert des externen *NIST 640*-Standards. Den geringsten Unterschied zum Literaturwert $a = 5.4312(5)$ Å zeigen die Verfeinerungen für Proben mit Partikeln < 0.04 mm.^[59] Die Beobachtungen können damit erklärt werden, dass kleinere Partikel dichter gepackt werden können und dadurch eine höhere Partikelzahl im Strahl verbleibt. Dies erhöht die statistische Verteilung der Orientierung der Netzebenen zum Strahl, was einerseits glattere Reflexprofile begünstigt und andererseits Abweichungen bezüglich der theoretisch berechneten Intensitätsverhältnisse minimiert.^[47]

Die verfeinerten Halbwertsbreiten $FWHM$ der 111-Reflexe zeigen keine erkennbare Abhängigkeit zur Partikelgröße. Die *Caglioti*-Auftragung, welche das Verhalten von $FWHM$ als Funktion des Beugungswinkels 2Θ beschreibt, zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Messung von Partikeln > 0.1 mm und Messungen kleinere Partikel. Dies kann wiederum dadurch erklärt werden, dass Messung der Partikel > 0.1 eine schlechtere Statistik aufweist, als Messungen von Proben, mit kleineren Partikeln.

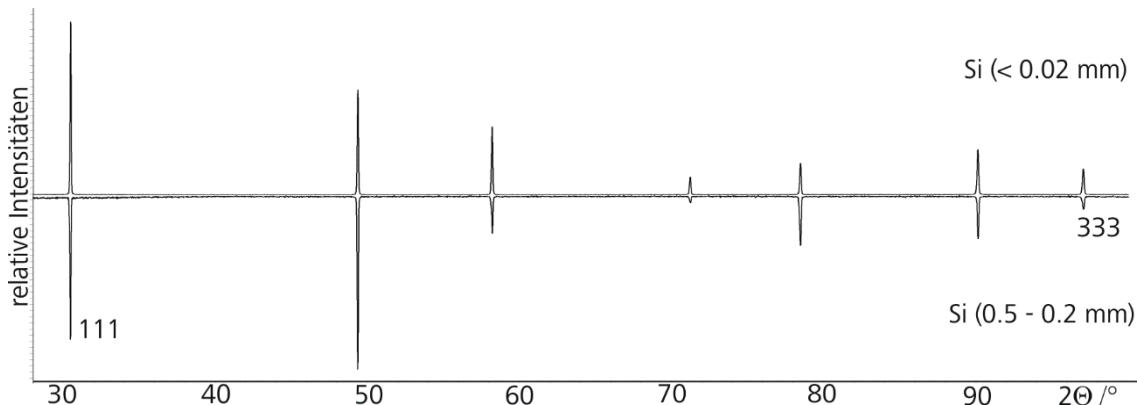


Abb. 7: Die Intensitätsverhältnisse der gemessenen Reflexe der Partikel der Größe 0.5 – 0.2 mm unterscheiden sich deutlich von den Intensitätsverhältnissen für Partikel < 0.02 mm. Letztere stimmen sehr gut mit Beobachtungen zum Standard *NIST 640* überein.

2.2 Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Zur Strukturaufklärung einiger Verbindungen wurden Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen durchgeführt. Während in der Pulverdiffraktometrie die Reflexbedingungen für alle Netzebenen durch zufällige Orientierung der einzelnen Kristallite und zusätzliche Rotation der Kapillare erfüllt werden, muss die Orientierung eines Einkristalls während des Beugungsexperiments mechanisch erfolgen, um die Reflexbedingungen für jede Netzebenenschar hkl zu erfüllen. Dies wurde durch Verwendung von Vierkreisdiffraktometern mit κ -Geometrie und einem *Charge-Coupled-Detektor (CCD)* realisiert. Dabei enthält der Probenarm die Drehachsen des ω -, κ - und des ϕ -Kreises. Der *CCD* rotiert um den Θ -Winkel (siehe Abb. 8). Innerhalb eines Laufs werden die κ - und ϕ -Winkel fixiert und Reflexe für einzelne ω -Winkel aufgenommen (ω -Scan). Für jeden Lauf wird eine andere Kristallorientierung bezüglich des κ - und ϕ -Kreises gewählt. Man erhält eine Abbildung des reziproken Raums in Gestalt der Oberfläche einer *Ewald-Kugel*, deren Radius R als $1/\lambda$ definiert ist. Die auf der Kugeloberfläche befindlichen Reflexe entsprechen Gitterpunkten des reziproken Kristallgitters.^[47]

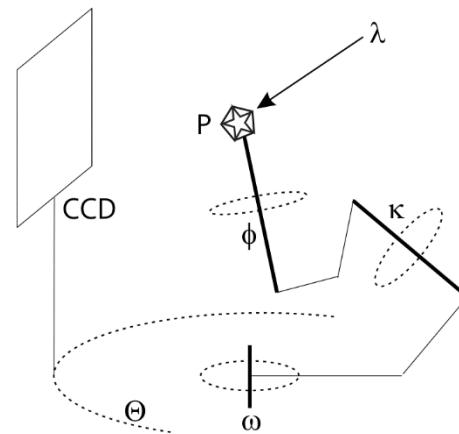


Abb. 8: Schematische Darstellung der vier Messkreise eines Vierkreisdiffraktometers und die Anordnung der Probe P relativ zum *CCD* und des Primärstrahls (Pfeil).

Bei den drei verwendeten Diffraktometern der Firma *Rigaku* handelte es sich jeweils um ein Instrument der Reihe *SuperNova* mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Mikrofokussierung und Spiegelmonochromator. Die Proben wurden in Mineralöltropfen auf *MicroLoops™* oder *MicroMeshes™* aufgenommen und zur Fixierung mittels eines *CryoJets* der Firma *Oxford Instruments* mit flüssigem N₂ auf 123 K gekühlt. Als Detektor stand an der Universität Regensburg ein *EOS-CCD* zur Verfügung, während für Messungen an der *Univerza v Ljubljani* ein *ATLAS*-Detektor verwendet wurde. Der Abstand zwischen Probe und *EOS-CCD* war etwas geringer (49 mm) als zwischen der Probe und dem *Atlas-CCD* (55 mm). Um Untergrundrauschen zu vermeiden, wurden die *CCD* ebenfalls mit N₂ gekühlt. Vor dem eigentlichen Experiment wurde immer ein ω -Scan durchgeführt, um das Streuvermögen des Kristalls und die Zellparameter zu überprüfen. Die Gerätesoftware *CrysaliisPro* berechnet aus diesen Informationen die Messstrategie für das eigentliche Experiment.^[60]

Analytische Methoden

Die Datenanalyse begann immer mit der Reflexsuche (*smart-peak hunting*). Es folgten die Indizierung der Reflexe und die Überprüfung, ob der Kristall während des Experiments verrutschte oder nicht exakt zentriert wurde (*sample-wobbling*). Die Datenreduktion erfolgte in einem ersten Durchgang ohne Ausschluss von Reflexen. Aus den *hkl*-Dateien wurden mit dem Programm *XPREP* die möglichen Zentrierungen sowie Symmetrieelemente bestimmt.^[61] Die Strukturlösung wurde ausnahmslos mit dem Programm *SIR92* durchgeführt.^[62] Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte mit *shelxL-2014*. In einem zweiten Durchlauf wurde die Datenreduktion unter Einbeziehung der Strukturdaten und der Summenformel nochmals wiederholt und dabei gitterfremde Reflexe nicht berücksichtigt. Zur numerischen Absorptionskorrektur wurden die Kristallflächen mit *ABSDISPLAY* beschrieben. Mit den absorptionskorrigierten Intensitäten wurden die Strukturen ein weiteres Mal verfeinert. Das Programm *PLATON* diente abschließend zur Überprüfung der verfeinerten Strukturen hinsichtlich der Zentrierung, der Vollständigkeit aller Symmetrieelemente (*addsym*), der Existenz möglicher Zwillingsgesetze (*TwinRotMat*) und zur Ermittlung der Standardaufstellung (*StructTidy*).^[63]

2.3 Raman-Spektroskopie

Zur Untersuchung von interatomaren Bindungsverhältnissen wurde die *Raman*-Spektroskopie eingesetzt. Dabei wird die Probe mit Licht einer bestimmten Wellenlänge λ bestrahlt. Im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie wird bei der *RS* nicht die Absorption der Photonen beobachtet, sondern deren Streuung. In diesem Zweiteilchenprozess streut das eingestrahlte Photon ν_0 mehrheitlich elastisch ein Phonon, welches einen Schwingungszustand ν_i einer Struktureinheit des Festkörpers repräsentiert. Der Zustand gibt den aufgenommenen Energiebetrag unmittelbar und vollständig wieder ab. Neben dieser *Rayleigh*-Streuung wird ein Anteil der eingestrahlten Photonen inelastisch gestreut, wobei Energie $\Delta\nu$ zwischen Photon und einem Schwingungszustand ν_i übertragen wird. Befindet sich ν_i vor dem Streuprozess im Grundzustand, kann es danach in einem angeregten Zustand $\Delta\nu$ verbleiben, wobei das gestreute Photon die Energie $\nu_0 - \Delta\nu$ besitzt. Befindet sich ν_i vor dem Streuprozess in einem angeregten Zustand $\Delta\nu$, besitzt das gestreute Photon die Energie $\nu_0 + \Delta\nu$. Prinzipiell können diese Photonen als *Rayleigh*- (ν_0), *Stokes*- ($\nu_0 - \Delta\nu$) und *Anti-Stokes*-Strahlung ($\nu_0 + \Delta\nu$) detektiert werden. Die Informationen über die Bindungsverhältnisse sind in der Anregungsenergie $\Delta\nu$ enthalten, weshalb im Experiment *Stokes*-Linien untersucht werden, die intensiver sind als die *Anti-Stokes*-Linien. Im Modell

zweier schwingender Atome A und B mit den reduzierten Massen μ_A und μ_B wirkt nach *Hook* eine Rückstellkraft $F = k \cdot \Delta r$. Die Kraftkonstante k gibt einen Rückschluss über die Bindungsstärke zwischen A und B . Zwischen k und $\Delta\nu$ gilt der Zusammenhang:^[64]

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_A + \mu_B}}$$

Allgemein können Strukturmotive den *Raman*-Effekt zeigen, falls die angeregte Schwingung mit der Änderung ihrer Polarisierung einhergeht. Diese Voraussetzung kann mittels des *Bilbao Crystallographic Server* geprüft werden.^[65] Weiterhin sollte die Probe weder dunkel-metallisch sein, noch sollte sie die Komplementärfarbe des verwendeten Lasers besitzen. In beiden Fällen kann starke Absorption die Intensität des gestreuten Lichts minimieren oder die Verbindung thermisch zersetzen.

Die Pulver der Proben wurden in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 1.5 mm gefüllt und abgeschmolzen. Zur Aufnahme der *Raman*-Spektren wurden zwei verschiedene Systeme verwendet, in denen die Rückstreuung gemessen wurde. Die in Kapitel 13 besprochenen Spektren wurden mit einem *DXR Smart Raman* von *ThermoFisher* gemessen. Als Strahlenquelle diente ein Diodenlaser der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm mit einem Strahldurchmesser von 2 μm . Die *Raman*-Streuung wurde mit einem *CCD* und einer Auflösung von 0.5 cm^{-1} detektiert. Die übrigen Spektren wurden mit einem Varian FTS 7000e Spektrometer gemessen. Die Proben wurden mit einem Nd:YAG-Laser angeregt ($\lambda = 1064$ nm) und die *Stokes*-Strahlung mit einem N₂-gekühlten Ge-Detektor gemessen. Die mit einem Varian FT-*Raman* Modul *Fourier*-transformierten Spektren besitzen eine standardmäßige Auflösung von 1 cm^{-1} . Alle Spektren wurde mit der Software *Varian Resolution Pro* analysiert.^[66] Dabei wurde der Untergrund korrigiert und die Intensitätsmaxima der *Raman*-Signale bestimmt. Als externer Standard diente Schwefel.

2.4 UV/vis-Spektroskopie

Zum Vergleich der Ionizität der Verbindungen wurden deren optische Bandlücken ΔE_{opt} unter Verwendung der *UV/vis*-Spektroskopie bestimmt. Je ionischer eine Verbindung ist, desto größer ist die direkte energetische Lücke zwischen dem höchsten Energieniveau des Valenzbands und dem niedrigsten Zustand des Leitungsbands. Der direkte Übergang wird über die Bedingung der Impulserhaltung $k = 0$ definiert. Als weitere Bedingung für den Übergang eines Photons muss für dessen Energie $E = hc/\lambda \geq \Delta E_{opt}$ gelten. Im Absorptionsspektrum wird daher im Bereich $E \approx \Delta E_{opt}$ eine Absorptionskante beobachtet.

Analytische Methoden

Zur Bestimmung des Untergrunds wurde BaSO₄ (*AppliChem.* reinst.) in beiden Strahlengängen eines *Bruins Instruments Omega 20* Zweistrahl-Spektralphotometer als Weißstandard vermessen. Die Probenvorbereitung und Messung wurden unter N₂-Atmosphäre vorgenommen. Dabei wurden die Proben mit BaSO₄ um den Faktor 10 verdünnt. Die Remission der Proben wurde in Abhängigkeit der Messwellenlänge λ aufgezeichnet. Die Auflösung betrug 1 nm. Als Lichtquelle diente eine Deuterium-Lampe. Die Umrechnung der Remission R in die Absorption A erfolgte mit dem Programm *Omega Analyzer 5.50.0* über die Kubelka-Munk-Beziehung:^[67]

$$A = R \cdot \frac{\left(\frac{1-R}{100}\right)^2}{200}$$

Als ΔE_{opt} wurde der Schnittpunkt der Tangenten der Absorptionskante und der Grundlinie bestimmt.

2.5 Impedanzspektroskopie

Zur Untersuchung der Leitfähigkeiten der Verbindungen wurden Impedanzspektren gemessen. Dabei wird die Probe einem elektrischen Feld mit sinusförmiger Wechselspannung U ausgesetzt. Auf die in der Probe befindlichen Ladungsträger wird dabei eine Kraft ausgeübt, und so sinusförmiger Wechselstrom der Stärke I induziert. Beide Größen sind von der Amplitude U_0 bzw. I_0 , der Frequenz ω und ihrer Phase φ_U bzw. φ_I abhängig:

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_U) \text{ bzw. } I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_I)$$

Entsprechend der *Eulerschen* Formel $e^{ix} = \cos(x) + i \cdot \sin(x)$ können $U(t)$ und $I(t)$ auch als komplexe Größen $U(t)$ und $I(t)$ formuliert werden:

$$\underline{U(t)} = U_0 \cdot \exp[i(\omega t + \varphi_U)] \text{ bzw. } \underline{I(t)} = I_0 \cdot \exp[i(\omega t + \varphi_I)]$$

Der Quotient aus $U(t)$ und $I(t)$ ergibt analog zum *Ohmschen* Gesetz den komplexen Widerstand Z , welcher auch Impedanz genannt wird:

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \cdot \frac{\exp[i(\omega t + \varphi_U)]}{\exp[i(\omega t + \varphi_I)]} = \frac{U_0}{I_0} \cdot \exp[i(\varphi_U - \varphi_I)]$$

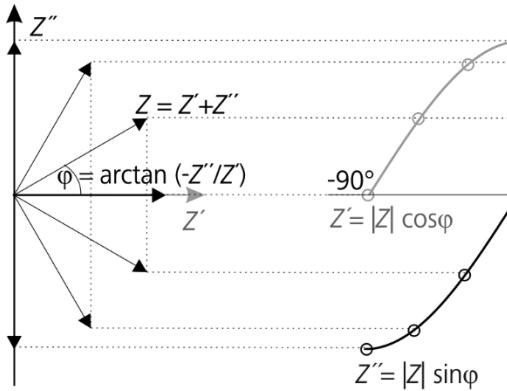


Abb. 9: In der Zeigerdarstellung lässt sich Z in der komplexen Ebene als Vektorsumme der Resistenz Z' und der Reaktanz Z'' konstruieren. Während der Schwingung der angelegten Spannung rotiert Z um den Ursprung. Die zeitlichen Verläufe der Beträge von Z' und Z'' beschreiben dabei eine Sinus- bzw. Cosinus-Kurve. Deren Amplituden entsprechen dem Scheinwiderstand $|Z|$.

Der Ausdruck kann weiter vereinfacht werden durch Verwendung der Phasenverschiebung $\varphi = \varphi_U - \varphi_I$ zwischen $U(t)$ und $I(t)$, sowie durch den Scheinwiderstand $|Z| = \frac{U_0}{I_0}$:

$$Z = |Z| \cdot \exp[i\varphi]$$

In der komplexen Ebene (Abb. 9) entspricht Z der Vektorsumme des Realwiderstandes Z' (Resistenz) und des Imaginärwiderstandes Z'' (Reaktanz):

$$Z = Z' + Z'' = |Z| \cos \varphi + i |Z| \sin \varphi$$

2.5.1 Herleitung der Impedanz Z einzelner Schaltelemente

Für lineares *ohmsches* Verhalten ($\varphi = 0$), bei dem $U(t)$ und $I(t)$ gleichphasig schwingen, gilt

$$Z_R = Z' = |Z| = R$$

Reale Proben zeigen häufiger ein nichtlineares Verhalten ($\varphi \neq 0$), welche durch kapazitive oder induktive Effekte hervorgerufen werden. Z wird für beide Effekte wie folgt berechnet:

$$Z_c = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U(t)}{C \frac{dU(t)}{dt}} = \frac{U_0 \exp[i(\omega t + \varphi_U)]}{i\omega C \cdot U_0 \exp[i(\omega t + \varphi_I)]} = \frac{\exp[i\varphi]}{i\omega C}$$

$$Z_L = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{L \frac{dI(t)}{dt}}{I(t)} = \frac{i\omega L \cdot I_0 \exp[i(\omega t + \varphi_U)]}{I_0 \exp[i(\omega t + \varphi_I)]} = i\omega L \cdot \exp[i\varphi]$$

Tab. 6: Die Resistenz Z' und Reaktanz Z'' sowie die Phasenverschiebung φ zwischen $U(t)$ und $I(t)$ der in dieser Arbeit verwendeten Schaltelementen.

Element	Symbol	Z'	Z''	$\varphi / {}^\circ$
R		R	0	0
L		0	ωL	$\frac{\pi}{2}$
C		0	$\frac{1}{\omega C}$	$-\frac{\pi}{2}$
CPE		$\frac{R \cdot \left(1 + \frac{R \omega^\alpha}{V \omega_0} \cdot \cos \varphi\right)}{1 + 2 \frac{R \omega^\alpha}{V \omega_0} \cdot \cos \varphi + \left(\frac{R \omega^\alpha}{V \omega_0}\right)^2}$	$\frac{\frac{R^2}{V} \frac{\omega^\alpha}{\omega_0} \cdot \sin \varphi}{1 + 2 \frac{R \omega^\alpha}{V \omega_0} \cdot \cos \varphi + \left(\frac{R \omega^\alpha}{V \omega_0}\right)^2}$	$\alpha \frac{\pi}{2}$

Analytische Methoden

Die Schaltelemente C und L verschieben die Phase φ_I des induzierten Stroms gegenüber der Phase φ_U der Anregungsspannung. Für C eilt der Strom $I(t)$ der Spannung $U(t)$ voraus ($\varphi = -\pi/2$), während es sich für L gegenteilig verhält ($\varphi = \pi/2$). Wegen

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \cos\left(-\frac{\pi}{2}\right) + \frac{i}{i\omega C} \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{\omega C} = Z'' \quad \text{und}$$

$$Z_L = i\omega L \cdot \cos\left(-\frac{\pi}{2}\right) + i^2 \omega L \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = \omega L = Z''$$

lassen sich Z_C und Z_L ausschließlich als Imaginärteil Z'' beschreiben.

Neben R , C und L wurde die Verlustkapazität *CPE* (*constant phase element*) als viertes Schaltelement verwendet. Es wird für Systeme eingesetzt, bei denen eine Phasenverschiebung $\varphi \leq \pi/2$ beobachtet wird. Für deren Impedanz Z_{CPE} gilt:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} \cdot \left(\frac{1}{i\omega}\right)^\alpha$$

Dabei ist α ein Faktor, der über die Gleichung $\varphi = \alpha \cdot \pi/2$ die Phasenverschiebung beschreibt. Y_0 ist ein Normalisierungsfaktor mit dessen Hilfe sich die Kapazität C_{CPE} berechnen lässt:

$$C_{CPE} = \frac{\omega^\alpha}{\omega} \cdot Y_0$$

2.5.2 Physikalische Bedeutung der Schaltelemente

Ein *ohmscher* Widerstand R wird für jede reale Messung beobachtet. Handelt es sich bei der Probe um einen metallischen Leiter, stellt R den Energieverlust dar, der durch die Streuung der Elektronen an Phononen verursacht wird. Der Widerstand R der Cu-Messkabel ist zu vernachlässigen. Außerdem dient R zur Beschreibung von Kontaktwiderständen, welche zwischen Steckverbindungen auftreten oder von der Kontaktierung zwischen Probe und Zelle stammen. Induktion tritt bei Messungen auf, bei denen sehr geringe Probenwiderstände zu hohen Stromstärken führen und dadurch eine messbare Induktion entlang von Messkabeln und Pt-Drähten hervorgerufen wird. Hochohmige Proben können zwischen der Kontaktierung wie Dielektrika wirken und zu kapazitiven Effekten beitragen. In dieser Arbeit wurden Kapazitäten in der Regel mit *CP*-Elementen beschrieben. Für reine elektronische Leiter gilt $\alpha = 1$, wobei sich das *CPE* wie ein idealer Kondensator verhält. Ionische Anteile an der elektrischen Leitung vermindern α . Die häufig zitierte *Warburg*-Diffusion ist als Ionendiffusion definiert, bei der $\alpha = 0.5$ gilt. Die Oberflächenporosität von Kontakten und Probe haben dagegen keinen messbaren Einfluss auf α .^[68]

Da während realer Messungen häufig mindestens zwei Effekte auftreten, müssen einzelne Schaltelemente zu Ersatzschaltbildern kombiniert werden, um das entsprechende Verhalten beschreiben zu können. Für metallische Leiter oder Halbleiter mit niedrigem R trat zusätzlich Induktion auf. Das Verhalten wurde mit einer Serienschaltung aus einem R - und L -Element beschrieben. Bei rein elektronischen Leitern mit höheren Widerständen müssen kapazitive Effekte berücksichtigt werden. Dabei wirken die Kontaktplättchen wie Kondensatorplatten. Der Effekt kann durch eine Parallelschaltung dieser Kapazität C_b und des elektronischen Bulkwiderstands R_b beschrieben werden. Im Pressling selbst treten zwischen den Grenzflächen einzelner Kristallite zusätzliche kapazitive Effekte C_{KG} und Übertrittswiderstände R_{KG} auf. Diese Korngrenzeffekte können ebenfalls durch eine Parallelschaltung von R_{KG} und C_{KG} beschrieben werden. Treten Bulk- und Korngrenzeffekte gleichzeitig auf, werden beide Parallelschaltungen $R_{KG}\parallel C_{KG}$ und $R_{KG}\parallel C_{KG}$ in Reihe geschaltet. Schlechte Kontaktierung kann durch einen Vorwiderstand R_V modelliert werden, der zusätzlich in Reihe geschaltet wird.

2.5.3 Darstellung der Messwerte Z und φ

Die Impedanzspektroskopie liefert mit der Impedanz Z und der Phasenverschiebung φ zwischen angelegter Wechselspannung $U(t)$ und dem resultierendem Wechselstrom $I(t)$ zwei Messgrößen. In der Nyquist-Darstellung wird $-Z''$ gegen Z' einer gemessenen Impedanz aufgetragen. Für Elemente mit $\varphi \neq 0$ ergibt sich für jede einzelne Messfrequenz ein einzelner Messpunkt (siehe Abb. 10). Dabei bilden Kondensatoren und Spulen wegen $\varphi = \pm 90^\circ$ jeweils vertikale Messgeraden. Ein CPE entspricht im Nyquist-Plot ebenfalls einer Geraden mit einer Steigung zwischen 0 und 1. In englischsprachiger Literatur wird diese Gerade gemeinhin als *spike* bezeichnet.

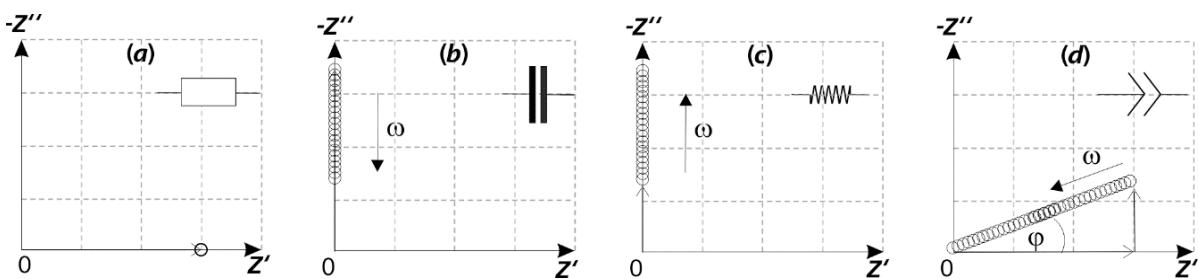


Abb. 10: Die Nyquist-Auftragung stellt Z in der komplexen Ebene für jede Messfrequenz ω als Vektorsumme $Z' + Z''$ dar. (a) Da der *ohmsche* Widerstand R unabhängig von der Frequenz ist und $Z'' = 0$ gilt, besteht der Nyquist-Plot aus einem Punkt bei $Z' = R$. (b) Die Impedanz eines Kondensators besteht nur aus Z'' und verhält sich indirekt proportional zu ω . (c) Die Impedanz einer Spule verhält sich direkt proportional zu ω . (d) Die Impedanz eines CPE-Elements Z_{CPE} besteht sowohl aus einem realen als auch einem imaginären Teil. Es gilt ein linearer Zusammenhang zwischen Z_{CPE} und ω . Die Steigung der Geraden wird über die Phasenverschiebung φ bestimmt.

Analytische Methoden

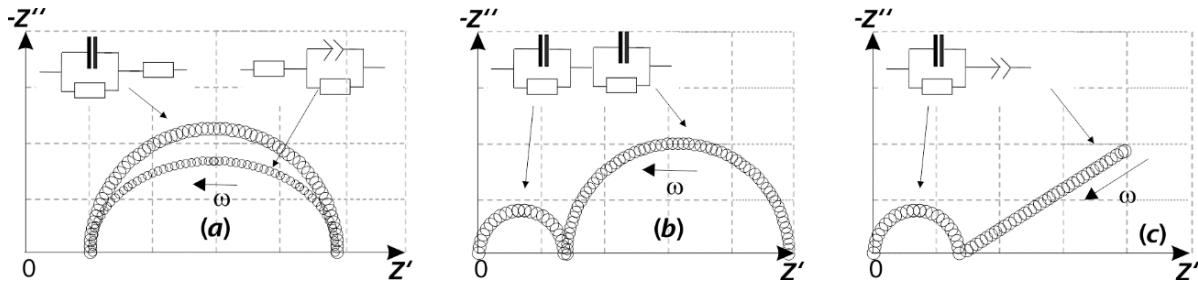


Abb. 11: (a) Die Nyquist-Auftragung eines einfachen *Randles*-Schaltbilds resultiert unter Annahme von reiner elektronischer Leitung in einem idealen Halbkreis, der um einen Vorwiderstand R_V vom Ursprung verschoben ist. Trägt Ionendiffusion zum Ladungstransport bei, wird der Halbkreis abgeflacht. (b) Treten Bulkeffekte und Korngrenzeneffekte auf, resultieren daraus zwei Halbkreise. (c) Hohe Beiträge an ionischer Diffusion ($\alpha \approx 0.5$) ergeben einen linearen Verlauf bei niedrigen ω .

Die Parallelschaltung zwischen einem Kondensator und einem *ohmschen* Widerstand ergibt einen idealen Halbkreis in der *Nyquist*-Auftragung. Um einen Vorwiderstand R_V ergänzt, erhält man ein *Randles*-Schaltbild, dessen *Nyquist*-Plot um R_V verschoben wird. In Realproben muss für eine zufriedenstellende Beschreibung der Kondensator oftmals durch ein *CPE* ersetzt werden, dessen Wert α etwas geringer als 1 ist. Dadurch wird der Halbkreis etwas abgeflacht (siehe Abb. 11a).^[68]

Zwei Halbkreise erhält man indes, wenn man zwei Parallelschaltungen $R \parallel C$ in Reihe schaltet. Der kleinere Halbkreis repräsentiert das Teilschaltbild $R_b \parallel C_b$, welches den niedrigeren Widerstand enthält. Dabei entspricht der Radius des kleineren Halbkreises dem Bulkwiderstand R_b und der Radius des größeren Halbkreises dem Widerstand R_{KG} zwischen den Korngrenzen (siehe Abb. 11b).^[69] Ersetzt man ein Teilschaltbild $R \parallel C$ durch ein *CPE*, so erhält man anstelle eines zweiten Halbkreises eine Gerade bei niedrigen Frequenzen ω . Eine Steigung von $\varphi = 45^\circ$ entspricht der Definition einer *Warburg*-Diffusion. Größere Winkel sind mit Vorsicht zu deuten. Es besteht die Gefahr, dass es sich dabei um den Beginn eines zweiten Halbkreises handelt, der sehr starke Korngrenzeffekte beschreibt und vor allem bei Proben auftreten kann, deren Dichte deutlich weniger als 90 % der röntgenographischen Dichte beträgt.

Ein größerer Informationsgehalt kann in *Bode*-Diagrammen dargestellt werden. Darin können Z und $|\varphi|$ in Abhängigkeit von ω abgebildet werden (siehe Abb. 12). Z und ω sind dabei logarithmisch aufgetragen. In Frequenzbereichen, in denen die Probe *ohmsches* Verhalten zeigt, bleibt Z konstant und verläuft daher als Horizontale. Die Werte R können direkt als Schnittpunkt mit der Z -Achse abgelesen werden. Bereiche, in denen kapazitive Effekte auftreten, zeigen mit steigender Frequenz ω einen Abfall von Z . Das Verhalten eines idealen Kondensators entspricht der Steigung $1/C$.

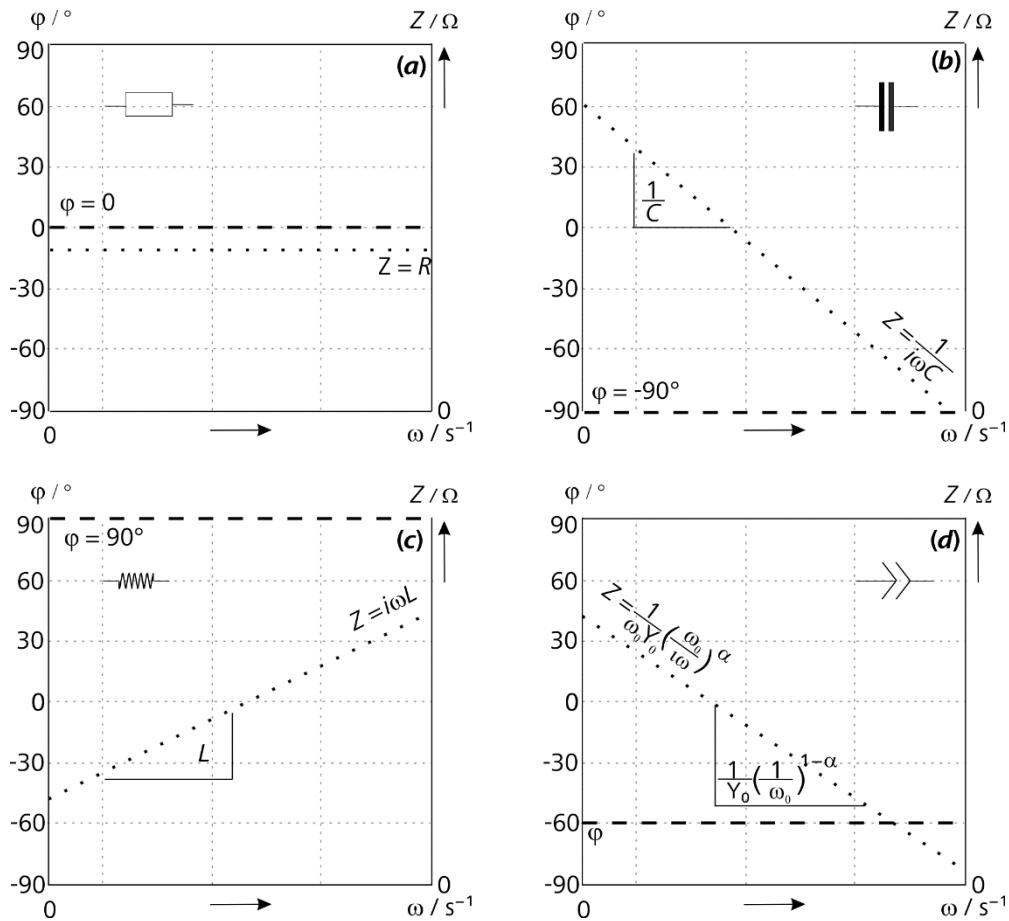


Abb. 12: In den *Bode*-Diagrammen kann der Verlauf beider Messgrößen Z (···) und φ (---) gegen die Messfrequenz ω aufgetragen werden. (a) Für einen *ohmschen* Widerstand R ist φ eine Horizontale, welche den Ursprung schneidet. Z_R entspricht einer Horizontalen, welche die Z -Achse bei $Z = R$ schneidet. Für (b) einen Kondensator C , (c) eine Spule L und (d) ein CPE ist die φ -Horizontale um den Wert φ verschoben. Die Steigungen der Geraden Z sind abhängig von Induktivität oder Kapazität.

In Proben mit ionischen Beiträgen zum Ladungstransport wird die Steigung durch den Kehrwert der normalisierten Verlustkapazität Y_0 berücksichtigt. Der Normalisierungsfaktor $(\frac{1}{w_0})^{1-\alpha}$ nimmt mit fallendem α zunehmend Einfluss auf die Steigung. Die Induktion ist der einzige Effekt, der mit steigender Frequenz ω zu einem Anstieg von Z führt. Die Steigung entspricht $1/L$.

2.5.4 Messaufbau und Experiment

Die Probenvorbereitung und die Impedanzmessungen wurden in einer Handschuhbox unter Ar-Schutzgas durchgeführt. Die Proben wurden mehrere Minuten lang gemörsernt, um die Korngrößen möglichst zu minimieren und die Dichte der Presslinge zu erhöhen. Das Pulver wurde dafür eine halbe Stunde mit etwa 12 t/cm^2 kalt zu einer Tablette gepresst. Um die erwähnten Korngrenzeffekte zu vermeiden, sollte die Dichte der Presslinge $> 0.9 \cdot \rho_{\text{calc}}$ betragen.

Analytische Methoden

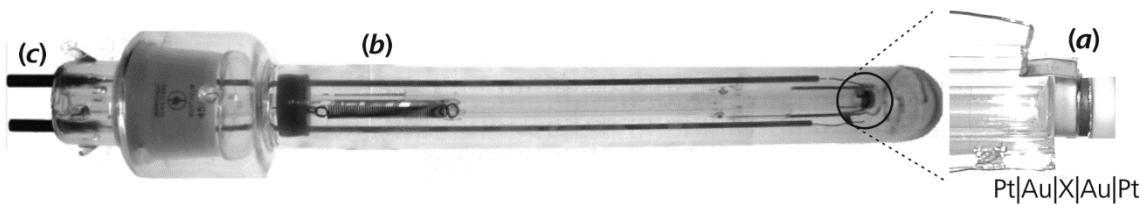


Abb. 13: (a) Der Pressling wird über Au-Plättchen mit Stromabnehmern aus Pt kontaktiert. (b) Die Fixierung wird über zwei Federn gewährleistet. (c) Der Strom wird über Pt-Drähte durch die Messzelle abgeleitet, welche am Ende mit zwei Cu-Röhrchen kontaktiert sind. Diese dienen als Anschluss für Bananenstecker.

Die Presslinge wurden in eine Messzelle eingebaut, welche nach *Freudenthaler* angefertigt wurde (siehe Abb. 13).^[70] Der Wechselstrom wird dabei entweder über Au- oder Pt-Plättchen ($\varnothing = 8 \text{ mm}$) auf die Probe übertragen. Der Strom wird von Pt-Kontakten abgenommen und in der Zelle über Pt-Drähte zu Cu-Röhrchen geleitet, die als Anschluss für Bananenstecker dienen.

Die Messzelle in der Handschuhbox ist über BNC-Kabel mit einem *Im6 Zenium* Potentiostat mit einem Frequenzregler von *Zahner Elektrik* verbunden, der sich außerhalb der Handschuhbox befindet. Eine Leerlaufmessung der Zelle ergab eine Kapazität von 65 pF und einen Widerstand von $23 \text{ M}\Omega$. Um induktive Effekte zu minimieren, wurden die stromführenden Kabel der Test- und Gegenelektrode miteinander verdrillt, sowie die spannungsführenden Kabel der Referenz- und Messelektrode. Die Probe in der Messzelle konnte mittels eines Röhrenofens in der Handschuhbox aufgeheizt werden. Die Ofensteuerung erfolgte über einen *Eurotherm 2404* – Ofenregler. Das gewünschte Temperaturprogramm wurde über *NETVI* von der Messsoftware *ThalesFlink* von *Zahner Elektrik* zum *Eurotherm*-Regler gesendet.

Die Messeinstellungen werden über das Programm *ThalesFlink – EIS* eingegeben. Nach Einbau der Probe wurden zunächst Verstärker und Analog-Digital-Wandler kalibriert. Die Auswahl der Anregungsamplitude U_0 wird durch die elektrochemische Stabilität der Probe auf $\leq 0.2 \text{ V}$ begrenzt. Die Proben wurden im Bereich $295 \text{ K} \leq T \leq 585 \text{ K}$ in je zwei Zyklen untersucht. Im ersten Zyklus wurde im Abstand von 20 K ein Spektrum aufgenommen. Dieser Zyklus diente dazu, den Pressling zu tempern, die Kontaktierung zu verbessern, Messwerte auf Konsistenz zu prüfen und den relevanten Messfrequenzbereich zu ermitteln. Im zweiten Zyklus wurde anschließend im Abstand von 10 K ein Spektrum aufgenommen. Vor der Aufnahme eines jeden Spektrums wurden die Proben zuvor mindestens 15 Minuten lang bei der jeweiligen Messtemperatur getempert, um ein thermisches Gleichgewicht der Proben zu garantieren.

2.5.5 Auswertung der Messung

Die Auswertung der Messkurven erfolgte mit dem Programm *ThalesFlink – SIM*.^[71] Im ersten Schritt wurden die Verläufe der gemessenen Phase φ und der Impedanz Z auf Messartefakte überprüft. Dafür wurde ein experimentell gemessener Werte φ unter Verwendung der logarithmischen *Hilbert*-Gleichung in die Impedanz Z_{HIT} umgerechnet.^[72] Dadurch können mehrere Arten an Messartefakten identifiziert werden. Bei Messfrequenzen $\omega \approx 50 \text{ s}^{-1}$ können sich die Messpunkte Z deutlich über oder unter den Werten von Z_{HIT} befinden (Abb. 14a). Diese Abweichung ist auf die Resonanz des angelegten elektrischen Wechselfeldes mit der Netzspannung zurückzuführen. Der betroffene Messpunkt wurde aus den Spektren gelöscht. Für hohe Frequenzen, bei denen eine Unstetigkeit von φ zwischen den Bereichen von kapazitiven und induktiven Effekten auftritt, können die Steigungen des Z_{HIT} -Fits und der Messgeraden unterschiedliche Vorzeichen aufweisen.^[73] Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Messkabel in einer falschen Kombination miteinander verdrillt wurden (Abb. 14b).^[73] In diesen Fällen können die Z_{HIT} -Kurven an Stelle der Messgeraden ausgewertet werden. Für sehr hohe Widerstände kann φ für Frequenzen über 100 s^{-1} sehr stark schwanken (Abb. 14c). Die gemessenen Werte Z zeigen dabei einen unstetigen Verlauf. Die Z_{HIT} -Geraden können meist nicht ausgewertet werden. In diesen Fällen wurden Messwerte nicht berücksichtigt, die sich im unstetigen Bereich bei niedrigeren Frequenzen befinden. Befindet sich eine Probe nicht im thermischen Gleichgewicht, kann eine vierte Art des Messfehlers bei

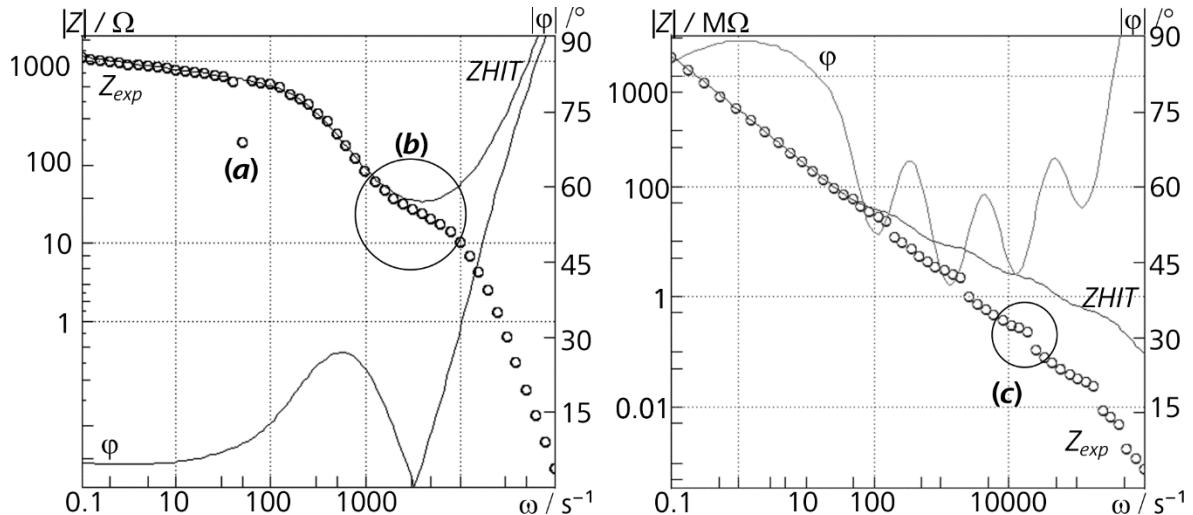


Abb. 14: In einem gemessenen Spektrum können drei verschiedene Artefakte auftreten. (a) Abweichungen eines einzelnen Messpunktes Z_{HIT} bei $\omega \approx 50 \text{ s}^{-1}$ sind auf die Resonanz des angelegten elektrischen Feldes mit der Netzspannung zurückzuführen. (b) Unterschiedliche Vorzeichen der Steigung von Z_{HIT} und Messkurve werden durch falsche Verdrillung hervorgerufen. (c) Im Bereich hoher Frequenzen ω kann φ für hohe Impedanzen schwanken. Dabei zeigt die Messkurve an den Umkehrpunkten von φ Sprünge.

Analytische Methoden

niedrigen Frequenzen auftreten, der als Phasendrift bezeichnet wird. Dieser Effekt wurde in dieser Arbeit nicht beobachtet.

Nach Evaluierung der Messdaten wurde ein Ersatzschaltbild gewählt, dessen Impedanzen und Phasen einen ähnlichen Verlauf zeigen wie die Messkurven. Die Startwerte entsprechender Widerstände, Induktivitäten oder Kapazitäten wurden mit dem Verfahren der komplexen-nichtlinearen Regression der Fehlerquadrate verfeinert. Aus den verfeinerten Werten R wurde unter Berücksichtigung der Probengeometrie und der experimentellen Dichte der spezifische Widerstand R_{spez} berechnet:

$$R_{spez} = R \cdot 2\pi r^2 \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{\rho_{exp}}{\rho_{cal}}$$

(Radius des Pressling $r = 4$ mm, Dicke des Presslings d , Dichte des Presslings ρ_{exp} und röntgenographische Dichte ρ_{cal})

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A wurde für jede Messtemperatur die spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{spez} = \frac{1}{R_{spez}}$ berechnet und in die *Arrhenius*-Gleichung eingesetzt:

$$E_A = [\log \sigma_{spez}(T_1) - \log \sigma_{spez}(T_2)] / k_B \Delta T$$

In der *Arrhenius*-Auftragung entspricht E_A somit der Geradensteigung.

2.5.6 Verhalten der leeren Messzelle mit Au und Pt-Kontaktierung

Zur Ermittlung des Bereichs messbarer Widerstände wurde an einer leeren Zelle eine Kurzschlussmessung durchgeführt. Außerdem soll überprüft werden, ob ein messbarer Unterschied zwischen der Verwendung von Au oder Pt als Kontaktierungsmetall besteht. Sowohl die *Bode*-Diagramme in Abb. 15 als auch die *Arrhenius*-Auftragungen in Abb. 16 zeigen für beide Kontaktierungen nahezu identisches Verhalten gegenüber Temperatur und Frequenz.

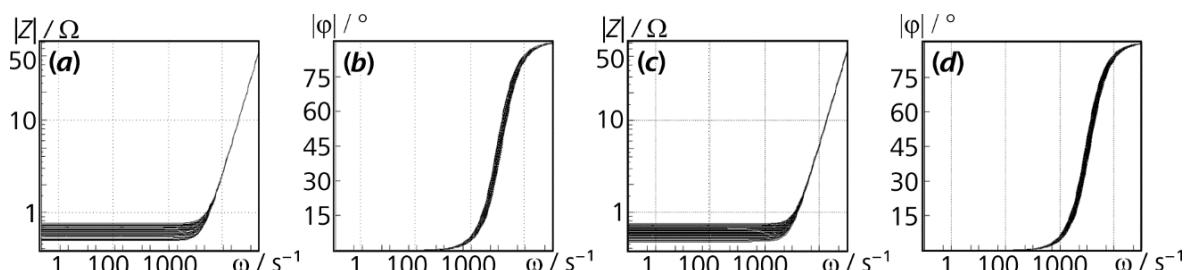


Abb. 15: Sowohl die Impedanzen der Kurzschlussmessung einer Messzelle mit (a) Au-Kontakten und (c) Pt-Kontakten und die entsprechenden Phasen für (b) Au-Kontakte und (d) Pt-Kontakte zeigen Übereinstimmung.

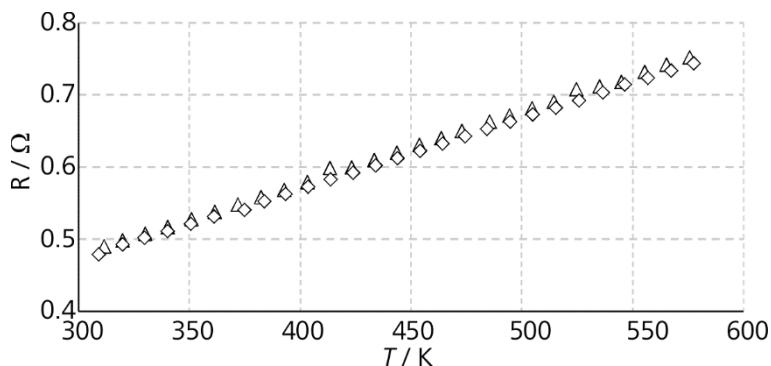


Abb. 16: Die Kurzschlussmessungen für eine Zelle mit Au-Kontakten ($=\Delta$) und Pt-Kontakten ($=\diamond$) zeigen, dass im Bereich zwischen 300 und 575 K die *ohmschen* Widerstände für beide Kontakierungsmaterialien identisch sind und zwischen 0.5 Ω und 0.75 Ω betragen.

2.6 Differentielle Thermoanalyse (DTA)

Zur Charakterisierung des thermischen Verhaltens der Proben wurde die differentielle Thermoanalyse (DTA) angewendet. Mittels DTA wurden Temperaturen bestimmt, bei denen Effekte wie Schmelze, Kristallisation oder strukturelle Umwandlung einer Verbindung einsetzen. Dazu wurden die Proben unter Ar-Atmosphäre zu feinem Pulver gemörsernt. Wenige Mikrogramm der Probe wurden in eine SiO_2 -Kapillare ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) gefüllt. Anschließend wurde die Kapillare mehrfach mit Ar-gespült, evakuiert und auf einer Länge von maximal 0.7 cm abgeschmolzen. Alle Proben wurden mit einem Gerät *Setaram DTA-TG 92-16* durchgeführt. Es wurden standardmäßig zwei Messzyklen gefahren, bei der die Proben jeweils von 293 K bis maximal 1273 K erhitzt wurden, zehn Minuten bei maximaler Temperatur getempert wurden und anschließend auf 293 K abgekühlt wurden. Die Heiz- und Kühlraten betrugen 5 K oder 10 K pro Minute. Thermische Effekte wurden als Differenz zwischen Probentemperatur und dem Referenzmaterial Al_2O_3 detektiert. Für die Diskussion werden *Onset*-Temperaturen verwendet.

Experimenteller Abschnitt

3. Experimenteller Abschnitt

3.1 Verwendete Chemikalien

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Synthese folgende Chemikalien verwendet: Ag (Pulver, 1.5-2.5 µm, 99.9%, *Chempur*), Bi (Pulver, 100-325 mesh, 99.5%, *Chempur*), Cu (Pulver, 100 mesh, *Johnson Matthew*), Li (Stangen in Petroleum, 99%, *Merck*), Na (Stangen in Petroleum, 99%, *Merck*), $\text{Na}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Plättchen, 58-64%, *AnalR Normapur*), roter P (Pulver, *Hoechst*) P_4S_{10} (Pulver, 99.9%, *Sigma-Aldrich*), S (Stücke, < 7mm, 99.999%, *Chempur*), Sb (Kügelchen, 1-3mm, *Chempur*), Sb_2S_3 (Pulver, *Merck*), Se (Kügelchen, 99.99+, *Chempur*), Te (Stücke, 99.999%, *Chempur*). Die verwendeten Chemikalien wurden mit Ausnahme von $\text{Na}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zum Schutz vor oberflächlicher Oxidation, Adhäsion von Feuchtigkeit oder möglicher Hydrolyse in einer Handschuhbox mit Ar-Atmosphäre ($p(\text{H}_2\text{O}) < 1.5 \text{ ppm}$, $p(\text{O}_2) < 0.5 \text{ ppm}$) aufbewahrt. Einwaagen der Edukte und Homogenisierung der Produkte wurden in selbiger durchgeführt.

3.2 Darstellung binärer Edukte

3.2.1 Darstellung von Sb_2Se_3 und Bi_2S_3

Die Elemente wurden in entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen eingewogen und homogenisiert. Die feinen Pulver wurden in Quarzampullen evakuiert ($p < 5 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$) und abgeschmolzen. Zum Erhalt phasenreiner Proben genügte es, die Elemente auf 2/3 der Schmelztemperatur ($T_{\text{Smp}}(\text{Sb}_2\text{Se}_3) = 885 \text{ K}$; $T_{\text{Smp}}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1123 \text{ K}$) des entsprechenden Metallchalkogenids zu erhitzen (1 K / min.) und dieses während der folgenden 5 Tage bei selbiger Temperatur auskristallisieren zu lassen.

3.2.2 Darstellung von Na_2Q ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$)

Die Synthese beider Natriumchalkogenide wurde nach *Klemm* und *Hugot* durchgeführt. NH_3 (gasförmig, 99.999%, *Linde*) wurde in einer zweiten Vorlage mit Kalium getrocknet. Ein weiterer Schlenkkolben, der die Elemente in stöchiometrischen Mengen enthielt, wurde durch eine Mischung aus Ethanol/Trockeneis auf 200 K herabgekühlt. Der getrocknete NH_3 wurde anschließend in den Schlenkkolben hineinkondensiert.^[74,75] Nach eintretender Ammoniakatbildung wurde der Kolben zur vollständigen Umsetzung bei 233 K für drei Wochen in einer Kühltruhe verwahrt. Es wurde ein weißes Pulver erhalten.

Experimenteller Abschnitt

Bezüglich Na_2S wurde im späteren Verlauf der Arbeit auf eine alternative, weil zeitsparendere Methode zurückgegriffen. Dazu wurde in einem verjüngten Ampullenrohling aus SiO_2 -Glas in den kürzeren Teil die stöchiometrische Menge an S vorgelegt und ein Graphittiegel mit gelochtem Deckel eingelegt, der Na enthielt. Die evakuierte Ampulle wurde abgeschmolzen und in einem Röhrenofen zunächst bei 380 K drei Tage lang getempert (0.1 K / min). Dabei reagiert die Na-Schmelze mit gasförmigem Schwefel. Der Ansatz wurde weitere vier Tage bei 773 K getempert.

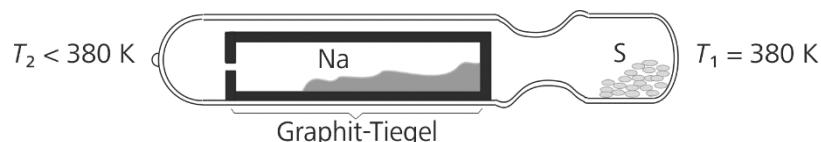


Abb. 17: SiO_2 -Ampulle mit Verjüngung und Graphittiegel zur Darstellung von Na_2S aus elementarem Na und S über eine Gasphasenreaktion.

Bekanntes zu Na_2Q ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Pn_2Q_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

4. Eigenschaften von Na_2Q und Pn_2Q_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

4.1 Strukturchemie von Na_2Q und Pn_2Q_3

Zum Verständnis folgender Abhandlungen über ternäre Verbindungen in Phasendiagrammen $\text{Na}_2Q\text{-}Pn_2Q_3$ soll zunächst auf die strukturellen Eigenschaften der binären Randphasen eingegangen werden. Dabei nehmen grundsätzlich die Radien der einzelnen Atome, der Charakter der $Pn\text{-}Q$ -Wechselwirkungen und in einigen Fällen auch sterisch aktive ns^2 – Elektronenpaare ($n = 4, 5, 6$) Einfluss auf die Struktur und auf physikalische Eigenschaften.

Aus den Elektronegativitäten χ nach *Allred* und *Rochow* kann der ionische Bindungscharakter zwischen Pn und Q abgeleitet werden.^[76] Entsprechende Werte für Pn und Q sind in Tab. 7 aufgelistet. Die Differenz zwischen den Elektronegativitäten $\Delta\chi = \chi_Q - \chi_{Pn}$ ist ein indirektes Maß für den partiellen Ionencharakter

$$\iota = 0.013 \cdot \Delta\chi^4 - 0.10 \cdot \Delta\chi^3 + 0.31 \cdot \Delta\chi^2 - 0.036 \cdot \Delta\chi$$

Das Polynom wurde aus der Auftragung von acht Wertepaaren $\Delta\chi/\iota$ hergeleitet.^[7] Durch Einsetzen von $\Delta\chi$ in die Gleichung erhält man für den partiellen Ionencharakter der jeweiligen Verbindung Na_2Q oder Pn_2Q_3 eine erste qualitative Einschätzung. Für eine rein kovalente (z.B. H-H) oder metallische Bindung gilt $\iota = 0$. Dem gegenüber steht $\iota = 1$ für Salze mit höchster Ionizität (wie etwa NaF mit $\Delta\chi=3.17$). Die erhaltenen Werte ι für die binären Chalkogenide Na_2Q und Pn_2Q_3 in Tab. 8 lassen sich wie folgt zusammenfassen: Nimmt man zur Orientierung die Oxide als Vertreter mit der höchsten Ionizität, wir der Unterschied zwischen ι von Na_2Q und Pn_2Q_2 deutlich. Für Na_2O beträgt $\iota = 0.82$ und ist damit um etwa zwei Drittel höher als für Bi_2O_3 ($\iota = 0.51$).

Tab. 7: Elektronegativitäten χ ausgewählter Elemente nach *Allred* und *Rochow*.^[76]

Element	Na	As	Sb	Bi	O	S	Se	Te^-
χ	0.93	2.20	1.82	1.67	3.50	2.44	2.48	2.01

Tab. 8: Berechneter partieller Ionencharakter ι für die binären Phasen Na_2Q und Pn_2Q_3 .

$Q^{2-} =$	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}
Na_2Q	0.82	0.38	0.39	0.21
Bi_2Q_3	0.51	0.12	0.13	0.02
Sb_2Q_3	0.44	0.08	0.09	0.02
As_2Q_3	0.29	0.01	0.01	0.02

Bekanntes zu Na_2Q ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Pn_2Q_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

Tab. 9: Metallische Radien r_{met} / Å, kovalente Radien r_{kov} / Å und effektive Ionenradien r_{ion} / Å für sechsfach koordinierte Ionen.^[77-79]

Element / Ion	$\text{Na}^{0/1+}$	$\text{As}^{0/3+}$	$\text{Sb}^{0/3+}$	$\text{Bi}^{0/3+}$	$\text{O}^{0/-2}$	$\text{S}^{0/-2}$	$\text{Se}^{0/-2}$	$\text{Te}^{0/-2}$
$r_{\text{met}} / \text{\AA}$	1.86	2.00	1.45	1.82	-	-	1.31	1.43
$r_{\text{kov}} / \text{\AA}$	-	1.21	1.31	1.54	0.56	0.94	1.07	1.27
$r_{\text{ion}} / \text{\AA}$	1.16	0.72	0.90	1.17	1.26	1.8	1.84	2.07

Die Oxide unterscheiden sich auch beträchtlich von den restlichen Chalkogeniden. Für die Sulfide Pn_2Q_3 sind kovalente Bindungsanteile mit abnehmender Ordnungszahl von Pn von zunehmender Bedeutung. Der metallische Charakter nimmt mit schwerer werdendem Q zu.^[7]

Verbindungen mit hohem τ kristallisieren bevorzugt in Strukturtypen, in denen Ionen möglichst dicht gepackt und in höchst möglicher Koordination vorliegen. Triebkraft hierfür ist die Maximierung der *Coulomb*-Wechselwirkungen und die damit einhergehende Maximierung der Gitterenergie. Nach *Pauling* hat die Ladung eines Ions auch Einfluss auf die Art der Verknüpfung der es umgebenen Koordinationspolyeder. Je höher die Ladung des koordinierten Ions, desto stärker wird eine Verknüpfung über gemeinsame Ecken gegenüber Kanten oder Flächen bevorzugt.^[80] Wegen der elektrostatischen Abstoßung der koordinierenden Ionen, ist die Flächenverknüpfung der ungünstigste Fall. Verbindungen mit niedrigem τ bzw. mit metallischem Charakter bevorzugen insbesondere die hexagonal-dichteste oder kubisch-dichteste Packung. Die sterisch realisierbare Koordinationszahl *KOZ* wird durch das Verhältnis zwischen Anionen- und Kationenradien in Tab. 9 beeinflusst.^[7,80]

4.1.1 Dichte Packung im *anti-Fluorit* Typ

Die Chalkogenide Na_2Q ($Q=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) kristallisieren im *anti-Fluorit*-Strukturtyp (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$), welcher für A_2B -Verbindungen die dichteste Packung darstellt. Darin bilden Q -Anionen ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, in dem jede Tetraederlücke mit Na-Kationen besetzt wird. Daraus ergibt sich für Na^+ eine vierfache Koordination durch Q^{2-} .

4.1.2 Oktaedrische sp^3d^2 -Hybridisierung im *Tetradymit*-Typ

Die Telluride $Pn_2\text{Te}_3$ ($Pn=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) und Bi_2Se_3 kristallisieren im Strukturtyp des Minerals *Tetradymit* $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (Raumgruppe $R\bar{3}m$), welches erstmals von *Harker* beschrieben wurde.^[81] Die Struktur lässt sich vom grauen Sb ableiten. In dieser nimmt Sb eine $6c$ -Lage (0, 0, z) ein, welche eine leicht verzerrte, rhomboedrische Anordnung bildet. Besetzt man diese Lage zur Hälfte mit Te, erhält man die isotype Verbindung der Zusammensetzung SbTe .^[82]

Bekanntes zu Na_2Q ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und $Pn_2\text{Q}_3$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

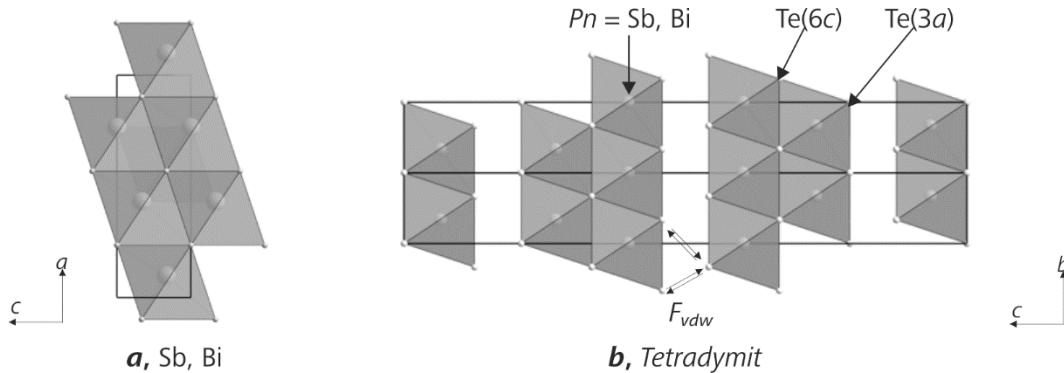


Abb. 18: (a) Sb und Bi kristallisieren in einem primitiven Gitter. (b) Sb_2Te_3 und Bi_2Te_3 bilden Doppelschichten, zwischen denen van-der-Waals-Wechselwirkungen (F_{vdw}) auftreten.

Unter Berücksichtigung der Oktaederlücken \square auf der Lage $3a$ kann auch $\text{SbTe}_{0.5}$ geschrieben werden. Eine Ordnungsvariante, in der Sb und Te zwei voneinander unabhängige $6c$ Lagen einnehmen, wird durch Verdopplung der c -Achse und Besetzung von \square durch Te in Sb_2Te_3 überführt. Darin verbleibt Sb in einer geringfügig verzerrten oktaedrischen Koordination durch Te($3a$). Die Abstände $d(\text{Sb}-\text{Te})$ betragen 2.979 und 3.168 Å. Die SbTe_6 -Oktaeder sind über gemeinsame Kanten zu Doppelschichten verknüpft, welche senkrecht zur c -Achse verlaufen. Zwischen Te($6c$) benachbarter Bänder wirken van-der-Waals-Kräfte. Dies schwächt die kovalente Bindung Sb-Te($6c$).^[83] Röntgenographische, thermische und elektrische Untersuchungen an Proben der Mischreihe $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ zeigten, dass aus diesem Grund zunächst Te($3a$) mit Se bis zur Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ vollbesetzt wird, und dann Te($6c$) substituiert wird.^[84,85] Gleiches Verhalten ist ebenfalls für $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-}\text{Sb}_2\text{Se}_3$ nachgewiesen.^[86,87]

4.1.3 Sterischer Einfluss der $4s^2$ -Orbitale in As_2Te_3

As_2Te_3 ist das einzige Tellurid der Reihe $Pn_2\text{Q}_3$, dessen rhomboedrische Modifikation metastabil ist und einen zu Gd_2O_3 verwandten, monoklinen Strukturtyp in $C2/c$ bevorzugt.^[88] Carron beschreibt eine Aufspaltung der Koordinationsumgebung von As. Neben der leicht verzerrten, oktaedrischen Koordination von As1 wird die As2-Lage nur dreifach koordiniert.

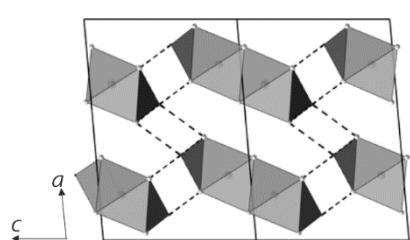


Abb. 19: In As_2Te_3 verlaufen $[\text{As}_4\text{Te}_6]_n$ -Bänder in b -Richtung. Die gestrichelten Linien deuten van-der-Waals-Wechselwirkungen an.

Statt einer dreidimensionalen Verknüpfung wie für Tetradymit beschrieben, beobachtet man eindimensionale $[\text{As}_4\text{Te}_6]_n$ -Bänder, welche parallel zur (103)-Ebene verlaufen.^[88] In den Bändern liegen Oktaeder kantenverknüpft in b -Richtung vor. In c -Richtung sind die Oktaeder über gemeinsame Kanten mit AsTe_3 -Pyramiden verknüpft. Darin sind As-Te-Bindungen von kovalenter Art. Die Bänder sind um $a/4$

Bekanntes zu Na_2Q ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Pn_2Q_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

und $b/2$ gegeneinander verschoben. Ursache hierfür ist die gegenseitige Abstoßung sterisch aktiver Elektronenpaare $4s^2$ von As₂-Lagen gegenüberliegender Bänder. *Carron* vermutete zudem schwache *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen den $4s^2$ -Orbitalen und umliegender Te-Anionen, die zur Stabilisierung der Struktur beitragen.^[88] Letztere Vermutung wurde von *Morin et al.* bestätigt.^[89]

4.1.4 Einfluss von Größe und Gestalt des $5s^2$ -Orbitals im *Stibnit*-Typ

Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 und Sb_2Se_3 kristallisieren im Strukturtyp des *Stibnits* Sb_2S_3 (Raumgruppe $Pnma$), dessen $[\text{Sb}_4\text{S}_6]_n$ -Bänder in b -Richtung verlaufen. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Strukturvarianten enthält Sb_2S_3 keine Oktaeder als Strukturmotiv. Stattdessen variiert die Koordinationszahl um Sb von 3+4 bis 5+2. Die trigonalen Pyramiden sind untereinander und mit den quadratischen Pyramiden über gemeinsame Ecken verknüpft. Letztere sind untereinander über gemeinsame Kanten verknüpft. Der Übergang des *Tetradymit*- zum *Stibnit*-Strukturtyp wurde am Beispiel $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ von *Kyono* und *Kimata* untersucht.^[90] Sie konnten eine bevorzugte Substitution der 3+4 koordinierten Sb-Lage durch Bi nachweisen, da diese Koordination mehr Volumen für Bi bereitstellt. Dies äußert sich in einer Abweichung des Zellparameters b vom *Vegardschen* Verhalten. Die kürzeren Bindungslängen $d(\text{SbBi-S})$ weiten sich wegen dessen größeren Ionenradius mit zunehmendem Bi-Gehalt. Gleichzeitig verkürzen sich aber die Abstände $d_{sec}(\text{SbBi-S})$ zwischen Bi und den übernächsten S-Atomen. Dies wird auf die unterschiedliche Gestalt des $5s^2$ bzw. des $6s^2$ -Orbitals zurückgeführt. Während das Sb $5s^2$ -Orbital von *Kyono* als länglich, stark ellipsoid beschrieben wird, sei das Bi $6s^2$ -Orbital⁺ eher kürzer und breiter.^[90] Röntgenographische Tief temperaturuntersuchungen an Sb_2S_3 zeigen, dass die Temperatur die Orbitalgestalt nicht beeinflusst.^[91] *Ab-initio DFT*-Rechnungen auf Grundlage röntgenographischer Hochdruckexperimente an Bi_2S_3 zeigen, dass $6s^2$ -Orbitale bei ca. 10 GPa jedoch kugelähnlichere Gestalt annehmen und die Kationenrümpfe sogar teilweise umschließen. Dadurch verkürzen sich $d_{sec}(\text{Bi-S})$, während $d(\text{Bi-S})$ steigt, da die nächstliegenden Anionen stärker abgestoßen werden.^[92]

4.1.5 3+3 Koordination im *Auripigment*- und *Anauripigment*-Typ

Die Strukturen von As_2S_3 und As_2Se_3 lassen sich ausschließlich mit dem Motiv der trigonalen AsQ_3 -Pyramide beschreiben. Sie sind über je ein gemeinsames Q^{2-} -Anion untereinander zu As_2Q_3 -Schichten verknüpft. As_2Se_3 ist isotyp zur Struktur des *Auripigments* As_2S_3 , welches in $P2_1/n$ kristallisiert. Als triklines Polymorph von As_2S_3 ist das Mineral *Anauripigment* bekannt.^[93-95] In diesen kovalenten Verbindungen lässt sich der Einfluss des sterisch aktiven $4s^2$ -Elektronenpaars mit dem Verhältnis der mittleren Bindungslänge

Bekanntes zu Na_2Q ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Pn_2Q_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

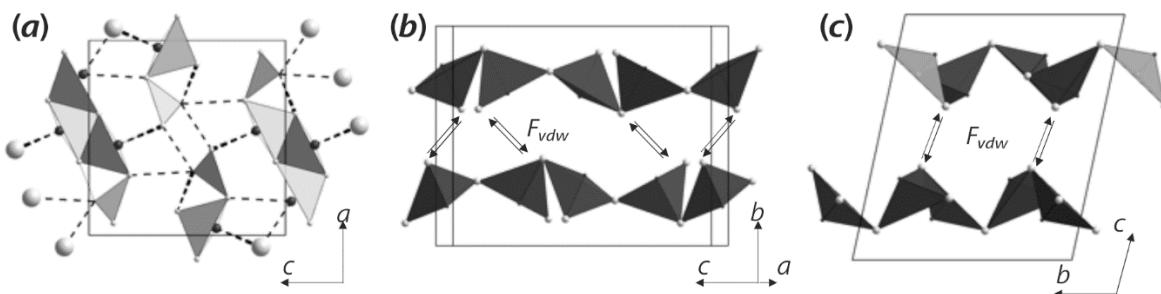


Abb. 20: Die Elementarzellen des (a) *Stibnits*, des (b) *Auripigments* und des (c) *Anauripigments*

$d(\text{As}-Q)$ und des mittleren Abstandes $d_{\text{sec}}(\text{As}-Q)$ beschreiben. Im *Auripigment* As_2Se_3 und *Anauripigment* ergeben sich für d_{sec}/d die Werte 1.44, 1.56 und 1.61. In As_2Se_3 ist die Koordination demnach schwächer verzerrt als in Modifikationen von As_2S_3 . Möglicherweise wirken zwischen As und Se stärkere *van-der-Waals* Kräfte als zwischen As und S.

Die Übersicht von interatomaren Abständen in Abb. 21 zeigt, dass die Vertreter des *Auripigment*-Strukturtyps die geringste Koordinationszahl am Pnikogen aufweisen und der Unterschied zwischen den Abständen $d(\text{As}-Q)$ und $d_{\text{sec}}(\text{As}-Q)$ in As_2Q_3 im Vergleich zu den anderen Homologen am größten ist. Diese Verzerrung nimmt in Vertretern der *Stibnit*-Strukturtyps ab. Dabei verkürzen sich die sekundären Abstände $d_{\text{sec}}(Pn-Q)$, während die Werte der kurzen Abstände $d(Pn-Q)$ zwischen den Summen der Ionenradien und kovalenten Radien verlaufen. Die Vertreter des *Tetradymit*-Strukturtyps zeigen eine deutlich schwächer Verzerrung der oktaedrischen Koordination um Pn durch Q . Die Atomabstände gleichen darin den Summen der Ionenradien.

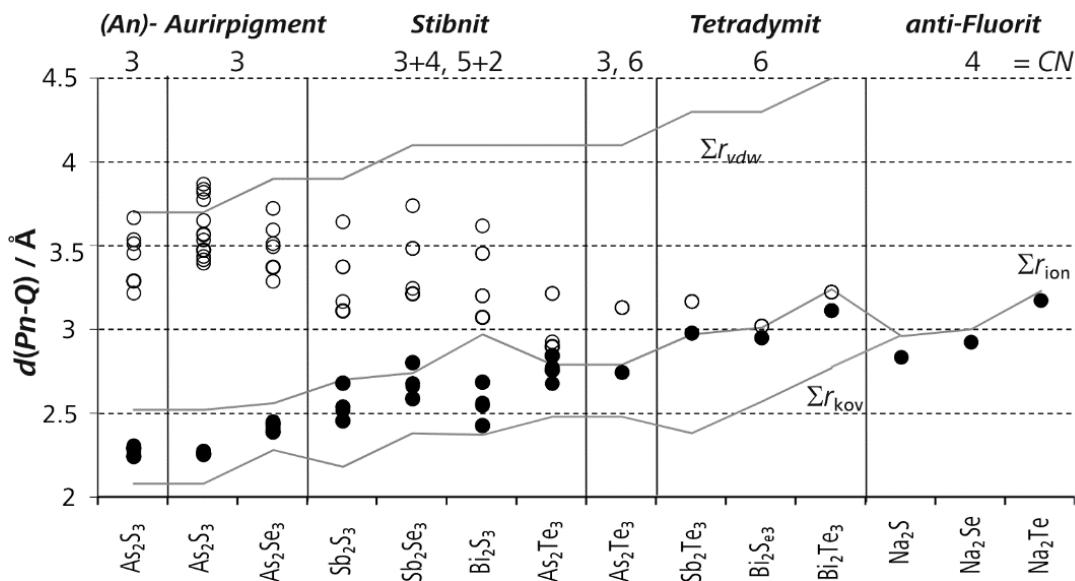


Abb. 21: Die Unterschiede zwischen den Abständen $d(Pn-Q)$ (=●) und den sekundären Abständen $d_{\text{sec}}(Pn-Q)$ (=○) sind für die Strukturtypen des *Auripigments* und des *Stibnits* auf Grund der sterischen Aktivität des freien $4s^2$ - bzw. des $5s^2$ -Elektronenpaares wesentlich größer als für den Strukturtyps des *Tetradymits*.

4.2 Mechanismen des Ionentransports in Na_2Q

Im *Fluorit-Typ* kristallisierende Verbindungen AB_2 weisen die in Tetraederlücken befindlichen Ionen B oftmals eine sehr hohe Mobilität auf. Für Na_2S sind sowohl die Ionenleitfähigkeiten als auch die verschiedenen Diffusionsmechanismen mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden ausführlich untersucht worden.

Möbius et al berichteten von einer hohen ionischen Leitfähigkeit zwischen 473 und 1073 K. Die ^{22}Na - und $^{35}\text{S-NMR}$ -Spektroskopie zeigte, dass der Ladungstransport ausschließlich über Na-Diffusion erfolgt. Die Aktivierungsenergie beträgt dafür 0.76 eV.^[96] *Bührer und Bill* konnten mit Hilfe der inelastischen Neutronenstreuung hohe Auslenkungsparameter U_{iso} für Na bestimmen.^[97]

Bertheville et al untersuchten an einem Einkristall die Diffusionsmechanismen in Na_2S .^[98] Zunächst ergab die Strukturverfeinerung auf Basis röntgendiffraktometrischer Daten einen Besetzungsfaktor von 0.988(3). Spezifische Leitfähigkeiten wurden impedanzspektroskopisch für den Bereich zwischen 295 und 1350 K bestimmt. Die *Arrhenius*-Auftragung zeigte vier Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen. Der extrinsische Bereich für $T < 345$ K wird von der Paarbildung von ungleichnamig geladenen Fremdionen dominiert.^[98] Im Temperaturfenster 345-455 K zeigt Na_2S höhere Leitfähigkeiten von $5.1 \cdot 10^{-10}$ bis $4.4 \cdot 10^{-7}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$ und weist eine Aktivierungsenergie von $E_A=0.59$ eV auf. E_A setzt sich dabei aus zwei Beträgen zusammen. Dies ist zunächst der Energiebetrag, der für die Besetzung eines Zwischengitterplatzes durch Na und die Bildung einer entsprechenden Lücke benötigt wird (*Frenkel-Defekt*). *Schottky-Defekte* können aufgrund höherer Bildungsenthalpien vernachlässigt werden. Der zweite Betrag stellt die Aktivierung der eigentlichen Defektbewegung dar. Dabei wird zwischen drei unterschiedlichen intrinsischen Diffusionsmechanismen unterschieden (siehe Abb. 22).^[98]

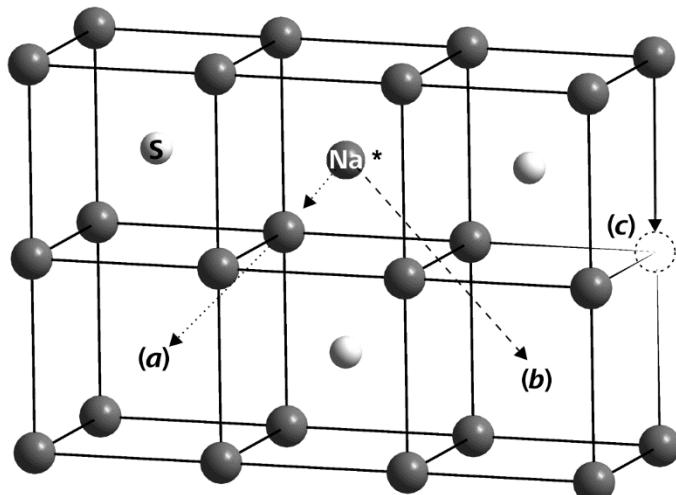


Abb. 22: In Na_2S bilden sich über 345 K *Frenkel-Defekte*, welche drei unterschiedliche Diffusionsmechanismen zeigen können. (a) Ein Na-Ion auf einem Zwischengitterplatz (*) kann den Gitterplatz einen zweiten Na-Ions einnehmen, welches einen anderen Zwischengitterplatz einnimmt. (b) Alternativ kann Na^* auch direkt auf einen benachbarten Zwischengitterplatz springen. (c) Zusätzlich kann auch eine Diffusion der Lücke beschrieben werden.

Bekanntes zu Na_2Q ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Pn_2Q_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

Am energetisch ungünstigsten ist der direkte Sprung von Na zwischen zwei benachbarten Zwischengitterplätzen. Etwas günstiger ist der Mechanismus, bei dem ein Na-Ion von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz springt, und die entstehende Lücke durch ein zweites Na-Ion gefüllt wird, welches sich auf einem benachbarten Zwischengitterplatz befindet. Energetisch ist die Diffusion von Lücken am günstigsten (0.63 eV). Nahe des Schmelzpunkts bei 1250 K steigt die Ionenleitfähigkeit sprunghaft auf $8.0 \cdot 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ und die Aktivierungsenergie sinkt auf $E_A < 5.0 \text{ eV}$.^[98]

Die spezifische Leitfähigkeit setzt sich folglich zusammen aus

$$\sigma_{\text{spez}} = A_V \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_V}{kt}\right) + A_V \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_V}{kt}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_F}{2kt}\right) + A_i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_i}{kt}\right) \exp\left(-\frac{\Delta h_F}{2kt}\right)$$

wobei Δh_V die Migrationsenthalpie der Lücken auf den Gitterplätzen, Δh_i die Migrationsenthalpie der Na-Ionen auf den Zwischengitterplätzen und Δh_F die *Frenkel*-Defekt-Bildungsenthalpie beschreibt.^[98] Die Vorfaktoren A_V und A_i beschreiben den Einfluss der Defektkonzentration c , der Sprungweite eines Defekts λ , der Frequenz der Schwingungsgittermode ν und der Migrationsentropie ΔS der Defekte auf σ_{spez} und können als

$$A = \frac{c(Ze)^3 \lambda^2 \nu}{kT} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$$

zusammengefasst werden.^[98]

Für die schweren Natriumchalkogenide Na_2Se und Na_2Te liegen keine experimentellen Daten vor. Unter Verwendung der *ab-initio* Dichtefunktionaltheorie wurde gezeigt, dass unter den Halbleitern M_2Q ($M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}; Q=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) nur Na_2Q eine direkte Bandlücke (2.0 eV) aufweisen.^[99-101] Vergleichbare experimentelle, spektroskopische Daten sind nicht bekannt.

4.3 Elektronische und optische Eigenschaften von Pn_2Q_3

In der Literatur wurden sowohl experimentelle als auch theoretische Betrachtungen der Verbindungen Pn_2Q_3 bereits diskutiert. Diese Chalkogenide sind ausnahmslos Halbleiter. Unter Anwendung der lokalen Dichtenäherung (*local density-approximation* = *LDA*) beschrieben *Caracas* und *Gonze* die elektronischen Bandstrukturen für Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 und Bi_2Se_3 . Energetisch lassen sich die Bänder in drei Kategorien einteilen. Bei niedrigeren Energien mischen sich Pn $s-Q$ s -Orbitale, gefolgt vom Pn $s-Q$ p -Überlapp und den energiereichsten Pn $p-Q$ p -Überlapp. Die Elektronendichte wurde innerhalb der Pn_4Q_6 -Bänder als deutlich höher beschrieben als zwischen den einzelnen Pn_4Q_6 -Einheiten.^[102]

Bekanntes zu Na_2Q ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und Pn_2Q_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)

Sharma et al beschrieben unterschiedliche Ladungsverteilungen in Bi_2S_3 und Bi_2Se_3 anhand von Berechnungen der Valenzladungsdichte. Danach ist die Bindung Bi-Se wegen größerem Orbitalüberlapps kovalenter als Bi-S.^[103] *Kyono et al* zeigten mittels röntgenographischer und spektroskopischer Tieftemperaturexperimente an Sb_2S_3 , dass durch Zellkontraktion der Überlapp des freien $\text{Sb}5s^2$ mit übernächsten S-Atomen steigt, und dies die Bandlücke drastisch verkleinert.^[91] Neben thermischer Kontraktion kann eine Abnahme der Bandlücke auch durch mechanische Kompression verursacht werden. Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 können unter Hochdruck in metallische Phasen umgewandelt werden.^[104,105] In Bi_2Te_3 spalten die Energieniveaus infolge von Spin-Orbital-Kopplungen auf. Daraus resultiert neben einer direkten eine weitere, indirekte Bandlücke. Die Orbitalanalyse ergab außerdem, dass Elektronen einzig über Bi-Lagen und Löcher dagegen über Te(3a) transportiert werden.^[106] Einen umfassenden Überblick über experimentell bestimmte Bandlücken und Leitfähigkeiten bietet insbesondere eine Arbeit von *Black et al.* In Tab. 10 werden alle bisher bekannten Bandlücken und Leitfähigkeitswerte für Pn_2Q_3 zusammengefasst. Die optischen Bandlücken reichen von 2.6 eV bis 0.15 eV. Während die Größe der Bandlücken mit zunehmender molarer Masse von Pn_2Q_3 ansteigt, folgen die Leitfähigkeiten keinem erkennbaren Trend. Die Verbindungen Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 und Sb_2Se_3 sowie deren Mischungen sind die einzigen bekannten Thermoelektrika der binären Pnikogenochalkogenide.^[107,108]

Tab. 10: Die experimentellen Literaturwerte für optische Bandlücken von Pn_2Q_3 sowie deren spezifische Widerstände σ_{spez} für $T = 300$ K.

Verbindung	$\Delta E_{\text{gap}}^{\text{opt}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{gap}}^{\text{therm}} / \text{eV}$	$\sigma_{\text{spez}} / (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	Übergang
As_2S_3	2.60 ^[109]	-	-	$\text{S } p \rightarrow \text{As } p^*$
Sb_2S_3	1.70 ^[110]	0.5 ^[111]	$1 \cdot 10^{-8}$ ^[110]	
Bi_2S_3	1.32 ^[103]	1.0 ^[110]	$1 \cdot 10^{-2}$ ^[110]	
As_2Se_3	1.75 ^[109]	-	-	$\text{Se } p \rightarrow \text{Se } p^*$
Sb_2Se_3	0.84 ^[112]	1.4 ^[113]	$1 \cdot 10^{-6}$ ^[110]	
Bi_2Se_3	0.56 ^[103]	-	$5 \cdot 10^{-6}$ ^[110]	
As_2Te_3	0.90 ^[109]	-	-	$\text{Te } p \rightarrow \text{Te } p^*$
Sb_2Te_3	0.50 ^[112]	0.30 ^[110]	$2 \cdot 10^{-4}$ ^[110]	
Bi_2Te_3	0.15, 0.22 ^[114]	0.16 ^[105]	$1.6 \cdot 10^{-3}$ ^[110]	

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

5. Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

Bisher sind in der Literatur 26 Verbindungen der Zusammensetzung $MPnQ_2$ bekannt, welche die Alkalimetalle $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, die Pnikogene $Pn = \text{As, Sb, Bi}$ und die Chalkogene $Q = \text{S, Se, Te}$ enthalten.^[115] Diese Verbindungen lassen sich nach ihrer Strukturchemie in zwei Gruppen einteilen. Neun Verbindungen kristallisieren ausschließlich in einer ungeordneten NaCl-Strukturvariante, in der M und Pn die Kationenlage je zur Hälfte besetzen. Dies betrifft insbesondere Verbindungen der kleineren Metallkationen Li, Na und K. Von ihnen kristallisieren in diesem Strukturtyp alle bekannten Bismutchalkogenide (LiBiS_2 , NaBiS_2 , KBiS_2 , NaBiSe_2 , KBiSe_2 und NaBiTe_2), die Sb-haltigen Selenide (LiSbSe_2 und NaSbSe_2) und das Tellurid NaSbTe_2 .^[115]

Für die restlichen Verbindungen beobachtet man bei Standardbedingungen eine starke Abweichung von diesem hochsymmetrischen Strukturtyp. In allen bekannten Cäsiumverbindungen CsPnQ_2 bevorzugt Cs eine achtfache Koordination durch Q -Anionen. Die Pnikogene bilden darin mit Q entweder $\text{Sb}Q_4$ -Motive in der Sägebock-Konformation wie in CsBiS_2 , CsSbS_2 und CsSbSe_2 , oder sie ordnen sich wie in CsAsSe_2 zu trigonalen AsSe_3 -Pyramiden an.^[116-118] Für CsBiS_2 konnten *Mc Carthy et al.* eine zweite Phase röntgendiffraktometrisch nachweisen. Dabei handelt es sich möglicherweise um eine hexagonale Struktur, welche vom *Delafossit*-Strukturtyp abgeleitet werden kann, in der auch RbBiS_2 kristallisiert. Allerdings konnte für hexagonales CsBiS_2 noch kein Strukturmodell ermittelt werden.^[116,119] *Delafossit* ist strukturell mit *Tetradymit* verwandt. Alle Kationen sind darin oktaedrisch von Q umgeben. Es wechseln sich Schichten von kantenverknüpften RbS_6 - und SbS_6 -Oktaedern ab.

Tab. 11: Gitterkonstanten bekannter Verbindungen $MBiQ_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $Q = \text{S, Se, Te}$) in Å und °.

M / Q	Li	Na	K	Rb	Cs
S	$Fm\bar{3}m$ $a = 5.58$ ^[120]	$Fm\bar{3}m$ $a = 5.77$ ^[120]	$Fm\bar{3}m$ $a = 6.06$ ^[121]	$R\bar{3}m$ ^[119] $a = 4.189$ $c = 23.51$	$P2_1/c$ ^[116] $a = 7.794(5)$ $b = 9.610(6)$ $c = 7.329(4)$ $\beta = 102.16(5)$ <i>hexagonal</i> ^[116] $a = 4.166$ $c = 48.77$
Se	-	$Fm\bar{3}m$ $a = 5.988(1)$ ^[122]	$Fm\bar{3}m$ $a = 5.922(1)$ ^[120]	-	-
Te	-	$Fm\bar{3}m$ $a = 6.366(3)$ ^[122]	-	-	-

Schattierungen der Strukturtypen: NaCl, CsSbS_2 ;

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Tab. 12: Gitterkonstanten bekannter Verbindungen $MSbQ_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) in Å und °.

M/Q	Li	Na	K	Rb	Cs
S	$C2/c^{[123]}$ $a = 8.0205(8)$ $b = 7.9243(3)$ $c = 6.6987(7)$ $\beta = 127.303$ $Fm\bar{3}m^{[124]}$ $a = 5.825(6)$	$C2/c^{[125]}$ $a = 8.232(3)$ $b = 8.252(7)$ $c = 6.836(3)$ $\beta = 124.28(2)$ $Fm\bar{3}m^{[126]}$ $a = 5.777(4)$	$C2/c^{[127]}$ $a = 8.75(1)$ $b = 8.98(1)$ $c = 6.84(1)$ $\beta = 121.6(1)$	$P\bar{1}^{[128]}$ $a = 6.473(1)$ $b = 6.473(1)$ $c = 12.439(2)$ $\alpha = 103.58(2)$ $\beta = 101.77(2)$ $\gamma = 104.04(2)$	$P2_1/c^{[117]}$ $a = 7.715$ $b = 9.784$ $c = 7.059$ $\beta = 101.44$ $\downarrow 2a, b, c$
Se			$P\bar{1}^{[129]}$ $a = 6.445$ $b = 6.45$ $c = 12.481$ $\alpha = 99.25$ $\beta = 99.44$ $\gamma = 103.16$	$P\bar{1}^{[128]}$ $a = 6.480(2)$ $b = 6.744(2)$ $c = 12.792(4)$ $\alpha = 102.65(3)$ $\beta = 99.46(3)$ $\gamma = 104.64(3)$	$P2_1/c^{[117]}$ $a = 15.47$ $b = 10.161$ $c = 7.422$ $\beta = 102.07$
Te	-	$Fm\bar{3}m^{[122]}$ $a = 6.317(2)$	-	-	-

Schattierungen der Strukturtypen: NaCl , TlSbS_2 , CsSbS_2 , KFeS_2 ;

Tab. 13: Gitterkonstanten bekannter Verbindungen $MAsQ_2$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) in Å und °.

M/Q	Li	Na	K	Rb	Cs
S	$Cc^{[33]}$ $a = 11.847(1)$ $b = 5.408(1)$ $c = 5.351(2)$ $\beta = 113.25(3)$	$P2_1/c^{[130]}$ $a = 5.8595(1)$ $b = 11.291(2)$ $c = 5.569(1)$ $\beta = 92.954(3)$	-	-	-
Se	$P\bar{1}^{[34]}$ $a = 5.5507(0)$ $b = 5.5771(0)$ $c = 5.5803(6)$ $\alpha = 92.72(8)$ $\beta = 91.516(8)$ $\gamma = 90.832(8)$	$Pc^{[34]}$ $a = 11.682(2)$ $b = 5.9021(7)$ $c = 11.823(2)$ $\beta = 90.45(1)$	$Cc^{[131]}$ $a = 7.75$ $b = 10.576$ $c = 12.6267$ $\beta = 107.862$	$C2/c^{[118]}$ $a = 23.311(3)$ $b = 9.915(2)$ $c = 9.337(2)$ $\beta = 102.33(1)$	$Pbca^{[122]}$ $a = 5.83(1)$ $b = 24.27(5)$ $c = 11.82(2)$ $Fm\bar{3}m^{[122]}$ $a = 5.872$

Schattierungen der Strukturtypen: NaCl , LiAsS_2 ;

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

Im Vergleich dazu tritt in RbAsSe_2 eine starke Verzerrung der oktaedrischen Koordination durch Se um As auf. Aufgrund von sterischer Aktivität des freien $4s^2$ -Elektronenpaars ist eine 3+3 Koordination um As zu beobachten.^[118] Die Verbindungen RbSbS_2 und RbSbSe_2 kristallisieren beide im TiSbS_2 -Strukturtyp. Darin wird Rb von sieben Q -Anionen koordiniert. Das Sb-Kation ist darin von vier S-Anionen umgeben und bildet SbS_4 -Motive in Form eines Sägebocks. Unter Berücksichtigung des freien $5s^2$ -Elektronenpaars E kann das Strukturmotiv auch als eine trigonale ψ - SbS_4E -Bipyramide beschrieben werden.^[128] In diesem Strukturtyp kristallisiert im Übrigen auch KSbSe_2 .^[129] ψ - SbS_4E -Einheiten sind auch Teil des KFeS_2 -Strukturtyps. Vertreter davon sind die Verbindungen LiSbS_2 - $m\text{C}16$, NaSbS_2 - $m\text{C}16$ und KSbS_2 .^[123,126,127] Im Unterschied zu KSbSe_2 befinden sich in diesen drei Verbindungen im Abstand $d(\text{Sb-S}) > 3 \text{ \AA}$ zwei zusätzliche S-Atome. Mit steigender Temperatur wandelt sich diese 4+2-Koordination in eine ideale oktaedrische Koordination um, bis die Lagen aller Kationen kristallographisch äquivalent sind und der NaCl -Strukturtyp vorliegt.^[126,132] Dieser Symmetriegewinn konnte bisher auch für LiAsQ_2 und NaAsQ_2 beobachtet werden. Als thermodynamisch stabilere Modifikationen erhält man Strukturen, in denen As in einer 3+3-Koordination von Q -Anionen umgeben ist. Die AsQ_3 -Einheiten sind über gemeinsame Ecken zu AsQ_2^- -Ketten verknüpft. Die Strukturen unterscheiden sich zum einen in der Orientierung der AsQ_3 -Einheiten innerhalb einer Kette. Andererseits sind die Ketten unterschiedlich gestapelt.^[33,34]

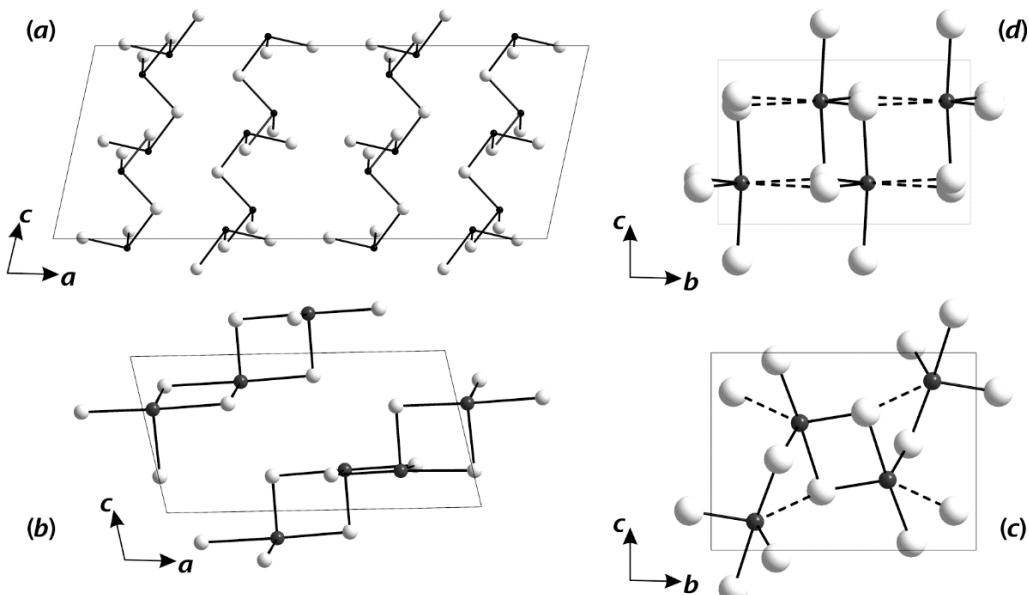


Abb. 23: In NaPnQ_2 bilden die Pnukogene Pn mit Q vielfältige Strukturmotive. Am häufigsten werden PnQ_3 -Pyramiden beobachtet, die meist zu linearen Ketten verknüpft sind. (a) Nur in RbAsSe_2 werden spiralförmige Ketten beobachtet. (b) Im TiSbS_2 -Strukturtyp bilden kantenverknüpfte quadratische SbQ_4 -Einheiten Ketten. (c) Der CsSbS_2 -Strukturtyp ist eine dreidimensionale Netzstruktur aus kantenverknüpften trigonalen SbS_5 -Bipyramiden. (d) Im KFeS_2 -Strukturtyp setzen sich trigonale SbS_4E -Bipyramiden zu einer stark verzerrten NaCl -Struktur zusammen.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

5.1 Darstellung der Verbindungen NaPnQ_2

5.1.1 Literaturbekannte Synthesevorschriften zu NaBiO_2 , NaSbO_2 und NaAsS_2

Es existieren mehrere Beschreibungen zur Synthese von NaPnQ_2 . NaBiS_2 und NaBiSe_2 wurden durch Aufschmelzen einer 5:1:5-Mischung aus Na_2CO_3 , Bi und dem Chalkogen erhalten.^[120] *Volk* und *Schäfer* erhielten $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ aus einer Reaktion von Sb_2S_3 mit einer wässrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bei 393 K.^[133]

Zwei weitere Möglichkeiten sind die Umsetzungen stöchiometrischer Mengen der Elemente oder der binären Edukte unter Schutzgas. *Olivier-Fourcade et al* stellten NaSbS_2 aus einer Schmelze von Na_2S und Sb_2S_3 dar. Langsames Abkühlen (1 K/min) des Ansatzes resultierte in der Bildung der monoklinen Modifikation $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$. Rasches Abkühlen der Schmelze ermöglichte die Darstellung der kubischen Phase $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$.^[126]

Palazzi und *Jaulmes* stellten NaAsS_2 aus einer fein gemörserten und gepressten Mischung aus Na_2S und As_2S_3 bei 493 K unter N_2 dar.^[130] Entsprechende Selenide und Telluride wurden durch zweistündiges Temperi der Elemente bei 973 K unter Argon erhalten. Die stöchiometrischen Mengen wurden dazu mit einer Rate von 5.5 K/min aufgeheizt und innerhalb von sechs Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.^[122] Die zitierten Arbeiten geben neben Beschreibungen der Probenpräparation allerdings keinerlei Auskunft über die Reinheit der erhaltenen Proben.

5.1.2 Literaturbekannte Synthesevorschriften zur Darstellung von NaAsSe_2

Im Fall von NaAsSe_2 können unterschiedliche Synthesemethoden zu drei verschiedenen Modifikationen führen. Unter Normaldruck kann demnach sowohl orthorhombisches $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ als auch monoklines $\text{NaAsSe}_2\text{-mP32}$ dargestellt werden. *Eisenmann* und *Schäfer* erhielten $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ durch zweistündiges Temperi der Elemente bei 973 K und sechsständiges Abkühlen.^[122] *Bera et al* konnten $\text{NaAsS}_2\text{-mP32}$ unter ähnlichen Bedingungen darstellen (zehnstündiges Temperi der Elemente bei 723 K und anschließendes Abkühlen mit einer Rate von 10 K / min).^[34] $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ wurde von *Bera et al* dagegen als kinetisches Reaktionsprodukt erhalten, indem man die Elemente in einer evakuierten Ampulle mit einem Brenner bis zur Schwarzfärbung aufschmolz und anschließend in kaltem Wasser abschreckte. Dies ist insofern erstaunlich, als dass in derselben Arbeit Stabilitätsrechnungen beider Modifikationen besagen, dass $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ um 58 meV stabiler sei als $\text{NaAsSe}_2\text{-mP32}$.^[34] In einer dritten Synthesevorschrift beschreiben *Eisenmann* und *Schäfer* die Darstellung einer Hochdruckmodifikation $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$. Demnach wurde $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ 30 min. bei 873 K

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

mit 37 kbar zur NaCl-Modifikation $\text{NaAsSe}_2\text{-}cF8$ gepresst.^[122] Dies ist wiederum erstaunlich, da sich nach Definition der *Gibbschen* Energie

$$\Delta G = \Delta H + \Delta(TS) = Vdp - SdT + \mu dN$$

bei niedrigen Temperaturen T oder hohen Drücken p die niedersymmetrische Modifikation mit der höheren Enthalpie S bilden müsste.

5.1.3 Syntheseexperimente zu NaPnQ_2

Um eventuelle Einträge von Feuchtigkeit oder oxidischen Verunreinigungen zu vermeiden, wurde einzig die Darstellung aus den Elementen nach *Eisenmann* und *Schäfer* gewählt.^[122] Die Einwaagen an Na, Pn und Q wurden der Reihe nach in einen Graphittiegel gegeben. Dadurch sollte eine direkte Reaktion von Natrium mit den Chalkogenen verhindert werden. Die Graphittiegel wurden in SiO_2 -Ampullen gegeben, welche unter Vakuum abgeschmolzen wurden. Die Ansätze wurden mit einer Rate von 5 K/min auf 973 K erhitzt. Nach sieben Stunden wurden sie wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei ersten Versuchen zeigten stöchiometrische Ansätze - mit Ausnahmen der bismuthaltigen Proben - Verunreinigungen an Na_2Q , welche röntgenographisch nachgewiesen werden konnten. Zudem kristallisierten Schwefel und Selen in geringen Mengen am kälteren Ende der Ampulle. Diese Nebenphasen konnten durch Zugabe an überschüssigem Pnikogen eliminiert werden (Überschuss in Molprozent: +13% As für NaAsS_2 , +20% As für $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP32$, +18% Sb für NaSbSe_2 und +23% Sb für NaSbTe_2).

Zur Darstellung von $\text{NaSbS}_2\text{-}cF8$ wurden die binären Edukte Na_2S und Sb_2S_3 im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 in einer graphitierten Ampulle eingewogen. Diese wurde evakuiert und abgeschmolzen. Die Edukte wurden bei 923 K aufgeschmolzen. Nach 12 Stunden wurde der Ansatz in Eiswasser abgeschreckt.

5.1.4 Hochdruckexperimente zu NaAsSe_2 , NaAsS_2 und NaSbS_2

Analog zur Vorschrift von *Eisenmann* und *Schäfer* wurde in einem Versuch eine geringe Menge $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ eine halbe Stunde bei 713 K mit 55 t gepresst.^[122] Der Druck wurde anschließend innerhalb einer halben Minute gelöst. Die Probe wurde über die Wasserkühlung der Presse rasch abgekühlt. In einem zweiten Experiment wurde eine gleiche Menge an $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ für 2.5 Stunden bei 1000 K mit 55 t gepresst. Da in der Literatur für NaAsSe_2 beschrieben wurde, dass durch die Druckeinwirkung die orthorhombische Phase in den symmetrischeren NaCl-Strukturtyp überführt werden konnte, wurden die monoklinen Phasen $\text{NaAsS}_2\text{-}mP16$ und $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ ebenfalls Hochdruckexperimente durchgeführt.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

Tab. 14: Die Presszeit t , der Anpressdruck p , die Heizleistung P , die Heizspannung U , der Heizstromstärke I und die Probentemperatur T .

Phase	t / h	p / kbar	P / W	U / V	I / A	T / K
$\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$	1.5	40	280	1.55	182	873
$\text{NaAsS}_2\text{-}mP16$	1.5	40	280	1.55	182	873
$\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$	0.5	40	200	1.34	151	673
$\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$	1.5	40	290	1.58	185	1000

Die gewählten Versuchsparameter sind in Tab. 14 zusammengefasst. Es wird darauf hingewiesen, dass es sich bei dieser Hochdruckpresse um die identische Belt-Apparatur handelt, die vor etwa 35 Jahren zur Darstellung von $\text{NaAsSe}_2\text{-}cF8$ am Lehrstuhl von *Prof. Range* verwendet wurde.^[122] Dies sollte eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von *Eisenmann* und *Schäfer* ermöglichen.

5.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

5.2.1 Strukturverfeinerung von NaBiQ_2 , NaSbQ_2 , NaAsS_2 und $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$

Zur Charakterisierung der erhaltenen Proben wurde je ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Proben wurden zwischen Mylarfolien in Flachbettträgern vermessen. Bis auf $\text{NaAsS}_2\text{-}oP64$ wurde für alle Proben $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet. Für NaAsS_2 wurde ein Diffraktogramm mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen. Zur Strukturverfeinerung wurden für $\text{CuK}\alpha_1$ - Messungen Messpunkte im Bereich $15^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ berücksichtigt. Die Untergrundkorrektur erfolgte für Vertreter des NaCl-Strukturtyps durch Verwendung eines *Legendre*-Polynoms sechster Ordnung. Für $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ wurde ein *Legendre*-Polynom zwölfter Ordnung verwendet. Für die arsenhaltigen Proben wurde der Untergrund manuell festgelegt. Die Reflexprofile wurden durch *Lorentz*- oder *Pseudo-Voigt* Funktionen beschrieben. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tab. 15 und Tab. 22 aufgelistet. Die resultierenden Gitterparameter a für die zur NaCl-Struktur isotopen Verbindungen weichen kaum von den Angaben *Eisenmanns* und *Schäfers* ab, sind jedoch in einzelnen Fällen von deutlich höherer Genauigkeit.^[122] Zum Beispiel erhielten *Eisenmanns* und *Schäfers* für NaBiS_2 einen Gitterparameter $a = 5.77(6) \text{ \AA}$, wohingegen in dieser Arbeit der Wert $a = 5.7692(2) \text{ \AA}$ erhalten wurde.^[122] Für NaAsSe_2 konnten lediglich die Gitterparameter verfeinert werden. Die Verfeinerung der Strukturparameter konvergierte zu keinem physikalisch sinnvollen Strukturmodell. Für folgende Diskussionen werden daher für diese Verbindung Strukturparameter aus der Arbeit von *Eisenmann* und *Schäfer* herangezogen.^[122] Sämtliche mittels der *Rietveld*-Methode verfeinerten Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} sind in Anhang 15.3.2 aufgeführt.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

Die Diffraktogramme der Proben $\text{NaAsS}_2\text{-}mP16$ und $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$, welche nach den Hochdruckexperimenten gemessen worden sind, zeigen keine Veränderung gegenüber den Diffraktogrammen, welche vor den Hochdruckexperimenten gemessen worden sind. Eine Überführung beider Verbindungen in die NaCl -Struktur durch Pressen unter Hochdruck wurde somit nicht beobachtet.

Tab. 15: Kristallographische Daten für $T = 293$ K der isotopen Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$), welche in einer ungeordneten Variante des NaCl -Strukturtyp kristallisieren.

Verbindung	NaBiS_2	NaSbSe_2	NaBiSe_2	NaSbTe_2	NaBiTe_2
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	296.09	302.66	389.89	399.94	487.17
Farbe	grau	grau	dunkelgrau	dunkelgrau	dunkelgrau
Raumgruppe			$Fm\bar{3}m$		
$a / \text{\AA}$	5.7692(2)	5.9660(1)	5.9864(2)	6.3080(4)	6.3954(4)
$V / \text{\AA}^3$ ($Z=2$)	192.025(6)	212.344(2)	214.536(7)	251.00(2)	261.58(1)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.1210(2)	4.73366(6)	6.0357(2)	5.2917(3)	6.1853(3)
Diffraktometer			Stoe Stadi P		
$\lambda / \text{\AA}$			1.540598		
$\mu (\text{CuK}\alpha_1) / \text{mm}^{-1}$	99.35	70.31	99.24	132.22	153.85
$R_p, wR_p / \%$	8.95, 11.53	5.78, 7.75	3.73, 4.74	8.75, 11.56	12.28, 8.75
$R_{obs}, wR_{obs} / \%$	1.69, 1.47	3.35, 4.49	3.26, 2.84	1.97, 2.34	1.62, 1.92
$R_{all}, wR_{all} / \%$	1.47, 1.69	4.22, 4.51	3.83, 3.23	1.97, 2.34	1.96, 1.95
GooF	0.94	1.13	0.85	1.02	1.72

Tab. 16: Kristallographische Daten für $T = 293$ K der Verbindungen NaAsS_2 , $\text{NaAsS}_2\text{-}oP64$ und $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$.

Verbindung	NaAsS_2	$\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$	$\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	162.03	208.86	255.83
Farbe	orange	dunkelrot	dunkelrot
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$Pbca$
$a / \text{\AA}$	5.8613(9)	8.2371(9)	5.82044(9)
$b / \text{\AA}$	11.301(2)	8.250(1)	24.3017(4)
$c / \text{\AA}$	5.5720(7)	6.8385(7)	11.8537(2)
$\beta / {}^\circ$	92.95(1)	124.300(8)	90
$V / \text{\AA}^3$	$Z=4; 368.6(1)$	$Z=4; 383.9(1)$	$Z=16; 1676.65(7)$
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.920(1)	3.6137(5)	3.4284(2)
Diffraktometer	Stoe Stadi P	Huber G670	Stoe Stadi P
$\lambda / \text{\AA}$	0.70926	1.540598	1.540598
μ / mm^{-1}	13.71	66.25	14.65
R_p, wR_p	1.19, 1.59	1.62, 2.43	4.38, 5.75
R_{obs}, wR_{obs}	10.32, 8.78	3.73, 3.88	-
R_{all}, wR_{all}	11.51, 8.81	3.77, 3.90	-
GooF	2.64	0.92	1.16

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

5.2.2 Phasenanalyse zu Hochdruckexperimenten mit NaAsSe_2

Die Proben NaAsSe_2 aus den beiden Hochdruckexperimenten wurden jeweils in Quarzkapillaren ($\varnothing = 0.3$ mm) gefüllt. Die evakuierten Kapillaren wurden abgeschmolzen und auf einem Stoe Stadi P mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung vermessen. Abb. 24 zeigt das Diffraktogramm von NaAsSe_2 nach dem Pressvorgang mit 55 t bei 673 K. Es ist nahezu identisch mit den Aufnahmen der Probe, die bei 1000 K mit 55 t gepresst wurde. Beide Diffraktogramme zeigen eine deutliche Veränderung zum Diffraktogramm von $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$. Im gemessenen Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 35^\circ$ treten drei intensive Reflexe auf. Daneben treten mehrere schwächere Reflexe auf. Die Indizierung der Reflexe bei $2\Theta = 13.887^\circ$ und $2\Theta = 19.683^\circ$ resultierte in der bereits bekannten kubischen Phase, deren verfeinerte Zellparameter $a = 5.858(8)$ Å von Eisenmann und Schäfer als Hochdruck-Modifikation von NaAsSe_2 bezeichnet wurde. In den Diffraktogrammen der gepressten Proben verbleiben aber zahlreiche unberücksichtigte Reflexe (Abb. 24a). Die Indizierung und Verfeinerungen aller beobachteten Reflexe ergibt eine monokline Zelle mit $a = 11.701(4)$ Å, $b = 5.858(2)$ Å, $c = 11.825(3)$ Å und $\beta = 91.43(2)$ Å³ (Tab. 17). Sie sind den Parametern sehr ähnlich, die Bera et al für $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ ermittelten. Der verfeinerte Winkel β ist allerdings um 1° höher als der von Bera et al publizierte Wert.^[34] Die Parameter a und b von $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ sind gegenüber $\text{NaAsSe}_2\text{-}cF8$ verdoppelt, wodurch das Zellvolumen vervierfacht wird. Aus der röntgenographischen Phasenanalyse kann gefolgert werden, dass während der eigens durchgeföhrten Hochdruck-Experimente $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ nicht in die kubische NaCl-Struktur umgewandelt wurde, sondern sich stattdessen $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ bildete, welches Bera et al als thermodynamisch stabilere Phase erhielten.^[34]

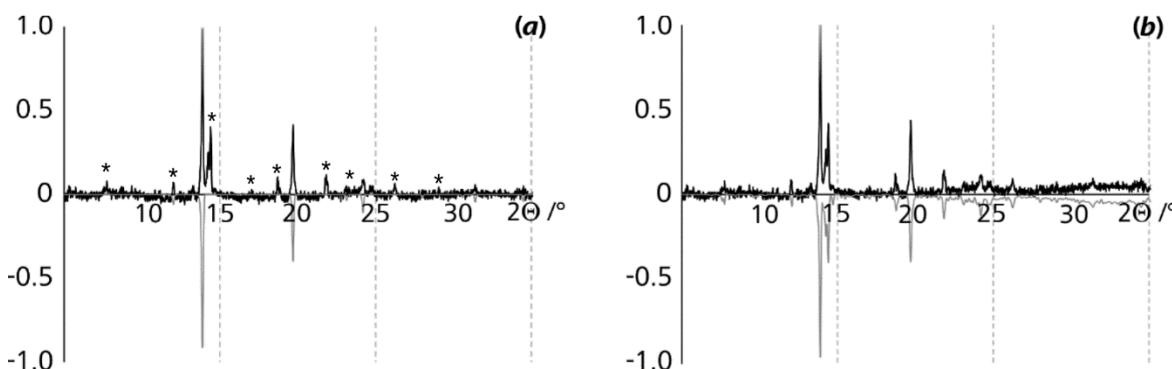


Abb. 24: (a) Die Indizierung des mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessenen Diffraktogramms (positive Intensitäten) durch die kubische Phase mit $a = 5.858(8)$ Å lässt Reflexe (*) schwächerer Intensität unberücksichtigt. Die simulierten Reflexe der kubischen Phase sind als negative Intensitäten aufgetragen. (b) Die Phase $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ kann unter Berücksichtigung aller beobachteten Reflexe indiziert.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

Tab. 17: Die verfeinerten Gitterparameter der indizierten kubischen und monoklinen Phase für NaAsSe_2 nach dem Hochdruckexperiment zeigen beide eine große Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Literaturwerten.

Phase	$\text{NaAsSe}_2\text{-}cF8$		$\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$	
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$		Pc	
$a / \text{\AA}$	5.858(8)	5.872 [122]	11.701(4)	11.682(2) ^[34]
$b / \text{\AA}$	a	a	5.858(2)	5.9021(7) ^[34]
$c / \text{\AA}$	a	a	11.852(3)	11.823(2) ^[34]
$\beta / {}^\circ$	90°	90°	91.43(2)	90.45(2) ^[34]
$V / \text{\AA}^3$	201.0(3)	202.47 ^[122]	812.1(7)	815.16(2) ^[34]
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.227(5)	4.2 ^[122]	4.15(2)	4.17(2) ^[34]
R_p, wR_p	1.84, 3.03	-	1.21, 1.56	-
GooF	2.06	-	1.06	-

Eine in diesem Zusammenhang wichtige Erkenntnis konnten *Bera et al* aus der Paarverteilungsfunktion von $\text{LiAsSe}_2\text{-}cF8$ ableiten. Demnach könne es sich bei vielen NaCl-Strukturmodellen wie etwa für NaAsSe_2 oder NaSbS_2 lediglich um ein gemitteltes Modell handeln. Dies belegten Abweichungen zwischen der Paarverteilungsfunktion aus experimentellen Pulverdaten und der Paarverteilungsfunktion, der die $\text{LiAsSe}_2\text{-}cF8$ -Struktur zugrunde liegt.^[34] Des Weiteren soll zu bedenken geben, dass in der Regel für viele Systeme beobachtet werden kann, dass Hochdruckmodifikationen eine niedrigere Symmetrie aufweisen als die Normaldruckmodifikation.

5.2.3 Diffraktometrische Untersuchung der Umwandlung $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32 \rightarrow \text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$

In einem Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperiment wurde die Phasenumwandlung der monoklinen Phase $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ in die orthorhombische Phase $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ untersucht. Die graphitierte Quarzkapillare ($\varnothing = 0.3 \text{ mm}$), welche $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ aus dem Hochdruckexperiment enthält, und bereits zur Phasenanalyse in Abschnitt 5.2.2 verwendet wurde, wurde in eine zweite Quarzkapillare ($\varnothing = 0.5 \text{ mm}$) geschoben. Der Hut der zweiten äußeren Kapillare wurde mit Knete verschlossen. Anschließend wurden die Kapillaren in einem Ofenaufbau mit einem *STOE Stadi P* diffraktometrisch im Temperaturbereich $300 \text{ K} \leq T \leq 575 \text{ K}$ untersucht. Im Abstand von 25 K wurde mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung je eine Messung im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 25^\circ$ durchgeführt. Die Diffraktogramme sind in Abb. 25 dargestellt. Für $T \leq 425 \text{ K}$ unterscheiden sich die Diffraktogramme lediglich in den Reflexlagen. Sie werden auf Grund der thermischen Volumenexpansion der Elementarzelle zu niedrigeren 2Θ -Werten verschoben. Über 425 K erscheinen im Bereich $13^\circ \leq 2\Theta \leq 15^\circ$ Reflexe, die $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

zugeordnet werden können. Ab 500 K ist auch die Bildung der Reflexe dieser Phase bei niedrigen 2Θ -Werten deutlich zu erkennen ($6.7^\circ \leq 2\Theta \leq 7.7^\circ$). Die detektierte maximale Intensität nimmt während des Strukturumbaus ab und ein hoher Untergrund im Bereich $8^\circ \leq 2\Theta \leq 12^\circ$ deutet auf einen zunehmenden amorphen Anteil in der Probe hin. Eine vollständige Umwandlung $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32 \rightarrow \text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ ist bei 575 K zu beobachten.

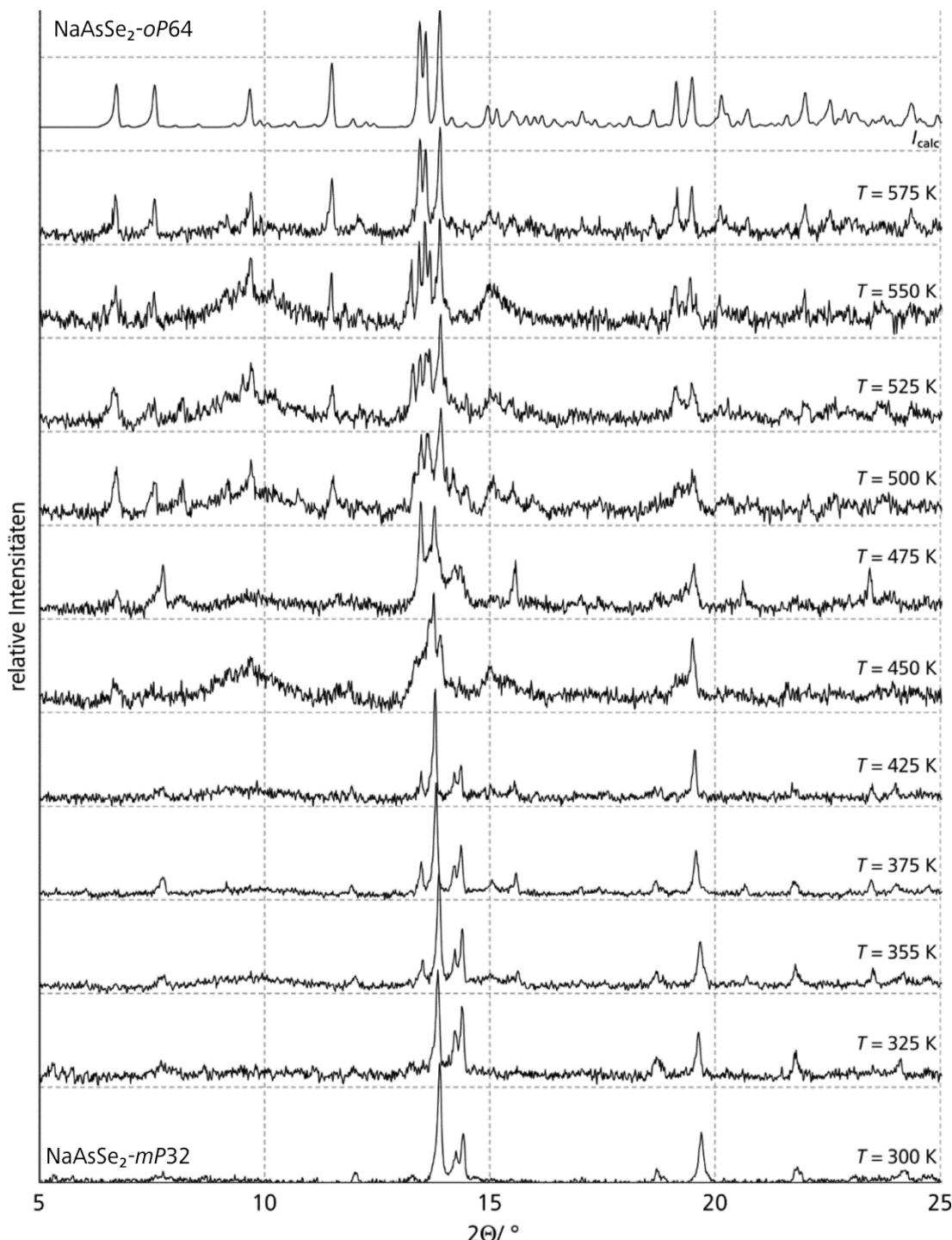


Abb. 25: Die mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessenen Pulverdiffraktogramme zeigen den Phasenübergang von $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ nach $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ zwischen 300 und 575 K.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

Bera et al. ermittelten aus thermischen Untersuchungen für beide Modifikationen eine Schmelztemperatur von 708 K. Die Umwandlungstemperatur von 673 K für den reversiblen Übergang läge nur 35 K darunter. Dieser geringe Unterschied könnte erklären, warum die Phase $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ experimentell sehr schwer zugänglich ist. Ein Versuch zur Darstellung von $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$, bei dem eine Probe an $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ fünf Tage bei 693 K getempert und anschließend abgeschreckt wurde, schlug fehl. Die Darstellung von $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ durch eine Hochdrucksynthese ist dagegen eine erfolgreiche Alternative.

5.2.4 Diffraktometrische Untersuchung der Umwandlung $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16 \rightarrow \text{NaSbS}_2\text{-}cF8$

Eine geringe Menge an $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ wurde in eine graphitierte SiO_2 -Kapillare ($\varnothing = 0.3$ mm) gefüllt. Diese wurde evakuiert und abgeschmolzen. Anschließend wurde sie in eine zweite SiO_2 -Kapillare ($\varnothing = 0.5$ mm) geschoben. Die Probe wurde auf einem *Stoe Stadi P* mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung vermessen. Im Bereich zwischen 300 und 900 K wurde in 100 K Schritten je ein Diffraktogramm aufgenommen. Der 2Θ -Messbereich betrug zwischen 5 und 25° . Die Diffraktogramme sind in Abb. 26 abgebildet. Die Reflexe der Diffraktogramme von 300 K bis 800 K können alle ausnahmslos der Zelle von $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ zugeordnet werden. Das Zellvolumen für $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ steigt von 384 \AA^3 ($T = 300 \text{ K}$) bis auf 401 \AA^3 ($T = 800 \text{ K}$) an.

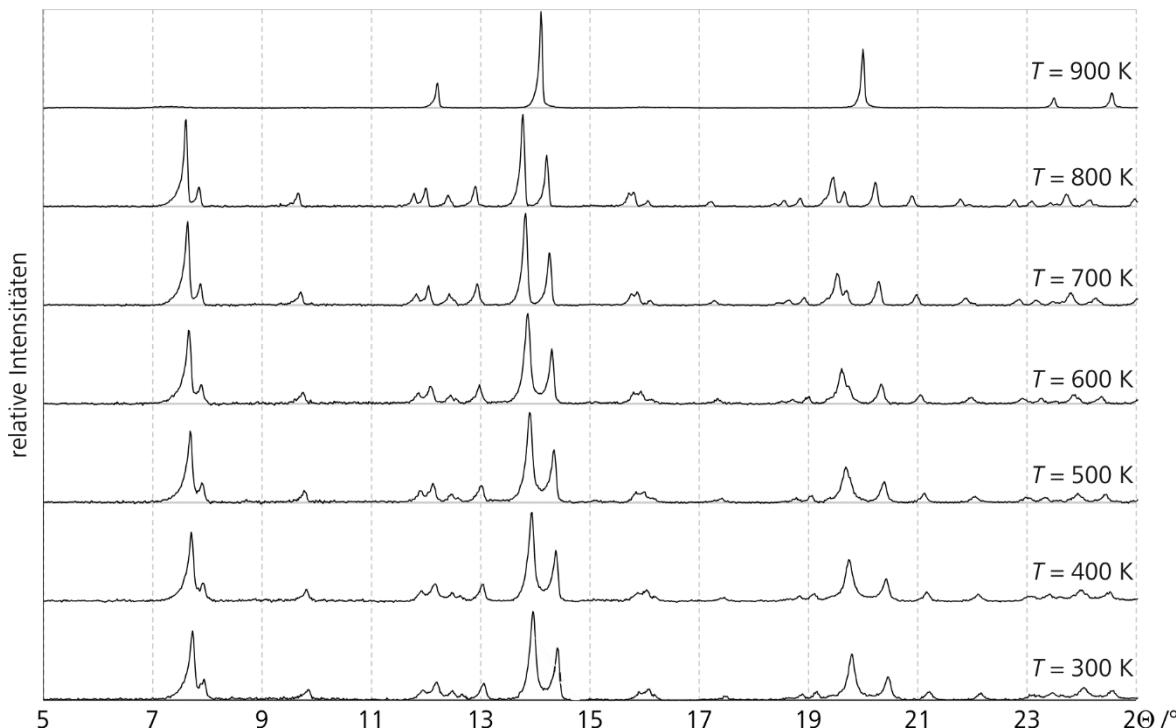


Abb. 26: In den Diffraktogrammen von 300 K bis einschließlich 800 K können alle Reflexe durch die Zelle der monokline Phase $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ beschrieben werden. Nach der Umwandlung über 800 K zeigt das bei 900 K gemessene Diffraktogramm die Reflexe der kubischen Phase $\text{NaSbS}_2\text{-}cF8$.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

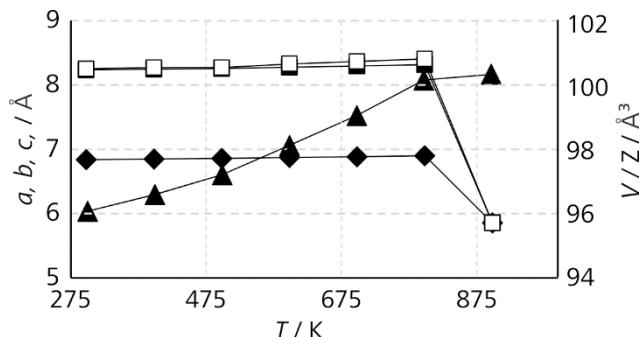


Abb. 27: Die Gitterparameter a (=□), b (=■) und c (=◆) der Phase $\text{NaSbS}_2\text{-mC}16$ steigen stetig mit zunehmender Probentemperatur T . Dementsprechend wächst auch das Volumen pro Formeleinheit V/Z (=▲). Der Gitterparameter a ist für die Phase $\text{NaSbS}_2\text{-cF}8$ wesentlich kürzer.

Das Diffraktogramm für 900 K enthält deutlich weniger Reflexe. Es lässt sich eine kubische Zelle mit $a = 5.835(8)$ Å indizieren, die durch thermische Ausdehnung etwas größer ist, als sie von *Olivier-Fourcade* und *Philippot* für $\text{NaSbS}_2\text{-cF}8$ angegeben wurde ($a = 5.777$ Å).^[126] Da in vorherigen Versuchen die Substanz nach längerem Heizen über 850 K mit der Kapillarwand reagierte, wurde auf eine Untersuchung der Umwandlungsprozesse während des Abkühlens der Probe verzichtet. Stattdessen wurde die Kapillare aus dem Ofen entnommen und zügig in flüssigem N₂ abgeschreckt. Dadurch konnte die kubische Phase für die Zellbestimmung bei Raumtemperatur konserviert werden. Auch nach einem halben Jahr fand keine Umwandlung in die monokline Phase statt. Die Indizierung und Profilverfeinerung der mit MoK α_1 -Strahlung bei 295 K gemessenen Reflexe ergab für $\text{NaSbS}_2\text{-cF}8$ bei Raumtemperatur einen Gitterparameter von $a = 5.7778(7)$ Å, welcher exakt mit dem Literaturwert von *Olivier-Fourcade* und *Philippot* übereinstimmt.^[126]

5.3 Thermische Analysen von NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Zur Ermittlung von Phasenumwandlungen wurden kleine Probenmengen in SiO₂-Röhrchen überführt, evakuiert und abgeschmolzen. Die DTA bestand im zweimaligen Aufheizen und Abkühlen der Proben im Bereich von 300 K bis 1273 K. Die Heiz- und Kühlrate betrug 5 K / min.

Die beiden Verbindungen NaBiTe_2 und NaSbTe_2 zeigen deutliche Effekte in den Aufheiz- und Abkühlkurven. Für NaBiTe_2 wurde in beiden Aufheizkurven bei 878 K (Onset) ein endothermer Effekt beobachtet, der auf das Schmelzen zurückzuführen ist. Der Kristallisationspunkt ist als exothermer Effekt in den Abkühlkurven bei gleicher Temperatur zu beobachten. Das thermische Verhalten von NaSbTe_2 zeigt im Vergleich zu NaBiTe_2 nur sehr geringe Abweichung. Die Schmelze setzt in den Aufheizzyklen bei 870 K bzw. 880 K ein. Die Kristallisation von NaSbTe_2 erzeugte in beiden Abkühlkurven bei 883 K einen Effekt. Die binären Verbindungen Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 schmelzen bei 858 K und 880 K.^[134,135] Beide

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}; \text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

ternären Verbindungen zeigen damit gegenüber den binären Verbindungen Bi_2Te_3 und Sb_2Te_3 einen geringfügig höheren Schmelzpunkt.

Ein deutlich höherer Schmelzpunkt konnte für NaSbSe_2 beobachtet werden. In den beiden Aufheizkurven tritt der entsprechende endotherme Effekt bei 1007 K ein. Die Kristallisationseffekte in den Abkühlkurven treten bei 1009 K auf. Im Vergleich zum Schmelzpunkt von Sb_2Se_3 ist der Schmelzpunkt von NaSbSe_2 um mehr als 120 K höher und 140 K niedriger als der Schmelzpunkt von Na_2Se .^[7,136]

Die höchste Schmelz- bzw. Kristallisationstemperatur aller untersuchten Verbindungen wurde für NaBiS_2 bei 1221 K registriert. Der Unterschied zur Schmelztemperatur von Bi_2S_3 beträgt 100 K.^[7]

Die DTA-Kurven von NaBiSe_2 zeigen zwischen 300 K und 1273 K keinerlei Effekte. Die Probe war auch nach den zwei durchlaufenen Zyklen pulverförmig. Die binäre Verbindung Bi_2Se_3 schmilzt erst bei 979 K.^[7] Geht man davon aus, dass die ternären Verbindungen im NaCl-Strukturtyp eine tendenziell leicht höhere Schmelztemperatur besitzen als Pn_2Q_3 und eine niedrigere als Na_2Q , müsste sich für NaBiSe_2 die Schmelztemperatur zwischen 979 K und 1148 K befinden.^[7,137] Weshalb dennoch keine Schmelze eintrat und die Probe weiterhin als Pulver und nicht als Schmelzregulus vorlag, konnte abschließend nicht geklärt werden.

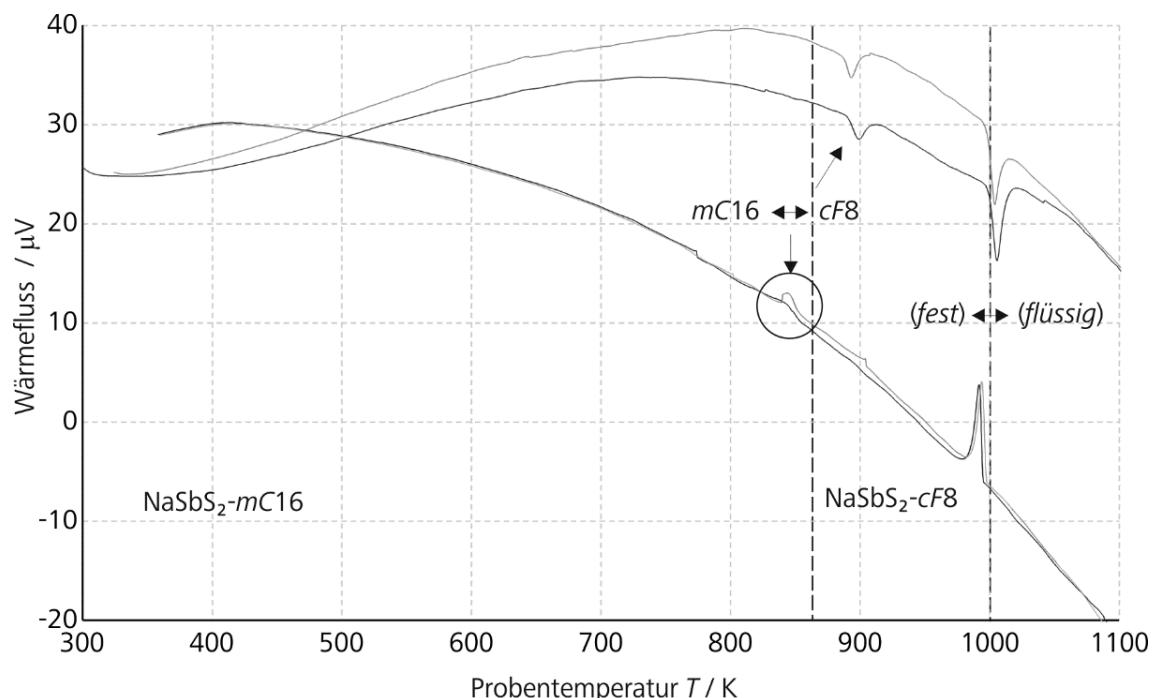


Abb. 28: Sowohl die Aufheizkurven als auch die Abkühlkurven von NaSbS_2 zeigen Effekte der reversiblen Phasenumwandlung zwischen $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ und $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$. Der Existenzbereich der kubischen Phase befindet sich zwischen 890 und 1000 K.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

Mit pulverdiffraktometrischen Untersuchungen konnte der Phasenübergang $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16 \rightarrow \text{NaSbS}_2\text{-}cF8$ zwischen 800 und 900 K nachgewiesen werden. Diese Beobachtung kann durch DTA bestätigt werden. Abb. 28 zeigt die Heiz- und Abkühlkurven der beiden Zyklen im Bereich 300 bis 1100 K. Die Umwandlung zwischen beiden Polymorphen ist sowohl in der Aufheiz- als auch der Abkühlkurve zu erkennen. Die Heizkurven zeigen entsprechende Effekte bei 890 K. Die stärkeren Effekte in den Kurven bei 1000 K sind auf den Übergang zwischen festem NaSbS_2 und dessen Schmelze zurückzuführen. Die Schmelze von NaSbS_2 tritt damit erst 181 K über dem Schmelzpunkt von Sb_2S_3 ein, welches bereits bei 819 K in die flüssige Phase übergeht.^[7] Huber ermittelte für LiSbS_2 ein ähnliches Verhalten. Es kristallisiert bei 936 K als $\text{LiSbS}_2\text{-}cF8$ und wandelt sich bei 748 K in die monokline Modifikation $\text{LiSbS}_2\text{-}mC16$ um.

Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Chalkogenidanionen von ionischer Natur sind, können die ionischen Anteile an der Gitterenergie der kubischen Phasen $\text{NaPnQ}_2\text{-}cF8$ mit folgender Formel berechnet werden:

$$E_{\text{Gitter}}^{\text{ion}} = \frac{Z^+ Z^- N_A e^2}{4\pi e_0} \cdot \frac{1}{d(\text{NaPn}-Q)} \cdot A$$

Dabei ist $Z^+ = 2$ die durchschnittliche Ladung der Kationen auf der Mischlage NaPn und $Z^- = -2$ die Ladung der Q -Anionen. Sie sind wie die *Avogadro*-Konstante N_A , die Elementarladung e und die Feldkonstante e_0 unabhängig von NaPnQ_2 . Die *Madelung*-Konstante A beträgt für den NaCl-Typ den Wert 1.748.^[138] Die Auftragung der berechneten Energien gegen die experimentell bestimmten Schmelzpunkte zeigt ähnlich wie für die Natriumhalogenide NaX eine linearen Verlauf.

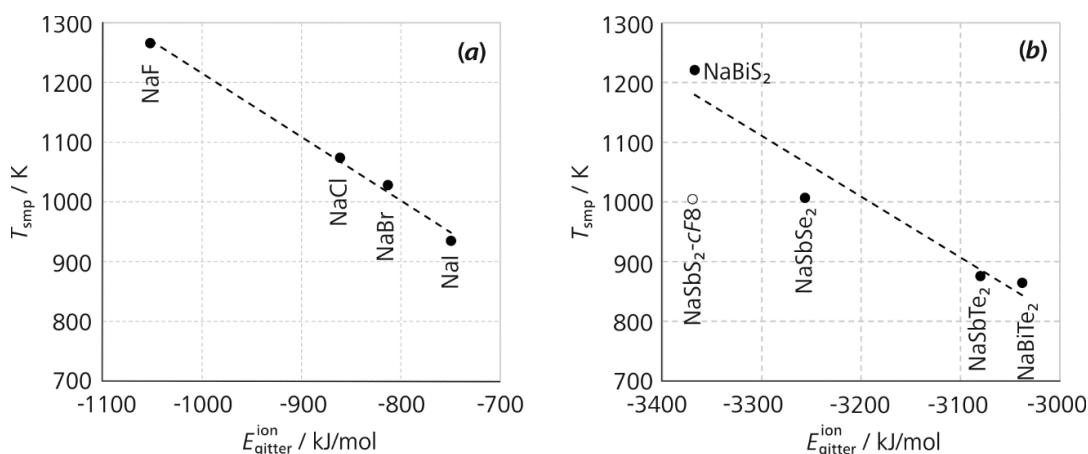


Abb. 29: Die Schmelzpunkte T_{smp} der (a) Natriumhalogenide verhalten sich zu den ionischen Beiträgen $E_{\text{Gitter}}^{\text{ion}}$ zur Gitterenergie ähnlich wie die kubischen Phasen von (b) NaPnQ_2 . Der Schmelzpunkt von $\text{NaSbS}_2\text{-}cF8$ ist allerdings deutlich geringer als etwa von NaBiS_2 , da in dieser Verbindung kovalente Bindungsanteile stärkeren Einfluss ausüben und den Schmelzpunkt gegenüber rein ionischen Verbindungen verringern.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

Im Gegensatz zu NaSbS_2 konnte für NaAsSe_2 der Phasenübergang zwischen beiden Polymorphen in den Messkurven der DTA nicht beobachtet werden. Als Ausgangssubstanz wurde $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ verwendet. Die Aufheiz- und Abkühlkurven beider Zyklen zeigen ausschließlich den Effekt der Schmelze bzw. der Kristallisation. Die Onset-Werte betragen für beide Prozesse 688 K. Im Vergleich dazu beträgt die Schmelztemperatur von As_2Se_3 593 K.^[7] In ihren thermischen Untersuchungen gelangen *Bera et al* zum selben Ergebnis. Sie bestimmten einen Schmelzpunkt von $T = 686$ K. Sie konnten die Phasenumwandlung zwischen $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ und $\text{NaAsSe}_2\text{-mP16}$ jedoch auch nicht mittels DTA nachweisen.^[34]

Die DTA von NaAsS_2 ergab einen Schmelzpunkt von $T = 775$ K. Dieser Wert ist 13 K niedriger als jener, den *Bera et al* bestimmten.^[33] Damit ist auch diese Verbindung höher schmelzend als As_2S_3 , dessen Schmelzpunkt mit 593 K angegeben wird.^[34] Die Kristallisation von NaAsS_2 tritt in den beiden Abkühlkurven als exothermer Effekt bei 728 K auf. Im Vergleich zu den restlichen Verbindungen besitzen NaAsQ_2 die niedrigsten Schmelzpunkte. Der Ionenradius des Alkalimetalls kann ebenfalls den Schmelzpunkt beeinflussen. Mischkristalle der Reihe $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{AsS}_2$ zeigen eine Schmelzpunkterhöhung mit steigendem Li-Anteil x . Durch den kleineren Ionenradius von Li sind die AsS_2^- -Ketten in LiAsS_2 dichter gepackt als in NaAsS_2 , wodurch attraktive *van-der-Waals*-Wechselwirkungen begünstigt werden.^[34]

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

5.4 Strukturchemie von NaPnQ_2 ($Pn = \text{Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

5.4.1 Die Vertreter des NaCl-Strukturtyps

Mehrheitlich kristallisieren die Verbindungen NaPnQ_2 in der NaCl-Struktur. Dabei wird die $4a$ -Lage statistisch mit Na und $Pn = \text{Sb, Bi}$ besetzt. Die Chalkogenide $Q = \text{S, Se, Te}$ besetzen die $4b$ -Lage.^[121,122] Die Mischlage Na/ Pn wird oktaedrisch von Q koordiniert. Die diffraktometrisch bestimmten Bindungslängen $d(\text{Na}/Pn-Q)$ zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Summen der Ionenradien (Abb. 30). Die Verbindungen NaSbS_2 und NaAsSe_2 können laut Literatur in dieser Modifikation nur unter Hochdruck dargestellt werden.^[122,126]

In eigenen Hochdruckexperimenten schlug die Darstellung von $\text{NaAsS}_2\text{-cF8}$, $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$ und $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$ fehl. $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$ konnte nur in kleinen Mengen phasenrein dargestellt werden, in dem es von 900 K mit flüssigen N₂ abgekühlt wurde. Bei Verwendung von Eiswasser zum Abschrecken der Probe, konnte kein $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$ nachgewiesen werden.

Die Stabilität dieser Verbindungen in der NaCl-Struktur hängt von zwei Faktoren ab. Eine Mischbesetzung der Kationenlage Na/ Pn wird eher begünstigt, wenn sich die Radien beider Kationen in oktaedrischer Koordination ähneln. Vergleicht man die Ionenradien nach *Shannon*, zeigt Na⁺ mit 1.16 Å einen ebenso großen Radius wie Bi³⁺, dessen Radius 1.17 Å beträgt.^[78] Der Radius für Sb³⁺ ist um etwa ein Viertel kleiner als von Na⁺. Das As³⁺-Kationen besitzt mit 0.72 Å den kleinsten Ionenradius.^[78] Alle drei Verbindungen NaBiQ_2 ($Q = \text{S, Se, Te}$) kristallisieren im NaCl-Strukturtyp. Ebenso verhält es sich mit NaSbTe_2 und NaSbSe_2 , während $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$ nur unter kinetischen Reaktionsbedingungen erhalten wird.^[121,122,126] NaAsSe_2 konnte laut *Eisenmann* und *Schäfer* als einzige arsenhaltige Verbindung unter Druck in eine kubische NaAsSe_2 -Modifikation umgewandelt werden.^[122] Das Größenverhältnis zwischen Na und den Anionen Q hat dagegen kaum einen strukturellen Einfluss. Unabhängig von den beträchtlichen Unterschieden der Ionenradien der Halogenide X = F, Cl, Br, I (1.19 Å < 1.67 Å < 1.82 Å < 2.06 Å) kristallisieren beispielsweise alle Natriumhalogenide NaX in der NaCl-Struktur.^[7] Die Ionenradien für und O²⁻, S²⁻, Se²⁻ und Te²⁻ verhalten sich im Vergleich zu den Halogenidionen ähnlich (1.26 Å < 1.80 Å < 1.84 Å < 2.07 Å).^[78] Zur Vorhersage der Koordinationszahl eines Kations kann an dieser Stelle wieder der Quotient der Ionenradien der Anionen und Kationen herangezogen werden. Für Quotienten $r^+/r^- > 0.414$ bevorzugt das Kation in ionischen Verbindungen der Zusammensetzung MX eine oktaedrische Koordination.^[7] Die Radianverhältnisse zwischen As und Q sind jedoch kleiner ($0.4 > r^+/r^- > 0.348$).

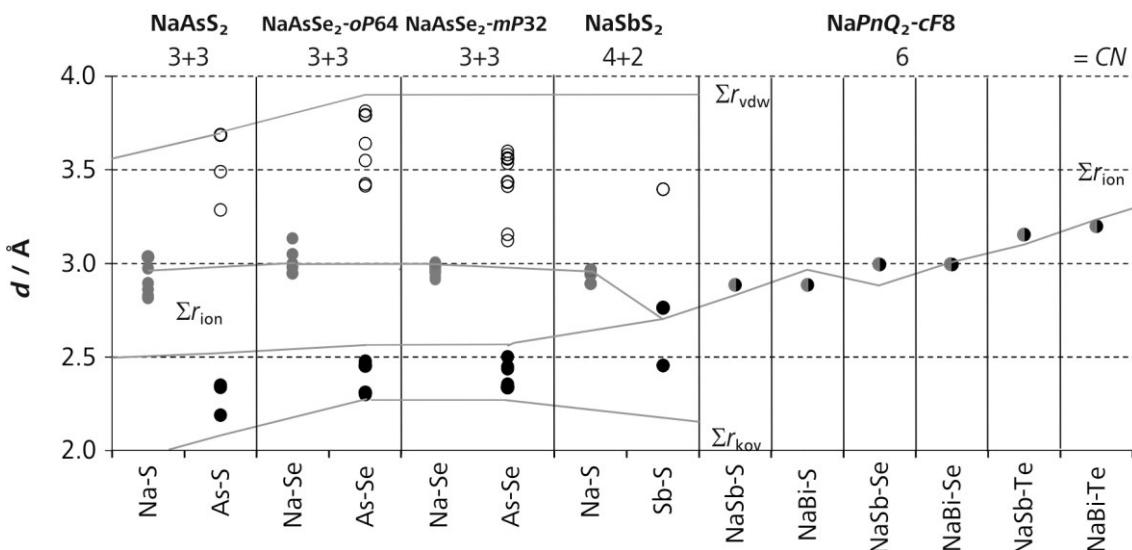
Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Tab. 18: Die Verhältnisse der Ionenradien r^+/r^- der Kationen $Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ und $M = \text{Na}, \text{K}$ sowie der Anionen $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ für $KOZ = 6$.^[78]

r^+/r^-	As	Sb	Bi	Na	K
S	0.400	0.500	0.650	0.644	0.844
Se	0.391	0.489	0.636	0.630	0.826
Te	0.348	0.435	0.565	0.560	0.734

Nach sterischer Argumentationsweise ist dies ein Grund, warum die Verbindungen $\text{NaAs}Q_2$ nicht bevorzugt in der NaCl-Struktur kristallisieren und stattdessen AsS_3 -Einheiten beobachtet werden. Das Radianverhältnis der Kationen Na und $Pn = \text{Sb}, \text{Bi}$ zu den Radien von Q ist dagegen höher als 0.414. Für K ist $r^+/r^- \geq 0.734$. Dies entspricht dem Wert, ab dem Kationen eine Koordinationszahl > 6 bevorzugen.^[7] Während $\text{KBi}Q_2$ als rein ionische Verbindung im NaCl-Strukturtyp kristallisiert, wird K in den Verbindungen $\text{KSbS}_2, \text{KSbSe}_2$ und KAsSe_2 siebenfach koordiniert.^[127,129,131] Eine achtfache Koordination wird schließlich erst für Cs beobachtet.

Als zweiter Faktor ist der Unterschied der Elektronegativitäten von Pn und Q zu nennen. Je größer dieser Unterschied ausfällt, desto stärker ist der ionische Charakter der Wechselwirkungen. Kovalenter Bindungscharakter oder metallische Wechselwirkungen sind dagegen zu beobachten, wenn die Elektronegativitäten von Pn und Q ähnliche Beträge aufweisen.^[7] Die für kovalente Wechselwirkung einhergehende Hybridisierung beeinflusst maßgeblich die Form und Größe des freien Elektronenpaares am Pnikogen, welche sterischen Einfluss in den nicht-kubischen Phasen von $\text{NaSbS}_2, \text{NaAsSe}_2$ und NaAsS_2 ausüben.



Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

5.4.2 Die Struktur des $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$

Zwei monokline Phasen von NaSbS_2 wurden in drei kurz aufeinander folgenden Berichten diskutiert. Die beiden jüngsten Arbeiten dazu stammen von *Volk und Schäfer*, sowie *Olivier-Fourcade und Philippot*. Während *Olivier-Fourcade und Philippot* $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 8.232(1)$ Å, $b = 8.252(2)$ Å, $c = 6.836(1)$ Å, $\beta = 124.28(1)^\circ$ und $V = 383.71$ Å³ beschrieben, wurde von *Volk und Schäfer* eine Phase der Raumgruppe $C2/m$ $a = 12.51(2)$ Å, $b = 5.825(8)$ Å, $c = 5.813(3)$ Å, $\beta = 115.84(7)^\circ$ und $V = 381.21$ Å³ diskutiert.^[126,133] *Kanisheva et al.* bestimmten zudem eine trikline Phase NaSbS_2 in der reduzierten Zelle $a = 5.828(1)$ Å, $b = 5.825(1)$ Å, $c = 6.833(1)$ Å, $\alpha = 113.48(2)^\circ$, $\beta = 113.46(2)^\circ$, $\gamma = 90.07 (1)^\circ$ und $V = 191.62$ Å³ in der Raumgruppe $P\bar{1}$.^[139] *Cenzual et al.* überarbeiteten die publizierten Datensätze. Sie schlussfolgerten, dass es sich bei der korrekten Raumgruppe um $C2/c$ handelt.^[125]

$\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ kristallisiert im KFeS_2 -Strukturtyp. S besetzt darin eine $8f$ -Lage. Na und Sb nehmen je eine $4e$ -Lage ein. Beide Lagen unterscheiden sich in der Koordination. Na wird im Bereich 2.891 Å $\leq d(\text{Na-S}) \leq 2.966$ Å sechsfach von S umgeben, während Sb in näherer Umgebung (2.454 Å $\leq d(\text{Sb-S}) \leq 2.763$ Å) von vier S umgeben wird. In dieser SbS_4E -Bipyramide betragen die Winkel $\varphi(\text{S-Sb-S})$ zwischen $82.2(5)$ und $100.7(2)^\circ$. Sie ist isostrukturell zu SF_4 . Das freie Elektronenpaar E befindet sich in der äquatorialen Ebene der SbS_4E -Einheit.^[140] Berücksichtigt man die übernächste Koordinationssphäre $d(\text{Sb-S}) \leq 3.395$ Å, wird Sb von zwei weiteren S-Atomen koordiniert. Die Abstände $d(\text{Na-S})$ ähneln der Summe der Ionenradien von Na und S, welche nach *Shannon* 2.96 Å beträgt.^[78] Die NaS_6 - und SbS_{4+2} -Oktaeder werden über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Kantenverknüpfte SbS_4 -Motive bilden dabei SbS_2 -Ketten in c -Richtung.

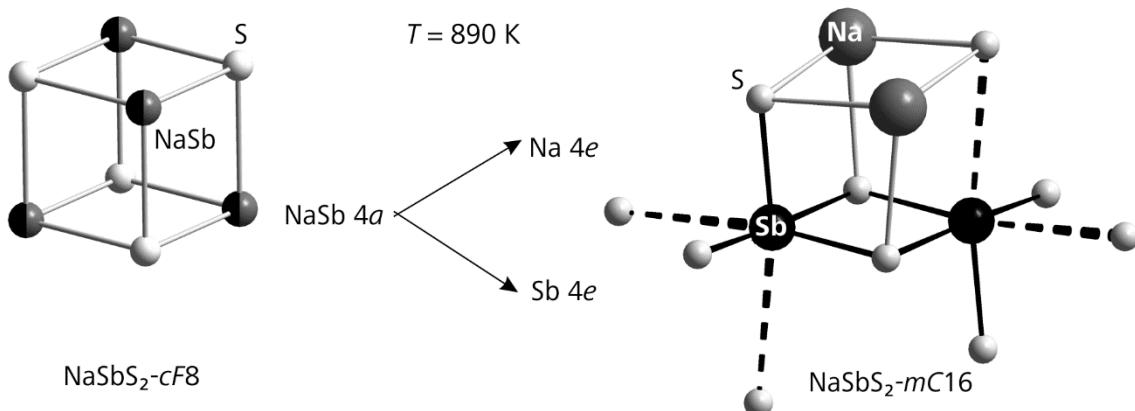


Abb. 31: Während über 890 K die Verbindung NaSbS_2 in einer unverzerrten NaCl -Struktur vorliegt, führt die sterische Aktivität des $5s^2$ -Orbitals von Sb unterhalb von 890 K zu einer deutlichen Verzerrung der Koordination um Sb durch S. Gleiches Verhalten zeigt im Übrigen auch LiSbS_2 .^[123]

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

5.4.3 Die Kristallstrukturen von $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$, $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ und $\text{NaAsSe}_2\text{-mP32}$

Die ersten strukturellen Untersuchungen zu NaAsSe_2 wurden von *Eisenmann* und *Schäfer* vorgenommen. Die Autoren wandelten in einem Hochdruckexperiment $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ in $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$ um.^[122] Während die Existenz der Phase $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ bestätigt werden konnte, zeigten die in den vorangegangenen Abschnitten präsentierten Ergebnisse, dass unter Verwendung derselben Hochdruckpresse und identischen Versuchsparametern die monokline Phase $\text{NaAsSe}_2\text{-mP32}$ statt $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$ erhalten wurde. In einem jüngeren Bericht legen *Bera et al.* dar, welchen Einfluss die strukturellen Unterschiede auf die Eigenschaften der jeweiligen Modifikationen nehmen.^[34]

In den beiden Polymorphen $\text{NaAsSe}_2\text{-mP32}$ und $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ zeigt das freie Elektronenpaar von As eine deutliche sterische Aktivität, die die Dichte der Kristallstruktur gegenüber der kubischen Modifikation herabsetzt. Darin wird As von der typischen 3+3-Koordination von S umgeben, während sich Na in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung von S befindet. In Abb. 32 sind die Anordnungen der NaSe_6 -Oktaeder in den jeweiligen Polymorphen dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass die monokline Modifikation dichter gepackt ist als die orthorhombische Modifikation. In den verbleibenden Lücken befindet sich As. In $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ betragen die Abstände $d(\text{As-Se})$ zwischen 2.299 und 2.478 Å. Die entsprechenden Abstände in $\text{NaAsSe}_2\text{-mP16}$ sind etwas länger (2.322 – 2.515 Å). Die AsSe_3 -Pyramiden sind über gemeinsame Ecken zu AsSe_2^- -Ketten verknüpft. Sie verlaufen in Richtung der kristallographischen a -Achse. Der Unterschied zwischen beiden Modifikationen ist die Orientierung der AsSe_2^- -Ketten zueinander (Abb. 33). Im Vergleich beider Anordnungen befinden sich die AsSe_2^- -Ketten in $\text{NaAsSe}_2\text{-mP32}$ in kürzerem Abstand zueinander ($3.421 \text{ \AA} \leq d_{\text{sec}}(\text{As-Se}) \leq 3.641 \text{ \AA}$). Die AsSe_2^- -Ketten sind in $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ weniger dicht gepackt ($3.413 \text{ \AA} \leq d_{\text{sec}}(\text{As-Se}) \leq 3.812 \text{ \AA}$).

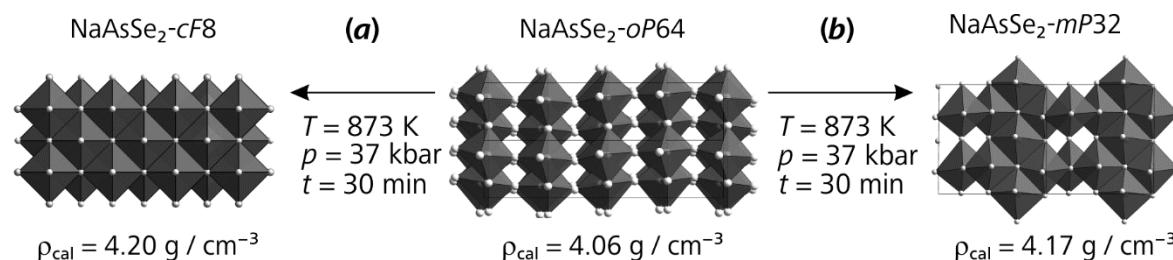


Abb. 32: (a) In der Literatur wurde bisher die Darstellung von $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$ durch die Umwandlung von $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ unter Hochdruck beschrieben.^[122] (b) In dieser Arbeit wurde unter identischen Reaktionsbedingungen $\text{NaAsSe}_2\text{-mC16}$ erhalten. Die Darstellung der NaSe_6 -Oktaeder veranschaulicht die unterschiedliche Dichte, in der die Modifikationen vorliegen.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

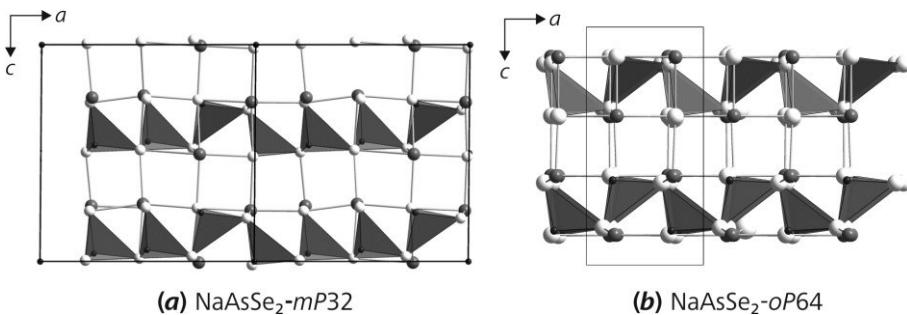


Abb. 33: Sowohl in (a) $\text{NaAsSe}_2\text{-}m\text{P}32$ als auch in (b) $\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64$ sind die AsSe_3 -Pyramiden über gemeinsame Ecken zu AsSe_2^- -Ketten verknüpft.

Berechnungen der Bandstrukturen von *Bera et al* zeigen für beide Polymorphe, dass die unterschiedlichen Abstände $d_{\text{sec}}(\text{As-Se})$ die Bandstruktur nur geringfügig beeinflussen. Im Gegensatz zum direkten Halbleiter $\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64$ zeigt $\text{NaAsSe}_2\text{-}m\text{C}32$ eine um 0.08 eV kleinere, indirekte Bandlücke. Aus den berechneten Gitterenergien geht hervor, dass die kürzeren Abstände $d_{\text{sec}}(\text{As-Se})$ in $\text{NaAsSe}_2\text{-}m\text{P}16$ dieses Polymorph gegenüber $\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64$ um 0.058 eV stabilisieren.^[34] Um den Einfluss der Orientierung der AsSe_3 -Motive innerhalb der AsSe_2^- -Ketten zu beurteilen, berechneten *Bera et al* die Stabilitäten einzelner, isolierter Ketten. Es zeigte sich, dass die isolierten Ketten der $o\text{P}64$ -Modifikation um 0.028 meV stabiler sind, als die der $m\text{P}16$ -Modifikation.^[34]

5.4.4 Die Kristallstruktur von NaAsS_2

Die Struktur von NaAsS_2 wurde 1977 von *Iglesias et al* sowie *Palazzi* und *Jaulmes* erstmals beschrieben.^[130,141] Sie stellt wie die Polymorphe von NaAsSe_2 eine stark verzerrte Variante der NaCl -Struktur dar. Die Na-Kationen sind wiederum sechsfach von S umgeben, während As mit drei benachbarten S-Atomen trigonale Pyramiden bildet. Abb. 30 zeigt, dass die Abstände $d(\text{Na-S})$ um bis zu 0.12 Å kürzer sind als die Summe der Ionenradien $\Sigma r_{\text{ion}} = 2.86$

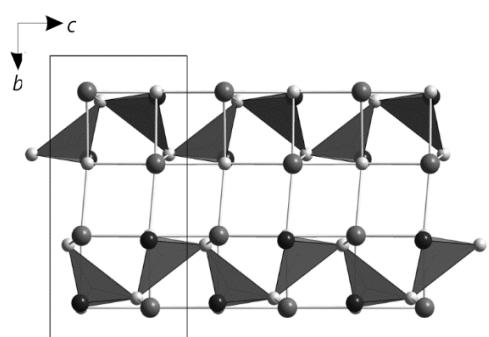


Abb. 34: Die Konformation der AsS_3^- -Ketten in NaAsS_2 zeigt große Ähnlichkeit zur Anordnung von AsSe_2^- -Ketten in $\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64$.

Å von Na (1.16 Å) und S (1.70 Å).^[78] Die Abstände $d(\text{Na-S})$ variieren von 2.839 bis 2.958 Å. Die Werte für die Abstände $d(\text{As-S})$ befinden sich dagegen zwischen den Summen der kovalenten (2.25 Å) und ionischen Radien (2.42 Å) von As ($KOZ = 3$) und S ($KOZ = 6$).^[7,78] Die Orientierung und Verknüpfung der AsS_3^- -Pyramiden ähnelt derjenigen aus $\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64$. Sie sind zu AsS_2^- -Ketten verknüpft,

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

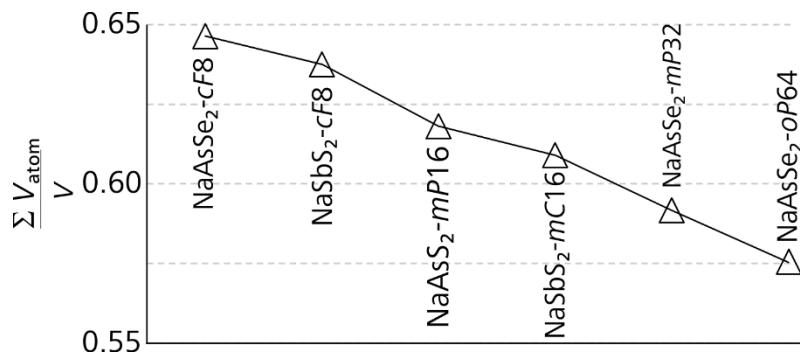


Abb. 35: Neben den Vertretern des NaCl-Strukturtyps $\text{NaAsSe}_2\text{-cF8}$ und $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$ zeigt NaAsS_2 die höchste Packungsdichte. Als Vergleichsgröße ist das Verhältnis der Summe der Ionenvolumina r_{ion}^3 zum Zellvolumen auf der vertikalen Achse aufgetragen.

welche in c -Richtung verlaufen (Abb. 34). Die Kontakte $d_{\text{sec}}(\text{As-S})$ betragen zwischen den Ketten 3.273 bis 3.695 Å.

Song et al zeigten anhand von FLAPW-Berechnungen, dass der Abstand zwischen den Ketten $d_{\text{sec}}(\text{As-S})$ die Größe der Bandlücke entscheidend beeinflusst. Je dichter die AsS_2^- -Ketten gepackt sind, desto kleiner fallen die Werte der berechneten Bandlücken aus.^[142] Die Substitution von Na durch kleinere Li-Ionen oder größere K-Ionen könnte zudem als Ansatz dienen, die Abstände zwischen den Ketten zu verkürzen oder zu weiten und somit die Größe der Bandlücke über den Substitutionsgrad der Alkalimetallionen einzustellen.^[142]

Um die einzelnen Strukturtypen von NaPnQ_2 und deren Packungsdichte untereinander vergleichen zu können, wurden die Volumina aller Ionen einer Elementarzelle addiert und mit dem jeweiligen Zellvolumen der Modifikation normalisiert. Wie zu erwarten, zeigen die Atomanordnungen in den Vertretern der NaCl-Struktur die größte Raumerfüllung. Von den nicht-kubischen Strukturen besitzt $\text{NaAsS}_2\text{-mP16}$ die höchste Raumerfüllung. Zwar sind die Abstände d_{sec} zwischen den Ketten ähnlich lang wie in $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$. Dafür sind die mittleren Abstände $\bar{d}(\text{Na-S}) = 2.900$ Å als auch $\bar{d}(\text{As-S}) = 2.292$ Å deutlich kürzer als die Summe der jeweiligen Ionenradien. Dies kann wiederum mit einem kovalenteren Bindungscharakter in NaAsS_2 begründet werden.

5.5 Raman-Spektroskopie an $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$, $\text{NaAsS}_2\text{-mP16}$ und $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$

Raman-aktive Schwingungsmoden existieren nur für die Polymorphe von NaPnQ_2 , welche nicht in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisieren.^[65] *Bera et al.* diskutierten anhand von *Raman*-Spektren die Wechselwirkungen zwischen As und S bzw. Se in NaAsS_2 und $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$. Beide Strukturen enthalten AsQ_2^- -Ketten, in denen sowohl verbrückende Anionen Q^b als auch terminal gebundene Anionen Q' auftreten.^[33,34] Die Banden der Streckschwingung $\nu(\text{As}-\text{Q}^b)$ zwischen As und den verbrückenden Anionen Q^b befinden sich bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen als die Banden der Streckschwingung $\nu(\text{As}-\text{Q}')$ zwischen terminalen Anionen Q' und As. Für NaAsS_2 beobachteten *Bera et al.* die Werte $\nu(\text{As}-\text{S}') = 413 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{As}-\text{S}^b) = 289$ und 280 cm^{-1} . Die Banden im Bereich $70 - 150 \text{ cm}^{-1}$ wurden von den Autoren als Gittermoden δ_{latt} interpretiert.^[33] Für $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ beobachteten *Bera et al.* entsprechend Banden bei $\nu(\text{As}-\text{Se}') = 285 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{As}-\text{Se}^b) = 211$ und 203 cm^{-1} .^[34] In der Literatur sind bisher keine *Raman*-spektroskopischen Daten zu vergleichbaren AsQ_2 -Ketten bekannt. *Karbish et al.* diskutierten das Spektrum von *Proustit* Ag_3AsS_3 . Darin sind AsS_3 -Einheiten nicht miteinander verknüpft. Die Banden der Streckschwingungen $\nu(\text{As}-\text{S})$ befinden sich zwischen 364 und 336 cm^{-1} .^[143] Demnach führt die Verknüpfung der AsQ_3 -Pyramiden zu AsQ_2 -Ketten zu einer starken Rotverschiebung der Streckschwingung $\nu(\text{As}-\text{Q}^b)$ gegenüber $\nu(\text{As}-\text{Q})$ in strukturell isolierten Pyramiden.

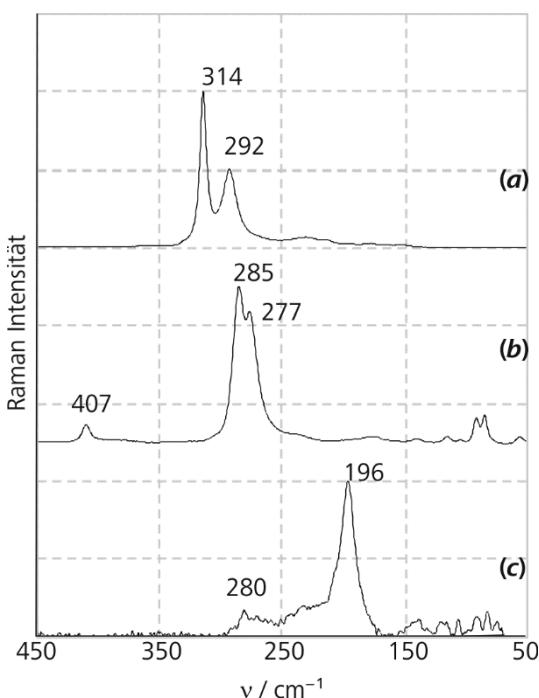


Abb. 36: (a) Das *Raman*-Spektrum von $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ zeigt ausschließlich Moden der Streckschwingungen $\nu(\text{Sb}-\text{S})$. (b) Das Spektrum von NaAsS_2 enthält intensive Signale der Streckschwingungen $\nu(\text{As}-\text{S}^b)$ und ein schwaches Signal für $\nu(\text{As}-\text{S}')$. (c) Die Banden von $\text{NaAsSe}_2\text{-oP32}$ sind im Vergleich zu NaAsS_2 rotverschoben.

Diese Beobachtungen konnten in eigenen Messungen bestätigt werden (siehe Abb. 36). Die Streckschwingungen in NaAsS_2 wurden bei $\nu(\text{As}-\text{S}') = 407 \text{ cm}^{-1}$, und $\nu(\text{As}-\text{S}^b) = 285$ und 277 cm^{-1} detektiert. Für LiAsS_2 ist diese Bande bei 404 cm^{-1} zu beobachten.^[33] Für $\text{NaAsSe}_2\text{-oP64}$ wurden die Banden wegen des Isotopeneffekts bei niedrigeren Wellenzahlen beobachtet. Die Streckschwingung $\nu(\text{As}-\text{Se}')$ befindet sich bei 280 cm^{-1} . Die Bande für $\nu(\text{As}-$

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

Se^b) befindet sich bei 196 cm^{-1} . Der Bereich von 150 bis 50 cm^{-1} wird von Gitterschwingungen bestimmt. Die Substitution von Na durch Li führt laut *Bera et al.* zu einer dichteren Kettenpackung in LiAsSe_2 und einer Verkürzung der Abstände $d_{\text{sec}}(\text{As-Se})$. Dies führt zu einer Rotverschiebung der beobachteten Schwingungsbanden $\nu(\text{As-Se}^b) = 187 \text{ cm}^{-1}$.^[34]

Das *Raman*-Spektrum von $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ wird von den Banden der symmetrischen Stretschwiegung $\nu(\text{Sb-S}) = 314 \text{ cm}^{-1}$ und der asymmetrischen Stretschwiegung bei $\nu(\text{Sb-S}) = 292 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Da in $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ alle S-Atome zwischen den Sb-Lagen verbrückend angeordnet sind, zeigt das *Raman*-Spektrum bei höheren Wellenzahlen keine zusätzliche Bande wie NaAsS_2 oder $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$. *Zhang et al.* beobachtete für CuSbS_2 bei 329 cm^{-1} die Bande der Stretschwiegungen $\nu(\text{Sb-S})$.^[144] Die Ursache dieser Verschiebung sind die längeren Abstände zwischen Sb und S in CuSbS_2 . Die Abstände $d(\text{Sb-S})$ in den SbS_5 -Pyramiden betragen für CuSbS_2 bis zu 3.115 \AA , während in $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ der längste Kontakt 2.763 \AA beträgt. Außerdem wird Sb in CuSbS_2 fünffach von S koordiniert.^[145]

5.6 Impedanzspektroskopie

Eisenmann und *Schäfer* prognostizierten für die Verbindungen NaPnQ_2 , dass die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse zwischen Pn und Q signifikante Auswirkungen auf die Leitfähigkeit dieser Verbindungsgruppe haben könnten und kündigten Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an. Da diese eben bis heute nicht bekannt sind, wurde für diese Arbeit entschieden, eigene Impedanzmessungen anzustellen. Die Proben von NaPnQ_2 wurden dafür zu Tabletten gepresst, deren exakte Maße in Tab. 79 vermerkt sind. Aus den daraus berechneten Tablettendichten ρ_{exp} und den röntgenographischen Dichten ρ_{cal} wurde für jede Probe ein Dichtefaktor $\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{cal}} \leq 0.91$ berechnet. Die Tabletten wurden über Au-Plättchen mit der Messzelle kontaktiert. Als Anregungsspannung wurde für alle Proben 200 mV gewählt.

5.6.1 Impedanzspektroskopie an NaBiTe_2

Für den Temperaturbereich zwischen 315 und 585 K wurden insgesamt 28 Impedanzspektren in 10 K Schritten durchgeführt. Im gewählten Frequenzbereich $0.3 \text{ Hz} \leq \omega \leq 1 \text{ MHz}$ wurden für jedes Spektrum 128 Impedanzwerte gemessen. Die Messkurven der Impedanz Z als auch der Phase φ zeigen weder Rauschen noch eine 50 Hz -Resonanz mit der Netzspannung (Abb. 37). Die Impedanz Z der Probe ist unter 10 kHz frequenzunabhängig. Über 10 kHz bestimmen induktive Effekte den Kurvenverlauf von $|Z|$ und $|\varphi|$. Die y -Achsenabschnitte der Z -Kurven werden mit steigender Temperatur größer.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

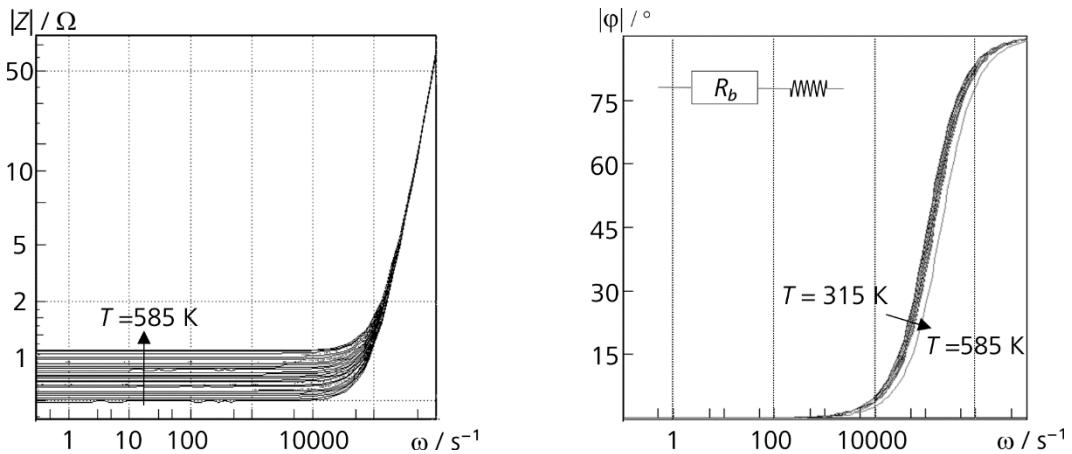


Abb. 37: Die Impedanz Z von NaBiTe_2 steigt mit zunehmender Temperatur. Die Phase φ zeigt den typischen Verlauf einer in R-L-Serienschaltung.

Das elektrische Verhalten wurde mit einem *ohmschen* Widerstand R_b und einer Spule L modelliert. R_b beschreibt den Bulkwiderstand, während L induktive Effekte berücksichtigt. Unter Einbeziehung der Probengeometrie und des Dichtefaktors, erhält man für $T = 315$ K einen spezifischen Widerstand $R_{\text{spez}} = 1.8 \Omega\text{cm}$. Bei 585 K beträgt $R_{\text{spez}} = 2.5 \Omega\text{cm}$. In

Abb. 38 ist der lineare Verlauf des spezifischen Widerstandes R_{spez} von NaBiTe_2 gegen T aufgetragen. R_{spez} verhält sich gegenüber T direkt proportional. Dies ist insofern überraschend, da die beiden binären Verbindungen Na_2Te und Bi_2Te_3 , aus deren 1:1-Gemisch NaBiTe_2 synthetisiert werden kann, halbleitend sind.^[99,110] Bisher sind in der Literatur weder experimentelle Daten für die Bulkleitfähigkeit von NaBiTe_2 vorhanden, noch wurde die Bandlücke in der Theorie berechnet. Aus R_{spez} wurde für 315 K eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{spez}} = 5.6 \cdot 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ abgeleitet. Sie fällt linear mit steigender Temperatur T bis auf einen Wert von $\sigma_{\text{spez}} = 4.0 \cdot 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ab. Eine weitere Messung, bei der während des Einbaus der Tablette in die Messzelle besonders auf die Vermeidung eines elektrischen Kurzschluss geachtet wurde, führte zu identischen Resultaten. Die später folgende *UV/vis*-spektroskopische Untersuchung von NaBiTe_2 zeigte über 0.2 eV keine Absorptionskante, was auf metallisches Verhalten der Probe hindeutet. Näheres dazu findet sich in Kapitel 5.7.

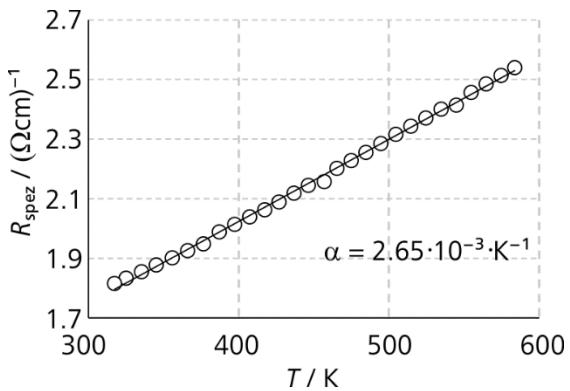


Abb. 38: Aus der Geradensteigung der Funktion $R_{\text{spez}}(T)$ wurde der thermische Koeffizient α ermittelt.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

5.6.2 Impedanzspektroskopie an NaBiSe_2 und NaSbSe_2

Für NaBiSe_2 und NaSbSe_2 wurde der Frequenzbereich von 0.3 Hz bis 10 MHz gewählt. Für NaSbSe_2 wurden die Messfrequenzen auf den Bereich $1 \text{ Hz} \leq \omega \leq 10 \text{ kHz}$ bzw. für NaSbS_2 auf den Bereich $1 \text{ Hz} \leq \omega \leq 1 \text{ MHz}$ eingeschränkt. Alle Spektren der fünf Verbindungen waren frei von Messfehlern oder Artefakten.

Die Impedanzen von NaBiSe_2 und NaSbSe_2 wurden für Temperaturen zwischen 305 K und 585 K untersucht. 28 Spektren wurden in 10 K Schritten gemessen. Wie bereits bei NaBiTe_2 beobachtet wurde, sind die Phasen φ und Impedanzen Z über 10 kHz unabhängig von der Messfrequenz. Erst über 10 kHz treten induktive Effekte auf. Die *Bode*-Auftragungen sind für beide Verbindungen in Abb. 39 dargestellt. Das elektrische Verhalten von NaBiSe_2 und NaSbSe_2 wurde anhand desselben Schaltbildes modelliert, welches bereits für NaBiTe_2 beschrieben wurde. Die verfeinerten Werte des Widerstands R_b verhalten sich für NaBiSe_2 und NaSbSe_2 indirekt proportional zur Messtemperatur.

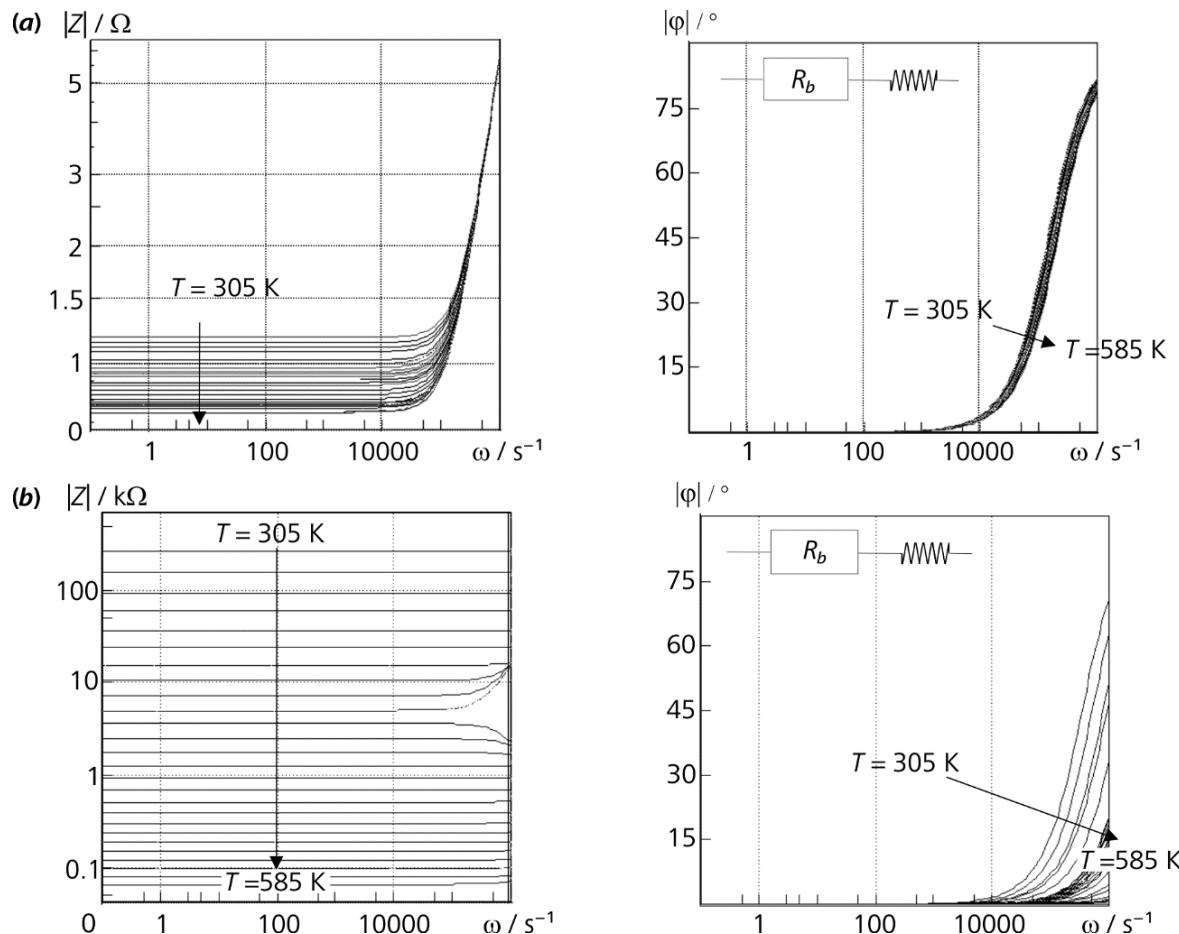


Abb. 39: Die Impedanzen Z und Phasen φ zeigen für (a) NaBiSe_2 und (b) NaSbSe_2 über 10 kHz induktive Effekte. Für niedrigere Frequenzen beträgt die Phasenverschiebung $\varphi = 0$, weshalb die gemessenen Impedanzen Z unabhängig von ω sind.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

Bei $T = 300$ K beträgt die spezifische Leitfähigkeit von NaBiSe_2 $\sigma_{\text{spez}} = 0.31$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$. Bei selber Temperatur ist für NaSbSe_2 der Wert von $\sigma_{\text{spez}} = 5.5 \cdot 10^{-7}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ deutlich niedriger. Bei einem Temperaturanstieg um 380 K auf $T = 585$ K verdoppelt sich die spezifische Leitfähigkeit $\sigma_{\text{spez}} = 0.77$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ von NaBiSe_2 , während sich σ_{spez} von NaSbSe_2 um den Faktor 10^4 auf $6.6 \cdot 10^{-3}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ erhöht. Demnach handelt es sich bei NaBiSe_2 und NaSbSe_2 um Halbleiter.

5.6.3 Impedanzspektroskopie an NaSbTe_2

Die spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} wurde für NaSbTe_2 im Bereich $315 \text{ K} \leq T \leq 580 \text{ K}$ ermittelt. Die *Bode*-Auftragung der Impedanz Z zeigt eine Frequenzabhängigkeit von Z unterhalb von 50 kHz. Im Bereich $315 \text{ K} \leq T \leq 385 \text{ K}$ (Bereich I in Abb. 40) sinkt die Impedanz linear bei steigender Frequenz ω . Dieses Verhalten wurde mit einer Parallelschaltung eines *ohmschen* Widerstands R_b und einer Kapazität C_b beschrieben. Das Schaltbild wurde durch einen Vorwiderstand R_V seriell ergänzt. Über 385 K (Bereich II in Abb. 40) steigt Z linear mit steigender Frequenz ω . Diese induktiven Effekte wurden formal durch eine Spule L berücksichtigt. Ab dieser Temperatur verlieren dagegen C_b und R_V an Signifikanz, weshalb beide Größen für höhere Temperaturen nicht weiter berücksichtigt wurden. Das Schaltbild im Bereich II entspricht folglich einem Widerstands R_b und einer Spule, welche seriell geschaltet sind. Der Wert von R_b sinkt mit zunehmender Temperatur. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt $\sigma_{\text{spez}} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ für $T = 305$ K und $\sigma_{\text{spez}} = 0.13$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ für $T = 580$ K.

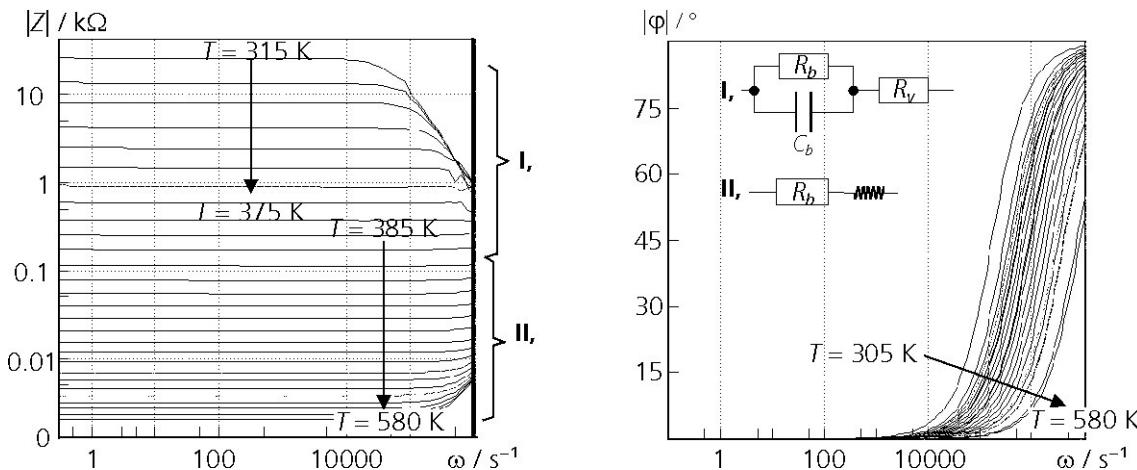


Abb. 40: Für NaSbTe_2 sind unterhalb 10 kHz die Impedanzen Z unabhängig von ω . Im Bereich I zeigt die Probe kapazitative Effekte, weshalb Z über 10 kHz absinkt. Im Bereich II sind diese Effekte zu vernachlässigen. Stattdessen steigt der Einfluss von induktiven Effekten mit zunehmender T , welche Z über 10 kHz ansteigen lässt.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

5.6.4 Impedanzspektroskopie an NaBiS_2

Die Verbindung NaBiS_2 wurde im Bereich $315 \text{ K} \leq T \leq 575 \text{ K}$ untersucht. Die gemessenen Impedanzen Z und Phasen φ sind in Abb. 41 dargestellt. Die Phasen zeigen erst über 10 kHz eine Abhängigkeit gegenüber der Messfrequenz ω . Die Impedanzen Z werden mit zunehmender Temperatur weniger stark von ω beeinflusst. Das elektrische Verhalten von NaBiS_2 wird für $T \leq 465 \text{ K}$ (Bereich I) durch eine Parallelschaltung eines *ohmschen* Widerstands R_b und eines Kondensator C_b beschrieben. R_b beschreibt den Bulk-Widerstand der Probe, während C_b die Probenkapazität darstellt. Zusätzlich tritt noch ein Vorwiderstand R_V auf, der seriell zur Parallelschaltung angeordnet ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Signifikanz von C_b und R_V ab. Über 465 K (Bereich II) können beide Größen vernachlässigt werden. Aus dem Bulk-Widerstand wurde die spezifischen Leitfähigkeit σ_{spez} berechnet. Sie beträgt $4.9 \cdot 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 315 K und steigt auf bis zu $1.5 \cdot 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 575 K an.

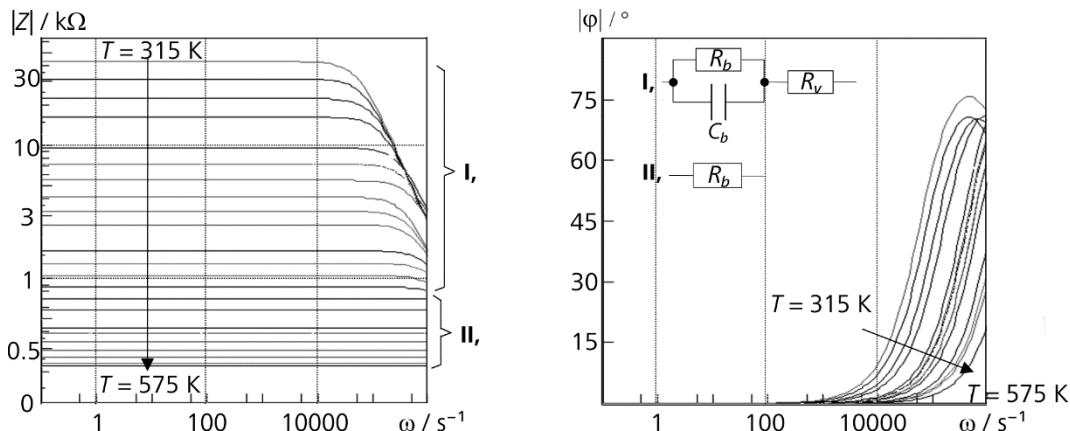


Abb. 41: Für NaBiS_2 führen kapazitative Einflüsse zwischen 315 und 465 K zu einem Abfall von Z bei hohen Frequenzen (Bereich I). Diese Einflüsse sind über 465 K zu vernachlässigen und die Probe zeigt rein *ohmsches* Verhalten

5.6.5 Impedanzspektroskopie an $\text{NaSbS}_2-m\text{C}16$

Die spektroskopischen Daten zu $\text{NaSbS}_2-m\text{C}16$ zeigen im gesamten Temperaturbereich $330 \text{ K} \leq T \leq 570 \text{ K}$ kapazitative Einflüsse, die zu einem Abfall der Impedanzen führen (siehe Abb. 43). Insgesamt wurden 26 Spektren gemessen. Diese wurden durch das Schaltbild in Abb. 43 beschrieben. Es besteht aus einer Parallelschaltung eines *CP*-Elements CPE_b und eines *ohmschen* Widerstandes R_b . CPE_b beschreibt die Probenkapazität und R_b den Bulk-Widerstand der Probe. Seriell zu der Parallelschaltung wurde ein zweites *CP*-Element CPE_{kg} geschaltet. Der Exponent α von CPE_{kg} fällt von 1 ($T = 330 \text{ K}$) unter 0.9 ($T = 570 \text{ K}$). Die Nyquist-Plots zeigen allerdings für alle Spektren keine lineare Abhängigkeit bei niedrigen Frequenzen (Abb. 42). Daher ist der leichte Abfall von α nicht als ionischer Beitrag zur Leitfähigkeit zu werten, sondern eher auf die Oberflächenporosität der Probe zurückzuführen.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

CPE_{kg} kann daher mit Korngrenzeffekten erklärt werden. NaSbS_2 weist für niedrige Temperaturen bedeutend geringere spezifischere Leitfähigkeiten auf. Für $T = 330 \text{ K}$ wurde ein Wert von $\sigma_{\text{spez}} = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ ermittelt. Die Werte steigen bis auf $\sigma_{\text{spez}} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ für 570 K an.

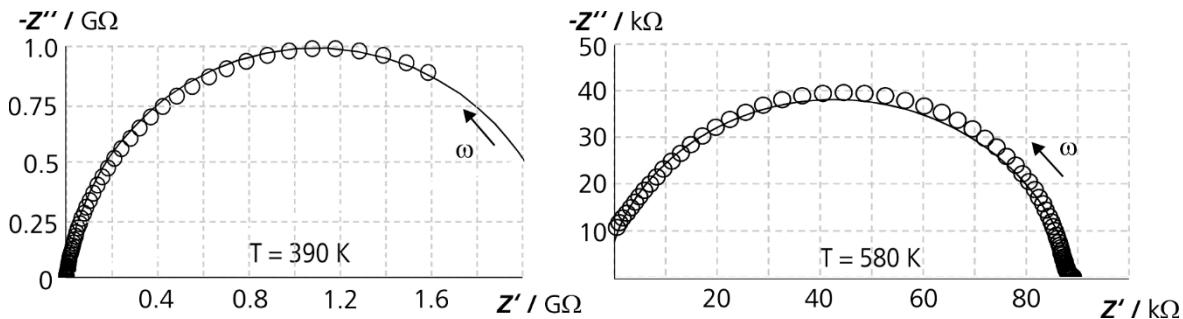


Abb. 42: Im Nyquist-Plot beschreiben die gemessenen Impedanzen (=○) für $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ zwischen 390 K und 580 K Halbkreise. Für hohe Temperaturen sind die Halbkreise wegen $\alpha < 1$ etwas gestaucht.

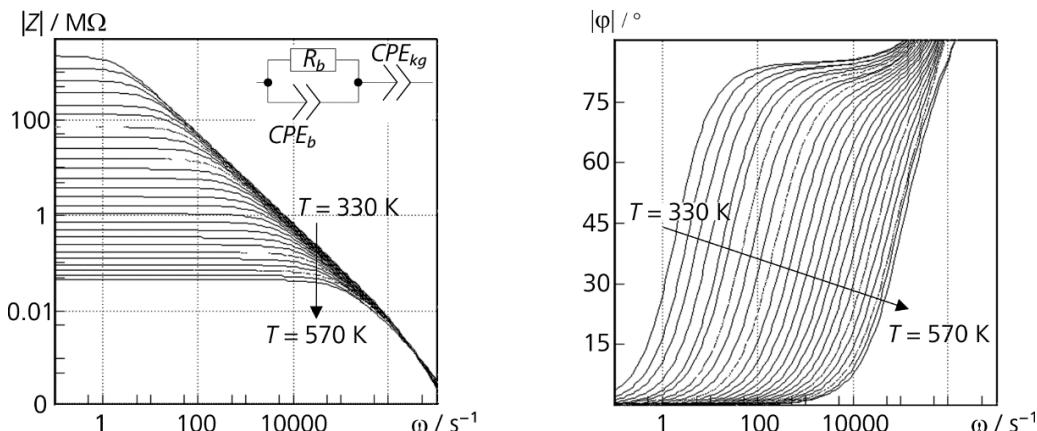


Abb. 43: Die kapazitativen Einflüsse auf die Impedanzen Z und Phasen φ werden für NaSbS_2 mit zunehmender Temperatur geringer.

5.6.6 Impedanzspektroskopie an NaAsSe_2 und NaAsS_2

Für NaAsS_2 wurden Impedanzspektren für Temperaturen zwischen 325 und 575 K ausgewertet. Für NaAsSe_2 wurde ein Bereich von 305 bis 575 K gewählt. Zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens beider Verbindungen wurde eine Serienschaltung aus zwei Teilschaltbildern verwendet. Bei diesen Teilschaltbildern handelte es sich um zwei Parallelschaltungen aus je einem *ohmschen* Widerstand und einem *CP*-Element. Eine Parallelschaltung berücksichtigt den Bulk-Widerstand R_b und die Probenkapazität CPE_b . Die zweite Parallelschaltung bestehend aus R_{kg} und CPE_{kg} berücksichtigt Korngrenzeffekte. Die Impedanzen Z zeigen für NaAsS_2 im Bode-Diagramm über 10 kHz einen konstanten Verlauf. Unter 10 kHz ist bei niedrigen Temperaturen eine starke Frequenzabhängigkeit zu beobachten. Bei hohen Temperaturen ändert sich der Verlauf von Z kaum. Die Impedanzen Z von NaAsSe_2 sind für den gesamten Temperaturbereich unterhalb von 1 kHz konstant.

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

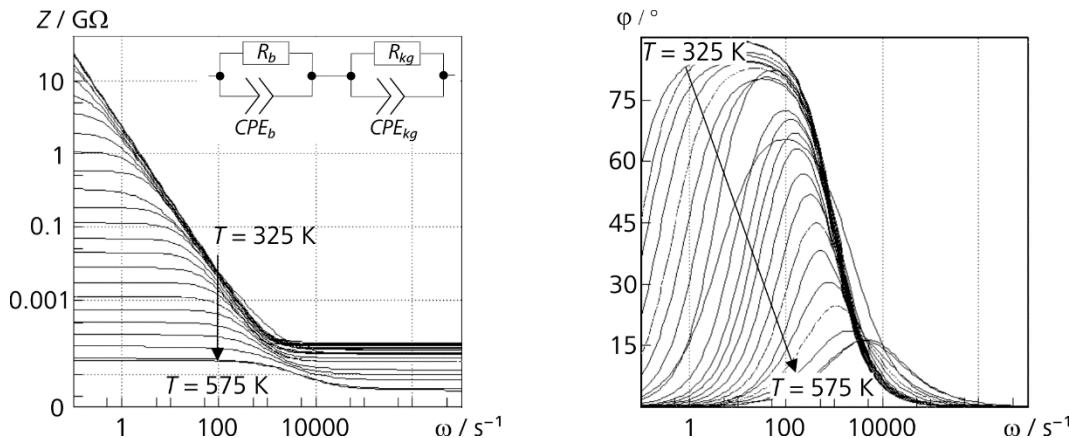


Abb. 44: Der Bereich des linearen Anstiegs von Z mit fallender Frequenz ω wird mit steigender Temperatur T kleiner. Dementsprechend verschiebt sich das Maximum des Phasenwinkels φ zu hohen Frequenzen ω .

Über 1 kHz zeigen die *Bode*-Diagramme für niedrige Temperaturen einen Abfall. Über 500 K wird Z kaum von ω beeinflusst. Die Messkurven für Z und φ sind über 10 kHz unstetig, weswegen diese Frequenzen unberücksichtigt blieben.

Die Frequenzabhängigkeiten sind Folge von kapazitiven Effekten, die durch CPE_b und CPE_{kg} berücksichtigt werden. Dabei zeigt CPE_b eine deutlich höhere Signifikanz. Die entsprechenden Exponenten α nehmen für beide Verbindungen Werte um 1 an. Daher können ionische Beiträge am Ladungstransport ausgeschlossen werden.

Aus R_b wurden die spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Verbindungen berechnet. Die Werte σ_{spez} von NaAsS_2 steigen von $1.2 \cdot 10^{-11} (\Omega\text{cm})^{-1}$ für 375 K bis auf $4.5 \cdot 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$ für 575 K an. Die spezifischen Leitfähigkeiten von NaAsSe_2 sind deutlich höher als von NaAsS_2 . Sie betragen zwischen $1.2 \cdot 10^{-11} (\Omega\text{cm})^{-1}$ für 305 K und $1.4 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ für 575 K.

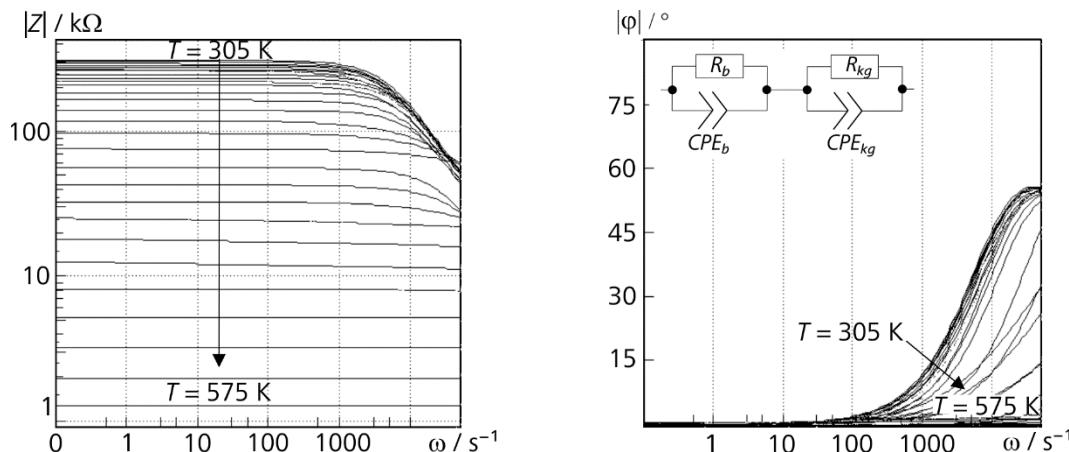


Abb. 45: Die Impedanzen Z der Probe NaAsSe_2 sind für Temperaturen $T \geq 545$ K unabhängig von ω . Für die entsprechenden Phasen gilt $\varphi \approx 0$. Über 1 kHz führen kapazitative Einflüsse bei niedrigeren Temperaturen zu einem Absinken von Z und einem gleichzeitigen Anstieg von φ .

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se, Te}$)

5.6.7 Vergleich der Leitfähigkeiten von NaPnQ_2

Die Werte σ_{spez} für 375 K und 570 K sind in Tab. 19 zusammengefasst. In Abb. 46 sind die *Arrhenius*-Kurven der Verbindungen NaPnQ_2 aufgetragen. Die Steigungen der Geraden entsprechen den Aktivierungsenergien E_A der Verbindungen. Alle kubischen Phasen NaPnQ_2-cF8 (Abb. 46a) zeigen höhere spezifische Leitfähigkeiten als die niedersymmetrischen Phasen NaAsQ_2 und NaSbS_2-mC16 (Abb. 46b).

Die niedrigste Aktivierungsenergie besitzt NaBiSe_2 mit $E_A = 0.05$ eV. Zugleich wurden für diese Verbindung die höchsten spezifischen Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{spez}} \leq 7.7 \cdot 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ gemessen. Die Substitution von Se durch S erhöht die Aktivierungsenergie deutlich. Sie beträgt für NaBiS_2 0.3 eV. Damit verhält sich NaBiS_2 wie die isotypen kubischen Phasen LiSbS_2 oder NaSbS_2 , die ebenfalls eine Aktivierungsenergie von 0.3 eV aufweisen.^[124,146] NaBiS_2 besitzt von den kubischen Phasen NaPnQ_2 mit $\sigma_{\text{spez}} \leq 1.5 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ die niedrigsten Leitfähigkeiten. Das Ergebnis stimmt mit Beobachtungen von *Lazarev et al.* überein, die die Verbindungen $MBiS_2$ ($M = \text{Li, Na, K}$) untersuchten. Demnach wird durch die zunehmende Ionizität des Alkalimetalls die Aktivierungsenergie von $MBiS_2$ erhöht. Die Werte betragen 0.19 eV (LiBiS_2), 0.44 eV (NaBiS_2) und 0.9 eV (KBiS_2).^[147] Höhere Leitfähigkeiten wurden für die beiden Sb-Verbindungen NaSbTe_2 und NaSbSe_2 gemessen. Die Werte σ_{spez} von NaSbTe_2 erreichen bis zu $1.8 \cdot 10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$, während σ_{spez} für NaSbSe_2 Werte bis zu $6.3 \cdot 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ annimmt. Die Aktivierungsenergien beider Verbindungen betragen jeweils 0.5 eV.

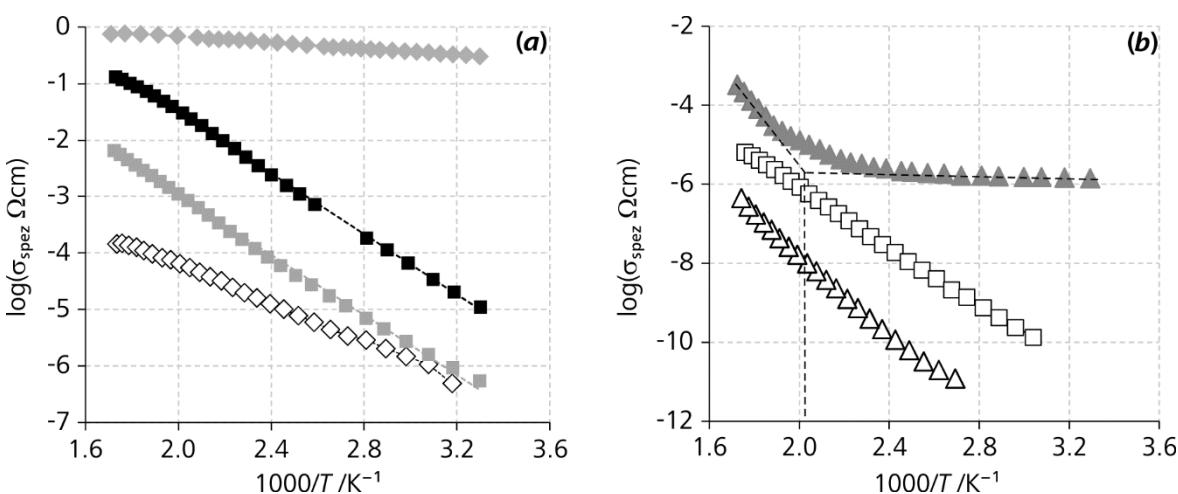


Abb. 46: (a) Von den kubischen Phasen NaPnQ_2-cF8 zeigt NaBiSe_2-cF8 (=◆) die niedrigste Steigung ($E_A = 0.05$ eV). Die Steigungen für die Phasen NaSbTe_2-cF8 (=■) und NaSbSe_2-cF8 (=■) betragen jeweils $E_A = 0.5$ eV. Etwas geringer ist die Steigung $E_A = 0.3$ eV für NaBiS_2-cF8 (=◇). (b) Die Leitfähigkeiten der niedersymmetrischen Phasen NaAsS_2 (=Δ), NaAsSe_2 (=▲) und NaSbS_2 (=□) sind niedriger. Die Steigungen für NaSbS_2 ($E_A = 0.74$ eV) und NaAsS_2 ($E_A = 0.97$ eV) unterscheiden sich kaum. Für NaAsSe_2 wird unterhalb von 450 K eine Steigung von $E_A = 1.3$ eV beobachtet, während über 450 K die *Arrhenius*-Kurve deutlich abflacht ($E_A = 0.08$ eV).

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}; \text{Q} = \text{S, Se, Te}$)

Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in beiden Phasen $\text{NaSbS}_2\text{-}m\text{C}16$ und $\text{NaSbS}_2\text{-}c\text{F}8$ nahmen *Eisenmann* und *Schäfer* an, dass sich dadurch auch das elektrische Verhalten beider Modifikationen voneinander unterscheiden könnte.^[122] Tatsächlich zeigte *Huber* für LiSbS_2 , dass die kubische Phase mit $E_A = 0.3$ eV eine niedrigere Aktivierungsenergie besitzt als die monokline Phase, für die ein Wert von $E_A = 0.5$ eV beobachtet wurde.^[124] Für $\text{NaSbS}_2\text{-}m\text{C}16$ wurde in dieser Arbeit ein Wert von $E_A = 0.7$ eV gemessen, der damit doppelt so hoch ist wie für $\text{NaSbS}_2\text{-}c\text{F}8$ ($E_A = 0.3$ eV).^[146] NaAsS_2 besitzt mit $E_A = 1$ eV eine ähnlich hohe Aktivierungsenergie wie $\text{NaSbS}_2\text{-}m\text{C}16$. Die Leitfähigkeiten von NaAsS_2 sind etwas niedriger als für $\text{NaSbS}_2\text{-}m\text{C}16$.

NaAsSe_2 zeigt zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen. Für niedrige Temperaturen unter 450 K beträgt die Aktivierungsenergie E_A etwa 0.077 eV. Die Werte für σ_{spez} betragen zwischen $1.4 \cdot 10^{-6}$ (Ωcm)⁻¹ und $4.4 \cdot 10^{-6}$ (Ωcm)⁻¹. Für Temperaturen über 450 K steigt E_A auf 1.3 eV. Allgemein sind Änderungen von E_A auf Grund struktureller Umwandlungen zu beobachten, oder bei einem Übergang zwischen extrinsischer und intrinsischer elektronischer Leitung. Der von *Bera et al* angegebene experimentelle Wert der Umwandlungstemperatur für $\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64 \leftrightarrow \text{NaAsSe}_2\text{-}m\text{P}32$ beträgt allerdings 685 K. Letztlich kann an dieser Stelle keine Erklärung für dieses Verhalten abgegeben werden.

Tab. 19: Die nach ihren Aktivierungsenergien E_A geordneten halbleitenden Verbindungen NaPnQ_2 und deren spezifische elektrische Leitfähigkeiten σ_{spez} für 375 und 570 K im Vergleich zu LiSbS_2 .

Verbindung	E_A / eV	$\sigma_{\text{spez}}(T = 375 \text{ K}) / (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$\sigma_{\text{spez}}(T = 570 \text{ K}) / (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
$\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64$	0.08, 1.3	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$
NaAsS_2	0.97	$1.3 \cdot 10^{-11}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$
$\text{NaSbS}_2\text{-}m\text{C}16$	0.74	$2.1 \cdot 10^{-9}$	$7.5 \cdot 10^{-6}$
$\text{NaSbTe}_2\text{-}c\text{F}8$	0.54	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$
$\text{NaSbSe}_2\text{-}c\text{F}8$	0.53	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$
$\text{LiSbS}_2\text{-}m\text{C}16$ ^[124]	0.5	-	$2.8 \cdot 10^{-4}$
$\text{NaBiS}_2\text{-}c\text{F}8$	0.34	$4.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{LiSbS}_2\text{-}c\text{F}8$ ^[124]	0.3	$5.9 \cdot 10^{-7}$	-
$\text{NaSbS}_2\text{-}c\text{F}8$ ^[146]	0.3	-	-
$\text{NaBiSe}_2\text{-}c\text{F}8$	0.05	$4.5 \cdot 10^{-1}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$
$\text{NaBiTe}_2\text{-}c\text{F}8$	metallisch	$5.6 \cdot 10^{-1}$	$4.0 \cdot 10^{-1}$

5.7 UV/vis-Spektroskopie

Von den Verbindungen NaPnQ_2 wurde je ein *UV/vis*-Spektrum gemessen. Es wurden zwei Wellenlängenbereiche gewählt. Für die Proben NaPnS_2 , NaAsSe_2 und NaSbSe_2 wurden Spektren von $380 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$ gemessen. Die Spektren der Proben NaBiSe_2 und

Die Verbindungen NaPnQ_2 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

NaPnTe_2 zeigten in diesem Bereich keine Absorptionskanten, weswegen die Messeinstellungen für diese Verbindungen auf den Bereich $380 \text{ nm} \leq \lambda \leq 3263 \text{ nm}$ erweitert wurden. Allerdings konnte für NaPnTe_2 auch in diesem Bereich keine Absorption beobachtet werden. Die Absorptionsspektren von NaPnS_2 und NaPnSe_2 sind in Abb. 47 dargestellt. Die Thiopnikogenate absorbieren Licht der Energie im Bereich von 1.3 bis 2.6 eV. Dabei sinkt die Energie mit zunehmender Ordnungszahl von Pn in der Reihe NaAsS_2 ($E_A = 2.3 \text{ eV}$), NaSbS_2 ($E_A = 1.7 \text{ eV}$) und NaBiS_2 ($E_A = 1.3 \text{ eV}$). Analog verhalten sich die Selenidopnikogenate. Die Energie der absorbierten Strahlung nimmt in der Reihe NaAsSe_2 ($E_A = 1.7 \text{ eV}$), NaSbSe_2 ($E_A = 1.1 \text{ eV}$) und NaBiSe_2 ($E_A = 0.24 \text{ eV}$) ab. Für die Telluropnikogenate konnte keine Absorption über 0.2 eV beobachtet werden. Die gemessenen optischen Bandlücken E_A stimmen sehr gut mit der Farbe der Proben überein. Bis auf das orange NaAsS_2 und das dunkelrote NaAsSe_2 und NaSbS_2 sind alle anderen Verbindungen grau bis schwarz. Einzig für die Arsenverbindungen existieren bereits Literaturwerte. *Bera et al* bestimmten experimentell sehr ähnliche Werte für die optischen Bandlücken von NaAsS_2 ($\Delta E_{\text{opt}} = 2.23 \text{ eV}$) und NaAsSe_2-mP32 ($\Delta E_{\text{opt}} = 1.75 \text{ eV}$).^[33,34] Die gemessenen optischen Bandlücken sind deutlich größer als die impedanzspektroskopisch bestimmten Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeiten. Dies deutet darauf hin, dass die untersuchten I-V-VI₂-Halbleiter eine indirekte Bandlücke besitzen. Für NaSbTe_2 und KSbTe_2 wurde dies bereits durch DFT-Rechnungen in der Theorie bestätigt.^[148]

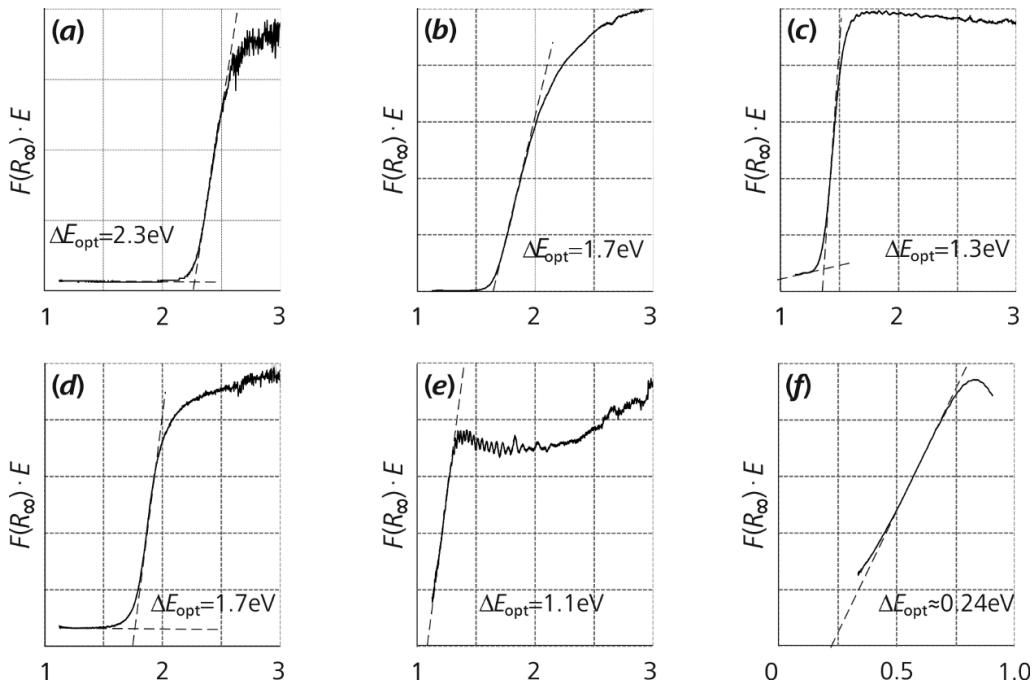


Abb. 47: Bis auf die Verbindungen NaPnTe_2 zeigen alle Verbindungen Absorption im Bereich $0.2 \text{ eV} \leq E \leq 3 \text{ eV}$. (a) NaAsS_2 -oP64, (b) NaSbS_2 -mC32 und (c) NaBiS_2 absorbieren Licht der Energie zwischen 2.3 und 1.3 eV. Kleinere Bandlücken wurden für (d) NaAsSe_2 , (e) NaSbSe_2 und (f) NaBiSe_2 beobachtet.

Die Verbindung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

6. Die Verbindung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

In älteren röntgenographischen Untersuchungen zum Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ von *Kuznetsov, Kanishcheva und Salov* wurde neben NaSbS_2 und Na_3SbS_3 eine dritte Phase beschrieben. Für diese Phase wurde die Zusammensetzung $\text{Na}_6\text{Sb}_4\text{S}_9$ angenommen.^[149] Die experimentellen Daten sind als Reflexdatei PDF-[27-637] hinterlegt. In eigenen früheren Arbeiten wurden Versuche unternommen, eine Verbindung dieser Zusammensetzung darzustellen und deren Kristallstruktur zu bestimmen.^[44] Röntgendiffraktometrische Untersuchungen zeigten, dass eine einphasige Probe erhalten wurde. Alle gemessenen Reflexe konnten der hexagonalen Phase $a = 14.503(3)$ Å, $c = 9.824(3)$ Å und $V = 1789.7(8)$ Å³ zugeordnet werden. Die Indizierung der Reflexe aus der PDF-[27-637] ergab eine identische Zelle mit $a = 14.481(7)$ Å, $c = 9.863(3)$ Å und $V = 1791(1)$ Å³. Eine Einkristallstrukturanalyse führte zur Zusammensetzung $\text{Na}_{1.13}\text{Sb}_{0.96}\text{S}_2$, welche allerdings eine Restelektronendichte von +0.021e aufwies.^[44] Sowohl die Röntgenbeugungsexperimente an einer Pulverprobe als auch am Einkristall waren in der damaligen Arbeit von unbefriedigender Qualität. Daher wurden diese beiden Experimente im Rahmen der aktuell vorliegenden Arbeit wiederholt, um ein passenderes Modell zu herzuleiten.

6.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

In vorangegangenen Arbeiten ist eine stöchiometrische 3:2-Mischung aus Na_2S und Sb_2S_3 in einer vierwöchigen Temperperiode bei 600 °C zu einem rotbraunen Produkt umgesetzt worden.^[150] Eine geringe Menge dieses Ansatzes wurde in eine Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0.3 mm unter Ar-Atmosphäre gefüllt, welche anschließend abgeschmolzen wurde. Es wurden mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung Intensitäten im Bereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 63^\circ$ gemessen. Sie sind in Abb. 48 dargestellt.

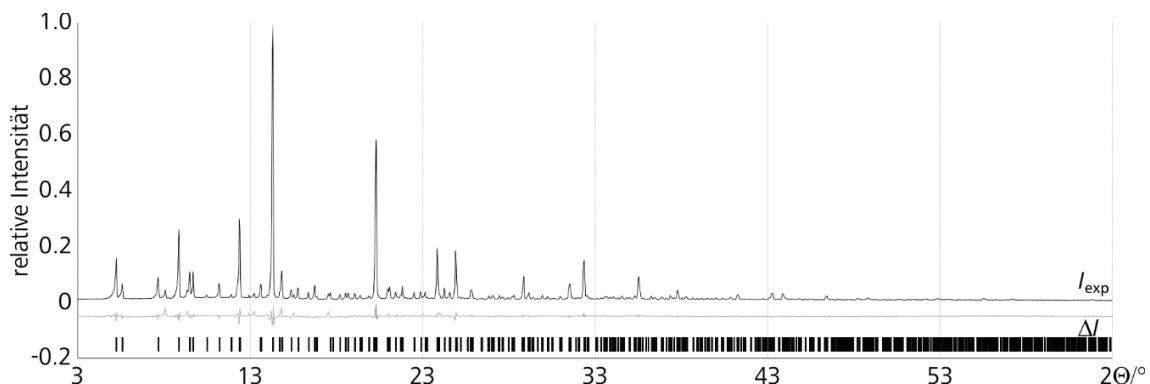


Abb. 48: Das mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$, der Differenzplot ΔI und die verfeinerten Reflexlagen.

Die $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung zeigt eine maximale Intensität I_{max} von 193141 Counts für den 312-Reflex. Bei vorherigen Untersuchungen mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung betrug I_{max} 2419 Counts. Die Zellparameter wurden mit JANA2006 auf $a = 14.519(1)$ Å, $c = 9.836(1)$ Å und $V = 1795.6(3)$ Å³ verfeinert ($R_P = 7.51$, $wR_P = 10.59$, GooF= 6.57). Die verfeinerten Parameter sind damit etwas größer als in der früheren Arbeit.

6.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallmessung durfte dankenswerter Weise an der *Fakulteta Za Kemijo In Kemijsko Tehnologijo* der *Univerza V Ljubljani* unter Aufsicht von *Prof. Anton Meden* mit einem *MOVA Oxford* Einkristalldiffraktometer durchgeführt werden. Ein roter Kristall wurde dazu in Öl auf die Spitze eines dünnen Glasfadens überführt und mit Kleber fixiert. Im Bereich von $5.636^\circ \leq 2\theta \leq 52.666^\circ$ wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 7578 Reflexe bei $T = 123$ K gemessen. Die Indizierung ergab eine Zelle mit $a = 14.4585(3)$ Å, $c = 9.7957(3)$ Å und $V = 1773.42(9)$ Å³ (809 unabhängige Reflexe, $R_{int} = 0.0264$). Die Symmetrie wurde mit *XPREP* bestimmt.^[61] Es waren die Auslöschungsbedingungen einer rhomboedrischen Zelle gegeben. Als Raumgruppe standen $R\bar{3}$ und $R3$ zur Auswahl. Die E -Statistik deutet auf die zentrosymmetrische Raumgruppe $R\bar{3}$ hin ($|E^*E-1| = 1.099$). Analog zur zurückliegenden Arbeit wurden als Strukturmodell die Atompositionen in Tab. 20 verwendet.^[44] Während Na1 die spezielle Lage 3a einnimmt, besetzen alle anderen Atome 18f-Lagen. Eine 18f- Lage wird dabei von Sb und Na mischbesetzt. In der früheren Arbeit konvergierte das Mischungsverhältnis auf dieser NaSb-Lage zu Na:Sb = 0.04:0.96. Für die resultierenden Zusammensetzung $\text{Na}_{1.13}\text{Sb}_{0.96}\text{S}_2$ beläuft sich die Gesamtladung auf +0.021e. Die Restelektronendichte der Verfeinerung betrugen +3.726 und -1.654 e·Å⁻³.^[44] In der aktuell vorliegenden Arbeit konvergierte das Mischungsverhältnis auf der NaSb-Lage auf Na:Sb = 0.0799:0.9201. Daraus ergibt sich eine elektroneutrale Zusammensetzung $\text{Na}_{1.247(9)}\text{Sb}_{0.9201(9)}\text{S}_2$. Die Formalladung von +0.007(9)e entspricht der Ungenauigkeit. Der Vergleich der Gütwerte in Tab. 21 zeigt, dass die Verfeinerung der neueren Messung ein passenderes Strukturmodell liefert. Alle R -Werte konnten deutlich reduziert werden ($R = 0.0224$, $wR = 0.0493$, $R_{all} = 0.0232$, $wR_{all} = 0.0499$). Die Restelektronendichte beträgt nun +1.528 und -0.832 e·Å⁻³. Neben $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ existiert auch eine isotype lithiumhaltige Verbindung, für die Huber kürzlich die identische Zusammensetzung $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ bestimmen konnte.^[124]

Die Verbindung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

Tab. 20: Atomkoordinaten, Besetzungs faktoren und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} für $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ ($T = 123$ K). Für die Verfeinerung der Besetzungs faktoren a_i der Mischlage NaSb wurde die Gleichung $a_i[\text{Na}] = 1 - a_i[\text{Sb}]$ verwendet.

Atom	a_i	Wyck.	x	y	z	$U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$
Na1	1	3a	0	0	0	0.0227(6)
Na2	1	18f	0.30430(8)	0.22783(7)	-0.0054(1)	0.0246(3)
NaSb	0.0799 Na 0.9201(9) Sb	18f	0.11897(2)	0.17699(2)	0.32935(2)	0.02536(6)
S1	1	18f	0.16859(5)	0.04761(5)	0.19394(7)	0.0224(1)
S2	1	18f	0.23756(5)	0.32571(5)	0.18855(7)	0.0257(2)

Tab. 21: Kristallographische Daten zu $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ im Vergleich zu Daten^[a] einer früheren Arbeit.^[44]

Verbindung	$\text{Na}_{1.247}\text{Sb}_{0.9201(9)}\text{S}_2$	$\text{Na}_{1.13}\text{Sb}_{0.964}\text{S}_2^{[a]}$
Farbe	rot	rot
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	204.65	207.48
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$
T / K	123(2)	123(2)
$a / \text{\AA}$	14.4585(3)	14.4715(9)
$c / \text{\AA}$	9.7957(3)	9.7977(7)
$V / \text{\AA}^3 (Z=18)$	1773.42(9)	1777.0(2)
$\rho_{\text{cal}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.449	3.490
Diffraktometer	<i>Oxford MOVA</i>	<i>Oxford Gemini</i>
$\lambda (\text{MoK}\alpha) / \text{\AA}$	0.71073	0.71073
$\mu (\text{MoK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	7.557	7.678
$d_{\text{min}} \times d_{\text{mid}} \times d_{\text{max}} / \text{mm}^3$	0.099 x 0.146 x 0.195	-
Absorptionskorrektur	analytisch, 13 Flächen ^[151]	numerisch
2 Θ -Bereich	$5.64^\circ \leq 2\Theta \leq 52.67^\circ$ $-17 \leq h \leq 18$ $-18 \leq k \leq 18$ $-12 \leq l \leq 12$	$5.64^\circ \leq 2\Theta \leq 57.68^\circ$ $-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-14 \leq l \leq 14$
Parameter	42 ^[a]	41
gemessene Reflexe	7578	5785
unabhg. Reflexe, $R_{\text{int}} / \%$	809, 2.64	1352, 3.35
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	784	1268
$R, wR (I > 2\sigma(I)) / \%$	2.24, 4.93	3.17, 6.98
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \%$	2.32, 4.99	3.43, 7.16
GooF	1.113	1.105
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.528, -0.823	3.726, -1.654
Extinktion	0.00054(2)	-

^[a] In der aktuellen Arbeit wurde die Extinktion als zusätzlicher Parameter verfeinert.

Die Verbindung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

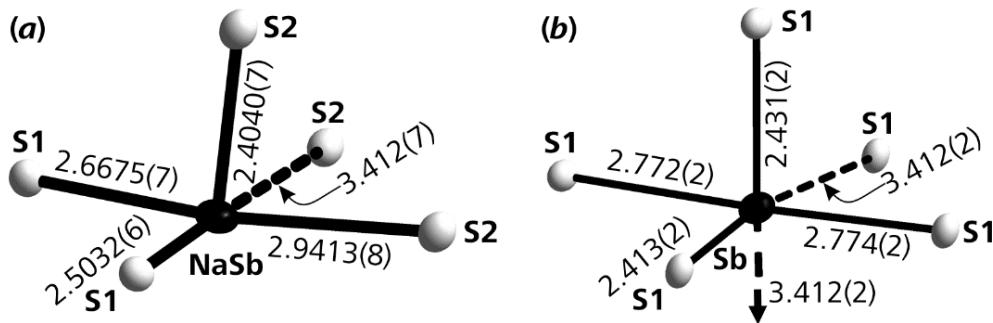


Abb. 49: (a) In $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ bilden NaSb und vier benachbarte S-Atome eine $(\text{NaSb})\text{S}_4E$ -Einheit, wobei das freie $4s^2$ -Elektronenpaar E von Sb in Richtung der unkoordinierten Seite zeigt. Ein zusätzliches S-Atom befindet sich in der erweiterten Koordinationssphäre $d(\text{Sb-S}) = 3.412(2)$ Å (b) In $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ werden ähnliche interatomare Abstände beobachtet. Allerdings befindet sich in der erweiterten Koordinationssphäre ein zweites S-Atom.

Die NaSb -Lage wird in $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ ähnlich koordiniert, wie in $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$. In $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ wird das Sb-Atom von einem stark verzerrten Oktaeder aus S-Atomen umgeben. In $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ wird die Koordination von NaSb um ein S-Atom reduziert (Abb. 49). Die drei kürzeren Abstände $d(\text{NaSb-S})$ betragen zwischen 2.4040(7) und 2.6675(7) Å. Ein weiteres S-Anion befindet sich im Abstand von 2.9413(8) Å zu NaSb . In der erweiterten Koordinationssphäre um NaSb befindet sich schließlich im Abstand von 3.412(7) Å ein fünftes S-Atom. Die Winkel $\alpha(\text{S-NaSb-S})$ verhalten sich in $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ ähnlich wie $\alpha(\text{S-Na-S})$ in $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$. Sie variieren zwischen 83.17(2) und 97.24(2)°.

Die quadratischen Grundflächen dieser $(\text{NaSb})\text{S}_5$ -Pyramiden sind über gemeinsame Ecken zu Kuboktaedern verknüpft. Die freien $4s^2$ -Elektronenpaare von Sb zeigen dabei in Richtung der Kuboktaeder-Zentren, welche sich auf Wyckoff-Lagen 3b (1/3, 2/3, 1/3) und (0, 0, 1/2) befinden.

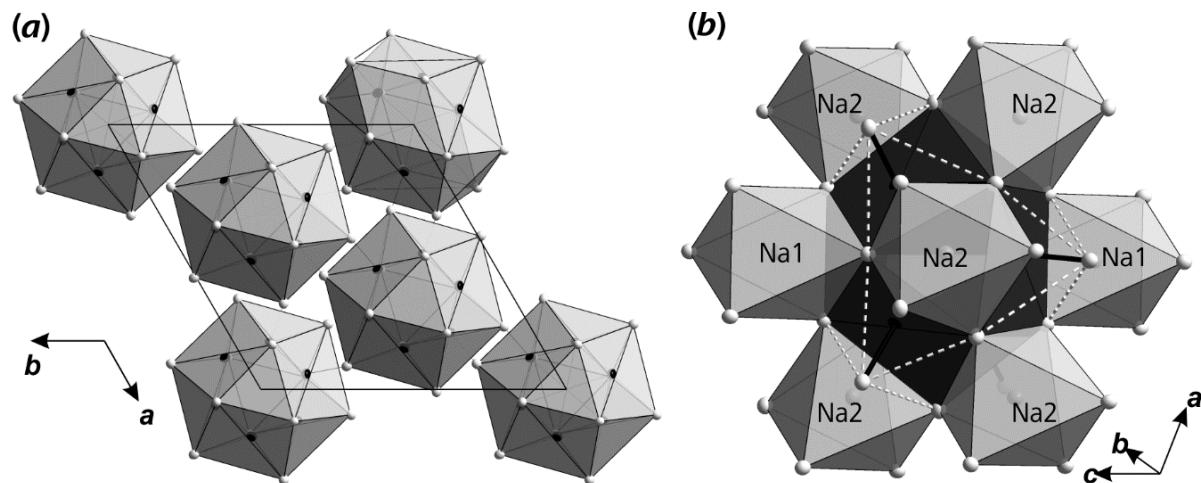


Abb. 50: (a) Die quadratischen Grundflächen von sechs $(\text{NaSb})\text{S}_5$ -Pyramiden bilden in $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ kuboktaedrische Lücken. (b) Ein einzelner Kuboktaeder wird über seine acht Dreiecksflächen mit acht NaS_6 -Oktaedern flächenverknüpft. Die Kanten der $(\text{NaSb})\text{S}_5$ -Pyramiden sind weiß gestrichelt.

Die Verbindung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

Für $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ wurde mit dem Programm *IVTON* das Volumen der Kuboktaederlücke in von 274.0 \AA^3 berechnet.^[152] In der isotopen Verbindung $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ ist das entsprechende Kuboktaedervolumen mit 257 \AA^3 um etwa 6 % kleiner. Dies kann damit begründet werden, dass der Kuboktaeder über seine Dreiecksflächen mit acht Na_1S_6 -Oktaedern verknüpft ist. Diese Oktaederflächen sind in $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ größer als in $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$, weil die Abstände $d(\text{Na1-S}) = 2.8891(6) \text{ \AA}$ in diesen Oktaedern länger als $d(\text{Li1-S}) = 2.62 \text{ \AA}$ sind.^[124] Das Zentrum der Na_1S_6 -Einheit durchlaufen vier C_3 -Achsen, weswegen dieses Motiv eine ideale oktaedrische Geometrie aufweist. Eine leichte Verzerrung zeigen dagegen die Na_2S_6 -Oktaeder. Darin variieren die Abstände $d(\text{Na2-S})$ von $2.812(2)$ bis $2.984(2) \text{ \AA}$. Ein Na_1S_6 -Oktaeder wird von sechs Na_2S_6 -Oktaedern über gemeinsame Kanten verknüpft. Die so gebildeten Na_7S_{24} -Einheiten sind in $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ in der hexagonalen Stapelfolge *ABC* angeordnet.

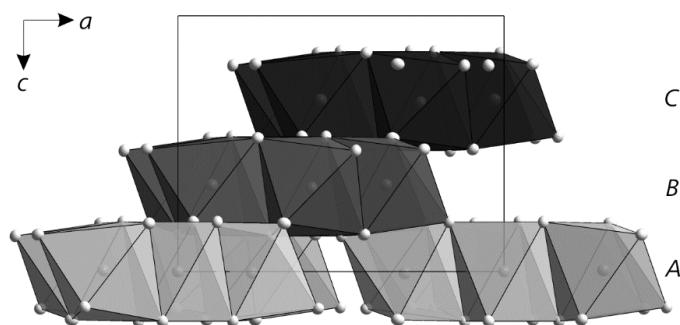


Abb. 51: Der Blick in b -Richtung zeigt die schichtartige Anordnung von Na_7S_{24} -Einheiten. In c -Richtung entspricht sie einer *ABC*-Stapelfolge.

6.3 Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

Aussagen zur Leitfähigkeit von $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ wurden schon in einer früheren Arbeit getroffen. Demnach ist die Verbindung im Bereich von $330 \text{ K} \leq T \leq 570 \text{ K}$ ein Halbleiter und zeigt keine ionische Leitung. Die Werte für den Realwiderstand R wurden damals aus Nyquist-Auftragungen bestimmt, wobei R als derjenigen x -Achsenabschnitt definiert wurden, bei denen die Halbkreis die x -Achse schneiden.^[44]

In der aktuellen Arbeit wurden die Spektren mit dem Programm *Thales Flink* ausgewertet. Dabei wird die gemessene Phase durch Parametern eines Ersatzschaltbildes beschrieben. Dieses besteht aus einer Parallelschaltung eines Widerstands R_b und eines *CP*-Elements CPE_b . Die Parallelschaltung ist in Serie zu einem zweiten Kondensator geschaltet. Die gemessenen Impedanzen Z und die Phasen φ sind in Abb. 52 gegen die Messfrequenz ω aufgetragen. Die Messung weist keinerlei Artefakte oder Störungen auf, weswegen ein Serienfit durchgeführt wurde. Die Verbindung weist bei $T = 330 \text{ K}$ einen Widerstand von $R_b = 9.82 \text{ G}\Omega$ auf. Dieser

Widerstand fällt mit steigender Temperatur T . Bei $T = 570 \text{ K}$ wurde ein Widerstand von $R_b = 357 \text{ k}\Omega$ gemessen, was einer spezifischen Leitfähigkeit von $2.80 \cdot 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$ entspricht. Aus der Steigung der *Arrhenius*-Auftragung wurde eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0.73 \text{ eV}$ ermittelt. Der Vergleich zwischen den erhaltenen Werten σ_{spez} aus dem Fit der Ersatzschaltung und der Auswertung der älteren Arbeit zeigt, dass erstere Methode systematisch um den Faktor 10 höhere Leitfähigkeiten generiert. In der älteren Arbeit wurde beispielsweise für $T = 570 \text{ K}$ ein Wert von $1.8 \cdot 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$ erhalten.^[44] Die Aktivierungsenergie bleibt mit 0.72 eV unverändert. Die *Arrhenius*-Auftragung für $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ ist in Abb. 53a dargestellt. Die Verbindung zeigt im Vergleich zu $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ nur geringfügige Unterschiede. Für beide Verbindungen konnten in *Nyquist*-Auftragungen keine ionischen Beiträge nachgewiesen werden. Es handelt sich um Halbleiter, deren Unterschiede in Struktur und chemischer Zusammensetzung keine signifikanten Auswirkungen auf das elektrische Verhalten haben.

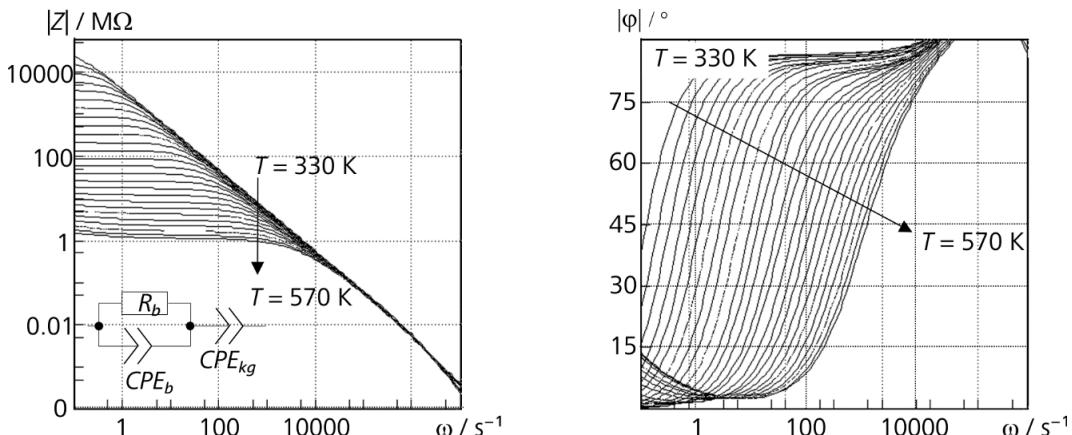


Abb. 52: Sowohl der Verlauf der Impedanz Z , als auch der Phasenverlauf φ zeigen zwischen 300 mHz und 10 MHz einen stetigen Verlauf. Der Gesamtwiderstand ist über 10 kHz unabhängig von T . Fast identisches Verhalten zeigt $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$.

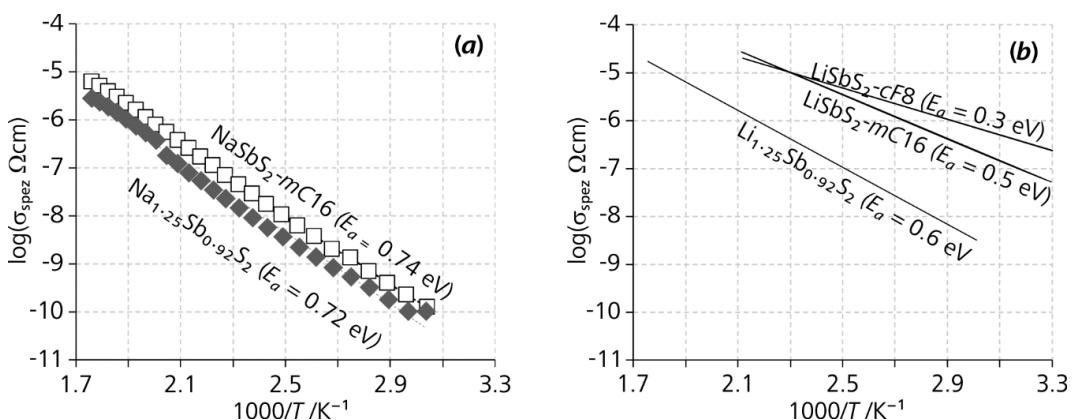


Abb. 53: (a) $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ (=◆) besitzt die gleiche Aktivierungsenergie wie NaSbS_2 (=□). (b) Die isotype Lithiumverbindung $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ zeigt einen fast identischen Verlauf für $\log\sigma_{\text{spez}}$ wie $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$. Die beiden Phasen von LiSbS_2 zeigen dagegen eine deutlich höhere Leitfähigkeiten.^[124]

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

7. Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

7.1 Strukturen bekannter Verbindungen $M_3\text{PnQ}_3$

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 sind Teil einer umfangreichen Stoffgruppe $M_3\text{PnQ}_3$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{O, S, Se, Te}$), welcher bisher 22 bekannte Verbindungen angehören. Obwohl die beteiligten Elemente bis zu fünf unterschiedlichen Perioden des Periodensystems der chemischen Elemente angehören, kristallisieren sie mit Ausnahme von Li_3AsS_3 , Li_3SbS_3 , Na_3BiO_3 und K_3BiO_3 im kubischen Na_3AsS_3 -Strukturtyp, welcher erstmals von *Palazzi* anhand der gleichnamigen Verbindung beschrieben wurde.^[28] Zeitgleich erschien ein Bericht von *Sommer* und *Hoppe* über weitere Thioantimonate und Thioarsenate der Alkalimetalle Na und K.^[153] Entsprechende Thio- und Oxoantimonate und Bismutate der schwereren Alkalimetalle Rb und Cs wurden insbesondere von *Röhr* und Mitarbeitern sowie *Jansen* und *Zoche* untersucht.^[154-157] Mehrere Arbeiten von *Bronger*, *Donike* und *Schmitz* bieten eine Übersicht über alle bekannten Selenidopnikogenate mit Ausnahme von Na_3SbSe_3 .^[29,158-160] Letzteres wurde jüngst von *Pompe* und *Pfitzner* vorgestellt.^[26] Die Vielfalt der Telluridometallate ist ähnlich wie für die erwähnten Oxoverbindungen weniger ausgeprägt. Bisher sind nur Na_3SbTe_3 , K_3SbTe_3 und K_3BiTe_3 bekannt.^[161-163] Als einziger Vertreter des Na_3AsS_3 -Strukturtyps enthält Tl_3SbSe_3 kein Alkalimetall. Der Gitterparameter $a = 9.435 \text{ \AA}$ von Tl_3SbSe_3 entspricht in etwa dem Mittel der Gitterparameter von Na_3SbSe_3 und K_3SbSe_3 .^[164] Die Gitterparameter der bisher bekannten Vertreter des Na_3AsS_3 -Strukturtyps sind in Tab. 22 zusammengestellt. Trotz aller Vielfältigkeit ist die Variabilität von Vertretern des Na_3AsS_3 -Typs hinsichtlich kleinerer Ionenradien eingeschränkt. Li_3AsS_3 und Li_3SbS_3 kristallisieren ebenso in ihrem eigenen Strukturtyp wie die Oxbismutate Na_3BiO_3 und K_3BiO_3 .^[156,165,166] Verbindungen größerer Ionen $\text{Pn} = \text{Bi}^+$ oder $\text{Q} = \text{Te}^{2-}$ tendieren während ihrer Synthese zur Bildung von NaPnQ_2 , welche in einer sehr stabilen Variante des NaCl -Strukturtyps kristallisieren. Dies beobachtete *Zhou et al.* etwa in Untersuchungen zur Stabilität von Na_3SbTe_3 .^[162] Eigene Versuche zur Darstellung von Na_3BiS_3 und Verbindungen der hypothetischen Zusammensetzung „ Na_3BiSe_3 “ sowie „ Na_3BiTe_3 “ bestätigten dies. Es wurden nur Gemische von Na_2Se und NaBiSe_2 bzw. Na_2Te und NaBiTe_2 erhalten. Im folgenden Abschnitt werden physikalische und optische Eigenschaften der bisher unbekannten Verbindung Na_3BiS_3 diskutiert. Dabei handelt es sich um das erste Thiobismutat, welches im Na_3AsS_3 -Typ kristallisiert und neben NaBiS_2 die einzige ternäre Verbindung im System Na-Bi-S ist.^[115]

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($Pn = \text{As, Sb, Bi}$; $Q = \text{S, Se}$)

Tab. 22: Bekannte Vertreter des Na_3AsS_3 -Strukturtyps und deren Zellparameter a / Å.

	$M = \text{Na}$	$M = \text{K}$	$M = \text{Rb}$	$M = \text{Cs}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Q} \end{array}$		K_3SbO_3 8.352(5) ^[154]		Cs_3SbO_3 9.137(1) ^[154] Cs_3BiO_3 9.2086(8) ^[157]
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Q} \end{array}$	Na_3AsS_3 8.566(2) ^[28] Na_3SbS_3 8.7026(5) ^[25] Na_3BiS_3 8.67941(2) ^[a]	K_3AsS_3 9.37(4) ^[153] K_3SbS_3 9.4721(7) ^[155]	Rb_3SbS_3 9.8228(5) ^[155]	Cs_3SbS_3 10.2592(5) ^[155]
$\begin{array}{c} \text{Se} \\ \parallel \\ \text{Q} \end{array}$	Na_3AsSe_3 8.952(3) ^[29] Na_3SbSe_3 9.0227(2) ^[26]	K_3AsSe_3 9.710(1) ^[29] K_3SbSe_3 9.790(3) ^[159] K_3BiSe_3 9.771(5) ^[158]	Rb_3SbSe_3 10.152(3) ^[159] Rb_3BiSe_3 10.161(3) ^[158]	Cs_3SbSe_3 10.592(5) ^[159] Cs_3BiSe_3 10.853(3) ^[158]
$\begin{array}{c} \text{Te} \\ \parallel \\ \text{Q} \end{array}$	Na_3SbTe_3 9.617(1) ^[161]	K_3SbTe_3 10.393(3) ^[167] K_3BiTe_3 10.369(3) ^[163]		

^[a] diese Arbeit

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

7.2 Darstellung der Verbindungen Na_3PnQ_3

Die Synthese von Na_3SbQ_3 ($\text{Q}=\text{S, Se}$) erfolgte aus Mischungen der binären Edukte Na_2Q und Sb_2Q_3 im stöchiometrischen Verhältnis 3:1. Diese wurden in graphitierte SiO_2 -Ampullen gefüllt und unter Vakuum abgeschmolzen. Die Umsetzung zu Na_3SbS_3 erfolgte innerhalb von sieben Tagen bei 870 K bzw. zehn Tagen bei 723 K im Fall von Na_3SbSe_3 .^[25,26] Die Synthese von Na_3AsQ_3 ($\text{Q}=\text{S, Se}$) erfolgte aus Mischungen von Na_2Q , As und Q im stöchiometrischen Verhältnis 3:2:3, welche über drei Tage bei 673 K getempert wurden.^[153] Die Heiz- und Kühlraten betrugen jeweils 1 K/min. Die Verbindungen zersetzen sich an Luft unter Bildung von H_2Q .

Na_3BiS_3 konnte dagegen auf diesem Wege nicht phasenrein dargestellt werden. Ähnlich wie von *Lin* und *Miller* für die Verbindung Na_3SbTe_3 berichtet, zeigt auch Na_3BiS_3 die Tendenz, sich in die stabileren Phasen Na_2S und NaBiS_2 zu zersetzen.^[161] Die Synthese von phasenreinem Na_3SbTe_3 gelang *Zhou et al* mit einer *Kenwood* Mikrowelle (900 W). Die Elemente wurden dabei innerhalb von 1.5 Minuten vollständig umgesetzt. Die erreichte Endtemperatur der Probe wurden dabei aber nicht genannt.^[168] In eigenen Versuchen unter Verwendung einer *Siemens*-Mikrowelle (950 W, 2450 Mhz) konnten Na, Bi, und S nicht zur Reaktion gebracht werden.

Die Synthese aus Na_2S und Bi_2S_3 in einem Graphittiegel, der in einer evakuierten SiO_2 -Ampulle eingeschmolzen wurde, führte für Synthesetemperaturen von 573 K, 673 K, 773 K, 823 K und 873 K neben der Hauptphase Na_3BiS_3 immer auch – trotz Abschreckens der Probe – zu den Nebenphasen Na_2S und NaBiS_2 . Für niedrigere Synthesetemperaturen wurden für Na_2S niedrigere Reflexintensitäten im Verhältnis zu NaBiS_2 beobachtet. Für 673 K waren Reflexe von Na_2S nicht zu beobachten. Der Einsatz an einem zehn prozentigen Überschuss an Na_2S konnte zusätzlich die Reflexintensität an NaBiS_2 verringern. Eine phasenreine Probe Na_3BiS_3 konnte jedoch nicht dargestellt werden.

7.3 Röntgenpulverdiffraktometrie zu Na_3PnQ_3 ($\text{Pn}=\text{As, Sb}$; $\text{Q}=\text{S, Se}$)

Zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung wurden Na_3AsSe_3 und Na_3SbS_3 in Glaskapillaren ($\varnothing = 0.3$ mm) mit einem *Stoe Stadi P* Diffraktometer in Debye-Scherrer Geometrie vermessen. Na_3AsS_3 und Na_3SbSe_3 wurden in Mineralöl zwischen Mylarfolien aufgetragen und mit einem *Huber G670* Diffraktometer untersucht. Mit einer Ausnahme wurden alle Proben mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung im Bereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ untersucht. Aufgrund

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

starker Untergrundintensität bei Verwendung von $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung wurde im Fall von Na_3AsSe_3 mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessen und Intensitäten im Bereich $4.5^\circ \leq 2\Theta \leq 40.5^\circ$ detektiert. Die Daten wurden unter Verwendung des Programms *JANA2006* einer *Rietveld*-Verfeinerung unterzogen.^[56] Die beobachteten Intensitäten I_{exp} und die Differenzplots ΔI sind in Anhang 15.5.1 aufgetragen. Dabei wurden die Reflexprofile mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion beschrieben.^[169] Die Asymmetrie der mit dem *Stoe Stadi P* gemessenen Reflexe wurde mit dem Fundamentalparameteransatz korrigiert^[49]. Die axiale Divergenz des Strahls des *Huber G670* wurde mit der *Finger-Cox-Jephcoat*-Methode beschrieben.^[53] Durch die *Rietveld*-Analyse konnten die Atomkoordinaten inklusive isotroper Auslenkungsparameter U_{iso} aller Atome verfeinert werden. Für die Verfeinerung der U_{iso} der Na-Atome wurden die Gleichungen

$$U_{\text{iso}}[\text{Na2}] = U_{\text{iso}}[\text{Na1}] \text{ und } U_{\text{iso}}[\text{Na3}] = U_{\text{iso}}[\text{Na1}]$$

eingeführt. Als Startmodell wurde der Datensatz *ICSD* #645 von Na_3AsS_3 genutzt.^[153] Die verfeinerten Strukturdaten sind in Abschnitt 15.5.2 zusammengefasst. Sie werden für die später folgende Geometrieanalyse der Koordinationspolyeder eingesetzt.

Tab. 23: Kristallographische Daten von Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb; Q} = \text{S, Se}$) für $T = 293$ K.

Verbindung	Na_3AsS_3	Na_3SbS_3	Na_3AsSe_3	Na_3SbSe_3
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	240.1	286.9	380.8	427.6
Farbe	gelb	graugelb	gelb	orange
Raumgruppe			$P2_13$	
$a / \text{\AA}$	8.56621(1)	8.6981(9)	8.9136(5)	9.007(3)
$V / \text{\AA}^3$ ($Z=4$)	628.588(3)	658.1(1)	708.21(6)	730.6(4)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.5368	2.8958	3.5712	3.8874
Diffaktometer	<i>Huber G670</i>	<i>Stoe Stadi P</i>	<i>Stoe Stadi P</i>	<i>Huber G670</i>
$\lambda / \text{\AA}$	1.540598	1.540598	0.70926	1.540598
2θ -Bereich	$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$	$4.5^\circ \leq 2\theta \leq 40.5^\circ$	$10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
Parameter	33	15	15	30
Untergrundfkt.	12 <i>Legendre-Polynom</i>	6 <i>Legendre-Polynome</i>	6 <i>Legendre-Polynome</i>	12 <i>Legendre-Polynome</i>
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Gauß</i>	<i>Gauß</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Asymmetriekorrektur	axiale Divergenz	Fundamental- Parameter	Fundamental- Parameter	axiale Divergenz
$R_p, wR_p / \%$	1.71, 2.66	2.91, 3.99	1.03, 1.36	3.04, 4.43
$R_{\text{obs}}, wR_{\text{obs}} / \%$	3.57, 4.45	5.38, 4.54	4.98, 3.41	2.76, 334
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \%$	3.68, 4.45	5.98, 4.66	8.55, 3.82	2.94, 3.35
GooF	1.04	1.24	1.31	1.84

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

7.4 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchung an Na_3BiS_3

Für die Strukturanalyse konnten in den Ansätzen keine geeigneten Kristalle an Na_3BiS_3 gefunden werden. Stattdessen wurden zwei Röntgendiffraktogramme einer Pulverprobe aufgenommen. Die feingemörserte Probe wurde dazu unter Argon in eine Glaskapillare ($\varnothing = 0.3$ mm) gefüllt. Die Messung erfolgte mit einem *Stoe Stadi P* Diffraktometer in Debye-Scherrer Anordnung. Unter Einsatz zweier Messwellenlängen $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.540598$ Å und $\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0.70921$ Å wurden zwei Diffraktogramme aufgenommen. Für die $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung wurden Intensitäten im Bereich $10^\circ \leq 2\Theta \leq 123.385^\circ$ detektiert. Mit einer Schrittweite von 0.015° wurden insgesamt 7560 Messpunkte erzeugt. Die Intensitäten betragen zwischen 981 und 100900 Counts (Belichtungszeit 75 s/Schritt). Für die $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung wurden Intensitäten im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 56.240^\circ$ detektiert. Die Intensitäten der 3417 Messpunkte betragen zwischen 11722 und 53472 Counts (Belichtungszeit 90 s/Schritt).

In Abschnitt 2.1.3 wurde die Durchführung der Profilverfeinerung mit *JANA2006* an einem Standardmaterial Si *NIST* 640 durchgeführt. Die *Rietveld*-Verfeinerungen an Realproben werden allerdings häufig durch verschiedene Effekte erschwert, deren Berücksichtigung anhand der Probe Na_3BiS_3 erläutert werden soll. Dazu zählt die Anwesenheit einer Fremdphase, die im vorliegenden Fall NaBiS_2 entspricht. Die Intensitäten der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung müssen bedingt durch Probenabsorption korrigiert werden, während die Intensitäten der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung auf Grund von Transmissionseffekten korrigiert werden müssen. Zum Qualitätsvergleich beider Messungen wurden zunächst die Profile beider Diffraktogramme unabhängig voneinander verfeinert, und die verfeinerten Strukturen von Na_3BiS_3 miteinander verglichen. Wurden wie im vorliegenden Fall von einer Probe zwei Diffraktogramme mit unterschiedlichen Messwellenlängen angefertigt, können diese zwei Datensätze simultan verfeinert werden. Dadurch können Vorteile beider Strahlungen ausgenutzt werden. Dies wäre im Fall der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung die bessere Auflösung der Reflexe und im Fall der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung die mögliche Berücksichtigung einer größeren Zahl an Reflexen. Prinzipiell lassen sich zum Beispiel Neutronen- oder Synchrotrondaten, Daten von Labordiffraktometern, Einkristalldaten oder Daten von Elektronenbeugung miteinander kombinieren.^[170-172] Der letzte Abschnitt beschäftigt sich mit der Frage, ob relevante Unterschiede zwischen den Strukturdaten existieren, welche mit dem frei zugänglichen Programm *JANA2006* verfeinert wurden und denjenigen, welche mit dem kommerziellen Programm *TOPAS ACADEMIC* erhalten wurden.^[56,173]

Die Verbindungen $\mathbf{Na_3PnQ_3}$ ($Pn = \mathbf{As, Sb, Bi}$; $Q = \mathbf{S, Se}$)

7.4.1 Profilverfeinerung der $CuK\alpha_1$ -Messung unter Verwendung von JANA2006^[56]

Für die *Rietveld*-Verfeinerung der $CuK\alpha_1$ -Messung wurden Werte im Bereich $12^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$ berücksichtigt. Die Untergrundkorrektur erfolgte durch ein *Legendre*-Polynom 15. Ordnung. Unter Annahme der Isotypie zu Na_3SbS_3 wurden dessen Strukturdaten als Startmodell gewählt.^[174] Die dadurch eingeführten Symmetriebedingungen minimierten von Beginn an die Zahl freier Parameter. Dadurch wird der Verfeinerungsprozess sowohl stabilisiert als auch beschleunigt. Die Fundamentalparameter ($R_p = 260 \text{ cm}$, $R_s = 320 \text{ cm}$, $X_L = 12 \text{ mm}$, $S_L = 8 \text{ cm}$, $P_L = 4 \text{ mm}$) wurden zur Beschreibung der axialen Strahldivergenz fixiert. Die Halbwertsbreite *FWHM* der Reflexe von Na_3BiS_3 wurden durch die *Pseudo-Voigt*-Funktion mit den Parametern G_{siz} , G_{str} , L_{siz} und L_{str} beschrieben. Nach der Nullpunktskorrektur konvergierte der Gitterparameter von Na_3BiS_3 zu $a = 8.6823(2) \text{ \AA}$.

Verbleibende Reflexe konnten durch NaBiS_2 ausnahmslos beschrieben werden, dessen Gitterparameter zu $a = 5.7697(2) \text{ \AA}$ verfeinert wurde. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis aus 5.2.1 überein ($a = 5.7692 \text{ \AA}$). Die Halbwertsbreiten der Reflexe von NaBiS_2 wurden durch eine *Lorentz*-Funktion mit den Parametern L_{siz} und L_{str} beschrieben. Die Gütefaktoren beliefen sich auf $R_p = 0.0184$ und $wR_p = 0.0238$. Nach Verfeinerung der Profilparameter wurden diese zunächst fixiert und der Skalenfaktor verfeinert.

Anschließend wurden die Strukturparameter beider Phasen verfeinert. Die Koordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} aller Lagen der Phase Na_3BiS_3 wurden frei verfeinert. Für NaBiS_2 wurden nur der isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} der Mischlage NaBi frei verfeinert. Sowohl die mischbesetzte Lage NaBi als auch S befinden sich auf speziellen Lagen, weswegen keine Lageparameter verfeinert wurden. Der isotrope Auslenkungsparameter von S wurde auf einen Wert von $U_{iso} = 0.02 \text{ \AA}^2$ fixiert. ΔI zeigt nach Verfeinerung der Strukturparameter eine systematische Abweichung zwischen I_{exp} und I_{cal} .

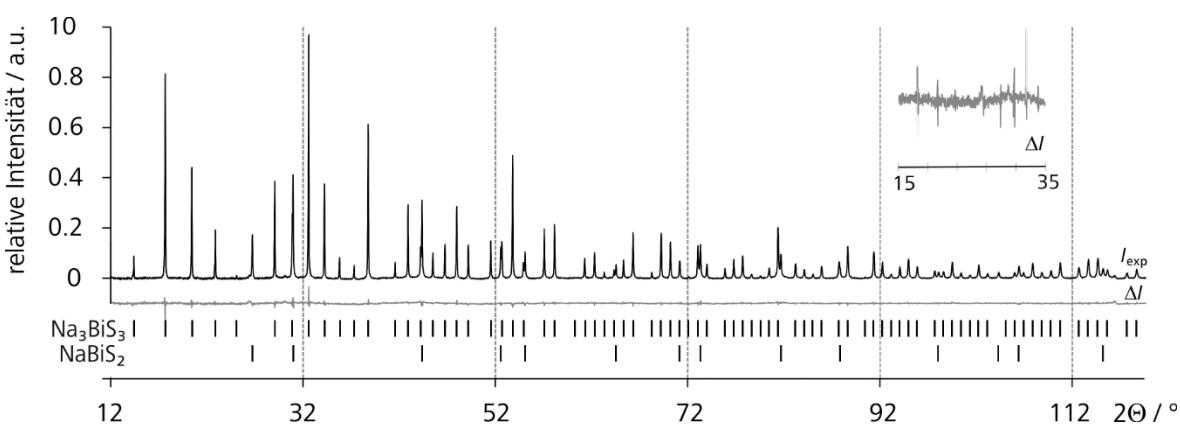


Abb. 54: Die mit $CuK\alpha_1$ -Strahlung gemessenen Intensitäten I_{exp} , der Differenzplot ΔI und die Reflexlagen der Hauptphase Na_3BiS_3 und der Nebenphase NaBiS_2 .

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

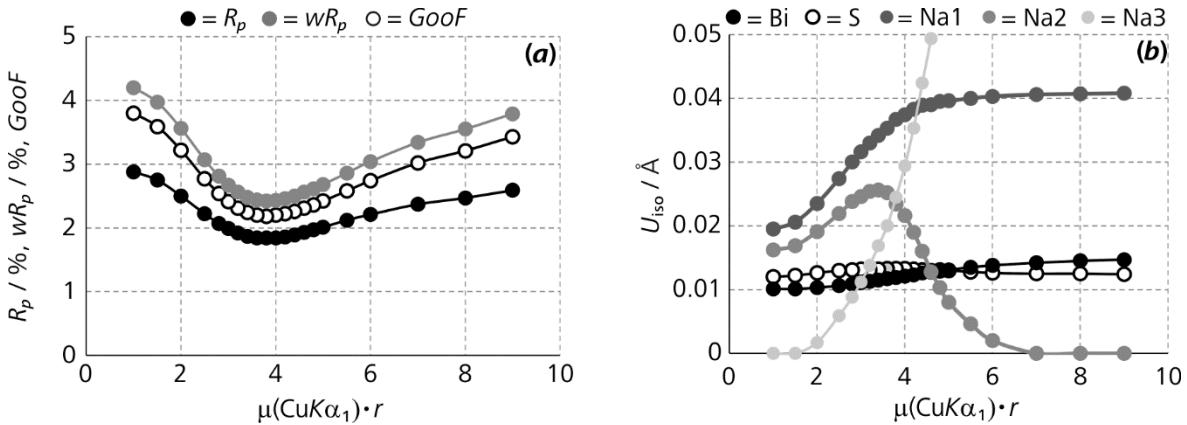


Abb. 55: Die Veränderung des Absorptionskoeffizienten μ hat signifikanten Einfluss auf die Gütefaktoren der Verfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung. (a) R_p (\bullet), wR_p (\bullet) und $GooF$ (\circ) zeigen ein Minimum für $\mu \cdot r = 3.8$. (b) Die Auslenkungsparameter U_{iso} der schwereren Atome Bi (\bullet) und S (\circ) werden schwächer von μ beeinflusst, als die Parameter U_{iso} von Na1 (\bullet), Na2 (\bullet) und Na3 (\bullet).

Im Bereich kleiner Winkel 2Θ sind die Werte für I_{exp} niedriger als I_{cal} . Im Bereich $35^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$ ist I_{exp} dagegen höher als I_{cal} . Ab $2\Theta > 85^\circ$ gilt wiederum $I_{exp} < I_{cal}$. Die Auslenkungsparameter U_{iso} der Phase Na_3BiS_3 nehmen teils negative Werte an. Um dieses Verhalten zu korrigieren, muss der Intensitätsverlust berücksichtigt werden, den der Strahl während des Passierens der Probe erleidet. Die experimentellen Einflussfaktoren dieses Effektes sind die Probendicke r , der Absorptionskoeffizient der Probe μ und der Dichtekorrekturfaktor $\rho_{korr} = \rho_{exp}/\rho_{cal}$. Letzterer ist der Koeffizient aus der tatsächlichen Schüttichte ρ_{exp} des Pulvers in der Kapillare und der röntgenographischen Dichte ρ_{cal} . Da für Pulverproben immer $\rho_{korr} < 1$ gilt, ist der effektive Absorptionskoeffizient μ_{eff} niedriger als der theoretische Wert μ :

$$\mu_{eff} = \mu \cdot \rho_{korr} = \mu \cdot \frac{\rho_{exp}}{\rho_{cal}}$$

Der Wert für $\mu_{eff} \cdot r$ wurde iterativ bestimmt. Er wurde sukzessive verändert, bis die Gütwerte ein Minimum und U_{iso} physikalisch sinnvolle Werte annahmen. Die Abhängigkeiten der Gütefaktoren und der Auslenkungsparameter aller Atome von $\mu \cdot r$ sind in Abb. 57 aufgetragen. R_p , wR_p und $GooF$ zeigen für die Verfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung ein gemeinsames Minimum bei $\mu \cdot r = 3.8$. Unter Berücksichtigung des Durchmessers der Glaskapillare von $2r = 0.3$ mm ergibt sich für den Absorptionskoeffizienten der Probe $\mu = 25 \text{ mm}^{-1}$. Der Wert entspricht nur 40% des theoretischen Absorptionskoeffizienten, da die Schüttichte ρ_{exp} von Na_3BiS_3 in der Kapillare deutlich niedriger ist als röntgenographische Dichte ρ_{cal} der Verbindung. Nach Korrektur der Intensitäten konnten im weiteren Verlauf die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} aller Atome verfeinert werden. Im letzten Schritt

Die Verbindungen $\mathbf{Na_3PnQ_3}$ ($Pn = \mathbf{As, Sb, Bi}$; $Q = \mathbf{S, Se}$)

wurden alle Profil- und Strukturparameter gemeinsam verfeinert ($R_p = 0.0184$, $wR_p = 0.0238$ und $GooF = 0.0215$). Die Gitterparameter von $\mathbf{Na_3BiS_3}$ betragen schließlich $a = 8.6823(2)$ Å und $a = 5.7697(1)$ Å für $\mathbf{NaBiS_2}$.

7.4.2 Profilverfeinerung der $\mathbf{MoK\alpha_1}$ -Messung unter Verwendung von JANA2006^[56]

Es wurden Messwerte im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 56^\circ$ berücksichtigt. Die Untergrundkorrektur erfolgte durch ein *Legendre*-Polynom 15. Ordnung. Zur Verfeinerung der Profilparameter und der Strukturparameter wurde in identischer Weise verfahren, wie bereits für die $\mathbf{CuK\alpha_1}$ -Messung beschrieben. Die stark ausgeprägte Asymmetrie wurde durch identische Fundamentalparameter beschrieben, die bereits für die $\mathbf{CuK\alpha_1}$ -Messung verwendet wurden. Der Gitterparameter von $\mathbf{Na_3BiS_3}$ wurde zu $a = 8.6839(7)$ Å verfeinert. Die Differenz zwischen a aus der Verfeinerungen der $\mathbf{CuK\alpha_1}$ - und der $\mathbf{MoK\alpha_1}$ -Messung beträgt 0.0016 Å. Für $\mathbf{Na_3BiS_3}$ beträgt der Absorptionskoeffizient für $\mathbf{MoK\alpha_1}$ -Strahlung 28 mm⁻¹. Für die Probe mit der Schüttdichte von $0.40 \cdot \rho_{\text{cal}}$ reduziert sich der Absorptionskoeffizient auf $\mu_{\text{eff}} = 11$ mm⁻¹. Daraus ergibt sich für $\mu_{\text{eff}} \cdot r$ ein Wert von 1.7. Die verfeinerten Auslenkungsparameter U_{iso} sind identisch zum Ergebnis aus der $\mathbf{CuK\alpha_1}$ -Messung.

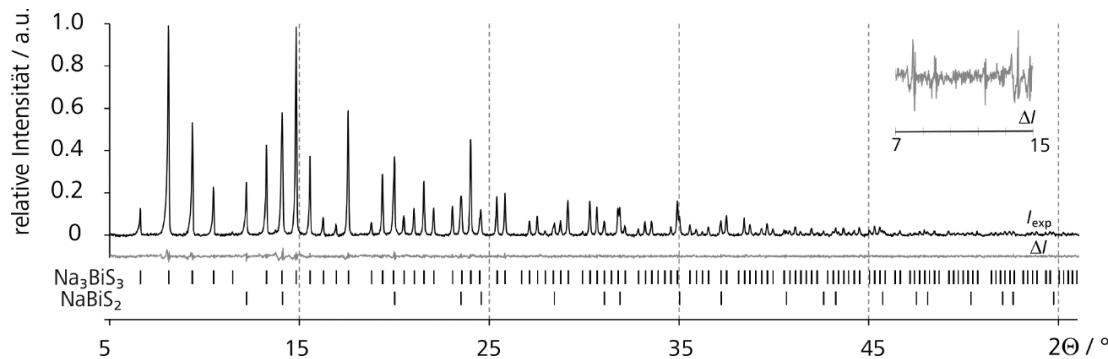


Abb. 56: Die mit $\mathbf{MoK\alpha_1}$ -Strahlung gemessenen Intensitäten I_{exp} , der Differenzplot ΔI und die Reflexlagen der Hauptphase $\mathbf{Na_3BiS_3}$ und der Nebenphase $\mathbf{NaBiS_2}$.

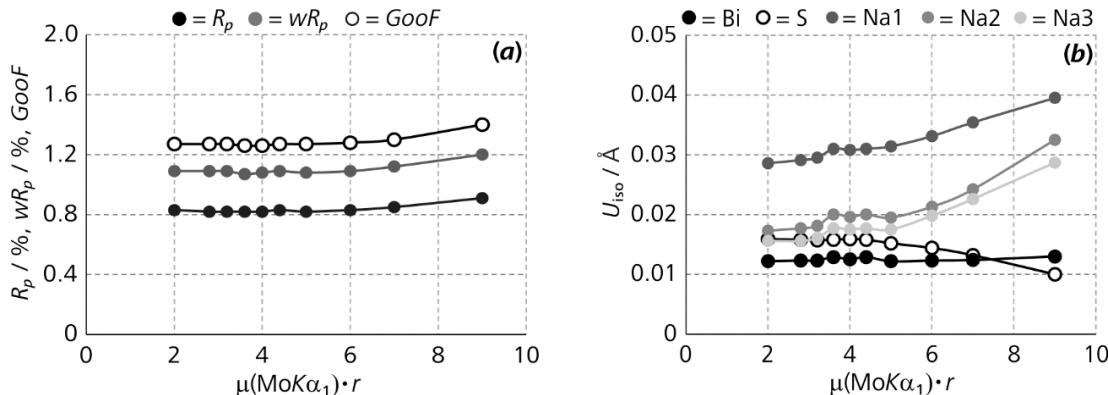


Abb. 57: (a) Die Gütwerte R_p (=●), wR_p (=●) und $GooF$ (=○) zeigen keine große Abhängigkeit von $\mu \cdot r$. (b) Die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} der Lagen Bi (=●) und S (=○) werden schwächer von μ beeinflusst als die Parameter U_{iso} von Na1 (=●), Na2 (=●) und Na3 (=○).

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

7.4.3 Simultanverfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung und der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung unter Verwendung von JANA2006^[56]

Die Profile beider Messungen wurden in den genannten 2Θ -Bereich simultan verfeinert. Für diesen Fall setzt JANA2006 die Zellparameter a und Strukturparameter für beide Datensätze als identisch voraus. Standen 93 Reflexe aus der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung und 129 Reflexe aus der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung zur Verfügung, um jeweils 46 Parameter zu verfeinern, stehen bei einer simultanen Verfeinerung beider Messungen insgesamt 222 Reflexe zur Verfügung. Das höhere Reflex-Parameter-Verhältnis einer simultanen Verfeinerung erhöht die Genauigkeit der zu verfeinernden Strukturparameter. Die Koordinaten der Na-Lagen lassen sich beispielsweise bei simultaner Verfeinerung beider Datensätze bis zur vierten Nachkommastelle verfeinern, während bei separater Verfeinerung schon die dritte Nachkommastelle fehlerbehaftet ist. Außerdem können in der simultanen Verfeinerung auch die anisotropen Auslenkungs-parameter aller fünf Atomlagen zu sinnvollen Werte frei verfeinert werden (siehe 15.5.2).

Bei einer simultanen Verfeinerung beider Messungen musste zudem eine Verschiebung der 2Θ -Werte berücksichtigt werden, welche auf die Probentransparenz zurückzuführen ist. Dieser Effekt äußert sich besonders bei Verwendung von $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung in Form hoher Intensitäten im Differenzplot des 111-Reflexes. Bei separater Verfeinerung der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung kann dieser Fehler durch Verfeinerung der Nullpunktverschiebung $\Delta 2\Theta$ und dem Zellparameter a ausreichend minimiert werden. Da aber bei simultaner Verfeinerung der Parameter a für beide Messungen als identisch vorausgesetzt wird, werden zusätzliche Parameter benötigt, um die Reflexlagen zu korrigieren.

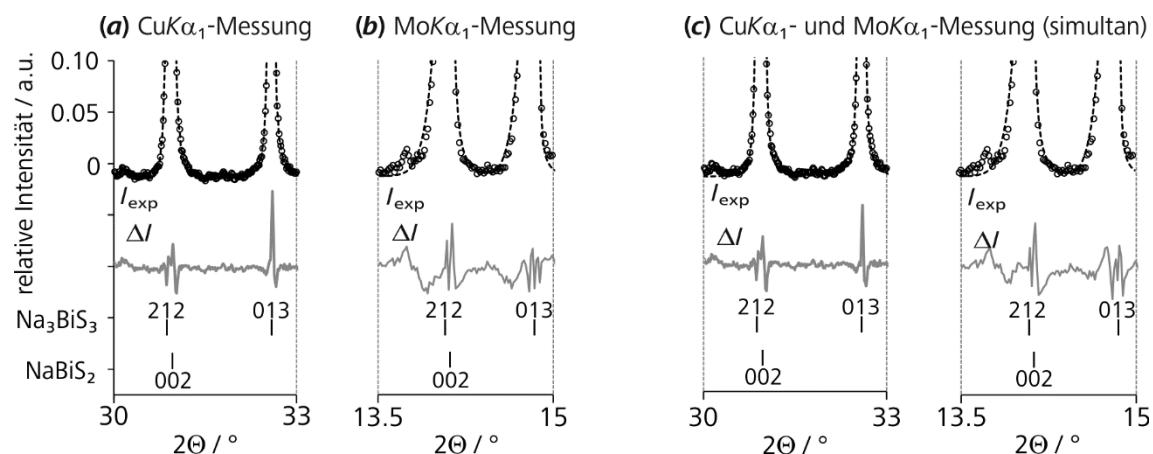


Abb. 58: (a) Die separate Verfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung zeigt für den 013-Reflex im Differenzplot ΔI hohe Intensität (b) Die separate Verfeinerung der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung zeigt für denselben Reflex eine deutlich niedrigere Intensität ΔI . Dafür werden die Reflexe 212 und 002 weniger passend beschrieben. (c) Die Differenzplots ΔI der simultanen Verfeinerung beider Messungen zeigen im Vergleich zu den separaten Verfeinerungen nur geringe Unterschiede.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

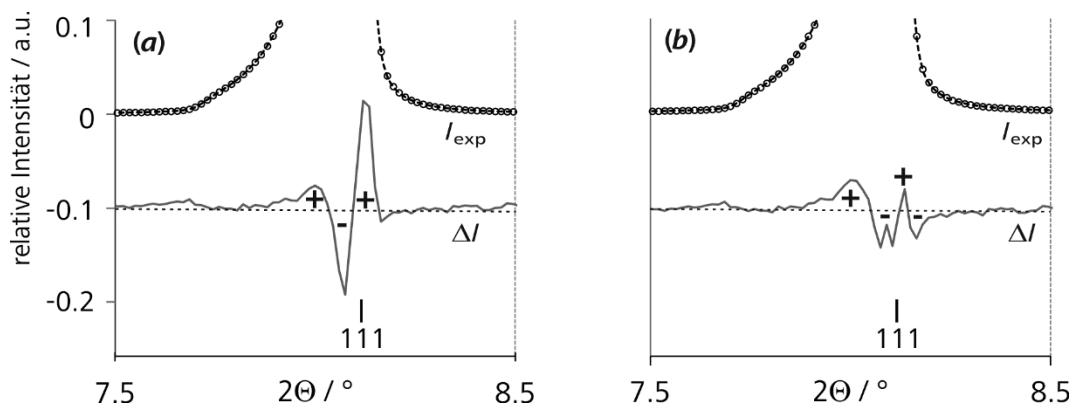


Abb. 59: (a) Probentransparenz und Defokussierung der Probe führen zu einer zusätzlichen systematischen Nullpunktverschiebung. Verfeinert man die $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung simultan zur $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung ohne Berücksichtigung dieser Verschiebung, erhält man ein $(+/-+)$ -Profil im Differenzplot ΔI des 111-Reflexes der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung. (b) Eine Korrektur nach *Sabine* minimiert die Intensitäten im Differenzplot ΔI deutlich.^[175]

Für diesen Fall ist in *JANA2006* die Verfeinerung der Parameter $\Delta 2\Theta_{\text{sysin}}$ und $\Delta 2\Theta_{\text{syscos}}$ vorgesehen, welche als Teil eines analytischen Ausdrucks nach *Sabine et al* die Nullpunktverschiebung beschreiben.^[175] Die systematische Nullpunktverschiebung in Abhängigkeit von $\sin(2\Theta)$ wird durch die Probentransparenz verursacht. Der Effekt fällt für $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung wegen höherer Probentransparenz stärker aus ($\Delta 2\Theta_{\text{sysin}} = 0.020^\circ$) als für die $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung ($\Delta 2\Theta_{\text{sysin}} = -0.014^\circ$). Die systematische Nullpunktverschiebung in Abhängigkeit von $\cos(2\Theta)$ wird durch Defokussierung der Kapillare verursacht und ist vor allem bei niedrigen Beugungswinkeln zu beobachten.^[176] Die *Sabine*-Korrektur hat jedoch nur einen geringen Einfluss auf den Gitterparameter a oder Strukturparameter.

Tab. 24: Die Berücksichtigung der Probentransparenz durch die *Sabine*-Korrektur führt zu einem etwas größeren Gitterparameter a und deutlich niedrigeren Gütefaktoren.

Messung	ohne <i>Sabine</i> -Korrektur		mit <i>Sabine</i> -Korrektur	
	$\text{CuK}\alpha_1$	$\text{MoK}\alpha_1$	$\text{CuK}\alpha_1$	$\text{MoK}\alpha_1$
$\Delta 2\Theta / ^\circ$	-0.0040(1)	0.0018(1)	-0.0444(7)	0.018(1)
$\Delta 2\Theta_{\text{sysin}} / ^\circ$	-	-	-0.0141(4)	0.0202(8)
$\Delta 2\Theta_{\text{syscos}} / ^\circ$	-	-	-0.0428(8)	-0.9(1)
$a / \text{\AA}$		8.6793(1)		8.6811(1)
$R_p, wR_p / \%$		1.56, 2.14		1.38, 1.92
GooF		2.13		1.91

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Tab. 25: Ergebnisübersicht der separaten Verfeinerung der Datensätze aus der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung und der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung und der simultanen Verfeinerung beider Datensätze mit JANA2006.^[56]

Datensatz	$\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.540598 \text{ \AA}$	$\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0.71073 \text{ \AA}$	$\lambda(\text{CuK}\alpha_1), \lambda(\text{MoK}\alpha_1)$ simultan
	Na_3BiS_3	NaBiS_2	Na_3BiS_3
$a / \text{\AA}$	8.6823(2)	5.7708(2)	8.6811(1)
$V / \text{\AA}^3$	654.50(2)	192.181(7)	653.840(1)
Masseanteil ω	0.754(4)	0.246(5)	0.7537(9) 0.723(2)
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Lorentz</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Profilparameter	24		24
Strukturparameter	9		22
Skalierung, Phasenanteil	3		3
Reflexe	93		129 222
Reflexe / Parameter	93 / 9 = 2.0		222 / 22 = 3.7
2θ -Verschiebung / °	-0.087(5)	0.0080(1)	
$x[\text{Na}1], x[\text{Na}2], x[\text{Na}3]$ ^[a]	0.571(3), 0.060(3), 0.817(2)	0.571(1), 0.058(1), 0.8192(8)	0.5713(7), 0.0594(6), 0.8165(4)
$R_p, wR_p / \%$	1.84, 2.38	0.81, 1.07	1.38, 1.91
$R_{\text{obs}}, wR_{\text{obs}} / \%$	1.29, 1.65	1.35, 1.71	1.33, 1.72 ($\text{CuK}\alpha_1$) 2.71, 2.02 ($\text{MoK}\alpha_1$)
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \%$	1.30, 1.65	1.35, 1.71	1.35, 1.72 ($\text{CuK}\alpha_1$) 1.33, 1.72 ($\text{MoK}\alpha_1$)
GooF	2.15	1.25	1.90

[a] Die Atomkoordinaten $x[\text{Na}1], x[\text{Na}2]$ und $x[\text{Na}3]$ sind im Na_3AsS_3 -Strukturtyp die einzigen zu verfeinernden Strukturparameter.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Tab. 26: Ergebnisübersicht der separaten Verfeinerung der Datensätze aus der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung und der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung und der simultanen Verfeinerung beider Datensätze mit *TOPAS ACADEMIC*.^[173]

Datensatz	$\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.540598 \text{ \AA}$	$\lambda(\text{MoK}\alpha_1) = 0.70926 \text{ \AA}$	$\lambda(\text{CuK}\alpha_1), \lambda(\text{MoK}\alpha_1)$ simultan
	Na_3BiS_3	NaBiS_2	Na_3BiS_3
$a / \text{\AA}$	8.68070(4)	5.76966(3)	8.6800
$V / \text{\AA}^3$	654.131(9)	192.066(3)	653.992
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Profilparameter	18	18	36
Strukturparameter	10	12	14
Skalierungsfaktoren	2	2	2
Reflexe	93	129	222
Reflexe / Strukturparameter	93 / 10 = 9.3	129 / 12 = 11	222 / 14 = 16
2θ -Verschiebung $\partial\theta / {}^\circ$	0.008(2)	0.0012(2)	
$x[\text{Na}1], x[\text{Na}2], x[\text{Na}3]^{\text{[a]}}$	0.5756(6), 0.0573(6), 0.8187(4)	0.5808(6), 0.045(1), 0.826(1)	0.5692(6), 0.0676(6), 0.8180(2)
$R_p, wR_p / \%$	2.05, 2.84	0.86, 1.16	1.59, 2.35
GooF	2.56	1.36	2.34

[a] Die Atomkoordinaten $x[\text{Na}1]$, $x[\text{Na}2]$ und $x[\text{Na}3]$ sind im Na_3AsS_3 -Strukturtyp die einzigen zu verfeinernden Lageparameter.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

7.4.4 Profilverfeinerung unter Verwendung von TOPAS ACADEMIC^[173]

Es wurden drei Verfeinerungen vorgenommen. Die beiden Datensätze der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung und der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung wurden sowohl separat als auch simultan verfeinert. Die 2θ -Bereiche und die Anzahl an Parametern zur Untergrundkorrektur sind identisch mit jenen, die für die Verfeinerung mit *JANA2006* gewählt wurden. Ebenso wurden zur Beschreibung der axialen Divergenz der Reflexprofile dieselben Fundamentalparameter R_p , R_s , X_L , S_L , P_L gewählt. Die Halbwertsbreite der Reflexe beider Phasen wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion beschrieben. Im Unterschied zu *JANA2006* können mit *TOPAS ACADEMIC* einige zusätzliche Parameter zur Verfeinerung freigegeben werden. Für die Messungen an Na_3BiS_3 wurde das Emissionsprofil der $\text{CuK}\alpha_1$ - und $\text{MoK}\alpha$ -Quelle verfeinert. Zur exakten Beschreibung der axialen Strahldivergenz wurde die Probenlänge S_L frei verfeinert. Außerdem wurde die äquatoriale Divergenz des Sekundärstrahls mit drei weiteren Parametern beschrieben. Dabei handelt es sich um den Detektionsbereich des *MYTHEN* 1K Detektors ($R_{S_w} = 18.93^\circ$), die äquatoriale Divergenz des Primärstrahls und die Probenbreite ($P_w = 0.3$ mm). Die Verfeinerung der äquatorialen Divergenz des Primärstrahls konvergierte in allen drei Verfeinerungen zu Werten $< 0.01^\circ$. Durch Probentransparenz verursachte Verschiebung des 2θ -Beugungswinkels und die Absorptionskorrektur wurde durch den analytischen Ausdruck von *Sabine et al.* berücksichtigt.^[175]

Die mit *TOPAS ACADEMIC* verfeinerten Gitterparameter a der drei Datensätze stimmen sowohl untereinander, als auch mit jenen Werten gut überein, die mit *JANA2006* verfeinert wurden (vergleiche dazu Tab. 25 und Tab. 26). Trotz einer zufriedenstellenden Profilanpassung (Abb. 60), weichen die verfeinerten Atomkoordinaten der Na-Lagen der

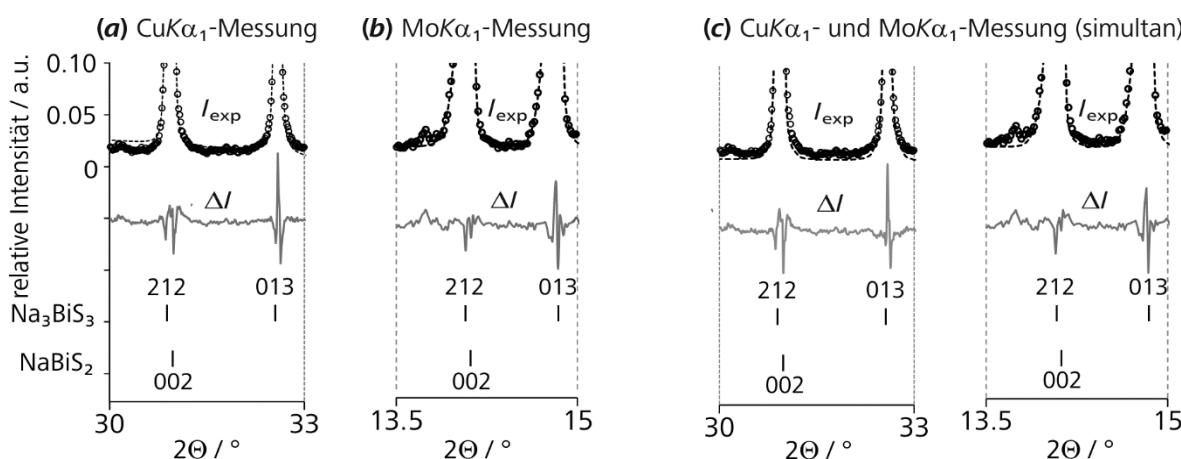


Abb. 60: Die Ausschnitte zeigen die Reflexe 212 und 013 der Hauptphase Na_3BiS_3 und den 002-Reflex der Nebenphase NaBiS_2 . Der Differenzplot ΔI der separaten Verfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung (a) und der simultanen Verfeinerung (b) ähnelt sehr stark dem Ergebnis von *JANA2006*. Die Profile der Differenzreflexe für die separate Verfeinerung der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung (c) und der Simultanverfeinerung (d) fallen bei Verwendung von *TOPAS ACADEMIC* im Vergleich zu *JANA2006* wesentlich schmäler aus.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Cu $K\alpha_1$ - und Mo $K\alpha_1$ -Messungen auffallend stark voneinander ab (Tab. 26). Im Vergleich zu den Werten aus der Strukturverfeinerung mit *JANA2006* zeigen die Werte der Cu $K\alpha_1$ -Messung größere Übereinstimmung. Ein weiterer Unterschied zwischen den Ergebnissen beider Programme ist, dass mit *TOPAS ACADEMIC* die isotropen Auslenkungsparameter bei separater Verfeinerung nicht unabhängig voneinander verfeinert werden konnten. Folgende Gleichungen wurden eingeführt:

$$U_{iso}[\text{Na}2] = U_{iso}[\text{Na}1] \text{ und } U_{iso}[\text{Na}3] = U_{iso}[\text{Na}1]$$

Diese Einschränkung wurde bei simultaner Verfeinerung beider Datensätze nicht benötigt. Als Gütefaktoren der simultanen Verfeinerung erhält man $R_p = 1.59$ und $wR_p = 2.35$. Diese Faktoren sind somit etwas höher, als diejenigen, die aus der entsprechenden Verfeinerung mit *JANA2006* erhalten werden. Als Grundlage der folgenden Diskussion über die strukturellen Eigenschaften von Na_3BiS_3 werden daher die Strukturdaten verwendet, welche aus der simultanen Verfeinerung beider Messungen durch *JANA2006* hervorgehen. Die daraus resultierenden kristallographischen Daten sind in Tab. 27 zusammengefasst.

7.4.5 Die instrumentelle Auflösung der Cu $K\alpha_1$ -und Mo $K\alpha_1$ -Messung

Nach *Caglioti et al* kann die Auflösung eines Röntgendiffraktometers mit der Funktion der instrumentellen Auflösung bestimmt werden, welche die Form

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2(2\theta) - V \cdot \tan(2\theta) + W$$

besitzt.^[177] Um sie zu bestimmen, werden die Halbwertsbreiten der Reflexe beider simultan verfeinerten Datensätze gegen 2θ aufgetragen. Die Werte für $FWHM$ wurden aus der Profilansicht von *JANA2006* ausgelesen. Da die Messgeometrie an beiden Diffraktometern nahezu identisch ist, und für beide Messungen dieselbe Probe verwendet wurde, zeigen die $FWHM$ beider Messungen eine nahezu identische Abhängigkeit von 2θ (Abb. 61). Dies gilt auch als Indikator dafür, dass die Profilparameter für beide Messungen zu sinnvollen und in sich stimmigen Werten verfeinert worden sind.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

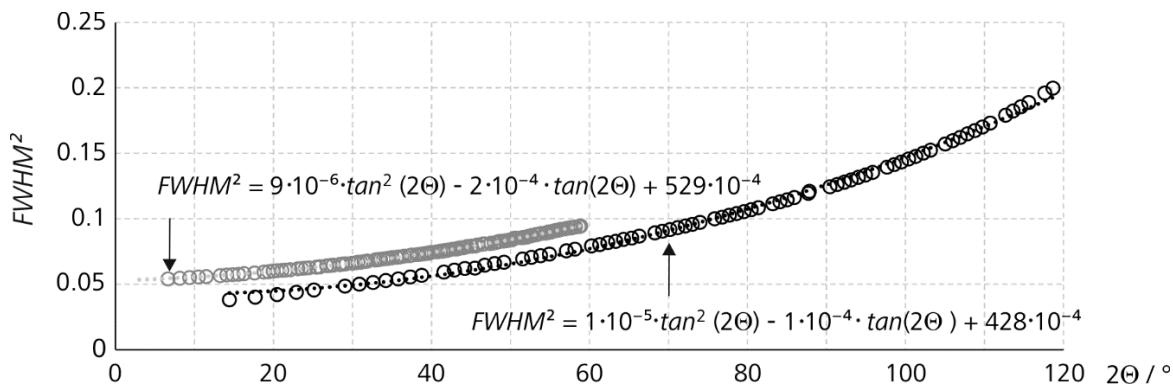


Abb. 61: Die 2θ -Abhängigkeit der Halbwertsbreiten $FWHM$ der gemessenen Reflexe für $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (=○) und $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung (=●) zeigen eine sehr große Übereinstimmung.

Tab. 27: Kristallographische Daten von Na_3BiS_3 aus der simultanen *Rietveld*-Verfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ - und $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung für $T = 293$ K unter Verwendung von *TOPAS ACADEMIC*.

Verbindung	Na_3BiS_3	
Molare Masse M / g·mol ⁻¹	374.13	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$P\bar{2}13$	
a / Å	8.6811(1)	
V / Å ³ , Z	654.219(4)	
ρ_{calc} / g·cm ⁻³	3.7985	
Diffraktometer	<i>STOE STADI P Mythen 1 K, Ge(111)-Monochromator</i>	
Fundamentalparameter ^[a]	$R_p = 260$ cm, $R_s = 320$ cm, $RS_w = 0.015^\circ$, $X_L = 12$ mm, $S_L = 8$ cm, $P_L = 4$ mm	
λ / Å	1.540598	0.70926
μ / mm ⁻¹	62.554	27.718
2θ -Bereich	$12.505^\circ \leq 2\theta \leq 119.995^\circ$	$5.000^\circ \leq 2\theta \leq 56.240^\circ$
Schrittweite / °	0.015	0.015
Anzahl gemessener Punkte	7560	3417
Parameter	74	74
Profilfunktion	<i>Pseudo-Voigt</i>	<i>Pseudo-Voigt</i>
Untergrundkorrektur	15 <i>Legendre-Polynome</i>	15 <i>Legendre-Polynome</i>
Absorptionskorrektur		
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \%$	1.40, 1.76	
$R_p, wR_p / \%$	1.38, 1.92	
GooF	1.91	

^[a] Diffraktometerradien R_p , R_s , Kanalbreite RS_w , Länge Strahlquelle X_L , Detektorhöhe S_L , Probenlänge P_L

7.5 Der $\mathbf{Na_3AsS_3}$ -Strukturtyp am Beispiel $\mathbf{Na_3BiS_3}$

Die Verbindung $\mathbf{Na_3BiS_3}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_13$ mit der Gitterkonstante $a = 8.6811(1)\text{\AA}$ und dem Zellvolumen $653.84(1) \text{ \AA}^3$. Damit ist die Zelle zwar 4 % größer als jene von $\mathbf{Na_3AsS_3}$, aber 1 % kleiner als die Zelle von $\mathbf{Na_3SbS_3}$ (siehe Tab. 22). Die Kationen nehmen die Wyckoff-Lage $4a$ ein, während sich S auf einer $12b$ -Lage befindet. Die verfeinerten Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} sind in Tab. 28 aufgelistet. Eine Übersicht der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} ist in Tab. 29 gegeben.

Die Struktur von $\mathbf{Na_3BiS_3}$ besteht aus zwei unterschiedlichen Strukturmotiven. Dabei handelt es sich zum einen um trigonale $\mathbf{BiS_3}$ -Pyramiden und zum anderen um verzerrte $\mathbf{NaS_6}$ -Oktaeder. Die Abstände zwischen Bi und den drei benachbarten S-Atomen sind äquivalent und betragen $d(\text{Bi-S}) = 2.544(1) \text{ \AA}$. Sie sind um 0.33 \AA kürzer als die Summe der Ionenradien von Bi (1.17 \AA) und S (1.7 \AA), welche 2.87 \AA beträgt.^[78] Die Summe der kovalenten Radien von Bi (1.5 \AA) und S (0.94 \AA) beträgt dagegen 2.44 \AA .^[7] Es ist daher anzunehmen, dass die Wechselwirkungen zwischen Bi und S hauptsächlich kovalenter Natur sind. In $\mathbf{Bi_2S_3}$ nehmen die drei kürzesten Abstände einen Mittelwert von 2.67 \AA ein.^[92] Auch in $\mathbf{Cu_3BiS_3}$ sind die Abstände $d(\text{Bi-S})$ mit durchschnittlich 2.59 \AA deutlich länger.^[178] Kürzere Abstände wurden dagegen in $\mathbf{K_2CuBiS_3}$ beobachtet (2.36 \AA).^[179] Berücksichtigt man die übernächste Koordinationssphäre, nehmen drei weitere S-Atome zu Bi einen Abstand von $d_{sec}(\text{Bi-S}) = 3.552(2) \text{ \AA}$ ein. In $\mathbf{Cu_3BiS_3}$ beträgt $d_{sec}(\text{Bi-S}) 3.59 \text{ \AA}$.^[180] Der Winkel $\alpha(\text{S-Bi-S})$ lässt ebenfalls auf einen kovalenten Anteil an Bi-S-Wechselwirkungen schließen. Mit einem Wert von $96.56(8)^\circ$ ist dieser deutlich größer als 90° , aber eben auch bedeutend kleiner als der ideale Tetraeder-Winkel.

Die oktaedrische Koordination um Na durch S ist für die jeweiligen Lagen unterschiedlich stark ausgeprägt. Sechs S-Atome koordinieren jede Na-Lage in zwei unterschiedlichen Abständen. Die Abstände $d(\text{Na1-S})$ betragen $2.874(6)$ und $3.073(6) \text{ \AA}$. Längere Abstände sind für $d(\text{Na3-S})$ zu beobachten. Sie betragen $2.943(4)$ und $3.198(4) \text{ \AA}$. Den kürzesten Abstand von $2.852(6) \text{ \AA}$ weist der $\mathbf{Na_2S_6}$ -Oktaeder auf. Der längere Abstand $d(\text{Na2-S})$ beträgt $3.124(6) \text{ \AA}$. Die verzerrten $\mathbf{NaS_6}$ -Oktaeder auf drei verschiedene Arten mit den trigonalen $\mathbf{BiS_3}$ -Einheiten verknüpft. Der $\mathbf{Na1S_6}$ -Oktaeder wird über gemeinsame Kanten von drei zweizähnigen $\mathbf{BiS_3}$ -Liganden koordiniert. Der $\mathbf{Na3S_6}$ -Oktaeder wird ausschließlich von sechs einfachen Liganden über gemeinsame Ecken verknüpft.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 28: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ für Na_3BiS_3 aus der Rietveld-Verfeinerung für 293 K.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Na1	4a	0.5711(7)	x	x	0.020(1)
Na2	4a	0.0605(6)	x	x	0.025(2)
Na3	4a	0.8172(4)	x	x	0.034(1)
Bi	4a	0.29305(4)	x	x	0.0125(2)
S	12b	0.0122(2)	0.2481(3)	0.3637(3)	0.015(1)

Tab. 29: Anisotrope atomare Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für Na_3BiS_3 bei $T = 293$ K.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Na1	0.020(2)	U_{11}	U_{11}	0.006(2)	U_{12}	U_{12}
Na2	0.025(3)	U_{11}	U_{11}	-0.001(2)	U_{12}	U_{12}
Na3	0.034(2)	U_{11}	U_{11}	-0.008(2)	U_{12}	U_{12}
Bi	0.0125(3)	U_{11}	U_{11}	-0.0013(2)	U_{12}	U_{12}
S	0.0104(1)	0.019(2)	0.014(1)	-0.003(1)	0.008(1)	0.006(1)

Na_2S_6 wird neben drei einfachen Liganden über eine Fläche mit einem dreizähnigen Liganden verknüpft. Je höher zahnig ein Ligand ist, desto stärker werden die Winkel $\alpha(\text{S}-\text{Bi}-\text{S})$ gestaucht. Die geringsten Abweichungen von den idealen oktaedrischen Winkeln 90° und 180° zeigen $\alpha(\text{S}-\text{Na3}-\text{S})$, dessen Werte zwischen $81.3(1)^\circ$ und $163.1(1)^\circ$ betragen. Der durch zweizähnige Liganden koordinierte Na_1S_3 -Oktaeder enthält Winkel von $79.6(2)^\circ$ bis $159.1(2)^\circ$. Die größte Verzerrung wird schließlich für Na_2S_6 beobachtet, dessen Winkel durch den dreizähnigen Liganden auf bis zu $75.1(1)^\circ$ und $160.9(2)^\circ$ gestaucht werden.

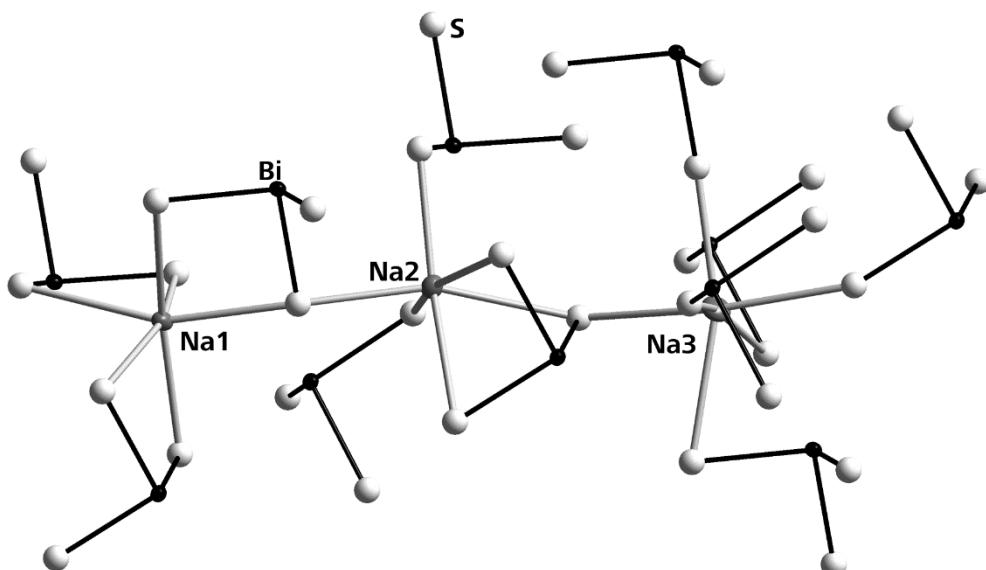


Abb. 62: Jeder der drei Koordinationspolyeder um Na wird auf eine unterschiedliche Art von BiS_3 -Einheiten koordiniert. Während sie Na_1S_6 ausschließlich zweizähnig und Na_3S_6 nur einfach koordinieren, fungieren sie im Fall der Na_2S_6 -Oktaeder sowohl als dreizähniger als auch einzähniger Ligand.

7.6 Strukturelle Einflüsse von M und Pn in Vertretern des $\mathbf{Na_3AsS_3}$ -Strukturtyps

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des Alkalimetallkations M (= Li, Na, K, Rb, Cs) auf die Reihe M_3SbS_3 , sowie der Pnikogene Pn (= As, Sb, Bi) auf $\mathbf{Na_3PnS_3}$ analysiert. Dabei werden drei Größen betrachtet, die die Koordinationsgeometrie um M ($CN = 6$) und Pn ($CN = 3+3$) charakterisieren. Für diesen Zweck werden die Exzentrizität der Kationen M und Pn , die Volumenstauchung und das Polyedervolumen mit dem Programm *IVTON* berechnet.^[152] Die mathematischen Herleitungen der verwendeten Größen Exzentrizität ε , Volumenstauchung v und Polyedervolumina V_p werden in 15.1 erläutert.

7.6.1 Der Einfluss von Pn – Analyse der Koordinationsgeometrie in der Reihe $\mathbf{Na_3PnS_3}$

Das Ausmaß der Verzerrung der Koordinationspolyeder lässt sich sehr gut an der Exzentrizität ε und der Volumenstauchung v in Abb. 63 ablesen. Allgemein ist ε eines im Sinne einer 3+3-Koordination verzerrten Oktaeders um Pn immer höher ($\varepsilon > 0$) als eines idealen Oktaeders ($\varepsilon = 0$). In der Reihe $\mathbf{Na_3PnS_3}$ nimmt ε für die Koordination um Pn von $\mathbf{Na_3AsS_3}$ über $\mathbf{Na_3SbS_3}$ nach $\mathbf{Na_3BiS_3}$ ab. Dies lässt sich vermutlich mit der sterischen Aktivität des freien 4s-Orbitals von As erklären, die höher ist, als die Aktivität des 5s-Orbitals von Sb oder des 6s-Orbitals von Bi. Die Verminderung von ε für die 3+3-Koordination um Bi in $\mathbf{Na_3BiS_3}$ zeigt sich auch im Unterschied zwischen $d(\text{Bi-S})$ und $d_{\text{sec}}(\text{Bi-S})$. Mit 1.0 Å ist es der geringste Unterschied, der für Vertreter des $\mathbf{Na_3AsS_3}$ -Typs beobachtet werden kann (siehe Tab. 64).

Für die Koordination um Na ändert sich ε kaum. Allerdings nimmt Pn unterschiedlich starken Einfluss auf das Polyedervolumen V_p der \mathbf{NaS}_6 -Oktaeder. Während V_p von $\mathbf{Na1S}_6$ und $\mathbf{Na2S}_6$ in $\mathbf{Na_3SbS_3}$ den höchsten Wert annimmt, zeigt $\mathbf{Na3S}_6$ einen konstanten Anstieg von 24 Å³ in $\mathbf{Na_3AsS_3}$ auf bis zu 37 Å³ in $\mathbf{Na_3BiS_3}$.

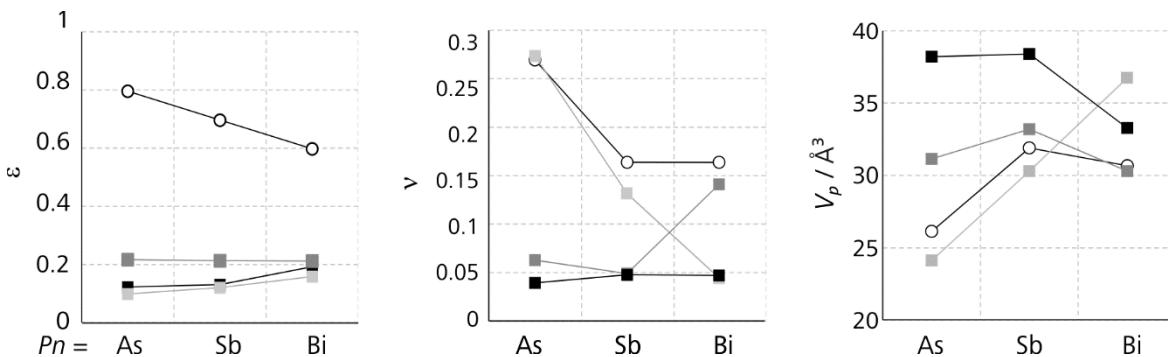


Abb. 63: Die Exzentrizität ε , die Volumenstauchung v gegenüber dem idealen Volumen und das tatsächliche Polyedervolumen V_p um Pn (=○), Na1 (=■), Na2 (=■) und Na3 (=■) in $\mathbf{Na_3PnS_3}$.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$)

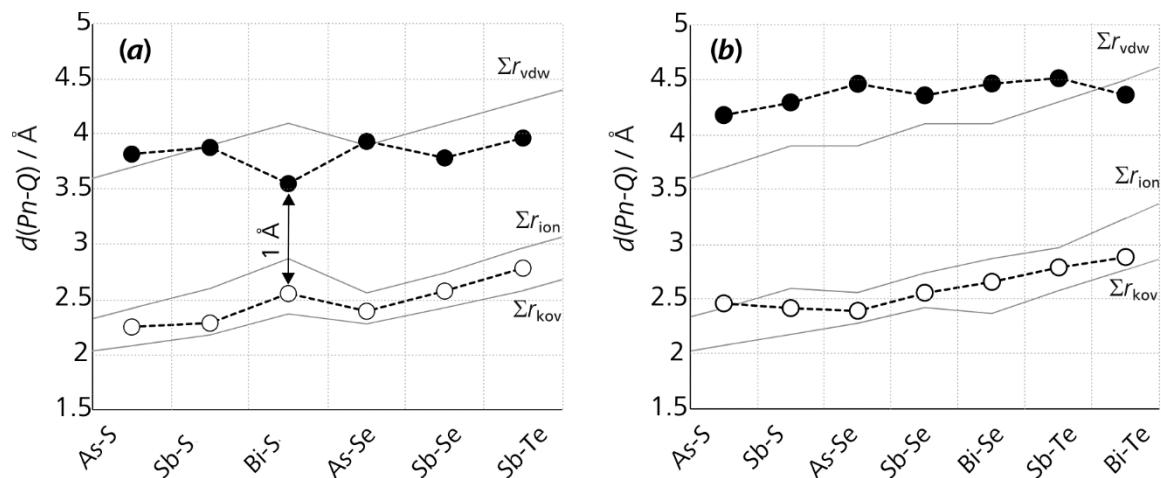


Abb. 64: (a) In Na_3PnQ_3 sind alle kurzen Abstände $d(\text{Pn}-\text{Q})$ ($=\circlearrowright$) länger als die Summe Σr_{kov} der kovalenten Radien von Pn und Q und kürzer als die Summe Σr_{ion} der jeweiligen Ionenradien. Die sekundären Abstände $d_{\text{sec}}(\text{Pn}-\text{Q})$ ($=\bullet$) sind vergleichbar mit der Summe der van-der-Waals-Radien Σr_{vdw} . Der primäre und sekundäre Abstand unterscheiden sich in Na_3BiS_3 weniger stark. (b) In K_3PnQ_3 sind alle Abstände etwas länger als in Na_3PnQ_3 . Die sekundären Abstände $d_{\text{sec}}(\text{Pn}-\text{Q})$ sind sogar länger als Σr_{vdw} .

Man kann außerdem feststellen, dass sich die primären Abstände $d(\text{Pn}-\text{Q})$ ausnahmslos im Längenbereich zwischen den Summen der kovalenten Atomradien und der Ionenradien von Pn und Q befinden.

Vergleicht man nun die Polyedervolumina V_p der Verbindungen Na_3PnS_3 in Abb. 63 miteinander, wird ersichtlich, dass sich zwar der Na_3S_6 -Polyeder für Na_3BiS_3 gegenüber dem entsprechenden Oktaeder in Na_3SbS_3 weitet. Dies kompensiert allerdings nicht die Stauchung der verbleibenden Polyeder. Betrachtet man eine Kette von flächenverknüpften Koordinationspolyedern (Abb. 65) entlang der 111-Richtung, wird deutlich, dass dadurch die Raumdiagonale und der Gitterparameter a verkürzt werden. Von einem ähnlichen Verhalten der Reihe K_3PnSe_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) berichtete bereits Bronger *et al.*^[159] Beide Fälle stimmen sehr gut mit den in Abschnitt 4.1.4 zitierten Beobachtungen zur Substitutionsreihe $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Bi}_2\text{S}_3$ überein.^[90] Der Effekt lässt sich wieder mit der Theorie von Galy und Enjalbert erklären.

Tab. 30: Die Abstände zwischen den Kationen $d / \text{\AA}$, die Polyedervolumina $V_p / \text{\AA}^3$ und deren Summen $\Sigma d / \text{\AA}$ und $\Sigma V_p / \text{\AA}^3$. Dabei entspricht $\Sigma d / \text{\AA}$ der Länge der Zelldiagonalen.

$Pn =$	As	Sb	Bi	$V_p / \text{\AA}^3$	As	Sb	Bi
$d(\text{Na1}-Pn) / \text{\AA}$	3.970	3.781	3.699	Pn	26.13	31.9	30.67
$d(\text{Na1}-\text{Na3}) / \text{\AA}$	4.208	4.282	4.182	Na1	38.21	38.4	33.28
$d(\text{Na2}-Pn) / \text{\AA}$	3.221	3.568	3.657	Na2	31.14	33.2	30.3
$d(\text{Na2}-\text{Na3}) / \text{\AA}$	3.438	3.435	3.498	Na3	24.12	30.3	36.74
$\Sigma d / \text{\AA}$	14.84	15.07	15.04	$\Sigma V_p / \text{\AA}^3$	119.6	133.8	13099

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$)

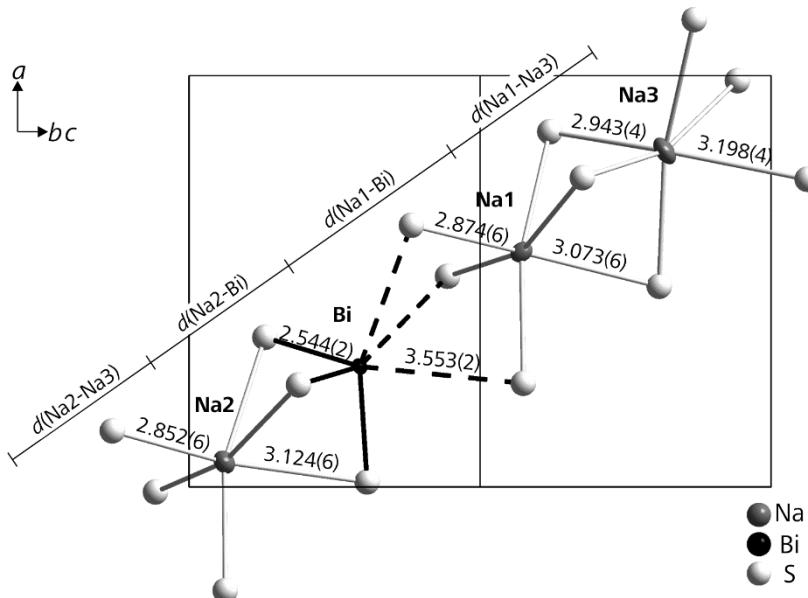


Abb. 65: In $\text{Na}_3\text{Bi}\text{S}_3$ sind NaS_6^- - und BiS_{3+3} -Polyeder entlang der Raumdiagonale über gemeinsame Flächen verknüpft.

Danach sinkt mit zunehmender Elektronegativität χ von Pn die Elektronendichte an den benachbarten S, weswegen sich diese daher schwächer voneinander abstoßen. Dadurch tendiert die Ladungsdichte des freien Elektronenpaares wiederum in Richtung Pn -Kation und die sekundären S-Anionen können auf Pn zu rücken.^[181]

7.6.2 Der Einfluss von M – Analyse der Koordinationsgeometrie in der Reihe $M_3\text{SbS}_3$

Grundsätzlich wird das Volumen V_p eines MS_6 -Oktaeders mit steigendem Ionenradius von M vergrößert. Generell besitzt der Oktaeder um die Lage $M3$ ein größeres Volumen. Dieser Oktaeder wird durch SbS_3 -Pyramiden ausschließlich über gemeinsame Ecken verknüpft. Die Volumina der Oktaeder $M1\text{S}_6$ und $M2\text{S}_6$ sind dagegen für $M = \text{K}, \text{Rb}$ und Cs durchschnittlich um 12 \AA^3 kleiner. Sie werden durch SbS_3 -Pyramiden zwei- oder dreizählig koordiniert und können daher nur begrenzt expandieren. In allen Verbindungen unterscheiden sich die Koordinationspolyeder der Lagen $M1$, $M2$ und Sb kaum. Während sich V_p um Sb von Cs_3SbS_3 (48.7 \AA^3) nach Na_3SbS_3 (32 \AA^3) verringert, nimmt es in Li_3SbS_3 wieder leicht zu. Das Volumen der SbS_{3+3} -Oktaeder ist in alle Verbindungen etwa gleich groß, wie für die $M1\text{S}_6$ - und $M2\text{S}_6$ -Oktaeder. Die Exzentrizität ε ist für alle MS_6 -Oktaeder sehr niedrig ($\varepsilon < 0.1$). Sie wird dabei kaum von M beeinflusst. Da die Wechselwirkungen zwischen M und S von ionischem Charakter sind, ordnen sich die S-Anionen im elektrischen Feld von M möglichst gleichmäßig an. Nur in Cs_3SbS_3 zeigt der $M1\text{S}_6$ -Oktaeder einen höheren Wert von $\varepsilon = 0.23$. Die SbS_3 -Einheiten zeigen aufgrund der sterischen Aktivität des $5s^2$ -Elektronenpaares eine starke Verzerrung, die sich in entsprechend hohen ε -Werten widerspiegelt. Der ε -Wert steigt mit zunehmendem Ionenradius von M .

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$)

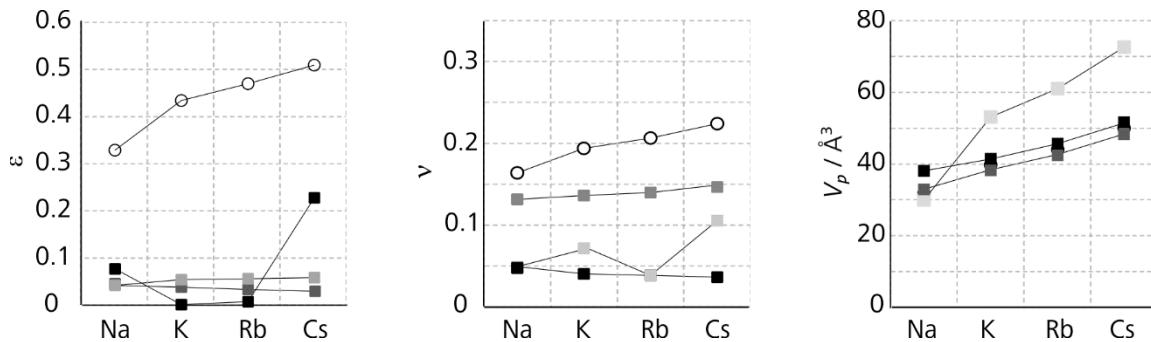


Abb. 66: Die Exzentrizität ε , die Volumenstauchung ν und das tatsächliche Polyedervolumen V_p um Sb (=○), M1 (=■), M2 (=■) und M3 (=■) in den Verbindungen $M_3\text{SbS}_3$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

7.7 Raman-Spektroskopie

Von den Proben Na_3AsS_3 , Na_3AsSe_3 und Na_3BiS_3 wurden Raman-Spektren aufgenommen. Sie sind gemeinsam mit den Spektren von Na_3SbS_3 und Na_3SbSe_3 aus [25,26] in Abb. 67 abgebildet. Die PnQ_3 -Einheiten besitzen im Na_3AsS_3 -Strukturtyp C_3 -Symmetrie. In der Literatur finden sich mehrere schwingungsspektroskopische Untersuchungen zu Mineralien und synthetischen Proben der Zusammensetzung A_3PnS_3 ($A = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl}; Pn = \text{As}, \text{Sb}$), die derselben Punktgruppe angehören.^[143,182-187] In diesen Fällen sind die Moden der symmetrischen Strettschwingung $\nu_1(A_1)$, der symmetrischen Biegeschwingung $\nu_2(A_1)$, asymmetrischen Strettschwingung $\nu_3(E)$ und asymmetrischen Biegeschwingung $\nu_4(E)$ Raman-aktiv.^[188] Raman-Spektren entsprechender Alkalimetallverbindungen sind bisher nur für Na_3SbS_3 , Na_3SbSe_3 und Li_3SbS_3 bekannt.^[25,26,165] Die Spektren von Na_3AsS_3 , Na_3AsSe_3 und Na_3BiS_3 ähneln stark den publizierten Spektren (Abb. 67), was eine Zuordnung der Schwingungsmoden vereinfacht. Sie zeigen eine systematische Rotverschiebung mit zunehmender molaren Masse der Verbindungen Na_3PnQ_3 . Da es sich dabei um isotype Verbindungen handelt, ist die alleinige Ursache hierfür ist der Isotopeneffekt.^[189,190] Strukturelle Einflüsse nehmen nicht Einfluss auf die Verschiebungen. Nakamoto ordnete die Moden ihrer Verschiebung der Reihe $\nu_1 > \nu_3 > \nu_2 > \nu_4$ nach an.^[191]

In den Raman-Spektren dieser Verbindungen zeigt das Signal der $\nu_1(Pn-Q)$ -Strettschwingung die höchste Intensität. Für die Reihe Na_3PnS_3 erscheinen diese Moden bei $\nu_1(\text{As-S}) = 364 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1(\text{Sb-S}) = 334 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_1(\text{Bi-S}) = 291 \text{ cm}^{-1}$. Für die selenhaltigen Homologen Na_3AsSe_3 und Na_3SbSe_3 verringern sich die Verschiebungen auf $\nu_1(\text{As-Se}) = 246 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_1(\text{Sb-Se}) = 214 \text{ cm}^{-1}$. Intensitäten mittlerer Stärke zeigen die asymmetrischen Strettschwingung $\nu_3(Pn-Q)$ und die symmetrischen Biegeschwingung $\nu_2(Q-Pn-Q)$. Die

Die Verbindungen $\mathbf{Na_3PnQ_3}$ ($Pn = \mathbf{As, Sb, Bi}$; $Q = \mathbf{S, Se}$)

Signallagen beider Moden unterscheiden sich um weniger als 10 cm^{-1} . Die Moden ν_3 betragen $\nu_3(\text{As-S}) = 349\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{Sb-S}) = 321\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3(\text{Sb-Se}) = 194\text{ cm}^{-1}$. Die Moden ν_2 befinden sich bei $\nu_2(\text{S-As-S}) = 339\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\text{S-Sb-S}) = 312\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{Se-Sb-Se}) = 187\text{ cm}^{-1}$. Die Banden der Moden $\nu_3(\text{Bi-S})$ und $\nu_2(\text{S-Bi-S})$ von Na_3BiS_3 überlappen sehr stark. Das entsprechende Signal zeigt ein Maximum bei 276 cm^{-1} . Für Na_3AsSe_3 überlappen $\nu_1(\text{As-Se})$ $\nu_3(\text{As-Se})$ und $\nu_2(\text{Se-As-Se})$. Die Banden der zweiten Biegemode $\nu_4(Q-Pn-Q)$ besitzen schwächere Intensitäten. Sie betragen $\nu_4(\text{S-As-S}) = 228\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{S-Bi-S}) = 205\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{Se-As-Se}) = 196\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{Se-Sb-Se}) = 168\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4(\text{S-Sb-S}) = 154\text{ cm}^{-1}$. Die Banden der Gittermoden δ_{latt} der Verbindungen Na_3PnQ_3 sind energetisch ärmer als die Schwingungsmoden ν_i . Sie befinden sich bei 218 cm^{-1} und 137 cm^{-1} für Na_3AsS , bei 179 cm^{-1} und 145 cm^{-1} für Na_3SbS_3 sowie 176 cm^{-1} und 137 cm^{-1} für Na_3BiS_3 . Die Rotverschiebung des Spektrums von Na_3SbS_3 um etwa 30 cm^{-1} im Vergleich zu Na_3AsS_3 stimmt sehr gut mit den Beobachtungen von Karbisch et al überein, die die Schwingungsmoden der Mischreihe *Proustit - Pyragyrit* untersuchten.

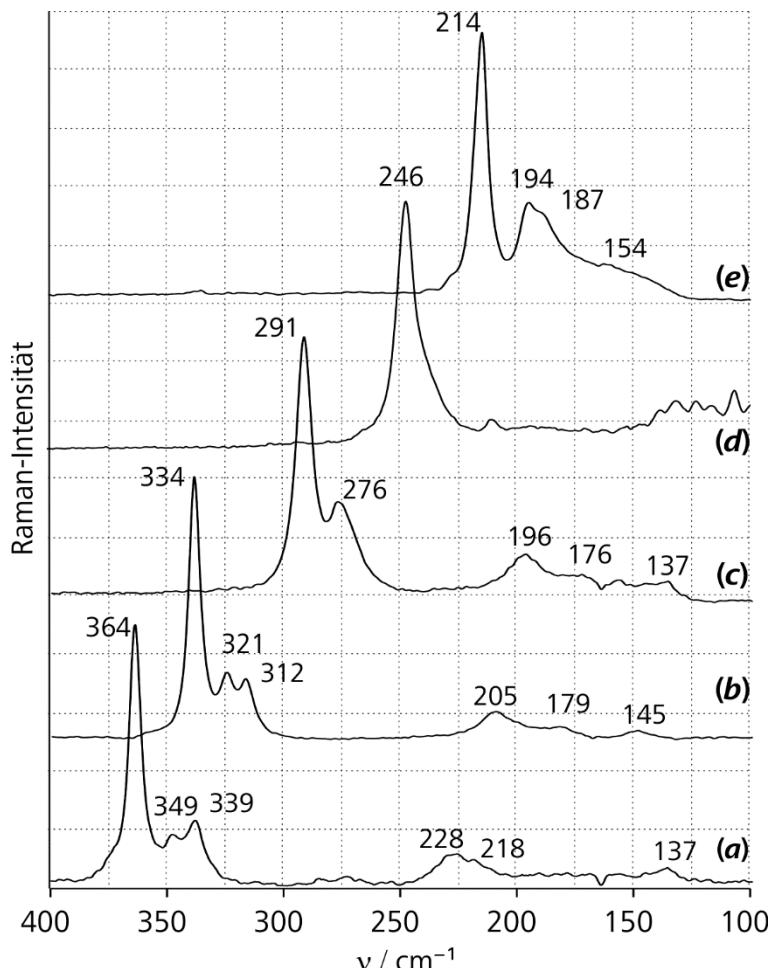


Abb. 67: Die Spektren der isotypen Verbindungen $M_3\text{SbQ}_3$ zeigen in der Reihenfolge (a) Na_3AsS_3 , (b) Na_3SbS_3 , (c) Na_3BiS_3 , (d) Na_3AsSe_3 und (e) Na_3SbSe_3 eine Rotverschiebung.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}; \text{Q} = \text{S, Se}$)

Für Ag_3AsS_3 wurden beispielsweise die Schwingungen $\nu_1(\text{As-S}) = 364 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{As-S}) = 337 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{S-As-S}) = 315 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, während die gleichen Moden für Ag_3SbS_3 um etwa 40 cm^{-1} verschoben sind und bei Wellenzahlen von $\nu_1(\text{Sb-S}) = 323 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{Sb-S}) = 300 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{S-Sb-S}) = 274 \text{ cm}^{-1}$ detektiert wurden.^[143] Die lineare Abhängigkeit der Verschiebung der Schwingungsmoden von der reduzierten Masse der schwingenden Atome ist in Abb. 68 aufgetragen und gehorcht der Gleichung

$$\sqrt{M_{\text{red}}} = \frac{\sqrt{k}}{2\pi} \cdot \frac{1}{\nu_i}$$

Einzig die Schwingungen $\nu_3(\text{Bi-S})$ und $\nu_2(\text{S-Bi-S})$ weichen etwas von diesem Trend ab. Die entsprechenden Wertepaare sind in Abb. 68 eingekreist. Eine Erklärung dafür sind die Abstände von $d_{\text{sec}}(\text{Bi-S}) = 3.552(2) \text{ \AA}$, die in Na_3BiS_3 im Vergleich zu den entsprechenden Abständen $d_{\text{sec}}(\text{As-S}) = 3.821 \text{ \AA}$ in Na_3AsS_3 oder $d_{\text{sec}}(\text{Sb-S}) = 3.689 \text{ \AA}$ in Na_3SbS_3 relativ kurz sind. Diese Verkürzung führt neben dem Isotopeneffekt zu einer zusätzlichen Rotverschiebung. Noch kürzere sekundäre Abstände wie in Bi_2S_3 mit $d_{\text{sec}}(\text{Bi-S}) = 2.974(5) \text{ \AA}$ erzeugen eine Rotverschiebung der Strettschwingung $\nu_1(\text{Bi-S})$ zu Wellenzahlen von 279 cm^{-1} .^[188] Ähnlich verhalten sich etwa Schwingungsresonanzen in Cu_3SbS_3 im Vergleich zu $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$.^[183] In $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ existiert um Sb keine zweite Koordinationssphäre von S-Atomen. Die SbS_3 -Einheiten mit den Abständen $d(\text{Sb-S}) = 2.412 \text{ \AA}$ liegen isoliert vor. Die Mode $\nu_1(\text{Sb-S})$ erscheint bei 362 cm^{-1} . In Cu_3SbS_3 beträgt der Abstand $d(\text{Sb-S})$ in den SbS_3 -Einheiten 2.465 \AA . Zusätzlich wird Sb in einer zweiten Koordinationssphäre $d_{\text{sec}} = 3.72 \text{ \AA}$ fünfach koordiniert. Die Mode $\nu_1(\text{Sb-S})$ wird durch diese sekundäre Koordination rotverschoben und befindet sich bei 321 cm^{-1} .^[183]

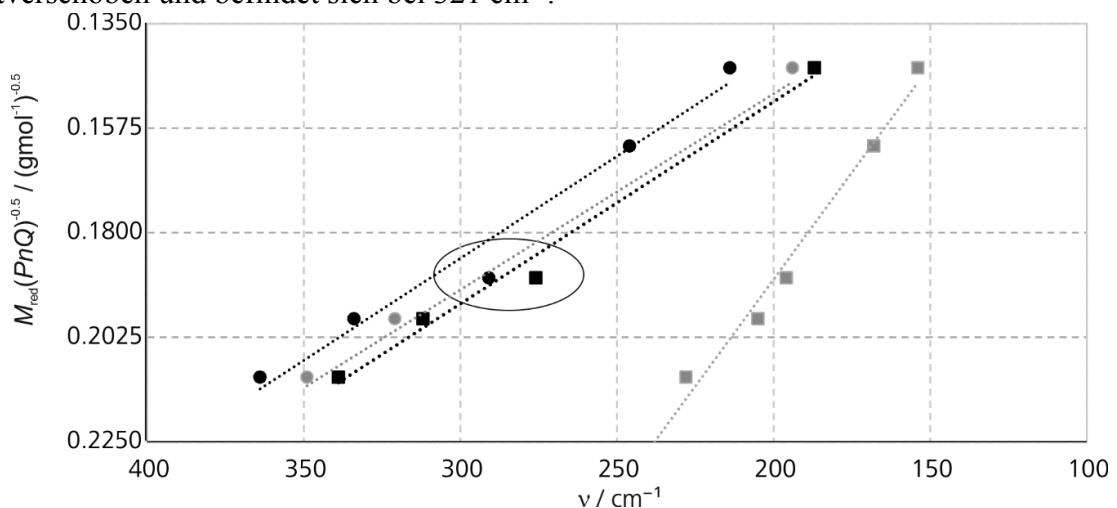


Abb. 68: Die Verschiebungen ν der Moden $\nu_1(\text{Pn-Q})$ (=●), $\nu_3(\text{Pn-Q})$ (=●), $\nu_2(\text{Q-Pn-Q})$ (=■) und $\nu_3(\text{Pn-Q})$ (=■) zeigen eine lineare Abhängigkeit von $M_{\text{red}}^{0.5}$. Die eingekreisten Moden von Na_3BiS_3 erfahren aufgrund der relativ kurzen Abstände $d_{\text{sec}}(\text{Pn-Q})$ eine stärkere Rotverschiebung und weichen somit vom linearen Trend ab.

7.8 Impedanzspektroskopie an $\mathbf{Na}_3\mathbf{Pn}\mathbf{Q}_3$ ($\mathbf{Pn}=\mathbf{As}, \mathbf{Sb}; \mathbf{Q}=\mathbf{S}, \mathbf{Se}$)

In einigen früheren Arbeiten zu $\mathbf{Na}_3\mathbf{Sb}\mathbf{S}_3$, $\mathbf{Na}_3\mathbf{Sb}\mathbf{Se}_3$, $\mathbf{Li}_3\mathbf{Sb}\mathbf{S}_3$ oder $\mathbf{Li}_3\mathbf{As}\mathbf{S}_3$ wurde der Realteil Z' der spezifischen Leitfähigkeit σ_{spez} über die Nyquist-Auftragung ermittelt. Dabei wurde der Abschnitt der horizontalen Achse als Z' gedeutet, bei dem der halbkreisförmige Bereich in den linearen Bereich übergeht.^[25,26,44,165,192] In dieser Arbeit sollen die Leitfähigkeiten von $\mathbf{Na}_3\mathbf{Sb}\mathbf{S}_3$ und $\mathbf{Na}_3\mathbf{Sb}\mathbf{Se}_3$ mit dem Programm *Thales Flink* anhand ausgewählter Ersatzschaltbilder aus der gemessenen Phase φ bestimmt werden.^[71] Für $\mathbf{Na}_3\mathbf{As}\mathbf{S}_3$ und $\mathbf{Na}_3\mathbf{As}\mathbf{Se}_3$ liegen bisher noch keine experimentellen Daten vor.

Zur Aufzeichnung der Impedanzspektren wurden alle Proben über Au-Plättchen mit der Zelle kontaktiert. Für die Verbindungen $\mathbf{Na}_3\mathbf{As}\mathbf{Q}_3$ wurde ein Frequenzbereich von $1 \text{ Hz} \leq \omega \leq 10^6 \text{ Hz}$ gewählt. Innerhalb dieses Bereichs wurden 128 Punktpunkte aufgenommen. Im Fall von $\mathbf{Na}_3\mathbf{Sb}\mathbf{Q}_3$ wurden 128 Messpunkte im Frequenzbereich $1 \text{ Hz} \leq \omega \leq 10^7 \text{ Hz}$ aufgenommen. Die Anregungsspannung betrug bei allen Messungen 100 mV. Im Fall von Resonanz mit der Netzspannung wurden die Messpunkte bei $\omega = 50 \text{ Hz}$ gelöscht.

7.8.1 Impedanzspektroskopie an $\mathbf{Na}_3\mathbf{As}\mathbf{S}_3$

Das elektrische Verhalten von $\mathbf{Na}_3\mathbf{As}\mathbf{S}_3$ wurde im Bereich $335 \leq T \leq 580 \text{ K}$ untersucht. Die gemessenen Impedanzkurven für $335 \text{ K} < T < 490 \text{ K}$ waren im Bereich unter 300 Hz verrauscht, weshalb diese Messungen mit Z_{HIT} aus der Phase simuliert wurden. Für Messkurven über 540 K trat ein Phasensprung bei 3000 Hz auf, welcher nicht befriedigend durch Z_{HIT} berücksichtigt werden konnte. Für diese Spektren blieben die Messpunkte oberhalb von 3000 Hz unberücksichtigt.

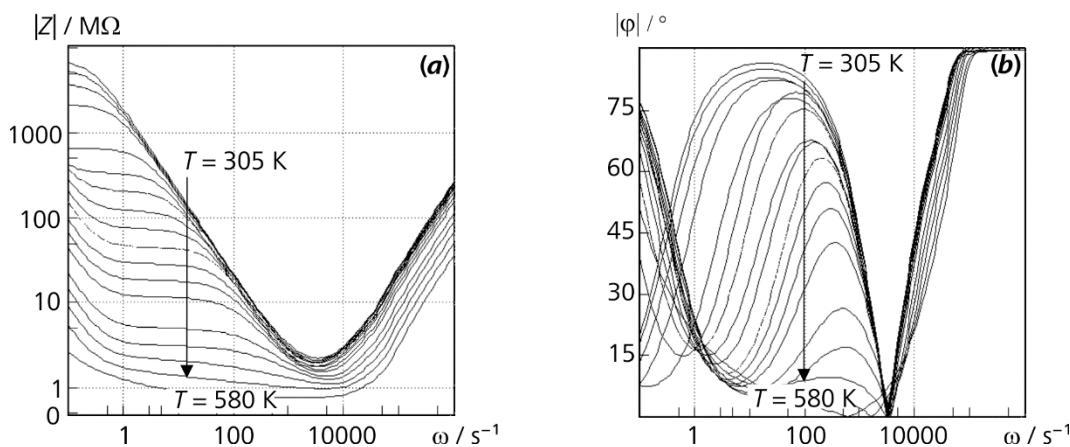


Abb. 69: Im Frequenzbereich unterhalb von 10 kHz führen induktive Effekte dazu, dass die Werte der Impedanz Z mit zunehmender Frequenz ω sinken. Über 10 kHz nehmen vorrangig induktive Effekte Einfluss auf die Messung. Die Impedanz Z und die Phase φ steigen in diesem Frequenzbereich mit zunehmender Frequenz ω an.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

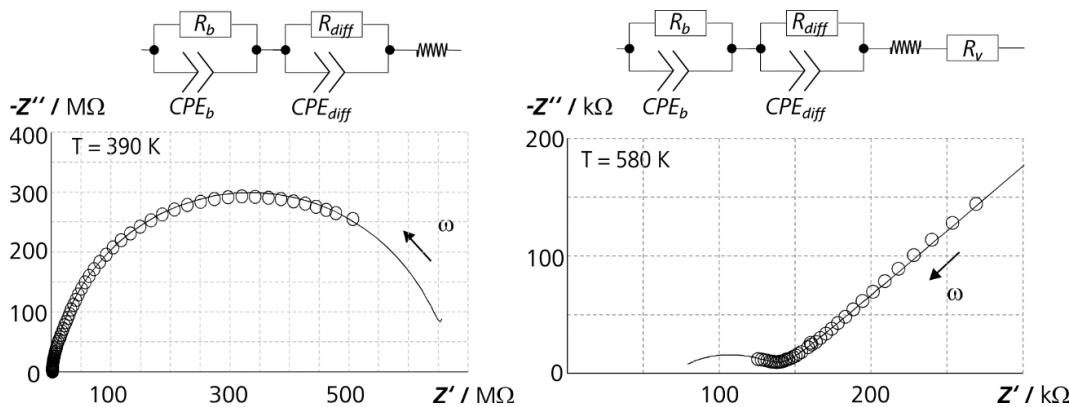


Abb. 70: Die Nyquist-Auftragungen der Messpunkte ($=\circ$) für $T = 305 \text{ K}$ und $T = 580 \text{ K}$ wurden durch Verwendung der darüber abgebildeten Schaltbilder verfeinert. Die verfeinerten Werte sind als Linie dargestellt. Für $T > 410 \text{ K}$ wurde R_V zur Beschreibung des Kontaktwiderstandes berücksichtigt.

Die Schaltbilder in Abb. 70 bestehen aus zwei in Serie geschalteten Parallelschaltbildern. Ein Parallelschaltbild aus einem *CP*-Element CPE_b und einem *ohmschen* Widerstand R_b beschreibt das Verhalten des Bulk-Widerstandes R_b und kapazitative Effekte der Probe. Die zweite Parallelschaltung aus CPE_{diff} und R_{diff} berücksichtigt ionische Beträge zum Ladungstransport. Induktive Effekte wurden durch ein Spulenelement L im Schaltbild berücksichtigt. Über 390 K wurde zusätzlich ein Vorwiderstand R_V berücksichtigt. Die verfeinerten Werte des Exponenten α_b der Verlustkapazität CPE_b beträgt durchschnittlich 1.2. Die verfeinerten Werte des Exponenten α_{diff} betragen über 510 K weniger als 0.5 und entsprechen der Steigung des linearen Abschnitts der Nyquist-Auftragung. Bei $T = 375 \text{ K}$ beträgt die spezifische Ionenleitfähigkeit $\sigma_{\text{spez}} = 2.3 \cdot 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Der höchste Wert für $\sigma_{\text{spez}} = 2.6 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ wurde für $T = 580 \text{ K}$ gemessen.

7.8.2 Impedanzspektroskopie an Na_3AsSe_3

Wie bereits bei Na_3AsS_3 beobachtet, zeigt auch die Probe Na_3AsSe_3 für $T > 530 \text{ K}$ einen Phasensprung bei 3000 Hz. In den betroffenen Spektren blieb der Frequenzbereich $\omega > 3000 \text{ Hz}$ für den Fit unberücksichtigt. Das Impedanz- und Phasenverhalten lässt sich für $380 \text{ K} < T < 580 \text{ K}$ mit zwei Ersatzschaltbildern analog zu Na_3AsS_3 beschreiben. Eine Parallelschaltung aus CPE_b und R_b , sowie eine weitere Parallelschaltung aus CPE_{diff} und R_{diff} sind in Serie geschaltet. Erstes Teilschaltbild beschreibt den Bulk-Widerstand sowie die Probenkapazität. Das zweite Teilschaltbild berücksichtigt ionische Anteile am Ladungstransport. Wie aus den *Bode*-Diagrammen am Anstieg der Impedanz Z deutlich zu erkennen ist, treten über 5 kHz induktive Effekte auf, die im Schaltbild als zusätzliche seriell geschaltete Spule beschrieben werden. Für Messungen über 410 K wird dazu außerdem ein Vorwiderstand R_V in Reihe geschaltet. Die Nyquist-Auftragung zeigt unter 410 K einen fast vollständigen Halbkreis (Abb. 72).

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}; \text{Q} = \text{S, Se}$)

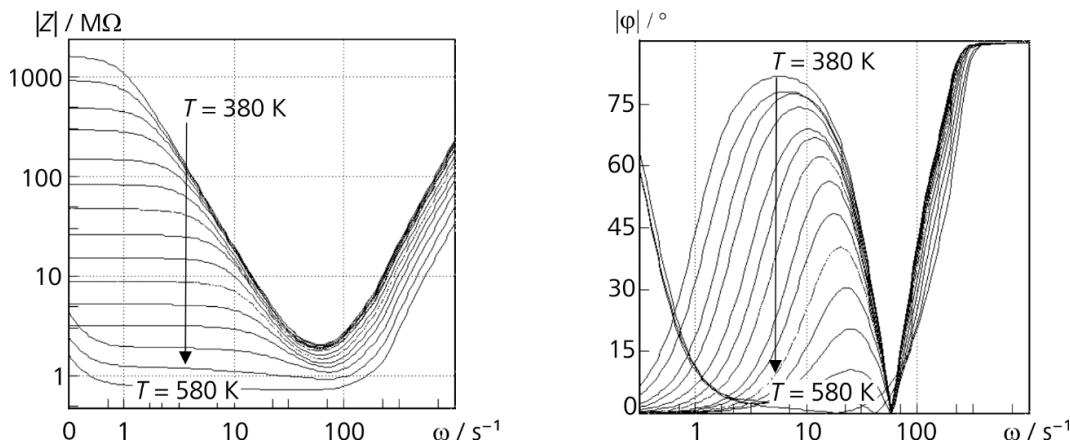


Abb. 71: Im Gegensatz zu Na_3AsS_3 nehmen die induktiven Effekte bei Na_3AsSe_3 schon über 100 Hz Einfluss auf die Impedanz Z und φ . Für niedrige Temperaturen werden die Kurven von kapazitiven Effekten beeinflusst, wodurch Z mit steigender Frequenz abnimmt. Für höhere Temperaturen ist der Bereich mit einem konstanten Verlauf von Z bestimmend.

Ein zunehmender ionischen Beitrag zum Ladungstransport, äußert sich außerdem in einem linearen Bereich bei niedrigen Frequenzen im *Nyquist-Plot*. Mit steigender Temperatur wird der *Nyquist-Plot* zunehmend von diesem linearen Bereich dominiert. Die Steigung in diesem Bereich wird dabei vom Exponenten α_{diff} definiert, der ab 460 K drastisch abfällt und einen minimalen Wert von 0.36 annimmt. Bei 580 K wird der *Nyquist-Plot* hauptsächlich von einem linearen Bereich dominiert. Die spezifischen Leitfähigkeiten wurden aus R_b berechnet. Für $T = 410$ K beträgt $\sigma_{\text{spez}} = 1.2 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Der Wert steigt bis $9.4 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ an ($T = 580$ K).

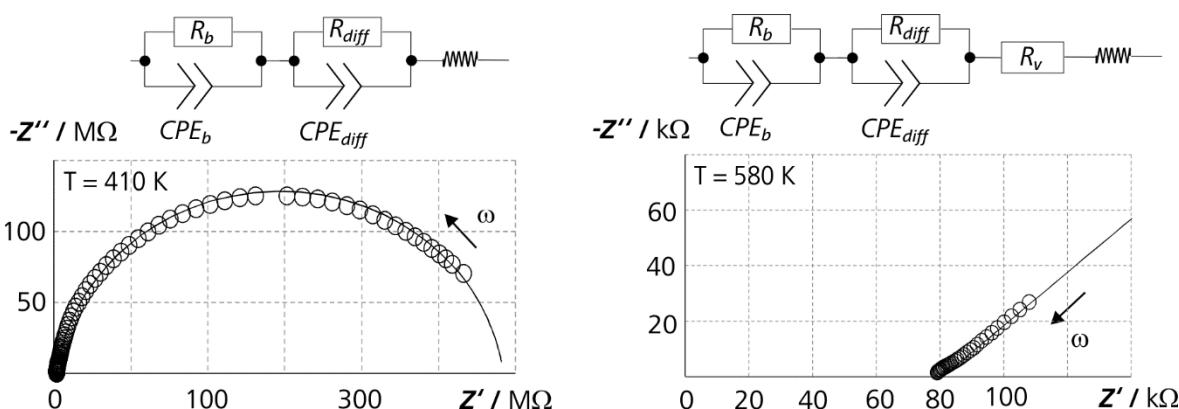


Abb. 72: Die *Nyquist-Auftragungen* der Messpunkte ($=\circlearrowleft$) für $T = 390$ K und $T = 580$ K wurden durch Verwendung der darüber abgebildeten Schaltbilder verfeinert. Ab $T = 560$ K dominiert der lineare Zweig der *Nyquist Auftragung*, der die ionischen Beiträge an der Leitfähigkeit repräsentiert.

7.8.3 Impedanzspektroskopie an Na_3SbS_3

Für Na_3SbS_3 wurden Spektren im Bereich $335\text{K} < T < 570$ K gemessen. Es konnten alle Spektren mit einem identischen Schaltbild beschrieben werden, welches in Abb. 74 dargestellt ist. Es handelt sich wiederum um zwei Parallelschaltbildern, bestehend aus je einem *ohmschen*

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Widerstand und einem CP -Element. Die Parallelschaltung aus R_b und CPE_b beschreibt die Bulk-Eigenschaften der Probe, während R_{diff} und CPE_{diff} den Einfluss der ionischen Beiträge am Ladungstransport berücksichtigt. Beide Parallelschaltungen sind in Reihe geschaltet. Zusätzlich musste ein Kondensator in Reihe geschaltet werden, dessen Signifikanz besonders bei niedrigen Temperaturen sehr hoch ist. In den Nyquist-Auftragungen sind ab $T = 335$ K erstmals ionische Effekte erkennbar. Der nur halb aufgelöste Halbkreis zeigt bei niedrigen Frequenzen einen linearen Bereich. Der lineare Fortsatz wird mit steigender Temperatur dominanter. Der Exponent α_{diff} des Schaltelements CPE_{diff} fällt von anfänglich 0.78 auf bis zu 0.56 ab. Dementsprechend nimmt die Steigung des linearen Bereichs in Nyquist-Auftragungen mit zunehmender Temperatur zu. Die spezifische Gesamtleitfähigkeit von Na_3SbS_3 wurde aus den Werten R_b berechnet. Sie betragen zwischen $1.5 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ($T = 335$ K) und $7.1 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ($T = 570$ K).

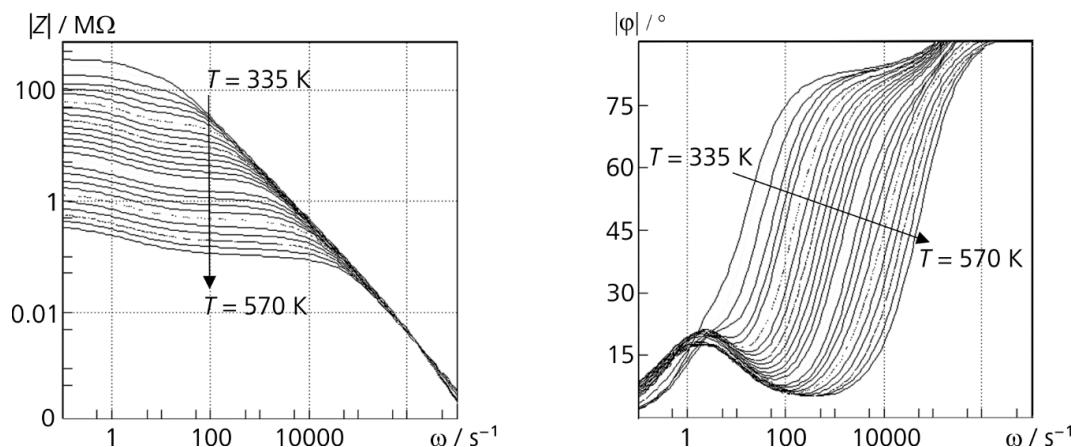


Abb. 73: Die gemessenen Impedanzen Z zeigen bei niedrigen Frequenzen einen leichten Abfall. Bei höheren Frequenzen ist der Abfall von Z deutlich stärker. Dies ist auf kapazitative Effekte zurückzuführen. Die Phasen φ steigen über 100 Hz mit zunehmender Frequenz an.

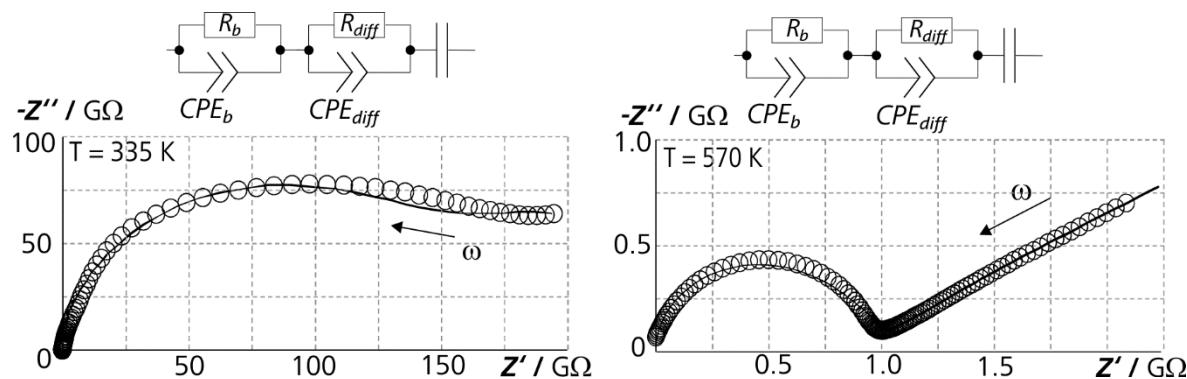


Abb. 74: Die Nyquist-Auftragungen zeigen bereits ab $T = 335$ K einen linearen Bereich bei niedrigen Frequenzen ω , der bei höheren Temperaturen deutlich ausgeprägt ist. Alle Spektren konnten in einem Serienfit mit einem einheitlichen Schaltbild modelliert werden.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

7.8.4 Impedanzspektroskopie an Na_3SbSe_3

Der Verlauf der Phase φ und der Impedanz Z zeigt für Na_3SbSe_3 ein ähnliches Temperaturverhalten wie Na_3SbS_3 (vergleiche Abb. 73 und Abb. 75). Daher wurde für Na_3SbSe_3 auch dasselbe Schaltbild wie für Na_3SbS_3 verwendet. Na_3SbSe_3 ist unterhalb von $T = 380$ K ein Halbleiter mit vernachlässigbarer Ionenleitfähigkeit. Die Nyquist-Auftragung zeigen unterhalb von 385 K unvollständige Halbkreise. Für $T = 385$ K zeigt der Nyquist-Plot für niedrige Frequenzen erstmals die schwache Ausbildung eines linearen Kurvenverlaufs. Der Exponent α_b der Verlustkapazität CPE_b beträgt bei dieser Temperatur 0.87. Mit steigender Temperatur fallen die Werte für α_b auf bis zu 0.37 ab. Dieser niedrige Wert äußert sich in einem flachen Verlauf des linearen Bereichs bei niedrigen Frequenzen ω . Die spezifische Gesamtleitfähigkeit wurde aus dem Bulkwiderstand R_b berechnet. Bei $T = 385$ K beträgt die Gesamtleitfähigkeit von Na_3SbSe_3 $\sigma_{\text{spez}} = 5.9 \cdot 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Die Werte steigen bis zu $\sigma_{\text{spez}} = 4.9 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ für $T = 570$ K an.

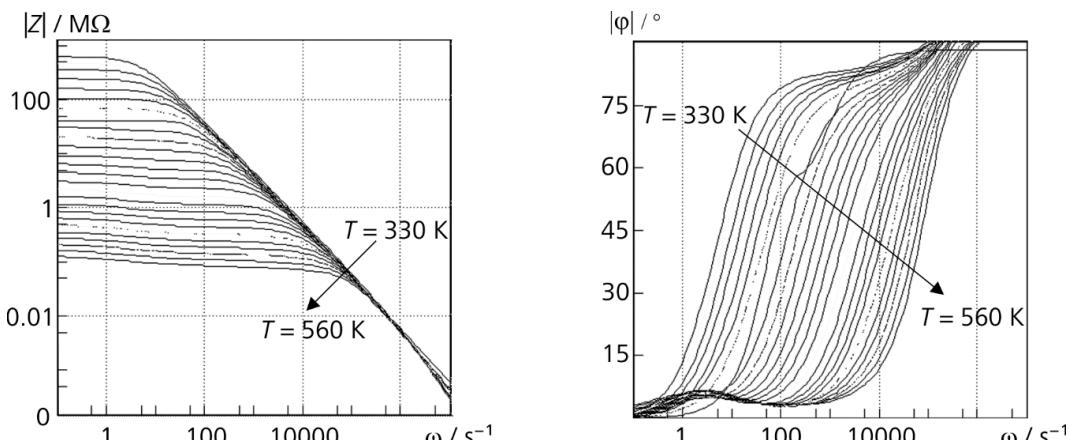


Abb. 75: Die Phase φ und die Impedanz Z von Na_3SbSe_3 zeigt einen sehr ähnlichen Temperaturverhalten wie Na_3SbSe_3 .

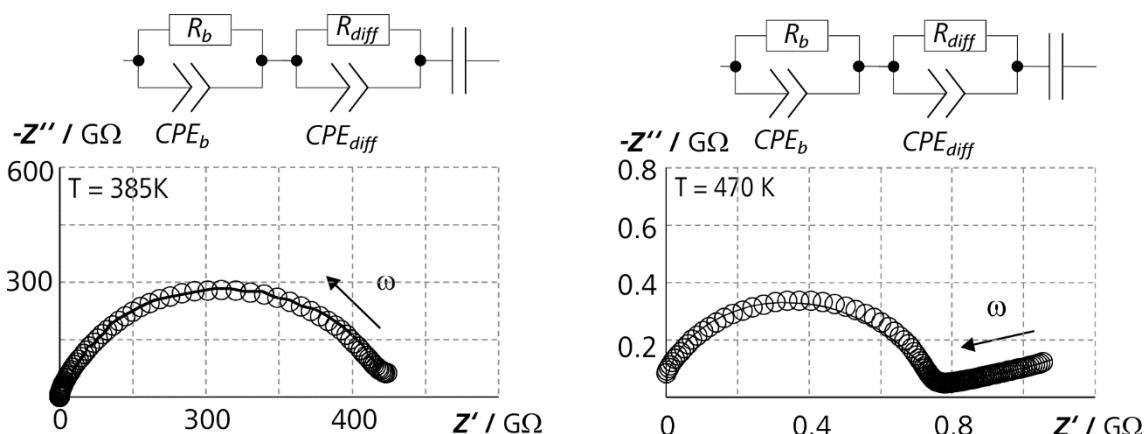


Abb. 76: Für $T = 385$ K deutet sich bereits bei niedrigen Frequenzen ω ein vom Halbkreis abweichendes Verhalten der Impedanz Z an. Der für 470 K zu beobachtende lineare Bereich verläuft in sehr flachem Winkel zur Z' -Achse. Der verfeinerte Exponent der Verlustkapazität beträgt $\alpha_2 = 0.37$.

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

7.8.5 Vergleich der Ionenleitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von Na_3PnQ_3

Die ermittelten Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien E_A der Verbindungen Na_3PnQ_3 sind zusammen mit den Literaturwerten für Na_3SbS_3 , Na_3SbSe_3 und Li_3SbSe_3 in Tab. 31 aufgelistet. Die Aktivierungsenergien E_A entsprechen dabei den Geradensteigungen aus den Arrhenius-Auftragungen (siehe Abb. 77).

Zunächst kann man feststellen, dass Na_3AsS_3 und Na_3AsSe_3 tendenziell doppelt so hohe Aktivierungsenergien aufweisen, wie die Sb-haltigen Homologen. Na_3AsS_3 und Na_3AsSe_3 besitzen eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0.88$ eV bzw. 1.1 eV, während für Na_3SbS_3 und Na_3SbSe_3 Werte von 0.44 eV bzw. 0.46 eV berechnet wurden. Die Wahl der Anionen $Q = \text{S, Se}$ beeinflusst E_A dagegen nicht. Die Aktivierungsenergien von Na_3AsS_3 und Na_3AsSe_3 sind identisch, während sie sich für Na_3SbS_3 und Na_3SbSe_3 um weniger als 10 % unterscheiden. Ähnliches beobachtete Leitl für Ag-Homologen. Er erhielt für Ag_3AsS_3 eine Aktivierungsenergie von 0.30 eV, während er für Ag_3SbS_3 den Wert 0.24 ermittelte.^[193] Er stellte fest, dass sich die Silberionenleitfähigkeit beider Verbindungen direkt proportional zum Diffusionsvolumen V_{diff} verhalten, welches durch den Diffusionspfad vorgegeben ist. Für $T = 293$ K ermittelte er für Ag_3AsS_3 eine etwas niedrigere Leitfähigkeit als für Ag_3SbS_3 .^[193] Für $T = 375$ K ist die Leitfähigkeit von Na_3AsS_3 ebenfalls niedriger als für Na_3SbS_3 . Zwar ist das Diffusionsvolumen V_{diff} für die Natriumverbindungen unbekannt, allerdings zeigte die geometrische Analyse der Koordinationspolyeder mit IVTON, dass in Na_3SbS_3 die NaS_6 -Polyeder in der Summe ein größeres Volumen einnehmen als in Na_3AsS_3 (vgl. Tab. 30). Bedingt durch den größeren Ionenradius von Se wird das Anionengitter und damit auch die Koordinationspolyeder um Na geweitet. Dies führt dazu, dass Na_3SbSe_3 eine deutlich höhere Ionenleitfähigkeiten zeigt als Na_3SbS_3 .

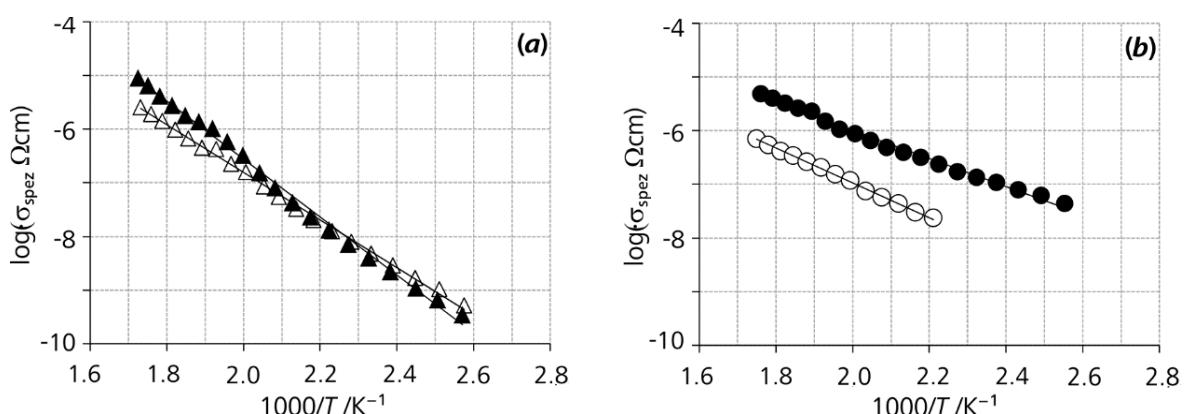


Abb. 77: (a) Die Arrhenius-Auftragungen für Na_3AsS_3 ($=\Delta$) und Na_3AsSe_3 ($=\blacktriangle$) zeigen sowohl ähnliche Leitfähigkeiten als auch Steigungen. (b) Na_3SbSe_3 ($=\bullet$) zeigt im untersuchten Temperaturbereich höhere spezifische Ionenleitfähigkeiten als Na_3SbS_3 ($=\circ$).

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 31: Die Aktivierungsenergien für Ionenleitfähigkeiten der Verbindungen Na_3PnQ_3 und Li_3SbS_3 sowie die spezifischen Ionenleitfähigkeiten σ_{spez} für $T = 375$ K und 570 K.

Verbindung	E_A / eV	$\sigma_{\text{spez}}(T = 375 \text{ K}) / (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$\sigma_{\text{spez}}(T = 570 \text{ K}) / (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
Na_3AsS_3	0.88	$2.7 \cdot 10^{-10}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
NaAsSe_3	1.1	$2.1 \cdot 10^{-10}$	$6.8 \cdot 10^{-6}$
Na_3SbS_3	0.44	$3.7 \cdot 10^{-9}$	$7.3 \cdot 10^{-7}$
$\text{Na}_3\text{SbS}_3^{[25]}$	0.49	-	$4.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_3\text{SbS}_3^{[165]}$	0.72	-	$5.4 \cdot 10^{-5}$
Na_3SbSe_3	0.46	$3.0 \cdot 10^{-8}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$
$\text{Na}_3\text{SbSe}_3^{[26]}$	0.69	$5.0 \cdot 10^{-9}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$

Der Effekt fällt für die Arsenverbindungen deutlich schwächer aus. Dagegen verhalten sich die Aktivierungsenergien unabhängig von Q . Na_3SbS_3 zeigt mit 0.49 eV eine identische Aktivierungsenergie wie Na_3SbSe_3 (0.46 eV). Der Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien Na_3AsS_3 (0.88 eV) und Na_3AsSe_3 (1.1 eV) ist ebenfalls fast identisch.

Die Ergebnisse bei Verwendung unterschiedlicher Auswertungsverfahren zeigen durchaus Abweichungen. Für die Referenzen [25,26] wurden die Impedanzwerte aus den Nyquist-Plots ausgelesen. Dabei wurden die Messwerte Z' gewählt, bei denen der Halbkreis in den linearen Teil übergeht.^[124] Es handelt sich dabei um ein rein qualitatives Verfahren, bei dem messtechnische Einflüsse auf die Impedanz größtenteils unberücksichtigt bleiben. Bei Verwendung von *Thales Flink* kann dagegen bei Verwendung geeigneter Schaltbilder jedem physikalischen Einfluss Rechnung getragen werden. Außerdem wird bei Verwendung von Z_{HIT} die Impedanz aus der gemessenen Phase berechnet. Es kann angenommen werden, dass aus diesen Gründen die Regressionsmethode ungenauere Ergebnisse liefert.

7.9 UV/vis-Spektroskopie

Bisher sind keine experimentellen Untersuchungen der Bandlücken von Verbindungen mit Na_3AsS_3 -Strukturtyp bekannt. In diesem Abschnitt werden *UV/vis*-Messungen der Na-haltigen Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) diskutiert (Abb. 78). Deren optischen Bandlücken nehmen Werte von 2.3 eV bis maximal 3.0 eV an. Tendenziell zeigen die sulfidischen Verbindungen Na_3AsS_3 und Na_3SbS_3 größere optische Bandlücken als ihre selenidischen Homologen Na_3AsSe_3 und Na_3SbSe_3 . Während Na_3AsS_3 eine Bandlücke von $\Delta E_{opt} = 3.0 eV besitzt, ist $\Delta E_{opt} = 2.3$ eV von Na_3AsSe_3 um 0.7 eV kleiner. Bei den Antimonaten beträgt der Unterschied zwischen Na_3SbS_3 ($\Delta E_{opt} = 2.8$ eV) und Na_3SbSe_3 ($\Delta E_{opt} = 2.3$ eV) etwa 0.5 eV. Die Wahl des Pnikogens nimmt ebenfalls Einfluss auf das optische$

Die Verbindungen Na_3PnQ_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}; Q = \text{S}, \text{Se}$)

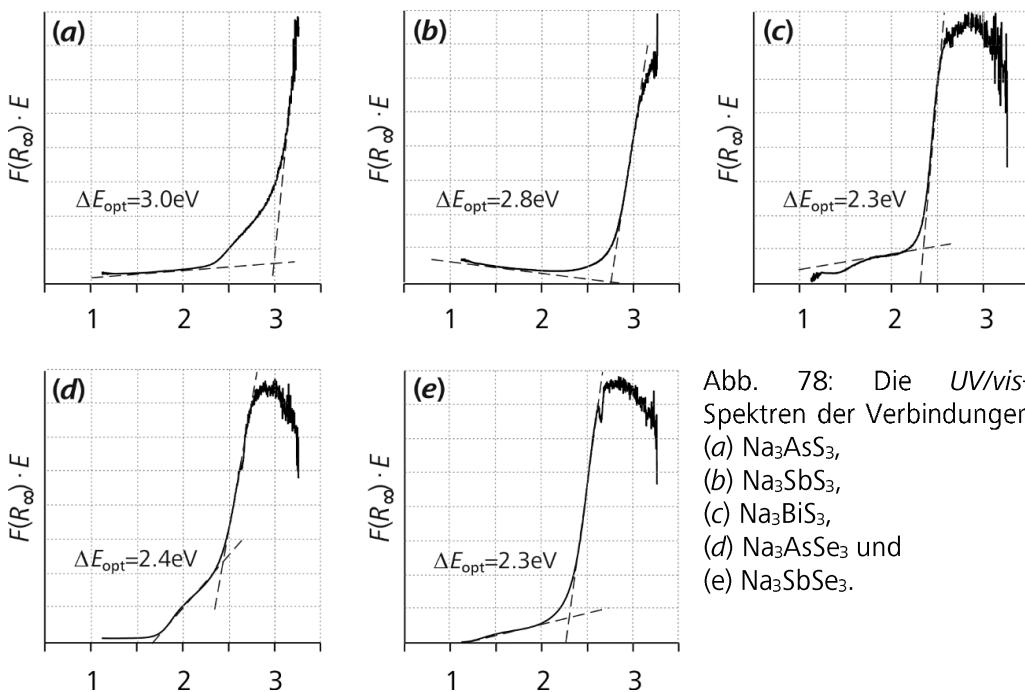


Abb. 78: Die *UV/vis*-Spektren der Verbindungen
 (a) Na_3AsS_3 ,
 (b) Na_3SbS_3 ,
 (c) Na_3BiS_3 ,
 (d) Na_3AsSe_3 und
 (e) Na_3SbSe_3 .

Verhalten. In der Reihe der schwefelhaltigen Verbindungen Na_3PnS_3 wird die Größe von ΔE_{opt} mit zunehmender Ordnungszahl von Pn vermindert. So zeigt Na_3BiS_3 von allen Verbindungen Na_3PnS_3 mit $\Delta E_{opt} = 2.3$ eV die kleinste Bandlücke. Zudem zeigt das Spektrum in Abb. 78(c) eine zweite, kleinere Absorptionskante, die der Bandlücke der Fremdphase NaBiS_2 bei $\Delta E_{opt} = 1.3$ eV entspricht. Die unterschiedlichen Bandlücken der Verbindungen wirken sich allerdings nicht erkennbar auf die Farbe der Pulver aus. Alle Proben sind gelb gefärbt. Zwar liegen keine weiteren spektroskopischen Daten von Verbindungen im Na_3AsS_3 -Typ vor, allerdings befassten sich einige Arbeiten in jüngerer Vergangenheit mit der Berechnung von deren Zustandsdichten. *Schindler* berechnete diese für die Reihe der Thioantimonate $M_3\text{SbS}_3$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).^[146,155] Die Ergebnisse von *Huber et al* zu den Verbindungen Li_3AsS_3 und Li_3SbS_3 passen trotz struktureller Unterschiede gegenüber dem Na_3AsS_3 -Strukturtyp ebenfalls gut in die Diskussion.^[165] *Schindler* berechnete die Zustandsdichten mit der im Programm *WIEN2k* implementierten *FP-LAPW*-Methode auf Grundlage kristallographischer Daten.^[146,155] Für Na_3SbS_3 wurde eine Bandlücke von $\Delta E_{opt} = 2.61$ eV berechnet. Dies stimmt gut mit der eigens gemessenen Bandlücke von 2.8 eV überein. Die DOS-Kurven und Bandlücken zeigen des Weiteren eine schwache Abhängigkeit vom Alkalimetall. Für die Bandlücke von K_3SbS_3 wurde ein fast identischer Wert von 2.63 eV berechnet. Für die schwereren Homologen Rb_3SbS_3 und Cs_3SbS_3 wurde ein Wert von 2.40 eV und 2.25 eV berechnet.^[146,155] Ähnliche Werte ergaben sich für Li_3AsS_3 und Li_3SbS_3 . *Huber et al* haben für beide Verbindungen unter Verwendung von *DFT-GGA*-Rechnungen einen theoretischen Wert nahe 3.0 eV ermittelt.^[165]

Die Verbindungen $\mathbf{Na_3PnQ_3}$ ($Pn = \mathbf{As, Sb, Bi}$; $Q = \mathbf{S, Se}$)

Tab. 32: Übersicht der optischen Bandlücken ΔE_{opt} / eV der Verbindungen M_3PnQ_3

Verbindung	ΔE_{opt} / eV	Verbindung	ΔE_{opt} / eV
$\mathbf{Li_3AsS_3}$	3.0 ^[165]	$\mathbf{Na_3AsSe_3}$	2.4
$\mathbf{Li_3SbS_3}$	3.0 ^[165]	$\mathbf{Rb_3SbS_3}$	2.40 ^[155]
$\mathbf{Na_3AsS_3}$	3.0	$\mathbf{Na_3SbSe_3}$	2.3
$\mathbf{Na_3SbS_3}$	2.8	$\mathbf{Na_3BiS_3}$	2.3
$\mathbf{K_3SbS_3}$	2.63 ^[146]	$\mathbf{Cs_3SbS_3}$	2.25 ^[155]

7.10 Thermische Analysen von $\mathbf{Na_3PnQ_3}$

Zur Untersuchung des Einflusses der Pnikogene Pn und Chalkogene Q auf das Schmelzverhalten von $\mathbf{Na_3PnQ_3}$ wurden Pulverproben jeder dieser Verbindungen einer DTA unterzogen. Aus zwei gemessenen Aufheizkurven einer Verbindung wurde der jeweilige Onset-Wert des einzigen Effekts als Schmelztemperatur interpretiert. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 33 gegenüber gestellt. Die Werte aus zwei Zyklen weichen maximal ± 4 K vom Mittel ab.

Die Sulfide schmelzen in einem engen Temperaturbereich von 894 bis 916 K. Die Wahl des Pnikogens hat demnach keinen starken Einfluss auf das Schmelzverhalten. Dagegen nimmt T_{Smp} durch Substitution von Na durch Li um etwa 100 K ab. Die Substitution von S durch Se zeigt einen noch größeren Effekt. T_{Smp} von $\mathbf{Na_3AsSe_3}$ ist um etwa 245 K niedriger als der entsprechende Wert für $\mathbf{Na_3AsS_3}$. Der Unterschied der Schmelztemperaturen von $\mathbf{Na_3SbSe_3}$ und $\mathbf{Na_3SbS_3}$ beträgt bis zu 220 K. Für das Tellurid $\mathbf{Na_3SbTe_3}$ wiesen Zhou *et al* unterhalb seines Schmelzpunktes bei 703 K eine peritektische Zersetzung zu $\mathbf{Na_2Te}$ und $\mathbf{NaSbTe_2}$ röntgenographisch nach.^[162]

Tab. 33: Schmelztemperaturen T_{Smp} / K (Onset-Punkte) der Verbindungen $\mathbf{Na_3PnQ_3}$ aus den Aufheizkurven zweier Zyklen. Zum Vergleich ist außerdem ein Literaturwert für $\mathbf{Li_3SbS_3}$ angegeben, welches als einzige Verbindung nicht im $\mathbf{Na_3AsS_3}$ -Strukturtyp kristallisiert.

Verbindung	T_{Smp} (Zyklus I) / K	$T_{\text{Smp}} =$ (Zyklus II) / K
$\mathbf{Na_2S}$		> 1475 K ^[194]
$\mathbf{Na_3AsS_3}$	909	905
$\mathbf{Na_3SbS_3}$	896	894
$\mathbf{Na_3BiS_3}$	916	914
$\mathbf{Li_3SbS_3}$	796 ^[124]	834 ^[124]
$\mathbf{Na_3AsSe_3}$	669	661
$\mathbf{Na_3SbSe_3}$	697	685
$\mathbf{Na_3SbTe_3}$	peritektische Zersetzung bei 703 K ^[162]	

Die Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

8. Die Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

8.1 Darstellung der Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Die Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ konnten sowohl aus der Umsetzung der Elemente als auch aus den binären Edukten Na_2Q und Sb_2Q_3 ($Q=\text{S}, \text{Se}$) gewonnen werden. Die Edukte wurden dazu innig verrieben, in einen Graphittiegel gegeben und unter Vakuum in einer SiO_2 -Ampulle abgeschmolzen. Es wurden fünf Zusammensetzungen im Bereich $1/6 \leq x \leq 5/6$ gewählt. Die Reaktionen der binären Edukte wurden ebenfalls in Graphittiegeln ausgeführt, da bei Verwendung von graphitierten SiO_2 -Ampullen deren Beständigkeit gegenüber Na_2Q nicht gewährleistet war. Die Proben wurden mit einer Rate von 0.1 K/min auf 923 K erhitzt. Nach 10 Tagen wurden sie mit gleicher Rate auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden dunkle Reguli erhalten, die für weitere Untersuchungen zu gelbgrauen Pulvern gemörser wurden.

8.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Pulverproben wurden zwischen zwei Mylarfolien gespannt. Um die Zersetzung der Proben durch Luftfeuchtigkeit während des Messvorgangs zu vermeiden, wurden diese je in einem Tropfen Mineralöl aufgeschlämmt, und auf die Folien aufgetragen. Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem *Huber G670* Diffraktometer durchgeführt. Zur Bestimmung der Zellparameter wurden Intensitäten im Bereich $12^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ gemessen. Die durch Mineralöl verursachten Untergrundintensitäten bei 12° konnten nicht ausreichend durch *Legendre-Polynome* berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde der Untergrund manuell definiert. Die Reflexprofile wurden mit der *Pseudo-Voigt*-Funktion beschrieben. Die gemessenen Diffraktogramme sind in Abb. 79 dargestellt.

Tab. 34: Die kristallographischen Daten der Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($1/6 \leq x \leq 5/6$) aus der *Rietveld*-Verfeinerung der Pulverdaten für $T = 293$ K.

$x =$	5/6	2/3	1/2	1/3	1/6
$a / \text{\AA}$	8.7533(3)	8.8113(3)	8.8645(4)	8.9102(2)	8.9709(5)
$V / \text{\AA}^3$ ($Z=4$)	670.69(4)	684.10(4)	696.57(5)	707.40(2)	721.94(6)
$R_p, wR_p / \%$	1.31, 1.97	1.69, 2.51	1.92, 2.90	1.04, 1.50	1.77, 3.10
$R_{obs}, wR_{obs} / \%$	4.48, 4.16	3.73, 3.37	3.39, 3.47	3.35, 2.90	4.29, 4.37
$R_{all}, wR_{all} / \%$	6.22, 4.29	4.60, 3.43	4.24, 3.52	4.22, 2.96	5.92, 4.47
GooF	0.66	0.86	1.11	0.47	1.04

Die Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

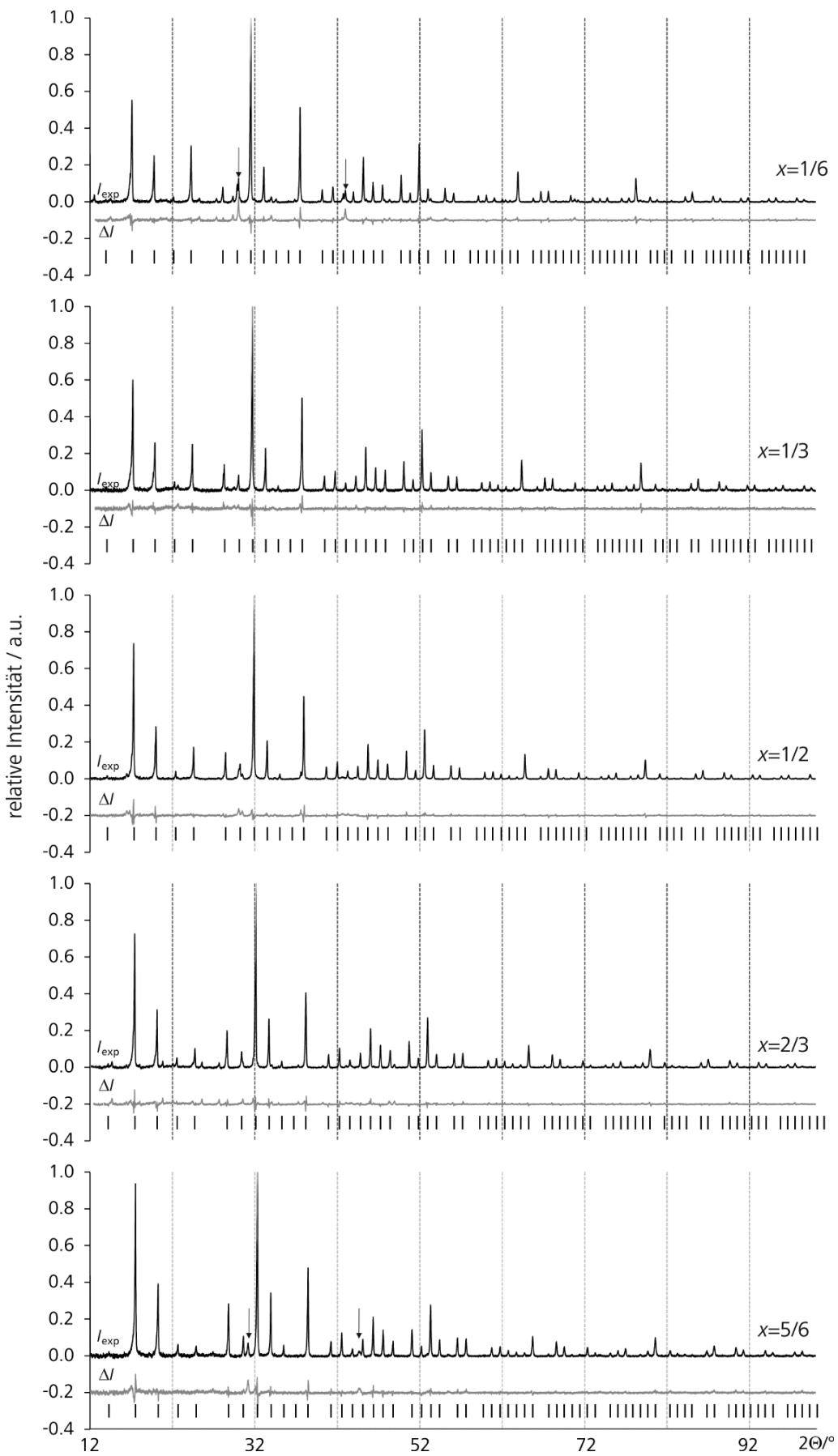


Abb. 79: Die gemessenen Intensitäten I_{exp} der Ansätze der Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$), die dazugehörigen Differenzplots ΔI und die jeweiligen Reflexlagen.

Die Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

8.3 Struktureller Einfluss des Substitutionsgrades x in $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$

In der Substitutionsreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ wird der Einfluss des Ionenradius r_{ion} des Chalkogens Q untersucht. Nach *Shannon* beträgt der Unterschied zwischen dem Radius von S^{2-} (0.94 Å) und Se^{2-} (1.07 Å) $\Delta r_{ion} = 0.13$ Å.^[78] Die Auftragung der verfeinerten Gitterparameter a der Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ gegen den Substitutionsgrad $x(\text{S})$ zeigt *Vegardsches* Verhalten (Abb. 80).^[195]

Die verfeinerten Atomparameter der fünf Verbindungen sind im Anhang 15.5.2 zusammengefasst. Die Chalkogenlage wird als Mischlage Q definiert. Die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} wurden für Sb und Q frei verfeinert. Die Verfeinerungen der Auslenkungsparameter U_{iso} der Na-Lagen wurde durch die Gleichungen $U_{iso}[\text{Na}2] = U_{iso}[\text{Na}1]$ und $U_{iso}[\text{Na}3] = U_{iso}[\text{Na}1]$ eingeschränkt. Sie schwanken zwischen 0.03 und 0.06 Å². Für Q und Sb wurden Werte von 0.01 bzw. 0.02 Å² erhalten.

Neben dem linearen Abfall von a verkürzen sich mit steigendem x zudem die interatomaren Abstände $d(\text{Sb}-Q)$ und $d_{sec}(\text{Sb}-Q)$. Dagegen bleiben die Winkel $\alpha(Q-\text{Sb}-Q)$ in den trigonalen Pyramiden-Sb(Q)₃ unverändert. Sie schwanken um $100.1^\circ \pm 0.6^\circ$, wobei die mittlere Abweichung von 0.6° etwa der Größenordnung der Ungenauigkeit der verfeinerten Werte $\alpha(Q-\text{Sb}-Q)$ entspricht.

Etwas differenzierter verhalten sich die Abstände $d(\text{Na}-Q)$ in den Na_6Q -Oktaedern. Wie bereits festgestellt wurde, werden für die Abstände zwischen Na und den jeweils sechs umliegenden Q -Atome in $\text{Na}_3\text{Sb}Q_3$ jeweils zwei verschiedene Werte beobachtet.

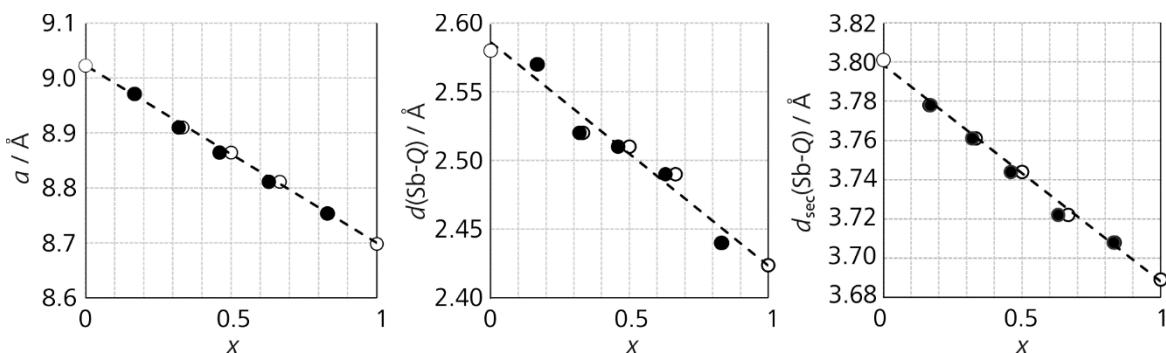


Abb. 80: Aufgrund des größeren Ionenradius von Se gegenüber S verkürzen sich mit fallendem S-Anteil sowohl der Zellparameter a von $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$, als auch die Abstände $d(\text{Sb}-Q)$ und $d_{sec}(\text{Sb}-Q)$. Die via Besetzungs faktor a_i verfeinerten Anteile x auf der Lage Q (=○) weichen nur geringfügig von den eingewogenen Anteilen (=●) ab.

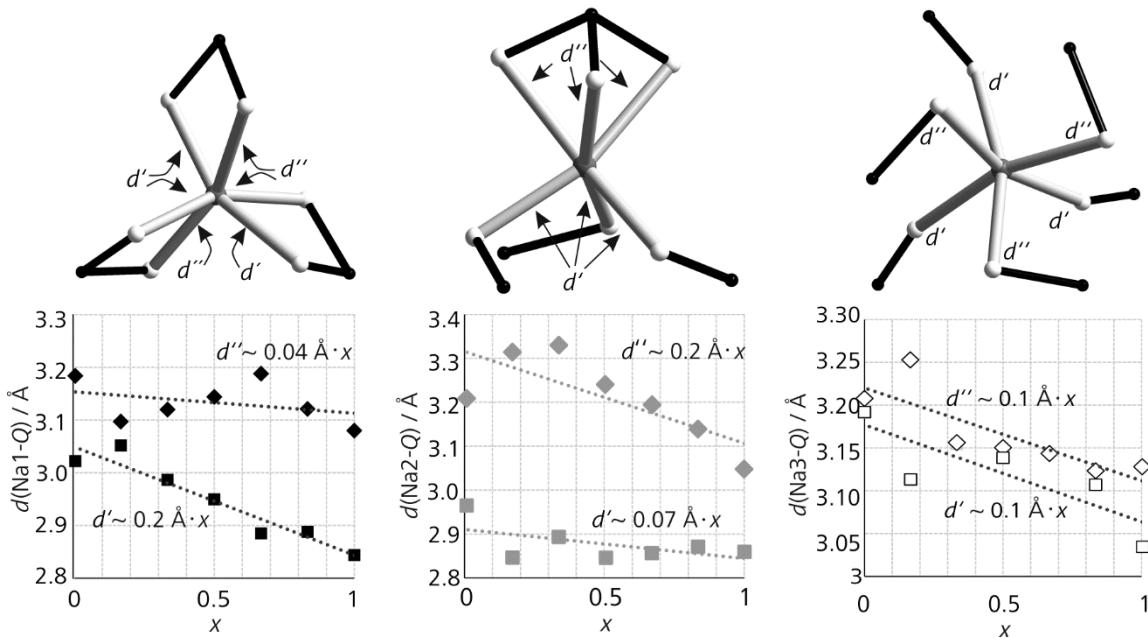


Abb. 81: Die Abstände $d(\text{Na}-Q)$ um $\text{Na}1$ (schwarz), $\text{Na}2$ (grau) und $\text{Na}3$ (weiß) spalten in kürzere Abstände d' (Rauten) und längere Abstände d'' (Quadrat) auf. Sie werden mit steigendem x unterschiedlich stark verkürzt.

Der kürzere soll als d' und der längere als d'' definiert werden. Trägt man die Werte für d' und d'' gegen den Substitutionsgrad x auf, kann aus der Steigung der Regressionsgeraden der Einfluss von x auf d' und d'' abgeschätzt werden (siehe Abb. 81). Für $\text{Na}1$ zeigt der Verlauf von d' eine sehr geringe negative Steigung, während d'' deutlich mit steigendem x absinkt. Umgekehrt verhalten sich die Abstände von $d(\text{Na}2-Q)$. Hier nimmt x einen stärkeren Einfluss auf die längeren Abstände d'' , während sich d' nur minimal ändert. Alleine die Abstände d' und d'' zwischen $\text{Na}3$ und Q verhalten sich gegenüber x gleich. Sie verändern sich ähnlich schwach, wie die kurzen Abstände d' um $\text{Na}2$. Bezieht man nun die Zähligkeit der $\text{Sb}(Q)_3$ -Liganden in die Diskussion mit ein, fällt auf, dass die Abstände zwischen Na und den Q -Lagen von einzähnigen Liganden eine sehr schwache Abhängigkeit von x zeigen. Zweizähnige Liganden verdrillen sich einer Art, dass die kürzeren Abstände d' mit steigendem x wesentlich stärker verkürzt werden, als die längeren Abstände d'' .

8.4 Raman-Spektroskopie an den Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$

Von jeder Probe der Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ wurde ein Raman-Spektrum gemessen. Sie sind zusammen mit den Raman-Spektren der Randphasen Na_3SbS_3 und Na_3SbSe_3 aus den Referenzen [25,26] in Abb. 82 aufgetragen. Die Randphasen Na_3SbS_3 und Na_3SbSe_3 zeigen Strettschwingungen von $\nu_1(\text{Sb-S}) = 334 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\nu_1(\text{Sb-Se}) = 214 \text{ cm}^{-1}$ [25,26]. Die auf dem Schnitt Na_3SbS_3 - Na_3SbSe_3 befindlichen Mischkristalle besitzen eine durch S und Se gemischt besetzte Chalkogen-Lage Q . Dadurch werden im Raman-Spektrum sowohl $\nu_1(\text{Sb-S})$ als auch

Die Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

$\nu_1(\text{Sb-Se})$ -Banden erzeugt. Die $\nu_1(\text{Sb-S})$ -Banden verlieren mit abnehmendem S-Gehalt an Intensität, während die $\nu_1(\text{Sb-Se})$ -Banden mit steigendem Se-Gehalt an Intensität gewinnen. Betrachtet man die Wellenzahlen, bei denen die Banden von $\nu_1(\text{Sb-S})$ und $\nu_1(\text{Sb-Se})$ auftreten, ist bei sinkendem S-Anteil x eine sehr schwache Rotverschiebung zu erkennen. Diese Verschiebung wird durch die leichte Zunahme der gemittelten primären Abstände $d(\text{Sb}-Q)$ bei abnehmendem x verursacht. Die Auftragung von $d(\text{Sb}-Q)$ gegen die Verschiebung ν_1 zeigt für beide Moden $\nu_1(\text{Sb-S})$ und $\nu_1(\text{Sb-Se})$ eine lineare Abhängigkeit (Abb. 83).

Die Banden der Biegeschwingungen sind nur für Na_3SbS_3 zwischen 205 und 145 cm^{-1} zu beobachten. Unter $\nu < 70 \text{ cm}^{-1}$ befinden sich die Gitterschwingungsmoden δ_{att} . Die anderen Schwingungsmoden erzeugen ebenfalls Signale, die allerdings nur als Schultern der ν_1 -Signale auftreten.

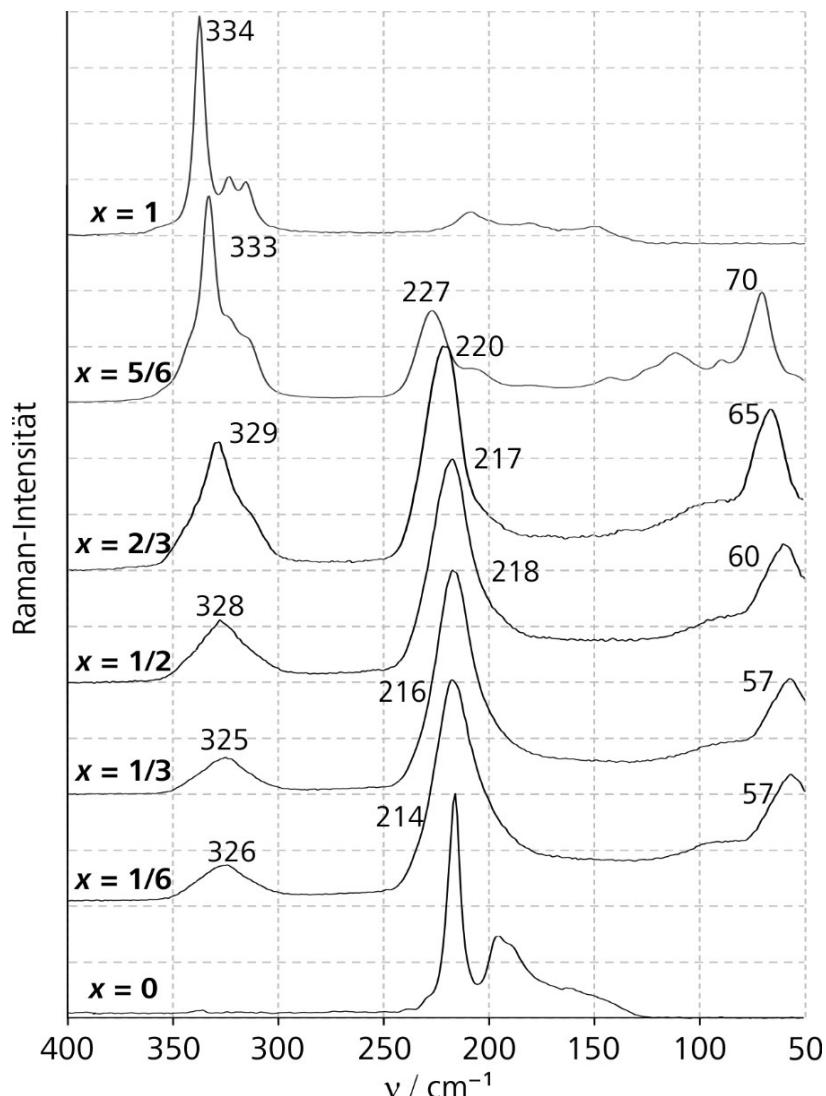


Abb. 82: Die Raman-Spektren der Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ zeigen für $1/6 \leq x \leq 5/6$ deutlich die Koexistenz von $\nu_1(\text{Sb-S})$ und $\nu_1(\text{Sb-Se})$ Schwingungsbanden.

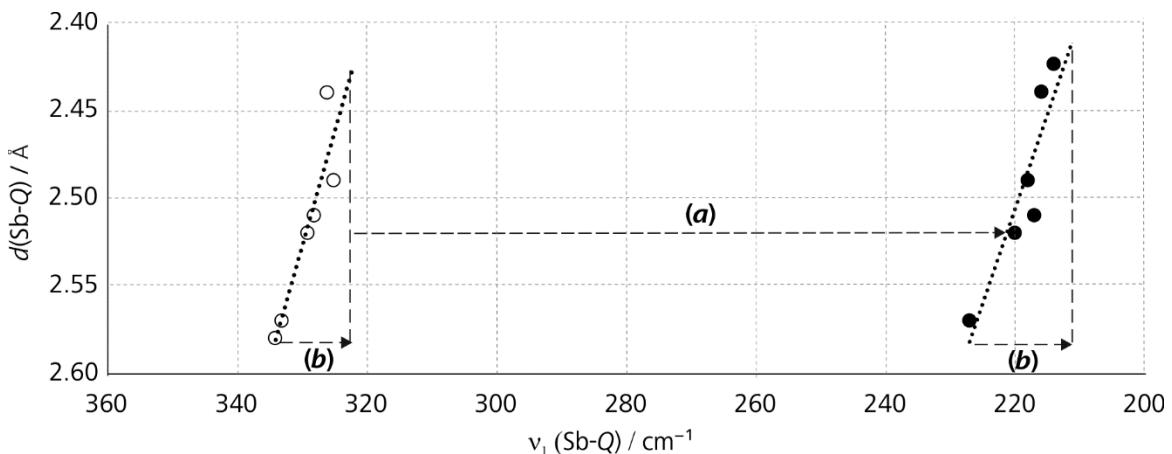


Abb. 83: (a) Die Banden der Strettschwingung $\nu_1(\text{Sb-Se})$ (=○) sind gegenüber $\nu_1(\text{Sb-S})$ (=●) wegen des Masseunterschieds zwischen Se und S rot-verschoben. (b) Die Banden $\nu_1(\text{Sb-Q})$ der Proben sind mit höherem Se-Anteil wegen Zunahme des gemittelten Abstandes $d(\text{Sb-Q})$ zusätzlich rot-verschoben.

8.5 Impedanzspektroskopie an der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$

Um die Auswirkung der substitutionsinduzierten strukturellen Änderungen auf die Na-Ionenleitfähigkeit zu untersuchen, wurde die Impedanz der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($x = 0.5$) gemessen. Es wurden 21 Spektren im Bereich $380 \text{ K} \leq T \leq 585 \text{ K}$ aufgenommen. Dabei wurde eine Anregungsspannung von 200 mV eingesetzt. Mit abnehmender Temperatur zeigten die gemessenen Phasen Messartefakte in Gestalt von unstetigen Sprüngen in der *Bode*-Auftragung in den Bereichen $\omega > 1 \text{ kHz}$ für $T < 450 \text{ K}$, $\omega > 10 \text{ kHz}$ für $T < 490 \text{ K}$ und $\omega > 100 \text{ kHz}$ für $T < 545 \text{ K}$. Für entsprechende Frequenzbereiche zeigten die Impedanzwerte Z unstetige Verläufe im *Nyquist*-Plot. Für den Fit des Ersatzschaltbildes wurden Z_{HIT} -Werte verwendet.

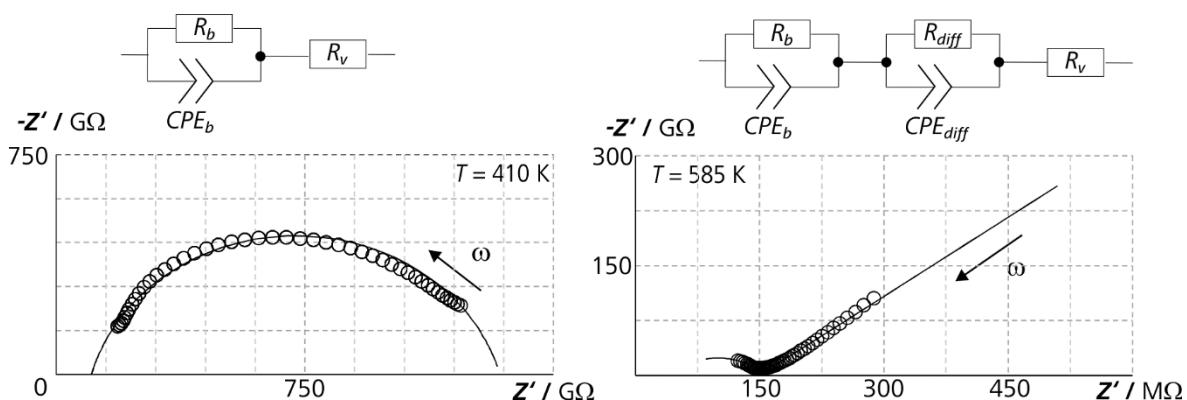


Abb. 84: Für Messungen bei $T \leq 410 \text{ K}$ sind die Halbkreise um einen Vorwiderstand von etwa $0.15 \text{ G}\Omega$ verschoben. Für $T > 410 \text{ K}$ treten ionische Transporteffekte ein, die durch ein zweites Teilschaltbild beschrieben werden.

Die Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens von $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ wurden abhängig von der Temperatur zwei verschiedene Schaltbilder verwendet. Für $T \leq 410$ K wurde eine Parallelschaltung bestehend aus einem *ohmschen* Widerstand R_b und einem Glied CPE_b verwendet, die den Bulkwiderstand und Probenkapazität beschreibt (Abb. 84). Ein in Serie geschalteter Vorwiderstand R_V beschreibt den auftretenden Kontaktwiderstand. In der Nyquist-Auftragung ist für diesen Temperaturbereich ein Halbkreis zu beobachten, woraus eine rein elektronische Leitfähigkeit abgeleitet werden kann, die $2.8 \cdot 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ für 375 K beträgt. Über 410 K zeichnet sich bei niedrigen Frequenzen zusätzlich ein linearer Verlauf ab, der als auftretender ionischer Beitrag zur Leitfähigkeit interpretiert werden kann. Dieser Beitrag wurde mit einer zweiten Parallelschaltung aus einem *ohmschen* Widerstand R_{diff} und einem CPE_{diff} -Glied beschrieben. Die Gesamtleitfähigkeit, welche aus R_b berechnet wurde,

beträgt $\sigma_{\text{spez}} = 2.2 \cdot 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ für $T = 410$ K, und steigt mit zunehmender Temperatur auf bis zu $\sigma_{\text{spez}} = 2.6 \cdot 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Aus der Steigung der Arrhenius-Kurve wurde für Aktivierungsenergie von $E_A = 1.2$ eV berechnet. Diese ist somit deutlich höher als in Na_3SbS_3 ($E_A = 0.44$ eV) oder Na_3SbSe_3 ($E_A = 0.46$ eV).

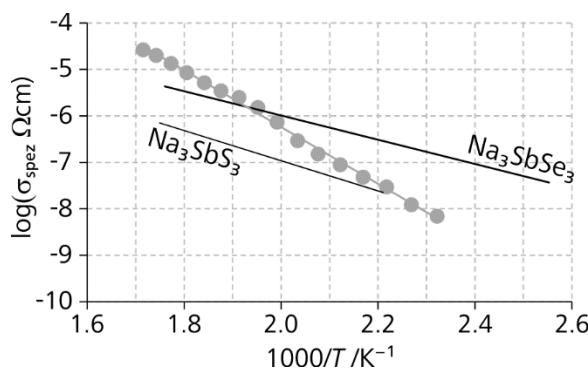


Abb. 85: Der Arrhenius-Plot für $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ (=●) zeigt eine wesentlich größere Steigung als die beiden Randphasen Na_3SbS_3 und Na_3SbSe_3 .

8.6 UV/vis-Spektroskopie

Die Proben $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ wurden unverdünnt *UV/vis*-spektroskopischen Messungen im Bereich $1.1 \text{ eV} \leq E \leq 3.3 \text{ eV}$ unterzogen. Die gemessenen Spektren sind in Abb. 86 dargestellt. Die Verbindungen absorbieren Licht mit $E > 2.35 \text{ eV}$. Die Bandlücken vergrößern sich mit zunehmendem Anteil $x(\text{S})$. Es wurden die Werte 2.35 eV, 2.37 eV, 2.43 eV, 2.49 eV, 2.51 eV, 2.66 eV und 2.76 eV für $x = 0, 1/6, 1/3, 1/2, 2/3, 5/6$ und 1 ermittelt. In Abb. 86(b) sind die optischen Bandlücken ΔE gegen den Substitutionsgrad $x(\text{S})$ aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, dass die resultierende Kurve nicht-linear verläuft. Sie zeigt ein sogenanntes *Band-Gap Bowing*. Dieses Verhalten beobachteten erstmals *Johnson* und *Christian* für das System Ge-Si.^[196] Eine passende mathematische Beschreibung in Form einer quadratischen Gleichung führte *Cardona* ein.^[197]

Die Mischreihe $\mathbf{Na_3SbS_{3x}Se_{3-3x}} (0 \leq x \leq 1)$

Sie lässt sich im vorliegenden Beispiel aus dem Graphen aus Abb. 86b herleiten:

$$\Delta E_{opt}(x) = x \cdot \Delta E_{opt}(x = 1) + (1 - x) \cdot \Delta E_{opt}(x = 0) - x(1 - x)b$$

Dabei beträgt der sogenannte *Bowing*-Parameter $b = 0.38$ eV. Die Bandlücke für $x = 5/6$ weicht etwas von dieser Funktion ab. Jüngst berichteten Yang *et al* von *Band-Bowing* für die Verbindungsreihe $\mathbf{Sb_2(S_{1-x}Se_x)_3}$. Die Randphasen $\mathbf{Sb_2S_3}$ und $\mathbf{Sb_2Se_3}$ absorbieren bei 1.62 bzw. 1.08 eV. Der *Bowing* Parameter beträgt für dieses System 0.38 eV. Die Gründe für dieses nichtlineare Verhalten sind bisher nur für einzelne Beispiele besprochen. In älteren Arbeiten zum System ZnS-ZnSe-ZnTe wurde unter Verwendung der sogenannten *virtual-crystal-approximation* (*VCA*) angenommen, dass der *Bowing*-Effekt seinen Ursprung in der Volumenexpansion, dem interatomaren Ladungsübertrag und der Relaxation von Atomabständen hat. In einer aktuelleren Arbeit zu den Systemen ZnSe-ZnTe und CdSe-CdTe wurden die Bandlücken stattdessen mit der *tight-binding*-Methode (*TBM*) untersucht.^[198] Demnach ist die unterschiedliche Ladungsverteilung zwischen dem Kation und den Chalkogenidatomen für den *Bowing*-Effekt verantwortlich, die sich nicht linear zum Besetzungsverhältnis Se:Te verhält. In Se-reichen Mischkristallen ist die Ladungskonzentration um Cd- bzw. Zn-Kationen geringer und um das Chalkogenid höher als in den Te-reichen Verbindungen.^[198]

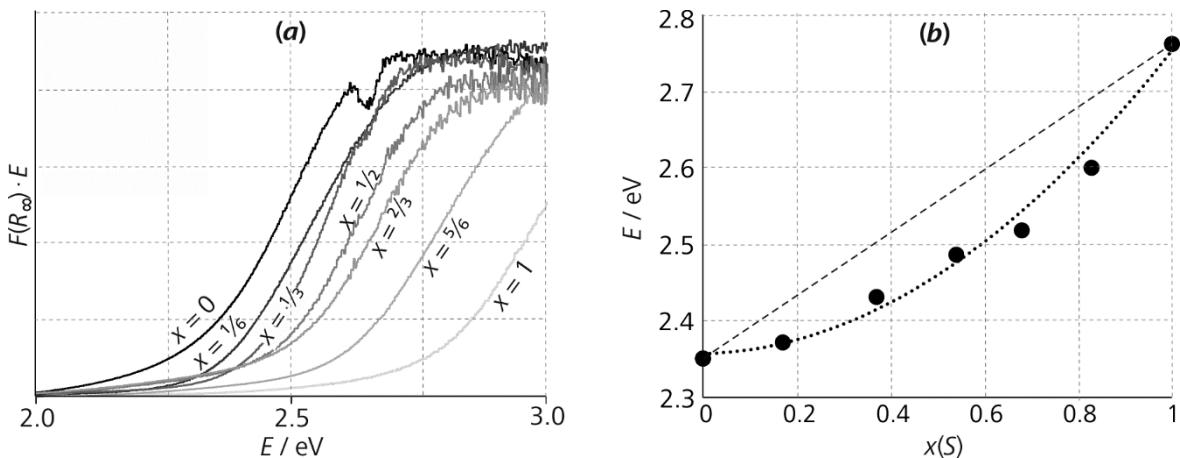


Abb. 86: (a) Die Bandlücken der Verbindungen $\mathbf{Na_3SbS_{3x}Se_{3-3x}}$ absorbieren im Bereich zwischen 2.75 eV ($x = 1$) und 2.35 eV ($x = 0$). (b) Zwischen den optischen Bandlücken ΔE und dem Substitutionsgrad $x(S)$ besteht kein linearer Zusammenhang (gestrichelt), sondern eine quadratische Abhängigkeit (gepunktet).

Die Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$

9. Die Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$

Die Strukturchemie und die elektrischen Eigenschaften der Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn}=\text{As, Sb, Bi}; \text{Q}=\text{S, Se}$) wurden bereits in den vorangegangenen Kapiteln hinreichend beschrieben. Entsprechende Münzmetallverbindungen A_3SbS_3 ($\text{A} = \text{Cu, Ag}$) mit selbiger Zusammensetzung sind schon seit längerem für ihre vielseitige Strukturchemie und einige anwendungsbezogene Eigenschaften bekannt. *Skinner et al* beschrieb für synthetische Proben eine monokline Modifikation (Raumgruppe $P2_1/c$) von Cu_3SbS_3 welche später auch als Mineral *Skinnerit* nachgewiesen wurde.^[199,200] Widersprüchliche Angaben in der Literatur über Phasenübergänge zwischen dieser Modifikation und zwei weiteren orthorhombischen Modifikationen konnten abschließend durch *Pfitzner* berichtigt werden. Demnach wandelt sich Cu_3SbS_3 bei 293 K ($P2_12_12_1 \leftrightarrow P2_1/c$) und 394 K ($P2_1/c \leftrightarrow Pnma$) reversibel um.^[201,202] Die silberreichen Mineralien *Pyrargyrit* und *Pyrostilpnit* sind Strukturvarianten der Verbindung Ag_3SbS_3 . Ersteres kristallisiert im hexagonalen Strukturtyp des *Proustits* Ag_3AsS_3 .^[203] Der niedersymmetrische *Pyrostilpnit* weist eine monokline Zelle der Raumgruppe $P2_1/c$ auf.^[204]

Wie Na_3SbQ_3 enthalten die Strukturen von A_3SbS_3 trigonal-pyramidal SbQ₃-Einheiten. In allen drei Modifikationen von Cu_3SbS_3 sind diese über gemeinsame Ecken mit trigonal planaren CuS₃-Einheiten verknüpft.^[201,202] In *Pyrargyrit* ist die Koordination um Ag durch S ebenfalls trigonal-planar. Drei weitere S-Atome ergänzen im Abstand von 3.65 Å die Koordination von Ag zu einem verzerrten, oktaedrischen AgS₆-Polyeder.^[203] Im *Pyrostilpnit* wird zwischen drei Ag-Lagen unterschieden. Eine zweifach koordinierte Ag-Lage bildet Zack-Zack-Ketten in Richtung der *c*-Achse. Zwei weitere Ag-Lagen sind von S tetraedrisch umgeben.^[204] In den Verbindungen A_3SbS_3 zeichnen sich die *A*-Kationen durch eine besonders hohe anisotrope Auslenkung aus. Bemühungen um eine exakte, kristallographische Beschreibung solch starker Auslenkungen schlugen sich in zahlreichen Veröffentlichungen nieder, die gerade im Fall von Ag_3SbS_3 den Fortschritt von Strukturverfeinerungsmethoden verdeutlichen. Während *Harker* nur die Atompositionen mit der *Patterson*-Methode bestimmen konnte, war es *Engel* und *Nowacki* bereits möglich, anisotrope Auslenkungsparameter für Ag-Lagen zu benennen.^[203,205] Die hohe Restelektronendichte um Ag wurde in beiden Modellen erst von *Laufek et al* mit einer anharmonische Beschreibung der atomaren Auslenkung mittels der *Gram-Chalier* Methode berücksichtigt.^[206] Die unternommenen Anstrengungen einer detaillierten Beschreibung der Atomlagen ist nötig, um ein Verständnis für den Mechanismus der hohen Ionenleitfähigkeiten dieser Verbindungen zu

Die Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu, Ag}$

gewinnen. *Schönau* und *Redfern* untersuchten im Fall von Ag_3PnS_3 ($\text{Pn}=\text{As, Sb}$) unter Verwendung von Impedanzspektroskopie, Neutronendiffraktometrie und der dynamisch-mechanischen Analyse thermische und mechanische Einflüsse der Ionenleitfähigkeit. Um 300 K vollzieht sich ein Phasenübergang zweiter Ordnung, der durch die thermische Aktivierung eines dielektrischen Relaxationsprozesses der Ag-Kationen entlang der AgS-Zickzack-Ketten eingeleitet wird ($E_A=0.42$ eV). Über 400 K beginnen sie sich zufällig über die gesamten Ag-Lagen zu verteilen. Dies äußert sich in einer steigenden Ionenleitfähigkeit, aber auch in einer Destabilisierung der Struktur. Der gemessene Elastizitätsmodul nimmt dabei ab. Um 540 K ist eine maximale Unordnung („*liquid state*“) der Ag-Ionen erreicht. Höhere Temperaturen destabilisieren die Verbindung bis zu ihrer Zersetzung, da die PnS_3 Pyramiden nicht mehr über Ag verbrückt werden.^[30]

Pfitzner ermittelte für Cu_3SbS_3 ebenfalls eine Ionenleitfähigkeit, dessen Tieftemperaturmodifikation mit 0.31 eV eine dreimal höhere Aktivierungsenergie besitzt als die Hochtemperaturmodifikation (0.13 eV). Die Umwandlungstemperatur markiert zugleich eine Änderung in der Aktivierungsenergie. In Cu_3SbS_3 wird Cu über fünf Lagen verteilt, wobei zwei durch S tetraedrisch koordinierte Cu-Lagen besonders hohe Besetzungsfaktoren aufweisen.^[207] Als maximale Potentialbarriere des Übertritts eines Cu-Kations zwischen zwei benachbarten, flächenverknüpfter CuS_4 -Tetraeder wurde mit der *j.p.d.f.* ein Wert von 0.12 eV berechnet. Ein höherer Wert von 0.3 eV wurde für die Cu-Diffusion in alle drei Raumrichtungen geschätzt, die auch einen energetisch ungünstigeren Transport über oktaedrisch koordinierte Cu-Lagen einschließt. Wegen möglicher kooperativer Effekte sind resultierende Aktivierungsenergien aus Leitfähigkeitsmessungen von *Pfitzner* kleiner als aus (^{64}Cu)-Diffusionsmessungen von *Lugakov et al.*^[208]

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Fragen, ob aus der stöchiometrischen Kombination von A_3SbS_3 und Na_3SbS_3 neue Verbindungen synthetisiert werden können und welche Eigenschaften solche Verbindungen besitzen. Bisher ist auf dem Phasenschnitt $\text{A}_3\text{SbS}_3\text{-Na}_3\text{SbS}_3$ die Verbindung $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ bekannt.^[32] Eine silberhaltige Verbindung selber Zusammensetzung ist unbekannt. Eine Verbindung mit inversem Kationenverhältnis $x = 1/3$ wie etwa in KAg_2SbS_3 konnte für das System $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3-3x}\text{SbS}_3$ ebenfalls noch nicht beobachtet werden.^[209] Außerdem bildet das ebenfalls einwertige Tl-Kation für $x = 1/2$ die Verbindung $\text{Tl}_3\text{Ag}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$.^[210]

Die Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$

9.1 Darstellung der Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3-3x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$

Die Elemente Na, A (= Cu, Ag), Sb und S wurden in den entsprechenden stöchiometrischen Verhältnissen eingewogen. In Graphittiegeln wurden die Ansätze unter Vakuum in SiO_2 -Ampullen abgeschmolzen. Die Umsetzung erfolgte bei 650°C . Die Heizrate betrug $0.1^\circ\text{C} / 7\text{min}$. Nach zehn Tagen wurden die Proben langsam auf Raumtemperatur abgekühlt ($0.1^\circ\text{C}/\text{min}$). Nach innigem Homogenisieren der einzelnen Proben wurde der Vorgang mit einer Zieltemperatur von 500°C wiederholt.

9.2 Röntgenographische Phasenanalyse

Die Ansätze der beiden Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3-3x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$ wurden mit der Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre qualitative Zusammensetzung hin untersucht. Dazu wurden die kupferhaltigen Proben unter Ar-Atmosphäre in Mark-Röhrchen mit einem Durchmesser von 0.5 mm gefüllt. Anschließend wurden die Röhrchen abgeschmolzen und auf einem *STOE Stadi P* Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) vermessen. Im Bereich $4^\circ \leq 2\Theta \leq 40^\circ$ wurden die Reflexprofile mit einer *Pseudo-Voigt* Funktion und Fundamentalparametern beschrieben. Die silberhaltigen Pulverproben wurden in Mineralöl aufgenommen, zwischen Mylarfolien aufgetragen und auf einem *Huber G670* Diffraktometer mit der Wellenlänge $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) bestrahlt. Für die Phasenanalyse wurden die Intensitäten im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ berücksichtigt. Zur Verfeinerung der Intensitäten wurde das Programm *JANA2006* verwendet.^[56] Die Reflexprofile wurden mit der *Pseudo-Voigt* Funktion beschrieben. Die Reflexasymmetrie wurde mit den Parametern *S/L* und *H/L* nach *Finger et al.* verfeinert.^[53] Es wurden zunächst in den Diffraktogrammen der Na reichen Verbindungen die Reflexe der Phase Na_3SbS_3 verfeinert. Zur Identifizierung der anderen Phasen wurde der Differenzplot analysiert. Die nichtberücksichtigten Reflexe mit hohen Intensitäten im Differenzplot wurden für die Zellindizierung berücksichtigt, welche mit *WinXPow Indexing* vorgenommen wurde.^[48] Die Phasen wurden schließlich durch Abgleich der indizierten Zellen und der *ICSD* identifiziert und anschließend zur Profilbeschreibung der verbleibenden Reflexe verwendet.

Die Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$

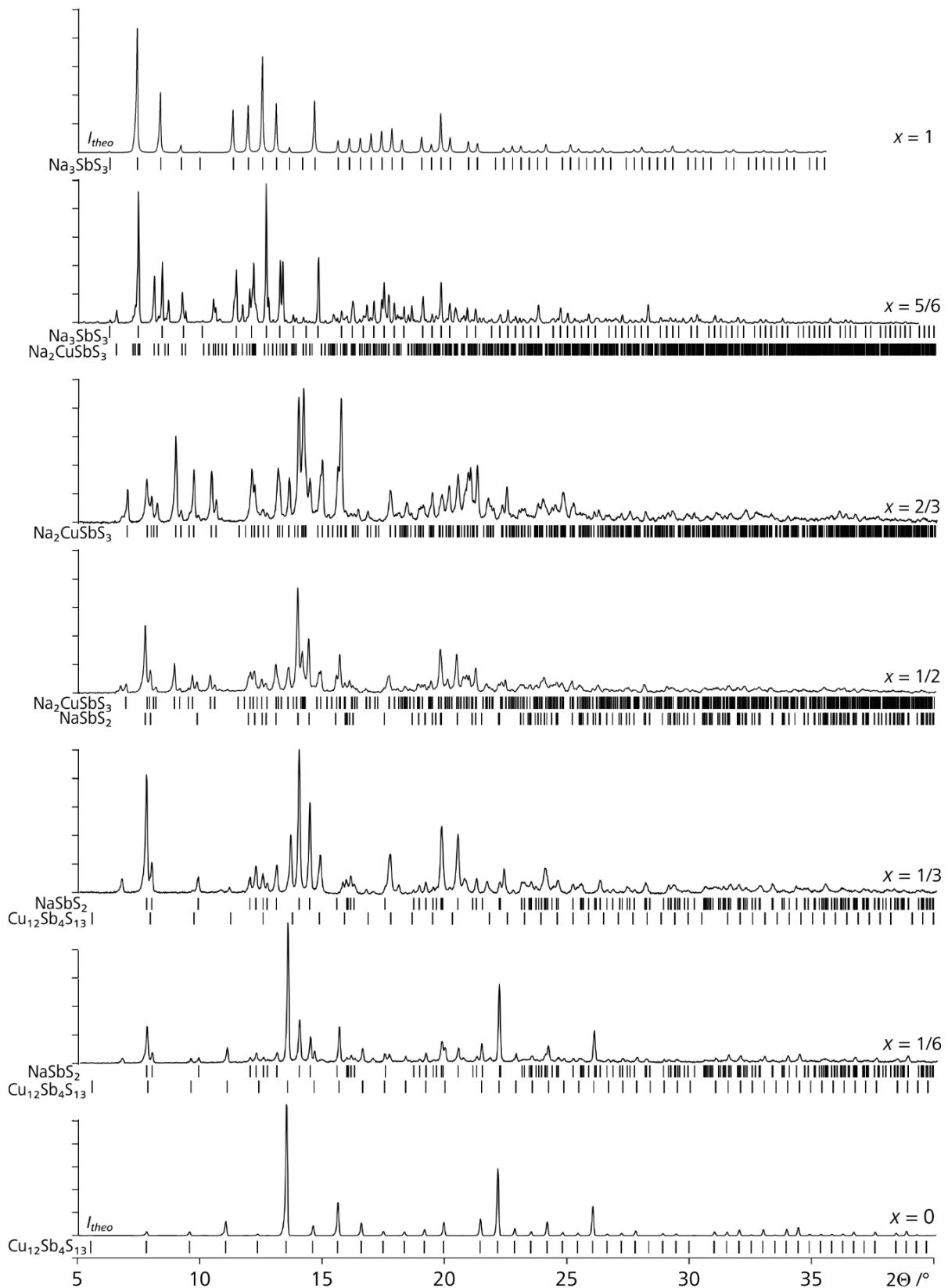


Abb. 87: Die mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessenen Diffraktogramme zeigen, dass die Proben der Mischreihe $\text{Na}_{3x}\text{Cu}_{3-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) neben der quaternären Verbindung $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ ($x = 2/3$) ausschließlich ternäre Reaktionsprodukte enthalten. Bei der kupferhaltigen Randphase handelt es sich statt Cu_3SbS_3 tatsächlich um $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Die Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu}, \text{Ag}$

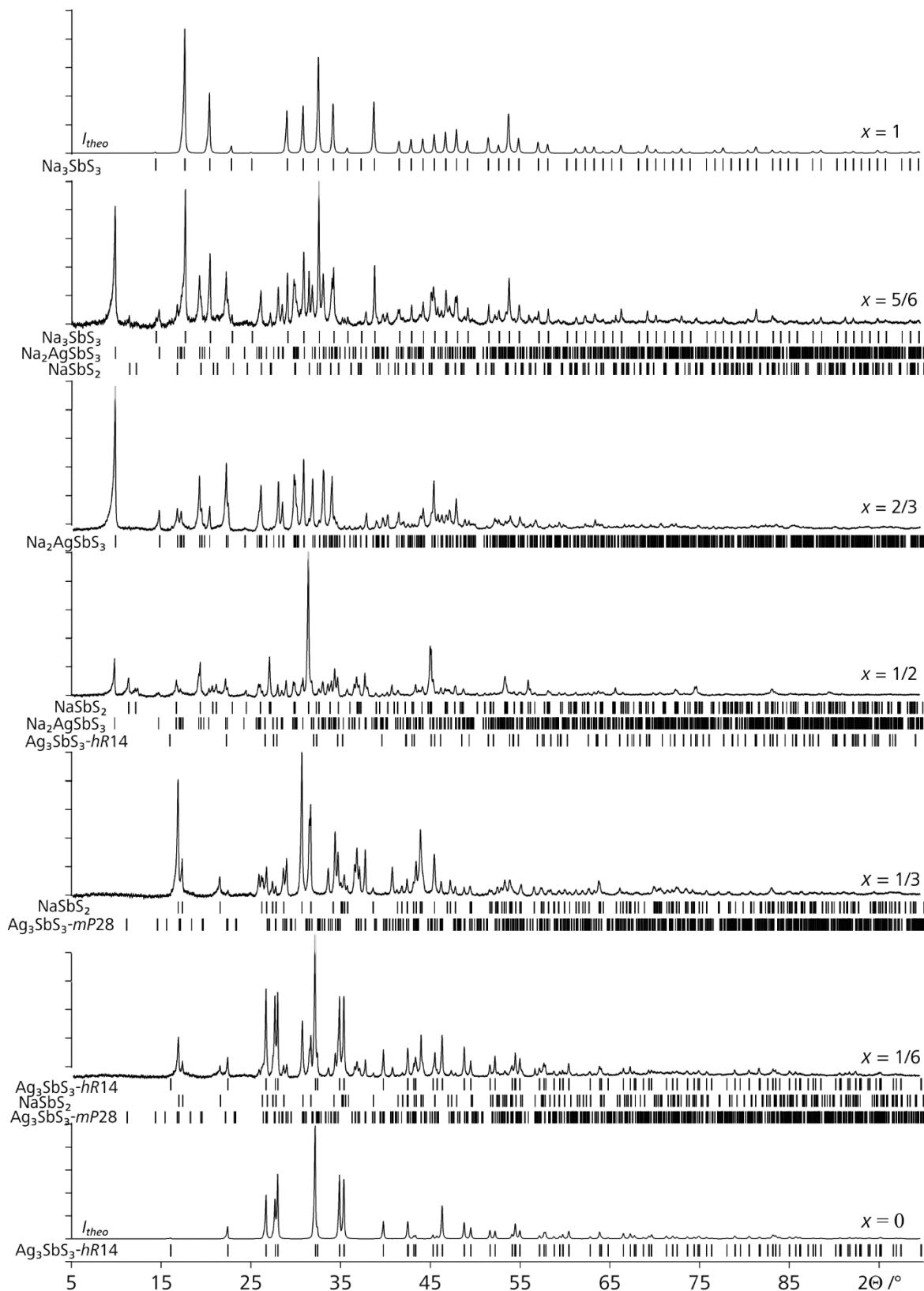


Abb. 88: Im quasi-binären Phasendiagramm Na_3SbS_3 - Ag_3SbS_3 konnte die bisher unbekannte Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ als einzige quaternäre Phase identifiziert werden. Die Verbindung Ag_3SbS_3 konnte sowohl als hexagonale Phase *Pyragyrit* als auch monokline Phase *Pyrostilpnit* nachgewiesen werden. Die Diffraktogramme wurden mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessen.

Die Mischreihen $\text{Na}_{3x}\text{A}_{3x-x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) mit $\text{A} = \text{Cu, Ag}$

Die Intensitäten für $\text{Na}_{3x}\text{Cu}_{3-3x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sind in Abb. 87 dargestellt. Im quaternären Phasendiagramm Na-Cu-Sb-S existieren neben den vier Elementen laut ICSD 24 binäre, 19 ternäre und die quaternäre Verbindung $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$.^[115] Die Analyse des quasi-binären Phasendiagramms Na_3SbS_3 - Cu_3SbS_3 zeigt, dass beide Verbindungen keine Mischkristallreihe bilden. Da Na im Gegensatz zu Cu eine oktaedrische Koordination durch S bevorzugt, ist dies auch nicht zu erwarten gewesen. Im Bereich $x > 1/2$ ist die Bildung von Na_3SbS_3 und $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ zu beobachten. Ab $x \leq 1/2$ bildet sich statt Na_3SbS_3 die monokline Modifikation des Na-ärmeren NaSbS_2 , welches ab $x \leq 1/3$ heterogene Mischungen mit $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ bildet.

Die gemessenen Intensitäten für $\text{Na}_{3x}\text{Ag}_{3-3x}\text{SbS}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) sind in Abb. 87 dargestellt. Im quaternären Phasendiagramm Na-Ag-Sb-S sind neben den vier Elementen laut ICSD 18 binäre, 11 ternäre und keine quaternären Verbindungen bekannt.^[115] Die Probe der Zusammensetzung $x = 5/6$ enthält neben Na_3SbS_3 und geringen Teilen an NaSbS_2 eine unbekannte Phase. Für $x = 2/3$ sind ausschließlich Reflexe dieser Phase zu beobachten. Es konnte eine monokline Zelle indiziert werden ($a = 5.8676(4)$ Å, $b = 17.912(2)$ Å, $c = 6.9418(6)$ Å, $\beta = 113.705(7)^\circ$ und $V = 668.0(1)$ Å³), die der verfeinerten Zelle von $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ ($a = 5.8453(2)$ Å, $b = 17.1502(8)$ Å, $c = 6.7626(3)$ Å, $\beta = 113.142(4)^\circ$ und $V = 623.39(7)$ Å³) sehr ähnelt. Die Anteile dieser Phase schwinden mit sinkendem x . Stattdessen steigen die Intensitäten der Reflexe, die den beiden Modifikationen von Ag_3SbS_3 zuordnen sind.

Damit konnte mit Hochtemperatursynthesen eine neue Phase der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ dargestellt werden. Unter der Annahme der Isotypie zwischen $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ wird im nächsten Schritt eine *Rietveld*-Analyse des verfeinerten Reflexprofils für $x = 2/3$ durchgeführt.

10. Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

10.1 Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ für $T = 293 \text{ K}$

Das im vorherigen Abschnitt vorgestellte Diffraktogramm der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung des Ansatzes $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ wurde einer *Rietveld*-Verfeinerung mit dem Programm *JANA2006* unterzogen.^[56] Die Reflexprofile wurden durch die *Pseudo-Voigt* Funktion mit den Parametern GW , LX und LY beschrieben. Die Reflexasymmetrie wurde mit den Parametern S/L und H/L nach *Finger et al.* angepasst.^[53] Die verfeinerten Gitterparameter betragen $a = 5.8676(4) \text{ \AA}$, $b = 17.912(2) \text{ \AA}$, $c = 6.9418(6) \text{ \AA}$, $\beta = 113.705(7)^\circ$ und $V = 668.0(1) \text{ \AA}^3$ ($R_P = 1.79 \%$, $wR_P = 2.43 \%$). Anschließend wurden die Profilparameter fixiert. Da von einer Isotypie zwischen $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ und $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ ausgegangen werden konnte, wurde der Strukturdatensatz #81678 der *ICSD* von $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ als Startmodell verwendet.^[115] Zunächst wurden die Atomkoordinaten und danach die isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte nur unter Verwendung eines Dämpfungsfaktors < 0.5 . Die Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} konvergierte nicht. Abschließend wurden sowohl Profilparameter als auch Strukturparameter synchron verfeinert (60 Parameter; $R_P = 4.42 \%$, $wR_P = 4.68$, $R_{all} = 4.43 \%$, $wR_{all} = 4.68 \%$, $\text{GooF} = 0.95$). Die in Tab. 97 aufgelisteten isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} aus der *Rietveld*-Verfeinerung werden tendenziell etwas überschätzt. Unter Berücksichtigung der hohen Fehler ähneln sie allerdings Auslenkungsparametern, wie sie für *Pyrargyrit* beobachtet wurden.^[206]

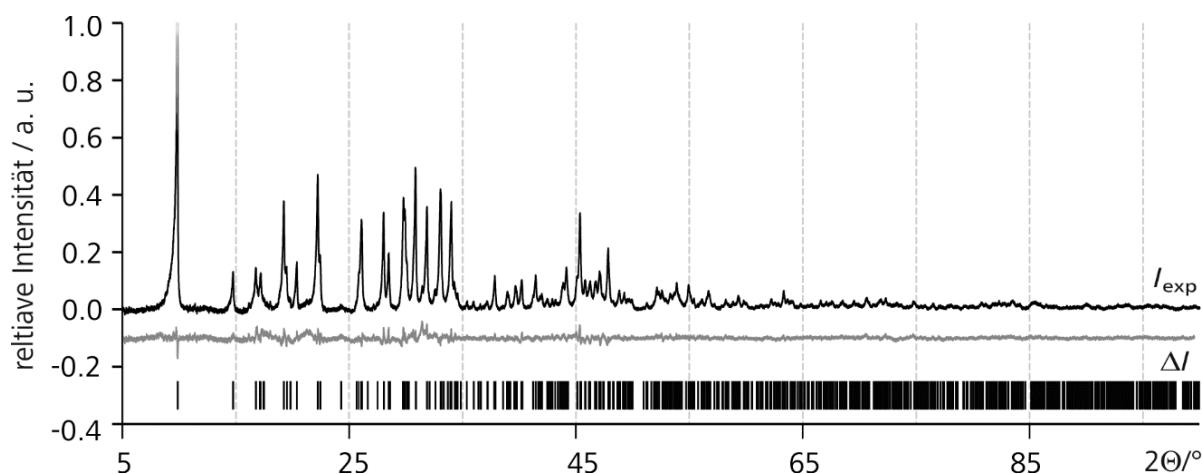


Abb. 89: Die gemessenen Intensitäten I_{exp} für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ ($T = 293 \text{ K}$) wurden im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ verfeinert. Die Differenz ΔI zum verfeinerten Profil und die Reflexlagen sind darunter abgebildet.

Tab. 35: Die Zellparameter der drei Vertreter des $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ -Strukturtyps in der Aufstellung $P2_1/n$.

Verbindung	K_2CuSbS_3 ^{[211], [a]}	$\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ ^[32]	$\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ ^[b]	$\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ ^[b]
$a / \text{\AA}$	6.2712(6)	5.847(2)	5.8453(2)	5.8676(4)
$b / \text{\AA}$	17.947(2)	17.146(5)	17.1502(8)	17.912(2)
$c / \text{\AA}$	6.9026(8)	6.776(2)	6.7626(3)	6.9418(6)
$\beta / {}^\circ$	110.890(1)	113.21(2)	113.142(4)	113.705(7)
$V / \text{\AA}^3$	725.81(1)	624.3(3)	623.39(7)	668.1(1)

[a] Die Originalzelle in $P2_1/c$ wurde mit dem Programm *CELLTRAN* durch die Matrix $(\bar{1}00, 0\bar{1}0, 00\bar{1})$ nach $P2_1/n$ transformiert.^[65,212,213] [b] Die Zellparameter wurden aus den Daten der Röntgenbeugungsexperimente verfeinert.

10.2 Die Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ für $T = 123$ K

Die Probe der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ wies eine Vielzahl an transparenten, rot-orangen, dünnen Plättchen auf. Davon war ein überwiegender Teil derart verwachsen, dass mehrere Plättchen übereinander hafteten, welche sich mechanisch nicht voneinander trennen ließen. Zur Strukturbestimmung wurde ein nicht verwachsenes Exemplar gefunden und vermessen. Aus den gemessenen Reflexen wurde die monokline Zelle mit den Zellparametern $a = 5.8332(3) \text{\AA}$, $b = 17.9245(9) \text{\AA}$, $c=6.9298(5) \text{\AA}$, $\beta=113.672^\circ$ und $V=663.5(1) \text{\AA}^3$ indiziert und verfeinert. Die Zelle besitzt keinerlei Zentrierung. Einzig die Auslöschungsbedingungen einer 2_1 -Schraubenachse und einer zu b senkrechten Gleitspiegelebene werden erfüllt. Es wurde daher die Raumgruppe $P2_1/n$ gewählt ($R_{int} = 5.89\%$). Während der Messung bei 123 K trat eine geringfügige Eisbildung auf. Die Entfernung von Fremdreflexen, die nicht durch die indizierte Zelle beschrieben wurden, konnte im Dialogfensters *Finalization* des Programms *CrysallisPro* ausgeführt werden.^[60] Die Strukturlösung von *SIR92* lieferte ein zu $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ isotypes Strukturmodell.^[62] Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ und $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ die identische Aufstellung gewählt, wie sie bereits *Jerome* für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ wählte.^[32] Alle Atome nehmen die Wyckoff-Position $4e$ ein.

Tab. 36: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$.

Atom	x	y	z	$U_{eq} / \text{\AA}^2$
Na1	0.1614(5)	0.0375(2)	0.3178(5)	0.0146(6)
Na2	0.0588(6)	0.6004(2)	0.6125(5)	0.0216(7)
Ag	0.9936(1)	0.78957(4)	0.8858(1)	0.0225(2)
Sb	0.21004(1)	0.83429(3)	0.47187(7)	0.0104(2)
S1	0.8079(3)	0.8197(1)	0.4964(3)	0.0129(4)
S2	0.0685(3)	0.8962(1)	0.1344(3)	0.0121(4)
S3	0.3492(3)	0.9421(1)	0.6913(3)	0.0125(4)

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

Tab. 37: Kristallographische Daten der Verbindungen $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ bei $T = 123$ K.

Verbindung	$\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$
Farbe	orange
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	371.78
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
T / K	123(2)
$a / \text{\AA}$	5.8322(3)
$b / \text{\AA}$	17.9245(9)
$c / \text{\AA}$	6.9298(5)
$\beta / {}^\circ$	113.672(7)
$V / \text{\AA}^3 (Z=4)$	663.5(1)
Diffraktometer	<i>Oxford MOVA</i>
$\lambda (\text{MoK}\alpha) / \text{\AA}$	0.71073
$\mu (\text{MoK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	7.963
$d_{\min} \times d_{\text{mid}} \times d_{\max} / \text{mm}^3$	0.065 x 0.321 x 0.571
Absorptionskorrektur	analytisch, 9 Flächen ^[151]
2 Θ -Bereich	$6.810^\circ \leq 2\Theta \leq 52.74^\circ$
	$-7 \leq h \leq 6$
hkl -Bereich	$-20 \leq k \leq 22$
	$-8 \leq l \leq 7$
Parameter	64
gemessene Reflexe	3082
unabhg. Reflexe, $R_{\text{int}} / \%$	1356, 5.89
$R, wR (I > 2\sigma(I)) / \%$	4.05, 10.14
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \%$	4.53, 10.57
GooF	1.069
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.656, -1.87

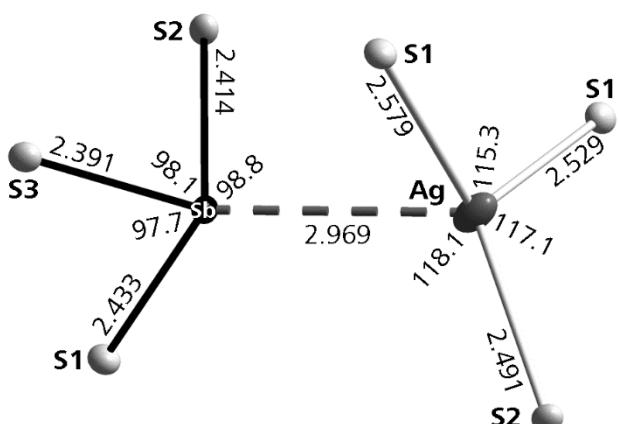


Abb. 90: Die Winkelsumme $\Sigma \alpha(S-\text{Ag}-S) = 350.1^\circ$ deutet auf eine quasi-planare Koordination um Ag hin. Der Abstand $d(\text{Ag-Sb}) = 2.969 \text{ \AA}$ (gestrichelt) ist vergleichsweise kurz.

Wie in den ternären Randphasen Na_3SbS_3 und Ag_3SbS_3 bilden Sb und drei nächste S-Atome trigonale SbS_3 -Pyramiden. Darin betragen die Abstände $d(\text{Sb-S}) = 2.391(2)$, $2.414(2)$ und $2.433(3) \text{ \AA}$. Ähnliche Werte finden sich in Na_3SbS_3 mit $d(\text{Sb-S}) = 2.424 \text{ \AA}$ und Ag_3SbS_3 mit $d(\text{Sb-S}) = 2.463 \text{ \AA}$ oder im isotopen $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ mit $d(\text{Sb-S}) = 2.424 \text{ \AA}$.^[25,32,205]

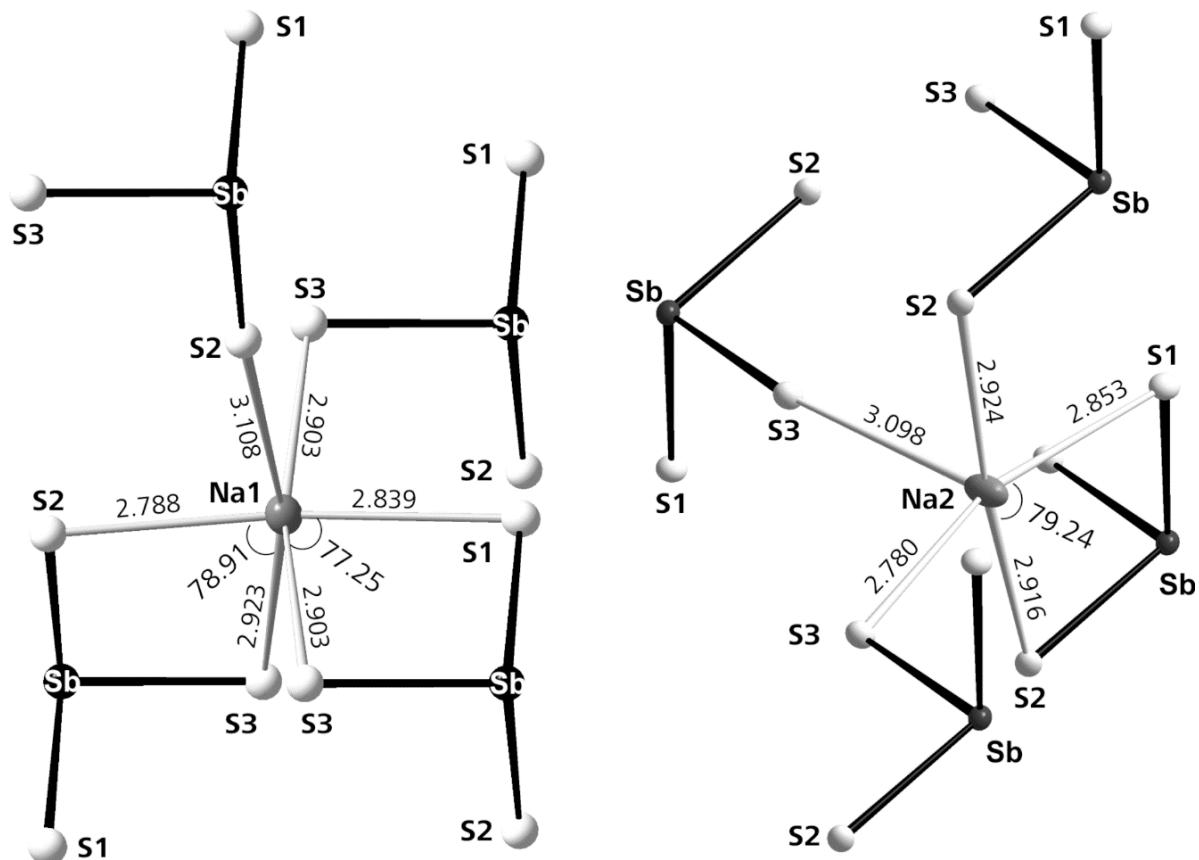


Abb. 91: In $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ unterscheidet sich die Koordination beider Na-Lagen, wobei Na1 oktaedrisch von S umgeben wird und Na2 fünffach von S koordiniert wird. SbS_3 -Einheiten fungieren hierbei sowohl als einzähnige als auch zweizähnige Liganden.

Die Winkel $\alpha(\text{S-Sb-S})$ variieren von 97.7 bis 98.8° (Tab. 100) und unterscheiden sich kaum von entsprechenden Werten für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ (97.02° , 98.33° , 99.77°).^[32] Im Unterschied zu den ternären Verbindungen weisen die SbS_3 -Einheiten in $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ statt C_{3v} - eine C_s -Symmetrie auf. Sb besitzt in $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ keine sekundäre Koordinationssphäre aus S wie in Na_3SbS_3 . Ag wird ebenfalls dreifach in Abständen von $d(\text{Ag-S}) = 2.491(2)$, $2.529(2)$ und $2.579(2)$ Å von S koordiniert. Dabei liegt der Schwerpunkt von Ag nicht genau in der trigonalen Fläche der S-Atome. Stattdessen ist Ag um 0.46 Å aus dieser Fläche in Richtung Sb ausgelenkt. Die Winkelsumme $\Sigma\alpha(\text{S-Ag-S})$ beträgt in der trigonal-planaren AgS_3 -Einheit 350.5° . Die Auslenkung von Ag (Tab. 99 in Abschnitt 15.7) zeigt gleichzeitig eine starke Anisotropie, welche ebenfalls in Richtung des Sb-Kations weist.

Im Unterschied zu Na_3SbS_3 ist neben einer sechsfachen Koordination einer Na-Lage durch S eine weitere, fünffach koordinierte Na-Lage zu beobachten. Beide Lagen sind in Abb. 91 gegenübergestellt. Die Abstände $d(\text{Na1-S})$ reichen von $2.788(4)$ bis $3.108(3)$ Å und unterscheiden sich nur geringfügig von den Abständen $d(\text{Na-S})$ in Na_3SbS_3 (2.846 - 3.129 Å).^[25] Eine weitere Gemeinsamkeit beider Verbindungen ist das Verknüpfungsschema

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

zwischen den Na_1S_6 -Polyedern und den SbS_3 -Pyramiden. Letztere koordinieren eine Na_1S_6 -Einheit je zweimal als zweizähniger Ligand und zweimal als einzähniger Ligand. Dies trägt insofern zur Verzerrung der Na_1S_6 -Oktaeder bei, als dass die zweizähnigen Liganden der Sb-Lage gegenüberliegenden Winkel $\alpha(\text{S}-\text{Na}_1-\text{S})$ auf 77.95 und 78.91° stauchen. Na_2 ist nur von fünf S-Atomen mit einem Abstand von 3.1 Å umgeben. Die Abstände $d(\text{Na}_2-\text{S})$ von $2.780(4)$ bis $3.098(4)$ Å sind identisch zu $d(\text{Na}_1-\text{S})$. Eine Kante der quadratischen Grundfläche der Pyramide Na_2S_5 wird von einem zweizähnigen SbS_3 -Liganden koordiniert, wodurch eine leichte Verzerrung der Grundfläche auftritt. Da Na_2 zum übernächsten S_3 -Atom einen Abstand von 4.158 Å aufweist, ist eine größere Auslenkung ($U_{iso} = 0.022$ Å 2) von Na_2 aus der quadratischen Grundfläche zu beobachten. Im Vergleich beträgt der Auslenkungsparameter U_{iso} von Na_1 0.014 Å 2 .

Die Darstellung der Elementarzelle von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ (Abb. 92) zeigt deutlich, dass die Na- und Ag-Lagen voneinander räumlich separiert sind. In b -Richtung alternieren NaS -Schichten, die der NaCl -Struktur ähneln und AgS_2 -Ketten, welche parallel zur ac -Flächendiagonalen verlaufen. Die SbS_3 -Pyramiden verbrücken sowohl die AgS_2 -Ketten untereinander als auch die AgS_2 -Ketten mit den Na_1S_6 - und Na_2S_5 -Polyedern. Eine solche Separation ist beispielsweise auch für diverse ternäre Silbersulfide weithin bekannt, wie etwa in KAgCO_3 oder LiAgCO_2 . Darin wurden sehr kurze Ag-Ag-Abstände beobachtet.

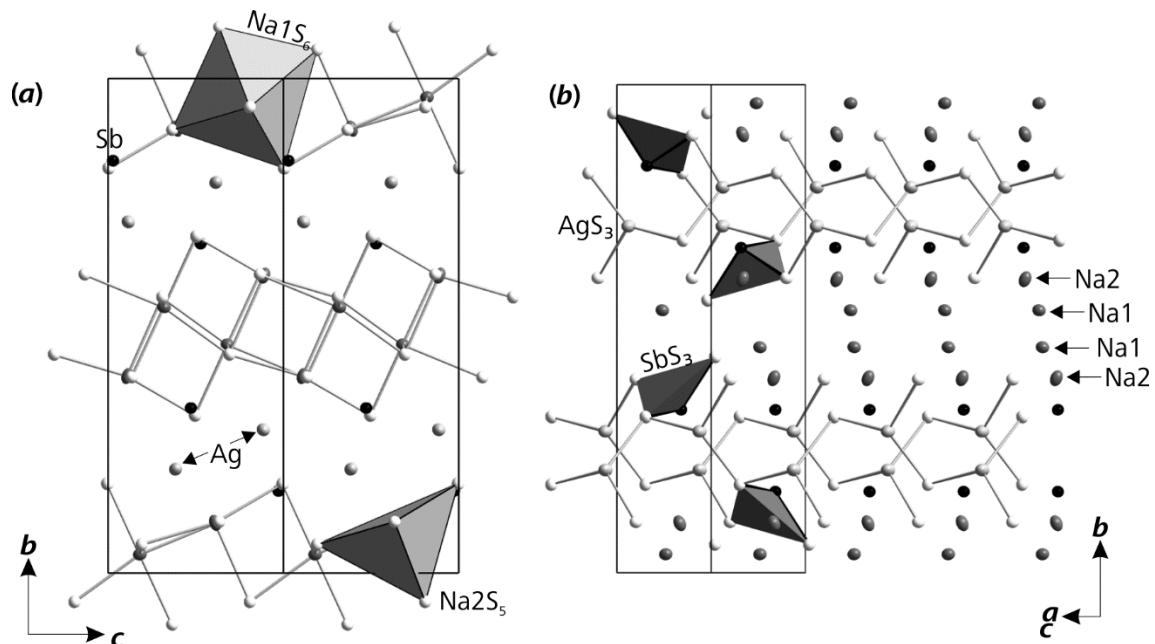


Abb. 92: (a) Die Elementarzelle von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ besteht aus Schichten, die aus kantenverknüpften Na_1S_6 - und Na_2S_5 -Koordinationspolyedern gebildet werden. (b) AgS_2 -Ketten aus eckenverknüpften AgS_3 -Einheiten verlaufen zwischen den Schichten. Sie werden von SbS_3 -Pyramiden über gemeinsame Ecken verbrückt.

10.2.1 Bemerkung zu A-Sb-Wechselwirkungen ($A = \text{Cu}, \text{Ag}$)

In den Verbindungen $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ und $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ sind die Abstände $d(\text{Ag-Sb}) = 2.969 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu-Sb}) = 2.808 \text{ \AA}$ ungewöhnlich kurz. Einträge der ICSD zeigen, dass die Abstände zwischen Antimon und Münzmetallkationen im $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ -Strukturtyp zu den kürzesten Abständen zählen.^[115] Sie sind vergleichbar mit metallischen Abständen in zahlreichen Legierungen wie $A_3\text{Sb}$.^[89,214] In Verbindungen gemischt-valenter Atome ist ein vergleichbarer Abstand äußerst selten vorzufinden. Ein ähnlich kurzer $d(\text{Ag-Sb})$ -Abstand von 3.024 Å konnte in KAg_2SbS_3 beobachtet werden. Analog zu $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ zeigt auch $\text{KCu}_2\text{SbSe}_3$ einen sehr kurzen $d(\text{Cu-Sb})$ -Abstand von 2.768 Å. In K_2CuSbS_3 ist $d(\text{Cu-Sb})$ nur geringfügig länger (2.855 Å). In der Literatur finden sich weitere Beispiele für attraktive Wechselwirkungen zwischen geschlossenschaligen Heteroatomen.

Seidelmayer berichtete von sehr kurzen Abständen $d(\text{Cu-Tl})$ in $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $d(\text{Ag-Tl})$ in $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Die Abstände betragen darin im Mittel 3.184 Å ($\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$), 3.314 Å ($\text{Cu}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) und 3.350 Å ($\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$).^[215] Sie sind deutlich kürzer als die Summe der *van-der-Waals* Radien $\Sigma d(\text{Cu-Tl}) = 3.4 \text{ \AA}$ und $\Sigma d(\text{Ag-Tl}) = 3.7 \text{ \AA}$. In $\text{Ag}_2\text{Tl}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ treten zusätzlich sehr kurze homoatomare Abstände $d(\text{Ag-Ag}) = 3.256 \text{ \AA}$ auf, die im Vergleich zur Summe der *van-der-Waals* Radien $\Sigma d(\text{Ag-Ag}) = 3.4 \text{ \AA}$ um 0.14 Å kürzer sind. ELF-Bindungsanalysen legen nahe, dass dispersive Wechselwirkungen zwischen den Metallkationen die Abstände $d(\text{Cu-Tl})$, $d(\text{Ag-Tl})$ und $d(\text{Ag-Ag})$ verkürzen.^[215]

Weitere homoatomare Abstände $d(\text{Au-Au})$ und $d(\text{Cu-Cu})$ konnten *Kanatzidis* und Mitarbeiter in den Verbindungen $\text{Rb}_2\text{Au}_6\text{Sb}_4\text{S}_{10}$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Cs}_2\text{Cu}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ nachweisen. Sie betragen mindestens $d(\text{Au-Au}) = 3.090 \text{ \AA}$ und $d(\text{Cu-Cu}) = 2.746 \text{ \AA}$ und sind etwa 10 % kürzer als die Summe der *van-der-Waals* Radien $\Sigma d(\text{Au-Au}) = 3.4 \text{ \AA}$ und Radien $\Sigma d(\text{Cu-Cu}) = 2.8 \text{ \AA}$.^[216-218] Diese kurzen homoatomaren Abstände sind auf attraktive d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zurückzuführen und sind für Verbindungen einwertiger Münzmetallkationen in hoher Vielzahl bekannt. Unter Verwendung der *Hückel*-Methode errechneten *Merz* und *Hoffmann* die Orbitalenergien von Cu, die im Komplex $[\text{Cu}(\text{tolylNNNNtolyl})_3]$ im Abstand von 2.35 Å attraktiv miteinander wechselwirken. Die Rechnungen belegten, dass die Hybridisierung von unbesetzten 4s- und 4p-Orbitalen mit besetzten 3d-Orbitalen die σ - und σ^* -Orbitale energetisch herabsetzt.^[219] Weitere theoretische Erklärungen zu Cu-Cu-Wechselwirkungen befinden sich in [220].

Jansen diskutierte in einem Übersichtsartikel über Ag-Ag- und Cu-Cu-Wechselwirkungen in Festkörperverbindungen unter anderem Zusammenhänge zwischen d^{10} -

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

d^{10} -Wechselwirkungen in ternären Silberoxiden bzw. Kupferverbindungen des *Delafoissit*-Strukturtyps und deren optisches und elektrisches Verhalten.^[221] Ternäre oxidische Silberverbindungen neigen demnach mit zunehmendem Ag-Gehalt zur Ausbildung Ag-reicher, schichtartiger Teilstrukturen in denen in zunehmendem Maße kurze Ag-Ag-Abstände auftreten. Gleichzeitig tritt für diese Verbindungen eine Rotverschiebung der optischen Bandlücke mit zunehmender Ag-Konzentration ein. Allgemein sind die aufgeführten Ag-Verbindungen halbleitend, sofern sie kurze Ag-Ag-Abstände enthalten.^[221] Der Vergleich einer Reihe von Cu- *Delafoissiten* zeigte weiterhin, dass die spezifische elektrische Leitfähigkeit mit abnehmendem Cu-Cu-Abstand ansteigt. Während in diesen Cu-Verbindungen ionische Beiträge zur Leitfähigkeit sehr gering sind, wird vermutet, dass Ag-Ag-Wechselwirkungen *Frenkel*-Defekte begünstigen, die zu hohen Ag-Leitfähigkeiten führen. Eine Ursache für die Wechselwirkungen konnte nicht ermittelt werden. Allerdings begünstigt eine hohe Dichte an d^{10} -Kationen und verbrückende Liganden d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen.^[221]

Ein Beispiel für die Auswirkungen von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen auf die Ionenleitfähigkeit ist der Phasenübergang zwischen α - und β - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$. α - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ ist auf Grund Ag-Ag-Wechselwirkungen ein elektronischer Leiter. Die Abstände $d(\text{Ag-Ag})$ betragen mindestens 2.920 Å. Temperaturerhöhung führt zu einer Schwächung dieser Wechselwirkung. In β - $\text{Ag}_5\text{Te}_2\text{Cl}$ sind die Ag-Kationen schließlich ungeordnet und d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen treten nicht mehr auf. Die β -Modifikation zeigt auf Grund dessen eine hohe ionische Leitfähigkeit.^[222]

Schmidbaur und *Schier* befassten sich in einem Übersichtsartikel speziell mit Ag-Ag-Wechselwirkungen in Molekülverbindungen.^[223] Demnach entspricht $d(\text{Ag-Ag})$ zwischen d^{10} - d^{10} -wechselwirkenden Ag-Zentren häufig dem metallischen Ag-Ag-Abstand von 2.89 Å mit einer Bindungsenergie von -15 kcal/mol, welche der Größenordnung von Wasserstoffbrückenbindungen entspricht. Wegen relativistischer Kontraktion ihrer Orbitale, zeigen d^{10} - d^{10} -wechselwirkende Au-Kationen gleiche Abstände. Aus diesen Wechselwirkungen gehen interessante physikalische Eigenschaften hervor. Dazu zählen unter anderem negative thermische Volumenexpansion oder die photochemische Aktivierung von Münzmetallzentren.^[223] Heterometallische Wechselwirkungen in metallorganischen Clusterverbindungen werden in [224] besprochen.

Für K_2CuSbS_3 verwendeten *Deng et al* zur Beschreibung der elektronischen Bandstruktur die skalar-relativistisch linearisierte *Muffin-Tin-Orbital-Methode* (*LMTO*).^[211] Die

Rechnungen zeigen eine starke Hybridisierung der Cu 3d, Sb 5p und S 3p Orbitale im Bereich -5 eV bezüglich der Fermi-Grenze. Die dispersiven Wechselwirkungen zwischen Cu 3d und Sb 5s im Bereich -8 und -5 eV fallen allerdings energetisch deutlich schwächer aus, als die Cu-S oder Sb-S Wechselwirkungen.^[211] Die Beschreibung von Systemen mit geschlossenschaligen Atomen wie Cu 3d¹⁰ und Sb 5s² mittels der DFT- oder LMTO-Methode ist allgemein fehlerbehaftet. Die unter Verwendung der *lokalen Dichtefunktion* berechnete Bandlücke wird mit 1.9 eV gegenüber dem experimentellen Wert von 2.2 eV unterschätzt. Der Energiebetrag der interatomaren Wechselwirkungen zwischen Cu und Sb wurden als Integral der *Kristall-Orbital-Hamilton-Population*-Kurve (ICOHP-Methode) bestimmt. Die Energie der Cu-Sb-Wechselwirkung in K_2CuSbS_3 beträgt -0.78 eV und ist niedriger als die Energiebeträge Cu₂Sb, die für den kürzesten Abstand $d(\text{Cu-Sb}) = 2.627 \text{ \AA}$ -1.54 eV und für den längsten Abstand $d(\text{Cu-Sb}) = 2.834 \text{ \AA}$ -0.86 eV beträgt.

Ein weiteres Beispiel für Cu-Sb Wechselwirkungen wurde jüngst in der Arbeit von *Lai et al* diskutiert. Sie untersuchten den Beitrag des freien Sb 5s Elektronenpaars an einer hypothetischen Cu-Sb Bindung in der Verbindung Cu₁₂Sb₄S₁₃.^[225] Als Grundlage wurden Strukturdaten aus temperaturabhängigen Synchrotron-Messungen und *First-Principle molekulardynamische* (FPMD) Simulationen herangezogen. Die *Rietveld*-Analyse der Synchrotronmessungen für 100 K ergab für trigonal-planar koordiniertes Cu hohe Auslenkungsparameter ($U_{22} = 0.1091 \text{ \AA}^2$). Dies wurde auch von *Pfitzner* bereits für hohe Temperaturen beobachtet.^[226] Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion für Cu auf der 12e-Lage weicht stark von der ellipsoiden Form ab und ist anharmonisch. Elektronen-Lokalisierungsfunktionen (ELF) zeigten neben einer hohen Ladungsdichte nahe der elektronegativen S-Lagen auch eine kappenförmige Elektronenverteilung zwischen dieser Cu-Lage und einem Sb-Atom, welche dem freien Elektronenpaar von Sb entspricht. Die von der Elektronendichte abgeleitete elektrostatische und chemische Ladung (DDEC) weicht für die Atome stark von den Formalladungen ab. Cu auf der 12d-Lage ist mit +0.43e ionischer als auf der 12e-Lage (+0.35e). Dies wird mit einem Ladungsübertrag von Cu der 12e-Lage zum nächstliegenden Sb-Atom erklärt, welches in Folge geringere Ladung (+0.58e) aufweist, als das übernächste Sb-Atom (+0.62e). Diese kovalenten Bindungsanteile entsprechen einer Bindungsordnung von 0.35.^[225]

Die im folgenden Abschnitt diskutierten Ergebnisse stammen aus einer gemeinsamen Kooperation mit *Prof. Schütz, Dr. Usvyat* und *Hinreiner*. Sie verwendeten für die theoretische Beschreibung der Ag-Sb-Wechselwirkungen in $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ das Fragment aus Abb. 90, welches aus einer SbS₃-Einheit und einer benachbarten AgS₃-Einheit besteht. Die negativen

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

Ladungen an den S-Anionen wurden durch Protonen gesättigt. Als Bindungsabstand wurde $d(\text{H-S}) = 1.336 \text{ \AA}$ aus H_2S gewählt. Zunächst wurde die *lokale Møller-Plesset* Störungstheorie (*LMP2*) am Cluster H_8AgSbS_6 und am Festkörper $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ getestet. Die berechneten Bindungsenergien zwischen Ag und Sb resultierten in einem Minimum von -10 kcal/mol für den Festkörper und -11 kcal/mol für den Cluster, womit der Cluster H_8AgSbS_6 ein sehr gutes Ersatzmodell des Festkörpers darstellt. Die Art der Wechselwirkung kann über die Wahl der Rechnungsmethode bestimmt werden. Während *LMP2 van-der-Waals* Wechselwirkungen berücksichtigt, beschreibt die *Hartree-Fock*-Methode kurzreichweite kovalente Bindungsanteile und langreichweite elektrostatische Wechselwirkungen. Die Methode kann zusätzlich durch *DFT-B3LYP* präzisiert werden. Die Energien der Wechselwirkungen, welche mit den jeweiligen Methoden berechnet wurden sind in Abb. 93 gegen den Abstand $d(\text{Ag-Sb})$ aufgetragen. Die mit der *HF*-Methode berechnete Energiekurve hat ihr Minimum über 4 Å. Mit der *DFT-B3LYP* erhält man einen Wert von $d(\text{Ag-Sb}) = 3.3 \text{ \AA}$, welcher sich ebenfalls deutlich über dem experimentellen Wert von 2.97 Å befindet. Nur die Methoden *LMP2* und *CCSD* zeigen bei 2.97 Å ein deutliches Minimum, was mit dem experimentellen Wert $d(\text{Ag-Sb}) = 2.969 \text{ \AA}$ übereinstimmt. Daraus kann abgeleitet werden, dass sich die Wechselwirkung zwischen Ag und Sb aus

starken *van-der-Waals*-Wechselwirkungen, elektrostatischer Anziehung und Austauschwechselwirkungen zusammensetzt. Für die Energie der Wechselwirkung wurde ein Wert von -11 kcal/mol berechnet. Er ist damit etwas höher als für typische Ag-Ag-Wechselwirkungen in metallorganischen Molekülverbindungen, welche Energien von durchschnittlich -15 kcal/mol beinhalten.^[223]

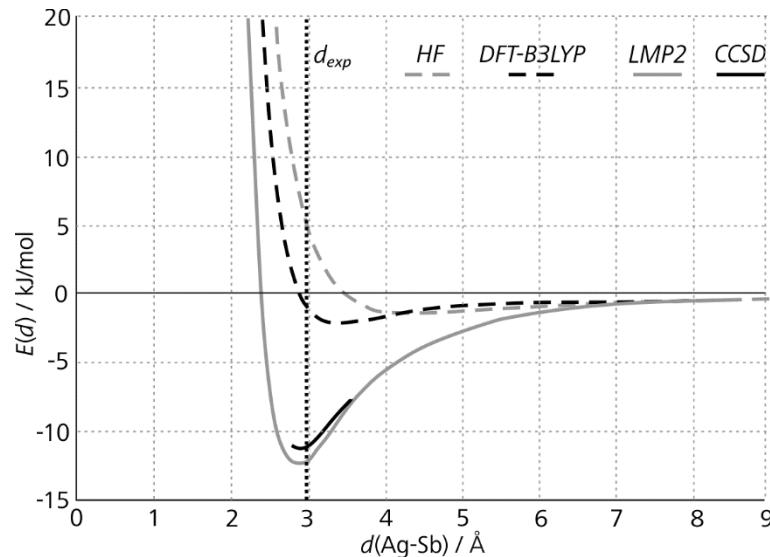


Abb. 93: Die Wechselwirkungsenergie $E(d)$ wurde mit der *Hartree-Fock*-Methode (*HF*), der *Dichte-Funktional-Theorie* (*DFT*) mit *B3LYP* Korrektur, der *lokalen Møller-Plesset* Störungstheorie (*LMP2*) und der *Coupled-Cluster*-Theorie berechnet und gegen den Abstand $d(\text{Ag-Sb})$ aufgetragen.

10.3 Raman-Spektroskopie

Die *Raman*-Spektren für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ und $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ sind für den Bereich von $50 \text{ cm}^{-1} \leq v \leq 400 \text{ cm}^{-1}$ in Abb. 94 dargestellt. Wie für Na_3SbS_3 beschrieben, können beide Spektren in drei Bereiche eingeteilt werden: Stretschwangen $v_1(A_1)^s$ und $v_3(E)^{as}$ treten bei Frequenzen $v > 300 \text{ cm}^{-1}$ auf. Unter 100 cm^{-1} befinden sich Banden der Gitterschwingungen. Dazwischen verbleiben die Biegeschwingungen $v_2(A_1)^s$ und $v_4(E)^{as}$.^[143] Na_3SbS_3 und Pyrargyrit enthalten SbS_3 -Pyramiden mit idealer C_3 -Symmetrie. Im $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ -Strukturtyp zeigen diese Pyramiden dagegen nur C_s -Symmetrie. Durch den Symmetriekoeffizientenabbau spalten die asymmetrischen Moden in $v_3(A')^{as}$, $v_3(A'')^{as}$, $v_4(E')^{as}$ und $v_4(E'')^{as}$ auf.^[213] Diese Aufspaltung kann allerdings häufig nur bei Tieftemperaturmessungen beobachtet werden.^[143,184,185] Für die bei Raumtemperatur gemessenen Spektren in Abb. 94 konnte eine Aufspaltung daher nicht registriert werden.

Wie in $(\text{AgI})_2\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ liegen in Na_2ASbS_3 die SbS_3 -Einheiten voneinander isoliert vor, weswegen die Mode der Stretschwung $v_1(\text{Sb-S})$ in beiden Strukturtypen bei 360 cm^{-1} detektiert wird. Die Bande der zweiten Stretschwung $v_3(\text{Sb-S})$ befindet sich für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ bei 313 cm^{-1} bzw. für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ bei 311 cm^{-1} . Der Unterschied zwischen den Biegeschwingungsmoden fällt deutlicher aus. Während in $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ $v_2(\text{S-Sb-S})$ bei 265 cm^{-1} und $v_4(\text{S-Sb-S})$ bei 224 cm^{-1} auftritt, werden in $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ entsprechende Resonanzen bei $v_2(\text{S-Sb-S}) = 280 \text{ cm}^{-1}$ und $v_4(\text{S-Sb-S}) = 214 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Verschiebungen unter 100 cm^{-1} sind den Gitterschwingungen zuzuordnen, welche für beide Verbindungen ähnliche Werte annehmen. Sie sind für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ bei 77 cm^{-1} und 54 cm^{-1} zu beobachten. Die Verschiebungen der Gitterschwingungen in $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ betragen bei 91 cm^{-1} und 64 cm^{-1} .

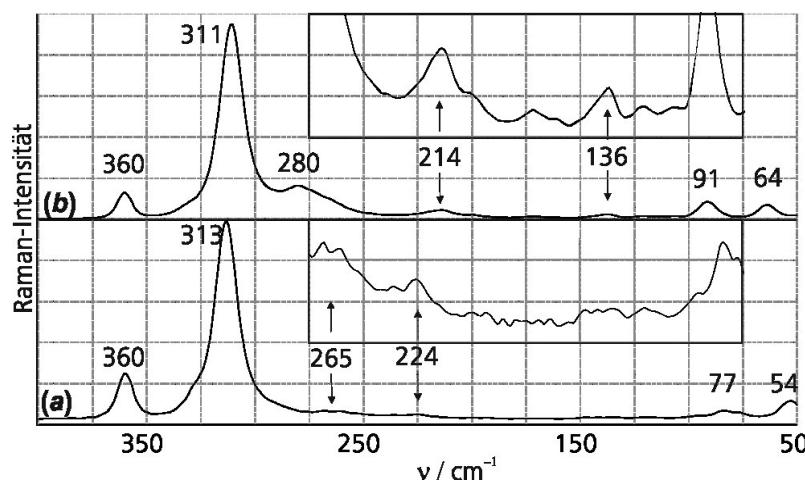


Abb. 94: Gemessene Raman-Banden für (a) $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ und (b) $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$. Die Bereiche von $75 \text{ cm}^{-1} \leq v \leq 275 \text{ cm}^{-1}$ sind vergrößert dargestellt und zeigen für beide Verbindungen schwache Signale der Biegeschwingungen v_2 und v_4 .

10.4 Impedanzspektroskopie

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften wurde jeweils ein Temperaturzyklus gefahren. Zur Kontaktierung der Proben wurden Au-Plättchen eingesetzt. Es wurde ein Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 KHz gewählt und je Spektrum 51 Messpunkte aufgenommen. Um eine elektrochemische Zersetzung zu vermeiden, wurde eine Anregungsspannung von 50 mV gewählt. Die erzeugten Messkurven wiesen über 5000 Hz ein Artefakt auf, das darauf hindeutet, dass die Messkabel während der Messung nicht ausreichend verdrillt waren und dadurch in den Spektren starke induktive Effekte auftreten. Aus diesem Grund wurden Z_{HIT} -Werte zur Auswertung herangezogen.^[73] Die Messpunkte bei 50 Hz mussten auf Grund starker Resonanz mit der Netzspannung entfernt werden.

10.4.1 Elektrisches Verhalten von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

Das elektrische Verhalten von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ wurde mit zwei Schaltbildern modelliert, die jeweils einen Grenzfall für den niedrigen und hohen Temperaturbereich darstellen. Von 325 K bis 478 K ist die Verbindung ein rein elektronischer Halbleiter. Dieses Verhalten wird mit einer Parallelschaltung eines *CPE*-Elements CPE_b und *ohmschen* Widerstands R_b simuliert, wobei R_b den Bulkwiderstand und CPE_b die Kapazität der Probe simuliert (Abb. 95). Dazu wurden eine Spule und ein Vorwiderstand R_V in Serie geschalten, welche die Induktion der Kabel und den Kontaktwiderstand beschreiben. Bei niedrigen Proben entspricht der Nyquist-Plot einem idealen Halbkreis und für den Exponenten des CPE_b gilt $\alpha = 1$, womit die Probe eine ideale Kapazität besitzt. Mit steigender Temperatur sinkt α langsam auf 0.9 ab. Der Halbkreis ist dadurch leicht abgeflacht. Bis 375 K steigt die elektronische spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} von $3.6 \cdot 10^{-12}$ auf $8.1 \cdot 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

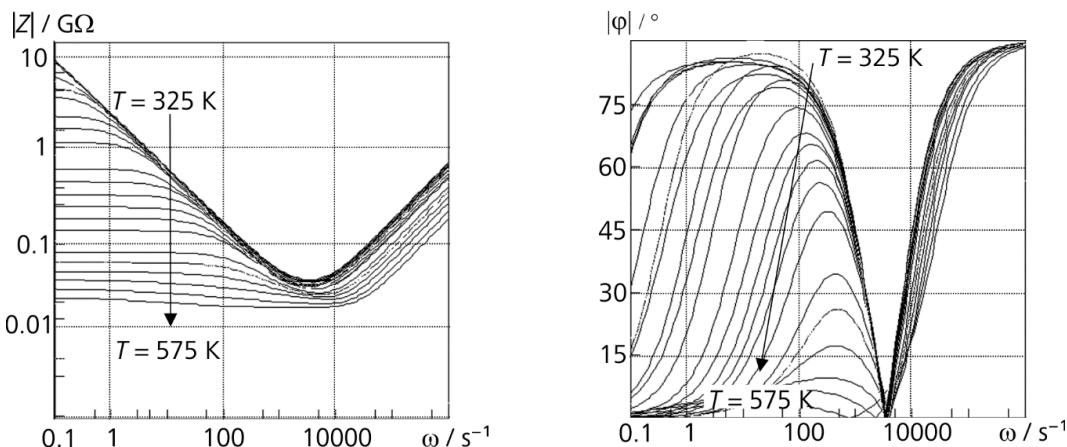


Abb. 95: Der Verlauf der Z_{HIT} -Werte für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ zeigt über 10 kHz einen Anstieg, der auf induktive Effekte zurückzuführen ist. Entsprechend zeigt auch φ einen steilen Anstieg im selben Frequenzbereich. Unter 10 kHz nimmt die Frequenzabhängigkeit mit zunehmender Temperatur ab. Dies deutet auf eine steigende Signifikanz des *ohmschen* Vorwiderstandes R_V hin. Daher beträgt bei niedrigen ω und niedriger Temperatur die Phase $\varphi \approx 0$.

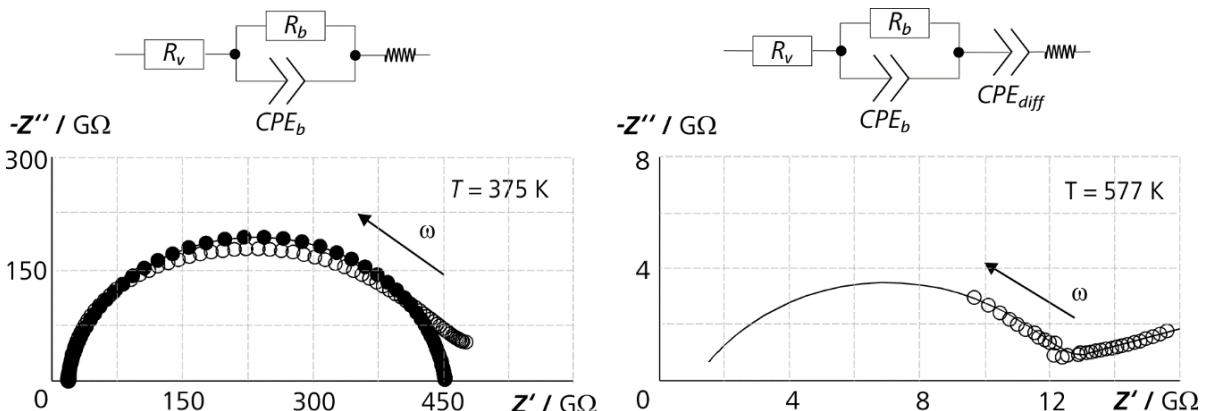


Abb. 96: Die Nyquist-Auftragungen der gemessenen Punkte ($=\circlearrowleft$) und der unter Verwendung des obigen Schaltbildes simulierten Messwerte ($=\bullet$) zeigen bei $T = 375 \text{ K}$ bereits eine deutliche Abweichung für niedrige Frequenzen ω . Diese Abweichung wird für $T > 375 \text{ K}$ durch eine zusätzliche Verlustkapazität CPE_{diff} berücksichtigt, welche seriell geschaltet ist.

Ab 375 K tritt allerdings ein weiterer, zunächst schwacher Effekt in Erscheinung. Die Messwerte in der Nyquist-Auftragung für 375 K zeigen bereits eine deutliche Abweichung von der Form eines Halbkreises. Es bildet sich ein linearer Teil bei niedrigen Frequenzen (siehe Abb. 95). Für Temperaturen ab 375 K wurde daher das Ersatzschaltbild um ein weiteres CP-Element CPE_{diff} ergänzt, welches in Serie geschaltet wurde. Zur Interpretation dieses Teilschaltbildes werden die verfeinerten Werte für α für CPE_{diff} betrachtet. Nach *Abouzari et al* können Werte $\alpha < 0.9$ als ionische Anteile am Ladungstransport interpretiert werden.^[68] Ab 478 K fällt α stark ab. Der niedrigste Wert $\alpha = 0.4$ wurde für 528 K erhalten (siehe Abb. 96). Im Arrhenius-Plot wird die reine elektronische Leitfähigkeit durch eine flach ansteigende Gerade repräsentiert. Die Aktivierungsenergie beträgt in diesem Bereich 0.30 eV. Die zusätzlichen ionischen Beiträge an der spezifischen Gesamtleitfähigkeit führen zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie. Für den Bereich $T > 385 \text{ K}$ beträgt sie 0.99 eV. Die spezifische Gesamtleitfähigkeit von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ steigt mit zunehmender Temperatur bis auf $5.1 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ($T = 577 \text{ K}$) an.

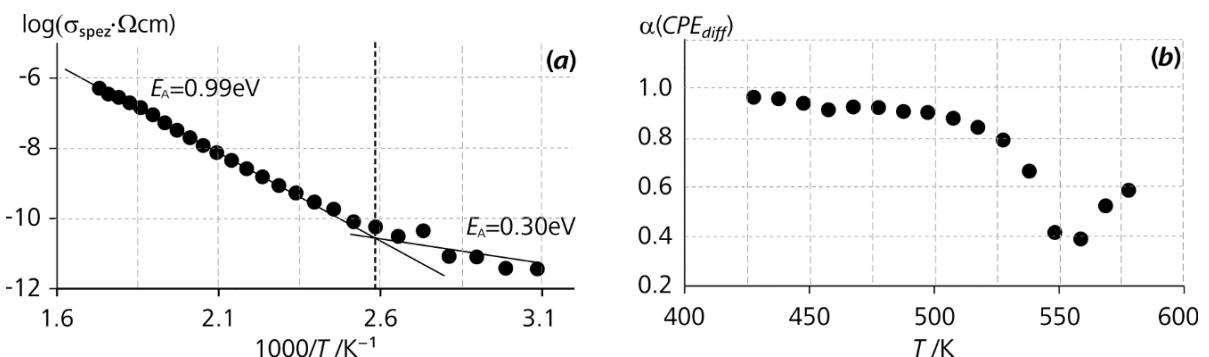


Abb. 97: (a) Die Arrhenius-Auftragungen für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ ($=\bullet$) zeigen bei $T = 385 \text{ K}$ eine Änderung der Steigung (b) Der Exponent α des CPE_{diff} -Glieds nimmt Werte < 0.9 an. Dies indiziert einen ionischen Anteil an der Gesamtleitfähigkeit.

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

10.4.2 Elektrisches Verhalten von $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$

Nach den gewonnenen Erkenntnissen für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ stellt sich die Frage nach dem Einfluss des Metallkations A auf die Leitfähigkeit der Verbindungen Na_2ASbS_3 . Jerome et al. maßen Widerstände an einem Kristall im Temperaturbereich $25 \text{ K} < T < 295 \text{ K}$ ohne weitere Informationen über dessen Orientierung zu geben. Es wurde als Ergebnis nur eine Leitfähigkeit von $10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ für 295 K erwähnt.^[36]

Da hier vornehmlich ionische Beiträge untersucht werden sollen, wurden in Anlehnung an die vorangegangenen Ergebnisse in einem Temperaturbereich von $480 \text{ K} < T < 580 \text{ K}$ im Abstand von 5 K insgesamt 23 Impedanzspektren gemessen. Abb. 98 zeigt die *Bode*-Auftragung der Z_{HIT} -Werte. Als Ersatzschaltbild diente für $T = 480 \text{ K}$ zunächst eine Parallelschaltung aus CPE_b und R_b , wobei R_b den Bulkwiderstand der Probe beschreibt und CPE_b deren Kapazität. Die auftretende Induktivität wurde durch eine in Serie geschaltete Spule beschrieben. Aus R_b wird für $T = 480 \text{ K}$ eine elektronische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{spez}} = 8.8 \cdot 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ berechnet, welche um zwei Dimensionen niedriger ist als in der isotypen Ag-Verbindung. Für höhere Temperaturen trägt Ionendiffusion zum Ladungstransport bei, der sich in den Nyquist-Auftragungen als linearer Bereich bei niedrigen Frequenzen auszeichnet. Im Ersatzschaltbild wird dies durch CPE_{diff} berücksichtigt. Außerdem steigt mit zunehmender Temperatur der Kontaktwiderstand R_V an. Der Exponent α von CPE_{diff} sinkt stetig von anfangs 1 ($T = 480 \text{ K}$) auf 0.4 ($550 \text{ K} < T < 580 \text{ K}$). Für $T = 578 \text{ K}$ wurde eine Gesamtleitfähigkeit von $\sigma_{\text{spez}} = 1.3 \cdot 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ gemessen. Dieser Wert ist um den Faktor 10 niedriger als im Fall des $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$.

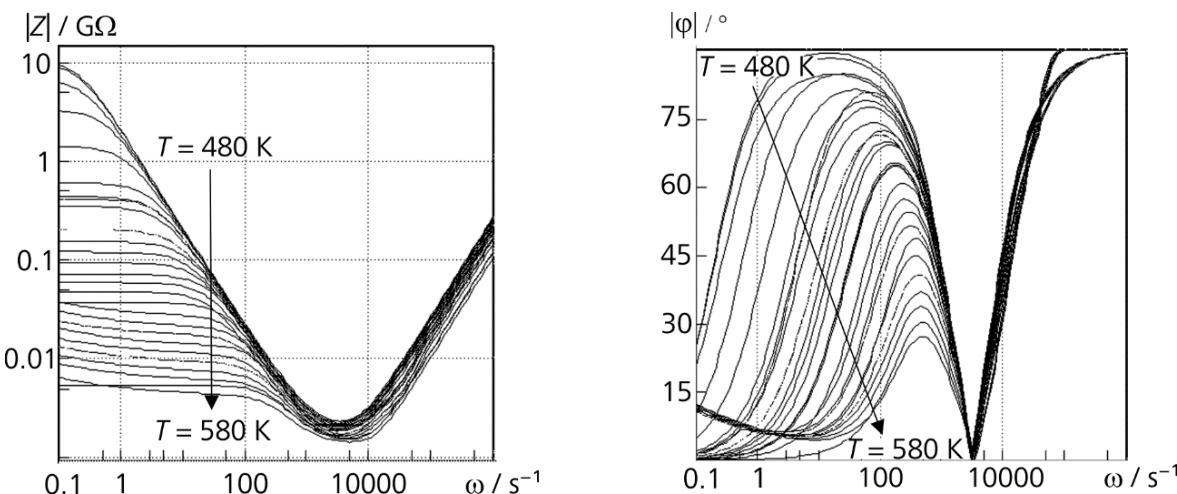


Abb. 98: Die Z_{HIT} -transformierte Frequenzabhängigkeit der Impedanz Z und Phase φ . Wie für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ ist für die Interpretation des Ladungstransports der Bereich unter 10 KHz von Bedeutung, darüber nehmen induktive Effekte maßgebenden Einfluss auf Z und φ .

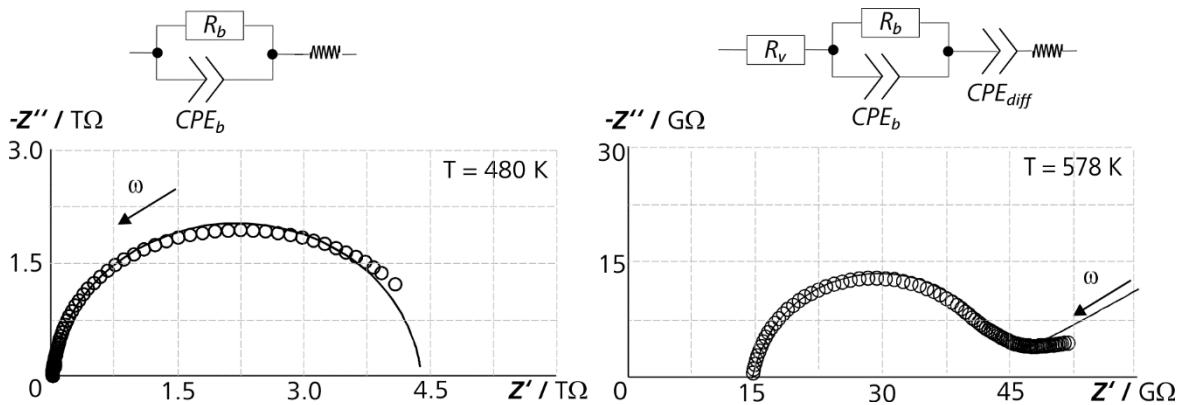


Abb. 99: Für den Fit (Linie) der Messpunkte ($=\circ$) für $T = 480 \text{ K}$ wurde ein rein elektronischer Ladungstransport angenommen. Die Nyquist-Auftragung zeigen eine geringe Abweichung für niedrige Frequenzen ω . Bei höheren Temperaturen treten ionische Beiträge auf, die durch CPE_{diff} beschrieben werden. Mit steigender Temperatur tritt ein zunehmender Vorwiderstand R_V auf.

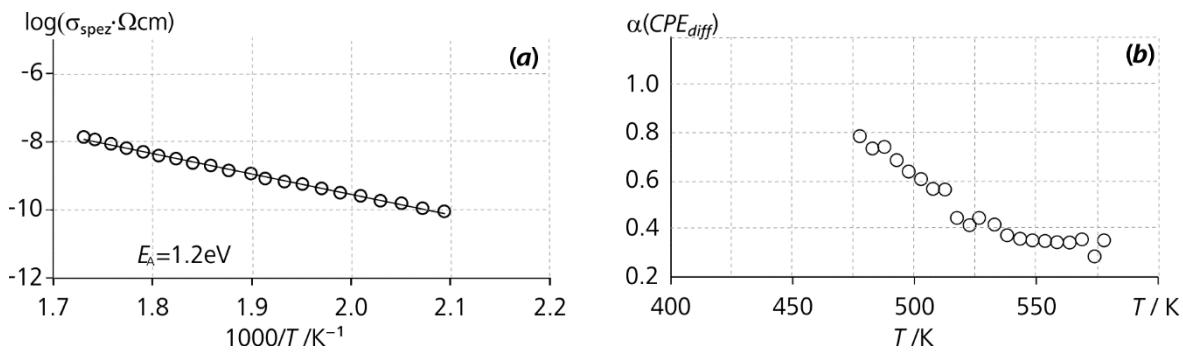


Abb. 100: (a) Aus der Steigung der Arrhenius-Auftragung kann für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ eine Aktivierungsenergie von 1.2 eV ermittelt werden. (b) Der Exponent α beträgt über 550 K weniger als 0.5, was auf hohe ionische Beiträge an der Gesamtleitfähigkeit hindeutet.

Die *Arrhenius*-Auftragungen der Werte $\log \sigma_{\text{spez}}$ für Cu_3SbS_3 und Ag_3SbS_3 in Abb. 101 zeigen, dass sich die Gesamtleitfähigkeit beider ternären Verbindungen bei Raumtemperatur kaum unterscheiden. Die Kupferverbindung besitzt eine geringfügig niedrigere Gesamtleitfähigkeit als Ag_3SbS_3 . Sie beträgt für $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ $2 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ für Ag_3SbS_3 .^[31,193] Die Aktivierungsenergie beträgt für Ag_3SbS_3 0.24 eV.^[193] Die Aktivierungsenergie von $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ beträgt 0.31 eV und sinkt nach Umwandlung von $\alpha\text{-Cu}_3\text{SbS}_3$ in die β Modifikation auf 0.13 eV ab.^[31] Die im folgenden Abschnitt 10.5 diskutierten optischen Bandlücken deuten darauf hin, dass die Ag-Verbindungen einen ionischeren Charakter besitzen als vergleichbare Cu-Verbindungen, wodurch tendenziell eine höhere Cu-Mobilität beobachtet wird. Ausschlag gebend sind allerdings hauptsächlich strukturelle Einflüsse. In $M_3\text{SbS}_3$ werden $A = \text{Ag}, \text{Cu}$ linear oder tetragonale koordiniert. Die kürzeren Abständen $d(\text{Cu}-\text{Cu}) \geq 2.627 \text{ \AA}$ und $d(\text{Ag}-\text{Ag}) \geq 3.250 \text{ \AA}$ tragen vermutlich zu den niedrigeren Aktivierungsenergien bei.^[201,206] In Na_2ASbS_3 schränkt die trigonale Koordination durch S und attraktive $M\text{-Sb}$ -Wechselwirkungen die Mobilität von $A = \text{Ag}, \text{Cu}$ stark ein.

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

Zudem begünstigen unterbesetzte A -Lagen in $A_3\text{SbS}_3$ höhere ionische Leitfähigkeiten gegenüber den geordneten Verbindungen Na_2ASbS_3 .^[202] Da die dreidimensional vernetzten NaS_6 -Polyeder in Na_3SbS_3 keine wesentlich hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen, dürften sie in den zweidimensionalen Schichten in $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ noch geringer ausfallen. Der Beitrag von Na-Kationen an der Ionenleitfähigkeit ist vermutlich zu vernachlässigen.

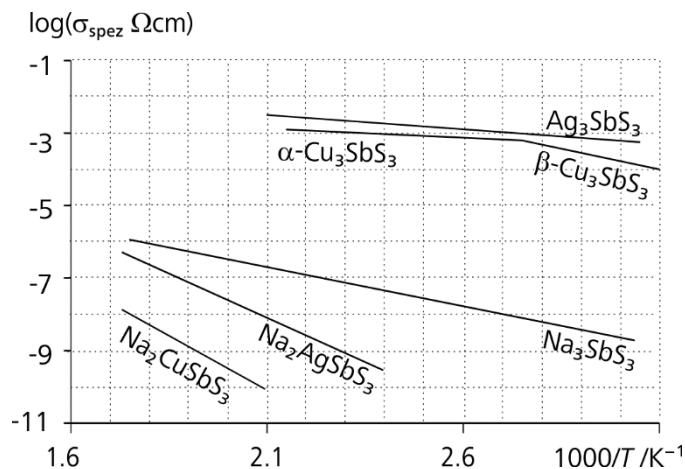


Abb. 101: Die Arrhenius-Auftragungen der ternären und quaternären Thioantimonate $M_3\text{SbS}_3$, Na_2ASbS_3 ($A = \text{Cu}, \text{Ag}$) und Na_3SbS_3 .^[31,193]

10.5 UV/vis-Spektroskopie

Die Verbindungen $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ und $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ können optisch voneinander unterschieden werden. Pulverproben von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ sind eher gelb, während gemörsertes $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ orange-rot ist. Die Kristalle beider Verbindungen sind dagegen orang-transparent, wie auch von *Jerome et al.* für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ bemerkt wurde.^[32] Ein deutlicher

Tab. 38: Optische Bandlücken ΔE_{opt} einiger Münzmetallthioantimonate

Verbindung	$E_{\text{opt}} / \text{eV}$
$\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$	2.6
$\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$	2.2, 1.8 ^[32]
K_2CuSbS_3	2.2 ^[211]
BaAgSbS_3	2.2 ^[168]
KAg_2SbS_3	2.1 ^[209]
Ag_3SbS_3	1.8 ^[227]
Cu_3SbS_3	1.4 ^[228]
$\text{KCu}_2\text{SbSe}_3$	1.1 ^[229]

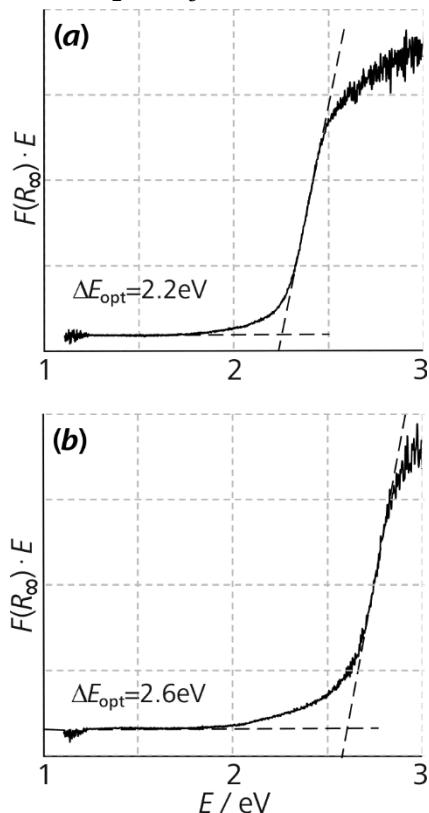


Abb. 102: Das UV/vis-Spektrum zeigt für (a) $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ eine Bandlücke von $\Delta E_{\text{opt}} = 2.2 \text{ eV}$ und ist damit deutlich niedriger als jene für (b) $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$, welche 2.6 eV beträgt.

quantitativer Unterschied kann in den gemessenen *UV/vis*-Spektren (siehe Abb. 102) beider Verbindungen registriert werden. Die optische Bandlücke ΔE_{opt} von $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ beträgt 2.2 eV und ist damit um 0.4 eV kleiner als jene von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ (2.6 eV). Ersteres absorbiert demnach grünes Licht ($\lambda < 560 \text{ nm}$), letzteres blaues Licht der Wellenlänge 460 nm. Dies stimmt gut mit den beobachteten Farben beider Verbindungen überein. Die Wahl des Alkalimetalls nimmt dagegen kaum Einfluss. *Deng et al.* erhielten aus der berechneten Bandstruktur für isotopes K_2CuSbS_3 ebenfalls eine indirekte Bandlücke von 2.2 eV. Die berechneten Zustandsdichten zeigten, dass Zustände von K kaum zur Zustandsdichte um das Fermi-Niveau beitragen. Die DOS wird hauptsächlich von hybridisierten Cu 3d, Sb 5p und S 3p Zuständen beeinflusst.^[211] Eine gleichgroße Bandlücke wie K_2CuSbS_3 zeigt im Übrigen auch BaAgSbS_3 .^[168] Von ternären Verbindungen $M_3\text{SbS}_3$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) zeigt die Cu-Verbindung ebenfalls eine kleinere Bandlücke (siehe Tab. 38). Zudem zeigt der Vergleich zwischen Na_3SbS_3 , $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ und Ag_3SbS_3 , dass der Eintrag von Ag die Bandlücken verkleinert. Diese Systematik beschrieb *Jansen* bereits für viele bekannte Ag-Verbindungen, welche jedoch letztlich physikalisch nicht erklärt werden konnte.^[221] Im vorliegenden Beispiel scheint Na die Ionizität der quaternären gegenüber der ternären Verbindungen $M_3\text{SbS}_3$ zusätzlich zu erhöhen. Vergleichbare quaternäre Selenide wie $\text{KCu}_2\text{SbSe}_3$ zeigen eine deutlich kleinere Bandlücke (1.1 eV).^[229]

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$

10.6 Thermische Analyse von Na_2ASbS_3 ($A=\text{Cu}, \text{Ag}$)

Die Proben von $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ und $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ wurden mit 10 K/min von 298 bis 1073 K aufgeheizt und abgekühlt. Für beide Verbindungen tritt sowohl in den Aufheizkurven als auch in den Abkühlkurven ein einziger thermischer Effekt auf. Für $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ konnten Jerome et al. keine Effekte unter 773 K feststellen.^[32] Tatsächlich schmilzt $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ erst bei 839 K. Bedingt durch Hysterese-Effekte, wird der Kristallisationseffekt bei 797 K detektiert (Abb. 104a). Im Vergleich dazu zeigt $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ entsprechende Phasenumwandlungen bei etwas niedrigeren Temperaturen. Die Verbindung schmilzt bei 785 K und kristallisiert bei 1013 K. Gleiche Tendenz zeigt der Vergleich der Schmelztemperaturen von Cu_3SbS_3 und Ag_3SbS_3 . Die Ag-Verbindung schmilzt schon bei 746 K, während sich Cu_3SbS_3 erst bei 881 K verflüssigt.^[230,231] Ebenso zeigt Cu_2S mit 1373 K einen höheren Schmelzpunkt als Ag_2S , das bei 1118 K schmilzt.^[6,232]

Für Ag_3SbS_3 leiteten Schönau und Redfern einen destabilisierenden Einfluss hoher Ionenbeweglichkeit auf das Kristallgitter ab.^[30] In $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ wird die Mobilität strukturell bedingt stark eingeschränkt. Zusätzlich stabilisieren Na-Kationen durch ihre Ionizität $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ gegenüber Ag_3SbS_3 . So schmilzt Na_2S zum Beispiel erst über 1475 K.^[194]

Abb. 103: Schmelztemperaturen T_{Smp} / K der binären, ternären und quaternären Sulfide.

Na_2S ^[194]	Cu_2S	Ag_2S
> 1475	1373	1118
Na_3SbS_3	Cu_3SbS_3	Ag_3SbS_3
876	881	746
	$\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$	$\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$
	839	785

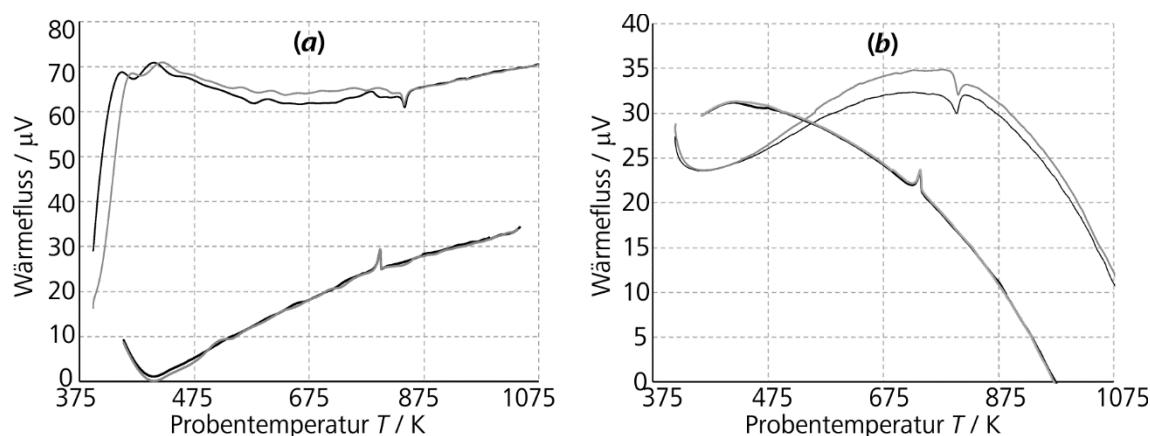


Abb. 104: Das Verhalten von (a) $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ und (b) $\text{Na}_3\text{AgSbS}_3$ zwischen 375 und 1075 °C. Dargestellt sind jeweils erster (graue Linie) und zweiter (schwarze Linie) Messzyklus.

11. Die Verbindung $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bisher sind im binären System $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ nur für die bereits besprochenen Verbindungen NaSbS_2 und Na_3SbS_3 kristallographische Daten bekannt.^[115] Im System $\text{K}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ existieren neben den Verbindungen KSbS_2 und K_3SbS_3 auch noch die Sb_2S_3 reicherden Verbindungen $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ und KSb_5S_8 , welche dem Verhältnis $\text{K}_2\text{S}:\text{Sb}_2\text{S}_3 = 1:2$ bzw. $1:5$ entsprechen.^[233,234] Für $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ ist in der ICDD ein älterer Eintrag PDF2-[10-23] zu finden. Dessen Zellparameter wurden von *Robinson* mit $a = 11.33 \text{ \AA}$, $b = 5.86 \text{ \AA}$, $c = 5.84 \text{ \AA}$, $\beta = 92.60^\circ$ und $V = 387 \text{ \AA}^3$ angegeben. Es wurde ein innenzentriertes Gitter vermutet, welches der Raumgruppe $I2/m$ zugeordnet wurde.^[235] Die Parameter der reduzierten Zelle $a = 5.84 \text{ \AA}$, $b = 5.86 \text{ \AA}$, $c = 6.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 113^\circ$, $\beta = 115^\circ$ und $V = 194 \text{ \AA}^3$ von $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ sind allerdings nahezu identisch mit der reduzierten Zelle von $\text{NaSbS}_2-m\text{C}16$ ($a = 5.83 \text{ \AA}$, $b = 5.83 \text{ \AA}$, $c = 6.83 \text{ \AA}$, $\alpha = 113.5^\circ$, $\beta = 113.5^\circ$ und $V = 192 \text{ \AA}^3$). Der Vergleich zwischen den von *Robinson* angegebenen Reflexen und den für $\text{NaSbS}_2-m\text{C}16$ berechneten Reflexen zeigt sowohl in den Reflexlagen, als auch in den Intensitätsverhältnissen eine große Übereinstimmung (Abb. 105). In eigenen Syntheseexperimenten konnten 1:2-Mischungen an Na_2S und Sb_2S_3 nur zu NaSbS_2 umgesetzt werden, welches als Hauptphase neben verbleibendem, nicht umgesetzten Sb_2S_3 röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Eine 1:5-Mischung an Na_2S und Sb_2S_3 führte zu einem Phasengemisch aus $\text{NaSbS}_2-m\text{C}16$, Na_3SbS_3 und Sb_2S_3 . Die hypothetischen Verbindungen $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ und NaSb_5S_8 konnten somit nicht über eine Hochtemperatursynthese dargestellt werden. Nähere Ausführungen sind dazu in Anhang 15.8 zu finden.

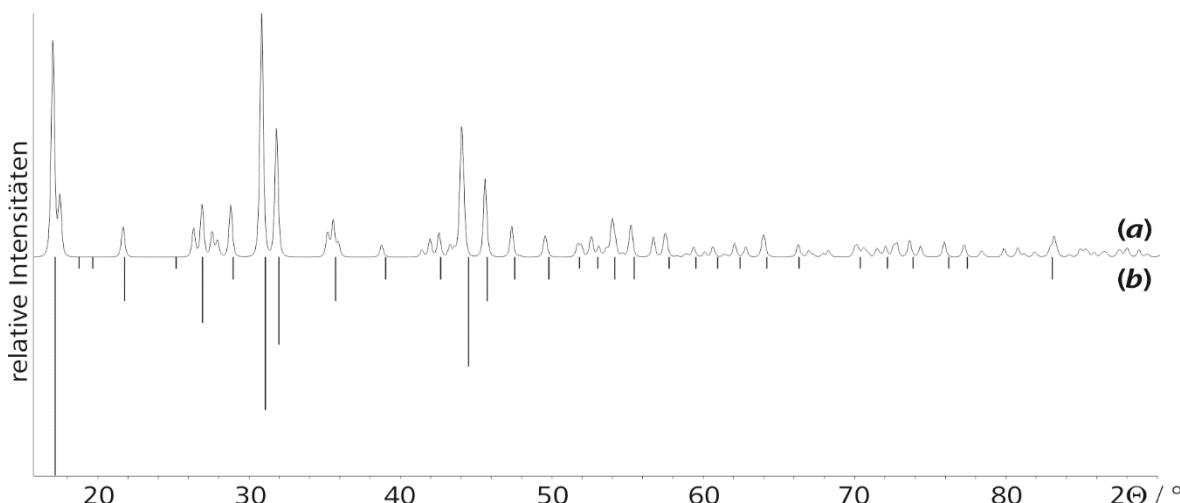


Abb. 105: (a) Die aus Einkristalldaten berechneten positiven Intensitäten der Phase $\text{NaSbS}_2-m\text{C}16$ zeigen sehr große Übereinstimmung mit (b) den negativen Intensitäten des Datensatzes PDF2-[10-23], welches laut *Robinson* von $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ stammen soll.^[235]

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

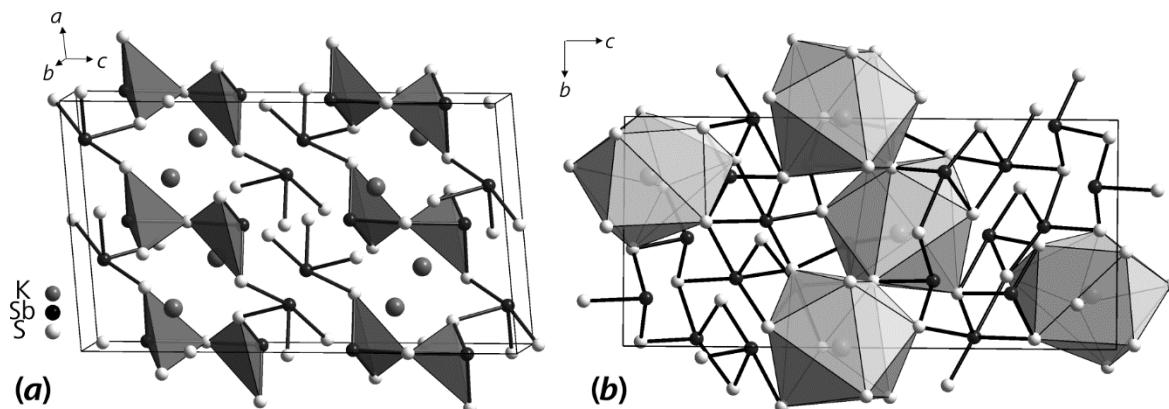


Abb. 106: (a) In $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ bilden eckenverknüpfte SbS_3 -Einheiten und SbS_4E -Bipyramiden eine Matrix, die Kanäle in b -Richtung ausbildet. In diesen Kanälen befinden sich die K-Lagen.^[233] (b) KSb_5S_8 besteht ebenfalls aus einem Netzwerk von SbS_3 - und SbS_4E -Einheiten. Die K-Ionen werden darin neunfach koordiniert.^[234]

Beide kaliumhaltigen Verbindungen $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ und KSb_5S_8 wurden in Hydrothermalsynthesen dargestellt. *Graf* und *Schäfer* stellten $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ aus einer konzentrierten K_2S -Lösung her, welche sie zusammen mit Sb_2S_3 in einer evakuierten Duranglas-Ampulle bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von zwölf Stunden umsetzten.^[233] Aus einer wässrigen Lösung von KOH setzten *Berlepsch et al.* KNO_3 , $\text{KSb}(\text{OH})_6$ und S in einem Stahlautoklaven bei etwa 490 K um.^[234] Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ergaben, dass die K-Kationen in $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ achtfach und in KSb_5S_8 neunfach von S-Anionen koordiniert werden. In $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ bilden je zwei SbS_3 -Pyramiden $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$ -Einheiten, die mit trigonalen SbS_4E -Bipyramiden über gemeinsame Ecken verknüpft sind und so eine dreidimensionale $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$ -Teilstruktur bilden.^[233] Die dreifach überkappten KS_6 -Prismen in KSb_5S_8 sind in ein komplexeres Thioantimonat-Netzwerk eingebettet, welches ebenfalls aus trigonalen SbS_3 -Pyramiden und trigonalen SbS_4E -Bipyramiden besteht.^[234] Die hohe Koordinationszahl des Alkalimetalls ist womöglich ursächlich dafür, dass Verbindungen dieser Zusammensetzung nicht mit Natrium realisiert werden können. Dennoch wurde in Analogie zu den zitierten Arbeiten die Methode der Hydrothermalsynthese herangezogen, um Darstellungsversuche entsprechender Natriumverbindungen durchzuführen. Bisher wurde das System $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}$ nur nasschemisch von *Konopik* und *Fiala* untersucht, die die Ansätze verschiedenster Zusammensetzungen bei 40°C temperten. Die gebildeten Bodenkörper wurden dabei nur titrimetrisch analysiert.^[236,237] Einkristalldaten liegen für dieses System bisher nicht vor.

11.1 Hydrothermalsynthesen im System $\text{Na}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{H}_2\text{O}$

Aus einer konzentrierten wässrigen Lösung von Na_2S und festem Sb_2S_3 soll $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ und NaSb_5S_8 dargestellt werden. Dafür wurde zunächst eine Stammlösung von 15.9 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml H_2O hergestellt.

11.1.1 Darstellungsversuch von „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “

In einem Glasautoklaven mit Schraubverschluss wurden 6 g Sb_2S_3 (17.7 mmol) vorgelegt. Darauf wurden 16.6 ml an konzentrierter Na_2S -Lösung (40 mmol) gegossen. Das Stoffmengenverhältnis wurde von *Graf* und *Schäfer* übernommen.^[233] Nach Verschließen dieses Autoklaven wurde der Inhalt kräftig geschüttelt und anschließend in einem Trockenschrank bei 110 °C getempert. *Graf* und *Schäfer* erhielten bereits nach zwölf Stunden tiefrote Kristalle an $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$.^[233] Im eigenen Versuch haben sich allerdings erst nach etwa einer Woche vereinzelt kleinere Nadeln gebildet. Nach weiteren drei Wochen konnten einige an der Glaswand haftende Büschel beobachtet werden, die sich aus längeren roten Nadeln zusammensetzten. Der Bodensatz bestand aus rotbraunem Pulver.

11.1.2 Darstellungsversuch von „ NaSb_5S_8 “

In einem Glasautoklaven mit Schraubverschluss wurden auf 6g Sb_2S_3 (17.7 mmol) 6.65 ml an konzentrierter Na_2S -Lösung (17.7 mmol) gegossen. Der Ansatz wurde vier Wochen in einem Trockenschrank getempert. Nach Abkühlen des Autoklaven konnte ein Bodensatz beobachtet werden, der dem des Ansatzes von „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “ sehr ähnelte.

11.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die beiden Ansätze der Hydrothermalsynthesen wurden zur Phasenanalyse röntgendiffraktometrisch untersucht. Dazu wurde die heiße Na_2S -Lösung abdekantiert. Der Bodensatz wurde zweimal mit heißem Wasser gewaschen und anschließend über P_4S_{10} getrocknet. Kleinere Mengen der getrockneten Pulver wurden jeweils zwischen zwei gefetteten Mylarfolien aufgetragen. Diese wurden auf ein *STOE Stadi P* Diffraktometer montiert. Es wurden zwei Diffraktogramme mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung im Bereich $6^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$ aufgenommen. Alle gemessenen Reflexe im Diffraktogramm des Ansatzes „ NaSb_5S_8 “ können einer kubischen Phase zugeordnet werden (Abb. 107a). Die Verfeinerung dieser Phase resultiert im Gitterparameter $a = 11.961(1)$ Å. Ein Vergleich mit der *ICDD* zeigt, dass es sich bei dieser Phase um das *Schlipsche Salz* $\text{Na}_3\text{SbS}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ handelt, welches laut *Mereiter, Preisinger und Guth* in der Raumgruppe $P2_{1}3$ mit der Gitterkonstante $a = 11.957(3)$ Å kristallisiert.^[238]

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

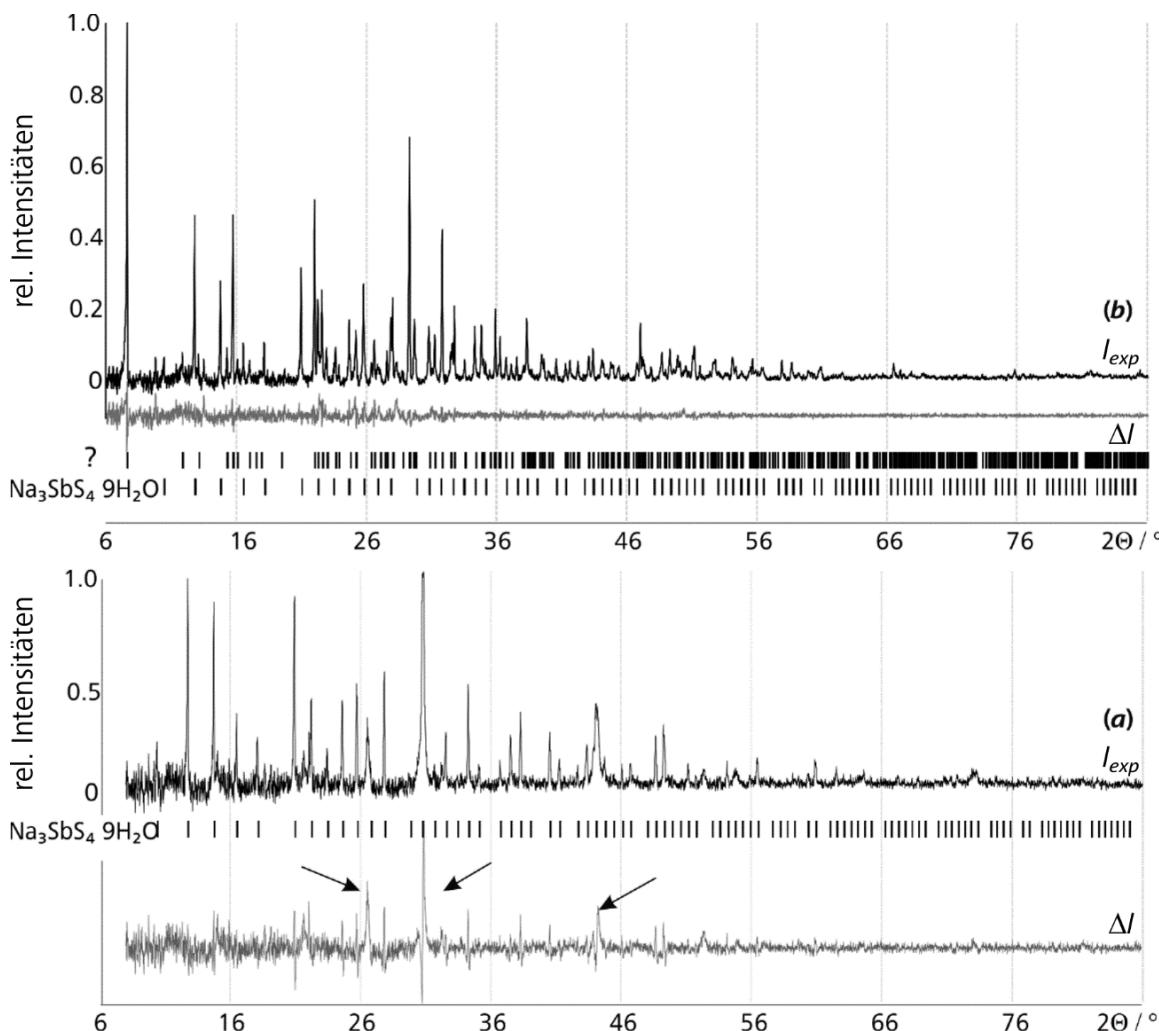


Abb. 107: (a) Die Intensitäten des Diffraktogramms des Ansatzes „ NaSb_5S_8 “ sind sehr schwach. Alle Reflexe konnten der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden.^[132] Die Halbwertsbreiten der 023-, 303- und 334-Reflexe (Pfeile) sind deutlich breiter als die der restlichen Reflexe und konnten nur unzureichend beschrieben werden. (b) Der Ansatz „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “ enthält neben $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ eine monokline Phase, die ähnliche Gitterkonstanten wie Gerstleyit $\text{Na}_2(\text{As},\text{Sb})_8\text{S}_{13}$ besitzt.

Das Diffraktogramm des Ansatzes „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “ enthält Reflexe, die denjenigen von $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in Intensitätsverhältnis und Reflexlage gleichen (Abb. 107b). Die Indizierung ergab eine kubische Zelle mit dem verfeinerten Gitterparameter $a = 11.961(1)$ Å. Die entsprechenden Reflexe können somit der Phase $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet werden.^[132] Die unberücksichtigten Reflexe wurden mit *WinXPOW Index* unter Verwendung des *Visser*-Algorithmus einer monoklinen Zelle zugeordnet.^[48] Die Gitterparameter wurden mit *JANA2006* verfeinert. Sie betragen $a = 9.9520(3)$ Å, $b = 23.1454(8)$ Å, $c = 7.1120(4)$ Å, $\beta = 127.832(5)^\circ$ und $V = 1293.89(9)$ Å³.^[56] Für weitere Untersuchungen dieser Phase wurde ein Einkristall einem röntgendiffraktometrischen Experiment unterzogen, welches im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

11.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Aus der noch heißen Na_2S -Lösung wurden einige rote, transparente Nadeln entnommen. In einer Petrischale wurde frisch aufgekochtes Wasser vorgelegt. Die Nadeln wurden darin gewaschen. Dies verhinderte, dass adsorbierte Na_2S -Lösung nach Abkühlen die Nadeloberflächen verunreinigt und so die Qualität der Einkristallmessung verschlechtert wird. Für die Einkristallmessung wurde eine einzelne längere Nadel isoliert. Die beiden zersplissenen Enden der Nadel wurden abgebrochen, wodurch definierte, glatte Bruchkanten erzeugt wurden.

Tab. 39: Kristallographische Daten von $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für $T = 123 \text{ K}$.

Verbindung	$\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Farbe	dunkelrot
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1472.79
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cm
$a / \text{\AA}$	9.9483(5)
$b / \text{\AA}$	23.068(1)
$c / \text{\AA}$	7.0763(3)
$\beta / {}^\circ$	127.689(4)
$V / \text{\AA}^3 (Z=2)$	1285.1(1)
$\rho_{\text{cal}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.885
Diffraktometer	<i>Oxford MOVA</i>
$\lambda (\text{MoK}\alpha) / \text{\AA}$	0.71073
$\mu (\text{MoK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	9.365
$d_{\text{min}} \times d_{\text{mid}} \times d_{\text{max}} / \text{mm}^3$	0.011 x 0.013 x 0.083
Absorptionskorrektur	analytisch, 10 Flächen ^[151]
2 Θ -Bereich	$8.02^\circ \leq 2\Theta \leq 52.584^\circ$
hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-34 \leq k \leq 27$ $-10 \leq l \leq 10$
Parameter	119
gemessene Reflexe	6727
unabhg. Reflexe, $R_{\text{int}} / \%$	3696, 2.83
Reflexe $I > 2(\sigma(I))$	3546
$R, wR (I > 2\sigma(I)) / \%$	2.19, 4.60
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \%$	2.39, 4.69
GooF	1.029
Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.013, -1.169
Flack-Parameter ^[239]	0.01(2)
Extinktion	0.00023(5)

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Nadel wurde in ein Mineralölbad überführt und von dort auf ein Micro-Loop platziert und auf ein *Oxford MOVA* Einkristalldiffraktometer montiert. Die Messung wurde bei 123 K durchgeführt. In einem Bereich von $8.02^\circ \leq 2\Theta \leq 52.584^\circ$ wurden 6727 Reflexe gemessenen (3696 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 2.83$). Die verfeinerten Parameter der indizierten Zelle betragen $a = 9.9483(5)$ Å, $b = 23.068(1)$ Å, $c = 7.0763(3)$ Å, $\beta = 127.689(4)^\circ$ und $V = 1285.1$ Å³ ($Z = 2$). Die Reflexe erfüllen die Auslösungsbedingungen einer C-Zentrierung. Sonst wurden keine weiteren systematischen Auslösungen beobachtet. Auf Grund von $|E^*E-1| = 0.736$ wurde die azentrische Raumgruppe *Cm* gewählt. Das Strukturmodell wurde mit *SIR92* berechnet.^[62] Die verfeinerten Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter sind in Tab. 40 angegeben. Sie ergeben die elektrisch neutrale Zusammensetzung $\text{NaSb}_8\text{S}_{13}$. Zwei weitere Sauerstofflagen sind Teil von zwei Wassermolekülen. Die Lageparameter der dazugehörigen H-Atome konnten nicht ermittelt werden. Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{ij} sind im Anhang 15.8 (Tab. 101) aufgelistet. Weitere Symmetrieelemente konnten nicht mit *PLATON* ermittelt werden.^[63]

Die *ICSD* enthält die Strukturdaten des Minerals *Gerstleyit* $\text{Na}_2(\text{As},\text{Sb})_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches in der Zelle $a = 9.911(8)$ Å, $b = 23.05(2)$ Å, $c = 7.097(8)$ Å, $\beta = 127.85(7)^\circ$ und $V = 1280.2(1)$ Å³ kristallisiert. Das Mineral ist isotyp zu $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die vier Sb-Lagen sind darin im Mittel zu 11% mit As mischbesetzt.^[240]

Tab. 40: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / Å² für $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für $T = 123$ K. Die Lagen der H-Atome konnten nicht bestimmt werden.

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Na	4b	0.0700(5)	0.0756(1)	0.2386(6)	0.0280(8)
Sb1	4b	0.09396(5)	0.83169(2)	0.75433(6)	0.00948(9)
Sb2	4b	0.66642(5)	0.90519(2)	0.46136(7)	0.00993(9)
Sb3	4b	0.49310(5)	0.83169(2)	0.75433(6)	0.00948(9)
Sb4	4b	0.08593(5)	0.75329(2)	0.27293(7)	0.01051(9)
S1	2a	0.5755(5)	0	0.2528(4)	0.0116(4)
S2	4b	0.6119(2)	0.92559(7)	0.7466(3)	0.0132(3)
S3	4b	0.9712(2)	0.92490(7)	0.7424(3)	0.0127(3)
S4	4b	0.9138(2)	0.82729(7)	0.2984(3)	0.0115(3)
S5	4b	0.2890(2)	0.82600(7)	0.3105(3)	0.0120(3)
S6	4b	0.2631(2)	0.72469(7)	0.6844(3)	0.0108(3)
S7	4b	0.3151(2)	0.89471(7)	0.8014(3)	0.0118(3)
O1	2a	0.252(1)	0	0.300(1)	0.020(2)
O2	2a	0.936(1)	0	0.289(1)	0.021(2)

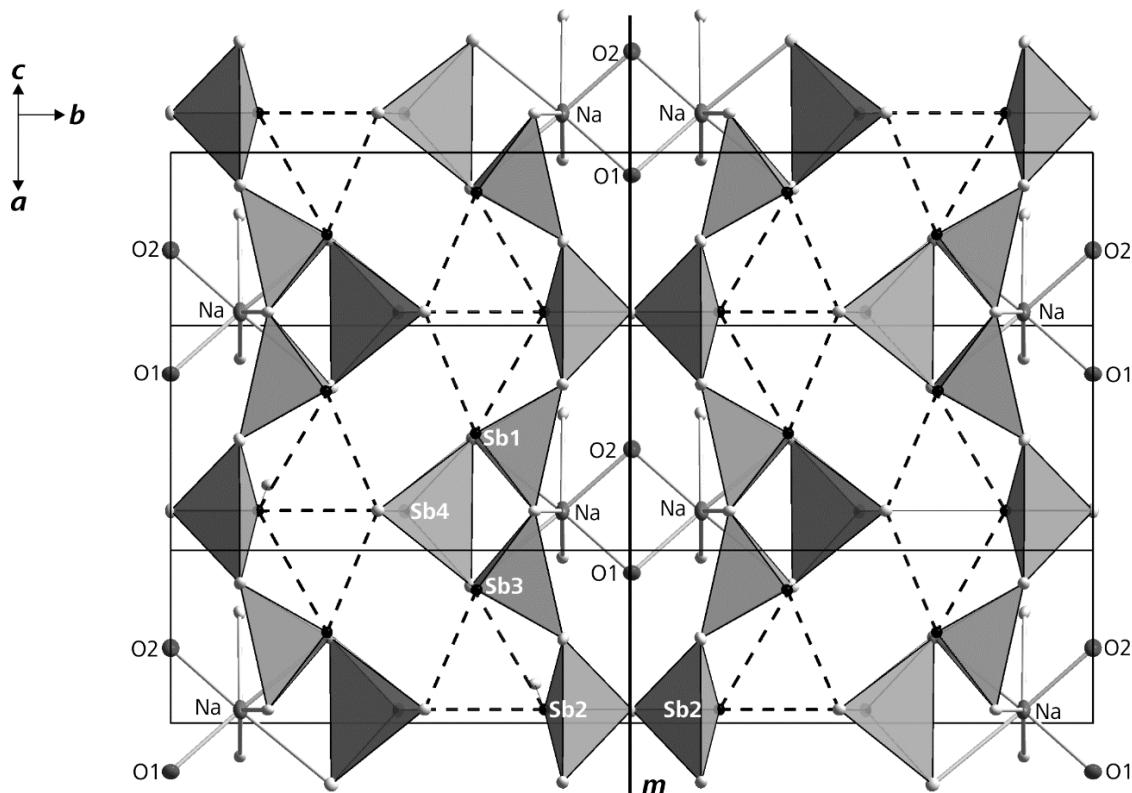


Abb. 108: Die Einheitszelle von $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht aus $\text{Sb}_8\text{S}_{13}^{2-}$ -Ringen in denen jeweils zwei Wassermoleküle eingelagert sind. Die gestrichelten Linien symbolisieren die sekundären Abstände $d_{\text{sec}}(\text{Sb-S})$. Die Spiegelebene m verläuft durch die O1-, O2- und S1-Lage.

Die Struktur von $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in Abb. 108 dargestellt. Sb bildet zusammen mit drei benachbarten S-Anionen SbS_3 -Pyramiden. Diese SbS_3 -Einheiten sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft und bilden $\text{Sb}_8\text{S}_{13}^{2-}$ -Ringe, die wiederum in a -Richtung zu Bändern verknüpft sind.

Kristallographisch können vier Sb-Lagen unterschieden werden. Die Sb_1S_3 - und Sb_3S_3 -Pyramiden sind untereinander über ein gemeinsames S-Anion verknüpft. Zusätzlich werden diese beiden Pyramiden über die Kante einer deutlich größeren Sb_4S_3 -Pyramide überbrückt. Zwischen diesen Einheiten befinden sich jeweils zwei verknüpfte Sb_2S_3 -Pyramiden, die einen $\text{Sb}_8\text{S}_{13}^{2-}$ -Ring schließen. Die Ringe sind über diese Sb_2S_3 -Pyramiden zugleich zu Bändern verknüpft.

Durch die überbrückende Funktion zeigt die Sb_4S_3 -Pyramide die stärkste Verzerrung. Sie beinhaltet den kürzesten Abstand $d(\text{Sb-S}) = 2.397(2)$ Å, aber zugleich auch die beiden längsten Abstände $d(\text{Sb-S}) = 2.512(2)$ und $2.502(2)$ Å. SbS_3 -Einheiten mit entsprechenden Abständen wurden bisher äußerst selten beobachtet. Kürzlich wurden im Mineral *Ferdowsiit* $\text{Ag}_4\text{Sb}_2(\text{As,Sb})_2\text{S}_8$ sogar Abstände von bis zu $d(\text{Sb-S}) = 2.645$ Å beobachtet.^[241] Die Winkel $\alpha(\text{S-Sb4-S})$ betragen durchschnittlich 96° .

Die Verbindung $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tab. 41: Ausgewählte interatomare Abstände in $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Å.

Sb1-S7	2.465(2)	Sb2-S2	2.435(2)	Sb3-S7	2.466(2)	Sb4-S6	2.397(2)
Sb1-S4	2.488(2)	Sb2-S3	2.446(2)	Sb3-S2	2.484(2)	Sb4-S4	2.502(2)
Sb1-S3	2.496(2)	Sb2-S1	2.479(1)	Sb3-S5	2.492(2)	Sb4-S5	2.512(2)
Sb1-S6	3.139(2)	Sb2-S5	3.698(2)	Sb3-S6	3.197(2)	Sb4-S6	3.407(2)
Sb1-S5	3.240(2)	Sb2-S4	3.762(2)	Sb3-S6	3.288(2)	Sb4-S5	3.625(2)
Sb1-S6	3.315(2)	Sb2-S4	3.766(2)	Sb3-S4	3.555(2)	Sb4-S4	3.665(2)
Na S4	2.902(4)			Na O1	2.350(6)		
Na S5	2.967(4)			Na O2	2.358(6)		
Na S3	3.012(4)						
Na S7	3.225(4)						
Na-S2	3.670(4)						

In den restlichen SbS_3 -Pyramiden unterscheiden sich die Abstände $d(\text{Sb-S})$ nur geringfügig. Sie betragen im Mittel $d(\text{Sb1-S}) = 2.483 \text{ \AA}$, $d(\text{Sb2-S}) = 2.453 \text{ \AA}$ und $d(\text{Sb3-S}) = 2.481 \text{ \AA}$. Bezuglich der Winkel $\alpha(\text{S-Sb-S})$ ergeben sich jedoch deutlichere Unterschiede zwischen den SbS_3 -Pyramiden. Die Winkel $\alpha(\text{S-Sb2-S})$ verhalten sich ähnlich wie im Sb4S_3 -Motiv. Sie variieren zwischen 94.8° und 98.0° . In den Sb1S_3 - und Sb3S_3 -Einheiten wird dagegen jeweils ein Winkel $< 90^\circ$ beobachtet, während die anderen beiden Winkel zwischen $\alpha(\text{S4-Sb1-S3}) = 93.0^\circ$ und $\alpha(\text{S4-Sb1-S3}) = 96.6^\circ$ variieren. Als Mittelwert erhält man für die Winkel im Sb1S_3 - und Sb3S_3 -Motiv 91° . Diese beiden Motive und die Sb4S_3 -Einheiten sind mit der $\text{NaS}_5(\text{OH}_2)_2$ -Einheit kantenverknüpft, welche in Abb. 109 dargestellt ist. Zwei Abstände $d(\text{Na-S4}) = 2.902 \text{ \AA}$ und $d(\text{Na-S5}) = 2.967 \text{ \AA}$ entsprechen dabei der Summe der Ionenradien nach *Shannon* (2.96 \AA).^[78] Zwei weitere Abstände $d(\text{Na-S3}) = 3.012 \text{ \AA}$ und $d(\text{Na-S7}) = 3.225 \text{ \AA}$ und die Koordination von zwei O-Atomen im Abstand von $d(\text{Na-O1}) = 2.350 \text{ \AA}$ und $d(\text{Na-O2}) = 2.358 \text{ \AA}$ komplettieren eine siebenfache Koordination von Na. Die Abstände $d(\text{Na-O})$ entsprechen ebenfalls der Summe ihrer Ionenradien (2.36 \AA).^[78] Ein weiteres S-Anion S2 überkappt die Polyederfläche O2-S3-S4 im Abstand von 3.670 \AA .

Tab. 42: Ausgewählte Winkel $\alpha(\text{S-Sb2-S}) / {}^\circ$ in $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

-Sb1-	-Sb2-	-Sb3-	-Sb4-
S7-Sb1-S3	82.11(6)	S2-Sb2-S3	94.80(7)
S4-Sb1-S3	93.00(6)	S2-Sb2-S1	97.94(7)
S7-Sb1-S4	96.58(6)	S3-Sb2-S1	98.02(7)
S7-Sb3-S2	83.07(6)	S2-Sb3-S5	92.89(6)
S7-Sb3-S5	95.86(6)	S4-Sb4-S5	97.33(6)

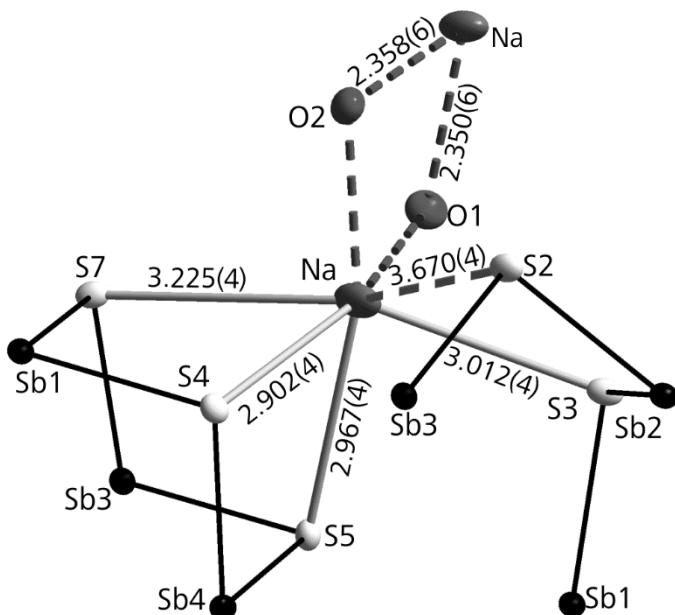


Abb. 109: Neben vier S-Atomen und zwei O-Atomen der Wassermoleküle wird Na im Abstand von 3.670 Å von einem weiteren S2-Atom koordiniert.

Tab. 43: Winkel $\alpha(Q\text{-Na}\text{-}Q)$ in °	
S5-Na S7	72.79(9)
S4-Na S7	73.96(8)
S4-Na S5	77.70(9)
S5-Na S3	83.4(1)
S4-Na-S3	110.5(1)
S3-Na-S7	154.4(1)
S3-Na-O1	82.9(2)
S7-Na-O1	90.8(2)
S7-Na-O2	92.4(2)
S5-Na-O1	97.6(2)
S4-Na-O2	98.5(2)
S3-Na-O2	111.2(2)
S4-Na-O1	164.8(2)
S5-Na-O2	165.2(2)
O1-Na-O2	82.4(2)

Die Winkel innerhalb des Koordinationspolyeders um Na sind in Tab. 43 zusammengefasst. Die kleinsten Winkel $\alpha(S\text{-Na}\text{-}S)$ befinden sich gegenüber den Polyederkanten, welche mit Sb_3S -Pyramiden geteilt werden. Diese drei kleineren Winkel befinden sich in Abb. 109 im linken Bereich. Der Winkel zwischen den gegenüberliegenden S-Anionen weicht mit $\alpha(S_3\text{-Na}\text{-}S_7) = 154.4^\circ$ deutlich vom idealen Oktaederwinkel 180° ab.

Im Mineral *Gerstleyit* beträgt der durchschnittliche Abstand $\bar{d}(\text{As}, \text{Sb-S}) = 2.46 \text{ \AA}$. Der Abstand $\bar{d}(\text{Sb-S})$ ist in der As-freien Verbindung $\text{Na}_2\text{Sb}_5\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit 2.47 \AA kaum länger. Die 11-prozentige Mischbesetzung der Sb-Lage durch As hat auch keinerlei Auswirkung auf die Winkel $\alpha(S\text{-As}, \text{Sb-S})$. In beiden Verbindungen betragen diese Winkel 93.5° . Aus diesem Grund wäre es interessant, die Untersuchungen auf die Systeme $\text{Na}_2\text{S}\text{-}\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{S}\text{-}\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ auszuweiten^[240]. Des Weiteren sollte der Einfluss der H_2O -Moleküle auf die Stabilität der Struktur hin untersucht werden. Na-Ionen könnten in einer entsprechenden wasserfreien Verbindung $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ eine hohe anisotrope Mobilität innerhalb der Kanäle aufweisen. Eine Festkörpersynthese von $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}$ ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

12. Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)

Die Chalkogenidotellurate der Alkalimetalle der Zusammensetzung $M_2\text{TeQ}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; Q = \text{S}, \text{Se}$) sind eine bereits strukturell weitgehend untersuchte Stoffgruppe. Mit Ausnahme von Francium bildet jedes Alkalimetall sulfidische Verbindungen $M_2\text{TeS}_3$, deren Strukturen mehrheitlich dem monoklinen Kristallsystem zuzuordnen sind. Cs_2TeS_3 und K_2TeS_3 kristallisieren beide in ihrem eigenen Strukturtyp.^[242,243] Rb_2TeS_3 kristallisiert orthorhombisch.^[244] Die leichteren Homologen Li_2TeS_3 und Na_2TeS_3 wurden erstmals von *Preitschaft* charakterisiert.^[245] Sie sind zueinander isotyp. Des Weiteren berichtete *Preitschaft et al.* von entsprechenden selenidischen Verbindungen Li_2TeSe_3 und Na_2TeSe_3 , welche ebenfalls im Na_2TeS_3 -Typ kristallisieren und der Raumgruppe $P2_1/c$ angehören.^[45,245] Betreffend Na_2TeSe_3 stimmen Beobachtungen und Ergebnisse allerdings nicht mit einem älteren Bericht von *Zagler* und *Eisenmann* überein, die erstmals die Struktur von Na_2TeSe_3 beschrieben. Sie fanden an Stelle des Na_2TeS_3 -Typs einen eigenen Strukturtyp der Raumgruppe $C2/c$. Zur Klarheit wird hier die entsprechende *Pearson*-Notation verwendet. Damit bezieht sich von nun an $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ auf die Modifikation der Raumgruppe $P2_1/c$ (Na_2TeS_3 -Strukturtyp) und $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ auf die Modifikation der Raumgruppe $C2/c$. Neben strukturreichen Unterschieden wurden auch hinsichtlich optischer Eigenschaften unterschiedliche Angaben gemacht. *Preitschaft* erhielt die Verbindung als roten Feststoff, während *Zagler* und *Eisenmann* gelbes Na_2TeSe_3 erhielten.^[45,46]

In den folgenden Abschnitten wird gezeigt, dass es sich bei $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ und $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ um Polymorphe handelt, die sich in ihrer Stabilität nur geringfügig unterscheiden und sich durch geeignete Reaktionsbedingungen phasenrein herstellen lassen. Im Anschluss an eine Diskussion über strukturreiche Eigenschaften beider Modifikationen werden Ergebnisse optischer und thermischer Untersuchungen vorgestellt und mit Ergebnissen zu Li_2TeS_3 und Li_2TeSe_3 verglichen. Dazu wurden die optischen Bandlücken beider lithiumhaltigen Verbindungen spektroskopisch bestimmt. Diese experimentellen Beobachtungen wurden zusätzlich durch Berechnungen der Zustandsdichten und Bandstrukturen unterlegt. Einige der in diesem Kapitel vorgelegten Ergebnisse wurden kürzlich in Referenz [246] veröffentlicht.

12.1 Darstellung der Verbindungen $\text{Na}_2\text{Te}Q_3$ und $\text{Li}_2\text{Te}Q_3$

Zur Darstellung von $\text{Na}_2\text{Te}Q_3$ und $\text{Li}_2\text{Te}Q_3$ wurden die jeweiligen Elemente im stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und in Graphittiegel überführt, welche dann in evakuierten SiO_2 -Ampullen abgeschmolzen wurden. Die Lithiumverbindungen wurden nach *Preitschaft et al* dargestellt: Die Ampullen wurden mit einer Rate von 0.1 K / min auf 473 K erhitzt. Anschließend wurde die Probentemperatur auf 480 K erhöht (2 K /min) und für zwei Tage gehalten. Die Abkühlrate betrug 1 K/min. Es wurde rotes Li_2TeS_3 und graues Li_2TeSe_3 erhalten.^[245]

Als Synthesetemperatur für Na_2TeS_3 und Na_2TeSe_3 -mC48 wurde 1170 K und eine Aufheizrate von 1 K/min gewählt. Nach bereits drei Stunden wurden die beiden Proben wieder abgekühlt (0.1 K/min). Dies entspricht den in beiden Publikationen [45,46] erwähnten Reaktionsbedingungen. Im Gegensatz zu *Preitschafts* Bericht konnte Na_2TeSe_3 -mP24 aber nur mit einer niedrigeren Synthesetemperatur von 670 K und einer längeren Temperzeit von zehn Tagen erhalten werden. Im Gegensatz zu gelbem Na_2TeS_3 sind die beiden Modifikationen von Na_2TeSe_3 rote Feststoffe.^[44] An Luft bilden die Verbindungen $M_2\text{Te}Q_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}; Q = \text{S}, \text{Se}$) schwarze Zersetzungprodukte. Die Beobachtung von *Zagler* und *Eisenmann*, dass Na_2TeSe_3 gelb sei, konnte nicht bestätigt werden. Die optischen Eigenschaften werden in Abschnitt 12.5 ausführlich diskutiert.

12.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Verbindungen wurden für thermische und *UV/vis*-spektroskopische Untersuchungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie auf ihre Reinheit untersucht. Die pulvriegen Substanzen wurden in je einem Tropfen Mineralöl aufgeschlämmt, welche anschließend auf Mylarfolien aufgetragen wurden. Die Proben wurden anschließend auf einem *Huber G670* Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung vermessen. Es wurden Intensitäten im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ detektiert. Für die beiden lithiumhaltigen Proben wurde der Untergrund mit einem *Legendre*-Polynom zehnter Ordnung beschrieben. Für Messungen der natriumhaltigen Verbindungen musste der Untergrund manuell angepasst werden. Die Reflexprofile wurden mit einer *Pseudo-Voigt* Funktion beschrieben. Die Reflexasymmetrie konnte am besten mit der Näherung von *Bérar* und *Baldinozzi* unter Verwendung eines hermitischen Polynoms dritten Grades beschrieben werden.^[247] Die gemessenen Intensitäten sind in Abb. 110 dargestellt.

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)

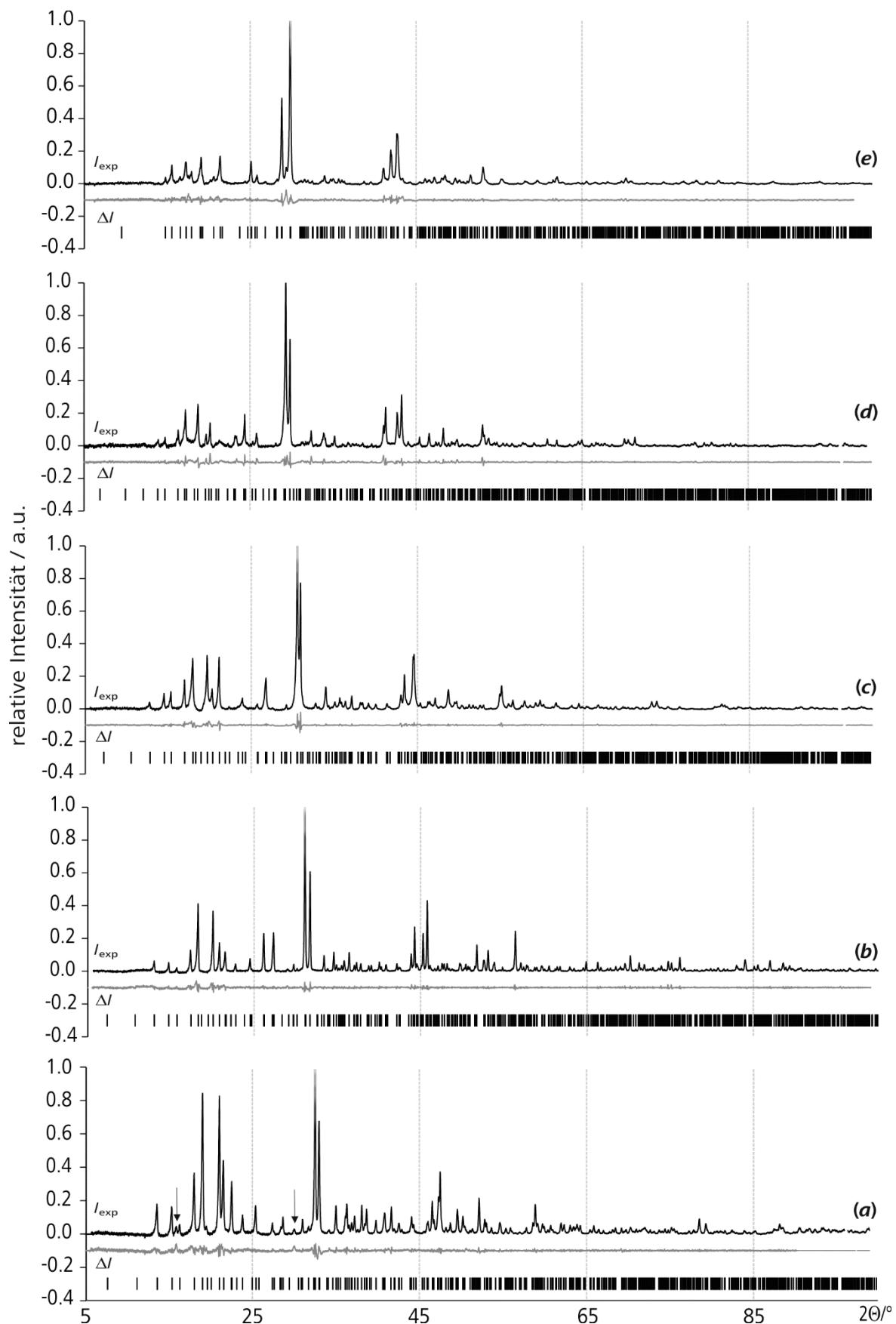


Abb. 110: Die mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessenen Intensitäten I_{exp} und der Differenzplot ΔI für (a) Li_2TeS_3 , (b) Li_2TeSe_3 , (c) Na_2TeS_3 , (d) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ und (e) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$ im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$.

Tab. 44: Die verfeinerten Zellparameter der Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$ ($M=\text{Li}, \text{Na}; \text{Q}=\text{S}, \text{Se}$) für $T = 293\text{K}$ sowie die Gütefaktoren der Profilverfeinerung.

Verbindung	Li_2TeS_3	Li_2TeSe_3	Na_2TeS_3	Na_2TeSe_3	
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	310.38	333.82	357.27	380.71	404.16
Farbe	rot	grau	gelb	rot	rot
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$C2/c$
$a / \text{\AA}$	5.4232(9)	5.63656(8)	5.776(1)	5.990(1)	21.6801(9)
$b / \text{\AA}$	11.517(2)	11.9924(2)	12.202(3)	12.658(3)	5.9754(2)
$c / \text{\AA}$	7.876(1)	8.2541(1)	8.405(2)	8.784(2)	11.9736(7)
$\beta / {}^\circ$	91.548(3)	92.6222(4)	92.02(2)	93.51(3)	121.166(6)
$V / \text{\AA}^3$ ($Z=4$)	491.7(3)	557.36(2)	592.0(3)	664.8(2)	1326.8(2)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.210	4.5091	3.027	4.141	4.130
Diffraktometer			<i>Huber G670</i>		
$R_p, wR_p / \%$	1.20, 1.71	0.99, 1.45	1.89, 2.75	2.16, 3.33	1.77, 3.10
Goof	0.67	0.51	1.28	1.32	1.04

Die verfeinerten Zellparameter stimmen sehr gut mit den jeweiligen Literaturwerten überein.^[45,46,245] Die Differenzplots ΔI zeigen lediglich für die Probe von Li_2TeS_3 Fremdreflexe mit einer Intensität $< 0.05 I_{\max}$, welche in Abb. 110(a) durch zwei Pfeile markiert sind.

12.3 Einkristallstrukturanalyse von Na_2TeQ_3

Für die Verfeinerungen der Strukturparameter von Na_2TeQ_3 wurden Datensätze aus Einkristallmessungen verwendet. Je ein Datensatz wurde von *Preitschaft* für Na_2TeS_3 und Na_2TeSe_3 -*mP24* bei 298 K gemessen. Wie in seiner Arbeit beschrieben, verwendete er für die Strukturverfeinerung Zellparameter aus Einkristallmessungen.^[45] Die experimentellen Details beider Messungen sind in [45] und [246] ausführlich und in Tab. 45 beschrieben. In dieser Arbeit wurden für die Strukturverfeinerungen die präziseren Zellparameter aus den pulverdiffraktometrischen Messungen eingesetzt. Es wurden je 55 Parameter verfeinert. Die Gütefaktoren der Verfeinerung von Na_2TeS_3 betragen $R = 1.75 \%$, $wR = 4.63 \%$ und $Goof = 1.015$. Für Na_2TeSe_3 betragen die entsprechenden Werte 2.72% , 6.08% und $Goof = 0.981$.

Um mögliche Strukturumwandlungen bei tiefen Temperaturen zu untersuchen, wurden Kristalle aller drei Stoffe bei 123 K röntgendiffraktometrisch untersucht. Bei den ausgesuchten Kristallen handelte es sich um ein gelbes (Na_2TeS_3) bzw. zwei rote Plättchen (Na_2TeSe_3). Es wurde in keinem Fall eine Änderung der Symmetrie festgestellt.

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)

Tab. 45: Kristallographische Daten der Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q=\text{S}, \text{Se}$) bei $T = 123 \text{ K}$ und 293 K .

Verbindung	Na_2TeS_3		$\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$		$\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$
Kristallsystem	monoklin		monoklin		monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$		$P2_1/c$		$C2/c$
T / K	293	123	293	123	123
$a / \text{\AA}$	5.776(1)	5.7686(1)	5.990(1)	5.9653(3)	21.627(1)
$b / \text{\AA}$	12.202(3)	12.1884(3)	12.658(3)	12.6163(7)	5.9730(2)
$c / \text{\AA}$	8.405(3)	8.3845	8.784(2)	8.7503(4)	11.9519(6)
$\beta / {}^\circ$	92.02(2)	92.021(2)	93.51(3)	93.498(5)	121.228(7)
$V / \text{\AA}^3$	592.0(3), $Z=4$	589.15(2), $Z=4$	664.8(2), $Z=4$	657.32(6), $Z=4$	1320.3(1), $Z=8$
Diffraktometer	<i>STOE IPDS I</i>	<i>Oxford Mova</i>	<i>STOE IPDS I</i>	<i>Oxford Mova</i>	<i>Oxford Mova</i>
$\lambda (\text{MoK}\alpha) / \text{\AA}$			0.71073		
$\mu (\text{MoK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	6.073	6.102	20.893	21.129	21.095
$d_{\min} \times d_{\text{mid}} \times d_{\max} / \text{mm}$	0.04 \times 0.05 \times 0.15	0.24 \times 0.28 \times 0.31	0.08 \times 0.09 \times 0.13	0.14 \times 0.30 \times 0.41	0.10 \times 0.26 \times 0.32
Absorptionskorrektur	numerisch <i>X-SHAPE</i> ^[248]	analytisch ^[151] <i>SCALEABSPACK</i> ^[249]	numerisch <i>X-SHAPE</i> ^[248]	analytisch ^[151] <i>SCALEABSPACK</i> ^[249]	analytisch ^[151] <i>SCALEABSPACK</i> ^[249]
2 Θ -Bereich	$5.88^\circ \leq 2\Theta \leq 51^\circ$ -7 $\leq h \leq$ 7	$5.90^\circ \leq 2\Theta \leq 50.48^\circ$ -8 $\leq h \leq$ 8	$5.66^\circ \leq 2\Theta \leq 52.16^\circ$ -7 $\leq h \leq$ 7	$6.46^\circ \leq 2\Theta \leq 52.72^\circ$ -7 $\leq h \leq$ 7	$6.82^\circ \leq 2\Theta \leq 51^\circ$ -31 $\leq h \leq$ 31
hkl -Bereich	-16 $\leq k \leq$ 16 -10 $\leq l \leq$ 9	-14 $\leq k \leq$ 18 -11 $\leq l \leq$ 12	-15 $\leq k \leq$ 15 -10 $\leq l \leq$ 10	-15 $\leq k \leq$ 15 -10 $\leq l \leq$ 10	-5 $\leq k \leq$ 8 -17 $\leq l \leq$ 17
Parameter	55	55	55	55	55
gemessene Reflexe	5996	5999	4729	7270	6942
unabhg. Reflexe, R_{int} / %	1381, 3.25	1734, 3.43	1308, 3.84	1347, 9.63	2147, 3.84
R, wR ($I > 2\sigma(I)$) / %	1.75, 4.63	2.44, 4.97	2.39, 6.21	3.72, 9.12	3.52, 7.45
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}}$ / %	2.08, 4.51	3.01, 5.26	2.72, 6.08	3.93, 9.33	3.26, 7.30
GooF	1.015	1.030	0.981	1.097	1.080
Restelektronendichte / e \cdot \AA^{-3}	0.557, -0.432	1.02, -1.13	1.03, -0.701	1.693, -2.854	1.363, -2.726

Die verfeinerten Zellvolumina fielen erwartungsgemäß kleiner aus als in den Messungen bei 293 K. Die Zellparameter a , b und c nahmen um etwa 1% ab, während die monoklinen Winkel im Rahmen der Messungenauigkeit unverändert bleiben. Einzig β von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ ist bei 123 K mit 121.23° etwas größer als bei Raumtemperatur (121.17°).

12.3.1 Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}mP24$

$\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}mP24$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ und wurde bereits von Preitschaft beschrieben.^[45] Bei Raumtemperatur betragen $a = 5.776(1)$ Å, $b = 12.02(3)$ Å, $c = 8.405(2)$ Å, $\beta = 92.02^\circ$ und $V = 592.0(3)$ Å³ ($Z = 4$). Alle Atome nehmen die Wyckoff-Lage $4e$ ein. Die Schwefellagen ordnen sich zu einer kubisch-dichten Kugelpackung an. In einer Elementarzelle besetzen Te-Kationen ein Drittel von insgesamt zwölf oktaedrischen Lücken. Die oktaedrische Koordination um Te spaltet in drei kürzere und drei längere Te-S Kontakte auf. Die kürzeren Abstände betragen im Mittel $d(\text{Te-S}) = 2.355$ Å und entsprechen damit etwa der Summe der kovalenten Radien von Te (1.37 Å) und S (0.94 Å).^[7] Die Abstände $d_{\text{sec}}(\text{Te-S})$ nehmen im Durchschnitt 3.479 Å an. Die Winkel $\alpha(\text{S-Te-S})$ betragen zwischen 100.9° und 101.1° .^[246] Sie sind deutlich spitzer als ein idealer Tetraederwinkel (109.5°). Für die starke Verzerrung des Anionenteilgitters um Te ist womöglich dessen sterisch aktives $5s^2$ -Elektronenpaar verantwortlich. Die Natriumkationen nehmen die verbleibenden zwei Drittel der Oktaederlücken ein, die jedoch unterschiedlich stark verzerrt sind. Daher ergeben sich zwei unabhängige kristallographische Lagen Na1 und Na2. Dies äußert sich durch einen auffällig langen Abstand $d(\text{Na1-S}) = 3.299$ Å, welcher somit 15% länger ist, als die Summe der Ionenradius von Na (1.16 Å) und S (1.70 Å).^[246] Die Umgebung von Na1 kann daher auch als 5+1 Koordination beschrieben werden. Eine sechsfache Koordination mit Abständen $d(\text{Na2-S})$ von 2.882 bis 2.981 Å ist für Na2 zu beobachten. Weniger Unterschiede ergeben sich für die Winkel S-Na-S beider Na-Lagen. Sie variieren um Na1 von 78.0 bis 177.6° und 76.4 bis 170.2° um Na2.^[246]

Tab. 46: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / Å² für Na_2TeS_3 ($T = 293$ K).^[246]

Atom ^[a]	x	y	z	U_{eq}
Na1	0.7402(2)	0.76002(9)	0.1240(2)	0.0294(2)
Na2	0.2458(2)	0.91664(8)	0.3641(2)	0.0273(2)
Te	0.70928(2)	0.08813(2)	0.18461(2)	0.01804(7)
S1	0.3051(1)	0.09304(5)	0.13899(9)	0.0219(1)
S2	0.7612(1)	0.23360(5)	0.36856(8)	0.0216(1)
S3	0.7482(1)	0.93561(5)	0.35327(8)	0.0227(1)

^[a] Alle Atome nehmen die Wyckoff-Lage $4e$ ein.

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

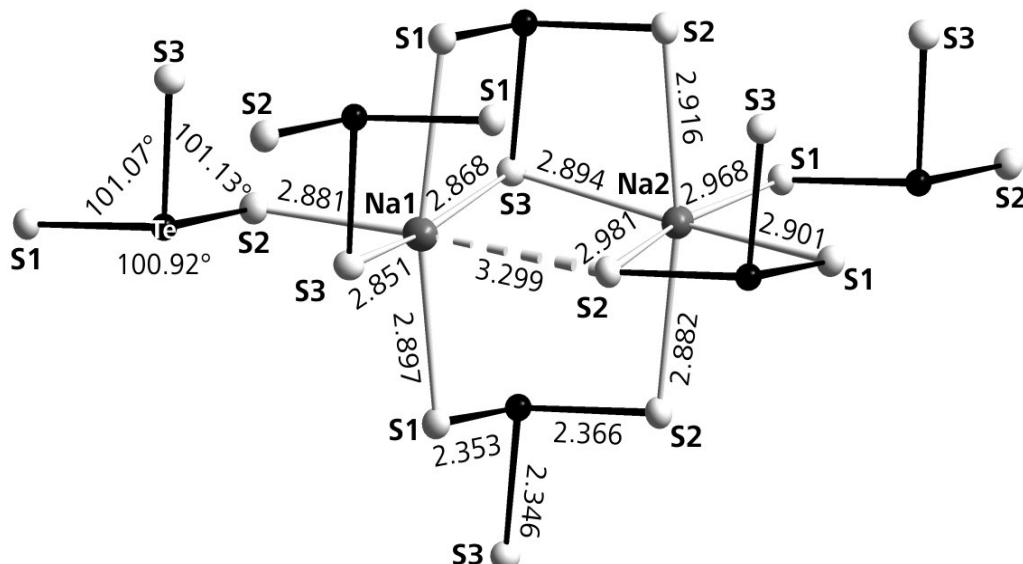


Abb. 111: Die Koordination von Na1 und Na2 durch TeS_3 -Pyramiden in Na_2TeS_3 , welche sowohl als einzähnige als auch zweizähnige Liganden fungieren. Der längste Kontakt $d(\text{Te-S2})$ der 5+1-Koordination um Na1 ist gestrichelt eingezeichnet.

Die Koordinationspolyeder beider Na-Lagen unterscheiden sich außerdem in der Art, in der sie mit den TeS_3 -Motiven verknüpft sind. Na1S_6 ist mit vier TeS_3 -Pyramiden über gemeinsame S Anionen verknüpft. Die beiden verbleibenden Ecken werden mit einer fünften TeS_3 -Einheit geteilt, die somit als zweizähniger Ligand fungiert. Dagegen wird Na2S_6 von zwei zweizähnigen TeS_3 -Liganden koordiniert. Die verbleibenden zwei S Anionen werden mit zwei einzähnigen TeS_3 -Liganden geteilt.^[246] Darin liegt eine weitere Erklärung für die Verzerrung. Alle Winkel $\alpha(\text{S-Na-S})$ in Tab. 108 werden stärker gestaucht, wenn über beide S-Atome der NaS_6 -Polyeder mit zweizähnigen Liganden verknüpft wird.

12.3.2 Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$

$\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ ist isotyp zu $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}mP24$. Aufgrund des größeren Ionenradius von Se (1.84 Å) gegenüber S (1.70 Å) ist das Zellvolumen im Vergleich zu Na_2TeS_3 um 11% vergrößert.^[7] Die Zellparameter belaufen sich auf $a = 5.990(1)$ Å, $b = 12.658$ Å, $c = 8.784(2)$ Å, $\beta = 93.51(3)$ ° und $V = 664.8(2)$ Å³ ($Z = 4$). Innerhalb der TeSe_3 -Einheiten betragen die Abstände $d(\text{Te-Se})$ zwischen 2.4869 Å und 2.5131 Å. Die drei Abstände zwischen Te und den Se-Anionen der benachbarten TeSe_3 -Pyramiden variieren von 3.545 bis 3.658 Å. Die beiden Na-Lagen zeigen auch in $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ eine unterschiedliche Verzerrung ihrer oktaedrischen Koordination durch Se. In Na1Se_6 reichen fünf Kontakte $d(\text{Na-Se})$ von 2.960 bis 3.011 Å. Der sechste Kontakt ist mit 3.419 Å rund 14% länger.^[246] Bindungslängen von $d(\text{Na-Se}) > 3.4$ Å wurden bisher nur in NaTi_5Se_8 und NaCr_5Se_8 beobachtet (3.437 und 3.500 Å).^[250] Die Winkel $\alpha(\text{Se-Na-Se})$ weichen weniger stark von 90° ab, als in Na_2TeS_3 . Als niedrigste Werte wurden 83.5° für $\alpha(\text{Se-Na1-Se})$ und 78.6° für $\alpha(\text{Se-Na2-Se})$ beobachtet.

Tab. 47: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ ($T = 293 \text{ K}$).^[246]

Atom ^[a]	x	y	z	U_{eq}
Na1	0.7389(3)	0.7616(2)	0.1296(2)	0.0382(4)
Na2	0.2461(3)	0.9167(1)	0.3627(2)	0.0362(4)
Te	0.70263(4)	0.08924(2)	0.18948(3)	0.0260(1)
Se1	0.28807(7)	0.09232(2)	0.13406(5)	0.0302(1)
Se2	0.76189(7)	0.23828(3)	0.37661(5)	0.0293(1)
Se3	0.74859(7)	0.93291(4)	0.36001(5)	0.0307(1)

^[a] Alle Atome nehmen die Wyckoff-Lage 4e ein.

12.3.1 Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$

Die von *Zagler* und *Eisenmann* beschriebene Phase wurde auf eine mögliche Phasenumwandlung bei Tieftemperaturen von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ nach $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ untersucht. Bei $T = 123 \text{ K}$ konnte eine solche Umwandlung jedoch nicht beobachtet werden. Der Vergleich der Zellparameter in Tab. 45 zeigt lediglich eine sehr schwache thermische Kontraktion der Einheitszelle. Für $T = 123 \text{ K}$ wurden die Gitterparameter zu $a = 21.627(1) \text{ \AA}$, $b = 5.9730(2) \text{ \AA}$, $c = 11.9519(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ und $V = 1320.3(1) \text{ \AA}^3$ ($Z = 8$) verfeinert.^[246] Die Struktur besteht wie $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ aus einer verzerrten, kubisch-dicht gepackten Anordnung der Anionen. Der Unterschied zwischen beiden Modifikationen ergibt sich aus der Verteilung der Kationen auf die Oktaederlücken. Die Besetzung führt im Fall von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ zu einer C-zentrierten Zelle, die das doppelte Volumen der primitiven Zelle von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ aufweist. Die Multiplizität aller Lagen verdoppelt sich, die Atome belegen 8f-Lagen. Beide Einheitszellen lassen sich nicht ineinander überführen.^[251] Der monokline Winkel beträgt in $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ $\beta = 121^\circ$. Dennoch ergeben sich wieder die gleichen Koordinationsumgebungen für Te und Na (Abb. 112). Weder die Atomabstände noch Bindungswinkel beider Modifikationen unterscheiden sich auffallend voneinander (vergleiche Tab. 107 und Tab. 108). Die Abstände $d(\text{Te-Se})$ in den trigonalen TeSe_3 -Pyramiden reichen von 2.4939 bis 2.5165 \AA . Die Winkel $\alpha(\text{Se-Te-Se})$ betragen 100.18 bis 102.87°. Innerhalb der NaSe_6 -Oktaeder betragen die Abstände $d(\text{Na-Se})$ 2.982 bis 3.457 \AA .

Tab. 48: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ ($T = 123 \text{ K}$).

Atom ^[a]	x	y	z	U_{eq}
Na1	0.75184(9)	0.0108(3)	0.1246(2)	0.0164(4)
Na2	0.9274(1)	0.4686(2)	0.8076(2)	0.0178(4)
Te	0.89304(2)	0.04964(4)	0.49288(2)	0.01134(8)
Se1	0.91021(2)	0.46339(6)	0.54187(4)	0.0130(1)
Se2	0.91422(2)	0.03137(6)	0.30581(4)	0.0134(1)
Se3	0.75919(2)	0.00938(6)	0.38250(4)	0.0128(1)

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)

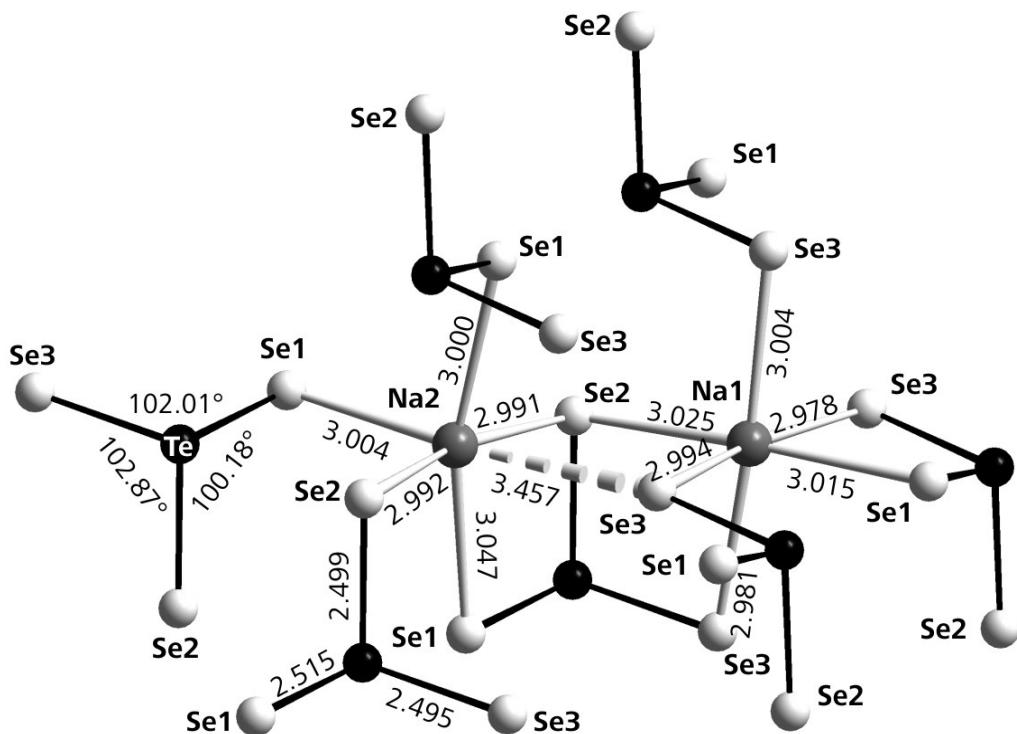


Abb. 112: Die Koordination um Na^+ und Na^+ durch TeSe_3^- -Motive in Na_2TeSe_3 -mC48.

12.3.2 Vergleich zwischen Kristallstrukturen von Na_2TeQ_3 und Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$

Neben den Verbindungen Na_2TeQ_3 und Li_2TeQ_3 sind bereits auch K_2TeQ_2 und die sulfidischen Verbindungen der schwereren Alkalimetalle Cs_2TeS_3 und Rb_2TeS_3 bekannt. Bemerkenswerterweise existiert in der Literatur mit BaTeS_3 nur ein Erdalkali-Chalkogenotellurat. Die Gitterparameter dieser Verbindungen sind in Tab. 49 aufgelistet.

Die Strukturen von Na_2TeQ_3 und K_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$) in Abb. 113 ähneln sich stark.

Tab. 49: Die Zellparameter der Standardaufstellungen bekannter Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$ und BaTeS_3 und die Koordinationszahl der darin enthaltenen (Erd-)Alkalikationen. Grau schraffierte Verbindungen kristallisieren im Li_2TeS_3 -Strukturtyp.

Verbindung	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / {}^\circ$	KOZ (M)
Li_2TeS_3	5.4232(9)	11.517(2)	7.876(1)	91.548(3)	6
Li_2TeSe_3	5.6366(1)	11.992(1)	8.2541(1)	92.622(4)	6
Na_2TeS_3	5.776(1)	12.202(3)	8.405(2)	92.02(2)	6
Na_2TeSe_3	5.990(1)	12.658(3)	8.784(2)	93.51(3)	6
Na_2TeSe_3	21.680(1)	5.9754(2)	11.974(1)	121.17(1)	6
K_2TeS_3	6.360(1)	9.059(2)	14.634(1)	115.36(2)	6
K_2TeSe_3	10.181(4)	6.586(4)	13.082(5)	105.2(1)	6
Rb_2TeS_3	8.7342(1)	13.1673(2)	20.6459(3)	90	6, 7
Cs_2TeS_3	9.9712(6)	12.6971(8)	17.0974(9)	124.449(3)	7, 8
BaTeS_3	7.490(5)	6.898(4)	10.942(6)	90	9

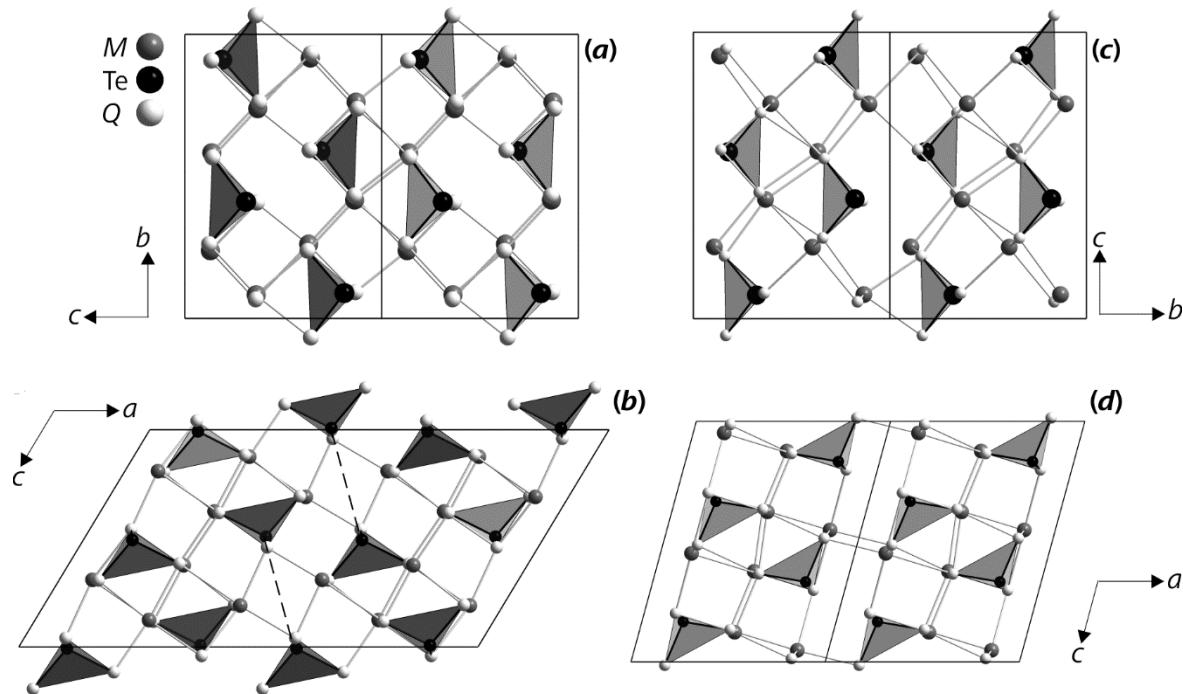


Abb. 113: Die Besetzung der verzerrten Oktaederlücken in einer kubisch dichten Kugelpackung von $Q = \text{S}, \text{Se}$ in (a) $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}m\text{P}24$, (b) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$, (c) K_2TeS_3 und (d) K_2TeSe_3 . Die freien $5s^2$ -Elektronenpaare sind in $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$ entlang der gestrichelten Linien zu vermuten. Repulsive Kräfte zwischen diesen Elektronenpaaren könnten diese Modifikation möglicherweise gegenüber $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ destabilisieren.

Alle sieben Phasen haben die gleiche Anordnung an Anionen $Q = \text{S}, \text{Se}$ gemein. Die Kationen Te und $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ besetzen die verzerrten oktaedrischen Lücken in unterschiedlicher Weise. Voraussetzung dafür ist, dass M einen gewissen Ionenradius r_{ion} nicht überschreitet. K mit $r_{\text{ion}} = 1.52 \text{ \AA}$ wird noch sechsfach von Q koordiniert, während ein Drittel der Rb-Kationen ($r_{\text{ion}} = 1.66 \text{ \AA}$) sechsfach und zwei Drittel der Rb-Kationen siebenfach koordiniert werden. In den Verbindungen mit einer ausschließlich sechsfachen Koordination von M durch Q trägt ein steigender r_{ion} von M zur Verzerrung der Oktaederlücken bei.

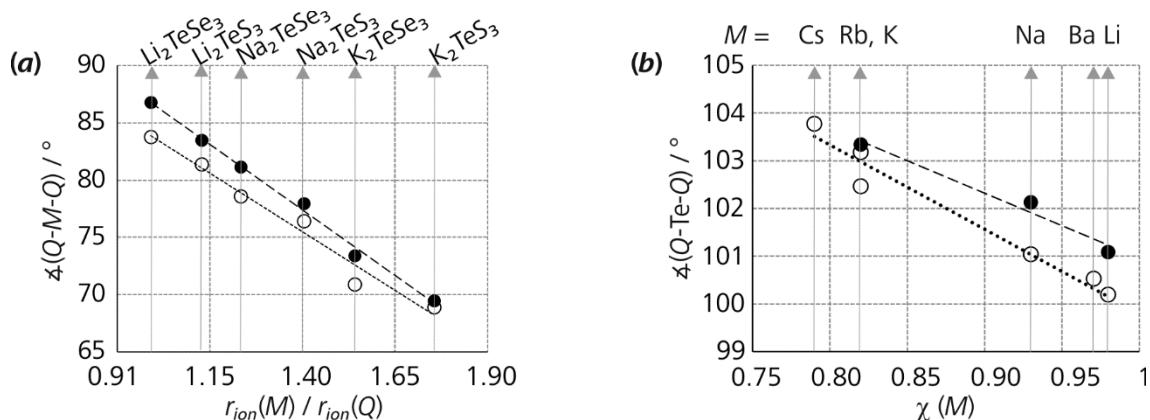


Abb. 114: (a) Die kleinsten Winkel $\alpha(Q-M-Q)$ um die Lagen $M1$ (=●) und $M2$ (=○) nehmen mit steigendem Verhältnis der Ionenradien $r_{\text{ion}}(M) / r_{\text{ion}}(Q)$ ab. (b) Die Winkel $\alpha(S\text{-Te-S})$ in M_2TeS_3 (=○) und $\alpha(\text{Se-Te-Se})$ (=●) in M_2TeSe_3 $\bar{\alpha}(\text{Te-Se})$ verringern sich mit zunehmender Elektronegativität $\chi(M)$.

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)

Dies wird deutlich, wenn man beispielsweise den kleinsten Winkel $\alpha(Q-M-Q)$ in einem MQ_6 -Oktaeder gegen das Verhältnis $r_{\text{ion}}(M) / r_{\text{ion}}(Q)$ aufträgt (siehe Abb. 114a). Je größer $r_{\text{ion}}(M)$ gegenüber $r_{\text{ion}}(Q)$ wird, desto stärker weicht dieser Winkel von 90° ab. In Abb. 113 zeigt der Blick entlang der b -Achse, dass die MS_6 -Oktaeder in Na_2TeS_3 und K_2TeS_3 unterschiedlich stark verzerrt vorliegen. Für Li_2TeS_3 fällt die Verzerrung ähnlich stark aus. Die Winkel zwischen S und Li1 nehmen Werte von 81.4 bis 175.5° an. Ebenso verhält sich der Li_2S_6 -Oktaeder (80.7 bis 178.4°).^[245] Deutlich stärker fällt die Verzerrung der Koordinationspolyeder um K in K_2TeS_3 aus. Mit $\alpha(\text{S}-\text{K1}-\text{S})=68.9^\circ$ und $\alpha(\text{S}-\text{K1}-\text{S})=69.4^\circ$ ist um jede K-Lage je ein Winkel stark gestaucht.^[243] Der größere Radius r_{ion} von Cs und Rb führt dazu, dass in Rb_2TeS_3 und Cs_2TeS_3 Rb und Cs sechs bis achtfach von S koordiniert werden. Die Abstände $d(\text{Rb-S})$ betragen durchschnittlich 3.43 Å, während $d(\text{Cs-S})$ im Mittel 3.64 Å betragen. Die MQ_7 - oder MQ_8 -Oktaeder teilen sich dabei mit den TeS_3 -Einheiten unter anderem auch gemeinsame Flächen. Man könnte annehmen, dass bei $r_{\text{ion}}(M)/r_{\text{ion}}(Q) = 1$ die MQ_6 -Koordinationspolyeder unverzerrt vorliegen bzw. $\alpha(Q-M-Q) = 90^\circ$ gelten würde. Dies tritt möglicherweise deshalb nicht ein, weil das freie $5s^2$ -Elektronenpaar an Te(+IV) sterisch aktiv ist und so zusätzlichen zur Verzerrung beiträgt.

Das Strukturmotiv der trigonalen Pyramide TeS_3 wird in seiner Metrik kaum von den umliegenden Kationen M beeinflusst. Je nach Elektronegativität von M ändern sich nur geringfügig die mittleren Abstände $\bar{d}(\text{Te-S})$ und $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te-S})$. Selbst unter Berücksichtigung von Erdalkalichalkogenidotelluraten wie BaTeS_3 lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\bar{d}(\text{Te-S})$ bzw. $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te-S})$ und der Elektronegativität $\chi(M)$ auftreten.

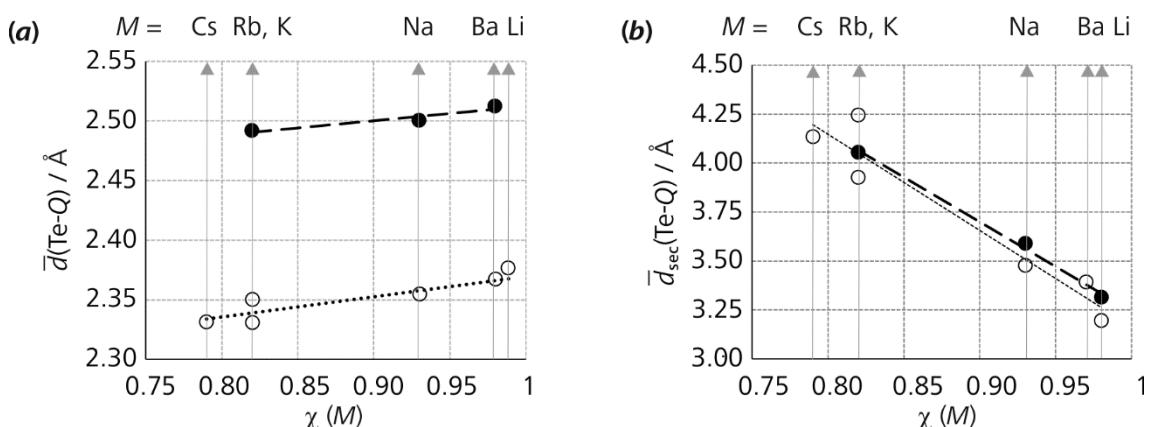


Abb. 115: (a) Die mittleren Abstände $\bar{d}(\text{Te-S})$ ($=\circlearrowleft$) und $\bar{d}(\text{Te-Se})$ ($=\bullet$) weiten sich leicht mit steigender Elektronegativität der Kationen M . (b) Dagegen verkürzen sich bei steigender Elektronegativität $\chi(M)$ die mittleren Abstände $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te-S})$ ($=\circlearrowleft$) und $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te-Se})$ ($=\bullet$) zwischen Te und Q benachbarter TeQ_3 -Einheiten) ($=\bullet$). Einzig in Rb_2TeS_3 weicht $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te-S})$ etwas von diesem Trend ab, welches die längsten sekundären Abstände $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te-S}) = 4.246$ Å enthält.

Zur Veranschaulichung sind die Abstände in Abb. 115 gegen die *Allred-Rochow*-Werte $\chi(M)$ aufgetragen.^[76] Demnach weiten sich die drei kurzen Abstände $d(\text{Te}-Q)$ mit zunehmender $\chi(M)$. Die längsten mittleren Abstände $\bar{d}(\text{Te}-Q)$ sind in Li_2TeS_3 (2.367 Å) und in Li_2TeSe_3 (2.512 Å) zu beobachten.^[245] Die kürzesten Abstände $\bar{d}(\text{Te}-\text{S})$ wurden in Cs_2TeS_3 beobachtet (2.331 Å).^[242] Im Gegensatz dazu verkürzen sich die Abstände $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te}-\text{S})$ mit zunehmender χ des Metallions M . Dies deutet darauf hin, dass M mit höherer χ die Elektronendichte um S minimieren. Dadurch verringern sich auch die repulsiven Kräfte zwischen S und dem freien $5s^2$ -Elektronenpaar, wodurch diese S-Atome in der sekundären Koordinationssphäre auf Te zu rücken können und der s-Charakter dieses Elektronenpaares zunimmt. Innerhalb einer trigonalen Pyramide TeS_3 hat dies auch einen leichten Effekt auf den Winkel $\alpha(\text{S}-\text{Te}-\text{S})$. Je kürzer $\bar{d}_{\text{sec}}(\text{Te}-\text{S})$ wird, desto höher wird die Elektronendichte um Te, und desto stärker werden die Winkel $\alpha(\text{S}-\text{Te}-\text{S})$ gestaucht (siehe Abb. 115b). Für Na_2TeS_3 wurden beispielsweise Winkel $\alpha(\text{S}-\text{Te}-\text{S})$ von 100.9° bis 101.1° beobachtet.^[246] In Cs_2TeS_3 sind dagegen Winkel von bis zu 106.9° zu beobachten.^[242] Die Winkel zwischen Te und den übernächsten S weisen keine Tendenz auf, da zwischen diesen Ionen keine gerichteten kovalenten Wechselwirkungen herrschen.

Weitere bekannte Thiotellurate einwertiger Metallkationen wie etwa Tl_2TeS_3 oder Ag_2TeS_3 enthalten ebenfalls TeS_3 -Strukturmotiven.^[252,253] BaTeS_2 ist bisher die einzige Verbindung, welche zweiwertige Metallkationen enthält.^[254] Tl_2TeS_3 kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur, welche sich von LaI_2 ableiten lässt. Darin nehmen TeS_3 -Einheiten die La-Position ein und werden kubisch von Tl umgeben. Tl selbst wird von S siebenfach koordiniert. Der mittlere Abstand $\bar{d}(\text{Te}-\text{S}) = 2.381$ Å in Tl_2TeS_3 ist um 0.03 Å länger als in K_2TeS_3 . Diesen Befund begründeten *Rieger und Mudring* mit einer geringeren Ionizität dieser Verbindung gegenüber etwa K_2TeS_3 . Dies belegten unter anderem spektroskopische Untersuchungen der optischen Bandlücke (1.6 eV) und die DFT-Berechnung der direkten Bandlücke (1.5 eV).^[252] BaTeS_3 kristallisiert ebenfalls in einer orthorhombischen Zelle. Die TeS_3 -Einheiten sind in ähnlicher Weise angeordnet, wie in Tl_2TeS_3 (siehe Abb. 116). Im Mittel betragen die Abstände $\bar{d}(\text{Te}-\text{S}) = 2.358$ Å und entsprechen damit den beobachteten Werten für $\bar{d}(\text{Te}-\text{S})$ in Li_2TeS_3 (2.367 Å).^[245,254] Ba wird in BaTeS_3 im Abstand von 3.270 bis 3.376 Å durch S neunfach koordiniert. Die niedrigsten Koordinationszahlen wurden für Münzmetallkationen beobachtet.^[254] In Ag_2TeS_4 wird Ag vierfach durch S koordiniert.

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)

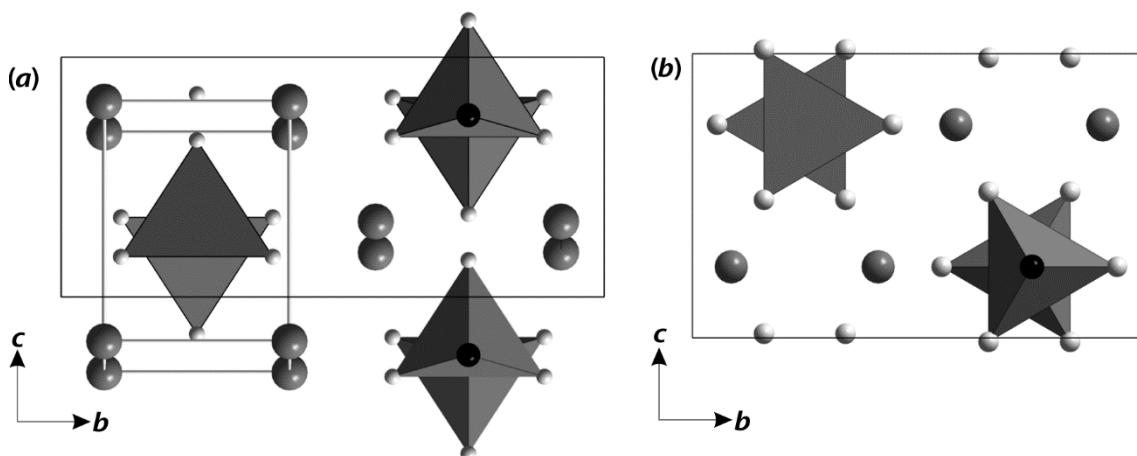


Abb. 116: (a) In Tl_2TeS_3 werden die TeS_3 -Einheiten von leicht verzerrten Tl_8 -Kuben umgeben. (b) Die TeS_3 -Einheiten und Metallkationen sind in BaTeS_3 ähnlich angeordnet, wie in Tl_2TeS_3 . Allerdings wird Tl in Tl_2TeS_3 siebenfach von S koordiniert, während Ba in BaTeS_3 neunfach koordiniert wird.

Die AgS_4 -Tetraeder und TeS_3 -Einheiten sind über gemeinsame Ecken verknüpft. Eine entsprechende Cu-Verbindung ist bisher nicht bekannt. Allerdings konnten *Zhang* und *Kanatzidis* neben KAgTeS_3 , RbAgTeS_3 und CsAgTeS_3 auch RbCuTeS_3 und CsCuTeS_3 darstellen und charakterisieren.^[255] Während in diesen Verbindungen Ag ausschließlich vierfach koordiniert wird, ist Cu in RbCuTeS_3 von einer tetraedrischen und in CsCuTeS_3 von einer trigonal-planaren Koordinationssphäre aus S umgeben. In RbCuTeS_3 bilden CuS_4 -Tetraeder Cu_2TeS_3 - und $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{S}_4$ -Ringe, die zu zweidimensionalen $[\text{CuTeS}_3]^{n-}$ -Schichten angeordnet sind. CsAgTeS_3 ist zu dieser Struktur isotyp. In $\alpha\text{-KAgTeS}_3$ sind die AgS_4 -Einheiten im Vergleich zu einem idealen Tetraeder stark verzerrt und nehmen eine Wippenform an. Sie bilden mit TeS_3 -Pyramiden ebenfalls $[\text{AgTeS}_3]^{n-}$ -Schichten aus. In CsCuTeS_3 sind die trigonal-planaren CuS_3 -Einheiten kaum verzerrt. Sie besitzen äquidistante $d(\text{Cu-S})$ -Abstände (2.24 Å) und einen Winkel $\varphi(\text{S-Cu-S}) = 119.67^\circ$.^[255] In allen Verbindungen befinden sich des Weiteren TeS_3 -Einheiten. Während für $M_2\text{TeQ}_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; Q = \text{S}, \text{Se}$) ionische Wechselwirkungen zwischen M und Q beobachtet wurden, sind in diesen Münzmetallverbindungen Cu und Ag kovalent an S gebunden. Dies hat keine Auswirkung auf den Abstand $d(\text{Te-S})$.^[255]

In den Aduktverbindungen $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ und $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ wurden ebenfalls TeS_3 -Einheiten beobachtet. Die Abstände $d(\text{Te-S})$ betragen in $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ 2.374 Å und 2.390 Å in $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$.^[256-258] Die Struktur von $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ ist verwandt mit dem *Sphalerit*-Strukturtyp. Die Cu-Atome sind darin vierfach von S und Cl koordiniert und bilden CuClS_3 -Tetraeder. Diese Einheiten bilden eine dreidimensionale Struktur.^[258] $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ wird dagegen als Schichtstruktur beschrieben, in der sich TeS_3 -Einheiten zwischen I-Schichten

befinden und dadurch voneinander isoliert vorliegen. Cu zeigt in dieser Verbindung hohe Auslenkungsparameter und ist über elf kristallographische Lagen fehlgeordnet. Sie werden von heteroatomaren Koordinationssphären umgeben und bilden CuS_2I -, CuS_2I_2 -, CuSI_2 - und CuSI_3 -Einheiten.^[256] Im Gegensatz zu $\text{CuClCu}_2\text{TeS}_3$ zeigen Impedanzmessungen, dass in $(\text{CuI})_3\text{Cu}_2\text{TeS}_3$ hohe ionische Beiträge am Ladungstransport beteiligt sind.^[257]

12.4 Raman-Spektroskopie

Bisher wurden für einige wenige Chalkogenidotellurate die Schwingungsmoden der trigonalen TeQ_3 -Pyramiden mit Hilfe von Raman-Spektroskopie untersucht. Ähnlich wie $Pn\text{Q}_3$ -Pyramiden, sind auch die Bindungsverhältnisse innerhalb entsprechender TeQ_3 -Einheiten kaum abhängig von den umliegenden Kationen. Allerdings beeinflusst die Elektronegativität der Kationen die Abstände d_{sec} von Te zu übernächsten Q -Anionen. Über Schwingungsmoden ν für Tellurochalkogenide K_2TeS_3 (371, 347, 210, 190 cm^{-1}), Cs_2TeS_3 (392, 370, 192, 176 cm^{-1}) und Tl_2TeS_3 (338, 309, 180, 154) wurde bereits berichtet.^[242,252,255,259] Die gemessenen Schwingungsmoden für Na_2TeS_3 (367, 353, 341, 159 cm^{-1}) und Li_2TeS_3 (364, 344, 331, 167 cm^{-1}) zeigen Verschiebungen im selben Bereich.^[246] Die beobachtete Blauverschiebung der drei intensivsten Banden nehmen mit zunehmenden Abständen d_{sec} zu. Sie sind den Strettschwingungen $\nu(\text{Te-S})$ zuzuordnen. Beispielsweise tritt in Li_2TeS_3 ein mittlerer sekundärer Abstand $d_{\text{sec}}(\text{Te-S})$ von 3.200 Å und 3.479 Å in Na_2TeS_3 auf. Deutlich längere sekundäre Abstände wurden bisher für Cs_2TeS_3 beobachtet, welche einen Mittelwert von $d_{\text{sec}}(\text{Te-S})=4.1357$ Å annehmen.^[242] Die entsprechenden Wellenzahlen $\nu(\text{Te-S})$ reichen in Cs_2TeS_3 bis zu 392 cm^{-1} .^[242]

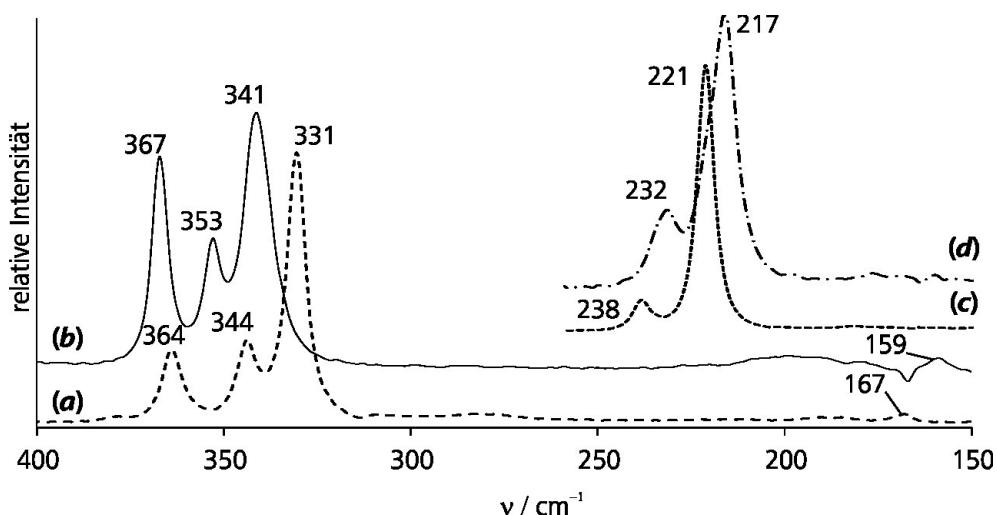


Abb. 117: Die Raman-Banden der Verbindungen (a) Li_2TeS_3 , (b) Na_2TeS_3 , (c) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-mP24}$ und (d) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-mC48}$.

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($\text{Q} = \text{S}$, Se)

Die Banden der Gitterschwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen folgen nicht diesem Trend, da sie nur von den Unterschieden zwischen den Kristallstrukturen der jeweiligen Verbindungen $M_2\text{TeS}_3$ beeinflusst werden.^[246]

Im Fall von Na_2TeSe_3 wurden von beiden Modifikationen *Raman*-Spektren aufgenommen. Die Signale für $\nu(\text{Te-Se})$ treten bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen auf, als $\nu(\text{Te-S})$ im Fall von Na_2TeS_3 . Na_2TeSe_3 -*mP24* zeigt Resonanzen bei 238 und 221 cm^{-1} . Im Vergleich dazu sind Lage und Intensitätsverhältnisse der Signale für Na_2TeSe_3 -*mC48* sehr ähnlich (232 und 221 cm^{-1}).^[246] Dies lässt sich damit erklären, dass die Unterschiede zwischen den Koordinationsverhältnissen um Tellur beider Modifikation äußerst gering sind. Im Fall von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{TeSe}_3$ berichteten *Kysliak* und *Beck* von Resonanzen bei 260 und 217 cm^{-1} .^[260] Lange Abstände $d_{\text{sec}}(\text{Te-Se}) > 4 \text{ \AA}$ weisen auf voneinander isolierte TeSe_3 -Einheiten hin, das wiederum zu einer Verschiebung der Schwingungsmoden $\nu(\text{Te-Se})$ zu höheren Wellenzahlen führt.^[260]

12.5 UV/vis-Spektroskopie

Es wurden von allen Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$ UV/vis-Spektren aufgenommen. Die beobachteten optischen Bandlücken befinden sich im Bereich zwischen 1.4 und 2.6 eV und sind somit deutlich größer als etwa in Ag_2TeS_3 (0.35 eV)^[261]. Entsprechend seiner grauen Erscheinung ist Li_2TeSe_3 die Verbindung mit der kleinsten optischen Bandlücke von 1.4 eV. Es folgen die roten Verbindungen mit Bandlücken von 1.9 eV (Na_2TeSe_3 -*mP24*) und 2.0 eV (Na_2TeSe_3 -*mC48* und Li_2TeS_3). Das gelbe Na_2TeS_3 weist die größte Bandlücke von 2.4 eV auf.^[246] Demnach hat die unterschiedliche Anordnung der TeSe_3 -Einheiten in beiden Modifikationen von Na_2TeSe_3 keinen nennenswerten Einfluss. Die optischen Bandlücken der untersuchten Verbindungen sind vor allem von der Ionizität des Alkalimetallkations und des Chalkogenidanions abhängig. So ist die Bandlücke von Na_2TeS_3 um 0.4 eV größer, als jene von Li_2TeS_3 . Ein noch deutlicherer Unterschied ergibt sich im Vergleich zu Tl_2TeS_3 , dessen optische Bandlücke 1.6 eV beträgt.^[262] Gleichermaßen gilt für die Selenide, bei denen Na_2TeSe_3 eine bis zu 0.6 eV größere Bandlücke aufweist als Li_2TeSe_3 . In beiden Fällen weitet Natrium dank seiner höheren Ionizität die Bandlücken gegenüber lithiumhaltigen Verbindungen auf. In gleicher Weise wirkt sich die höhere Ionizität des Sulfidanions gegenüber des Selenidanions aus. Im Vergleich zu Na_2TeSe_3 zeigt Na_2TeS_3 eine um 0.4 eV größere Bandlücke, während Li_2TeS_3 eine um 0.6 eV größere Bandlücke besitzt als Li_2TeSe_3 .^[246]

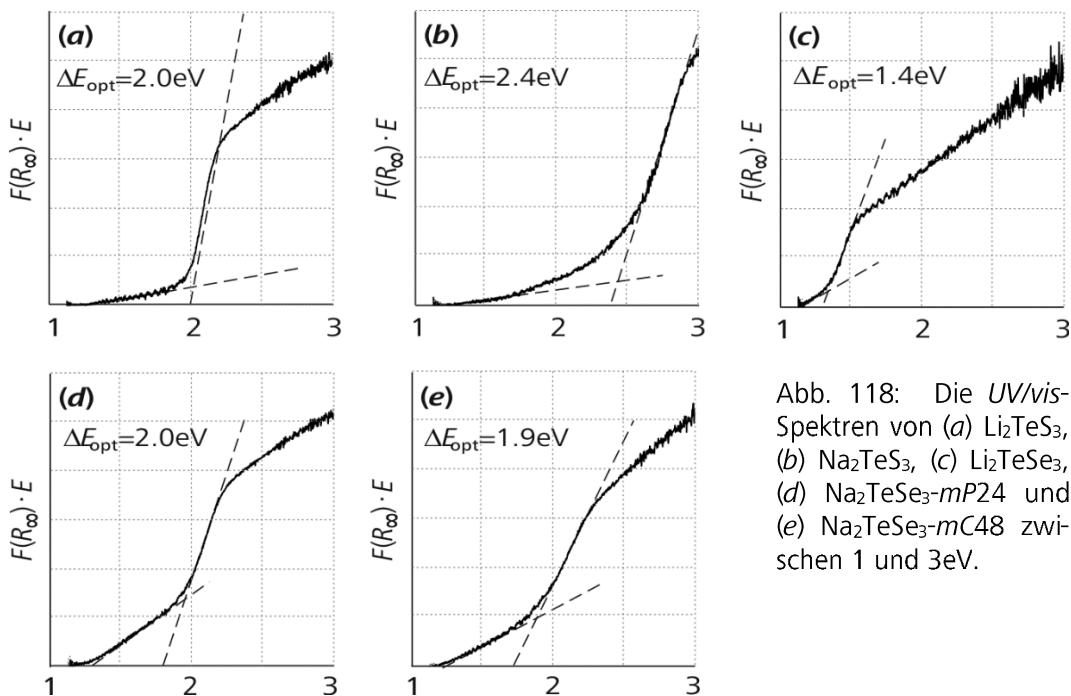


Abb. 118: Die UV/vis-Spektren von (a) Li_2TeS_3 , (b) Na_2TeS_3 , (c) Li_2TeSe_3 , (d) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-mP24}$ und (e) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-mC48}$ zwischen 1 und 3 eV.

12.6 DFT-Rechnungen zu $M_2\text{TeQ}_3$

Ziel der Berechnungen ist eine Bestätigung der experimentellen Beobachtungen, wonach Na_2TeS_3 im Gegensatz zu Na_2TeSe_3 keine Phasenumwandlung zeigt. Die Rechnungen wurden von Prof. Weihrich (Universität Augsburg) durchgeführt. Dazu wurden die Strukturen zunächst mittels der PAW-Methode (*Projected-Augmented-Wave*) und dem CG-Verfahren (*Conjugated Gradient*) optimiert.^[263-267] Zusätzlich wurde eine hypothetische Strukturvariante $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-mC48}$ auf Grundlage der kristallographischen Daten von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-mC48}$ optimiert. Das DFT-GGA (*Generalized Gradient Approximation*) Funktional ergab für alle Verbindungen etwas größere Zellvolumina als experimentell beobachtet. Die Zustandsdichten und Berechnungen der Bandstrukturen erfolgten mit dem Programm *FPLO14*.^[268,269] Es wurden $4 \times 4 \times 4 k$ -Punkte gewählt. Für Na_2TeS_3 wird ein deutlicher Unterschied von 1.8 kJ/mol zwischen den elektronischen Energien der experimentell realisierbaren *mP24*-Modifikation und der nicht darstellbaren *mC48*-Modifikation erhalten. Für die beiden Modifikationen von Na_2TeSe_3 ergibt sich dagegen nur ein Unterschied von 0.18 kJ/mol, weshalb auch beide Strukturen experimentell zugänglich sind. $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-mC48}$ ist das instabilere Polymorph, welches man durch Wahl der kinetischen Reaktionsbedingungen (Kapitel 12.1) erhält.^[246] Die Zustandsdichten von Na_2TeS_3 und $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-mP24}$ in Abb. 119 zeigen, dass die größten Anteile den Chalkogenidanionen zuzuordnen sind. Sie nehmen hauptsächlich Energien von 0 bis -2.5 eV ein.

Die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$)

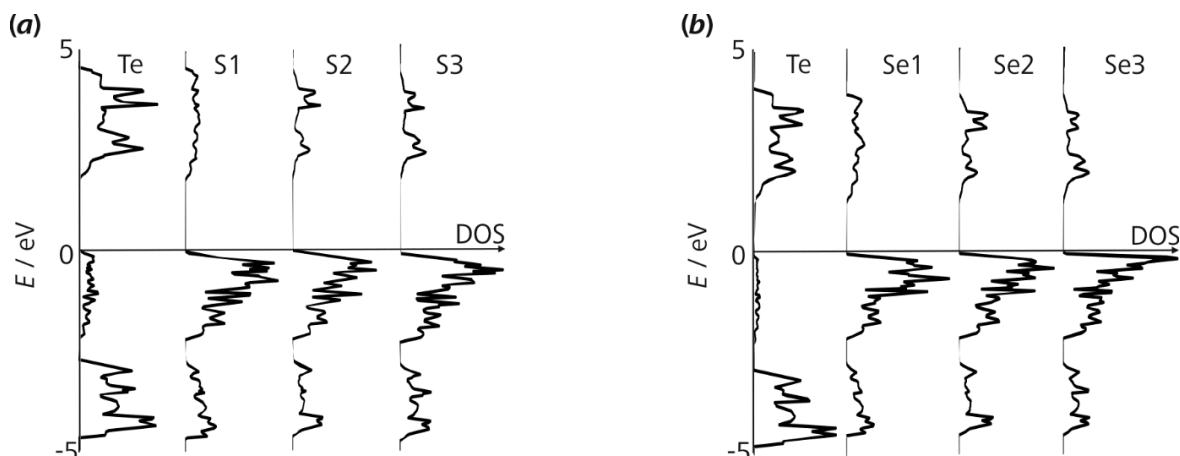


Abb. 119: Die einzelnen Anteile von Te, S, und Se an der elektronischen Zustandsdichte DOS der isotypen Verbindungen (a) Na_2TeS_3 und (b) $\text{NaTeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ in Abhängigkeit der Energie E .

Die Zustände von Te sind in beiden Verbindungen bei etwas höheren Energien anzutreffen. Die berechneten Bandstrukturen der Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$ beinhalten alle eine direkte Bandlücke. Im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten wurden mit dem DFT-Funktional für die selenidischen Verbindungen niedrigere Werte für die Bandlücke berechnet. Analog zu den spektroskopischen Untersuchungen, ergibt sich für $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}m\text{P}24$ auch in der Theorie die größte Bandlücke (1.71 eV). Das hypothetische Polymorph $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}m\text{C}48$ hätte dagegen eine deutlich niedrigere Bandlücke von 1.47 eV.^[246] Die Bandstrukturen beider Modifikationen von Na_2TeSe_3 zeigen dagegen ein anderes Verhalten. Sowohl die Bandlücke von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ (1.18 eV) als auch von $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$ (1.20 eV) zeigen fast identische Werte, die zumal mit den experimentellen Daten sehr gut übereinstimmen. Demnach hätten die strukturellen Unterschiede beider Modifikationen im Fall des Na_2TeS_3 einen viel größeren Einfluss auf die elektronische Bandstruktur und die Gesamtenergie als im Fall von Na_2TeSe_3 .^[246]

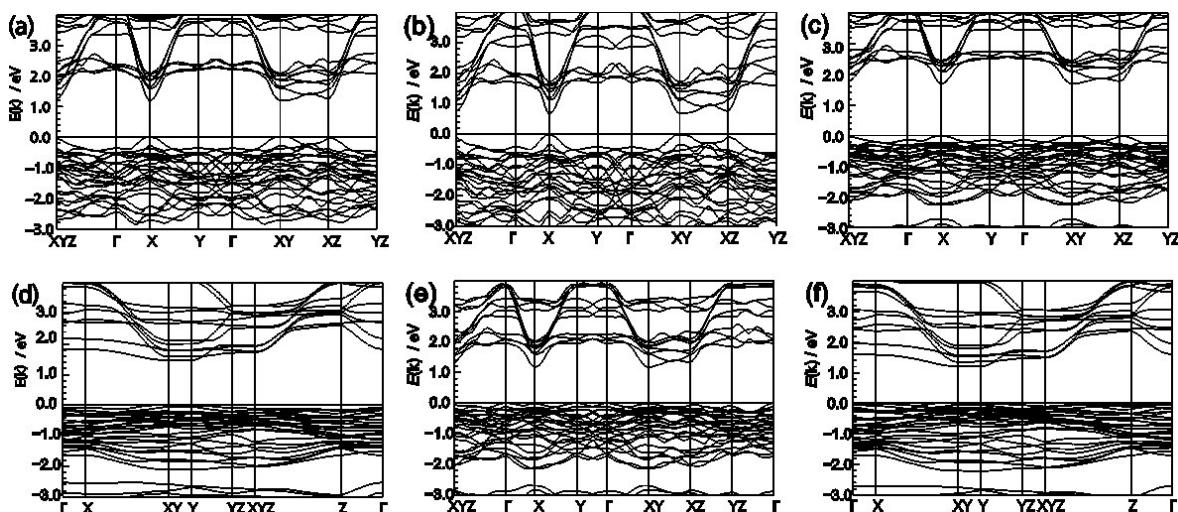


Abb. 120: Die von Wehrich berechneten elektronischen Bandstrukturen von (a) Li_2TeS_3 , (b) Li_2TeSe_3 , (c) $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}m\text{P}24$, der hypothetischen Modifikation (d) $\text{Na}_2\text{TeS}_3\text{-}m\text{C}48$, (e) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ und (f) $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$.^[246]

12.7 Thermische Analysen der Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$

Die vorangegangene Diskussion über die Stabilitäten der Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$ lassen sich abschließend mit thermischer Analysen sehr gut in Einklang bringen. Mit Hilfe der Differenzthermoanalyse wurden aus Aufheizkurven Abb. 121(a) die Schmelztemperaturen von Li_2TeS_3 , Na_2TeS_3 , und Na_2TeSe_3 bestimmt. Die Kristallisationspunkte aus den Abkühlkurven fallen im Vergleich etwas niedriger aus. Die Verbindung Na_2TeS_3 zeigt in der Reihe den höchsten Schmelzpunkt (652°C). Die Substitution von Na durch Li führt zur Absenkung der Schmelztemperatur auf 596°C . Dies steht im Einklang mit der in Abschnitt 12.5 erwähnten höheren Ionizität von Na. Ergänzend zu den veröffentlichten Ergebnissen aus [45] und [246] konnte der Phasenübergang des niedersymmetrischen $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$ zum höhersymmetrischen $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ in beiden Kurven detektiert werden. $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48$ wandelt sich bei 394°C in $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ um, welches bei 494°C schmilzt (Werte der Aufheizkurve).

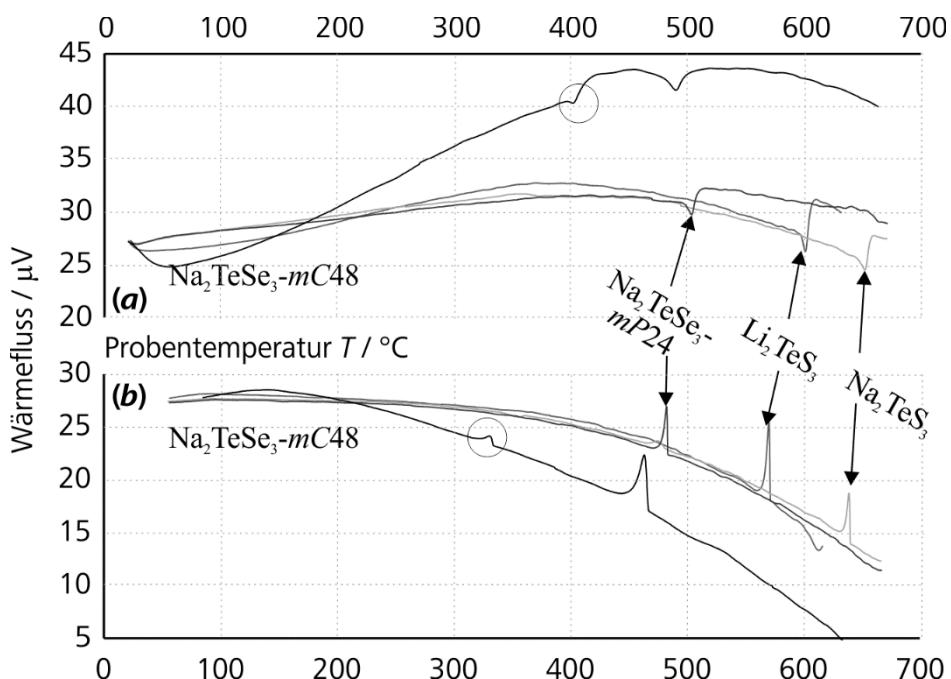


Abb. 121: Die (a) Aufheizkurven und (b) Abkühlkurven der Verbindungen $M_2\text{TeQ}_3$ aus der Differenzthermoanalyse. Der Effekt des Phasenübergangs $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{C}48 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}m\text{P}24$ ist eingekreist.

13. Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Die in diesem Kapitel besprochenen Verbindungen Na_3PnQ_4 unterscheiden sich strukturremisch wesentlich von den bisher behandelten Phasen NaPnQ_2 und Na_3PnQ_3 . Sie befinden sich im Gegensatz zu NaPnQ_2 und Na_3PnQ_3 nicht auf der Konode $\text{Na}_2\text{Q}-\text{Pn}_2\text{Q}_3$. Stattdessen sind sie Teil des quasibinären Phasendiagramms $\text{Na}_2\text{Q}-\text{Pn}_2\text{Q}_5$, in dem das Pnikogen Pn die Oxidationsstufe $+V$ besitzt. Die Oxidation einer trigonalen PnQ_3E -Pyramide in Na_3PnQ_3 mit dem sterisch aktiven Elektronenpaar E bedeutet strukturell die formale Substitution von E durch ein vieres Q -Anion. Daraus geht ein PnQ_4 -Tetraeder hervor, der allen bekannten Alkaliverbindungen M_3PnQ_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$ und $\text{Q} = \text{O, S, Se}$) gemein ist. Aus deren unterschiedlicher Orientierung gehen mehrere Strukturtypen hervor. Die einleitende Übersicht soll sich auf nichttoxische Verbindungen M_3PnQ_4 beschränken. Die bekannten Raumgruppen und Gitterkonstanten dieser Verbindungen sind in Tab. 50, Tab. 51 und Tab. 52 zusammengestellt.

Für M_3PnQ_4 wird der Tl_3AsS_4 -Strukturtyp am häufigsten beobachtet.^[270] Darin werden M -Kationen sowohl fünf- als auch siebenfach durch Q koordiniert. Diese Koordinationszahlen werden in Verbindungen größerer Kationen $\text{M} = \text{K, Rb}$ und Cs realisiert. Die Struktur wird am Beispiel von K_3AsSe_4 in Abb. 122a gezeigt. Große Ähnlichkeit dazu zeigt die Struktur von K_3AsS_4 in Abb. 122b. Auf den ersten Blick sind die leicht verzerrten AsQ_4 -Tetraeder in beiden Verbindungen identisch ausgerichtet. Allerdings unterscheidet sich die Richtung der Auslenkung von As bezüglich des Tetraederzentrums, welche in Abb. 122 als Pfeil angedeutet wird.

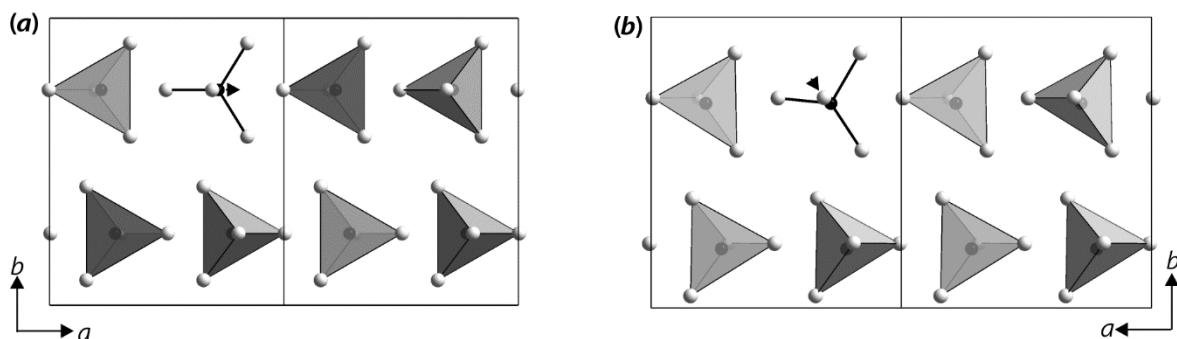


Abb. 122: (a) In K_3AsSe_4 ist eine minimale Auslenkung von As aus dem Schwerpunkt des AsSe_4 -Tetraeders zu beobachten. (b) In K_3AsS_4 ist ebenfalls eine Dezentrierung von As zu beobachten. Während die Auslenkung in K_3AsSe_4 in a -Richtung orientiert ist, findet in K_3AsS_4 die Auslenkung in Richtung der Flächendiagonalen [110] statt.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Tab. 50: Bekannte Verbindungen $M_3\text{PQ}_4$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) und deren Raumgruppen sowie Zellparameter in Å.

M / Q	Li	Na	K	Rb	Cs
S	$Pmn2_1^{[271]}$ $a = 7.7083(1)$ $b = 6.5352(1)$ $c = 6.1365(7)$	$P\bar{4}2_1c^{[15]}$ $a = 6.9520(4)$ $c = 7.0757(5)$	$Pnma^{[274]}$ $a = 9.1$ $b = 10.51$ $c = 9.01$	$Pnma^{[275]}$ $a = 9.227$ $b = 10.935$ $c = 9.251$	
	$Pnma^{[271]}$ $a = 12.8190(5)$ $b = 8.2195(4)$ $c = 6.1236(2)$	$I\bar{4}3m^{[273]}$ $a = 6.9978(2)$			
	$Pbca^{[272]}$ $a = 8.5125(2)$ $b = 9.0211(2)$ $c = 8.4262(2)$				
		$I\bar{4}3m^{[276]}$ $a = 7.3094(2)$	$Pnma^{[277]}$ $a = 9.393(4)$ $b = 10.954(5)$ $c = 9.578(4)$		$Pnma^{[278]}$ $a = 10.0146(9)$ $b = 11.990(1)$ $c = 9.9286(9)$

Schattierungen der Strukturtypen: Ti_3VS_4 , Ti_3AsS_4 , $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$

Tab. 51: Bekannte Verbindungen $M_3\text{AsQ}_4$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) und deren Raumgruppen sowie Zellparameter in Å.

M / Q	Li	Na	K	Rb	Cs
S	$Pmn2_1^{[124]}$ $a = 7.8061(3)$ $b = 6.6670(3)$ $c = 6.2377(3)$	$P4_2/nmc^{[279]}$ $a = 7.039$ $c = 7.141$	$Pc2_1n^{[280]}$ $a = 9.28(1)$ $b = 10.58(1)$ $c = 9.11(7)$		
				$Pnma^{[281]}$ $a = 9.4169(4)$ $b = 10.9695(5)$ $c = 9.7568(8)$	$Pnma^{[282]}$ $a = 9.747(2)$ $b = 11.433(2)$ $c = 9.954(2)$
					$Pnma^{[282]}$ $a = 10.114(2)$ $b = 11.983(2)$ $c = 10.123(2)$

Schattierungen der Strukturtypen: Ti_3AsS_4 , $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$

Tab. 52: Bekannte Verbindungen $M_3\text{SbQ}_4$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) und deren Raumgruppen sowie Zellparameter in Å.

M / Q	Li	Na	K	Rb	Cs
S	$Pmn2_1^{[124]}$ $a = 7.9338(3)$ $b = 6.8265(2)$ $c = 6.3821(2)$	$I\bar{4}3m^{[27]}$ $a = 7.17(1)$	$I\bar{4}3m^{[27]}$ $a = 7.67(1)$	$Pnma$ $a = 9.602(2)$ $b = 11.161(2)$ $c = 9.773(2)$	
			$Cmc2_1^{[283]}$ $a = 10.712(2)$ $b = 11.289(2)$ $c = 7.705(2)$		
				$R3c^{[284]}$ $a = 11.375(4)$ $c = 13.596(4)$	$Pnma^{[282]}$ $a = 9.953(2)$ $b = 11.576(2)$ $c = 10.203(2)$
					$Pnma^{[282]}$ $a = 10.264(2)$ $b = 12.026(2)$ $c = 10.398(2)$
Se		$I\bar{4}3m^{[284]}$ $a = 7.501(2)$			

Schattierungen der Strukturtypen: Ti_3VS_4 , Ti_3AsS_4 , $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}; \text{Q} = \text{S, Se}$)

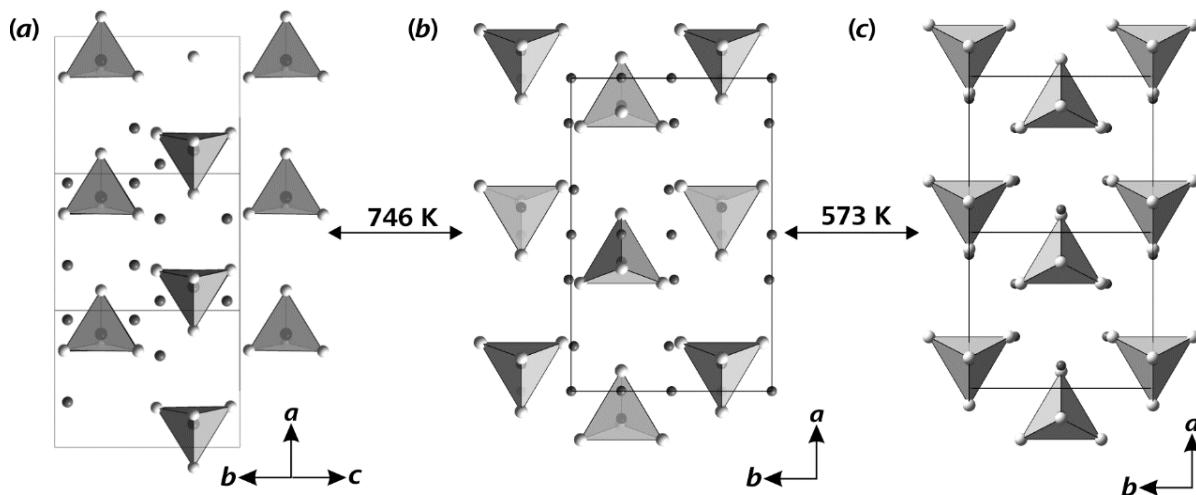


Abb. 123: Die drei verschiedenen Modifikationen (a) $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-oP28}$, (b) $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-oP36}$ und (c) $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-oP72}$ unterscheiden sich in der Orientierung der PS_4 -Tetraederspitzen.

Für die Verbindung Li_3PS_4 können zwei Phasenübergänge $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-oP28} \leftrightarrow \text{Li}_3\text{PS}_4\text{-oP36}$ $\leftrightarrow \text{Li}_3\text{PS}_4\text{-oP72}$ beobachtet werden, welche von *Homma et al* durch Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht wurden.^[271] Darin ist neben P auch Li tetraedrisch von S koordiniert. In Abb. 123 sind die einzelnen Orientierungen der PS_4 -Tetraeder in den drei Modifikationen gegenüber gestellt. Unter 573 K sind alle PS_4 -Tetraeder in der ab -Ebene so angeordnet, dass sich jeweils drei S-Ecken in der ab -Ebene befinden und eine S-Ecke in c -Richtung weist. Diese Anordnung ist auch in Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4 zu beobachten.^[124] Zwischen 573 und 746 K zeigt eine S-Ecke eines jeden zweiten PS_4 -Tetraeders in die entgegengesetzte Richtung zu c . Diese Struktur ist isotyp zum *Wurtzstannit* $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. Über 746 K zeigt eine S-Ecke entweder in Richtung der Raumdiagonalen [011] oder in die entgegengesetzte Richtung, während die restlichen drei S-Atome eines PS_4 -Tetraeders auf der Flächendiagonalen liegen.^[271] Die Verbindungen K_3SbS_4 und K_3SbSe_4 unterscheiden sich voneinander nur geringfügig durch leichte Variationen der Orientierung der SbS_4 - bzw. SbSe_4 -Tetraeder. Zum Vergleich sind die Strukturen in Abb. 124 dargestellt.

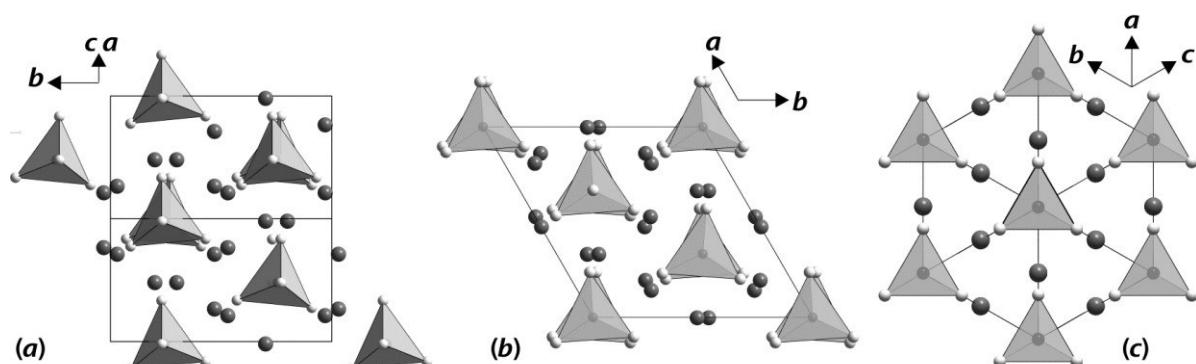


Abb. 124: In (a) K_3SbS_4 und (b) K_3SbSe_4 sind die SbQ_4 -Pyramiden im Gegensatz zum (c) kubischen Tl_3VS_4 -Strukturtyp gegeneinander verdreht.

Eisenmann und Zagler konnten für K_3SbSe_4 ein hexagonales Gitter beobachten, in dem sich die Sb-Kationen auf einer dreizähligen Drehachse befinden. Der Blick in c -Richtung zeigt, dass die SbS_4 -Tetraeder leicht gegeneinander verdreht sind (Abb. 124b).^[284] Durch zusätzliche Verkippung dieser Tetraeder, wird die dreizählige Symmetrie aufgehoben und man gelangt zur Struktur von $\text{K}_3\text{SbS}_4\text{-oC}32$, welche erstmals von Bensch und Duerichen beschrieben wurde (Abb. 124a).^[283] Von dieser Verbindung ist eine weitere hochsymmetrische Modifikation in der Raumgruppe $\bar{I}\bar{4}3m$ bekannt, die laut Graf und Schäfer isotyp zu Ti_3VS_4 ist (Abb. 124c).^[27] Darin liegen die Sb-Kationen auf einer dreizähligen Drehachse, die entlang der Raumdiagonalen einer kubischen Zelle verlaufen sowie auf jeweils vier vierzähligen Inversionsachsen. Dies bedingt zum einen eine ideale tetraedrische Koordinationssymmetrie um Sb. Zum anderen sind diese SbQ_4 -Tetraeder in Richtung der kristallographischen Achsen und der Raumdiagonalen deckungsgleich. In diesem Strukturtyp kristallisieren neben K_3SbS_4 auch die Na-Verbindungen Na_3SbQ_4 und Na_3PQ_4 .^[27,122,276] Die Struktur des Na_3SbS_4 wurde von Graf und Schäfer aus Pulverdaten bestimmt.^[27] Vor wenigen Monaten präsentierten Zhang et al für Na_3PSe_4 eine Strukturlösung aus einer Rietveld-Analyse, dessen Strukturverfeinerung allerdings eine hohe Restelektronendichte unberücksichtigt ließ, und einen negativen isotropen Auslenkungsparameter für P aufweist.^[276] Kurz vor der Fertigstellung dieser Arbeit konnten Bo et al unter Verwendung von Synchrotron-Strahlung ein Strukturmodell ableiten, welches folgende Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt.^[285]

Bereits vor etwa 25 Jahren haben Jansen und Henseler die tetragonale Modifikation von Na_3PS_4 strukturell aufgeklärt, welche in der Raumgruppe $\bar{P}4_21c$ kristallisiert.^[15] Schon damals wurde angemerkt, dass Impedanzmessungen zeigen würden, dass bei höheren Temperaturen ein Phasenübergang stattfindet. Wie nun Hayashi et al berichteten, handelt es sich dabei um die kubische Hochtemperaturphase der Raumgruppe $\bar{I}\bar{4}3m$.^[16] Kürzlich veröffentlichten Tanibata et al für Na_3PS_4 ein Strukturmodell, welches eine Überstruktur zu den bisherigen Vertretern des Ti_3VS_4 -Strukturtyps darstellt. Darin wird zwischen zwei Na-Lagen kristallographisch unterschieden, welche beide von Na unterbesetzt sind.^[17,273] Als einzige Ausnahme der bekannten Verbindungen Na_3PnQ_4 kristallisiert Na_3AsS_4 nach Palazzi und Rémy in der Raumgruppe $P4_2/nmc$. Außer den Gitterparametern sind auch für diese Verbindung keine weiteren strukturellen Informationen bekannt.^[279]

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Synthesen der Verbindungen Na_3PQ_4 , Na_3AsS_4 und Na_3SbQ_4 ($\text{Q} = \text{S, Se}$) vorgestellt. Anschließend werden die röntgenographisch bestimmten Strukturen dieser Verbindungen vorgestellt und beobachtete Phasenübergänge

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

beschrieben. Nach einer Diskussion der hinzugewonnenen neuen Strukturmodelle wird auf die elektrischen und thermischen Eigenschaften dieser Verbindungen eingegangen.

13.1 Darstellung der Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

In der Literatur werden zur Darstellung kristalliner Proben von Na_3PS_4 , Na_3PSe_4 , Na_3SbS_4 und Na_3SbSe_4 die Umsetzungen stöchiometrischer Einwaagen der Elemente beschrieben.^[15,27,276,284] In dieser Arbeit wurden Mischungen aus Elementen und binären Verbindungen umgesetzt. Damit konnte eine direkte, meist heftig verlaufende Reaktion von Na und S bzw. Se vermieden werden. Na_3PS_4 wurde aus einer 3:1-Mischung von Na_2S und P_2S_5 dargestellt. Na_3PSe_4 und Na_3AsS_4 wurden dagegen aus Na_2Se , P und Se bzw. Na_2S , As und S dargestellt, welche im Verhältnis 3:2:5 umgesetzt wurden. Zur Darstellung von Na_3SbS_4 und Na_3SbSe_4 wurden Na_2Q , Sb_2Q_3 und Q (= S, Se) im Verhältnis 3:1:2 umgesetzt.

Die innig verriebenen Einwaagen wurden unter einer Ar-Schutzgasatmosphäre in Graphittiegel gefüllt, um eine Reaktion von Na_2Q oder dem Produkt mit der Glasampullenwand zu vermeiden. Die Tiegel wurden mit einem gelochten Deckel verschlossen und jeweils in eine SiO_2 -Ampulle gesteckt. Die Ampullen wurden mehrmals evakuiert und mit Ar gespült. Die evakuierten Ampullen wurden anschließend abgeschmolzen. Die Ansätze wurden in Hochtemperatursynthesen umgesetzt, bei denen die Heiz- und Kühlrate 1 K /min entsprach und die maximale Reaktionstemperatur und Zeit je nach Verbindung variiert wurde. Die Ansätze an Na_3PS_4 und Na_3AsS_4 wurden sieben Tage bei 620 K getempert. Die Ansätze Na_3SbS_4 und Na_3SbSe_4 wurden zehn Tage bei 775 K getempert. Der Ansatz Na_3PSe_4 wurde in fünf Tagen bei 975 K umgesetzt.

Die Pulverproben der Ansätze Na_3PnQ_4 unterscheiden sich in ihrer Farbe. Na_3PS_4 ist weiß. Na_3AsS_4 ist grauweiß, wobei der Grauton womöglich von Graphitstaub des Tiegels stammen könnte. Na_3AsS_4 ist hellgelb. Die Pulver der Se-Verbindungen sind wesentlich dunkler. Na_3PSe_4 ist rot und Na_3SbSe_4 grau.

13.2 Röntgenpulverdiffraktometrie ($T = 298 \text{ K}$)

Zum Zwecke der Phasenanalyse wurden die Ansätze aller Verbindungen Na_3PnQ_4 unter Ar-Schutzgas zu feinpulvigen Proben vermahlen. Anschließend wurden die schwefelhaltigen Proben Na_3PnS_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$) in Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von $\varnothing = 0.5 \text{ mm}$ gefüllt und abgeschmolzen. Auf gleiche Weise wurde mit den Proben Na_3PSe_4 und Na_3SbSe_4 verfahren, mit dem Unterschied, dass diese in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von $\varnothing = 0.3 \text{ mm}$ gefüllt wurden. Um die Asymmetrie der Reflexprofile zu beschreiben, wurde für den Profilfit aller Diffraktogramme der Fundamentalparameteransatz angewendet. Die Profil- und Strukturverfeinerung wurde mit *JANA2006* durchgeführt.^[56]

13.2.1 *Rietveld-Analyse* von Na_3PS_4 -*tP16* ($T = 298 \text{ K}$)

Für Na_3PS_4 sind bereits eine tetragonale und kubische Phase bekannt. Letztere wird allerdings erst bei höheren Temperaturen gebildet.^[15,16] Von Na_3PS_4 wurde auf einem *STADI P* mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung eine Messung im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$ angefertigt. Der Untergrund wurde zunächst mit acht *Legendre*-Polynomen beschrieben. Das Reflexprofil wurde mit einer *Pseudo-Voigt*-Funktion angepasst ($G_{\text{size}}, G_{\text{strain}}, L_{\text{strain}}$). Die verfeinerten Gitterparameter der tetragonalen Zelle betragen $a = 6.9515(6) \text{ \AA}$, $c = 7.1027(8) \text{ \AA}$ und $V = 343.22(6) \text{ \AA}^3$ ($Z = 2$) und stimmen damit sehr gut mit den Ergebnissen von *Jansen* und *Henseler* überein. Die Gütefaktoren betragen $R_p = 5.02 \%$, $wR_p = 6.37 \%$. Anschließend konnte deren Strukturmodell eingesetzt und verfeinert werden. In der Raumgruppe $\bar{P}42_{1c}$ befinden sich bis auf S alle Atome auf speziellen Lagen. Neben den vier frei zu verfeinernden Lageparameter von S und P konnte auch die Auslenkung aller Atome anisotrop verfeinert werden. Die resultierenden Auslenkungsparameter U_{ij} sehr gut mit den publizierten Werten von *Jansen* und *Henseler* überein (Anhang 15.10, Tab. 109).^[15]

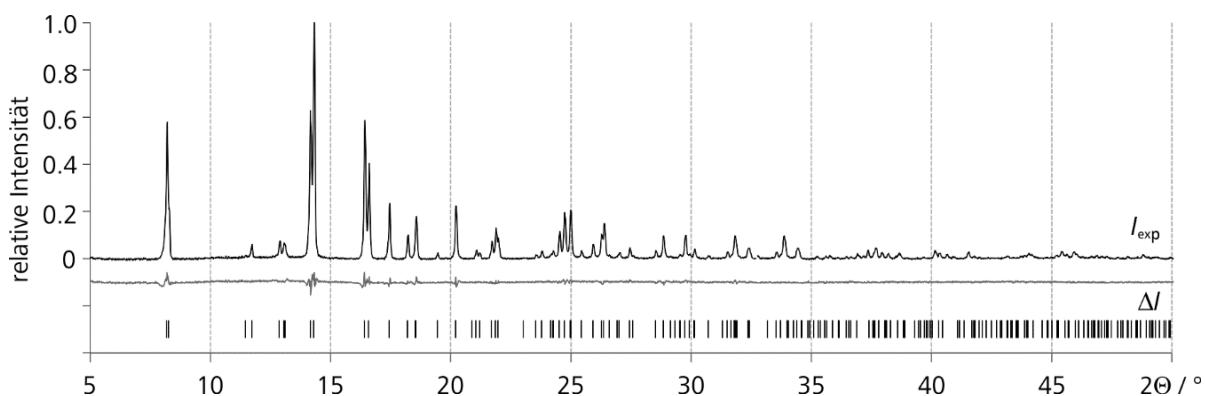


Abb. 125: Das mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von Na_3PS_4 -*tP16* und die verfeinerten Reflexlagen.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 53: Kristallographische Daten zu $\text{Na}_3\text{PnS}_4\text{-tP16}$ ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$) aus der Rietveld-Analyse von pulverdiffraktometrischen Daten mit JANA2006 für $T = 298$ K. Die Daten für Na_3AsS_4 und Na_3SbS_4 wurden aus einer $\text{CuK}\alpha_1$ - und $\text{MoK}\alpha_1$ - Messung simultan verfeinert.

Verbindung	$\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$	$\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$	$\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$	
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	228.2	272.1		319.0
Farbe	weiß	hellgelb		hellgrau
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal		tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1c$		$P\bar{4}2_1c$
$a / \text{\AA}$	6.9515(6)	7.0389(1)		7.1676(5)
$c / \text{\AA}$	7.1027(8)	7.1385(1)		7.2993(5)
$V / \text{\AA}^3$ ($Z=2$)	343.22(6)	353.685(7)		374.99(4)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.21	2.556		2.8248
Diffraktometer		<i>Stoe Stadi P</i>		
$\lambda / \text{\AA}$	0.70926	1.540598	0.70926	1.540598
μ / mm^{-1}	1.619	18.385	5.983	41.023
2Θ - Bereich	$5^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$	$5^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$	$6^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$	$10^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$
$R_p, wR_p / \%$	5.02, 6.37		1.46, 2.76	
$R_{obs}, wR_{obs} / \%$	4.71, 4.27	3.94, 5.26	5.99, 5.48	5.66, 7.72
$R_{all}, wR_{all} / \%$	5.23, 4.37	4.05, 5.28	9.58, 5.88	3.09, 3.47
GooF	1.61	3.12		1.70

Tab. 54: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$

	x	y	z	U_{eq}
Na1	0	0.5	0.078(2)	0.04(1)
Na2	0	0	0.5	0.06(1)
P	0	0	0	0.01(1)
S	0.1881(8)	0.1518(8)	0.1650(9)	0.02(1)

Tab. 55: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$

	x	y	z	U_{eq}
Na1	0	0.5	0.0621(4)	0.069(3)
Na2	0	0	0.5	0.068(2)
As	0	0	0	0.026(2)
S	0.1912(2)	0.1639(2)	0.1736(2)	0.036(2)

Tab. 56: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{eq} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$

	x	y	z	U_{eq}
Na1	0	0.5	0.0659(5)	0.050(3)
Na2	0	0	0.5	0.065(3)
Sb	0	0	0	0.017(2)
S	0.2048(3)	0.1708(3)	0.1817(3)	0.028(2)

13.2.2 Rietveld-Analyse von Na_3AsS_4 -*tP16* ($T = 298 \text{ K}$)

Zur Verbindung Na_3AsS_4 existiert einzig eine Reflexliste PDF2-[22-1246] von *Palazzi* und *Rémy*.^[279] Des Weiteren wurde berichtet, dass diese Verbindung in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/nmc$ kristallisiert würde. Bei Raumtemperatur wurden die Gitterparameter zu $a = 7.039(3) \text{ \AA}$, $c = 7.141(3) \text{ \AA}$ und $V = 353.8(3) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Weitere Bemühungen zur Strukturaufklärung wurden aber nicht beschrieben.^[279] Letztere soll nun in diesem Abschnitt beschrieben werden. Dazu wurden zwei Diffraktogramme von Na_3AsS_4 aufgenommen. Eine $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung wurde für den Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 100^\circ$ durchgeführt. Die zweite Messung, bei der $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet wurde, beinhaltet Intensitäten im Bereich $6^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$. Während die Untergrundintensität der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung mit einem *Legendre*-Polynom sechster Ordnung beschrieben wurde, wurde der Untergrund der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung manuell korrigiert. Als Profilfunktion wurde jeweils die *Pseudo-Voigt*-Funktion gewählt, deren Parameter G_{size} , L_{size} und L_{strain} verfeinert wurden. Die Gütefaktoren der Profilverfeinerung konvergierten bei $R_p = 1.46 \text{ \%}$, $wR_p = 2.76 \text{ \%}$ und $GooF = 3.12$. Es folgte die Auswahl der Raumgruppe mit Hilfe des Raumgruppen-Tests des Programms *JANA2006*.^[56] Dieser Test zeigte an, dass die Raumgruppen $P4_2/nmc$ und $\bar{P}42_1c$ die niedrigsten R -Werte aufweisen. Für $P4_2/nmc$ beträgt $R_{p(\text{obs})} = 4.90$ und $R_{p(\text{all})} = 4.99$ ($N_{\text{ext}}/N_{\text{gen}} = 0.173$). Etwas niedriger fallen die Gütefaktoren für $\bar{P}42_1c$ aus ($R_{p(\text{obs})} = 4.72$ und $R_{p(\text{all})} = 4.86$), wobei das Verhältnis $N_{\text{ext}}/N_{\text{gen}} = 0.122$ deutlich niedriger ist. Da die Struktur mit *Superflip* nur in $\bar{P}42_1c$ gelöst werden konnte, und eine Isotypie zu Na_3PS_4 -*tP16* strukturremisch sinnvoll erscheint, wurde die Struktur in $\bar{P}42_1c$ verfeinert.^[58] Nach Verfeinerung der Lageparameter (Tab. 55) und anisotroper Auslenkungsparameter U_{ij} (Anhang 15.10, Tab. 110) ergaben sich für die $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung mit $R_{\text{obs}} = 5.99 \text{ \%}$, $wR_{\text{obs}} = 5.48 \text{ \%}$, $R_{\text{all}} = 9.58 \text{ \%}$ und $wR_{\text{all}} = 5.88 \text{ \%}$ höhere Gütefaktoren als für die $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung ($R_{\text{obs}} = 3.94 \text{ \%}$, $wR_{\text{obs}} = 5.26 \text{ \%}$, $R_{\text{all}} = 4.05 \text{ \%}$ und $wR_{\text{all}} = 5.28 \text{ \%}$).

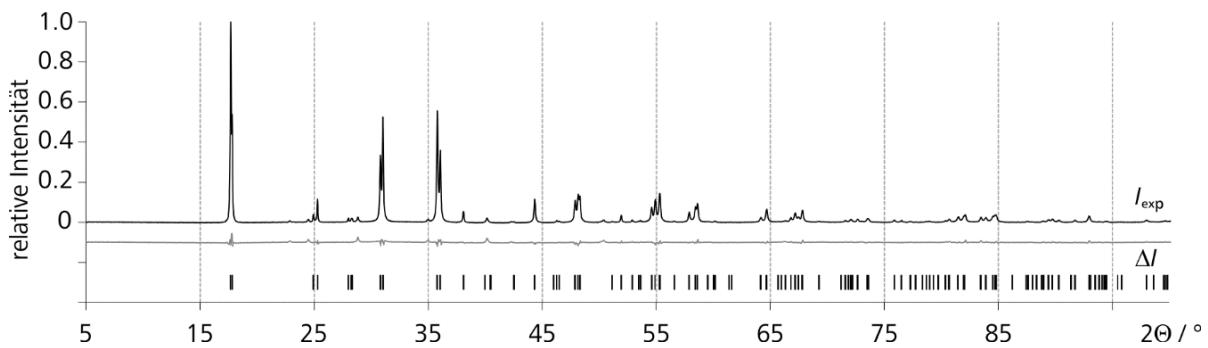


Abb. 126: Das mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} der Na_3AsS_4 -*tP16* - Modifikation und die verfeinerten Reflexlagen.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

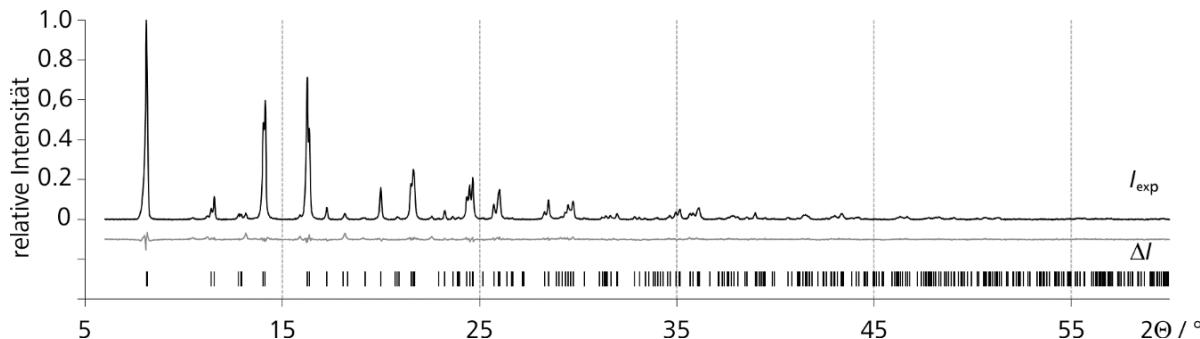


Abb. 127: Das mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$ und die verfeinerten Reflexlagen.

13.2.3 Rietveld-Analyse von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ ($T = 298$ K)

Bisher ist nur eine kubische Phase von Na_3SbS_4 bekannt. Sie wurde von *Graf* und *Schäfer* aus einer *Rietveld*-Analyse pulverdiffraktometrischer Daten hergeleitet.^[27] Für eigene Phasenanalysen von Na_3SbS_4 wurde zunächst ein Diffraktogramm mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ aufgenommen. Das erhaltene Profil zeigt große Ähnlichkeit mit dem Diffraktogramm, welches für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ erhalten wurde. Dies lässt auf eine Isotypie zu $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ schließen. Eine deutlichere Aufspaltung der Reflexe wurde in einer Messung mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung im Bereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ beobachtet. Diese bisher unbekannte Phase wurde unter Verwendung beider Messungen einer *Rietveld*-Analyse unterzogen. Die Phase $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ mit den Zellparametern $a = 7.1676(5)$ Å, $c = 7.2993(5)$ Å und $V = 374.99(4)$ Å³ ($Z = 2$). Zur Untergrundkorrektur wurde für beide Messungen ein *Legendre*-Polynom fünfter Ordnung verwendet. Zur Beschreibung der Halbwertsbreite der Reflexe waren die Parameter G_{size} und L_{strain} ausreichend. Die Nullpunktverschiebung wurde mit der Methode nach *Sabine* korrigiert.^[175] Die Strukturlösung mit *Superflip* resultiert in einer zu $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ isotypen Struktur.^[58] Die Verfeinerung der Strukturparameter führte zu Güterfaktoren $R_p = 6.36\%$, $wR_p = 8.51\%$ und $GooF = 1.70$.

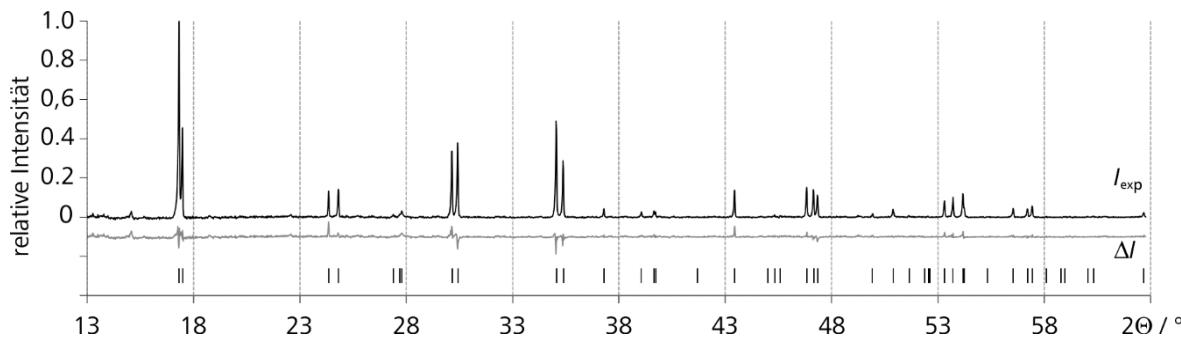


Abb. 128: Das mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ und die verfeinerten Reflexlagen.

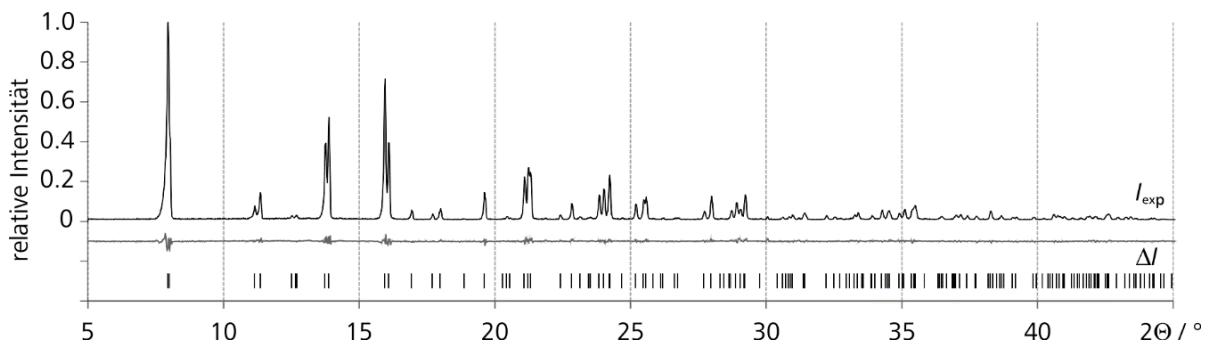


Abb. 129: Das mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ und die verfeinerten Reflexlagen.

13.2.4 Rietveld-Analyse von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ ($T = 298$ K)

Während der Anfertigung eigener Untersuchungen zu der bis dahin unbekannten Verbindung Na_3PSe_4 veröffentlichten *Zhang et al* ein kubisches Strukturmodell für Na_3PSe_4 , welches aus der *Rietveld*-Analyse einer $\text{CuK}\alpha$ -Messung verfeinert wurde. Die Verfeinerung wies allerdings eine hohe Restelektronendichte und daher eine äußerst schlechte Güte auf ($R_p = 4.8\%$, $wR_p = 16.1\%$, $GooF = 13.4$). Die Autoren verfeinerten dabei 13 Reflexpaare.^[276] $\text{CuK}\alpha_1$ - und $\text{CuK}\alpha_2$ -Strahlung erzeugen wegen ihrer unterschiedlichen Wellenlängen $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.540598\text{ \AA}$ und $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 1.54433\text{ \AA}$ für jeden *Millerschen* Index ein Doublett an Reflexen, die sich überlagern. Dies erschwert eine Profilverfeinerung.

Die Datengrundlage der eigenen strukturellen Untersuchungen waren zwei röntgendiffraktometrische Messungen (Abb. 130 und Abb. 131). Als Messwellenlängen wurden $\text{CuK}\alpha_1$ - und $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung verwendet. Für die $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung wurde der Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ verwendet. In der $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung wurden Intensitäten im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ detektiert. Die Untergrundkorrektur beider Messungen erfolgte mit einem *Legendre*-Polynom sechster Ordnung. Die Indizierung und Verfeinerung des Zellparameters ergab $a = 7.3140(2)\text{ \AA}$. Einen ähnlichen Wert ermittelte *Zhang et al* ($a = 7.3094\text{ \AA}$).^[276] Die Profile wurden als *Pseudo-Voigt*-Funktionen mit den Parametern G_{size} und L_{strain} beschrieben. Als Startmodell wurden die Lageparameter von Na_3SbSe_4 verwendet.^[284] Der Lageparameter $x(Q)$ ist für Vertreter des Tl_3VS_4 -Strukturtyps der einzige frei zu verfeinernde Atomparameter. Vor Verfeinerung von $x(\text{Se})$ wurden die Auslenkungsparameter aller Atome auf $U_{\text{iso}} = 0.03\text{ \AA}$ fixiert. Nach Verfeinerung von $x(\text{Se}) = 0.17441(4)$, konnten U_{iso} synchron zu den Atomparametern verfeinert werden.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

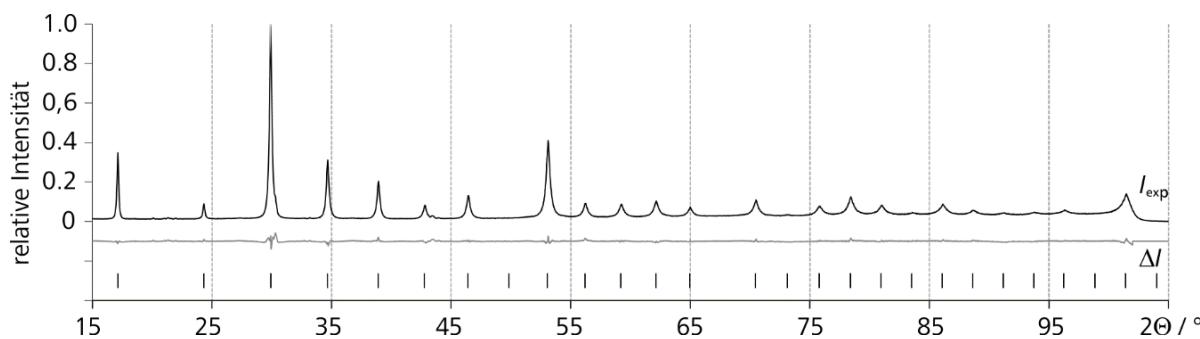


Abb. 130: Das mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/16}$ und die verfeinerten Reflexlagen.

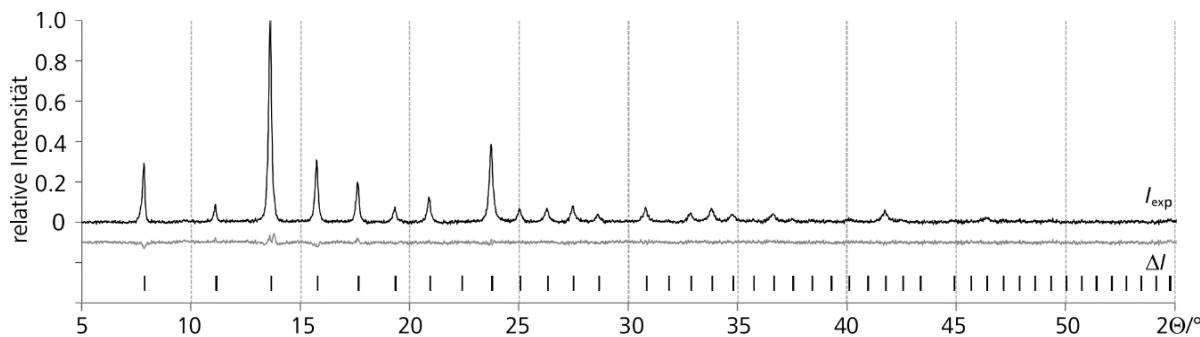


Abb. 131: Das mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/16}$ und die verfeinerten Reflexlagen.

Kurz vor Fertigstellung dieser Arbeit wurden diese Werte durch eine Arbeit von *Bo et al* bestätigt.^[285] Die Autoren verwendeten Synchrotron-Strahlung ($\lambda = 0.413991 \text{ \AA}$) am 11-BM Diffraktometer der *Advanced Photon Source* in Argonne. Ein Vergleich der Ergebnisse der jeweiligen Arbeiten zeigt, dass die synchrone Verfeinerung zweier Datensätze aus einer $\text{CuK}\alpha_1$ - und $\text{MoK}\alpha_1$ -Messung auf einem Labordiffraktometer ein fast identisches Resultat erzielt, wie Synchrotron-Messungen (Tab. 57). Selbst die verfeinerten atomaren Auslenkungsparameter der eigenen *Rietveld*-Analyse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Synchrotron-Messung von *Bo et al* überein.

Die Verfeinerung von Auslenkungsparametern U_{iso} aus pulverdiffraktometrischen Daten, die mit einem Labordiffraktometer gewonnen wurden, können durchaus qualitativ vergleichbare Ergebnisse liefern, wie sie auch bei Verwendung kostenintensiverer Synchrotron-Strahlung erhalten werden. Dies kann insbesondere für hochsymmetrische Verbindungen ermöglicht werden, in denen weniger Lageparameter frei verfeinert werden müssen. Voraussetzung ist neben einem penibel justiertem Diffraktometer und zentrierter Kapillare die exakte Profilbeschreibung – insbesondere der Reflexasymmetrie – einer möglichst hohen Anzahl an nicht überlappenden Reflexen.

Tab. 57: Die $\text{CuK}\alpha$ -Messung von *Zhang et al.* ergab keine physikalisch sinnvolle atomaren isotropen Auslenkungsparameter für P. Die Auslenkungsparameter der eigenen Arbeit und von *Bo et al.* sind hingegen insgesamt höher.

	<i>Zhang et al.</i> ^[276]	<i>Bo et al.</i> ^[285]	diese Arbeit
$a / \text{\AA}$	7.3094(2)	7.31359(1)	7.3140(2)
$\lambda / \text{\AA}$	1.540598	0.4139910	1.540598
gemessene Reflexe	17	85	70
$x(\text{Se}) = y(\text{Se}) = z(\text{Se})$	0.1775(2)	0.17466(2)	0.17441(1)
$U_{\text{iso}}(\text{Na}) / \text{\AA}^2$	0.018(2)	0.0660(1)	0.075(2)
$U_{\text{iso}}(\text{P}) / \text{\AA}^2$	-0.004(2)	0.0147(1)	0.022(2)
$U_{\text{iso}}(\text{Se}) / \text{\AA}^2$	0.010(1)	0.0253(1)	0.027(2)
$GooF$	3.660	1.322	2.03

13.2.5 *Rietveld-Analyse von Na_3SbSe_4 -c/16 ($T = 298 \text{ K}$)*

Eine kubische Phase für Na_3SbSe_4 ist schon seit längerem bekannt. *Eisenmann* und *Zagler* beschrieben die Verbindung ebenfalls im Ti_3VS_4 -Strukturtyp. Die Struktur wurde durch eine Einkristallmessung bestimmt.^[284] Nachdem im vorherigen Abschnitt bereits gezeigt wurde, dass die Verfeinerung isotroper Auslenkungsparametern aus Pulvermessungen sowohl bei Verwendung von Laborstrahlung als auch Synchrotron-Strahlung vergleichbare Werte ergeben, soll anhand der Struktur von Na_3SbSe_4 die Aussagekraft der Verfeinerung von Pulverdaten gegenüber Einkristalldaten überprüft werden.

Zu Ermittlung der isotropen Auslenkungsparameter von Na_3SbSe_4 wurde diesmal nur ein Datensatz verwendet, der mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 95^\circ$ aufgenommen wurde. Das Diffraktogramm in Abb. 132 zeigt neben 25 Reflexen von Na_3SbSe_4 auch vier schwächere Reflexe einer unbekannten Nebenphase. Zunächst wurde mit einem *Legendre-Polynom* achter Ordnung der Untergrund korrigiert.

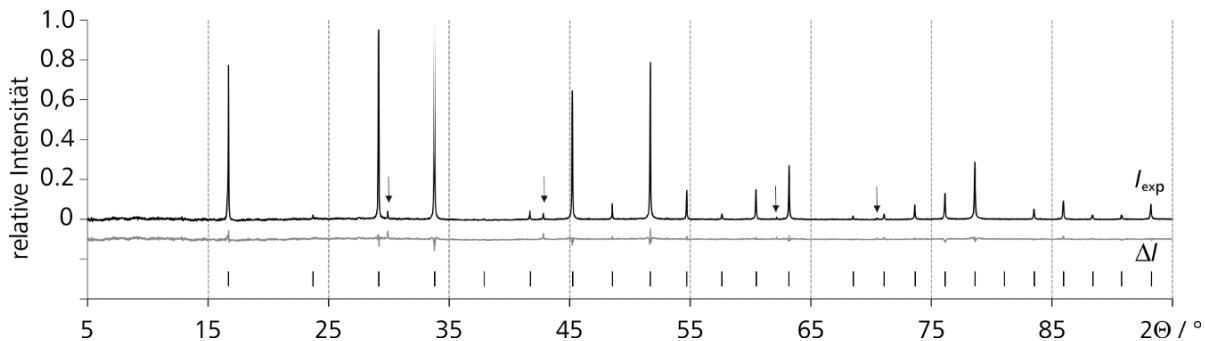


Abb. 132: Das mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von Na_3SbSe_4 -c/16 enthält vier Reflexe einer unbekannten Fremdphase.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 58: Kristallographische Daten zu Na_3PSe_4 -c/16 und Na_3SbSe_4 -c/16 aus der *Rietveld*-Analyse von pulverdiffraktometrischen Daten für $T = 295$ K.

Verbindung	Na_3PSe_4	Na_3SbSe_4
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	415.8	506.6
Farbe	rot	dunkelgrau
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$I\bar{4}3m$	
$a / \text{\AA}$	7.3140(2)	7.4944(2)
$V / \text{\AA}^3$ ($Z=2$)	391.25(2)	420.93(2)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.529	3.9967
Diffraktometer	<i>Stoe Stadi P</i>	
$\lambda / \text{\AA}$	1.540598	0.70926
μ / mm^{-1}	25.96	18.831
2Θ - Bereich	$15^\circ \leq 2\Theta \leq 105^\circ$	$5^\circ \leq 2\Theta \leq 105^\circ$
$R_p, wR_p / \%$	0.51, 0.99	4.10, 5.42
$R_{obs}, wR_{obs} / \%$	2.92, 5.26	0.44, 0.58
$R_{all}, wR_{all} / \%$	2.92, 5.26	4.50, 8.18
GooF	2.03	1.81

Die Reflexbreite wurden mit den *Gauß*-Parametern G_{size} und G_{strain} beschrieben ($R_p = 4.10\%$ und $wR_p = 5.42\%$). Die kristallographischen Daten von *Eisenmann* und *Zagler* wurden als Startmodell der Strukturverfeinerung von Na_3SbSe_4 verwendet. Neben dem Lageparameter x der Se-Lage wurden außerdem die Na- und Sb-Lage isotrop und die Se-Lage anisotrop zu $U_{11} = U_{22} = U_{33} = 0.04(2)$ und $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0.010(2)$ verfeinert. Wie in den bisher untersuchten Verbindungen zeigt Na auch in Na_3SbSe_4 eine deutlich größere Auslenkung als Sb oder Se. Gleichermaßen wurde auch von *Eisenmann* und *Zagler* beobachtet.^[284] Auch die anderen Strukturdaten der Einkristallmessung stimmen mit den Parametern aus der *Rietveld*-Analyse überein. Einzig $U_{\text{iso}}(\text{Sb})$ ist aus der Einkristallmessung zu einem deutlich niedrigeren Wert verfeinert worden (siehe Tab. 59).

Tab. 59: Die Strukturparameter der *Rietveld*-Verfeinerung und entsprechende Werte einer Einkristallmessung von *Eisenmann* und *Zagler*.

	<i>Eisenmann und Zagler</i> ^[284]	diese Arbeit
$a / \text{\AA}$	7.501(2)	7.4944(2)
gemessene Reflexe	1241	25
$x(\text{Se}) = y(\text{Se}) = z(\text{Se})$	0.1902(3)	0.1897(6)
$U_{\text{iso}}(\text{Na}) / \text{\AA}^2$	0.08(1)	0.09(3)
$U_{\text{iso}}(\text{Sb}) / \text{\AA}^2$	0.008(1)	0.03(2)
$U_{\text{eq}}(\text{Se}) / \text{\AA}^2$	0.025(1)	0.04(2)

13.3 Einkristallstrukturanalysen ($T = 123 \text{ K}$)

13.3.1 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ ($T = 123 \text{ K}$)

Der Ansatz von Na_3PS_4 enthielt nur wenige kleine, farblose Kristalle von denen einer auf einem *Oxford MOVA* Vierkreisdiffraktometer mit $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ vermessen wurde. Dazu wurde der Kristall mit Mineralöl auf einem Netz-Loop fixiert. Unter Verwendung von 1204 Reflexen konnte eine tetragonale Zelle mit $a = 6.9125(3) \text{ \AA}$, $c = 7.0681(8) \text{ \AA}$ und $V = 337.73(4) \text{ \AA}^3$ ($Z = 2$) indiziert werden. Das Zellvolumen ist damit um etwa 1 % kleiner, als das von *Jansen* und *Henseler* für 298 K angegebene Zellvolumen.^[15] Da es sich um einen kleinen Kristall handelte und Na_3PS_4 für MoK α -Strahlung einen sehr geringen Absorptionskoeffizienten besitzt, wurde auf eine analytische Absorptionskorrektur verzichtet, zumal die Form des Kristall keine genaue Flächenbeschreibung zuließ. Stattdessen wurden die Intensitäten empirisch korrigiert.^[249] Die Struktur wurde nach Ermittlung der Auslöschungen mit *XPREP* (Tab. 60) in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$.^[61]

Tab. 60: Auslöschungsbedingungen für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$

	$4_1/4_3$	4_2	$n - -$	$- b -$	$- c -$	$- n -$	$- 2_1 -$	$-- c$
N	15	8	47	139	130	131	7	81
$N (I > 3s)$	7	0	34	112	103	81	0	12
$< I >$	66.8	0.4	32.8	82.8	70.6	39.1	0.4	3.0
$< I / s >$	5.8	0.5	6.8	12.2	10.8	7.6	0.6	1.5

Die Strukturlösung mit *SIR92* liefert das identische Strukturmodell, welches von *Jansen* und *Henseler* für $T = 298$ abgeleitet wurde.^[15] Eine Phasenumwandlung zwischen 123 K und 293 K kann somit ausgeschlossen werden. Für die Strukturverfeinerung wurden 351 Reflexe verwendet ($R = 3.93 \text{ \%}$, $wR = 6.76 \text{ \%}$). Die verfeinerten Lageparameter für befinden sich in Tab. 61. Die anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang 15.10 (Tab. 112) aufgelistet.

Tab. 61: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}}/\text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP15}$ ($T = 123 \text{ K}$).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Na1	0	$\frac{1}{2}$	0.07870(3)	0.0186(5)
Na2	0	0	$\frac{1}{2}$	0.0260(9)
P	0	0	0	0.0085(4)
S	0.1894(1)	0.1523(1)	0.1660(1)	0.0114(3)

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 62: Kristallographische Daten für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$, $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ aus Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen für $T = 123$ K.

Verbindung	$\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$	$\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$	$\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	228.18	415.78	318.96
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}2_1c$
$a / \text{\AA}$	6.9125(3)	7.2706(4)	7.1085(1)
$c / \text{\AA}$	7.0681(8)	7.2956(4)	7.2668(3)
$V / \text{\AA}^3$	337.73(4)	385.66(5)	367.20(2)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.244	3.580	2.885
Diffraktometer	<i>Oxford MOVA</i>		
$\lambda (\text{MoK}\alpha) / \text{\AA}$	0.71073		
$\mu (\text{MoK}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.709	19.291	4.954
$d_{\min} \times d_{\text{mid}} \times d_{\max} / \text{mm}^3$	0.11 x 0.19 x 0.23	0.06 x 0.12 x 0.16	0.05 x 0.11 x 0.14
Absorptionskorrektur	analytisch- numerisch, 11 Flächen ^[151]	analytisch- numerisch, 15 Flächen ^[151]	analytisch- numerisch, 11 Flächen ^[151]
2 Θ -Bereich	$8.14^\circ \leq 2\Theta \leq 52.66^\circ$ $-8 \leq h \leq 7$	$7.91^\circ \leq 2\Theta \leq 57.70^\circ$ $-9 \leq h \leq 9$	$8.02^\circ \leq 2\Theta \leq 52.58^\circ$ $-7 \leq h \leq 8$
hkl -Bereich	$-8 \leq k \leq 7$ $-8 \leq l \leq 8$	$-9 \leq k \leq 9$ $-9 \leq l \leq 9$	$-8 \leq k \leq 8$ $-8 \leq l \leq 9$
Parameter	19	20	19
gemessene Reflexe	1116	6759	1424
unabhg. Reflexe, $R_{\text{int}} / \%$	351	526	369
$R, wR (I > 2\sigma(I)) / \%$	3.93, 6.76	3.45, 7.52	1.96, 4.26
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \%$	4.29, 6.85	3.51, 7.53	2.11, 4.33
GooF	1.133	1.273	1.103
Restelektronendichte/e \cdot \AA^{-3}	0.386, -0.493	1.171, -1.568	0.376, -0.345
Flack-Parameter ^[239]	-0.2(3)	-0.22(2)	0.10(5)

13.3.2 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ ($T = 123$ K)

Ein hellgelber, milchiger Kristall wurde dem Ansatz entnommen und in einem Tropfen Mineralöl mittels Micro-Loop auf ein *Oxford MOVA* Vierkreisdiffraktometer montiert. Aus 1491 gemessenen Reflexen wurde eine tetragonale Zelle mit $a = 7.1085(1)$ Å, $c = 7.2668(3)$ Å und $V = 367.20(2)$ Å 3 ($Z = 2$) indiziert. Die Absorptionskorrektur der Daten wurden nach der analytisch-numerischen Methode von *Clark* und *Reid* durchgeführt.^[151] Die Reflexe erfüllen ausnahmslos die Auslöschungsbedingungen der azentrischen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$. Als Strukturmodell wurden zu Beginn die Atomkoordinaten von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ verwendet, welche unter Berücksichtigung von 369 Reflexen ($R_{\text{int}} = 3.05 \%$) verfeinert wurden.

Tab. 63: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / Å² für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ ($T = 123$ K).

	x	y	z	U_{eq}
Na1	0	$\frac{1}{2}$	0.0690(4)	0.0184(6)
Na2	0	0	$\frac{1}{2}$	0.026(1)
Sb	0	0	0	0.0072(2)
S	0.2076(6)	0.1721(6)	0.1824(6)	0.04(2)

Als Gütwerte wurden $R = 1.96\%$ und $wR = 4.26\%$ erhalten. Der *Flack*-Parameter beträgt 0.10(5) und bestätigt die Lösung der absoluten Struktur. Die Lageparameter für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ befinden sich in Tab. 63. Die verfeinerten anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang 15.10 (Tab. 113) zusammengefasst.

13.3.3 Einkristallstrukturanalyse von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$ ($T = 123$ K)

Im Ansatz von Na_3PSe_4 befanden sich Kristalle, die farblich nicht von den hellgelben Kristallen von Na_3SbS_4 zu unterscheiden sind. Es wurden zur Zellindizierung von mehreren Kristallen mit einem *Oxford MOVA* Vierkreisdiffraktometer Beugungsbilder angefertigt. Darauf waren neben Reflexen einer Hauptkomponente immer auch Reflexe einer zweiten Komponente zu beobachten. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall gewählt, aus dessen Messung 7970 Reflexe detektiert wurden. Davon konnten mit dem Programm *CrysalisPro* 6295 Reflexe der Hauptkomponente zugeordnet werden, während die restlichen 1107 Reflexe durch eine Verwachsung erzeugt wurden.^[60] In 318 Fällen überlappen diese Reflexe. Aus beiden Komponenten konnte eine tetragonale Zelle indiziert werden, deren verfeinerte Parameter $a = 7.2706(4)$ Å, $c = 7.2956(4)$ Å und $V = 385.66(5)$ Å³ ($Z = 2$) betragen. In der Datenreduktion wurden nur die Reflexe der Hauptkomponente berücksichtigt. Die Reflexe erfüllen fast dieselben Auslöschungsbedingungen, wie die der Phase $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$. Einzig 271 Reflexe mit $I > 3\sigma$ verletzten die Auslöschungsbedingungen der Gleitspiegelebene senkrecht zu c . Bezuglich dieser Einschränkung ist die chirale Raumgruppe $P4_22_12$ der achiralen Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ vorzuziehen. Die Strukturlösung mit *SIR92* ergab jedoch nur unter Verwendung von $P\bar{4}2_1c$ strukturchemisch sinnvolle Atomlagen und Auslenkungsparameter.^[62]

Tab. 64: Auslöschungsbedingungen für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$

	4 ₁ /4 ₃	4 ₂	n - -	- b -	- c -	- n -	- 2 ₁ -	- - c
N	37	23	276	626	609	597	36	407
$N (I > 3\sigma)$	14	0	223	565	555	498	0	271
$< I >$	153.2	0.3	22.9	102.3	104.8	18.4	0.3	7.0
$< I / \sigma >$	16.4	0.7	11.6	17.8	18.3	10.2	0.8	5.6

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 65: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{eq}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$ ($T = 123 \text{ K}$).

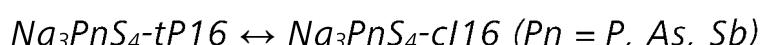
	x	y	z	U_{eq}
Na1	0	$\frac{1}{2}$	0.04780	0.025(2)
Na2	0	0	$\frac{1}{2}$	0.046(5)
P	0	0	0	0.008(1)
Se	0.1876(2)	0.1639(2)	0.1739(2)	0.0118(3)

Die Strukturparameter ließen sich bis auf Gütefaktoren von $R = 5.96 \%$ und 15.7% ($\text{GooF} = 2.783$) verfeinern. Das Programm *TwinRotMat* aus dem Programmpaket *PLATON* erkannte eine meroedrische Verzwilligung. Die entsprechende Zwillingsmatrix lautet:^[63]

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Der Anteil der zweiten Komponente beträgt 23%. Nach Verfeinerung des Gewichtungsfaktors stieg der Zwillingsanteil auf 28 %. Die Gütefaktoren der Strukturverfeinerung konnten dadurch nahezu halbiert werden ($R = 3.45 \%$ und 7.52% , $\text{GooF} = 1.273$). Die verfeinerten Atomkoordinaten für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$ sind in Tab. 65 angegeben. Die entsprechenden anisotropen Auslenkungsparameter sind im Anhang 15.10 (Tab. 114).

13.4 Diffraktometrische Untersuchungen der Phasenumwandlungen



Die bisherigen röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an Pulverproben zeigen, dass bei Raumtemperatur die Verbindungen Na_3PS_4 , Na_3AsS_4 und Na_3SbS_4 in der tetragonalen Raumgruppe $\bar{P}4_21c$ vorliegen. Dies war bis dahin schon für Na_3PS_4 bekannt. Allerdings ist bisher nur die Struktur von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ gelöst worden.^[15,279] Die Strukturbestimmung der beiden anderen isotypen Verbindungen $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ mittels *Rietveld*-Methode wurde in Abschnitt 13.2 vorgestellt.

Jansen und *Henseler* prognostizierten anhand von Impedanzdaten eine strukturelle Umwandlung von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ in eine höher symmetrische Modifikation, wodurch die Aktivierungsenergie der Na-Ionenleitfähigkeit deutlich verringert wird.^[15] Diese Phase konnte erstmals röntgenographisch durch *Hayashi et al* bei $T = 693 \text{ K}$ nachgewiesen werden. Allerdings wurde die Struktur dabei nicht bestimmt.^[16]

Graf und Schäfer konnten dagegen schon Jahrzehnte zuvor die Struktur der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-cI16}$ aus Pulverdaten verfeinern, welche isotyp zu Ti_3VS_4 ist. Allerdings konnten die Intensitäten nur bis zu einem R -Wert von 16% angepasst werden.^[27]

Um mögliche Übergänge von den tetragonalen in kubische Phasen nachzuweisen, soll nun die Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie angewendet werden. Aus den Diffraktogrammen sollen zusätzlich strukturelle Informationen über die kubischen Hochtemperatur-Phasen von Na_3PS_4 , Na_3AsS_4 und Na_3SbS_4 gewonnen werden. Dazu wurden geringe Mengen an Pulver jeder Verbindung unter Ar-Schutzgas in graphitierte SiO_2 -Kapillaren ($\varnothing = 0.3$ mm) gefüllt. Diese Kapillaren wurden anschließend evakuiert und abgeschmolzen. Die abgeschmolzenen Kapillaren wurden wiederum in SiO_2 -Kapillaren mit einem Durchmesser von $\varnothing = 0.5$ mm geschoben. Das Hütchen der größeren Kapillare wurde mit Siliconfett verstopt. Die Proben wurden in einem Drehofenaufbau eines *STOE Stadi P* Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung vermessen.

Der Ofenaufbau bedingt den Verzicht auf eine 4 mm hohe Schlitzblende, die bei allen anderen Messungen standardmäßig verwendet wurde. Sie beschränkt normalerweise die Länge an bestrahlter Probe auf 4 mm (Fundamentalparameter P_L). Stattdessen durchläuft der Primär- und Sekundärstrahl eine Ofenbohrung mit $P_L \approx 3$ mm. Dies galt es während der Verfeinerung der Reflexprofile zu berücksichtigen. Außerdem verursacht die Verwendung einer zweiten SiO_2 -Kapillare einen starken Untergrund im Bereich des 101-Reflexes bei etwa 7 bis 10°. Dieser Untergrund konnte in allen Verfeinerungen mit *JANA2006* nur manuell korrigiert werden.^[56]

13.4.1 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3PS_4

Das thermische Verhalten von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ wurde im Bereich von 298 K bis 773 K untersucht. Zunächst wurde die Probe bis 773 K aufgeheizt. Dabei wurde bis 698 K im Abstand von 100 K ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Darüber hinaus wurde die Probe noch bei 723 und 773 K vermessen. Anschließend wurde die Probe abgekühlt. Von 678 K bis 618 K wurden im Abstand von 20 K Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Die Messungen bei 548 K, 448 K und 348 K komplettieren den Messzyklus. Vor Beginn der Messungen wurde die Probe stets zehn Minuten getempert.

Die Intensitäten wurden in einem 2θ -Bereich von 7° bis 27° detektiert. Bei 298 K sind damit für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ 39 Reflexe erfasst. Die Diffraktogramme sind in Abb. 133 abgebildet.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

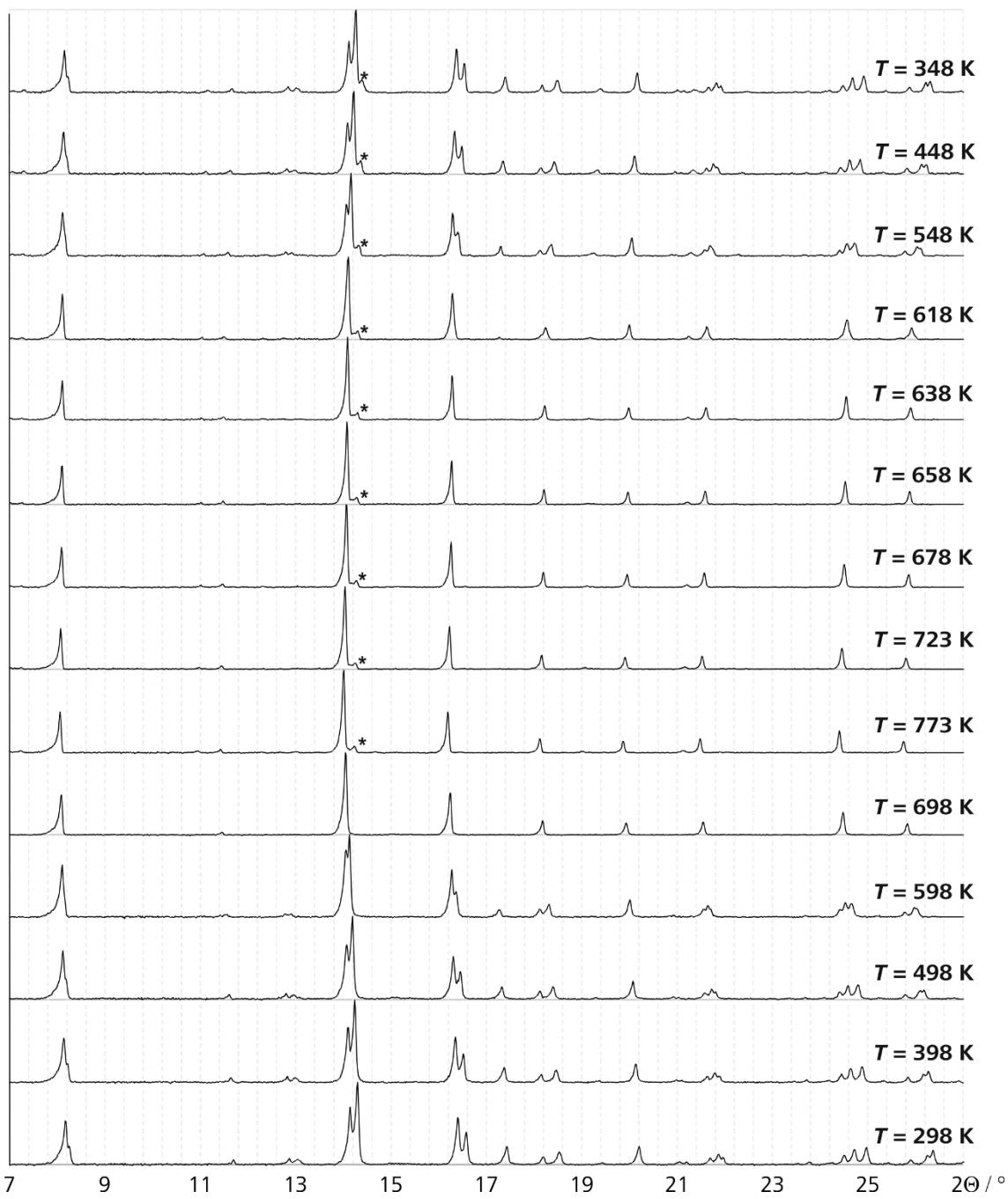


Abb. 133: Die Diffraktogramme der HT-Messungen ($\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung) für Na_3PS_4 wurden zwischen 298 und 773 K gemessen. In den Messungen der Abkühlkurven befindet sich ein Fremdreflex (*).

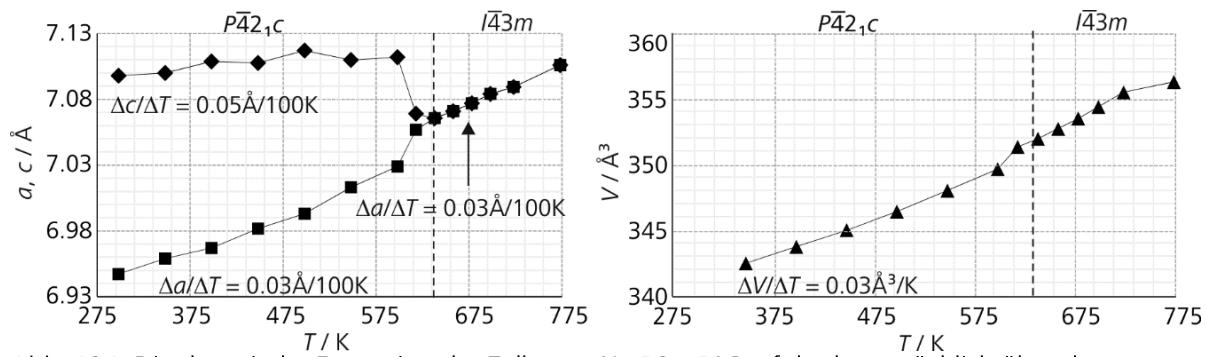


Abb. 134: Die thermische Expansion der Zelle von Na_3PS_4 -*tP16* erfolgt hauptsächlich über den Parameter a (=■), während c (=◆) kaum ansteigt. Ab 618 K sind a und c identisch.

Das Diffraktogramm für 298 K zeigt die Reflexe der phasenreinen tetragonalen Modifikation von Na_3PS_4 . Es fällt die starke Reflexasymmetrie bei niedrigen 2Θ -Winkeln deutlich auf, welche durch das Fehlen eines Kollimators begünstigt wird. Die Aufspaltung der Reflexe bei Temperaturen bis 618 K nimmt mit steigender Temperatur ab. In diesem Temperaturbereich liegt die tetragonale Phase vor. Über 618 K ist keine Aufspaltung mehr zu beobachten. Im Diffraktogramm für $T = 723$ K tritt ein kleiner zusätzlicher Reflex bei $2\Theta = 14.2^\circ$ auf. Möglicherweise tritt ab dieser Temperatur eine Zersetzung von Na_3PS_4 auf. In allen Diffraktogrammen der Kühlperiode verbleibt dieser Reflex. Dagegen ist die Rückbildung der tetragonalen in die kubische Phase beim Abkühlen zu beobachten. Es handelt sich somit um eine reversible Phasenumwandlung.

Zu Beginn der strukturellen Analyse wurden die Reflexe eines jeden Diffraktogramms indiziert und die Gitterparameter verfeinert. Für die Messungen $298 \text{ K} \leq T \leq 618 \text{ K}$ wurde c unabhängig von a verfeinert. In der Verfeinerung der Messung für $T = 618 \text{ K}$ korrelierten die Werte a und c sehr stark, Dementsprechend wurde für $T \geq 618 \text{ K}$ ein kubisches Kristallsystem angenommen. Die Profilfunktion entsprach einer *Pseudo-Voigt*-Funktion mit den Parametern C_{size} und L_{strain} . Die verfeinerten Zellparameter sind in Abb. 134 gegen T / K aufgetragen. Man kann deutlich erkennen, dass a und b der tetragonalen Modifikation stärker mit T ansteigen als c . Das Volumen steigt annähernd linear mit der Temperatur.

Im nächsten Schritt wurden alle Diffraktogramme einer *Rietveld*-Analyse unterzogen. Für die Diffraktogramme, die die tetragonale Phase enthalten, wurde das Strukturmodell aus Abschnitt 13.2.1 verwendet. Da sich die Diffraktogramme der kubischen Phase kaum von denjenigen der Na_3PSe_4 -Phase unterscheiden, wurden die Strukturparameter von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ verwendet und diese unter Annahme der Raumgruppe $\bar{I}\bar{4}3m$ verfeinert.

Für eine genauere Strukturverfeinerung von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$ wurde die Probe bei $T = 675 \text{ K}$ mehrfach gemessen (Abb. 135).

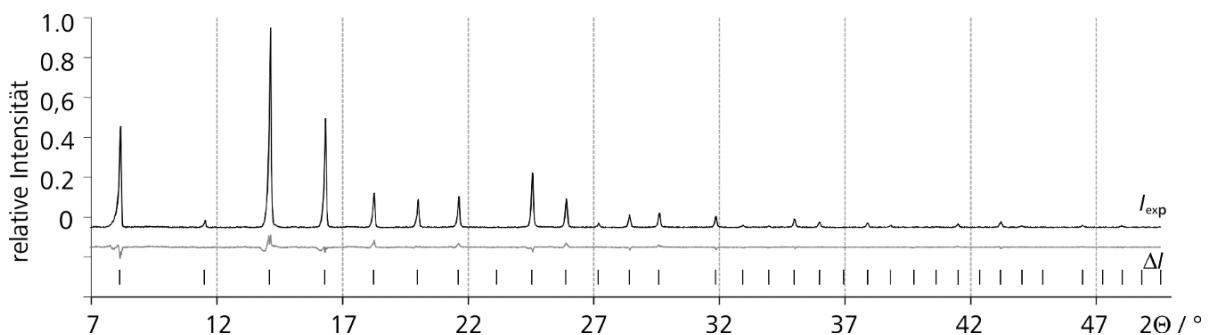


Abb. 135: Das mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung bei 678 K gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$ und die verfeinerten Reflexlagen.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Diesmal wurde ein größerer 2Θ -Bereich ($7^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$) berücksichtigt. So konnte zunächst das Profil von 38 Reflexen angepasst werden. Dazu wurde zunächst wieder der Untergrund manuell korrigiert. Anschließend wurden neben G_{size} und L_{strain} die Zellparameter $a = 7.0774(4)$ Å synchron verfeinert. Unter der Annahme der Isotypie zu $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ wurden die spezielle Lage $6b$ ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) mit Na und der Ursprung $2a$ mit P besetzt. Es wurden somit nur der Lageparameter $x = 0.01668(4)$ von S verfeinert, welches die Lage $8c$ (x, x, x) besetzt. Anschließend wurden die isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}}(\text{Na}) = 0.13(2)$, $U_{\text{iso}}(\text{P}) = 0.03(2)$ und $U_{\text{iso}}(\text{S}) = 0.04(2)$ verfeinert. Der Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}}(\text{Na})$ ist doppelt so groß, wie etwa in $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$. Dies liegt daran, dass bei dieser Strukturverfeinerung ein Datensatz verwendet wurde, der bei 675 K gemessen wurde. Die Gütefaktoren der Verfeinerung und kristallographische Angaben sind in Tab. 66 aufgeführt.

13.4.2 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3AsS_4

Zum Nachweis einer möglichen kubischen Hochtemperaturphase von Na_3AsS_4 wurde die Probe von $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$ einmal von 298 K auf 598 K erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Während des Aufheizens wurde in Abständen von 50 K je ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Beim Abkühlen wurde von 573 K ausgehend ebenfalls im Abstand von 50 K je ein Diffraktogramm gemessen. Wie zuvor bei Na_3AsS_4 wurde vor einer Messung die Probe zehn Minuten bei der entsprechenden Messtemperatur getempert und anschließend der Bereich zwischen 7 und $27^\circ 2\Theta$ detektiert. Die Diffraktogramme sind in Abb. 136 dargestellt.

Die tetragonale Aufspaltung der Reflexe für $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$ nimmt wie im Fall von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ deutlich mit steigender Temperatur ab. Bereits für Messungen $T \geq 473$ K ist keine Aufspaltung mehr zu beobachten. Für die Messung bei $T = 473$ K kommt es abermals zu einer starken Korrelation zwischen a und c . Die Profilverfeinerungen wurde daher unter 473 K in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ vorgenommen, wohingegen bei höheren Temperaturen die kubische Raumgruppe $I\bar{4}3m$ berücksichtigt wurde. Der Umwandlungspunkt T_{Umw} ist somit etwa 145 K niedriger als bei Na_3PSe_4 . Zur Verfeinerung der Reflexprofile und Gitterparameter wurde wie im letzten Abschnitt verfahren.

Die Temperaturabhängigkeit der Zellparameter für Na_3AsS_4 ist in Abb. 137 dargestellt. Sowohl die Parameter der tetragonalen Phase als auch der kubischen Phase zeigen annähernd dasselbe Temperaturverhalten wie für Na_3PSe_4 .

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$)

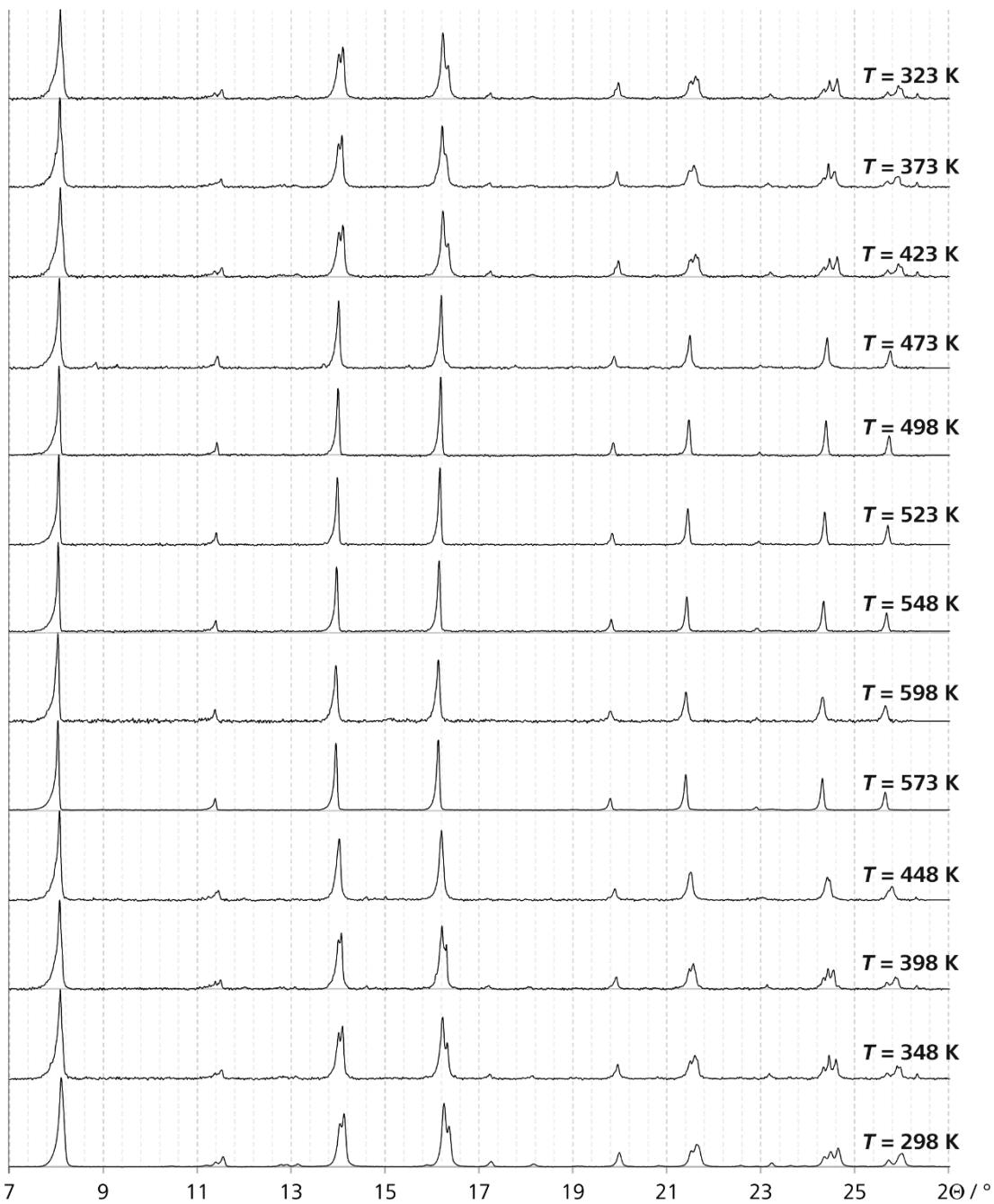


Abb. 136: Die Diffraktogramme (Mo $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung) der Heizperiode und Kühlperiode wurden für Na_3AsS_4 zwischen 298 und 598 K gemessen.

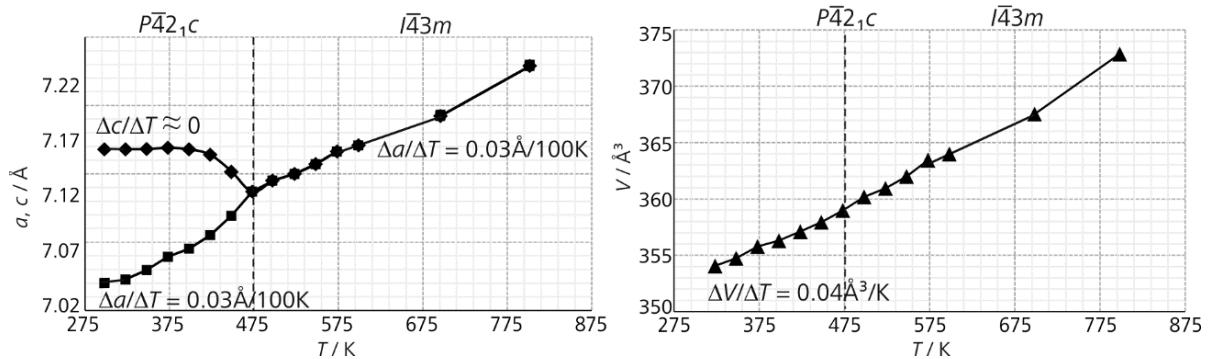


Abb. 137: In Na_3AsS_4 -tP16 expandiert mit steigender Temperatur nur der Zellparameter a (=■), während c (=◆) konstant bleibt. Zwischen 448 K und 473 tritt die Umwandlung in Na_3AsS_4 -c/16 ein.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

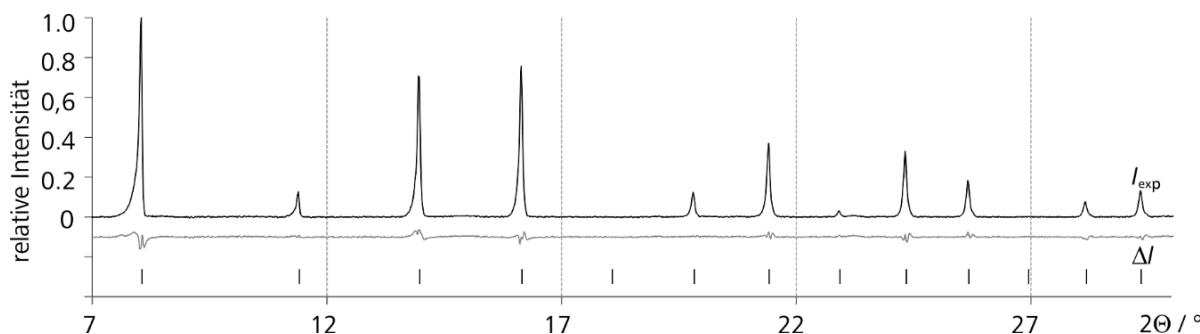


Abb. 138: Das mit $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung bei 573 K gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-c/16}$ und die verfeinerten Reflexlagen.

Um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde bei 573 K der Bereich $7^\circ \leq 2\Theta \leq 30^\circ$ mehrfach gemessen. Als Startmodell wurden zunächst die Strukturparameter der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-cI16}$ eingesetzt. Die Parameter $x(\text{S}) = 0.1748(6)$, $U_{\text{iso}}(\text{Na}) = 0.11(2) \text{ Å}^2$, $U_{\text{iso}}(\text{As}) = 0.02(2) \text{ Å}^2$ und $U_{\text{iso}}(\text{S}) = 0.02(2) \text{ Å}^2$ wurden synchron mit den Profilparametern verfeinert. Der Differenzplot ΔI zeigte allerdings für den 101-Reflex bei $8^\circ 2\Theta$ eine hohe positive Intensität, die durch eine schlechte Beschreibung der Asymmetrie verursacht wird. Die beste Profilbeschreibung wurde für den Wert $P_L = 5 \text{ mm}$ erhalten. Der resultierende Differenzplot ΔI ist in Abb. 138 dargestellt. Die Gütefaktoren konnten bis zu $R_p = 1.46 \text{ %}$, $wR_p = 2.40 \text{ %}$ und $GooF = 3.51$ minimiert werden.

Tab. 66: Kristallographische Daten für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-c/16}$, $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-c/16}$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-c/16}$ aus Rietveld-Verfeinerungen von Hochtemperatur-Pulverdiffraktogrammen.

Verbindung	Na_3PS_4	Na_3AsS_4	NaSbS_4
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	228.2	272.1	319.0
Farbe	weiß	hellgelb	hellgrau
T / K	675	573	525
Kristallsystem	kubisch	kubisch	kubisch
Raumgruppe	$I\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$
$a / \text{\AA}$	7.0774(4)	7.1356(4)	7.2466(7)
$V / \text{\AA}^3 (Z=2)$	354.50(2)	363.32(2)	380.55(7)
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.1373	2.4874	2.784
Diffaktometer		<i>Stoe Stadi P</i>	
$\lambda / \text{\AA}$		0.70926	
$\mu(\text{MoK}\alpha_1) / \text{mm}^{-1}$	1.568	5.824	4.741
$R_p, wR_p / \text{\%}$	2.54, 3.97	1.46, 2.40	5.80, 7.62
$R_{\text{obs}}, wR_{\text{obs}} / \text{\%}$	5.57, 6.50	3.00, 3.71	4.15, 4.16
$R_{\text{all}}, wR_{\text{all}} / \text{\%}$	6.38, 6.56	3.17, 3.74	4.15, 4.16
GooF	2.85	3.51	1.18

13.4.3 Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3SbS_4

Im folgenden Abschnitt soll der Phasenübergang zwischen der in dieser Arbeit erstmals bestimmten Phase $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-}t\bar{P}16$ und der bereits bekannten Phase $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-}c\bar{I}16$ röntgendiffraktometrisch untersucht werden. Dafür wurde die tetragonale Phase von Raumtemperatur auf 525 K erhitzt. Es wurden dabei zehn Diffraktogramme im Abstand von 25 K gemessen. Als Messbereich wurde $7^\circ \leq 2\Theta \leq 27^\circ$ gewählt. Die Diffraktogramme sind in Abb. 140 dargestellt.

$\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-}t\bar{P}16$ wandelt sich in einem fast identischen Temperaturfenster in das kubische Polymorph um, wie es auch für Na_3AsS_4 beobachtet wurde. Die Reflexe für $T \leq 450$ K spalten noch deutlich auf. Für die Messung bei $T = 475$ K zeigt die Profilverfeinerung dieser Messung im kubischen Kristallsystem hohe Intensitäten im Differenzplot ΔI . Eine zufriedenstellende Profilbeschreibung wird unter Berücksichtigung dieser Randbedingung erst für $T = 523$ K ermöglicht. Damit befindet sich T_{umw} von Na_3SbS_4 etwa 50 K über T_{umw} von Na_3AsS_4 und etwa 125 K unter der Umwandlungstemperatur T_{umw} von Na_3PS_4 .

Zur Verfeinerung der Zellparameter der jeweiligen Messungen wurde so verfahren, wie für die beiden vorangegangenen Verbindungen. Die Auftragung der verfeinerten Werte gegen die Messtemperatur ist in Abb. 139 dargestellt. Der Zellparameter a zeigt für Na_3SbS_4 eine identische Steigung wie sie auch schon für Na_3PS_4 oder Na_3AsS_4 beobachtet wurde. Der Zellparameter c nimmt dagegen tendenziell mit steigendem T ab, wobei Na_3SbS_4 eine Ausnahme unter den Verbindungen Na_3PnS_4 darstellt. Dies ist auch der Grund, dass von diesen Verbindungen Na_3SbS_4 die geringste Volumenänderung $\Delta V/\Delta T$ zeigt. Die Rietveld-Analyse der Messung für $T = 525$ K lieferte nach bereits erläutertem Vorgehen für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-}c\bar{I}16$ den Zellparameter $a = 7.2466(2)$ Å. Der Lageparameter $x(\text{S})$ beträgt 0.1808(8). Die verfeinerten Auslenkungsparameter belaufen sich auf $U_{\text{iso}}(\text{Na}) = 0.13(3)$ Å², $U_{\text{iso}}(\text{Sb}) = 0.03(3)$ Å² und $U_{\text{iso}}(\text{S}) = 0.01(3)$ Å².

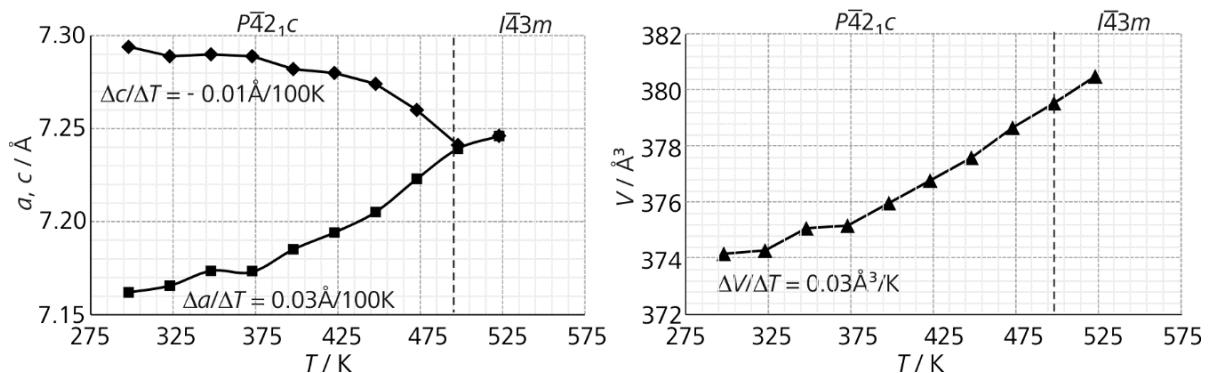


Abb. 139: Die verfeinerten Zellparameter von Na_3SbS_4 zwischen 275 und 575 K.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

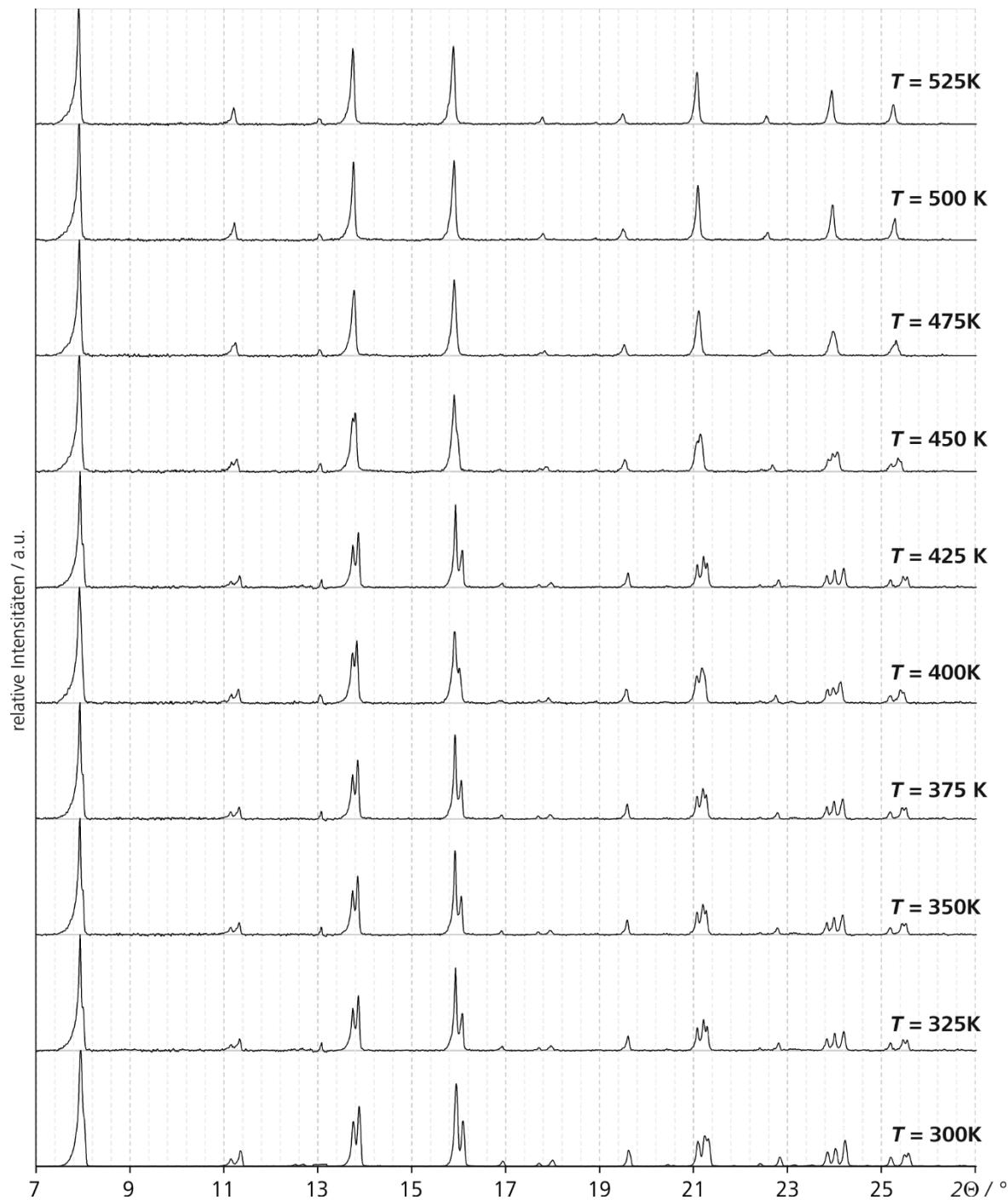


Abb. 140: Die Diffraktogramme (Mo $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung) für Na_3SbS_4 zwischen 300 und 525 K.

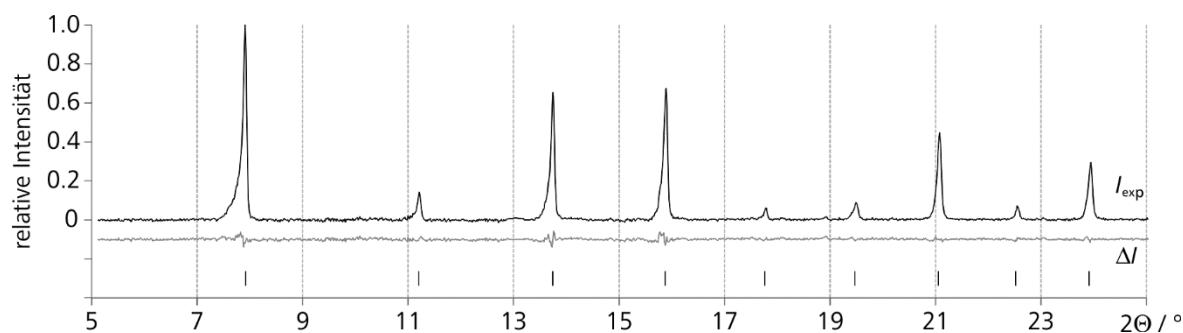


Abb. 141: Das mit Mo $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung bei 525 K gemessene Pulverdiffraktogramm I_{exp} von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-c/16}$ und die neun verfeinerten Reflexlagen.

13.5 Diffraktometrische Untersuchungen der Phasenumwandlungen $\text{Na}_3\text{PnSe}_4\text{-tP16} \leftrightarrow \text{Na}_3\text{PnSe}_4\text{-cI16}$ ($\text{Pn} = \text{P, Sb}$)

Analog zu den Sulfiden, welche bei hohe Temperaturen reversible Phasenumwandlungen $\text{NaPnS}_4\text{-tP16} \leftrightarrow \text{NaPnS}_4\text{-cI16}$ durchlaufen, liegt der Gedanke nahe, dass die entsprechenden selenidischen Verbindungen Na_3PSe_4 und Na_3SbSe_4 ihre Symmetrie möglicherweise bei abnehmender Temperatur abbauen. Es könnte eine Tieftemperatur-Modifikation erwartet werden, welche in der Ti_3VS_4 -Struktur kristallisiert. Erster Anhaltspunkt ist die Einkristallmessung eines Kristalls der Zusammensetzung Na_3PSe_4 bei $T = 123$ K, dessen Struktur isotyp zu Ti_3VS_4 ist. Für diese Untersuchungen wurden fein gemörserte Proben von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ und $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-cI16}$ unter Ar-Atmosphäre in Glaskapillaren ($\varnothing = 0.3$ mm) eingefüllt und abgeschmolzen. Diese wurden auf ein *Stoe Stadi P* Pulverdiffraktometer ($\lambda = 1.540598$ Å) montiert und durch mit flüssigem N_2 gekühlt.

13.5.1 Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3PSe_4

Für Na_3PSe_4 wurde der Temperaturbereich von 295 K bis 145 K betrachtet. Im Abstand von 25 K wurde je ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die Intensitäten wurden im Bereich von $15^\circ \leq 2\Theta \leq 105^\circ$ detektiert. Die acht Diffraktogramme sind in Abb. 143 dargestellt. Zur Analyse wurden die Reflexe aller Diffraktogramme indiziert und die Gitterparameter unter Annahme der Raumgruppe $\bar{I}\bar{4}3m$ verfeinert. Für die Messungen für $T = 295$ K und 270 K stimmen die berechneten Intensitäten sehr gut mit den experimentellen Intensitäten überein. Ab $T = 245$ K können die Reflexe insbesondere bei hohen Beugungswinkel nur noch unzureichend beschrieben werden. Die Intensitäten des Differenzplots ΔI sind im Bereich $2\Theta = 52^\circ$ besonders auffällig. Eine bessere Profilbeschreibung wird daher erzielt, wenn der Gitterparameter c unabhängig von a verfeinert wird.

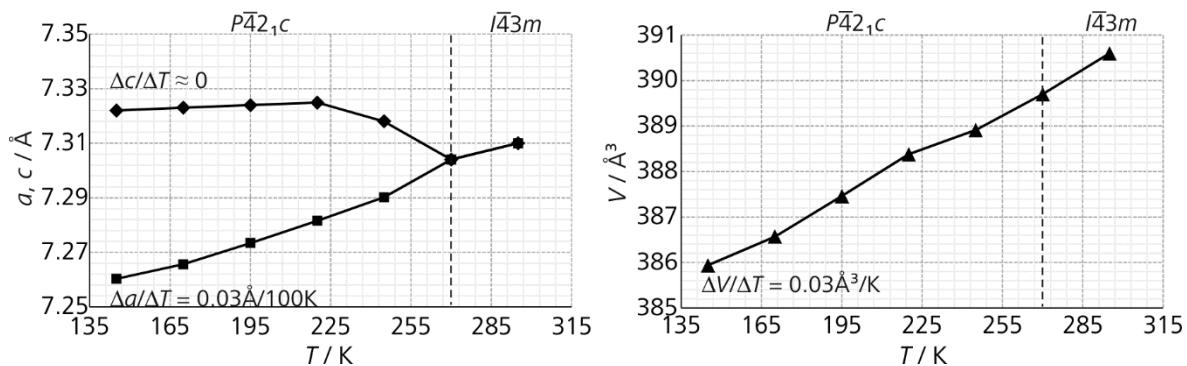


Abb. 142: Die Gitterparameter a (=■) und c (=◆) nehmen für Na_3PSe_4 zwischen 270 und 245 K identische Werte an. Unabhängig davon steigt das Zellvolumen V (=▲) linear mit T an.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

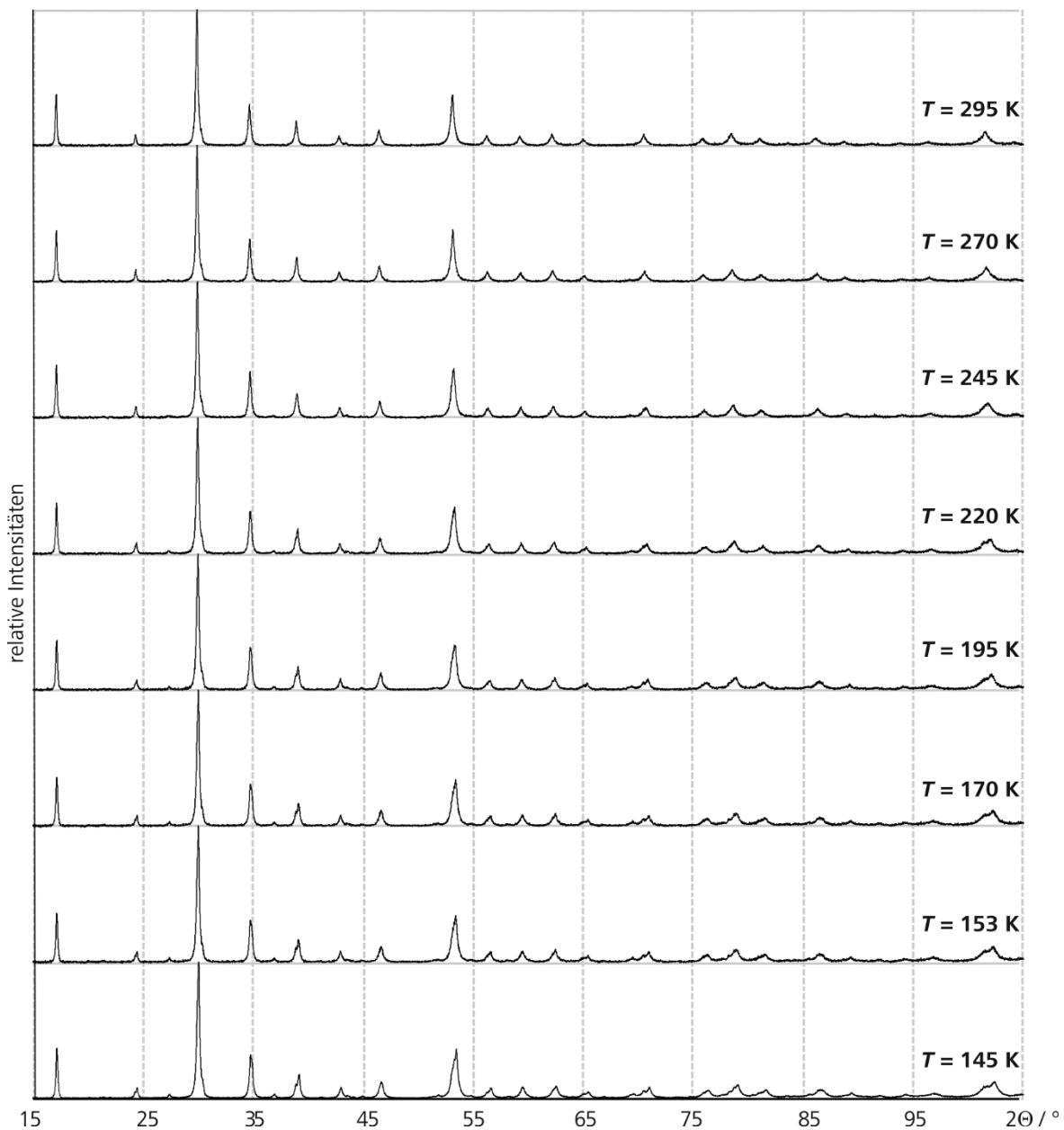


Abb. 143: Die Pulverdiffraktogramme für Na_3PSe_4 wurden mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung in einem Temperaturbereich zwischen 295 und 145 K gemessen.

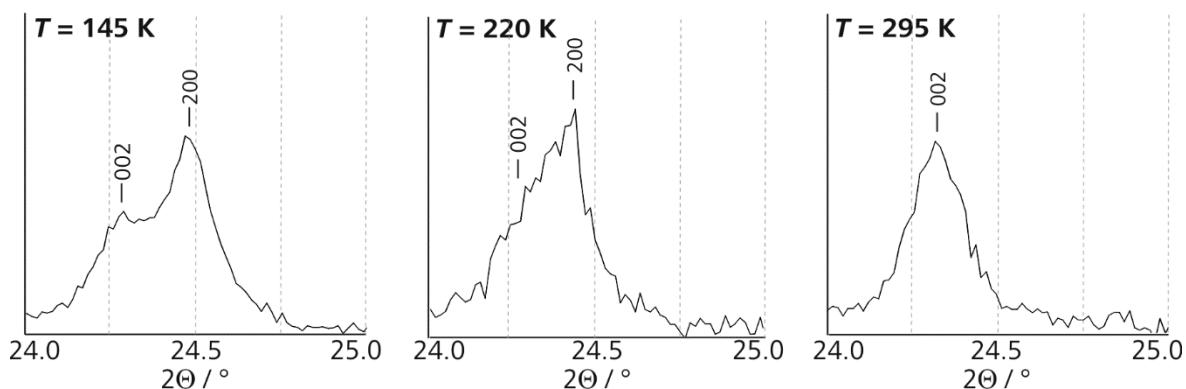


Abb. 144: Die tetragonale Aufspaltung des 002 -Reflexes bei 145 K und 220 K aufgrund des Symmetrieabbaus von $\text{Na}_2\text{PSe}_4\text{-c}/16$ nach $\text{Na}_2\text{PSe}_4\text{-tP16}$.

Das Verhältnis zwischen den verfeinerten Gitterparametern beträgt zwar bei $T = 245$ K erst $c/a = 1.004$, erreicht aber bei $T = 145$ K bereits einen Wert von $c/a = 1.01$. Bei dieser Temperatur betragen $a = 7.2584(6)$ Å, $b = 7.3205(9)$ Å und $V = 385.67(7)$ Å³. Das Verhältnis c/a erscheint zwar immer noch gering, ist aber vergleichbar mit dem Verhältnis $c/a = 1.02$, wie es etwa für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$ zu beobachten ist.^[15] Dabei wird deutlich, dass die Wahl der Wellenlänge von $\text{CuK}\alpha_1$ einen wesentlichen Vorteil gegenüber $\text{MoK}\alpha_1$ darstellt. Die Auflösung der Reflexaufspaltung ist entscheidend für eine genaue Verfeinerung der Gitterparameter. Im Fall der tetragonalen Modifikation von Na_3PSe_4 ist die Aufspaltung der Reflexe erst für 2Θ -Werte $> 105^\circ$ optisch zu erkennen (Abb. 144). Die beobachteten Auslöschungsbedingungen lassen neben der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ ($R_{p(\text{obs})} = 3.61\%$, $R_{all(\text{obs})} = 3.62\%$ und $N_{ext}/N_{gen} = 0.108$) auch $P4_2/nmc$ vor ($R_{p(\text{obs})} = 3.66\%$, $R_{all(\text{obs})} = 3.66\%$ und $N_{ext}/N_{gen} = 0.157$) zu, welche *Palazzi* bereits für Na_3AsS_4 vorschlug.^[279] Da jedoch die in der Einkristallmessung beobachteten Reflexe die dafür nötigen Auslöschungsbedingungen nicht erfüllen, wurde die Struktur in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ gelöst und verfeinert. Die erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tab. 67 angegeben. Sie stimmen sehr gut mit den verfeinerten Werten der Einkristallmessung überein (Tab. 65).

Tab. 67: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} / Å² für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-tP16}$ ($T = 145$ K).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Na1	0	$\frac{1}{2}$	0.047(4)	0.06(1)
Na2	0	0	$\frac{1}{2}$	0.06(2)
P	0	0	0	0.03(6)
Se	0.1882(4)	0.1644(5)	0.1730(7)	0.030(6)

13.5.2 Tieftemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie für Na_3SbSe_4

Im Fall von Na_3PSe_4 konnte die tetragonale Phase sowohl aus einer Einkristallmessung als auch aus einem Pulverdiffraktogramm abgeleitet werden, welches bei Tieftemperatur gemessen wurde. Für Na_3SbSe_4 konnten keine Einkristallmessung durchgeführt werden, da keine geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. Bisher ist nur die *cI16*-Modifikation von Na_3SbSe_4 bekannt.^[284] Für die Untersuchung struktureller Umwandlungen wurden von Na_3SbSe_4 Diffraktogramme im Bereich $145\text{ K} \leq T \leq 295\text{ K}$ gemessen. Vergleicht man zunächst die gemessenen Intensitäten (Abb. 145), zeigt sich zunächst, dass auf Grund starker Absorption der Probe die Intensitäten bei kleinen 2Θ -Winkeln sehr schwach sind und Reflexe bei großen 2Θ -Winkeln hohe Intensitäten besitzen. Der Absorptionskoeffizient beträgt $\mu(\text{CuK}\alpha_1) = 47.8\text{ cm}^{-1}$ und ist somit etwa doppelt so hoch wie für Na_3PSe_4 .

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

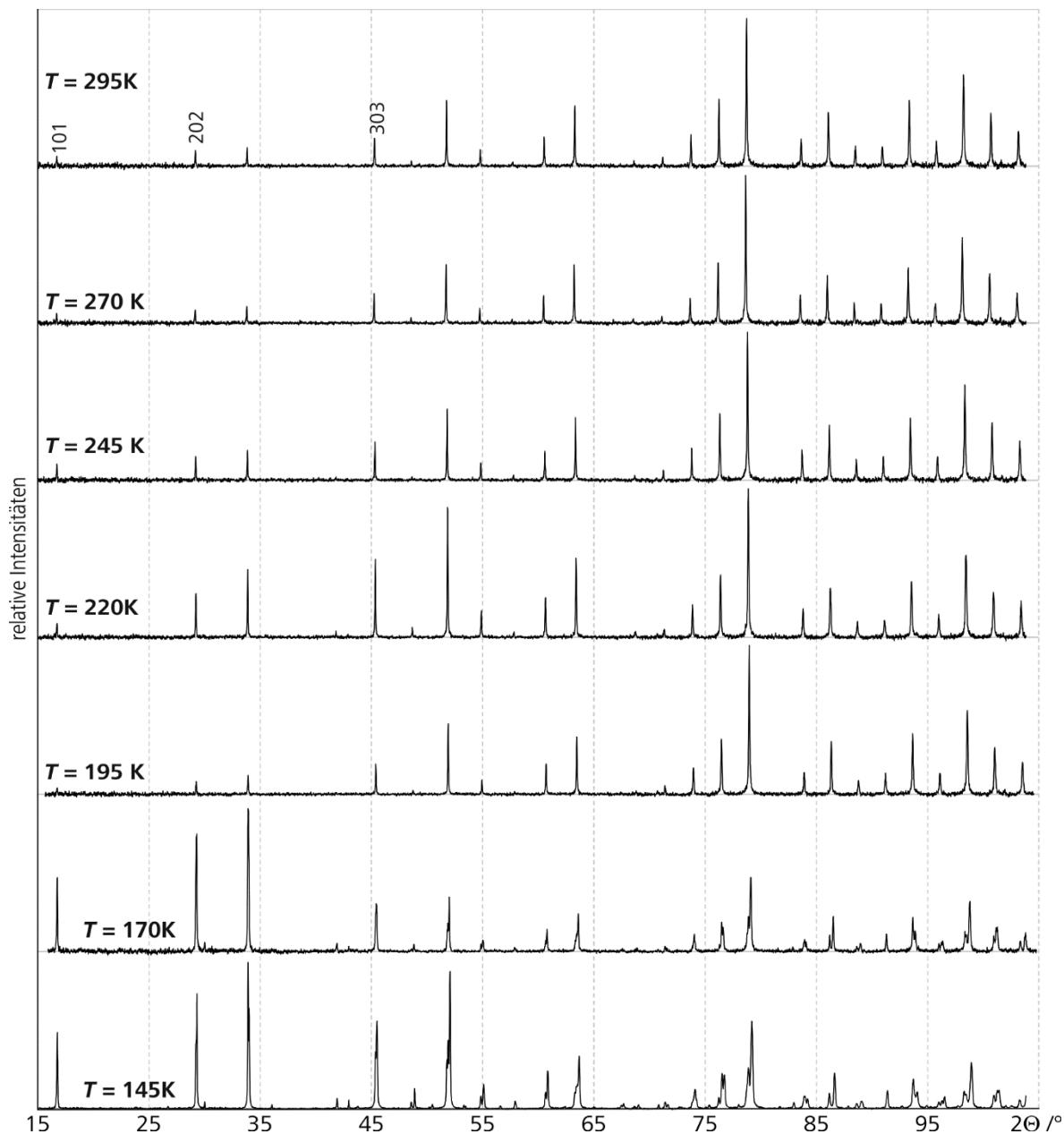


Abb. 145: Die Intensitäten der Tieftemperatur-Messungen ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) von Na_3SbSe_4 zeigen bei hohen Temperaturen einen auffallenden Verlust bei niedrigen 2Θ -Winkeln. Die Reflexe bei hohen 2Θ -Winkeln zeigen bei niedrigen Temperaturen eine deutliche Aufspaltung.

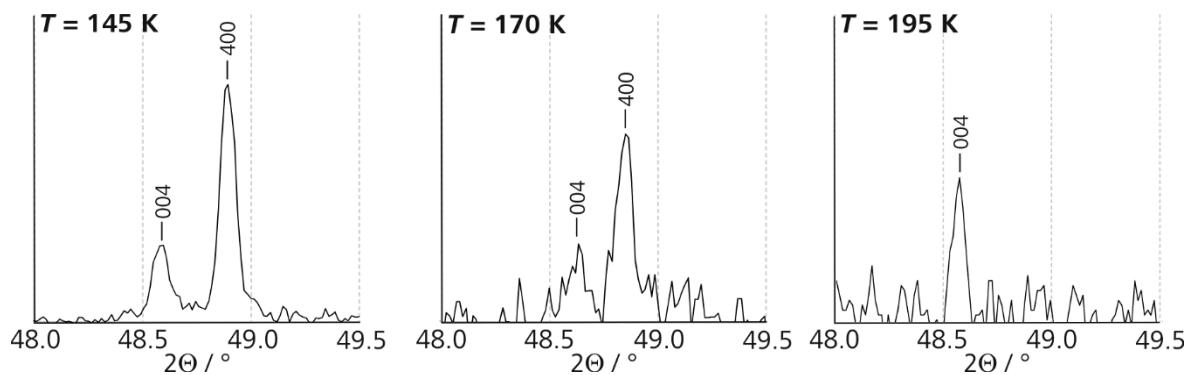


Abb. 146: Trotz schwacher Intensitäten ist eine deutliche Aufspaltung des 004 -Reflexes für Na_3SbSe_4 zu beobachten.

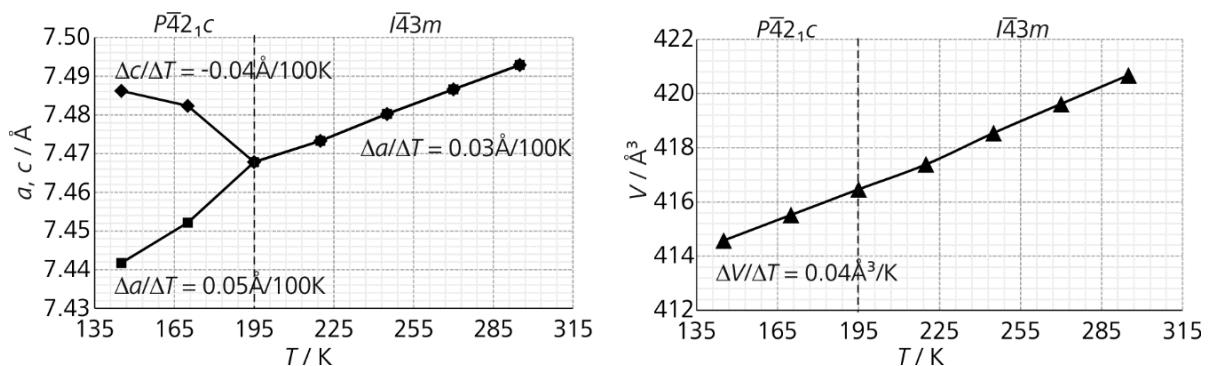


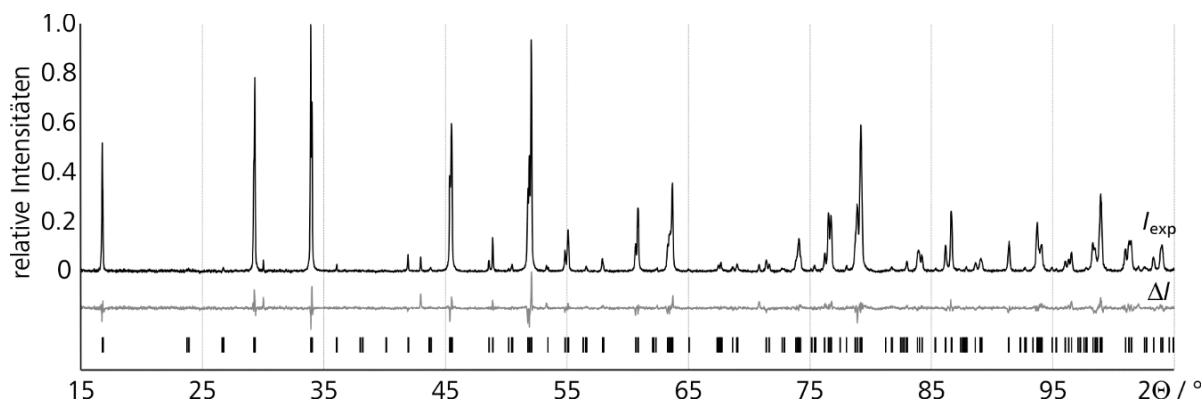
Abb. 147: Wie bei Na_3SbS_4 -*tP16* kann auch für Na_3SbSe_4 -*tP16* beobachtet werden, dass bei steigender Temperatur c (◆) abnimmt und a (■) ansteigt. Ab 195 K liegt kubisches Na_3PSe_4 vor.

Bei weiterer Betrachtung wird deutlich, dass zwischen den Messungen für 195 und 175 K eine Aufspaltung der Reflexe stattfindet. Zur Analyse dieser Phasenumwandlung wurden zunächst der Gitterparameter a der kubischen Zelle von Na_3SbSe_4 -*cI16* für $T > 175$ K verfeinert. Die Reflexprofile der beiden Messungen für 175 und 145 K wurden unter Annahme eines tetragonalen Kristallsystems verfeinert. Bei $T = 145$ K betragen die verfeinerten Gitterparameter $a = 7.4421(1)$ Å, $c = 7.4866(1)$ Å und $V = 414.64(1)$ Å³. Das c/a Verhältnis beträgt 1.01. Es werden die Auslöschnungsbedingungen für die Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ erfüllt ($R_p(\text{obs}) = 4.17\%$, $R_{all}(\text{obs}) = 4.19\%$ bei einem Verhältnis $N_{\text{ext}}/N_{\text{gen}} = 0.119$). Ähnliche Werte wurden auch für die Tieftemperatur-Messung von Na_3PSe_4 -*tP16* erhalten. Als Startmodell wurden die Lageparameter von Na_3SbS_4 -*tP16* verwendet. Nach Verfeinerung der Atomkoordinaten aller Lagen bei gleichzeitiger Fixierung von $U_{\text{iso}} = 0.02$ Å, zeigt der Differenzplot $\Delta I = I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}}$ negative Intensitäten für kleine 2θ -Winkel und positive Intensitäten für hohe 2θ -Winkel. Dieses Missverhältnis kann auch nicht mit dem in JANA2006 definierbaren Faktor μr ausgeglichen werden. Eine Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter resultiert für alle Atome in negativen Werten. Aus diesem Grund wurde der Skalenfaktor für sechs verschiedene 2θ -Bereiche verfeinert. Diese sind in Tab. 68 aufgelistet.

Tab. 68: Die Absorption konnte nicht mit JANA2006 korrigiert werden. Daher wurde der Skalierungsfaktor für sechs verschiedene Bereiche des Diffraktogramms separat verfeinert. Die verfeinerten Skalierungen und Gütfaktoren R_p , wR_p und $GooF$ sind für die betreffenden 2θ -Bereiche angegeben.

2θ -Bereich / °	verfeinerter Skalenfaktor	R_p , wR_p / %	$GooF$
15.0 – 37.0	0.1137(8)	2.99, 4.22	1.42
37.0 – 57.3	0.151(2)	4.65, 6.54	1.80
57.3 – 70.0	0.098(5)	3.89, 5.13	1.39
70.0 – 82.0	0.230(8)	4.20, 5.70	1.76
82.0 – 90.0	0.27(2)	3.53, 4.51	1.28
90.0 – 105	0.27(1)	4.48, 5.71	1.75

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)



Tab. 69: Die Profilverfeinerung der $\text{CuK}\alpha_1$ -Messung von $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-tP16}$ bei 145 K zeigt für die überlappenden Reflexe bei $2\theta = 34^\circ$ und 52° hohe Intensitäten im Differenzplot ΔI .

Aus nicht erfindlichen Gründen müssen die Intensitäten im Bereich über $2\theta > 70^\circ$ doppelt so hoch skaliert werden, wie im Bereich unter $2\theta < 70^\circ$. Erst dadurch können die Reflexprofile über den gesamten Messbereich zufriedenstellend beschrieben werden. Nach Verfeinerung der Lageparameter konnten auch für die isotropen Auslenkungsparameter sinnvolle Werte erhalten werden (Tab. 70). Die Gütwerte der Strukturverfeinerung von $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-tP16}$ betragen $R_p = 3.88\%$, $wR_p = 5.32\%$ und $GooF = 1.60$.

Tab. 70: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter U_{iso} / Å² für $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-tP16}$ ($T = 145$ K).

	x	y	z	U_{iso}
Na1	0	$\frac{1}{2}$	0.0328(9)	0.034(3)
Na2	0	0	$\frac{1}{2}$	0.038(3)
Sb	0	0	0	0.016(2)
Se	0.2007(2)	0.1829(2)	0.1902(1)	0.020(2)

13.6 Die Verfeinerung thermischer Auslenkung aus Pulverdaten

Eine genauere Bestimmung des isotropen äquivalenten Auslenkungsparameters U_{iso} eines Atoms aus pulverdiffraktometrischen Daten ist ungemein schwieriger und oftmals weniger präzise, als deren Verfeinerung aus Einkristallmessungen, da in pulverdiffraktometrischen Experimenten deutlich weniger Reflexe gemessen werden als in Einkristallexperimenten. Die wesentlich geringere Anzahl an Reflexen erfordert in der Pulverdiffraktometrie eine sehr genaue Beschreibung der Reflexprofile. Diese werden aber oftmals von Absorptionseffekten verfälscht. Diese Effekte gilt es somit möglichst genau während der Strukturverfeinerung zu berücksichtigen. Unter der Voraussetzung, dass sich die Form des untersuchten Einkristalls genau beschreiben lässt, können die Intensitäten mit Wissen der chemischen Zusammensetzung der Probe mit den heute zur Verfügung stehenden Programmen sehr gut

korrigiert werden. Werden Pulverproben untersucht, können zwei wesentliche Umstände eintreten, die eine Verfeinerung von U_{iso} erschweren. Dies ist die zum einen die Vorzugsorientierung der Kristallite in einem Pulver. Durch ausreichendes Mörsern und der Vermessung von Kapillarproben kann dieser Effekt häufig erfolgreich eliminiert werden. Bei Verwendung von Kapillaren tritt zum anderen eine höhere Absorption auf als im Vergleich zu Flachbettträger-Messungen, was auf die höhere Probendicke zurückzuführen ist. Dies kann beispielsweise in *JANA2006* durch sukzessive Anpassung des Faktors $\mu_{\text{eff}} \cdot r$ berücksichtigt werden, wobei die Minimierung der Gütefaktoren als Orientierung dienen kann. Das Verfahren wurde bereits in Abschnitt 7.4 erläutert. Sind diese Effekte ausreichend berücksichtigt, kann dennoch eine starke Korrelation zwischen U_{iso} , dem Skalierungsfaktor und den Untergrundparametern eine Verfeinerung der Auslenkungsparameter erschweren.^[286]

In diesem Kapitel konnten die isotropen Auslenkungsparameter aller Verbindungen verfeinert werden. Insbesondere für Hochtemperaturanwendungen der Verbindungen - beispielsweise als Feststoffelektrolyt - ist eine Betrachtung der thermischen Auslenkungsparameter der Na-Atome besonders interessant, da ein hoher U_{iso} oftmals eine Indikation hoher ionischer Leitfähigkeit sein kann. Dies wurde bereits für Na_3PS_4 und Li_3PS_4 bestätigt.^[15,271]

In dieser Arbeit wurden alle Diffraktogramme der Hochtemperaturmessungen einer *Rietveld*-Analyse unterzogen. Aus den Strukturverfeinerungen wurde so für jedes Atom der äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} bestimmt. Aus den Auftragungen dieser Werte gegen die Messtemperatur T kann aus den Geradengleichungen ein linearer Zusammenhang zwischen U_{eq} und T abgeleitet werden (Abb. 148), welche in Tab. 71 angegeben sind. Demnach zeigt die Auslenkung von As, Sb und S in Na_3AsS_4 und Na_3SbS_4 kaum eine Abhängigkeit von T . In Na_3PS_4 dagegen ist diese Abhängigkeit etwas größer. Möglichweise ist dies in der geringen molaren Masse von P begründet. Die thermischen Auslenkungen der Atome in den PnS_4 -Einheiten sprechen kaum auf Temperaturänderungen an. Ganz anders verhält es sich mit Na. Dessen U_{eq} steigt deutlich in allen drei Verbindungen proportional zur T an. In $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ steigt U_{eq} von Na2 auf der 2b-Lage wesentlich stärker, als von Na1 auf der 4d-Lage. In $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{ tP16}$ unterscheidet sich die Temperaturabhängigkeit von U_{iso} beider Na-Lagen kaum. Dies kann damit erklärt werden, dass in den Phasen $\text{Na}_3\text{PnS}_4\text{-tP16}$ Na2 schwächer koordiniert wird als Na1. Die genaueren strukturellen Unterschiede werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}; \text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 71: Die Veränderung der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ΔU_{eq} in $\text{\AA}^2 / \text{K}$ der einzelnen Lagen in den Verbindungen Na_3PnS_4 .

Verbindung	$\frac{\Delta U_{eq}(\text{Na2})}{\Delta T}$	$\frac{\Delta U_{eq}(\text{Na1})}{\Delta T}$	$\frac{\Delta U_{eq}(\text{Pn})}{\Delta T}$	$\frac{\Delta U_{eq}(\text{S})}{\Delta T}$
Na_3PS_4	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$
Na_3AsS_4	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$
Na_3SbS_4	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$

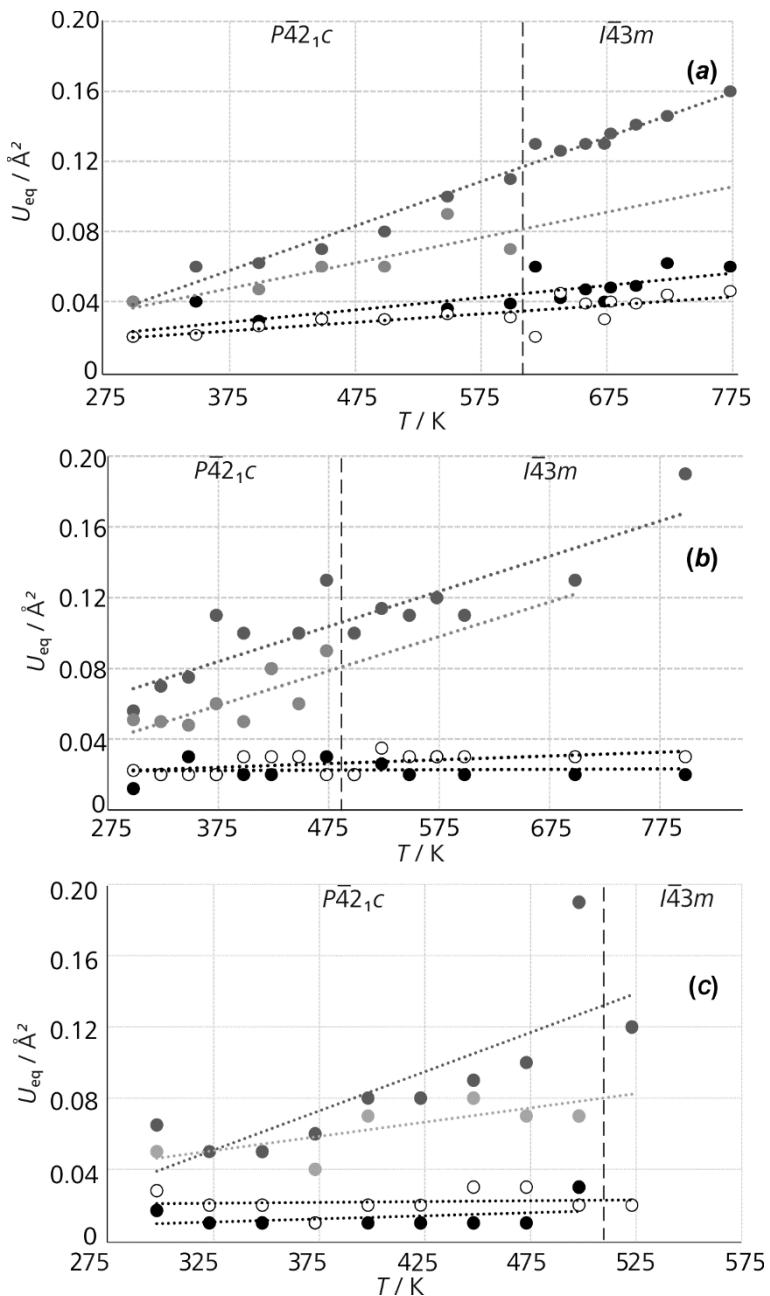


Abb. 148: Die verfeinerten isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} / \AA^2 der Lagen Na2 (=●), Na1 (=○), Pn (=●) und S (=○) in Abhängigkeit der Messtemperatur T / K in (a) Na_3PS_4 , (b) Na_3AsS_4 und (c) Na_3SbS_4 .

13.7 Die Strukturen der $t\bar{P}16$ - und $c16$ -Modifikationen im Vergleich

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen und Beugungsexperimente am Einkristall in den vorangegangenen Abschnitten bestätigen die Strukturmodelle bereits bekannter Phasen Na_3PS_4 - $t\bar{P}$, Na_3SbS_4 - cI und Na_3SbSe_4 - cI . Zudem konnten für die Verbindungen Na_3PSe_4 und Na_3AsS_4 , kubische und tetragonale Phasen anhand synchroner Verfeinerung zweier Messungen unterschiedlicher Wellenlänge erstmals zufriedenstellend anisotrop beschrieben werden. Für alle fünf Verbindungen konnte zudem durch Tief- und Hochtemperaturmessungen der Phasenübergang zwischen der tetragonalen Phase und der kubischen Phase beobachtet werden. Im Folgenden soll nun näher auf die strukturellen Eigenschaften beider Phasen eingegangen werden. Dabei werden die Daten der *Rietveld*-Analysen verwendet. Die kubischen Hochtemperatur-Modifikationen der Verbindungen Na_3PnQ_4 kristallisieren in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$. Die verfeinerten Zellparameter sind in Tab. 72 zusammengestellt.

Tab. 72: Die Zellparameter a / Å und c / Å der kubischen und tetragonalen Modifikationen der Verbindungen Na_3PnQ_4 , welche nach der Umwandlungstemperatur T_{umw} geordnet sind.

Verbindung	a / Å	T / K	T_{umw} / K	a / Å	c / Å	c/a	T / K
Na_3SbSe_4	7.4944	298	$195-175$	7.4421	7.4866	1.006	145
Na_3PSe_4	7.3140	298	$270-245$	7.2584	7.3205	1.009	145
Na_3AsS_4	7.1357	573	$475-450$	7.0389	7.1385	1.014	298
Na_3SbS_4	7.2466	525	$500-475$	7.1676	7.2993	1.018	298
Na_3PS_4	7.0774	675	$620-600$	6.9515	7.1027	1.022	298

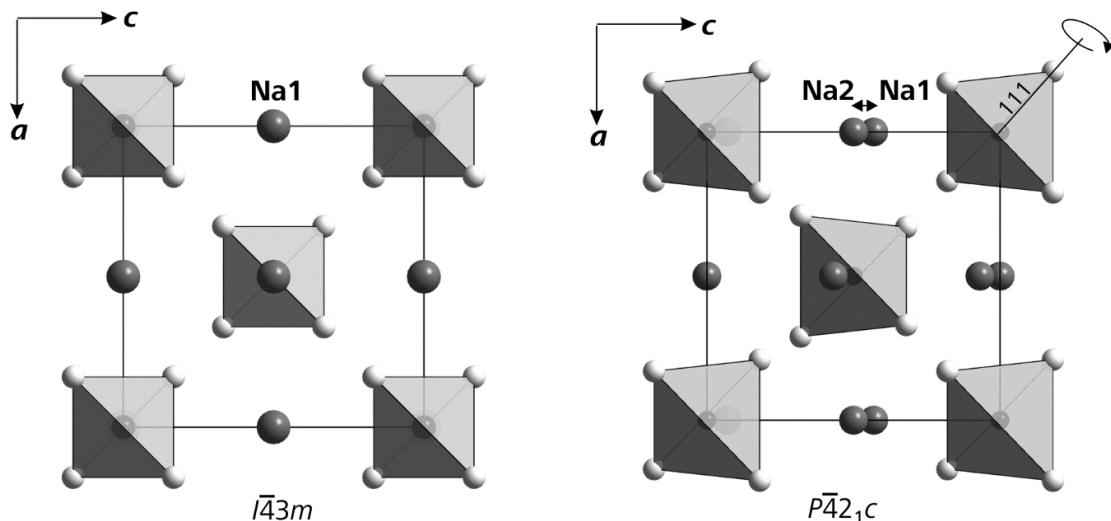


Abb. 149: Die Strukturen der $c16$ -Phasen und $t\bar{P}16$ -Phasen unterscheiden sich nur durch die leichte Verdrehung der PnQ_4 -Tetraeder um die Raumdiagonalen und die daraus resultierende Auslenkung von jedem dritten Na-Atom um den Betrag z .

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

$I\bar{4}3m$			$I\bar{4}2m$			$P\bar{4}2_1c$		
$\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-c}16$						$\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-tP16}$		
Na: 6b	P: 2a	S: 8c	Na1: 4e	Na2: 2b	P: 2a	S: 8i	Na1: 4d	Na2: 2b
$\bar{4}2.m$	$\bar{4}3m$.3m	2..	4	$\bar{4}2m$..m	2..	$\bar{4}..$
0	0	x	0	0	0	x	0	0
$\frac{1}{2}$	0	x	0	0	0	x	$\frac{1}{2}$	0
$\frac{1}{2}$	0	x	z	$\frac{1}{2}$	0	z	z	$\frac{1}{2}$

Abb. 150: *Bärnighausen*-Stammbaum der Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für den Phasenübergang von $\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-c}16$ nach $\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-tP16}$.

Aufgrund des größeren Ionenradius von Se gegenüber S, sind die Zellvolumina von Na_3SbSe_4 und Na_3PSe_4 erwartungsgemäß am größten. Entsprechend den unterschiedlichen Radien der Pn -Kationen steigt das Zellvolumen für die S-Verbindungen in der Reihe Na_3PS_4 , Na_3AsS_4 und Na_3SbS_4 . In den kubischen Phasen besetzen die Pn -Atome je eine kristallographische Lage. Pn befindet sich auf einer 2a-Lage, welche in der Standardaufstellung als Ecken und Zentrum der kubischen Zelle definiert ist. Sie wird von jeweils vier Q -Anionen in einer idealen tetragonalen Koordinationssphäre umgeben. Die interatomaren Abstände $d(\text{Pn}-\text{Q})$ entsprechen den Summen der jeweiligen *Shannon*-Radien für vierfach koordinierte Ionen.^[78] Die Q -Anionen besetzen die *Wyckoff*-Lage 8c. Dabei koordinieren sie die Na-Kationen vierfach äquidistant im Abstand $d(\text{Na}-\text{Q})$, die ebenfalls den Summen der Ionenradien nach *Shannon* entsprechen. In der nächsten Koordinationssphäre wird Na von vier weiteren Q -Anionen ebenfalls äquidistant umgeben. Diese 4+4-Koordination entspricht einem NaQ_8 -Trigondodekaeder, welcher aus acht Ecken, 18 Kanten und zwölf Dreiecksflächen besteht.

Die Na-Atome befinden sich in der Mitte von acht Zellkanten und Zentren aller sechs Flächen. Die entsprechenden Abstände $d(\text{Na}-\text{Q})$ sind in Tab. 73 aufgelistet. Der größte Unterschied zwischen dem kurzen und längeren Abstand $d(\text{Na}-\text{Q})$ kann in Na_3PS_4 beobachtet werden. Er beträgt 0.65 Å. Unwesentlich geringer fällt die Differenz zwischen den beiden Abständen $d(\text{Na}-\text{Q})$ in Na_3PSe_4 (0.61 Å) und Na_3AsS_4 (0.60 Å) aus. In den beiden Sb-Verbindungen ist der Unterschied zwischen den Abständen $d(\text{Na}-\text{Q})$ am geringsten. Beim Abkühlen der Verbindungen tritt eine Symmetriereduzierung auf. Dabei verdrehen sich die PnQ_4 -Tetraeder minimal gegeneinander. Die Raumdiagonalen treten dabei als Rotationsachsen auf. Die Pn -Kationen verbleiben im Ursprung und den Ecken der Zelle, die Q -Anionen befinden sich nun auf einer allgemeinen Lage.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 73: Die interatomaren Abstände in den kubischen und tetragonalen Phasen der Verbindungen Na_3PnQ_4 .

	<i>tP16</i> -Modifikation		$d(\text{Pn-Q})$	$r_{\text{ion}}(\text{Pn}) + r_{\text{ion}}(\text{Q})$	<i>cI16</i> -Modifikation	
	$d(\text{Na1-Q}) \times 2$	$d(\text{Na2-Q}) \times 4$			$d(\text{Pn-Q})$	$d(\text{Na-Q}) \times 4$
Na_3PS_4	2.820(6)					
	2.965(8)	2.913(6)	2.050(5)	2.01	2.045(3)	2.890(3)
	3.024(9)	3.454(5)				3.538(3)
	4.02(1)					
Na_3AsS_4	2.836(2)					
	2.981(2)	2.927(1)	2.163(1)	2.16	2.161(5)	2.915(5)
	3.101(2)	3.444(1)				3.510(5)
	3.886(2)					
Na_3SbS_4	2.905(2)					
	3.040(3)	3.009(2)	2.326(2)	2.27	2.270(7)	2.964(7)
	3.061(3)	3.435(5)				3.524(7)
	3.948(3)					
Na_3PSe_4	2.946(3)					
	3.032(5)	2.990(2)	2.212(1)	2.15	2.2094(3)	2.9875(3)
	3.271(6)	3.569(5)				3.6013(3)
	3.908(7)					
Na_3SbSe_4	3.030(3)					
	3.100(4)	3.075(1)	2.473(1)	2.58	2.468	3.0747(1)
	3.334(4)	3.544(1)				3.580(5)
	3.790(5)					

Des Weiteren spaltet die Na-Lage $6a$ in eine vierzählige Lage $4d$ (Na1) und eine zweizählige Lage $2b$ (Na2) auf. Na1 lenkt dabei um einen geringen Betrag entlang der c -Richtung aus. Die restlichen Na2-Atome verbleiben auf der ursprünglichen Position. Die Auslenkung der Na-Atome führt zum einen zu einer leichten Verlängerung des Gitterparameters c , was einen Symmetrieabstieg vom kubischen in das tetragonale Kristallsystem impliziert. Die Abweichung zwischen a und c beläuft sich dabei im Fall von Na_3PnSe_4 sogar unter einem Prozent, aber höchstens auf 2.2%, wie etwa in Na_3PS_4 . Diese tetragonalen Phasen kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$. Die interatomaren Abstände $d(\text{Pn-Q})$ und Bindungswinkel $\alpha(\text{Q-Pn-Q})$ ändern sich während der Phasenumwandlung kaum. Einzige Ausnahme ist der Abstand $d(\text{Sb-S})$ in Na_3SbS_4 . Dieser beträgt in der kubischen Phase 2.270(7) Å, während er in der tetragonalen Phase auf 2.326(2) Å ansteigt.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

In den anderen Fällen beträgt der Unterschied zwischen $d(\text{Pn}-\text{Q})$ beider Phasen weniger als einen Prozent. Einen wesentlich bedeutenderen Unterschied kann man für die Na-Koordination in den beiden Modifikationen beobachten. Durch die Auslenkung der Na1-Atome, welche sich auf der 4d-Lage befinden, ändert sich deren Koordination durch Q deutlich. In den Verbindungen Na_3PnS_4 werden Na1 in einem Bereich von $2.82 \text{ \AA} \leq d(\text{Na-S}) \leq 3.10 \text{ \AA}$ sechsfach von S umgeben. In den Se-Verbindungen ist eine entsprechende sechsfache Koordination von Na im Bereich $2.95 \text{ \AA} \leq d(\text{Na-Se}) \leq 3.33 \text{ \AA}$ zu beobachten. Erst im Abstand von etwa 3.8 \AA befindet sich die nächste Koordinationssphäre von Na. Jedoch sind die Pn -Kationen bereits ab einem Abstand von $d(\text{Pn-Q}) = 3.5 \text{ \AA}$ zu Na1 anzutreffen, weshalb die Q -Anionen dieser sekundären Koordinationssphäre nicht mehr zum Koordinationspolyeder zu zählen sind.

Die PnQ_4 -Tetraeder sind in beiden Modifikationen über alle sechs Kanten mit den NaQ_x -Polyedern verknüpft. In den kubischen Phasen sind die PnQ_4 -Einheiten mit sechs NaQ_8 -Tridondodekaeder kantenverknüpft. In den tetragonalen Modifikationen koordinieren vier Na_1Q_6 -Oktaeder und zwei Na_2Q_8 -Tridondodekaeder einen PnQ_4 -Tetraeder. Die Anordnung der NaQ_x -Motive ist für beide Motive in Abb. 151 dargestellt. In den kubischen Phasen $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-\text{cI}16$ sind zwei benachbarte NaQ_8 -Einheiten über vier gemeinsame Q -Atome verknüpft und bilden dadurch ein dreidimensionales Netzwerk.

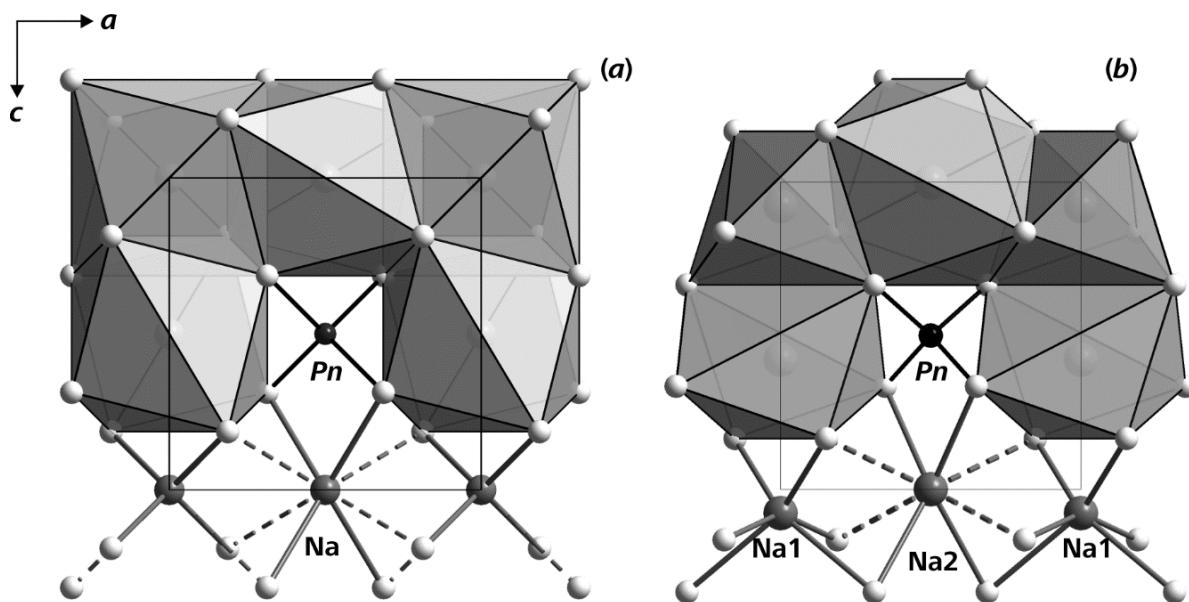


Abb. 151: (a) In der kubischen Modifikation werden alle Na von S 4+4-fach koordiniert. Bei den Koordinationspolyedern NaS_8 handelt es sich um Trigondodekaeder, die zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind, welches Na als Diffusionskanal dient. (b) Die tetragonale Verzerrung führt zu einer Aufspaltung der Na-Lage. In den tetragonalen Phasen wird die Koordinationszahl von zwei Dritteln der Na-Atome auf $KOZ = 6$ reduziert. Bei den Koordinationspolyedern um Na1 handelt es sich um stark verzerrte Oktaeder.

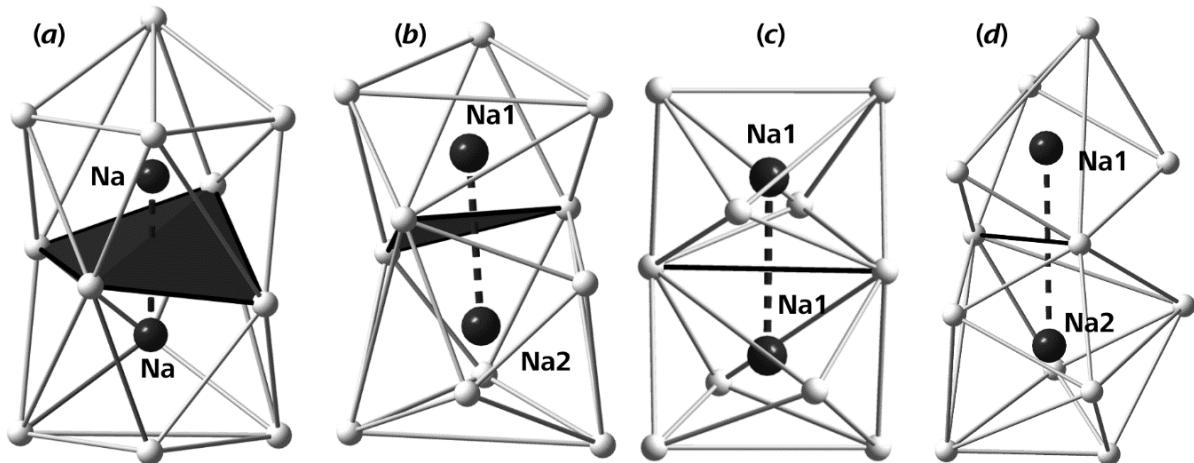


Abb. 152: (a) In den kubischen Phasen $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-c/16$ kann die Diffusion zwischen den Na-Lagen über zwei Dreiecksflächen der Trigondodekaeder stattfinden. In den tetragonalen Phasen $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-tP16$ wird eine Diffusion eingeschränkt. (b) Darin verläuft der Diffusionspfad zwischen Na1- und Na2-Lagen über Dreiecksflächen oder (c) zwischen Na1-Lagen über Kanten der Na_1S_6 -Oktaeder.(d) Neben der Verknüpfung von Na_1S_6 -Motiven mit den Na_2Q_8 -Einheiten über gemeinsame Flächen, sind diese auch über gemeinsame Kanten verknüpft. Aus sterischen Gründen ist die Diffusion über Kanten am ungünstigsten und kann vernachlässigt werden.

In den tetragonalen Phasen $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-tP16$ werden die Na_2Q_8 -Motive durch die Na_1Q_6 -Oktaeder voneinander isoliert. Dabei werden die Oktaeder von zwei Na_2Q_8 -Einheiten über je eine gemeinsame Kante verknüpft. Zwei weitere Na_2Q_8 -Einheiten sind mit den Na_1Q_6 -Oktaedern über gemeinsame Flächen verknüpft. Untereinander sind die Na_1Q_6 -Einheiten ausschließlich in c -Richtung miteinander über gemeinsame Kanten verknüpft.

Aufgrund der unterschiedlichen Verknüpfungen zwischen den NaQ_x -Einheiten variieren in diesen Anordnungen die Abstände zwischen den Na-Atomen. Sie sind für beide Modifikationen der fünf Verbindungen in Tab. 74 zusammengefasst. In den kubischen Phasen reichen die Abstände $d(\text{Na}-\text{Na})$ von 3.539 Å in $\text{Na}_3\text{PS}_4-cI16$ bis 3.742 Å in $\text{Na}_3\text{SbSe}_4-cI16$. Die Abstände steigen mit zunehmender Größe des Pn -Kations und des Q -Anions. In den tetragonalen Phasen können dagegen drei Abstände gefunden werden. Der Abstand $d(\text{Na}_1-\text{Na}_2)$ zwischen den Na-Kationen der flächenverknüpften Na_1Q_6 -Oktaedern und den Na_2Q_8 -Trigondodekaedern ist in $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-tP16$ kürzer als $d(\text{Na}-\text{Na})$ in $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-cI16$.

Tab. 74: Die Abstände $d(\text{Na}_1-\text{Na}_1)$ und $d(\text{Na}_1-\text{Na}_2)$ der tetragonalen Phasen $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-tP16$ und die Abstände $d(\text{Na}-\text{Na})$ der kubischen Phasen $\text{Na}_3\text{PnQ}_4-cI16$ in Å.

Verbindung	$d(\text{Na}_1-\text{Na}_1)$	$d(\text{Na}_1-\text{Na}_2)$	T / K	$d(\text{Na}-\text{Na})$	T / K	
Na_3PS_4	3.551	3.519	298	$\text{Na}_3\text{PnQ}_4-tP16$	3.539	675
Na_3AsS_4	3.569	3.547	298		3.568	573
Na_3SbS_4	3.65	3.616	298		3.623	525
Na_3PSe_4	3.661	3.649	145		3.657	298
Na_3SbSe_4	3.743	3.729	145		3.742	298

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Dafür sind die Abstände $d(\text{Na1-Na1})$ zwischen den Na1-Kationen zweier kantenverknüpfter Na1 Q_6 -Motive etwas länger. Dieser längere Abstand $d(\text{Na1-Na1})$ kann dazu beitragen, dass die Diffusion der Na-Ionen in der tetragonalen Modifikation gegenüber der Diffusion in der kubischen Modifikation eingeschränkt wird.

Bezüglich der Na-Mobilität innerhalb der Kanäle, die durch die Verknüpfung der Na Q_x -Einheiten gebildet werden, spielt auch das Volumen dieser Na Q_x -Einheiten eine wichtige Rolle. *Zhu et al.* zeigten für Substitutionsreihen $\text{Na}_{3+x}\text{D}_x\text{P}_{1-x}\text{S}_4$ ($D = \text{Si, Ge, Sn}$) mit Hilfe molekular-dynamischer Simulationen, dass die Expansion der Kanalvolumina durch D die ionische Leitfähigkeit erhöht und die Aktivierungsenergien minimiert wird.^[287] Dieser Befund war unter anderem die Motivation für die jüngste Arbeit von *Zhang et al.* Sie untersuchten die Verbindung $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ und ermittelten für dieses System eine höhere spezifische Leitfähigkeit als etwa *Hayashi et al.* für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$. Sie begründeten die Erhöhung der Leitfähigkeit unter anderem mit der Weitung der Struktur durch den größeren Ionenradius von Se.^[16,276]

Für die hier untersuchten Verbindungen Na_3PnQ_4 wurden die Volumina der einzelnen Koordinationspolyeder PnQ_x in den kubischen wie auch den tetragonalen Phasen mit dem Programm *IVTON* berechnet und in Abb. 153 dargestellt.^[152] In $\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-cI}$ reichen die Volumina der Na Q_8 -Motive von 60.9 bis 66.4 Å³. Die Volumina der Na S_8 -Motive in $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$ (61.2 Å³), $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-cI}$ (60.9 Å³) und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-cI16}$ (62.3 Å³) variieren lediglich um 2 Å³. Im Vergleich zu den Na S_8 -Motiven in $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-cI16}$ sind die Na Se_8 -Motive in Na_3PSe_4 (65.6 Å³) und Na_3SbSe_4 um etwa 5 Å³ geweitet (66.4 Å³).

Gegenüber den kubischen Phasen zeigen die Na Q_8 -Einheiten aller tetragonalen Phasen eine Kontraktion. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass die Strukturen der kubischen Phasen bei höheren Temperaturen bestimmt wurden, als die der tetragonalen Phasen. Daher ist der Effekt der tetragonalen Verzerrung auf die Na Q_8 -Volumina eher schwach einzuschätzen. Anders verhält es sich mit dem Polyedervolumina um Na1. Die Verminderung der Koordinationszahl von KOZ = 8 der Na-Lage in $\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-cI}$ auf KOZ = 6 der Na1-Lage in $\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-tP16}$ führt zu einer Minderung des Polyedervolumens um 46 % in Na_3PS_4 und um 52 % in Na_3SbSe_4 . Dieser Befund war für *Zhu et al.* unter anderem der Grund für die geringere Mobilität der Na-Ionen in $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ gegenüber der Mobilität in $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$.^[287]

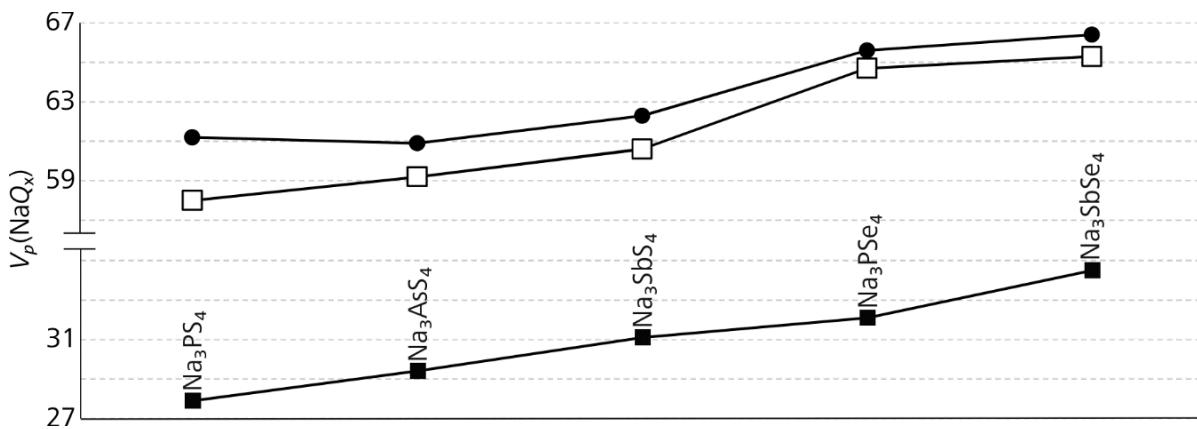


Abb. 153: In den tetragonalen Phasen Na_3PnQ_4 -tP16 ist das Volumen der Na_1Q_6 -Oktaeder (=■) nur etwa halb so groß, wie das Volumen der Na_2Q_8 -Motive (=□). Sie nehmen mit steigender Ordnungszahl von Pn bzw. Q zu. Das Volumen der NaQ_8 -Motive (=●) der kubischen Phasen ist für alle Verbindungen größer, als das Volumen der Na_2Q_8 -Motive (=□) der tetragonalen Phasen.

In aktuellen molekular-dynamischen Beschreibungen der Diffusionsmechanismen für Na_3PS_4 -cI16 und Na_3PS_4 -cI16 wird der Einfluss einer Fehlordnung von Na untersucht, die ursprünglich auf eine röntgenographische Untersuchung von *Tanibata et al* zurückgeht. Sie diskutierten eine Fehlordnungsvariante des bisher besprochenen Ti_3VS_4 -Strukturtyps. Darin besetzt Na zu 80% die bekannte 6b-Position und zusätzlich zu 10 % eine 12d-Position (siehe Abb. 154). Das Modell wurde aus einer *Rietveld*-Analyse einer $\text{CuK}\alpha$ -Messung hergeleitet. Bei der Probe handelte es sich um $94\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$. Es konnte jedoch mit der *Rietveld*-Methode nicht nachgewiesen werden, ob und wieviel Si tatsächlich in der analysierten Probe vorhanden war.^[273] Die Autoren deuten aber an, dass die Besetzung der 12d-Lage mit Na womöglich doch durch die geringfügige Substitution von P durch Si induziert wird und es sich bei der Probe nicht um reines Na_3PS_4 -cI16 handelt:

"By comparing the reliability factor of these two models, the model of the $94\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$ crystal showed a lower value for the reliability factor than the model of the Na_3PS_4 crystal, which suggests that some of the phosphorus atoms in cubic Na_3PS_4 were replaced by silicon in the $94\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$ glass ceramic. [...] We, therefore, believe that a partial substitution of silicon for phosphorus in the cubic Na_3PS_4 crystal increased the site-occupancy of Na_2 , and resulted in the enhancement of Na^+ conductivity for the $94\text{Na}_3\text{PS}_4 \cdot 6\text{Na}_4\text{SiS}_4$. [...] The *Rietveld* refinements for synchrotron XRD and neutron diffraction data are needed to clarify more accurate atomic coordinates in the Na_3PS_4 - Na_4SiS_4 electrolytes."^[273]

Dem Hinweis, dass für eine genauere Beschreibung der Verteilung an Na in Na_3PS_4 -cI16 Neutronen- oder Synchrotron-Messungen angefertigt werden müssten, wurde bisher noch nicht nachgegangen. Die neuesten DFT-Berechnungen zu Na_3PS_4 von *de Klerk* und *Wagemaker* kommen aber zu dem Schluss, dass das Strukturmodell von *Tanibata et al* instabil ist. Eine Stabilisierung dieses Modells und Erhöhung der Leitfähigkeit wird aber durch Dotierung mit Halogeniden vorhergesagt.^[288]

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

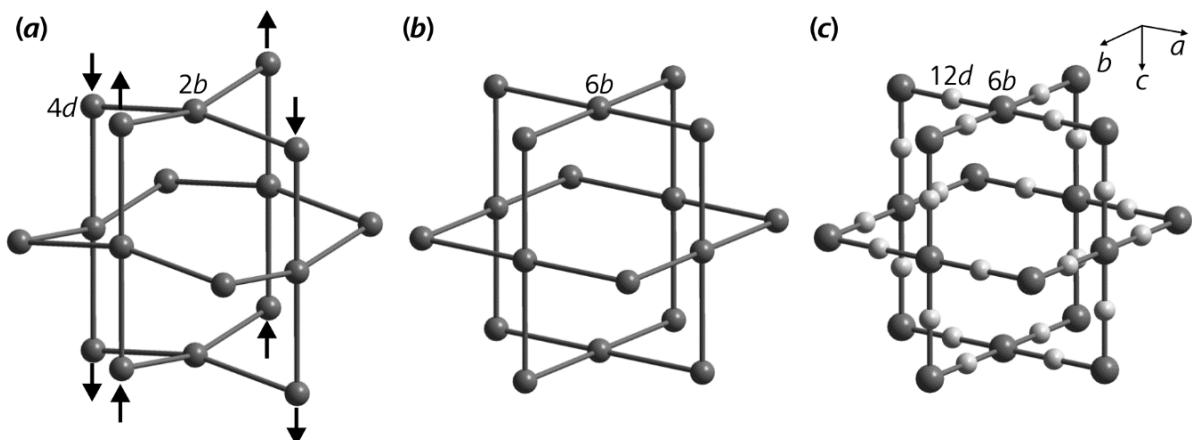


Abb. 154: (a) In Na_3PnQ_4 -*tP16* ist die $\text{Na}(4d)$ -Position gegenüber $2b$ in c -Richtung ausgelenkt. (b) In der unverzerrten kubischen Modifikation besetzt Na ausschließlich eine $6b$ -Lage. (c) *Tanibata et al.* ergänzten dieses Modell für Na_3PS_4 -*cI16* um eine weitere $12d$ und beschrieben eine Fehlordnung der Na -Atome.

Zhu et al. konnten mit *ab initio*-Rechnungen für Na_3PS_4 -*cI16* darlegen, dass die Substitution von P(+V) durch ein (+IV)-wertiges Kation wie Si, Ge oder Sn in einem kleinen Konzentrationsfenster von wenigen mol-% die Besetzung der $12d$ -Lage durch Na begünstigt und damit zu einer extremen Erhöhung der Ionenleitfähigkeit beitragen kann. Allerdings würde eine Dotierung zu einer starken Destabilisierung der kubischen Modifikation führen.^[287]

Bo et al. führten kürzlich eine Neubestimmung der Struktur von Na_3PSe_4 -*cI16* durch. Die *Rietveld*-Analyse von Synchrotron-Daten konnte eine mögliche Fehlordnung ausschließen. Das Strukturmodell entspricht dem Ti_3VS_4 -Typ. Die verfeinerten Strukturdaten stimmen sehr gut mit eigenen Beobachtungen überein. *Ab initio* Rechnungen zeigten jedoch, dass sich mit einer geordneten Struktur nicht die hohen Leitfähigkeiten nicht erklären lassen, die in anderen Arbeiten veröffentlicht wurden.^[285] Sie kamen zu dem Schluss, dass in vorangegangen Arbeiten Defekte in sehr geringem, röntgenographisch nicht nachweisbarem Umfang durch Tiegelmaterial während der Synthese, durch Fremdatome aus dem Material der Kugelmühlen oder leichter Oxidation von Se in die Struktur eingebaut werden und dadurch ein Anstieg der Leitfähigkeit verursacht wird.^[285]

Die *Rietveld*-Verfeinerungen eigener Messungen von Na_3PS_4 -*cI16* und Na_3PSe_4 -*cI16* konvergierten bei Einführung einer Fehlordnung der Na Atome nicht zu sinnvollen Auslenkungsparametern oder Besetzungs faktoren. Ohnehin zeigte die *Fourier*-Karte für die verfeinerten, geordneten Strukturmodelle keine Restelektronendichte auf der $12d$ -Lage, die eine Teilbesetzung durch Na rechtfertigen würde.

13.8 Raman-Spektroskopie zu Li_3PnQ_4 und Li_3PnQ_4

Bisher gibt es nur wenige Berichte über schwingungsspektroskopische Untersuchungen von $M_3\text{PnQ}_4$. Neben Untersuchungen von Gläsern im System $\text{Na}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ von *Bischoff et al.* und Untersuchungen an Na_3PSe_4 -Gläsern durch *Zhang et al.* sind keine weiteren Arbeiten zu diesen Verbindungen bekannt. In den beiden zitierten Artikeln wurde die *cI16*-Modifikation beider Verbindungen untersucht.^[276,289]

Es soll in diesem Abschnitt zum einen der Einfluss der Pnikogene Pn und der Chalkogenide Q auf die Schwingungsfrequenzen ν untersucht werden, und zum anderen inwiefern die Banden durch Verminderung der Punktsymmetrie der PnQ_4 -Tetraeder aufspalten. Für die vorliegenden Verbindungen Na_3PS_4 -*tP16*, Na_3AsS_4 -*tP16*, Na_3SbS_4 -*tP16* und Na_3PSe_4 -*cI16* sowie Na_3SbSe_4 -*cI16* wurden diese dafür unter Ar-Schutzgasatmosphäre in Glaskapillaren gefüllt und abgeschmolzen.

13.8.1 Raman-Spektroskopie zu Na_3PSe_4 -*cI16* und Na_3SbSe_4 -*cI16*

In den kubischen Phasen Na_3PSe_4 -*cI16* und Na_3SbSe_4 -*cI16* besitzen die idealen PSe_4 -Tetraeder T_d -Symmetrie. Darin sind die Moden der symmetrischen Stretschwiegung $\nu_1(A_1)$, der asymmetrischen Stretschwiegung $\nu_3(F_2)$ und der Biegeschwiegungen $\nu_2(E)$ sowie $\nu_4(F_2)$ *Raman*-aktiv.^[65,290] Eine detaillierte Zuordnung dieser Moden zu experimentell gemessenen Schwingungsbanden idealer PS_4 -Tetraeder wurde erstmals durch *Müller et al.* vorgenommen.^[291] Die beiden Valenzschwiegungen $\nu_1(A_1)$ und $\nu_3(F_2)$ wurden einer intensiven Bande bei 416 cm^{-1} und einer schwachen Bande bei 548 cm^{-1} zugeordnet. Den Biegeschwiegungen $\nu_2(E)$ und $\nu_4(F_2)$ wurden die Banden bei 215 cm^{-1} und 270 cm^{-1} zugeordnet.^[291] Der energetische Unterschied zwischen der symmetrischen und asymmetrischen Stretschwiegung ist für tetraedrische Einheiten sehr groß. Die Auslenkung der Schwiegung ν_1^s ist auf Grund stärkerer elektrostatischer Abstoßung zwischen den Q -Anionen gegenüber ν_3^{as} eingeschränkt (siehe Abb. 155).

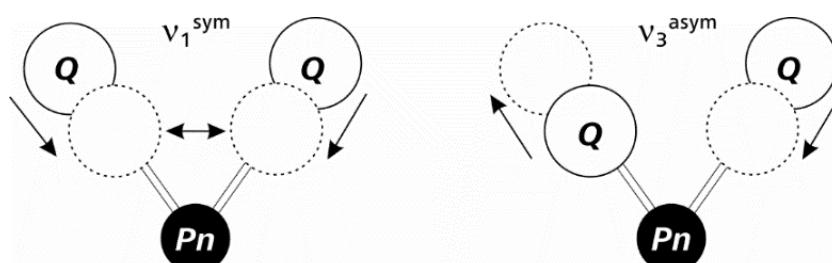


Abb. 155: Während einer symmetrischen Stretschwiegung $\nu_1^{\text{sym}}(\text{Pn}-\text{Q})$ in PnQ_4 -Einheiten verkürzt sich der Abstand zwischen zwei benachbarten Q -Anionen. Während einer asymmetrischen Stretschwiegung $\nu_3^{\text{asym}}(\text{Pn}-\text{Q})$ weichen dagegen benachbarte Q -Anionen einander aus.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Sie beinhaltet daher weniger Energie, weshalb für die untersuchten Verbindungen die Bande von ν_1^{sym} bei niedrigeren Wellenzahlen als ν_3^{as} zu finden ist. Für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ berichteten *Zhang et al.* von Schwingungsbanden, die im Vergleich zu den Banden der PS_4 -Einheiten systematisch zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Die Biegeschwingungen wurden bei $\nu_2(\text{Se-P-Se}) = 145 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4(\text{Se-P-Se}) = 180 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Entgegen älteren Arbeiten beobachteten *Zhang et al.* eine Aufspaltung der Valenzschwingungen $\nu_3(\text{P-Se})$ und $\nu_1(\text{P-Se})$. Der asymmetrischen Strettschwingung wurden zwei Signale bei $\nu_3(\text{P-Se}) = 439 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3'(\text{P-Se}) = 423 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet, während die Banden bei $\nu_1(\text{P-Se}) = 251 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_1'(\text{P-Se}) = 223 \text{ cm}^{-1}$ als symmetrische Strettschwingung interpretiert wurde.^[140] Vor Veröffentlichung der Untersuchungen von *Zhang et al.* wurden eigene Spektren der Verbindungen $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ und Na_3SbSe_4 aufgenommen (siehe Abb. 156).

Für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ wurden für die Biegeschwingungen die gleichen Werte beobachtet, wie sie auch von *Zhang et al.* beschrieben worden sind ($\nu_2(\text{Se-P-Se}) = 145 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4(\text{Se-P-Se}) = 178 \text{ cm}^{-1}$). Ebenso wurde eine Aufspaltung der asymmetrischen Strettschwingung $\nu_3(\text{P-Se})$ beobachtet ($\nu_3(\text{P-Se}) = 439 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3(\text{P-Se})' = 423 \text{ cm}^{-1}$). Im Unterschied zur Arbeit von *Zhang et al.* konnte jedoch für die symmetrische Strettschwingung $\nu_1(\text{P-Se})$ keine Aufspaltung beobachtet werden. Die entsprechende Bande wurde bei $\nu_1(\text{P-Se}) = 224 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Zusätzlich wurden für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ Gitterschwingungen bei 74 und 59 cm^{-1} beobachtet. Wie in $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$, kann auch in $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-cI16}$ eine Aufspaltung der asymmetrischen Strettschwingung ν_3^{as} beobachtet werden (268 cm^{-1} , 255 cm^{-1}). Außerdem spaltet auch das Signal für die symmetrische Strettschwingung ν_1^{s} auf (216 cm^{-1} , 204 cm^{-1}).

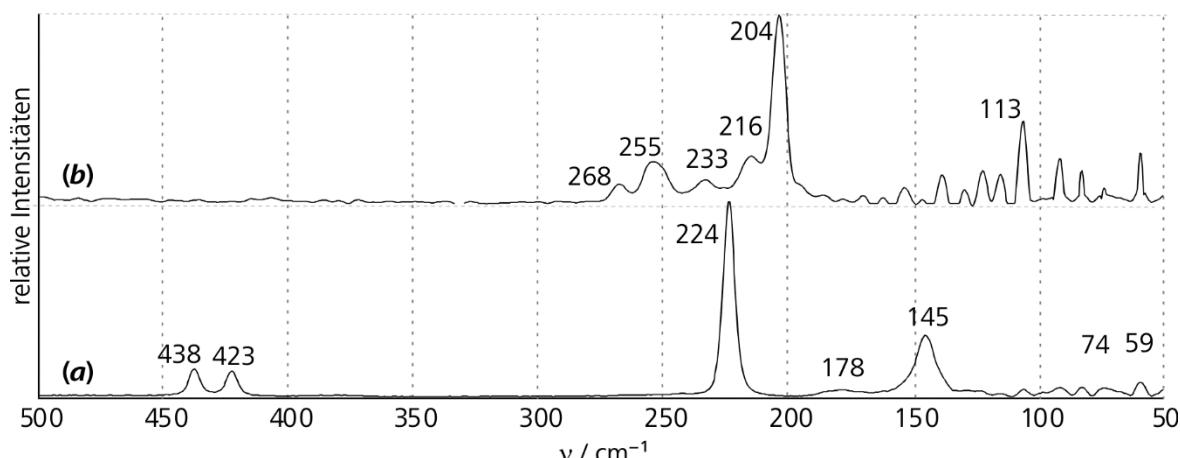


Abb. 156: (a) $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ zeigt einen wesentlich größeren energetischen Unterschied zwischen den symmetrischen (438 und 423 cm^{-1}) und asymmetrischen Strettschwingungen (224 cm^{-1}) als (b) $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-cI16}$ (268 , 255 und 204 cm^{-1}).

Die Bande bei 113 cm^{-1} wurde der Biegeschwingung $\nu_2(\text{Se-Sb-Se})$ zugeordnet. Das Signal bei 233 cm^{-1} konnte nicht zugeordnet werden.

Die gemessenen Signale für $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-cI16}$ (siehe Abb. 156b) zeigen gegenüber $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies kann mit der höheren Masse von Sb gegenüber P begründet werden. Der energetische Unterschied zwischen den Stretschwingungen ν_3^{as} und ν_1^{s} in $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-cI16}$ ist wesentlich geringer als in $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$. Die Banden von $\nu_1^{\text{s}}(\text{P-Se})$ zeigen gegenüber $\nu_1^{\text{as}}(\text{P-Se})$ eine Rotverschiebung von etwa 50 cm^{-1} . Dagegen beträgt die Rotverschiebung von $\nu_3^{\text{s}}(\text{Sb-Se})$ gegenüber $\nu_3^{\text{as}}(\text{Sb-Se})$ mehr als 200 cm^{-1} . Ding *et al* berichteten für das isotype K_3SbSe_4 ähnliches Verhalten. Es zeigt eine Bande der asymmetrischen Stretschwingung ν_3^{as} bei 249 cm^{-1} und der symmetrischen Stretschwingung ν_1^{s} bei 201 cm^{-1} .^[292]

13.8.2 Raman-Spektroskopie zu $\text{Na}_3\text{PnS}_4\text{-tP16}$ ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$)

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel besprochen wurde, sind in Na_3PnS_4 die Abstände $d(\text{Pn-S})$ sowohl in den kubischen als auch in den tetragonalen Phasen gleich. Nur die Winkel $d(\text{S-Pn-S})$ variieren geringfügig zwischen 109.0° und 110.4° . Daher ähneln die gemessenen Spektren der Verbindungen $\text{Na}_3\text{PnS}_4\text{-tP16}$ jenen von $\text{Na}_3\text{PnSe}_4\text{-cI16}$.

Das Spektrum von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ wird dominiert von der Stretschwingung $\nu_1^{\text{s}}(\text{P-S}) = 411 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 157a). Die Banden der asymmetrischen Stretschwingungen befinden sich bei $\nu_3^{\text{as}}(\text{P-S}) = 568 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3^{\text{as}}(\text{P-S})' = 538 \text{ cm}^{-1}$. Die Signale der Biegeschwingungen befinden sich bei $\nu_4(\text{S-P-S}) = 286 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{S-P-S})' = 280 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{S-P-S}) = 216 \text{ cm}^{-1}$. Diese Beobachtungen stimmen mit den Berichten von Bürger und Falius zu $\text{Na}_3\text{PS}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ überein, die für das Hydrat entsprechende Banden der Stretschwingungen bei $\nu_3^{\text{as}}(\text{P-S}) = 550 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_1^{\text{s}}(\text{P-S}) = 420 \text{ cm}^{-1}$ beobachteten. Die Deformationsschwingungen $\nu_4(\text{S-P-S}) = 215 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{S-P-S}) = 167 \text{ cm}^{-1}$ werden allerdings durch Einlagerung von H_2O -Molekülen stark rotverschoben.^[293] Im Vergleich dazu sind die Banden der Raman-Schwingungen in $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$ zu niedrigen Energien verschoben (Abb. 157b). Die Banden der asymmetrischen Stretschwingungen befinden sich bei $\nu_3^{\text{as}}(\text{As-S}) = 434 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3^{\text{as}}(\text{As-S})' = 412 \text{ cm}^{-1}$. Die höchste Intensität zeigt $\nu_1^{\text{s}}(\text{As-S})$ bei 376 cm^{-1} . Die Signale der Biegeschwingungen befinden sich bei $\nu_4(\text{S-As-S}) = 285 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{S-As-S})' = 227 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{S-As-S}) = 178 \text{ cm}^{-1}$.

Im Raman-Spektrum von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ (Abb. 157c) befindet sich die intensive Bande der symmetrischen Stretschwingung $\nu_1(\text{Sb-S})$ bei 367 cm^{-1} .

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

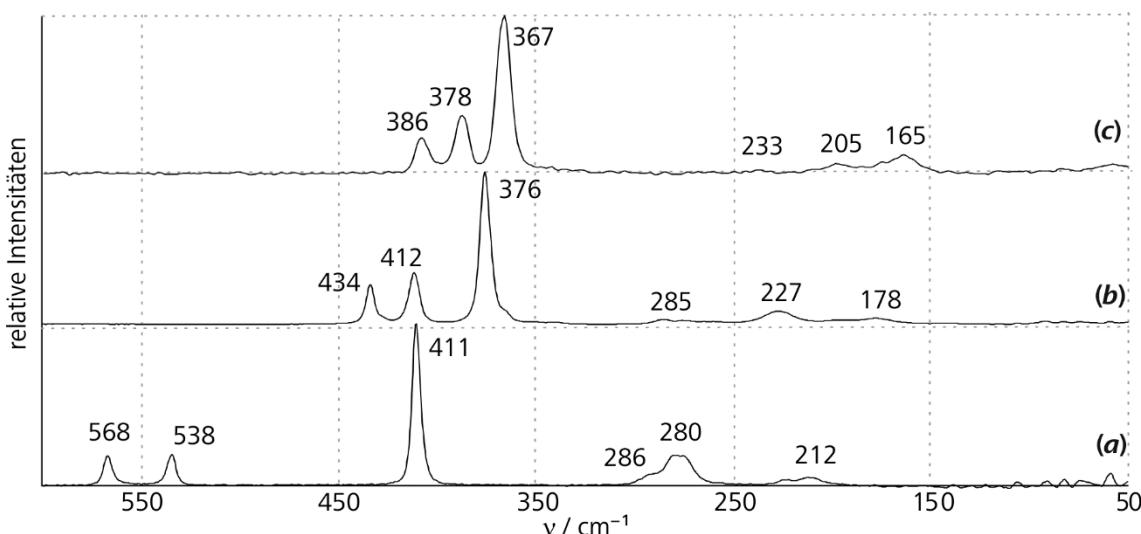


Abb. 157: Die Spektren zeigen für die Folge (a) Na_3PS_4 -*tP16*, (b) Na_3AsS_4 -*tP16* und (c) Na_3SbS_4 -*tP16* eine systematische Rotverschiebung.

Die Biegeschwingungen wurden bei $\nu_4(\text{S-Sb-S}) = 233 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{S-Sb-S})' = 205 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2(\text{S-Sb-S}) = 164 \text{ cm}^{-1}$, die asymmetrischen Streckschwingungen $\nu_3(\text{Sb-S})$ und $\nu_3(\text{Sb-S})'$ bei 388 und 378 cm^{-1} detektiert.

Der Vergleich der Spektren der drei Verbindungen zeigt, dass sich die Banden aller Schwingungen mit zunehmender reduzierter Masse zu niedrigeren Wellenzahlen ν verschieben. Der Unterschied zwischen den Signallagen der Valenzschwingungen $\nu(\text{As-S})$ und $\nu(\text{Sb-S})$ ist allerdings deutlich geringer ($\Delta\nu_3^{\text{as}} = 48 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_1^{\text{s}} = 9 \text{ cm}^{-1}$) als zwischen $\nu(\text{As-S})$ und $\nu(\text{P-S})$ ($\Delta\nu_3^{\text{as}} = 134 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu_1^{\text{s}} = 35 \text{ cm}^{-1}$).

13.8.3 Raman-Spektroskopie zu Li_3AsS_4 -*oP20* und Li_3SbS_4 -*oP20*

Kürzlich konnte *Huber* die Kristallstrukturen von Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4 bestimmen, welche isotyp zu Cu_3AsS_4 sind. Sie kristallisieren in der Raumgruppe $Pmn2_1$. Die Kationen sind darin jeweils von einer schwach verzerrten tetraedrischen Koordinationssphäre aus Schwefelatomen umgeben, welche eine C_{2v} -Symmetrie besitzt. Die Abstände $d(\text{As-S})$ und $d(\text{Sb-S})$ variieren in diesen Verbindungen minimal. Sie betragen zwischen 2.16 und 2.17 Å in Li_3AsS_4 , sowie 2.33 und 2.34 Å in Li_3SbS_4 .^[124] Auf Grund der Isotypie kann man für beide Verbindungen ähnliche Schwingungsspektren erwarten, deren Signallagen lediglich aufgrund des Masseunterschieds zwischen As und Sb verschoben sind. Für die Messung wurden Proben verwendet, die von *Huber* synthetisiert wurden.

Die beiden experimentellen Spektren sind in Abb. 158 dargestellt. Sie unterscheiden sich tatsächlich nur durch eine Blauverschiebung der $\nu(\text{As-S})$ -Schwingungsbanden gegenüber den $\nu(\text{Sb-S})$ -Schwingungsbanden. Die Punktgruppe C_{2v} besitzt 45 Schwingungszustände der

Moden A_1 , A_2 , B_1 und B_2 .^[65] Die Zuordnung der Schwingungen gelingt durch Vergleich eines bereits diskutierten Raman-Spektrums von $\text{TlEu}[\text{PS}_4]$.^[294] Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pnma$. Die PS_4 -Tetraeder besitzen darin ebenfalls C_{2v} -Punktsymmetrie.
[124,294]

Carrillo-Cabrera et al. beobachteten für $\text{TlEu}[\text{PS}_4]$ im Bereich 571 bis 544 cm^{-1} drei Banden der asymmetrischen Stretschwiegung $\nu_3^{\text{as}}(\text{P-S})$. Das stärkste Signal bei 421 cm^{-1} wurde der symmetrischen Stretschwiegung $\nu_1^{\text{s}}(\text{P-S})$ zugeordnet. Die Biegeschwiegung $\nu_4(\text{S-P-S})$ generiert eine breite Bande bei 290 cm^{-1} , während die andere Biegeschwiegung $\nu_2(\text{S-P-S})$ drei Signale zwischen 192 und 140 cm^{-1} erzeugt. Die Banden geringerer Wellenzahlen werden Phononen zugeschrieben.^[294]

Das Spektrum von Li_3AsS_4 (Abb. 158a) zeigt in Analogie zu $\text{TlEu}[\text{PS}_4]$ die drei Banden der asymmetrischen Stretschwiegung $\nu_3^{\text{as}}(\text{As-S})$ bei hohen Wellenzahlen 461, 427 und 419 cm^{-1} . Dominiert wird das Spektrum durch das Signal der symmetrischen Stretschwiegung $\nu_3^{\text{s}}(\text{S-As-S})$ bei 384 cm^{-1} . Bei genauerer Analyse erkennt man bei 353 cm^{-1} ein sehr breites flaches Signal. Außerdem ist für die Banden der Biegemoden ν_4 und ν_2 eine Aufspaltung der Signale von etwa 10 cm^{-1} zu beobachten. Die beiden Signale bei 216 und 204 cm^{-1} werden der Biegemode ν_4 zugeordnet. Die weiteren fünf Banden bei 193, 181, 165, 154 und 140 cm^{-1} gehören der Biegemode ν_2 an. Die Gitterschwiegungen δ_{Gitter} konnten unterhalb von 106 cm^{-1} detektiert werden. Im Spektrum von $\text{TlEu}[\text{PS}_4]$ sind die Banden der Biegeschwiegungen allgemein sehr breit. Möglicherweise konnte daher eine Aufspaltung dieser Moden nicht beobachtet werden.^[294]

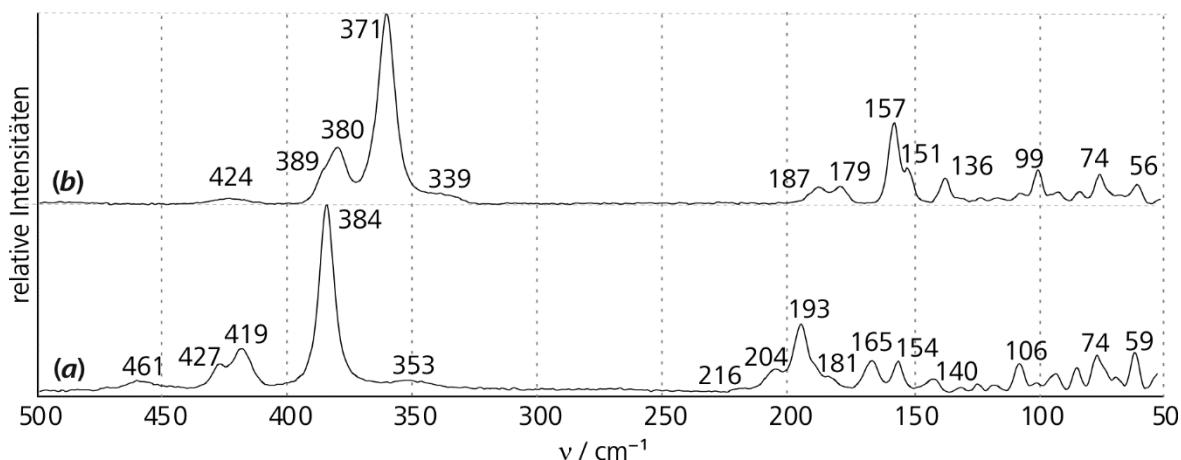


Abb. 158: Die gemessenen Raman-Banden für (a) Li_3AsS_4 und (b) Li_3SbS_4 zeigen wegen Isotypie ein ähnliches Intensitätsverhältnis. Das Spektrum von Li_3SbS_4 ist gegenüber den Li_3AsS_4 Banden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Tab. 75: Die gemessenen Schwingungsmoden der Valenzschwingungen ν_3 und ν_1 , der Deformationsschwingungen ν_4 und ν_2 sowie den Gittermoden δ_{Gitter} in Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4 im Vergleich zu Banden von $\text{TiEu[PS}_4]$ ^[294]

Mode	$\text{TiEu[PS}_4]$ ^[294]	Li_3AsS_4	Li_3SbS_4
$\nu_3(B_1)$	571	461	424
$\nu_3(A_1)$	560	427	389
$\nu_3(B_2)$	544	419	380
$\nu_1(A_1)$	421	384, 353	371, 339
$\nu_4(B_1)$	290	216, 204	187, 179
$\nu_2(B_2)$	265	193, 181	157, 151
$\nu_2(A_1)$	251	165, 154	-
$\nu_2(A_2)$	217	140	136
δ_{Gitter}	95	106, 74, 49	99, 74, 56

Die asymmetrischen Strettschwingungen $\nu_3^{\text{as}}(\text{As-S})$ in Li_3AsS_4 sind im Vergleich zu $\nu_3^{\text{as}}(\text{P-S})$ in $\text{TiEu[PS}_4]$ um 110 cm^{-1} rotverschoben. Die symmetrische Strettschwingung $\nu_1^{\text{s}}(\text{As-S})$ zeigt gegenüber $\nu_1^{\text{s}}(\text{Sb-S})$ nur eine Blauverschiebung von 37 cm^{-1} .

Eine noch stärkere Verschiebung der Signale zu niedrigeren Wellenzahlen wurde für Li_3SbS_4 ermittelt (Abb. 158b). Die energiereicheren Moden der $\nu_3^{\text{as}}(\text{Sb-S})$ befinden sich bei 424 , 389 und 380 cm^{-1} , gefolgt von $\nu_1^{\text{s}}(\text{Sb-S})$ bei 371 cm^{-1} . Analog zu Li_3AsS_4 erscheint im Abstand von etwa 30 cm^{-1} eine schwache, sehr breite Bande bei 339 cm^{-1} . Außerdem wurden zwischen 187 und 136 cm^{-1} den einzelnen Biegemoden $\nu_4(B_1)$ und $\nu_2(B_2)$ zwei Banden zugeordnet. Die Gittermoden δ_{Gitter} befinden sich unter 100 cm^{-1} (99 , 74 , 56 cm^{-1}).

Die Strettschwingungen $\nu(\text{As-S})$ und $\nu(\text{Sb-S})$ in Li_3AsS_4 und Li_3SbS_4 zeigen etwa die gleichen *Raman*-Verschiebungen, wie in $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$. Dies deckt sich mit der Kenntnis, dass sich die AsS_4 - und SbS_4 -Tetraeder in den Li- und Na-Verbindungen kaum in Bindungsabständen oder Winkeln unterscheiden. Nur die Biegeschwingungen sind in den Na-Verbindungen deutlich energieärmer als in den entsprechenden Li-Verbindungen, da Na die Struktur weitert und somit die Biegeschwingungen begünstigt.

13.8.4 Raman-Spektroskopie zu $\text{Na}_3\text{PnQ}_4\text{-tP16}$ und weiteren Thiophosphaten

Zu Beginn dieser Arbeit war Na_3PS_4 die einzige bekannte Verbindung im ternären System Na-P-S. Es konnten zwei weitere schwefelreiche Verbindungen dargestellt werden, deren Strukturen inzwischen von *Kuhn et al* veröffentlicht sind.^[295] In dieser Arbeit sollen die bereits bekannten strukturellen Erkenntnisse um *Raman*-spektroskopische Untersuchungen erweitert werden und mit den spektroskopischen Untersuchungen von Na_3PS_4 und weiteren Ergebnissen einer älteren Arbeit von *Rödl* zu P_2S_7 verglichen werden.^[296]

Wie in Na_3PS_4 wird P in $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und P_2S_7 tetraedrisch von S koordiniert. Allerdings variieren die Abstände $d(\text{P-S})$ in diesen Verbindungen bei Raumtemperatur stärker als in Na_3PS_4 . In $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ wurden sechs unterschiedliche Abstände $d(\text{P-S})$ zwischen 1.975 und 2.149 Å beobachtet.^[295] Die Abstände $d(\text{P-S})$ in den beiden Modifikationen von P_2S_7 sind etwas kürzer (1.917 Å bis 2.122 Å).^[296] Der Abstand $d(\text{P-S}) = 2.050$ Å in $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ befindet sich damit im Mittel. Während in Na_3PS_4 die PS_4 -Einheiten isoliert vorliegen, sind sie in $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ über gemeinsame Kanten zu P_2S_6 -Dimeren verknüpft. Ebenfalls über eine gemeinsame Kante sind je zwei PS_4 -Einheiten in P_2S_7 verknüpft. Diese P_2S_6 -Einheiten werden über ein S-Atom zu P_2S_7 -Polymere verbrückt.^[295,296] Eine strukturelle Ausnahme stellt die Koordination von P in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ dar, welches P_2 -Hanteln enthält. Die beiden P-Atome werden jeweils dreifach von S koordiniert. Der Abstand $d(\text{P-S})$ beträgt zwischen 2.021 und 2.026 Å. Diese P_2S_6 -Einheiten werden durch NaS_6 -Oktaeder voneinander separiert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$, womit die P_2S_6 -Einheiten der C_{2h} -Punktgruppe angehören.^[295] Das Spektrum von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ist in Abb. 159b dargestellt. Es ähnelt größtenteils dem Spektrum von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ (Abb. 159a).

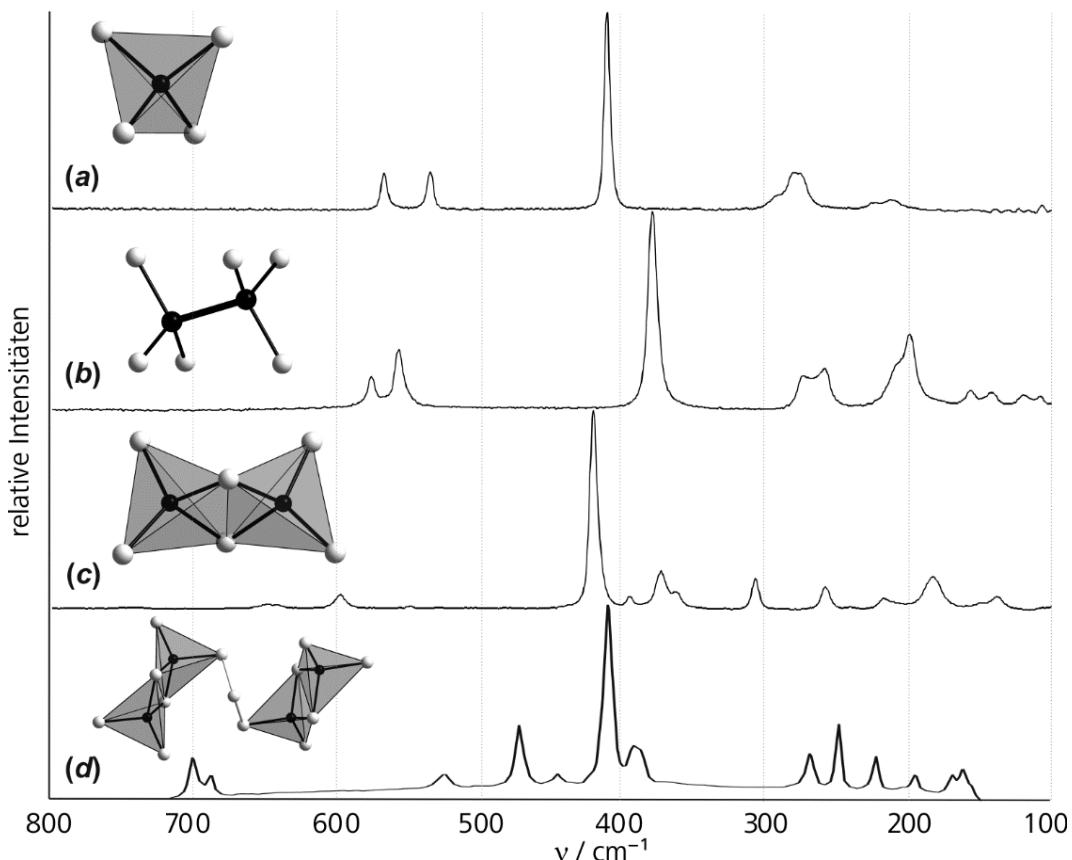


Abb. 159: Die Raman-Spektren von (a) $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$, (b) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, (c) $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und (d) P_2S_7 . Letzteres ist einer Arbeit von Rödl entnommen.^[296] Die Raman-aktiven Baueinheiten sind jeweils über den zugehörigen Spektren abgebildet.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

Die Zuordnung der *Raman*-aktiven Moden für P_2S_6 wurde in der Literatur bereits für $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{S}_6$ vorgenommen.^[293,297] Die asymmetrischen Strettschwingungen ν_3^{as} befinden sich bei 576 und 557 cm^{-1} . Sie sind etwas energiereicher als in Na_3PS_4 -*tP16*. Dagegen ist die Bande der symmetrischen Strettschwingungen im Vergleich zu Na_3PS_4 -*tP16* deutlich rotverschoben. Sie befindet sich bei $\nu_1^{\text{s}} = 379 \text{ cm}^{-1}$. Die Biegeschwingungen ν_4 (273 und 258 cm^{-1}) und ν_2 (206 und 199 cm^{-1}) sind ebenfalls gegenüber entsprechenden Schwingungen in Na_3PS_4 -*tP16* leicht rotverschoben. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass in der P_2S_6 -Einheit die Schwingungen sterisch stärker eingeschränkt werden, als in einem isolierten PS_4 -Tetraeder. Das Spektrum von $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ist in Abb. 159b dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$. Die P_2S_6 -Dimere besitzen ebenfalls eine C_{2h} -Punktsymmetrie. Die Zuordnung kann entsprechend $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ vorgenommen werden. Eine Zuordnung von *Raman*-Banden wurde bereits für $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$ vorgenommen und zugehörige Spektren berechnet.^[298,299]

Tab. 76: Die Zuordnung der gemessenen Banden für Na_3PS_4 -*tP16*, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ im Vergleich zu P_2S_7 .^[296]

D_{2d}	Na_3PS_4	C_{2h}	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$	D_{2h}	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$	C_{2h}	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$	α -/ β - P_2S_7
$\nu_3(B_1)$	568 538	$\nu_3(A_g)$	576 557	$\nu_3(B_{2g})$ $\nu_3(B_{3g})$ $\nu_3(A_g)$	492 479 463		649 643 598	703 690
							$\nu(\text{S-S-S}) \rightarrow$	527, 475, 449
$\nu_1(A_1)$	411	$\nu_1(A_g)$	379	$\nu_1(A_g)$	223	$\nu_1(A_g)$	421	413
						$\nu(\text{ring})$	395, 373, 363	396, 391
$\nu_4(B_2)$	286 280	$\nu_4(A_g)$ $\nu_4(B_g)$	273 258	$\nu_4(A_g)$ $\nu_4(B_{3g})$	164 152	$\nu_4(A_g)$ $\nu_4(B_g)$	307 258	273 253
$\nu_2(E)$	222 216	$\nu_2(B_g)$ $\nu_2(A_g)$	206 199	$\nu_2(B_{1g})$ $\nu_2(B_{2g})$	112 103	$\nu_2(B_g)$ $\nu(\text{ring})$	217 183	227 199
δ_{Gitter}	-	δ_{Gitter}	156, 141, 118, 106, 92, 73, 58	δ_{Gitter}	-	δ_{Gitter}	148, 138, 78, 60	174, 166

Die asymmetrischen Streckschwingungen ν_3^{as} sind deutlich energiereicher (649, 643, 598 cm^{-1}) als in den anderen Thiophosphaten. Die Bande der symmetrischen Streckschwingung ν_3^{s} befindet sich bei 421 cm^{-1} und stimmt damit in etwa der Schwingung ν_1^{s} in $\text{Na}_3\text{PS}_4-t\text{P}16$ überein. Die Biegeschwingungen ν_4 (307 und 258 cm^{-1}) und ν_2 (217 und 183 cm^{-1}) unterscheiden sich ebenfalls wenig von entsprechenden Schwingungen in $\text{Na}_3\text{PS}_4-t\text{P}16$. Der größte Unterschied zwischen den Spektren beider Verbindungen sind die zusätzlichen Schwingungen $\nu_1(\text{Ring})$ innerhalb des S-P-S-P-Rings bei 395, 373 und 363 cm^{-1} sowie bei 183 cm^{-1} . Diese beobachtete *Rödl et al.* auch im Spektrum für P_2S_7 bei 396 und 391 cm^{-1} (Abb. 159d). Der Vergleich mit dem Spektrum von P_2S_7 zeigt, dass für P_2S_7 drei zusätzliche Banden bei 527, 475, 449 cm^{-1} generiert werden, die den Schwingungen $\nu(\text{S-S-S})$ innerhalb der S_3 -Kette zugeordnet werden können.^[296] Außerdem zeigt Abb. 159, dass die Frequenz der asymmetrischen Streckschwingungen mit abnehmender Konzentration an Na steigt.

13.8.5 Raman-Spektroskopie zu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$

Von der Verbindung $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, die erstmals von *Knaust* und *Dorhout* beschrieben wurde, existiert ebenfalls noch keine Raman-spektroskopische Untersuchung.^[300] Darin sind wie in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ P₂-Hanteln enthalten, wobei jeder Phosphor dreifach im Abstand von $d(\text{P-Se}) = 2.021 \text{ \AA}$ koordiniert wird. Dieser Abstand ist um 0.03 \AA kürzer als in $\text{Na}_3\text{PSe}_4-c\text{I}16$. Die drei Banden der symmetrischen Streckschwingungen ν_3^{as} befinden sich zwischen 492 und 463 cm^{-1} , die intensive Bande der symmetrischen Streckschwingung ν_3^{s} bei 223 cm^{-1} . Bei niedrigeren Wellenzahlen befinden sich die Banden der Biegeschwingungen ν_4 (164 und 152 cm^{-1}) und ν_2 (112 und 103 cm^{-1}). Wie bei den Thiophosphaten zeigt auch $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ energiereichere ν_3^{as} -Schwingungen als Na_3PSe_4 , während sich die Lage der ν_1^{s} -Bande in beiden Verbindungen kaum unterscheidet.

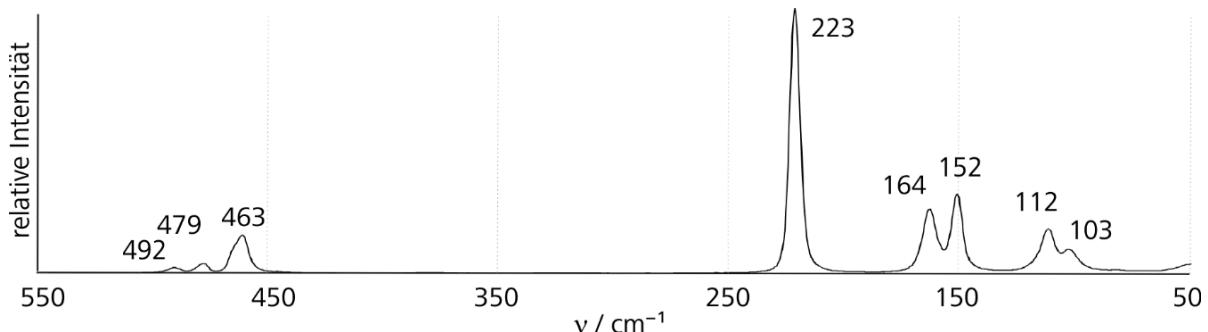


Abb. 160: Das Raman-Spektrum von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ zeigt ähnliche Schwingungsenergien wie $\text{Na}_3\text{PSe}_4-c\text{I}16$.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

13.9 Thermische Analysen von Na_3PnQ_4

Die drei Proben der Verbindungen Na_3PS_4 , Na_3AsS_4 und Na_3SbS_4 in der tetragonalen Modifikation und Na_3PSe_4 sowie Na_3SbSe_4 in der kubischen Modifikation wurden unter Ar-Schutzgas in SiO_2 -Kapillare gefüllt. Die Kapillaren wurden evakuiert und anschließend abgeschmolzen. Die Proben wurden zwei Messzyklen unterworfen, welche den Temperaturbereich zwischen 295 und 775 K berücksichtigten. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen für jede Messung 5 K / min.

Für die schwefelhaltigen Proben konnten in den Temperaturbereichen, in denen bei röntgenographischen Untersuchungen strukturelle Umwandlungen beobachtet wurden, keine thermischen Effekte registriert werden. Dies deckt sich mit Arbeiten von *Jansen* und *Henseler* zu Na_3PS_4 .^[15] Eine mögliche Begründung ist, dass sich die Gitterenergien der kubischen und tetragonalen Modifikationen kaum unterscheiden. Für Na_3PS_4 berechneten *Bo et al* etwa einen energetischen Unterschied von 0.8 meV pro Atom. Dies liegt damit im Fehlerbereich der verwendeten *DFT*-Methode.^[285] Die einzigen thermischen Effekte einer jeder Kurve lagen weit über den Umwandlungstemperaturen T_{umw} . Die Onset-Punkte der exothermen Effekte in den Abkühlkurven wurden dabei als Kristallisationspunkte interpretiert. Entsprechend wurden die Onset-Punkte der endothermen Effekte als Schmelzpunkte der Verbindungen gedeutet. Die Werte der zweiten Zyklen sind in Tab. 77 zusammengestellt.

Tab. 77: Die Schmelzpunkte T_{smp} / K und Kristallisationspunkte T_{kris} / K der Verbindungen Na_3PnQ_4 .

Verbindung	T_{smp} (Zyklus II) / K	T_{kris} (Zyklus II) / K
Na_3PSe_4	-	867
Na_3AsS_4	763	743
Na_3PS_4	793	686
Na_3SbSe_4	818	683
Na_3SbS_4	883	795

13.10 Impedanzmessungen zu Na_3PnQ_4

Die Proben von Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$) wurden innig unter Ar-Schutzgasatmosphäre gemörsert. Die Pulver wurden zu Tabletten gepresst, welche eine Dichte $\rho_{\text{exp}} > 0.90 \rho_{\text{cal}}$ besaßen. Einzig die Tabletten der Verbindungen Na_3AsS_4 bzw. Na_3SbSe_4 konnten trotz mehrfachen Versuchen nur auf einen Faktor 0.898 bzw. 0.879 der kristallographischen Dichte ρ_{cal} gepresst werden. Für die Verbindungen Na_3PnS_4 konnte beobachtet werden, dass sich bei Verwendung von Au als Kontaktierungsmaterial während der Impedanzmessungen die Kontaktfläche der Au-Plättchen schwarz verfärbten. Dies deutet auf die Bildung von Goldsulfid und die oberflächliche Zersetzung der Probe hin. Die folglich zunehmenden Kontaktwiderstände führten zu einer systematischen Erhöhung der Realwiderstände Z' in den Nyquist-Plots. Aus diesem Grund wurden alle Messungen mit einer Pt-Kontaktierung durchgeführt. Die Anregungsspannung betrug standardmäßig 50 mV. Als Messfrequenzen wurde der Bereich $300 \text{ mHz} \leq \omega \leq 1 \text{ MHz}$ gewählt.

13.10.1 Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{PS}_4-t\text{P16}$

Für die Verbindung Na_3PS_4 wurde ein Temperaturbereich von 295 K bis 588 K untersucht. Die Spektren unterhalb 375 K zeigten mehrere Phasensprünge und blieben daher unberücksichtigt. In den restlichen 22 Spektren zeigten die Impedanz und die Phase ein stetiges Verhalten im Bereich 300 mHz bis 10 KHz (siehe Abb. 161). Zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens der Probe wurde ein Ersatzschaltbild gewählt, welches aus zwei seriell geschalteten Teilschaltbildern besteht. Jedes dieser Teilschaltbilder entspricht einer Parallelschaltung aus einem *ohmschen* Widerstand und einem *CPE*-Element. Die Signifikanz einer dieser Widerstände (R_b) fällt stark mit steigender Temperatur ab.

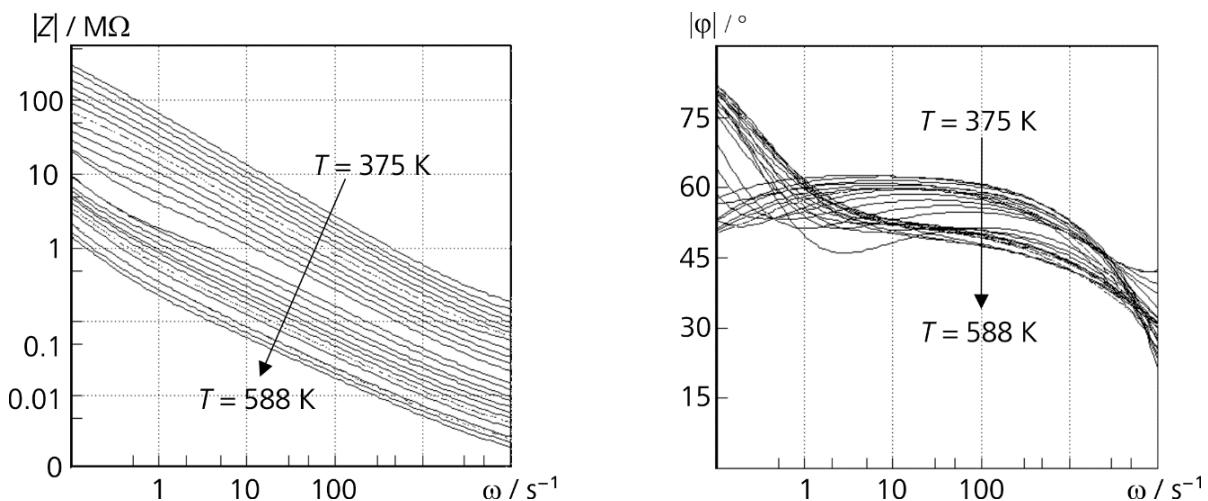


Abb. 161: Die gemessenen Impedanzen Z und Phasen φ von $\text{Na}_3\text{PS}_4-t\text{P16}$ zwischen 375 K und 588 K in Abhängigkeit der Messfrequenz ω .

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

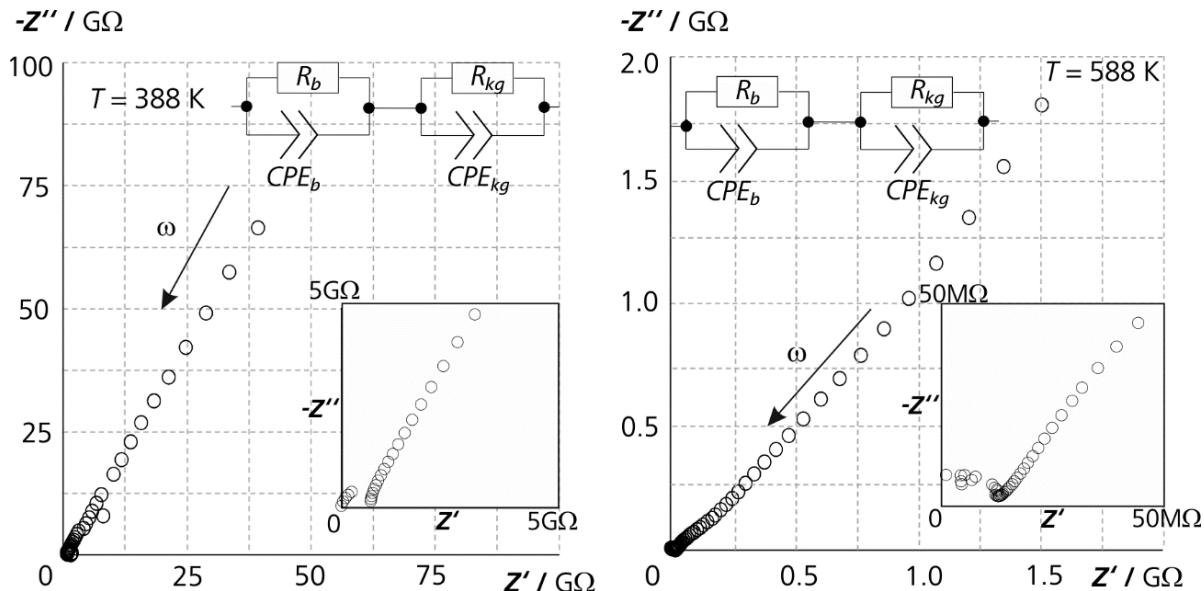


Abb. 162: Die *Nyquist*-Auftragungen für Na_3PS_4 werden über den gesamten Frequenzverlauf ω von einem linearen Zusammenhang zwischen $-Z''$ und Z' bestimmt, der auf einen großen ionischen Beitrag am Ladungstransport hindeutet.

Die *Nyquist*-Auftragungen zeigen schon für 388 K für den gesamten Frequenzbereich einen linearen Verlauf. Daraus können sehr hohe ionische Beiträge am Ladungstransport abgeleitet werden. Der Halbkreis bei hohen Frequenzen, welcher den Bulkwiderstand darstellt, ist hier am Spektrum kaum Anteil. Daher kann der ohmsche Widerstand R_b geringer Signifikanz als Bulkwiderstand interpretiert werden. Der Phasenwinkel α des linearen Abschnitts im *Nyquist*-Plot nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Im *Nyquist*-Plot für 588 K beträgt er etwa 45° . Die Probe zeigt damit *Warburg*-Verhalten. Aus dem Widerstand R_2 kann die spezifische Leitfähigkeit σ_{spez} hergeleitet werden. Sie beträgt $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ für 375 K und steigt bis auf $\sigma_{\text{spez}} = 3.6 \cdot 10^{-1} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 588 K an.

13.10.2 Impedanzspektroskopie an Na_3AsS_4 -*tP16*

Sämtliche Spektren der Verbindung Na_3AsS_4 konnten im Frequenzbereich von 300 mHz bis 100 KHz gefittet werden. Sie wurden im Bereich von 295 bis 570 K gemessen. Die Beiträge des Bulkwiderstandes und die Beiträge des ionischen Ladungstransports am Gesamtwiderstand der Probe wurden unter Verwendung desselben Ersatzschaltbildes ermittelt, wie es bereits für Na_3PS_4 -*tP16* verwendet wurde. Sowohl die *Bode*-Diagramme als auch die *Nyquist*-Auftragungen beider Verbindungen ähneln einander sehr stark (Abb. 163 und Abb. 164). Im Vergleich zu Na_3PS_4 -*tP16* sind die ermittelten Werte σ_{spez} für Na_3AsS_4 -*tP16* deutlich niedriger. Sie betragen $\sigma_{\text{spez}} = 4.9 \cdot 10^{-6} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 375 K und $\sigma_{\text{spez}} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 570 K.

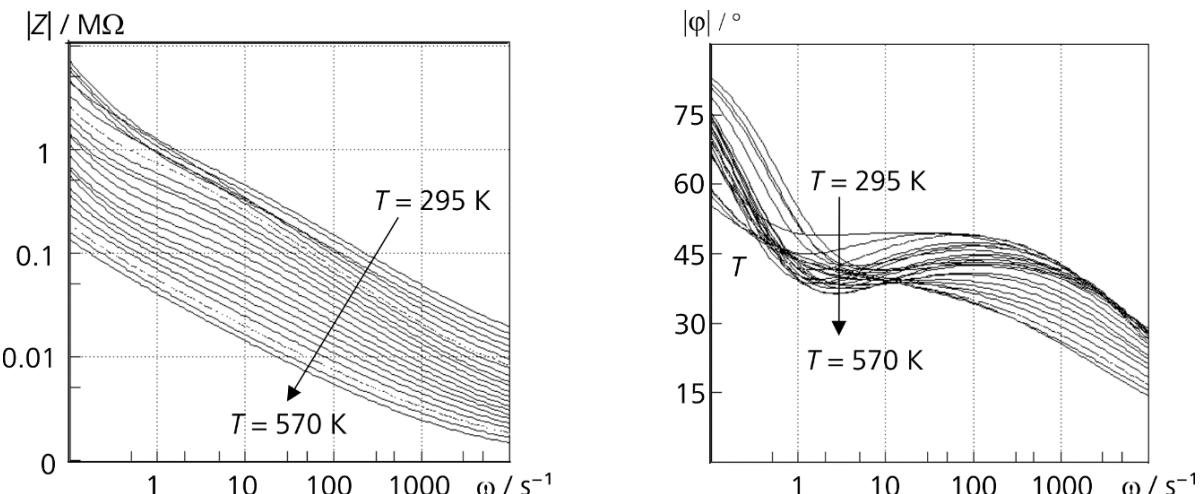


Abb. 163: Die gemessene Impedanz Z von Na_3AsS_4 zeigt im Bereich zwischen 295 K und 570 K ein ähnliches Verhalten wie Na_3PS_4 . Im Frequenzbereich zwischen 500 mHz und 500 Hz beträgt die Phasenverschiebung φ zwischen 35 und 55°, was einem Warburg-Verhalten der Probe entspricht.

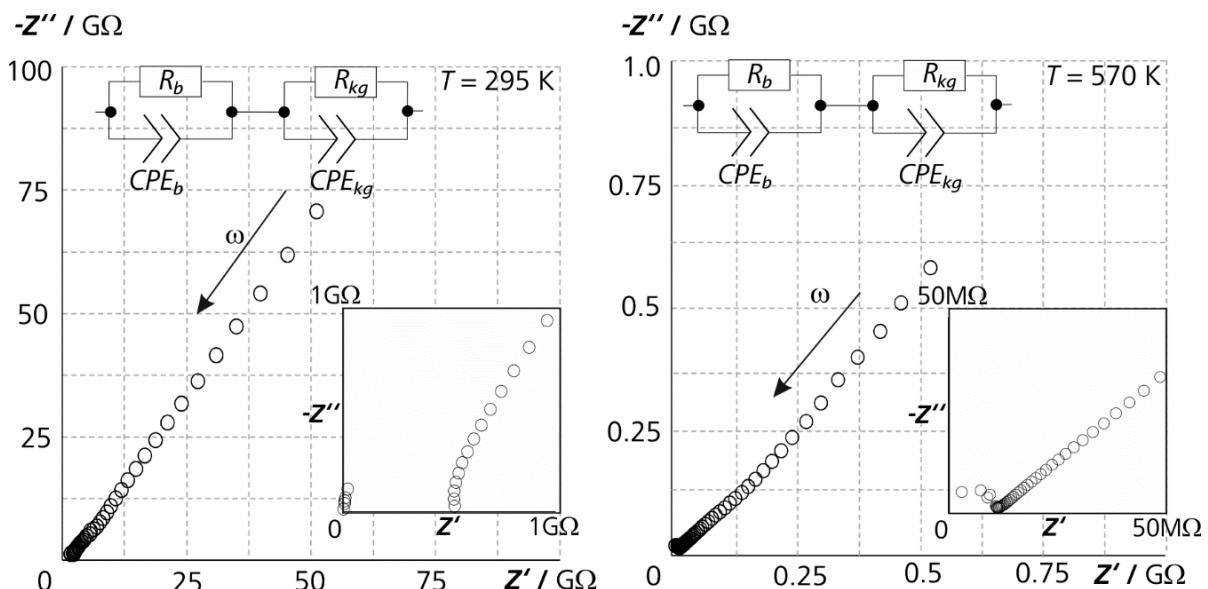


Abb. 164: Sowohl der Nyquist-Plot für 295 K als auch für 570 K wird von einem linearen Verhalten Z' gegenüber Z'' bestimmt, was auf hohe ionische Beiträge zum Ladungstransport schließen lässt.

13.10.3 Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{SbS}_4-t\text{P}16$

Die gemessenen Spektren der Verbindung $\text{Na}_3\text{SbS}_4-t\text{P}16$ zeigen im Vergleich zu den vorangegangenen Messungen deutliche Unterschiede. Zum einen sind die Phasenwinkel φ aller Messungen deutlich kleiner als 45° (siehe Abb. 165b). Sie bilden zwischen 10 Hz und 100 kHz ein Plateau um den Wert $\varphi = 15^\circ$. Bei höheren Temperaturen äußert sich dies in der Nyquist-Auftragung in einem sehr flachen linearen Anstieg von Z' . Außerdem beginnen die Spektren erst bei sehr hohen Realwiderständen Z' (Abb. 166). Zur Beschreibung der Spektren musste aus diesem Grund das Ersatzschaltbild der vorangegangenen Messungen um einen Vorwiderstand R_V erweitert werden.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

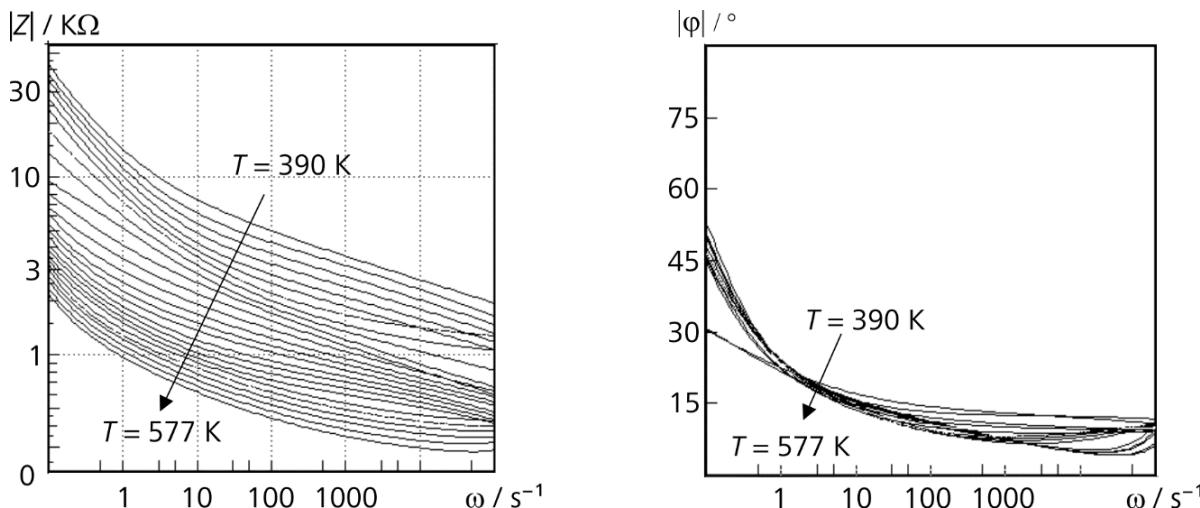


Abb. 165: Die gemessenen Phasenverläufe φ für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ zeigen zwischen 1 Hz und 100 kHz kaum eine Abhängigkeit von der T . φ nimmt zwischen 1 Hz und 1 MHz sehr niedrige Werte an.

Dieser Vorwiderstand kann als Kontaktwiderstand zwischen Pressling und Pt-Plättchen interpretiert werden. Er beträgt bei 390 K etwa $9.2 \cdot 10^6 \Omega$ und fällt mit steigender Temperatur auf $9.2 \cdot 10^5 \Omega$ ab. Die Halbkreise im Nyquist-Plot sind ab etwa 490 K für hohe Frequenzen nicht mehr vollständig gemessen. Sie beschreiben den Bulkwiderstand R_b , welcher dennoch mit einem niedrigen Fehler (maximal 3% bei 577 K) gefittet werden konnte. Aus R_b wurden die spezifischen Leitfähigkeiten σ_{spez} berechnet. Sie reichen von $1.7 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ($T = 390 \text{ K}$) bis $1.5 \cdot 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ($T = 577 \text{ K}$).

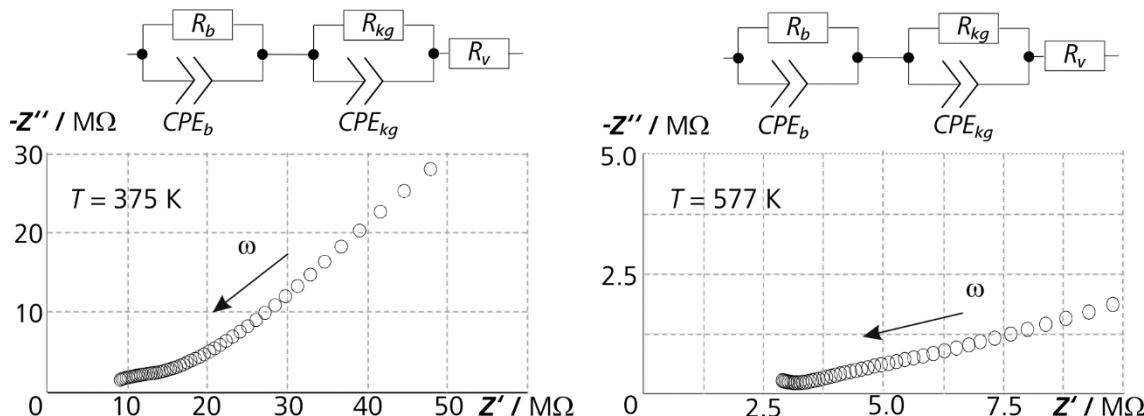


Abb. 166: Die Halbkreise in Nyquist-Auftragungen beginnen erst ab $R_V = 9 \text{ M}\Omega$ ($T = 375 \text{ K}$). Dieser Kontaktwiderstand R_V nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Auflösung der Halbkreise nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab.

13.10.4 Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/16}$

Es wurden Impedanzspektren von $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/16}$ im Bereich von 295 K bis 577 K aufgenommen. Der Einfluss der Messfrequenz nimmt mit steigender Messtemperatur ab. Ab 445 K ist die gemessene Impedanz Z unabhängig von hohen Frequenzen. Ähnliches Verhalten zeigt entsprechend die Phase φ .

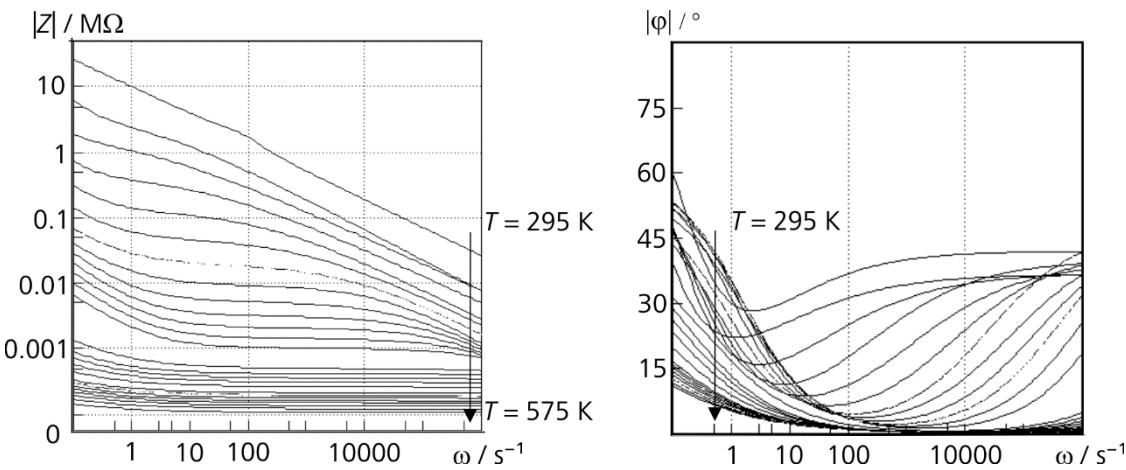


Abb. 167: Die *Bode*-Auftragungen der Impedanz Z und Phase φ für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-c/16}$.

Daraus kann abgeleitet werden, dass die Impedanz der Messanordnung einen *ohmschen* Charakter besitzt. Tatsächlich zeigen die *Nyquist*-Auftragungen einen sehr hohen Vorwiderstand R_V . Bei $T = 577$ K beginnt der Halbkreis, welcher den Bulkwiderstand beschreibt erst bei $R_V = 250$ k Ω . Da der Halbkreis bei Temperaturen unter 390 K nicht mehr aufgelöst wird, ist der Fit des Bulkwiderstandes und des Vorwiderstandes mit einem großen Fehler behaftet. Daher fließen in die Diskussion nur die Messung im Bereich $390 \text{ K} \leq T \leq 577$ K ein. Als Ersatzschaltbild wurden zwei seriell geschaltete Teilschaltbilder gewählt. Ein Teilschaltbild entspricht der Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands und eines *CP*-Element. Der Vorwiderstand R_V wurde in Serie geschaltet. Für $T = 390$ K wurde eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{spez}} = 4.4 \cdot 10^{-5}$ (Ωcm) $^{-1}$ gemessen. Die höchste Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{spez}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$ (Ωcm) $^{-1}$ wurde bei 577 K gemessen.

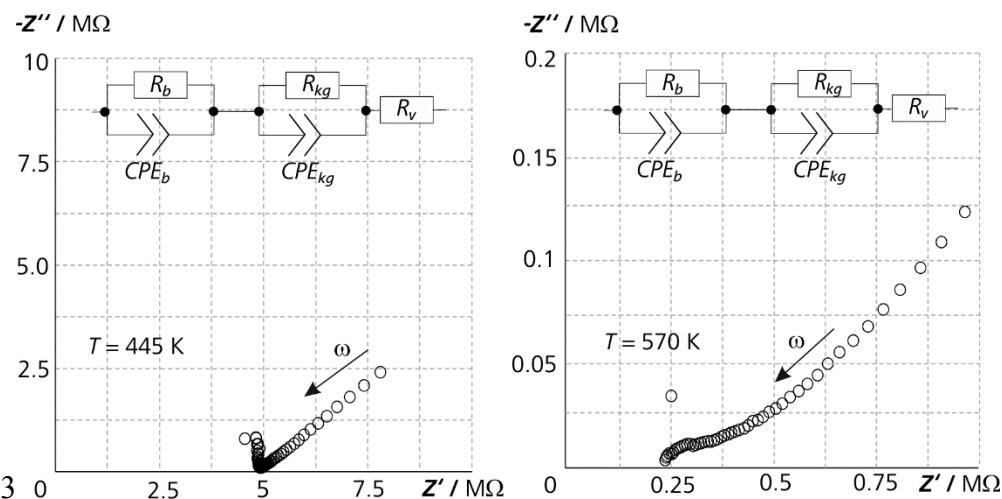


Abb. 168: Wie für Na_3SbS_4 führt ein hoher Kontaktwiderstand R_V zu einer Verschiebung des Halbkreises zu hohen Z' -Werten. Der Wert R_V sinkt mit steigender Temperatur von 5 M Ω ($T = 455$ K) auf 240 K Ω ($T = 570$ K).

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$; $\text{Q} = \text{S, Se}$)

13.10.5 Impedanzspektroskopie an $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-c/16}$

Für $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-c/16}$ wurde das Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 295 K bis 575 K untersucht. Sowohl die Impedanzen als auch die Phasen zeigen im Bereich von 300 mHz bis 1 MHz ein stetiges Verhalten. Im Bereich von 300 mHz bis 1 Hz beträgt die Phasenverschiebung φ im betrachteten Temperaturbereich zwischen 50° und 30° . Dies deutet darauf hin, dass schon bei Raumtemperatur Ionendiffusion am Ladungstransport beiträgt. Diese Vermutung bestätigt die Nyquist-Auftragung für $T = 295$ K, welche von einem linearen Bereich bestimmt wird. Der Anteil des Halbkreises, welcher den Bulkwiderstand beschreibt ist, dagegen sehr gering. Dieser Bereich wird mit einem Modellschaltbild gefüllt, welches aus zwei seriell geschalteten Teilschaltbildern besteht. Die beiden Teilschaltbilder entsprechen einer Parallelschaltung aus einem *ohmschen* Widerstand und einem CP-Element. Mit steigender Temperatur ist zu beobachten, dass der Halbkreis im Nyquist-Plot schwächer aufgelöst wird und der Kontaktwiderstand ansteigt. Dieser Kontaktwiderstand wird ab 395 K als seriell geschalteter Vorwiderstand im Ersatzschaltbild berücksichtigt. Aus dem Fit der Ersatzschaltbilder erhält man für $T = 295$ K eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{spez}} = 2.0 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Die spezifische Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur auf bis zu $\sigma_{\text{spez}} = 6.4 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ ($T = 580$ K).

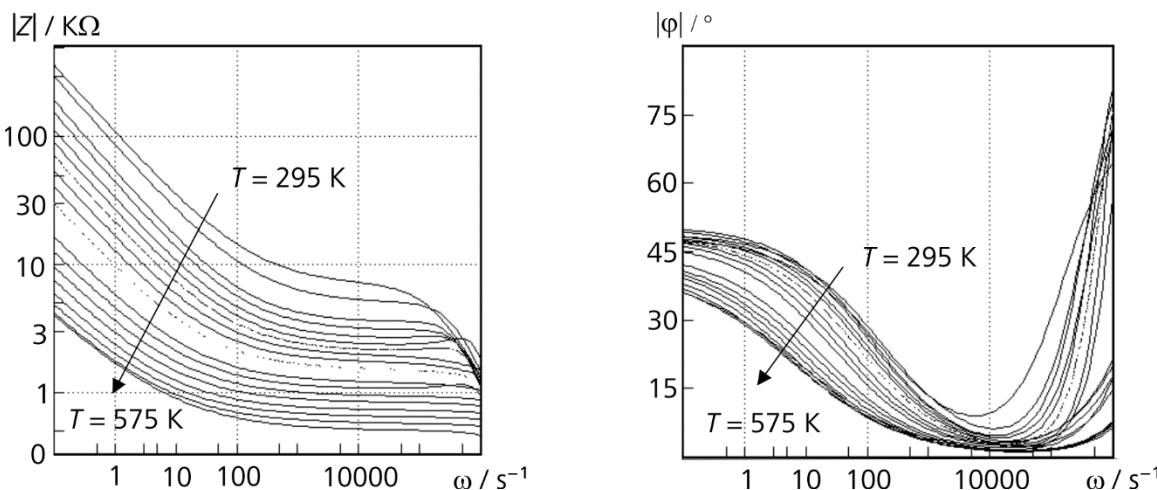


Abb. 169: Die *Bode*-Diagramme der Impedanz und Phase für $\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-c/16}$.

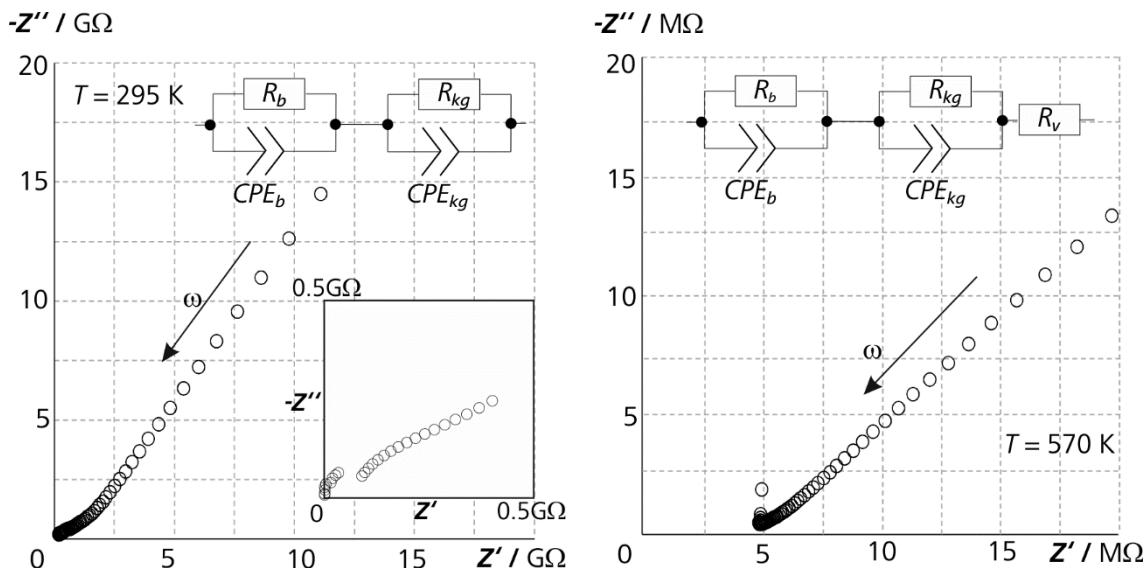


Abb. 170: Der Halbkreis im Nyquist-Diagramm von Na_3SbSe_4 beginnt bei einer Messtemperatur von 295 K im Ursprung. Mit steigender Temperatur nimmt die Auflösung des Halbkreises ab. Der Steigung des linearen Abschnitts und damit der Phasenwinkel sinken auf 45° ab, was einem Warburg-Verhalten der Probe entspricht.

13.10.6 Vergleich der Ionenleitfähigkeiten und Aktivierungsenergien von Na_3PnQ_4

Die in den impedanzspektroskopischen Untersuchung ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten σ_{spez} sind als *Arrhenius*-Auftragungen in Abb. 171 gegenüber gestellt. Für einige Verbindungen konnte das Bulkverhalten bzw. R_b und CPE_b nicht für Raumtemperatur bestimmt werden, da die entsprechenden Halbkreise bei hohen Frequenzen nicht vollständig erfasst werden konnten. Daher wurden für die Verbindungen $\text{Na}_3\text{PS}_4-t\text{P}16$, $\text{Na}_3\text{PSe}_4-c\text{I}16$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4-t\text{P}16$ die spezifische Leitfähigkeit über die *Arrhenius*-Gleichung für Raumtemperatur berechnet.

Die höchste spezifische Leitfähigkeit von $2.9 \cdot 10^{-1}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ wurde für $\text{Na}_3\text{PS}_4-t\text{P}16$ bei 570 K gemessen. Für 295 K wurde ein Wert von $6.2 \cdot 10^{-4}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ berechnet. Die Aktivierungsenergie beträgt 0.35 eV.

Die nächsthöchsten spezifischen Leitfähigkeiten wurden von den kubischen-Phasen erzielt. Für $\text{Na}_3\text{SbS}_4-c\text{I}16$ wurde bei 570 K $\sigma_{\text{spez}} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ gemessen. Die Aktivierungsenergie beträgt 0.22 eV. $\text{Na}_3\text{PSe}_4-c\text{I}16$ zeigt eine ähnliche Aktivierungsenergie von 0.25 eV. Die Verbindung zeigt geringere Leitfähigkeit als $\text{Na}_3\text{SbS}_4-c\text{I}16$. Für 570 K wurde ein Wert von $\sigma_{\text{spez}} = 3.3 \cdot 10^{-3}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ berechnet. Für 295 K beträgt $\sigma_{\text{spez}} 8.5 \cdot 10^{-5}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$. $\text{Na}_3\text{SbSe}_4-c\text{I}16$ zeigt mit 0.2 eV ebenfalls eine Aktivierungsenergie, wie sie bereits für die kubische Phasen $\text{Na}_3\text{PSe}_4-c\text{I}16$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4-c\text{I}16$ ermittelt wurden. Allerdings sind die spezifischen Leitfähigkeiten σ_{spez} mit $2.5 \cdot 10^{-4}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 570 K und $4.0 \cdot 10^{-5}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ von schon $\text{Na}_3\text{SbSe}_4-c\text{I}16$ deutlich niedriger als für $\text{Na}_3\text{PSe}_4-c\text{I}16$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4-c\text{I}16$.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P, As, Sb}; \text{Q} = \text{S, Se}$)

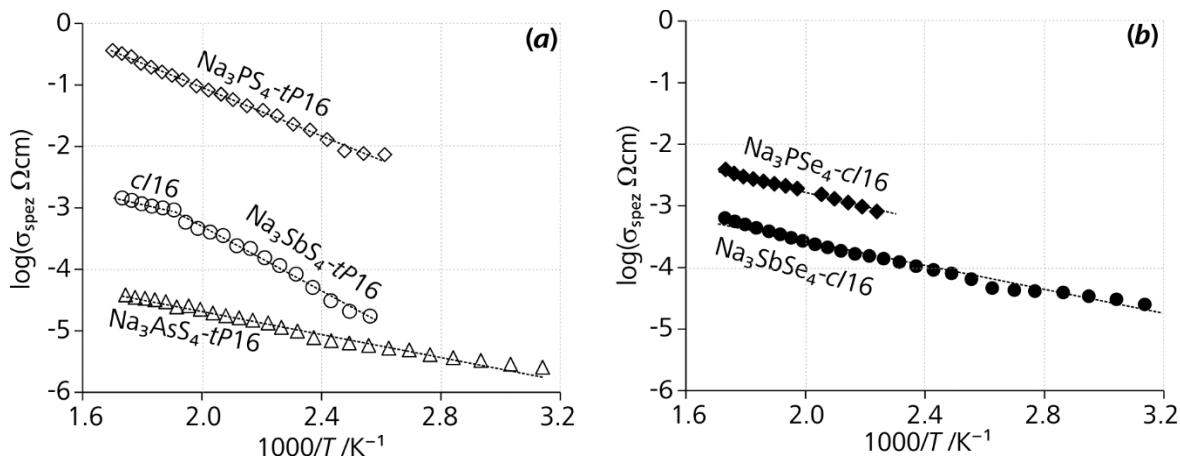


Abb. 171: Die Arrhenius-Auftragungen der spezifischen Leitfähigkeiten σ_{spez} der Verbindungen (a) Na_3PnS_4 und (b) Na_3PnSe_4 .

Im Arrhenius-Plot von Na_3SbS_4 ist deutlich der Phasenübergang $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-cI16} \leftrightarrow \text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ bei 515 K zu erkennen, da $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ mit 0.55 eV eine doppelt so hohe Aktivierungsenergie besitzt wie die kubische Phase. Für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ wurde für Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von $8.7 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ berechnet.

Die niedrigsten spezifischen Leitfähigkeiten im Bereich $295 \text{ K} \leq T \leq 570 \text{ K}$ wurden für Na_3AsS_4 gemessen. Sie verlaufen von $2.6 \cdot 10^{-6}$ bis $3.9 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Die Aktivierungsenergie ist allerdings mit 0.19 eV von allen Verbindungen die Niedrigste. Bis auf die Aktivierungsenergien von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ befinden sich alle Aktivierungsenergien im Bereich zwischen 0.19 und 0.25 eV. Der Wert von 0.35 eV stimmt gut mit dem Ergebnis von Jansen und Henseler überein (0.40 eV).^[15] Für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ wurde von Zhang et al mit 0.25 eV ebenfalls eine ähnliche Aktivierungsenergie ermittelt.^[276] Kürzlich berichteten Zhang et al von einer nichtstöchiometrischen, strukturverwandten Verbindung der Zusammensetzung $\text{Na}_{2.8}\text{SbS}_4\text{-tP16}$, welche eine Aktivierungsenergie von $E_A = 0.25 \text{ eV}$ besitzt.^[301]

Tab. 78: Gemessene spezifische Leitfähigkeiten $\sigma_{\text{spez}} / (\Omega\text{cm})^{-1}$, berechnete Aktivierungsenergien E_A / eV und aus E_A berechnete spezifische Leitfähigkeiten σ_{spez} bei Raumtemperatur (*)

Verbindung	E_A / eV	$\sigma_{\text{spez}} (T = 295 \text{ K})$	$\sigma_{\text{spez}} (T = 375 \text{ K})$	$\sigma_{\text{spez}} (T = 570 \text{ K})$
$\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$	0.35	$6.2 \cdot 10^{-4} *$	$6.3 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-1}$
$\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$ [16]	-	$2.0 \cdot 10^{-4}$	-	-
$\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{ tP16}$	0.19	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$
$\text{Na}_{2.8}\text{SbS}_4\text{-tP16}$ [301]	0.25	$3.0 \cdot 10^{-3}$	-	-
$\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$	0.52	$8.7 \cdot 10^{-8} *$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	-
$\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-cI16}$	0.22	$4.7 \cdot 10^{-4} *$	-	$1.5 \cdot 10^{-3}$
$\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$	0.25	$8.5 \cdot 10^{-5} *$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Na}_3\text{SbSe}_4\text{-cI16}$	0.20	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$

Der Vergleich der spezifischen Leitfähigkeiten mit Literaturwerten fällt schwerer. Dies hängt damit zusammen, dass der Wert σ_{spez} von Probenherstellung, Probenaufarbeitung und der gewählten Kontaktierung abhängt.

Jansen und *Henseler* setzten zur Synthese von $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ Na, S und P_4S_{10} bei 623 K um. Sie pressten das Pulver mit 780 MPa zu einem Pressling und temperten diesen eine Stunde bei 753 K. Für die Leitfähigkeitsmessung wurde der Pressling mit Kohlepaste beschichtet und eine Ag-Folie angepresst. Der Strom wurde über Pt-Elektroden abgenommen.^[15]

Zhang et al stellten $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$ aus den Elementen bei 1073 K dar. Die durchschnittliche Korngröße der Probenpartikel wurde in einer Kugelmühle auf 16 nm reduziert. Das erhaltene Pulver wurde mit 400 MPa kalt gepresst und anschließend mit einer In-Folie beschichtet. Als Elektrodenmaterial wurde rostfreier Stahl verwendet.^[276] Zur Charakterisierung von $\text{Na}_{2.8}\text{SbS}_4\text{-tP16}$ wurde auf identische Weise verfahren.^[301]

Tanibata et al mühlten mehrere Stunden die eingesetzten Edukte Na_2S und P_2S_5 zu $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-cI16}$. Nachdem sie das Produkt kalt zu einer Tablette gepresst hatten, temperten sie diese bei 633 K. Der Pressling wurde mit Kohlepaste beschichtet und über Pt-Plättchen mit Stahlelektroden kontaktiert.^[17]

Für Raumtemperatur wurde von spezifischen Leitfähigkeiten berichtet, die teilweise deutlich von den eigenen Ergebnissen abweichen. *Zhang et al* ermittelten mit $\sigma_{\text{spez}} = 6 \cdot 10^{-6}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ einen deutlich höheren Wert für $\text{Na}_3\text{PSe}_4\text{-cI16}$.^[276] Für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ wurde dagegen in der eigenen Arbeit ein höherer Wert ermittelt als in Untersuchungen von *Jansen* und *Henseler*, die von einem Wert $\sigma_{\text{spez}} = 4.2 \cdot 10^{-6}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ berichteten.^[15]

Die Li-Verbindungen Li_3AsS_4 und Li_3AsS_4 , welche von *Huber* untersucht wurden, sind ebenfalls Ionenleiter. Sie besitzen allerdings eine höhere Aktivierungsenergie, welche für beide Verbindungen 1.3 eV beträgt. Die spezifischen Leitfähigkeiten von Li_3SbS_4 sind niedriger als von $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-cI16}$, während sich σ_{spez} für Li_3AsS_4 und Na_3AsS_4 kaum unterscheiden. Li_3SbS_4 erreicht $\sigma_{\text{spez}} = 2.3 \cdot 10^{-6}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ bei 580 K, während Li_3AsS_4 bei selber Temperatur einen Wert von $3.2 \cdot 10^{-5}$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$ annimmt.^[124]

14. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden ternäre und quaternäre Natriumchalkogenometallate untersucht. Gegenstand von strukturellen und spektroskopischen Untersuchungen sind bekannte und neue Verbindungen der pseudo-binären Phasendiagramme $\text{Na}_2Q\text{-}\text{Pn}_2\text{Q}_3$ ($Pn = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; $Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und $\text{Na}_2Q\text{-}\text{Pn}_2\text{Q}_5$ ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $Q = \text{S}, \text{Se}$) sowie die Verbindungen Na_2TeQ_3 ($Q = \text{S}, \text{Se}$). Die Strukturen werden mittels Röntgenbeugung an Einkristallen oder Pulverproben bestimmt. Die Bindungsverhältnisse zwischen Pn und Q sowie Te und Q werden schwingungsspektroskopisch untersucht. Des Weiteren werden von NaPnQ_2 , Na_3PnQ_3 und Na_2TeQ_3 die optischen Bandlücken ermittelt. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Verbindungen werden impedanzspektroskopisch in einem Temperaturbereich von 295 K bis zu 585 K ermittelt.

Zunächst wird der Polymorphismus in den Na-armen Verbindungen NaAsSe_2 und NaSbS_2 untersucht. Eisenmann und Schäfer berichteten für $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ und $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ von Hochdruckmodifikationen im NaCl-Strukturtyp.^[122] Da ein solcher Phasenübergang gegen den Gibbschen Fundamentalsatz verstößt, werden diese Experimente wiederholt. Es wird für $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ die Umwandlung in $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ beobachtet. $\text{NaAsSe}_2\text{-}mP32$ ist nach Bera et al weniger stabil als $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$.^[34] Die monokline Phase wandelt sich daher bei 575 K irreversibel in $\text{NaAsSe}_2\text{-}oP64$ um. Eine Umwandlung von $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ in $\text{NaSbS}_2\text{-}cF8$ kann im Hochdruckexperiment nicht beobachtet werden. Stattdessen findet eine reversible Umwandlung von $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ zu $\text{NaSbS}_2\text{-}cF8$ unter Normaldruck bei 890 K statt. $\text{NaAsS}_2\text{-}mP16$ lässt sich als einzige Phase nicht in den NaCl-Strukturtyp umwandeln.

Die Schmelzpunkte der kubischen Phasen NaBiQ_2 ($Q = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), NaSbSe_2 und NaSbTe_2 befinden sich zwischen 878 und 1220 K und steigen linear mit zunehmender Gitterenergie an. Aufgrund von kovalenten Bindungsanteilen weichen NaAsSe_2 und NaAsS_2 deutlich von diesem linearen Trend ab. Sie schmelzen schon bei 688 K (NaAsSe_2) bzw. 775 K (NaAsS_2).

Auch optisch unterscheiden sich die kubischen von den nichtkubischen Phasen. Die gemessenen Bandlücken betragen für das orange NaAsS_2 $\Delta E_{\text{opt}} = 2.2$ eV und $\Delta E_{\text{opt}} = 1.7$ eV für die dunkelroten Verbindungen NaAsSe_2 und NaSbS_2 . Die kubischen Phasen sind grau. Ihre Bandlücken reichen von 1.3 eV für NaBiS_2 bis zu 0.24 eV für NaBiSe_2 . Für die dunkelgrauen Verbindungen NaSbTe_2 und NaBiTe_2 werden im gesamten Messbereich (380 nm $\leq \lambda \leq$ 3263 nm) keine Absorptionskanten beobachtet. Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Verbindungen NaPnQ_2 zeigen, dass NaBiTe_2 als einzige dieser

Verbindungen metallisch leitend ist. Alle restlichen Verbindungen sind rein elektronische Halbleiter mit teils sehr kleinen Bandlücken wie etwa NaBiSe_2 ($E_A = 0.05$ eV). Die Aktivierungsenergien der restlichen kubischen Phasen betragen zwischen 0.3 und 0.5 eV, während die niedersymmetrischen Phasen $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ und NaAsS_2 mit 0.7 und 1.0 eV höhere Aktivierungsenergien aufweisen. NaAsSe_2 zeigt als einzige Verbindung zwei unterschiedliche Steigungen im *Arrhenius*-Plot (0.08 und 1.3 eV). Die spezifischen Leitfähigkeiten bei 570 K reichen von $4.5 \cdot 10^{-7}$ (Ωcm)⁻¹ für NaAsS_2 bis zu $7.7 \cdot 10^{-1}$ (Ωcm)⁻¹ für NaBiSe_2 .

In einer eigenen, älteren Arbeit wurde von einer rhomboedrischen Verbindung der Zusammensetzung $\text{Na}_{1.13}\text{Sb}_{0.96}\text{S}_2$ berichtet, die in einer Überstruktur von $\text{NaSbS}_2\text{-}cF8$ kristallisiert. Die verfeinerte Zusammensetzung ist nicht ladungsneutral gewesen und eine hohe Restelektronendichte blieb unberücksichtigt.^[44] Die Verfeinerung einer optimierten Einkristallmessung an der *Univerza V Ljubljani* führt in dieser Arbeit zur Zusammensetzung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$. Die von NaSbS_2 abweichende Zusammensetzung wird durch eine zusätzliche Kationenlage verursacht, welche von Na und Sb im Verhältnis 0.08 : 0.92 mischbesetzt wird. Strukturell unterscheidet sich $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ von $\text{NaSbS}_2\text{-}mC16$ durch die Anordnung der SbS_4E -Sägebock-Einheiten. Sechs dieser Motive bilden in $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ kuboktaedrische Lücken, in denen sich die sterisch aktiven $5s^2$ -Elektronenpaare E befinden.^[124] Eine isotype Verbindung $\text{Li}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ im System Li_2S - Sb_2S_3 wurde bereits von *Huber* beschrieben.^[124] Die strukturellen Unterschiede zwischen NaSbS_2 und $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ haben keine Auswirkung auf die spezifischen Leitfähigkeiten.

Die natriumreicheren Verbindungen Na_3PnQ_3 kristallisieren alle im Na_3AsS_3 -Strukturtyp. Dazu zählen bisher Na_3PnS_3 , Na_3PnSe_3 ($Pn = \text{As}, \text{Sb}$) und Na_3SbTe_3 .^[26,153,161] In dieser Arbeit wird mit Na_3BiS_3 das erste Thiobismutat vorgestellt, welches im selben Strukturtyp kristallisiert und neben NaBiS_2 die einzige ternäre Verbindung im Phasendiagramm Na-Bi-S ist. Die Struktur besteht aus trigonalen BiS_3 -Pyramiden und NaS_6 -Oktaedern, wobei die BiS_3 -Einheiten mit den NaS_6 -Oktaedern entweder über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen verknüpft werden. Der Gitterparameter für Na_3BiS_3 ist mit $a = 8.6794(2)$ Å um 0.023 Å kürzer als $a = 8.7026(5)$ Å für Na_3SbS_3 . Der Grund dafür ist, dass der Abstand $d_{sec}(\text{Bi-S}) = 3.552(2)$ Å zwischen Bi und den S-Anionen benachbarter BiS_3 -Einheiten im Vergleich zu $d_{sec}(\text{As-S}) = 3.821$ Å oder $d_{sec}(\text{Sb-S}) = 3.6890(4)$ Å im isotypen Na_3AsS_3 und Na_3SbS_3 kürzer ist. Dies kann durch den sterischen Einfluss des freien 6s-Elektronenpaares von Bi erklärt werden, welcher geringer ist, als für die freien 5s- oder 4s-Elektronenpaare in Na_3SbS_3 oder Na_3AsS_3 . Die unterschiedlich starken sterischen Einflüsse

Zusammenfassung

der *s*-Orbitale führen auch dazu, dass die Exzentrizität der 3+3-Koordination um As am stärksten und um Bi am geringsten ist. Dadurch werden in Na_3BiS_3 die kovalenten Bindungen zwischen Bi und den nächsten S-Atomen geschwächt. Dies führt zu einer relativ starken Rotverschiebung der *Raman*-Banden der $\nu(\text{Bi-S})$ -Streckschwingungen.

Untersuchungen am System Na_3SbS_3 - Na_3SbSe_3 zeigen, dass beide Verbindungen Mischkristalle der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$) bilden, deren Gitterkonstanten *Vegardsches* Verhalten zeigen. Die *Raman*-Spektren zeigen Banden der Streckschwingungen $\nu(\text{Sb-S})$ im Bereich von 326 bis 334 cm^{-1} und $\nu(\text{Sb-Se})$ im Bereich von 214 bis 227 cm^{-1} . Innerhalb dieser Bereiche sind die Banden $\nu(\text{Sb-Q})$ mit zunehmendem Anteil an Se rotverschoben, da der gemittelte Abstand $d(\text{Sb-Q})$ mit steigendem Se-Anteil zunimmt.

Die optischen Bandlücken der Verbindungen $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ zeigen gegenüber x kein lineares Verhalten. Stattdessen ist der für viele halbleitende Legierungen übliche *Bowing*-Effekt zu beobachten. Der *Bowing*-Parameter für das System $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ beträgt 0.38 eV. Die größten optischen Bandlücken besitzen Na_3AsS_3 ($\Delta E_{\text{opt}} = 3.0$ eV) und Na_3SbS_3 ($\Delta E_{\text{opt}} = 2.8$ eV). Die Bandlücken von Na_3BiS_3 , Na_3SbSe_3 und Na_3AsSe_3 unterscheiden sich dagegen kaum und betragen etwa 2.3 eV. Damit führt der formale Einbau eines Äquivalents Na_2Q in NaPnQ_2 zu einer Vergrößerung der optischen Bandlücke um etwa 1 eV. Die Verbindungen Na_3PnQ_3 sind demnach auch ionischer als NaPnQ_2 .

Dennoch sind Na_3PnQ_3 ($Pn = \text{As, Sb}; Q = \text{S, Se}$) bei Raumtemperatur Halbleiter mit nahezu reiner elektronischer Leitung. Für Temperaturen über 380 K werden allerdings zusätzlich ionische Anteile am Ladungstransport nachgewiesen. Die Aktivierungsenergien für die As-Verbindungen sind mit 0.9 eV für Na_3AsS_3 und 1.1 eV für Na_3AsSe_3 deutlich höher als für die Sb-Verbindungen, für die jeweils Aktivierungsenergien von 0.5 eV ermittelt wurden. Verbindungen mit größeren NaQ_6 -Oktaedervolumen besitzen eine höhere spezifische Gesamtleitfähigkeit. Die spezifischen Leitfähigkeiten für $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.5}\text{Se}_{1.5}$ sind höher als für Na_3SbS_3 und niedriger als für Na_3SbSe_3 .

Die Münzmetallverbindungen Cu_3SbS_3 und Ag_3SbS_3 besitzen sehr hohe ionische Leitfähigkeiten.^[31,193] In dieser Arbeit werden die quasibinären Systeme Na_3SbS_3 - Cu_3SbS_3 und Na_3SbS_3 - Ag_3SbS_3 auf neue Verbindungen hin untersucht. Es wird neben der bereits bekannten Verbindung $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$ die bisher unbekannte, isotype Verbindung $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ charakterisiert.^[32] Die Struktur besteht aus trigonalen SbS_3 -Pyramiden und trigonal-planaren AgS_3 -Einheiten. Für Na wird neben einer verzerrten oktaedrischen auch eine quadratisch-

pyramide Koordination beobachtet. Na und Ag sind in NaS-Schichten und AgS₂-Ketten separat voneinander angeordnet. Dazwischen befinden sich SbS₃-Einheiten. Im Gegensatz zu Na₃SbS₃ sind die SbS₃-Einheiten strukturell voneinander isoliert. Daher befinden sich die Schwingungsmoden der $\nu(\text{Sb-S})$ für Na₂AgSbS₃ auch bei höheren Wellenzahlen als etwa für Na₃SbS₃. Auffällig ist der sehr kurze Abstand $d(\text{Ag-Sb})$, welcher mit 2.969 Å zu den kürzesten Abständen $d(\text{Ag-Sb})$ zählt, die bisher zwischen Ag und Sb beobachtet wurden. Die Berechnungen der Bindungsenergien mittels der LMP2- und CCSD-Methode von *Usvyat* und *Hinreiner* zeigen, dass dafür hauptsächlich attraktive *van-der-Waals*-Wechselwirkungen und Austauschwechselwirkungen zwischen dem Ag d^{10} - und dem Sb s^2 -Orbital verantwortlich sind. Diese dispersiven Wechselwirkungen schränken die Mobilität von Ag oder Cu stark ein. Na₂CuSbS₃ und Na₂AgSbS₃ sind bei Raumtemperatur rein elektronische Halbleiter. Erst über 475 K können für beide Verbindungen ionische Anteile am Ladungstransport nachgewiesen werden. Die Aktivierungsenergie E_A beträgt für Na₂CuSbS₃ 1.2 eV und 1.0 eV für Na₂AgSbS₃. Beide Verbindungen besitzen neben höheren Aktivierungsenergien eine niedrigere Gesamtleitfähigkeit als die ternären Phasen Na₃SbS₃, Ag₃SbS₃ oder Cu₃SbS₃. Die direkten Bandlücken von Na₂CuSbS₃ und Na₂AgSbS₃ wurden experimentell mittels der *UV/vis*-Spektroskopie bestimmt. Für Na₂CuSbS₃ wurde mit 2.2 eV eine etwas kleinere optische Bandlücke gemessen, als für Na₂AgSbS₃, dessen optische Bandlücke 2.6 eV beträgt.

Wie Na₃PnQ₃ beinhalten auch die Verbindungen Na₂TeQ₃ ($Q = \text{S, Se}$) NaQ₆-Oktaeder. Im Unterschied zu den PnQ₃-Einheiten in Na₃PnQ₃ fungieren TeQ₃-Pyramiden in Na₂TeQ₃ nicht als dreizähniger Ligand. Die Phasen Na₂TeQ₃ wurden erstmals von *Zagler* und *Eisenmann* sowie von *Preitschaft* charakterisiert. Während Na₂TeS₃ ausschließlich in der Raumgruppe *P2₁/c* kristallisiert, wurden für Na₂TeSe₃ zwei unterschiedliche Strukturen beschrieben. Eine Modifikation ist isotyp zu Li₂TeS₃, während die andere Phase in der Raumgruppe *C2/c* beschrieben wurde.^[45,46] In beiden Phasen bildet Se eine leicht verzerrte kubisch dichte Kugelpackung. Die Modifikationen unterscheiden sich letztlich nur in der Art der Kationenverteilung. *DFT*-Rechnungen von *Prof. Wehrich* zeigen, dass sich beide Modifikationen von Na₂TeSe₃ nur um 0.18 kJ/mol unterscheiden. Das stabilere Na₂TeSe-*mP24* wird durch thermodynamische Reaktionsbedingungen phasenrein erhalten, während Na₂TeSe₃-*mC48* in einer kinetisch gesteuerten Reaktion erhalten wird. Der Übergang zwischen beiden Phasen wird in einer DTA bei 667 K detektiert. Die strukturellen Unterschiede haben keinen Einfluss auf deren optischen Bandlücken. Sie betragen in beiden Fällen 1.9 eV. Dagegen wird von Na₂TeS₃ nur die *mP24*-Modifikation erhalten, da es gegenüber dem hypothetischen *mC48*-Polymorph um 1.8 kJ/mol stabiler ist. Das gelbe

Zusammenfassung

Na_2TeS_3 besitzt eine optische Bandlücke von 2.4 eV. Die Verbindungen Li_2TeS_3 und Li_2TeSe_3 besitzen im Vergleich zu ihren Homologen Na_2TeS_3 und Na_2TeSe_3 kleinere optische Bandlücken von 2.0 eV (Li_2TeS_3) und 1.4 eV (Li_2TeSe_3). Die *Raman*-Spektren von $M_2\text{Te}Q_3$ ($M = \text{Li}, \text{Na}; Q = \text{S}, \text{Se}$) werden dominiert von den Signalen der Stretschwingungen $\nu(\text{Te}-Q)$. Für $M_2\text{TeS}_3$ wird diese zwischen 364 und 331 cm⁻¹ detektiert. Die Verbindungen $M_2\text{TeSe}_3$ zeigen *Raman*-Signale im Bereich 238 bis 217 cm⁻¹.

Die Verbindungen Na_3PnQ_4 ($Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}; Q = \text{S}, \text{Se}$) wurden systematisch auf mögliche Strukturumwandlungen hin untersucht. Zu Beginn der Arbeit waren in der Literatur bereits die Strukturen von $\text{Na}_3\text{PS}_4-tP16$, $\text{Na}_3\text{SbS}_4-cI16$, $\text{Na}_3\text{SbSe}_4-cI16$ beschrieben.^[15,27,284] Von einer kubischen Modifikation Na_3PS_4 und einer tetragonalen Phase Na_3AsS_4 waren lediglich die Gitterkonstanten bekannt.^[16,279] Die Auswertungen von temperaturabhängigen Röntgenbeugungsexperimenten an Pulverproben mittels *Rietveld*-Analyse zeigen, dass für alle Verbindungen Na_3PnQ_4 je eine tetragonale Tieftemperaturmodifikation Na_3PnQ_4-tP16 in der Raumgruppe $P\bar{4}2_1c$ und eine kubische Hochtemperaturmodifikation Na_3PnQ_4-cI16 in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ existiert. Die Phasenumwandlungen von Na_3PSe_4 und Na_3SbSe_4 erfolgen unterhalb der Raumtemperatur, während die Phasenübergänge der Sulfide erst über 450 K eintreten. Die kubischen Phasen kristallisieren alle im Tl_3VS_4 -Strukturtyp. Pn -Atome besetzen dabei die Lage $2a$ (0, 0, 0) und Na-Atome die Lage $6b$ (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Q koordiniert Pn tetraedrisch. Na wird dagegen in einer 4+4-fachen Koordination von Q umgeben.^[27,284] In den tetragonalen Phasen spaltet die sechszählige Na-Lage in eine vierzählige Na1- und in eine zweizählige Na2-Lage auf. Na1 wird sechsfach von Q koordiniert, Na2 verbleibt in einer 4+4-Koordination. Die Strukturdaten aus der *Rietveld*-Verfeinerung konnten für $\text{Na}_3\text{SbS}_4-tP16$ und $\text{Na}_3\text{PSe}_4-tP16$ bestätigt werden. Die verfeinerten Auslenkungsparameter U_{iso} für Na sind bei Raumtemperatur mindestens doppelt so hoch, wie für Pn und Q und steigen signifikant mit der Temperatur an, was auf eine erhöhte Na-Mobilität hinweist. Impedanzspektroskopische Untersuchungen zeigen für alle Verbindungen Na_3PnQ_4 deutlich höhere ionische Beiträge zur spezifischen Leitfähigkeit als in den Verbindungen Na_3PnQ_3 . Bei 570 K zeigt Na_3PS_4 mit $\sigma_{\text{spez}} = 2.9 \cdot 10^{-1}$ (Ωcm)⁻¹ die höchste spezifische Leitfähigkeit, gefolgt von Na_3PSe_4 mit $\sigma_{\text{spez}} = 3.9 \cdot 10^{-3}$ (Ωcm)⁻¹, Na_3SbS_4 mit $\sigma_{\text{spez}} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (Ωcm)⁻¹, Na_3SbSe_4 mit $\sigma_{\text{spez}} = 6.4 \cdot 10^{-4}$ (Ωcm)⁻¹ und Na_3AsS_4 mit $\sigma_{\text{spez}} = 3.9 \cdot 10^{-5}$ (Ωcm)⁻¹.

Neben Na_3PnQ_4 werden Li_3AsS_4 , Li_3SbS_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Na}_2\text{P}_2\text{S}_6$ schwingungsspektroskopisch im Bereich von 800 bis 50 cm⁻¹ untersucht. Die *Raman*-Spektren enthalten ausschließlich Banden der $\nu(Pn-Q)$ -Stretschwingungen und $\nu(Q-Pn-Q)$ -

Biegeschwingungen, welche innerhalb der PnQ_4 -Tetraeder auftreten. Alle Spektren werden von der Bande der symmetrischen Streckschwingungen ν_1^s dominiert. Bei höheren Wellenzahlen werden die schwächeren Signale der asymmetrischen Streckschwingungen ν_1^{as} beobachtet. Bei niedrigeren Wellenzahlen werden die Biegeschwingungen ν_4^{as} und ν_2^s beobachtet. Die Signale im Bereich $< 100 \text{ cm}^{-1}$ sind den Gitterschwingungen δ_{Gitter} zuzuordnen. Die Spektren der kubischen und tetragonalen Phasen von Na_3PnQ_4 unterscheiden sich lediglich durch eine Rotverschiebung der Signale, welche durch Zunahme der reduzierten Masse der an der Schwingung beteiligten Atome verursacht wird. Die Spektren der orthorhombischen Phasen von $\text{Li}_3\text{AsS}_4-oP20$ und $\text{Li}_3\text{SbS}_4-oP20$ zeigen Banden bei etwa denselben Wellenzahlen wie $\text{Na}_3\text{AsS}_4-tP16$ und $\text{Na}_3\text{SbS}_4-tP16$. Wegen einer niedrigeren Symmetrie der Li-Verbindungen zeigen deren Spektren zusätzliche Banden. Diese werden durch Vergleich mit dem Spektrum von TlEu[PS]_4 entsprechenden Moden zugeordnet.^[294] Das Spektrum von $\text{Na}_3\text{PS}_4-tP16$ zeigt große Ähnlichkeit zu $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$. Im Vergleich zu diesen beiden Verbindungen sind in $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ je zwei PS_4 -Tetraeder über gemeinsame Kanten zu P_2S_6 -Einheiten verknüpft. Das entsprechende Spektrum enthält daher zusätzliche Banden ν_{ring} , welche durch Schwingungen innerhalb der P_2S_2 -Ringe verursacht werden.

Neben Festkörperreaktionen werden in dieser Arbeit auch Hydrothermalsynthesen zur Darstellung von polysulfidischen Verbindungen beschrieben. Sb_2S_3 wird dabei in wässrigen Na_2S -Lösungen umgesetzt. Es wird ein neues Hydrat der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorgestellt. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem zu dunkelroten Nadeln und ist isotyp zum Mineral *Gerstleyit* $\text{Na}_2(\text{As,Sb})_8\text{S}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[240] Die Struktur besteht aus trigonalen SbS_3 -Pyramiden, welche ausschließlich über gemeinsame Ecken zu $\text{Sb}_8\text{S}_{13}^{2-}$ -Ringen verknüpft sind. Diese Ringe bilden wiederum Bänder in a -Richtung. Innerhalb der Ringe befinden sich die einzige Na-Lage und H_2O -Moleküle. Na wir dabei von fünf S-Atomen und zwei O-Atomen koordiniert.

Zusammenfassung

Zur Wahrung der Priorität wurden einige Ergebnisse bereits publiziert oder in Tagungsbeiträgen präsentiert:

Pompe C., Preitschaft C., Weihrich R., Pfitzner A.: Na_2TeS_3 , Na_2TeSe_3 -*mP24*, and Na_2TeSe_3 -*mC48*: Crystal Structures and Optical and Electrical Properties of Sodium Chalcogenidotellurates(IV). *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 11457-11464.

Pompe C., Pfitzner A.: The Crystal Structure and Polymorphism of Na_2TeQ_3 ($Q=\text{S}$, Se). 15th European Conference on Solid State Chemistry, Wien (**2015**) - Posterbeitrag

Pompe C., Pfitzner A.: A New compound in the System $\text{Na}_{3-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_3$ - Crystal structure of $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$. *Z. Kristallogr.*, **2014**, *34*, 27.

Pompe C., Pfitzner A.: A New compound in the System $\text{Na}_{3-x}\text{Ag}_x\text{SbS}_3$ - Crystal structure of $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$. 22th Annual Conference of the German Crystallographic Society (DGK), Berlin (**2014**) – Vortrag.

Huber S., Pompe C.: Ion Conducting Alkali metal thioantimonates - Structures and Properties. 14th European Conference on Solid State Chemistry, Bordeaux. (**2013**) - Posterbeitrag.

Pompe C., Pfitzner A.: New Sodium Ion conducting Chalcogenides - Structure analyses and Impedance Measurements of Na_3SbQ_3 - ($Q = \text{S}, \text{Se}$). 21th Annual Conference of the German Crystallographic Society (DGK), Freiberg (**2013**) - Posterbeitrag.

Pompe C., Pfitzner A.: Na_3SbS_3 : Single Crystal X-ray Diffraction, Raman Spectroscopy, and Impedance Measurements. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2013**, *639*, 296-300.

Pompe C., Pfitzner A.: Na_3SbSe_3 : Synthesis, Crystal Structure Determination, Raman-Spectroscopy, and Ionic Conductivity. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2012**, *638*, 2158-2162.

15. Anhang

15.1 Mathematische Erläuterungen zum Programm IVTON^[152]

Zur Beschreibung der Koordinationsgeometrie um die Kationen M und Pn wurden drei verschiedene Größen betrachtet: Die Exzentrizität ε der Kationen, das Volumen des Koordinationspolyeders V und die Volumenstauchung ν . Die Größen ε und ν werden folgendermaßen definiert:

- Exzentrizität $\varepsilon = 1 - [(r_s - \Delta)/r_s]^3$
wobei r_s der durchschnittliche Abstand des Polyederschwerpunktes zu den Liganden Q und Δ der Abstand zwischen Kations und des Polyederschwerpunktes ist.
- Volumenstauchung $\nu = (V_i - V_p)/V_p$
wobei V_i das Volumen eines idealen Polyeders bezeichnet. Dieser besitzt neben gleichlangen Polyederkanten und gleichgroßen Polyederwinkel Polyederecken, die sich auf einer Kugeloberfläche befinden und dessen Polyederschwerpunkt dem Mittelpunkt der Kugel entspricht. V_p entspricht dem beobachteten Polyedervolumen.

V_i ist proportional zum Volumen der Umkugel, auf deren Oberfläche sich die Liganden Q befinden. Je nach Art des Polyeders sind bestimmte Proportionalitätsfaktoren vorgegeben. Es gelten folgende Beziehungen:

$$\nu = 0.5132 \cdot r_s^3 \text{ für } KOZ = 4 \text{ (tetraedrische Koordination)}$$

$$\nu = 1.333 \cdot r_s^3 \text{ für } KOZ = 6 \text{ (oktaedrische Koordination)}$$

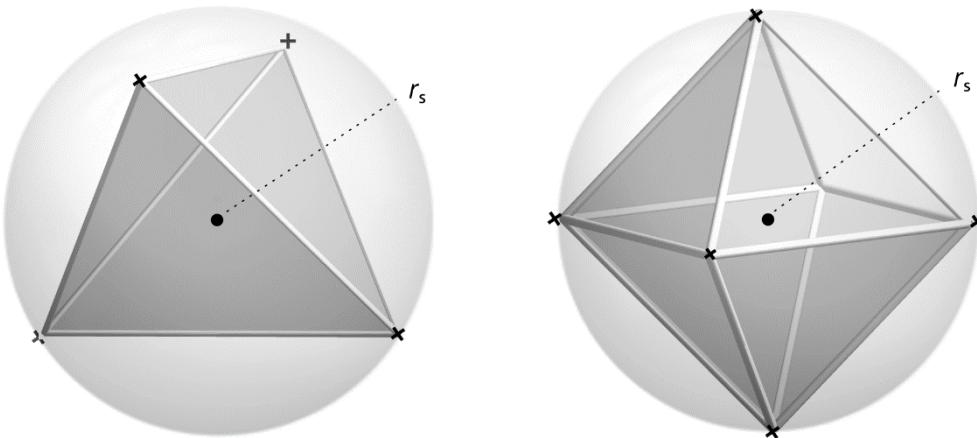


Abb. 172: Die idealen Volumina V_i eines Tetraeders und eines Oktaeders und deren Polyederschwerpunkte (=●), welche den Mittelpunkten der Umkugeln mit dem Radius r_s entsprechen.

Anhang

15.2 Anhang zu Impedanzspektroskopie

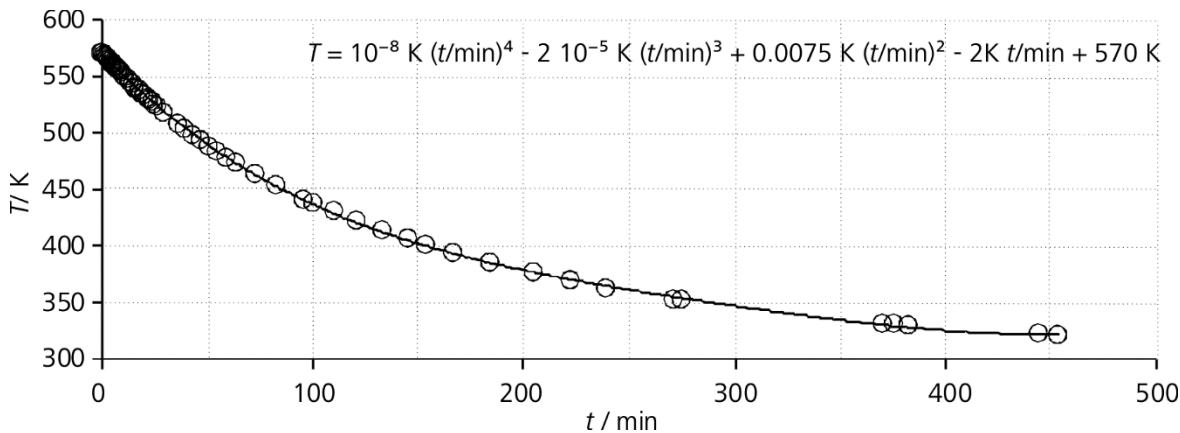


Abb. 173: Das Abkühlverhalten einer Impedanzmesszelle in einem Röhrenofen unter Ar-Atmosphäre.

Tab. 79: Der Dichtefaktor $\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{cal}}$ der Presslinge wurde aus den gemessenen Probendicken d , Probenmassen m sowie dem Normradius r , der für alle Tabletten 0.4 mm beträgt. Bei ρ_{cal} handelt es sich um die röntgenographischen Dichten.

Verbindung	d / cm	V / cm^3	m / g	$\rho_{\text{cal}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{exp}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{cal}}$
NaBiTe ₂	0.145	0.073	0.427	6.39	5.85	0.916
NaBiSe ₂	0.152	0.076	0.418	6.03	5.47	0.906
NaBiS ₂	0.152	0.076	0.362	5.12	4.76	0.926
NaSbTe ₂	0.126	0.063	0.300	5.24	4.73	0.903
NaSbSe ₂	0.196	0.099	0.420	4.73	4.26	0.901
NaSbS ₂	0.168	0.069	0.228	3.61	3.29	0.910
Na _{1.25} Sb _{0.92} S ₂	0.134	0.067	0.254	3.45	2.92	0.847
NaAsSe ₂	0.151	0.076	0.281	4.05	3.70	0.914
NaAsS ₂	0.180	0.090	0.254	2.91	2.81	0.964
Na ₃ AsS ₃	0.159	0.080	0.189	2.54	2.36	0.930
Na ₃ AsSe ₃	0.153	0.077	0.260	3.57	3.38	0.946
Na ₃ SbS ₃	0.920	0.063	0.125	2.90	2.69	0.927
Na ₃ SbS _{1.5} Se _{1.5}	0.126	0.063	0.200	3.41	3.16	0.926
Na ₃ SbSe ₃	0.108	0.097	0.169	3.89	3.58	0.920
Na ₂ CuSbS ₃	0.166	0.083	0.268	3.43	3.22	0.938
Na ₂ AgSbS ₃	0.150	0.077	0.261	3.72	3.46	0.931
Na ₃ PS ₄	0.154	0.077	0.1675	2.21	2.16	0.979
Na ₃ PSe ₄	0.121	0.061	0.2050	3.53	3.37	0.955
Na ₃ AsS ₄	0.146	0.073	0.1682	2.57	2.31	0.898
Na ₃ SbS ₄	0.130	0.065	0.1800	2.82	2.76	97.7
Na ₃ SbSe ₄	0.135	0.068	0.2380	3.99	3.51	87.9

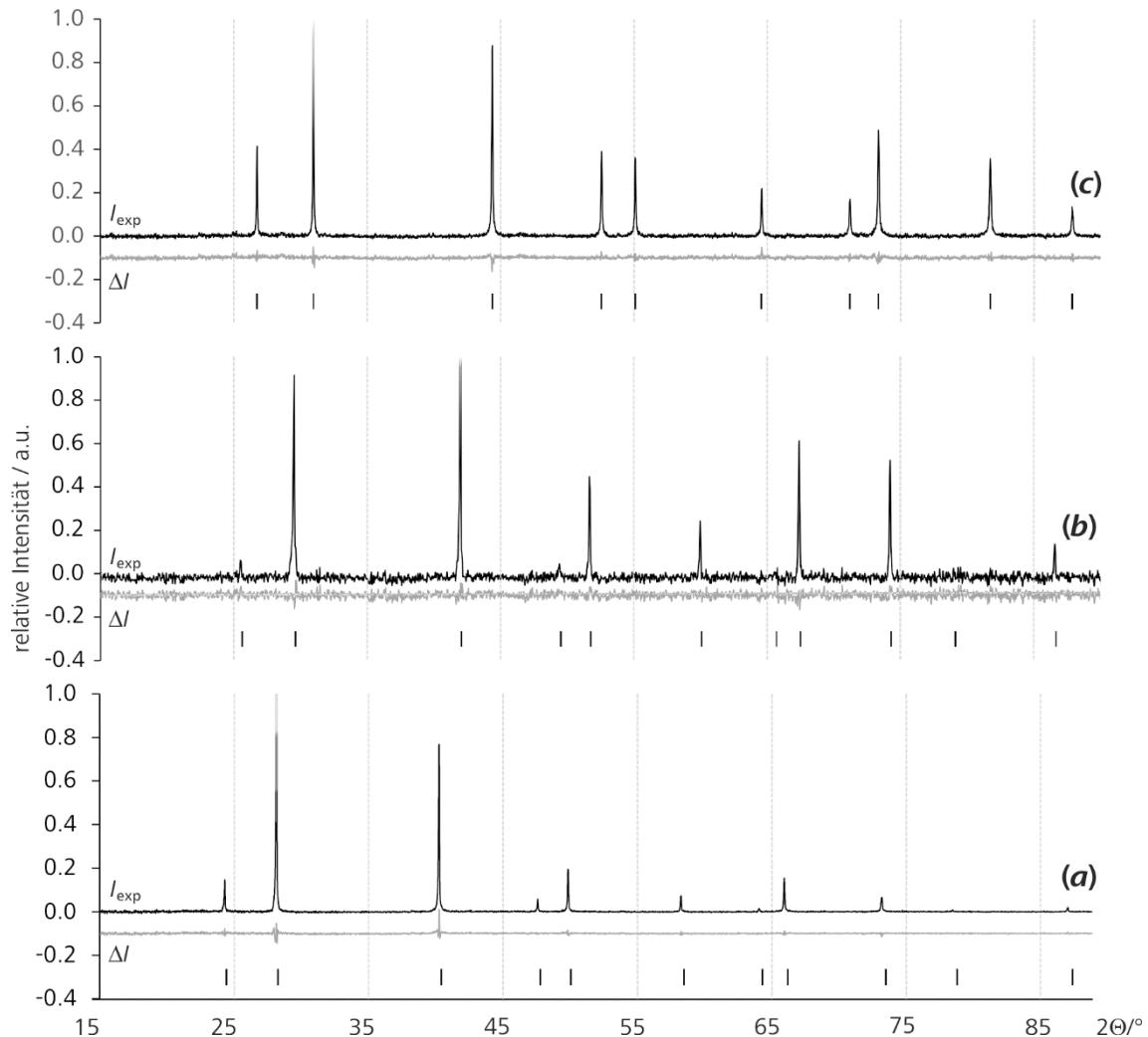
15.3 Anhang zu den Verbindungen NaPnQ_2 15.3.1 Profilverfeinerung der Pulverdiffraktogramme von NaPnQ_2 

Abb. 174: Die mit $\lambda(\text{CuK}\alpha_1)$ -Strahlung gemessenen Intensitäten I_{exp} (schwarze Linie) für (a) NaBiTe_2 , (b) NaBiSe_2 und (c) NaBiS_2 und die Differenzplots ΔI (graue Linie) der Reflexe im Bereich $15^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$.

Anhang

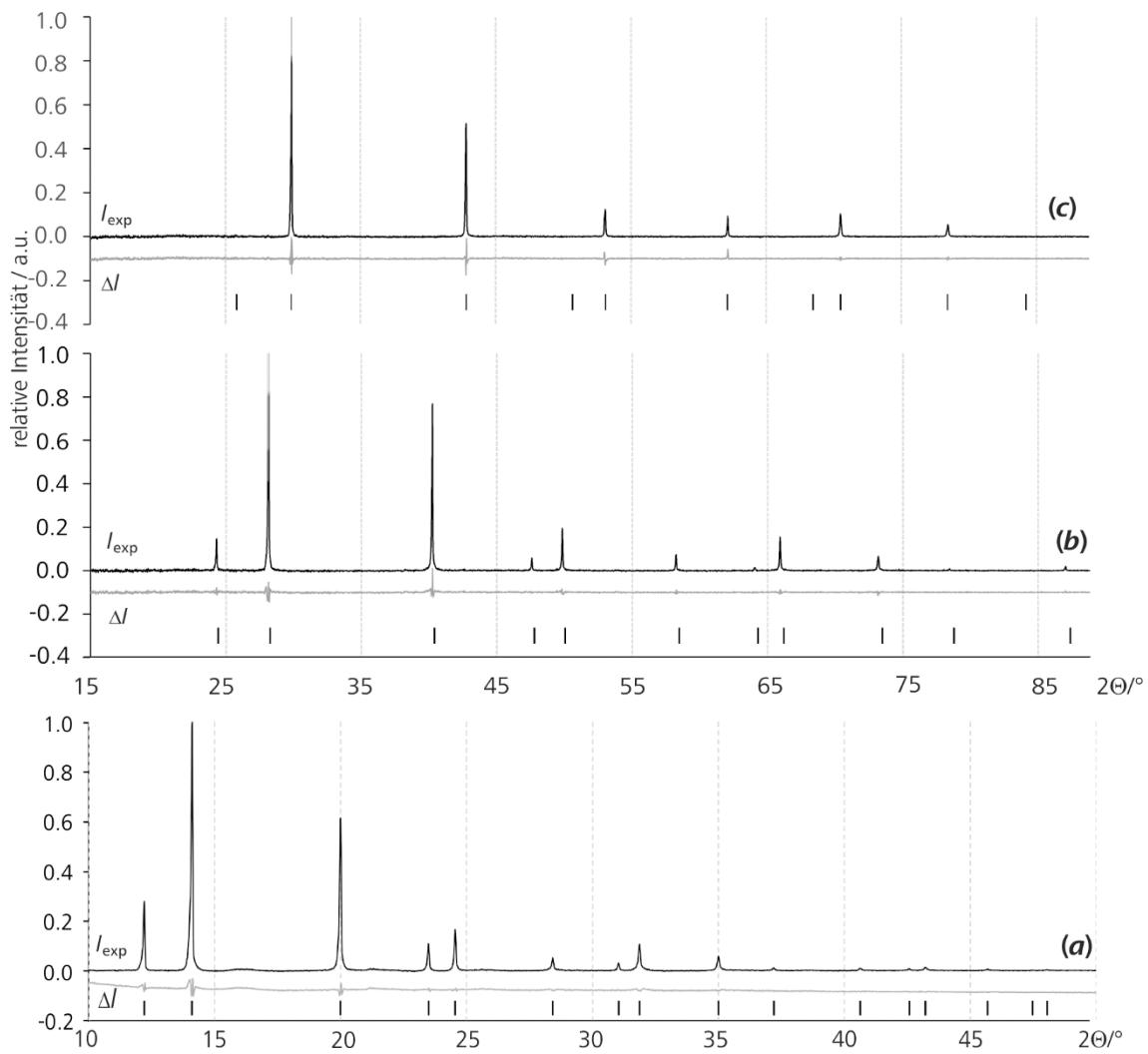


Abb. 175: (a) Das Diffraktogramm (schwarze Linie) für $\text{NaSbS}_2\text{-cF8}$ wurde mit $\lambda(\text{MoK}\alpha_1)$ -Strahlung gemessen. Die Diffraktogramme für $\text{NaSbSe}_2\text{-cF8}$ und $\text{NaSbTe}_2\text{-cF8}$ wurden mit $\lambda(\text{CuK}\alpha_1)$ -Strahlung gemessen.

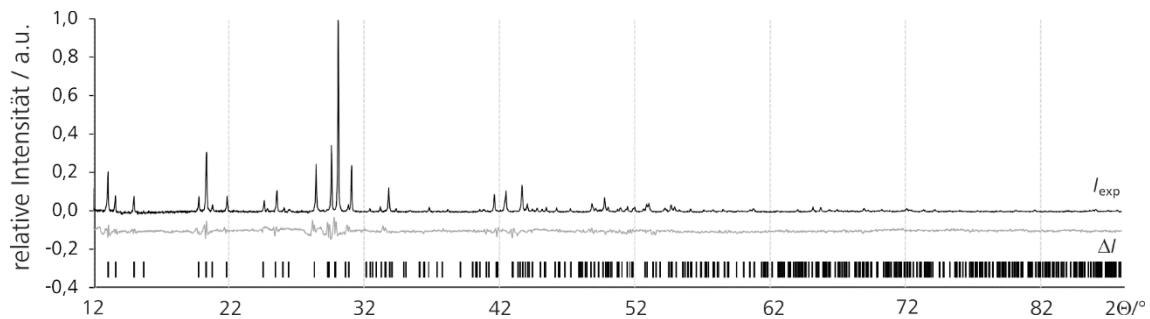


Abb. 176: Der Differenzplot ΔI für die $\lambda(\text{CuK}\alpha_1)$ -Messung von NaAsS_2 zeigt im Bereich $31^\circ \leq 2\theta \leq 32^\circ$ hohe Intensitäten ($\Delta I \leq 0.1 I_{\max}$).

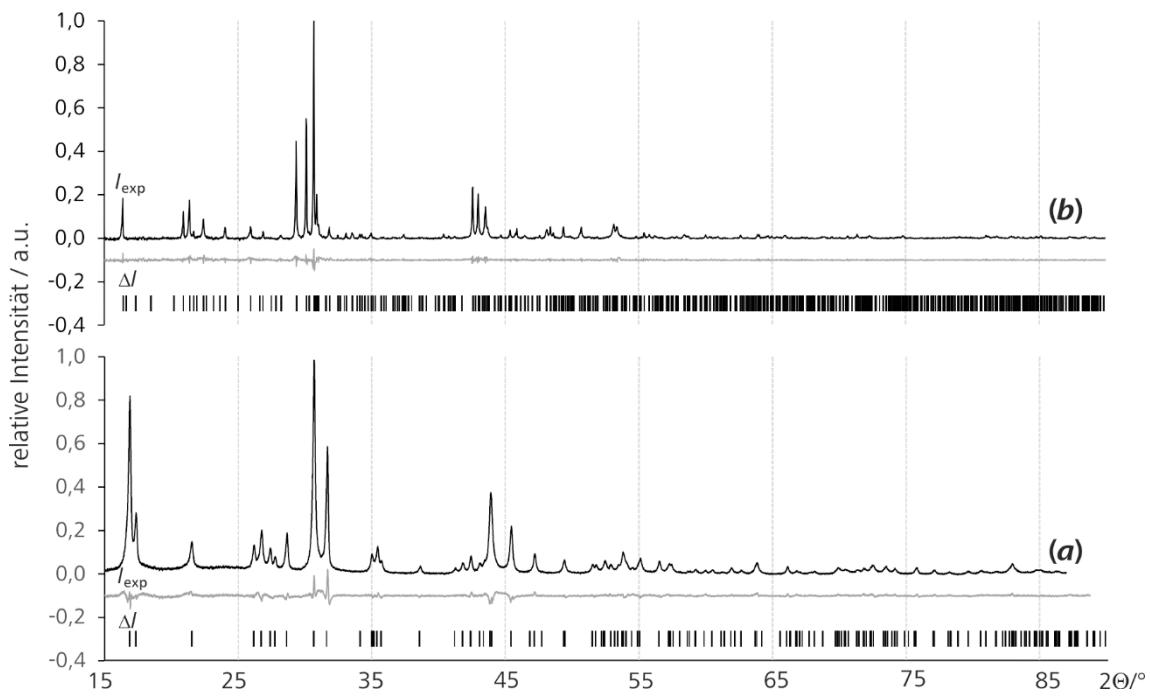


Abb. 177: Die mit $\lambda(\text{CuK}\alpha_1)$ -Strahlung gemessenen Diffraktogramme der monoklinen Phasen von (a) $\text{NaSbS}_2\text{-}m\text{C}16$ und (b) $\text{NaAsSe}_2\text{-}o\text{P}64$ im Bereich $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

15.3.2 Strukturparameter von NaPnQ_2 aus der Rietveld-Analyse

In den Modifikationen $\text{NaPnQ}_2\text{-cF}8$ befinden sich alle Atome auf speziellen Lagen, deren Lageparameter vorgeben sind. Die mischbesetzte Kationenlage NaPn befindet sich auf einer $4a$ -Position im Ursprung $(0, 0, 0)$ der Zelle. Das Anion Q nimmt die Wyckoff-Lage $4b$ ein $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Zur Rietveld-Analyse wurden einzige die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter U_{iso} verfeinert. Sie sind in Tab. 80 und Tab. 81 aufgelistet:

Tab. 82: Die isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für die Verbindungen NaPnQ_2

NaPnQ_2	$U_{\text{iso}}(\text{NaPn})$	$U_{\text{iso}}(Q)$
NaBiTe_2	0.03(4)	0.04(4)
NaBiSe_2	0.018(2)	0.024(2)
NaBiS_2	0.021(2)	0.020(3)
NaSbTe_2	0.022(8)	0.014(8)
NaSbSe_2	0.014(6)	0.013(5)
NaSbS_2	0.03(5)	0.04(5)

Tab. 83: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für die Verbindungen $\text{NaSbS}-m\text{C}16$.

Atom		x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na	$4e$	0	0.131(4)	$\frac{1}{4}$	0.02(2)
Sb	$4e$	0	0.604(1)	$\frac{1}{4}$	0.04(2)
S	$8f$	0.223(2)	0.412(3)	0.238(2)	0.03(2)

Anhang

Tab. 84: Die Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für die Verbindungen $\text{NaSbS}-mC16$.

Atom		x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na	$4e$	0.013(1)	0.1257(9)	0.271(1)	0.019(2)
As	$4e$	0.4598(2)	0.1411(2)	0.7787(4)	0.0186(6)
S1	$4e$	0.020(2)	0.412(3)	0.238(2)	0.019(2)
S2	$4e$	0.0889(7)	0.3760(6)	0.2724(9)	0.027(2)

15.4 Anhang zur Verbindung $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$

Tab. 85: Anisotrope atomare Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_{1.25}\text{Sb}_{0.92}\text{S}_2$ bei $T = 123 \text{ K}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0.0226(7)	0.0226(7)	0.023(1)	0	0	0.0113(4)
Na2	0.0259(4)	0.0247(4)	0.0247(5)	-0.0019(4)	-0.0002(4)	0.0137(3)
NaSb	0.02230(8)	0.02337(8)	0.0259(1)	0.00583(7)	0.00021(7)	0.00807(5)
S1	0.0206(2)	0.0224(2)	0.0248(3)	-0.0016(2)	-0.0015(2)	0.0113(2)
S2	0.0254(2)	0.0302(3)	0.0234(3)	-0.0018(2)	-0.0014(2)	0.0159(1)

Tab. 86: Ausgewählte interatomare Abstände $d(\text{Na-S})$ und $d(\text{NaSb-S}) / \text{\AA}$ und Winkel / °

Na1-S1	2.8891(6)	S1-Na1-S1	81.45(2)
			98.55(2)
			180
Na2-S1	2.812(1)	S1-Na2-S1	92.87(3)
	2.866(1)		92.94(3)
	2.984(1)		171.30(5)
			86.80(3)
			89.19(3)
Na2-S2	2.812(1)	S2-Na2-S2	89.33(3)
	2.832(1)		101.62(4)
	2.877(1)		166.99(4)
			92.83(3)
			94.79(4)
			165.53(5)
NaSb-S1	2.5032(6)	S1-NaSb-S1	93.57(3)
	2.6675(7)		91.16(2)
NaSb-S2	2.4040(7)	S2-NaSb-S2	83.17(2)
	2.9413(8)		97.24(2)

15.5 Anhang zu den Verbindungen Na_3PnQ_3

15.5.1 Pulverdiffraktogramme von Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

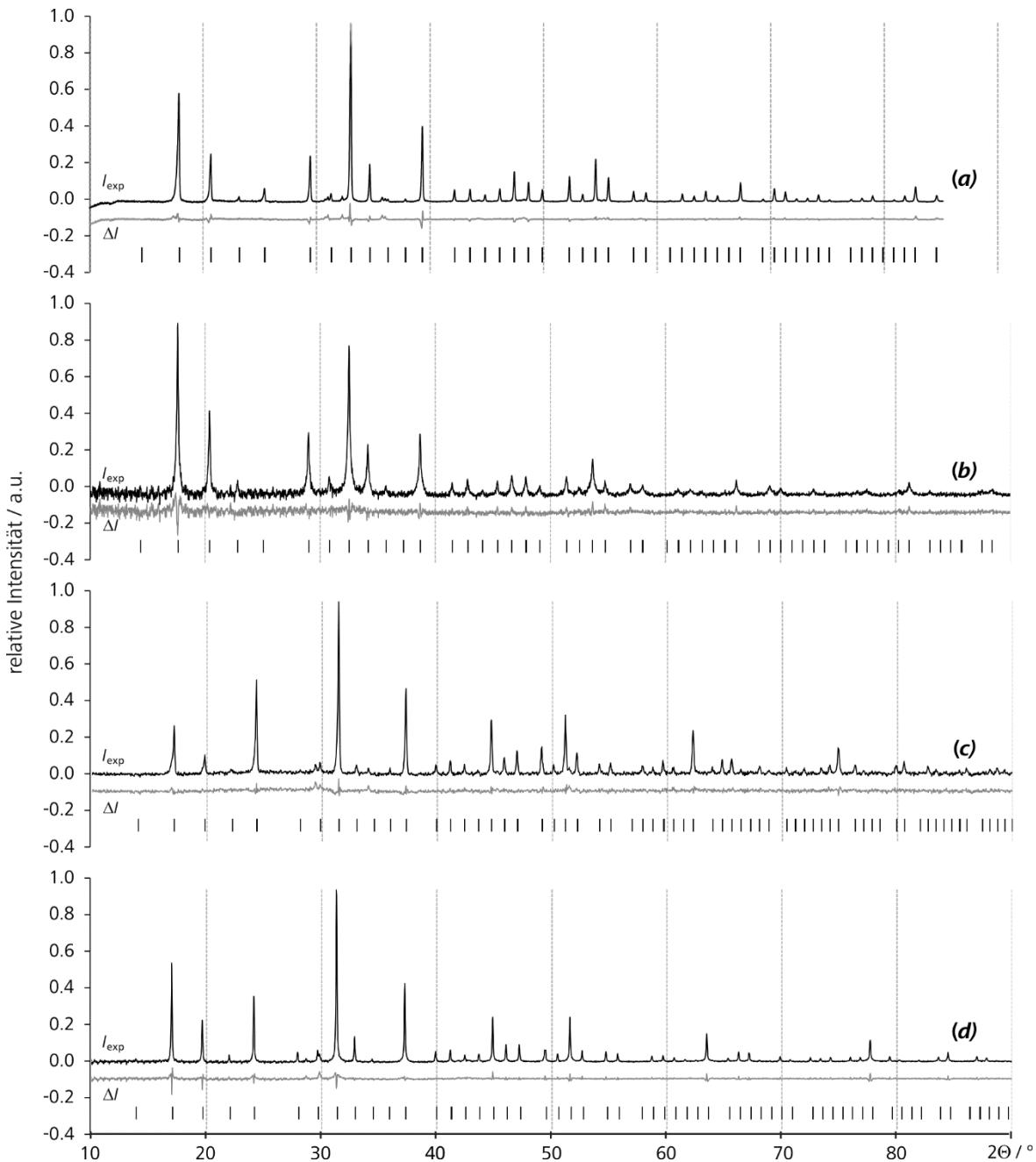


Abb. 178: Die Pulverdiffraktogramme von (a) Na_3AsS_3 , (b) Na_3SbS_3 , und (d) Na_3SbSe_3 wurden mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung gemessen. Das Pulverdiffraktogramm (c) von Na_3AsSe_3 wurde mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Zum besseren Vergleich wurden die Beugungswinkel 2θ über die Braggsche Gleichung in Beugungswinkel 2θ für die $\text{CuK}\alpha_1$ -Wellenlänge umgerechnet.

Anhang

15.5.2 Strukturparameter der Verbindungen Na_3PnQ_3 ($\text{Pn} = \text{As}, \text{Sb}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)

Tab. 87: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für Na_3AsS_3 .

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na1	0.4383(3)	x	x	0.037(2)
Na2	0.9376(4)	x	x	0.037(2)
Na3	0.6700(2)	x	x	0.037(2)
As	0.22122(6)	x	x	0.0125(2)
S	0.1459(2)	0.4700(1)	0.2488(2)	0.009(1)

Tab. 88: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für Na_3AsSe_3 .

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na1	0.329(5)	x	x	0.04(1)
Na2	0.580(4)	x	x	0.04(1)
Na3	0.804(5)	x	x	0.04(1)
As	0.0305(9)	x	x	0.0125(2)
Se	0.2261(8)	0.611(1)	0.498(2)	0.029(2)

Tab. 89: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für Na_3SbS_3 .

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na1	0.049(4)	x	x	0.02(1)
Na2	0.570(4)	x	x	0.02(1)
Na3	0.821(3)	x	x	0.02(1)
Sb	0.2858(4)	x	x	0.02(2)
S	0.009(2)	0.242(3)	0.361(2)	0.018(6)

Tab. 90: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für Na_3SbSe_3 .

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na1	0.581(1)	x	x	0.026(9)
Na2	0.319(2)	x	x	0.021(9)
Na3	0.815(2)	x	x	0.03(1)
Sb	0.0355(2)	x	x	0.014(1)
Se	0.2361(4)	0.6121(5)	0.5025(6)	0.021(1)

Tab. 91: Ausgewählte interatomare Abstände $d / \text{\AA}$ und Winkel in ° für Na_3BiS_3 aus der Rietveld-Verfeinerung für 293 K.

Bi-S	x3	2.544(2)	S-Bi-S	71.88(5)
	x3	3.553(2)		84.45(7)
				96.95(7)
				107.19(6)
				155.50(6)
Na1-S	x3	2.874(6)	S-Na1-S	79.6(2)
	x3	3.073(6)	S-Na1-S	83.3(2)

			S-Na1-S	93.1(2)
			S-Na1-S	106.7(2)
			S-Na1-S	159.1(2)
Na2-S	x3	2.852(6)	S-Na2-S	75.1(1)
	x3	3.124(6)	S-Na2-S	86.5(1)
			S-Na2-S	93.4(2)
			S-Na2-S	105.7(2)
			S-Na2-S	160.9(2)
Na3-S	x3	2.943(4)	S-Na3-S	81.3(1)
	x3	3.198(4)	S-Na3-S	85.5(1)
			S-Na3-S	88.5(1)
			S-Na3-S	107.2(1)
			S-Na3-S	163.1(1)

15.6 Anhang zur Mischreihe $\text{Na}_3\text{SbS}_{3x}\text{Se}_{3-3x}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Tab. 92: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_{0.51}\text{Se}_{2.49}$.

Atom	a_i	x	y	z	U_{iso}
Na1		0.661(4)	x	x	0.05(3)
Na2		0.430(7)	x	x	0.05(3)
Na3		0.944(7)	x	x	0.05(3)
Sb		0.2143(7)	x	x	0.02(1)
Se	0.83				
S	0.17	0.139(2)	0.487(2)	0.253(2)	0.03(3)

Tab. 93: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_{0.96}\text{Se}_{2.04}$.

Atom	a_i	x	y	z	U_{iso}
Na1		0.672(2)	x	x	0.04(1)
Na2		0.450(2)	x	x	0.04(1)
Na3		0.926(2)	x	x	0.04(1)
Sb		0.2155(2)	x	x	0.02(1)
Se	0.68				
S	0.32	0.1363(8)	0.4848(7)	0.2497(9)	0.03(1)

Anhang

Tab. 94: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.38}\text{Se}_{1.62}$.

Atom	a_i	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na1		0.671(3)	x	x	0.03(3)
Na2		0.437(5)	x	x	0.03(3)
Na3		0.940(5)	x	x	0.03(3)
Sb		0.2148(5)	x	x	0.014(1)
Se	0.54				
S	0.46	0.138(2)	0.485(2)	0.252(2)	0.02(2)

Tab. 95: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_{1.89}\text{Se}_{1.11}$.

Atom	a_i	x	y	z	U_{iso}
Na1		0.673(2)	x	x	0.04(3)
Na2		0.442(3)	x	x	0.04(3)
Na3		0.937(3)	x	x	0.04(3)
Sb		0.2151(3)	x	x	0.013(3)
Se	0.37				
S	0.63	0.137(1)	0.485(1)	0.251(2)	0.02(5)

Tab. 96: Die Atomkoordinaten und isotropen Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_{2.49}\text{Se}_{0.51}$.

Atom	a_i	x	y	z	$U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$
Na1		0.673(2)	x	x	0.06(2)
Na2		0.438(3)	x	x	0.06(2)
Na3		0.935(3)	x	x	0.06(2)
Sb		0.2155(3)	x	x	0.01(2)
Se	0.17				
S	0.83	0.139(1)	0.482(1)	0.250(2)	0.02(2)

15.7 Anhang zu $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ Tab. 97: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter $U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$ für aus der *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ für 293 K.

Atom	x	y	z	U_{iso}
Na1	0.147(7)	0.038(2)	0.311(6)	0.07(2)
Na2	0.054(7)	0.602(2)	0.605(6)	0.05(2)
Ag	0.990(2)	0.7903(5)	0.883(1)	0.098(8)
Sb	0.209(1)	0.8337(4)	0.470(1)	0.07(2)
S1	0.807(4)	0.816(1)	0.498(4)	0.05(2)
S2	0.068(4)	0.894(1)	0.136(4)	0.03(2)
S3	0.346(5)	0.943(2)	0.682(3)	0.06(2)

Tab. 98: Ausgewählte interatomare Abstände $d / \text{\AA}$ aus der *Rietveld*-Verfeinerung von $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ für 293 K.

Sb-S3	2.38(3)	Ag-S2	2.47(3)
Sb-S2	2.39(3)	Ag-S1	2.49(3)
Sb-S1	2.47(3)	Ag-S1	2.56(2)
Na1-S	2.79(4)	Na2-S	2.81(4)
Na1-S	2.90(4)	Na2-S	2.92(4)
Na1-S	2.91(4)	Na2-S	2.94(5)
Na1-S	2.94(5)	Na2-S	2.94(5)
Na1-S	2.97(5)	Na2-S	3.16(5)
Na1-S	3.03(5)	Ag-Sb	2.97(2)

Tab. 99: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ bei $T = 123 \text{ K}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0.018(2)	0.010(2)	0.015(2)	-0.002(1)	0.006(1)	-0.000(1)
Na2	0.017(2)	0.034(2)	0.014(2)	-0.006(1)	0.005(1)	-0.002(1)
Ag	0.0333(4)	0.0143(4)	0.0154(4)	-0.0015(2)	0.0051(3)	0.0019(2)
Sb	0.0144(3)	0.0089(3)	0.0117(3)	0.0005(2)	0.0056(2)	0.0011(2)
S1	0.0130(8)	0.014(1)	0.0136(9)	-0.0009(7)	0.0068(7)	-0.0018(7)
S2	0.0165(8)	0.011(1)	0.0087(9)	-0.0006(7)	0.0051(7)	0.0005(7)
S3	0.0146(8)	0.013(1)	0.0098(9)	-0.0002(7)	0.0048(7)	-0.0013(7)

Anhang

Tab. 100: Ausgewählte Atomabstände d / Å und Winkel in ° für $\text{Na}_2\text{AgSbS}_3$ bei 123 K

Ag-S2	2.491(2)	S1-Ag-S1	115.32(7)
Ag-S1	2.529(2)	S2-Ag-S1	117.09(7)
Ag-S1	2.579(2)	S2-Ag-S1	118.05(6)
Sb-S3	2.391(2)	S3-Sb-S1	97.67(7)
Sb-S2	2.414(2)	S3-Sb-S2	98.13(7)
Sb-S1	2.433(3)	S2-Sb-S1	98.79(6)
Na1-S2	2.788(4)	S1-Na1-S3	77.25(9)
Na1-S1	2.839(4)	S2-Na1-S3	78.91(9)
Na1-S3	2.903(4)	S3 Na1-S2	84.75(9)
Na1-S3	2.923(3)	S3 Na1-S2	87.68(9)
Na1-S3	2.976(3)	S2 Na1-S2	87.8(1)
Na1-S2	3.108(3)	S1 Na1-S3	90.7(1)
		S1 Na1-S2	92.0(1)
		S3 Na1-S3	94.06(9)
		S2 Na1-S3	95.3(1)
		S3 Na1-S3	96.1(1)
		S2 Na1-S3	96.7(1)
Na2-S3	2.780(4)	S1-Na2-S2	79.24(9)
Na2-S1	2.853(4)	S2-Na2-S3	89.8(1)
Na2-S2	2.916(3)	S2-Na2-S3	90.2(1)
Na2-S2	2.925(3)	S3-Na2-S2	91.9(1)
Na2-S3	3.098(4)	S3-Na2-S2	94.0(1)
		S1-Na2-S2	94.8(1)
		S1-Na2-S3	96.7(1)
		S3-Na2-S3	97.8(1)

15.8 Anhang zu $\text{Na}_2\text{Sb}_8\text{S}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zur Darstellung von „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “ und „ NaSb_5S_8 “ wurden Na_2S und Sb_2S_3 im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 bzw. 1:5 eingewogen und innig verrieben. Die beiden Ansätze wurden jeweils in eine graphitierte Ampulle gefüllt, welche nach Evakuieren abgeschmolzen wurde. Die Ansätze wurden bei $630\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Nach einer Woche wurden die Ansätze mit einer Temperaturrate von $1\text{K} / \text{min}$ abgekühlt. Es wurden graue Reguli erhalten. Der Ansatz „ NaSb_5S_8 “ enthielt am Ende der Ampulle zahlreiche graue Nadeln. Die Reguli wurden gemörsern. Die Pulver wurden einer pulverdiffaktometrischen Phasenanalyse unterzogen. Das Diffraktogramm für den Ansatz „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “ enthält hauptsächlich Reflexe der Phase $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$. Als Nebenphase konnte Sb_2S_3 identifiziert werden (Abb. 179a). Im Diffraktogramm des Ansatzes „ NaSb_5S_8 “ konnten die Reflexe denselben Phasen zugeordnet werden (Abb. 179b). Da für diesen Ansatz ein höherer Anteil an Sb_2S_3 eingewogen wurde, sind dessen Intensitäten weit stärker, als im Diffraktogramm des Ansatzes „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “. Auch nach wiederholtem einwöchigem Temperiern konnte keine Bildung der hypothetischen Verbindungen „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “ oder „ NaSb_5S_8 “ beobachtet werden.

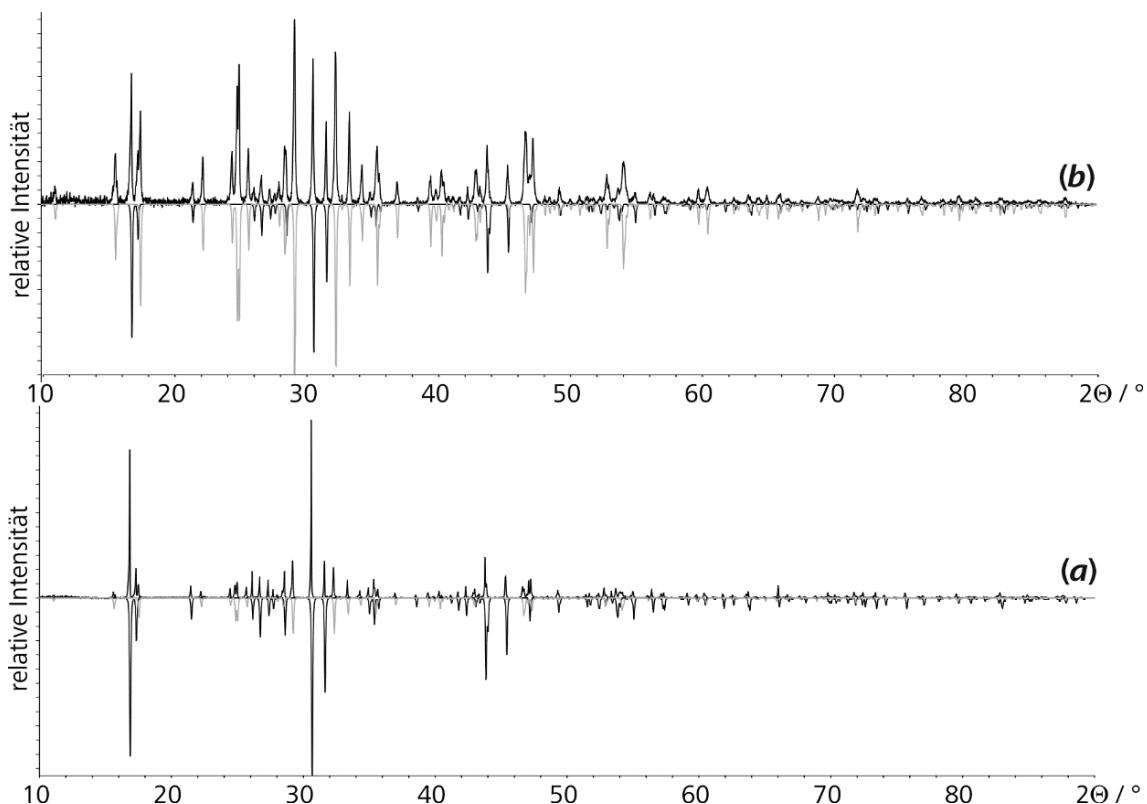


Abb. 179: Die Diffraktogramme (positive Intensitäten) der Ansätze (a) „ $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$ “ und (b) „ NaSb_5S_8 “ zeigen, dass beide Proben ein Phasengemisch an $\text{NaSbS}_2\text{-mC16}$ (negative Intensitäten, schwarz) und Sb_2S_3 (negative Intensitäten, grau) darstellen.

Anhang

Tab. 101: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} / Å² für Na₂Sb₈S₁₃·H₂O bei T = 123 K.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na	0.042(2)	0.0147(14)	0.044(2)	-0.003(1)	0.035(2)	-0.001(1)
Sb1	0.0082(2)	0.0092(2)	0.0099(2)	0.0001(2)	0.0052(2)	0.0001(2)
Sb2	0.0086(2)	0.0090(2)	0.0113(2)	-0.0001(1)	0.0056(2)	-0.0001(1)
Sb3	0.0084(2)	0.0098(2)	0.0098(2)	0.0006(2)	0.0054(2)	-0.0002(2)
Sb4	0.0104(2)	0.0095(2)	0.0079(2)	-0.0011(1)	0.0037(2)	-0.0001(2)
S1	0.0131(10)	0.0086(9)	0.0106(10)	0	0.0060(9)	0
S2	0.0156(8)	0.0097(7)	0.0177(8)	-0.0007(6)	0.0120(7)	-0.0021(6)
S3	0.0091(7)	0.0100(7)	0.0176(8)	-0.0012(6)	0.0074(6)	-0.0005(6)
S4	0.0087(7)	0.0117(7)	0.0103(7)	0.0014(5)	0.0039(6)	0.0011(6)
S5	0.0121(7)	0.0132(7)	0.0092(7)	0.0012(6)	0.0057(6)	0.0001(6)
S6	0.0084(7)	0.0120(7)	0.0103(7)	0.0010(5)	0.0048(6)	0.0007(5)
S7	0.0099(7)	0.0116(7)	0.0154(8)	-0.0025(5)	0.0085(7)	-0.0014(6)
O1	0.012(3)	0.022(4)	0.023(4)	0	0.009(3)	0
O2	0.026(4)	0.019(4)	0.021(4)	0	0.016(3)	0

15.9 Anhang zu den Verbindungen M₂TeQ₃ (M=Li, Na; Q=S, Se)

Tab. 102: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} / Å² für Na₂TeS₃ bei T = 293 K.^[246]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0.0268(5)	0.0296(5)	0.0317(6)	0.0051(5)	0.0003(4)	-0.0002(4)
Na2	0.0252(5)	0.0282(5)	0.0284(7)	0.0027(4)	0.0010(5)	-0.0011(4)
Te	0.0174(1)	0.0182(1)	0.0185(1)	-0.00015(5)	0.00109(6)	-0.00028(5)
S1	0.0190(3)	0.0239(3)	0.0227(3)	0.0015(2)	-0.0018(2)	-0.0001(2)
S2	0.0223(3)	0.0193(3)	0.0232(3)	-0.0019(2)	0.0004(2)	-0.0013(2)
S3	0.0226(3)	0.0201(3)	0.0251(3)	0.0024(2)	-0.0005(2)	0.0016(2)

Tab. 103: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} / Å² für Na₂TeSe₃-mP24 bei T = 293 K.^[246]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0.0360(9)	0.0382(1)	0.0407(1)	-0.0008(7)	0.0037(8)	0.0054(7)
Na2	0.036(1)	0.036(1)	0.036(1)	-0.0009(7)	0.0034(8)	0.0029(7)
Te	0.0258(2)	0.0253(2)	0.0270(2)	-	0.0036(1)	0.00017(9)
				0.00043(9)		
Se1	0.0279(2)	0.0315(3)	0.0312(2)	-0.0001(2)	0.0007(2)	0.0019(2)
Se2	0.0305(2)	0.0258(2)	0.0317(2)	-0.0012(2)	0.0032(2)	-0.0018(2)
Se3	0.0312(2)	0.0270(2)	0.0339(2)	0.0016(2)	0.0021 (2)	0.0030(2)

Tab. 104: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} / Å² für Na₂TeS₃ bei T = 123 K.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0.0110(6)	0.0135(6)	0.0157(6)	0.0007(5)	0.0002(4)	0.0004(4)
Na2	0.0109(6)	0.0116(6)	0.0132(6)	0.0014(5)	0.0014(5)	-0.0006(4)
Te	0.0077(1)	0.00624(9)	0.0085(1)	0.00001(6)	0.00087(6)	-0.00018(6)
S1	0.0085(3)	0.0091(3)	0.0102(3)	0.0003(3)	0.0000(2)	-0.0006(2)
S2	0.0102(3)	0.0071(3)	0.0108(3)	-0.0010(3)	0.0008(2)	-0.0002(2)
S3	0.0103(3)	0.0079(3)	0.0114(3)	0.0011(3)	0.0000(2)	0.0010(2)

Tab. 105: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} / Å² für Na₂TeSe₃-*mP24* bei T = 123 K.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0.014(1)	0.016(1)	0.016(1)	0.001(1)	0.001(1)	-0.002(1)
Na2	0.0174(17)	0.0171(1)	0.012(2)	0.0002(9)	0.002(1)	0.0002(9)
Te	0.0099(3)	0.0098(3)	0.0095(3)	0.0000(1)	0.0043(2)	-0.0000(1)
Se1	0.0105(4)	0.0121(3)	0.0113(4)	0.0008(2)	0.0032(3)	-0.0003(2)
Se2	0.0118(4)	0.0099(3)	0.0116(4)	-0.0010(2)	0.0044(2)	-0.0010(2)
Se3	0.0127(4)	0.0108(3)	0.0125(4)	0.0013(2)	0.0038(3)	0.0005(2)

Tab. 106: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} / Å² für Na₂TeSe₃-*mC48* bei T = 123 K.^[246]

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	0.0164(9)	0.0171(7)	0.0133(9)	-0.0002(6)	0.0061(7)	-0.0008(6)
Na2	0.0223(9)	0.0167(8)	0.0153(9)	-0.0002(6)	0.0103(7)	0.0008(6)
Te	0.0118(1)	0.0116(1)	0.0093(1)	0.00023(7)	0.0045(1)	0.00013(8)
Se1	0.0135(2)	0.0125(2)	0.0110(2)	-0.0011(1)	0.0049(2)	-0.0009(1)
Se2	0.0143(2)	0.0143(2)	0.0115(2)	-0.0011(1)	0.0067(2)	-0.0003(1)
Se3	0.0121(2)	0.0135(2)	0.0114(2)	-0.0001(1)	0.0051(1)	-0.0005(1)

Tab. 107: Ausgewählte Atomabstände d / Å für Na₂TeS₃ (T = 298 K), Na₂TeSe₃-*mP24* (T = 298 K) und Na₂TeSe₃-*mC48* (T = 123 K).^[246]

	Na ₂ TeS ₃	Na ₂ TeSe ₃ - <i>mP24</i>	Na ₂ TeSe ₃ - <i>mC48</i>
Te-S3	2.3455(8)	Te-Se3	2.4869(7)
Te-S1	2.3533(9)	Te-Se1	2.5014(7)
Te-S2	2.3661(8)	Te-Se2	2.5131(7)
Na1-S1	2.851(2)	Na1-Se1	2.960(2)
Na1-S1	2.868(2)	Na1-Se3	2.964(2)
Na1-S3	2.881(2)	Na1-Se1	2.995(2)
Na1-S2	2.897(1)	Na1-Se2	3.009(2)
Na1-S2	2.9165(1)	Na1-Se2	3.011(2)
Na1-S3	3.299(2)	Na1-Se3	3.419(2)
Na2-S3	2.882(2)	Na2-Se3	2.986(2)
Na2-S1	2.894(2)	Na2-Se1	3.017(2)
Na2-S2	2.901(2)	Na2-Se2	3.018(2)
Na2-S3	2.916(2)	Na2-Se3	3.018(2)

Anhang

Na2-S2	2.968(2)	Na2-Se2	3.084(2)	Na2-Se1	3.037(2)
Na2-S3	2.981(2)	Na2-Se3	3.090(2)	Na2-Se3	3.457(2)

Tab. 108: Ausgewählte Winkel in ° für Na_2TeS_3 ($T = 293$ K), $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$ ($T = 293$ K) und $\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$ ($T = 123$ K).^[246]

	Na_2TeS_3		$\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mP24$		$\text{Na}_2\text{TeSe}_3\text{-}mC48$
S1-Te-S2	100.92(2)	Se3-Te-Se1	101.63(2)	Se2-Te-Se1	100.18(2)
S3-Te-S1	101.07(3)	Se3-Te-Se2	101.38(3)	Se3-Te-Se1	102.01(2)
S3-Te-S2	101.13(4)	Se1-Te-Se2	102.38(3)	Se3-Te-Se2	102.87(2)
S1-Na1-S2	77.97(4)	Se1-Na1-Se2	81.17(5)	Se3-Na1-Se1	80.77(4)
S2-Na1-S3	84.04(4)	Se2-Na1-Se3	81.82(5)	Se3-Na1-Se2	80.86(4)
S1-Na1-S3	85.61(5)	Se1-Na1-Se3	84.86(5)	Se3-Na1-Se3	88.61(4)
S1-Na1-S3	88.22(4)	Se1-Na1-Se3	88.21(5)	Se3-Na1-Se1	89.11(5)
S2-Na1-S3	88.45(4)	Se2-Na1-Se3	88.63(5)	Se3-Na1-Se3	89.28(5)
S1-Na1-S2	91.20(4)	Se1-Na1-Se2	92.18(6)	Se3-Na1-Se3	89.59(5)
S1-Na1-S2	91.28(4)	Se1-Na1-Se2	92.33(6)	Se3-Na1-Se2	91.48(4)
S1-Na1-S3	92.85(4)	Se3-Na1-Se1	92.85(6)	Se3-Na1-Se1	91.52(5)
S3-Na1-S2	93.46(4)	Se1-Na1-Se2	93.08(6)	Se3-Na1-Se3	93.23(5)
S1-Na1-S3	93.64(5)	Se3-Na1-Se2	93.56(6)	Se3-Na1-Se2	94.05(5)
S3-Na1-S2	94.35(4)	Se1-Na1-Se3	94.31(6)	Se3-Na1-Se1	95.85(5)
S1-Na1-S2	98.66(4)	Se3-Na1-Se2	96.09(6)	Se3-Na1-Se2	96.12(5)
S2-Na1-S2	167.02(5)	Se2-Na1-Se2	168.55(8)	Se3-Na1-Se3	172.04(7)
S1-Na1-S1	167.75(5)	Se1-Na1-Se1	170.61(8)	Se3-Na1-Se3	174.23(7)
S3-Na1-S3	177.58(5)	Se3-Na1-Se3	177.70(7)	Se1-Na1-Se2	175.54(6)
S2-Na2-S3	76.42(4)	Se2-Na2-Se3	78.59(5)	Se2-Na2-Se1	79.47(4)
S1-Na2-S3	77.27(4)	Se1-Na2-Se3	79.69(5)	Se1-Na2-Se3	80.97(4)
S3-Na2-S3	87.72(4)	Se3-Na2-Se3	85.75(5)	Se2-Na2-Se3	83.30(4)
S3-Na2-S3	89.62(4)	Se3-Na2-Se2	89.33(6)	Se1-Na2-Se3	86.68(5)
S3-Na2-S2	91.69(4)	Se3-Na2-Se3	90.13(5)	Se2-Na2-Se3	87.67(4)
S3-Na2-S2	91.96(4)	Se3-Na2-Se2	91.05(6)	Se2-Na2-Se1	91.32(5)
S2-Na2-S2	91.98(4)	Se2-Na2-Se2	92.34(5)	Se2-Na2-Se1	92.50(5)
S3-Na2-S2	92.82(4)	Se3-Na2-Se1	93.89(6)	Se2-Na2-Se1	94.07(5)
S3-Na2-S1	93.47(4)	Se3-Na2-Se2	94.07(6)	Se2-Na2-Se1	94.78(5)
S1-Na2-S3	94.18(4)	Se1-Na2-Se3	94.22(5)	Se2-Na2-Se1	95.25(5)
S2-Na2-S3	96.63(4)	Se1-Na2-Se2	94.84(6)	Se1-Na2-Se1	95.64(5)
S1-Na2-S2	97.35(5)	Se2-Na2-Se3	96.45(6)	Se1-Na2-Se1	96.49(5)
S2-Na2-S3	168.40(5)	Se2-Na2-Se3	170.93(7)	Se1-Na2-Se1	165.99(7)
S1-Na2-S2	168.96(5)	Se1-Na2-Se2	171.90(7)	Se2-Na2-Se2	169.53(8)
S3-Na2-S3	170.15(5)	Se3-Na2-Se3	172.11(7)	Se1-Na2-Se3	176.24(6)

15.10 Anhang zu den Verbindungen Na_3PnQ_4 ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)Tab. 109: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{PS}_4\text{-tP16}$ für $T = 298 \text{ K}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Na1	0.05(2)	0.02(2)	0.04(2)	0.012(9)	0	0	0.04(1)
Na2	0.07(2)	= U_{11}	0.03(2)	0	0	0	0.06(1)
P	0.01(2)	= U_{11}	0.01(2)	0	0	0	0.01(1)
S	0.02(2)	0.02(2)	0.03(2)	-0.004(3)	-0.010(5)	-0.007(5)	0.02(1)

Tab. 110: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{AsS}_4\text{-tP16}$ für $T = 298 \text{ K}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Na1	0.085(5)	0.019(4)	0.103(5)	0.023(3)	0	0	0.069(3)
Na2	0.078(4)	= U_{11}	0.048(4)	0	0	0	0.068(2)
As	0.025(3)	= U_{11}	0.026(3)	0	0	0	0.026(2)
S	0.036(3)	0.029(3)	0.042(3)	0.0033(9)	-0.006(1)	-0.002(1)	0.036(2)

Tab. 111: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ für $T = 298 \text{ K}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Na1	0.087(5)	= U_{11}	0.021(5)	0	0	0	0.065(3)
Na2	0.082(6)	0.015(4)	0.051(5)	0.008(5)	0	0	0.050(3)
Sb	0.016(3)	= U_{11}	0.018(3)	0	0	0	0.017(2)
S	0.031(4)	0.023(4)	0.030(4)	-0.004(1)	-0.003(2)	-0.008(2)	0.028(2)

Tab. 112: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ für $T = 123 \text{ K}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Na1	0.021(2)	0.011(1)	0.023(1)	0.002(1)	0	0	0.0186(5)
Na2	0.032(1)	= U_{11}	0.013(2)	0	0	0	0.026(9)
P	0.0082(6)	= U_{11}	0.0092(9)	0	0	0	0.01(1)
S	0.0112(5)	0.0103(5)	0.0127(5)	-0.0013(5)	-0.0024(5)	-0.007(5)	0.02(1)

Tab. 113: Anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ für $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{-tP16}$ für $T = 123 \text{ K}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Na1	0.012(1)	0.020(2)	0.024(1)	-0.001(1)	0	0	0.0184(6)
Na2	0.034(2)	= U_{11}	0.012(2)	0	0	0	0.026(1)
Sb	0.0069(2)	= U_{11}	0.0078(3)	0	0	0	0.0072(2)
S	0.0093(6)	0.0124(6)	0.0124(6)	-0.0041(6)	-0.0012(5)	-0.0008(5)	0.0114(3)

Anhang

Tab. 114: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} / Å² für Na₃PSe₄-tP16 für $T = 123$ K.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	U_{iso}
Na1	0.065(7)	= U_{11}	0.010(6)	0	0	0	0.046(5)
Na2	0.035(6)	0.011(4)	0.030(6)	0.002(3)	0	0	0.025(2)
P	0.007(2)	= U_{11}	0.011(3)	0	0	0	0.008(1)
Se	0.0129(7)	0.0092(6)	0.0133(5)	-0.0005(6)	-0.0035(6)	-0.0013(5)	0.0118(3)

Tab. 115: Ausgewählte Winkel in Na₃PnQ₄-tP16 in °

Na ₃ PS ₄ -tP16	Na ₃ AsS ₄ -tP16	Na ₃ SbS ₄ -tP16	Na ₃ PSe ₄ -tP16	Na ₃ SbSe ₄ -tP16
S-P-S	S-As-S	S-Sb-S	Se-P-Se	Se-Sb-Se
109.1(2)	109.17(5)	110.49(8)	109.00(3)	109.39(4)
S-Na1-S	S-Na1-S	S-Na1-S	Se-Na1-Se	Se-Na1-Se
63.4(2)	65.18(5)	63.88(7)	67.2(4)	68.0(1)
66.4(2)	67.30(5)	66.17(7)	69.0(2)	69.2(1)
66.5(2)	67.82(4)	66.58(6)	69.1(4)	69.5(5)
70.5(2)	74.55(4)	78.48(8)	74.4(1)	75.3(1)
80.5(2)	78.52(4)	78.53(5)	77.5(4)	75.4(3)
80.8(2)	78.87(6)	79.11(6)	77.8(1)	76.7(1)
84.3(2)	81.46(6)	81.33(8)	79.8(4)	82.3(3)
S-Na2-S	S-Na2-S	S-Na2-S	Se-Na2-Se	Se-Na2-Se
70.5(2)	72.19(1)	71.39(5)	72.5(1)	71.73(3)
72.2(1)	73.85(3)	73.29(5)	73.7(1)	72.64(3)
74.6(1)	74.51(4)	73.92(5)	74.3(1)	72.98(3)
75.6(1)	74.52(4)	78.88(6)	74.6(1)	82.15(3)

Tab. 116: Ausgewählte Winkel in Na₃PnQ₄-cI16 in °

Na ₃ PS ₄ -cI16	Na ₃ AsS ₄ -cI16	Na ₃ SbS ₄ -cI16	Na ₃ PSe ₄ -cI16	Na ₃ SbSe ₄ -cI16
S-Na-S	S-Na-S	S-Na-S	Se-Na-Se	Se-Na-Se
74.19(8)	73.6(1)	73.1(2)	73.60(1)	72.5(1)
96.40(7)	97.3(1)	98.0(2)	97.21(1)	99.1(1)

Alle Winkel Q-Pn-Q betragen in Na₃PnQ₄-cI16 symmetrieverbedingt 109.47°

16. Literatur

- [1] Winn O. H. Sodium-Sulfur Fuel Cell Units (Patent US3533848 A)
- [2] Kummer J. T., Arbor A., Weber N. Secondary battery employing molten alkali metal reactant (Patent US3404035 A)
- [3] Adelhelm P., Hartmann P., Bender C. L., Busche M., Eufinger C., Janek J. *From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries.* Beilstein Journal of Nanotechnology, **2015**, *6*, 1016-1055.
- [4] Karlsruher Institut für Technologie, <http://www.hiu-batteries.de/batterieforschungszentrum-in-deutschland/forschung/elektrochemie/elektrochemie-der-batterien/forschung/> (**02.04.2016**)
- [5] Patent Picks: *Lithium-Ion Batteries*. Chem. Eng. News, **2014**, *82*, 31.
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics Internet Version. 2006. Auflage, **2007**
- [7] Holleman A. F., Wiberg N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 107. Auflage, **2007**
- [8] Voigt W. (2013). *Erzeugung von Lithiumcarbonat aus Brines und Silikatgestein*. 25. Diskussionstagung Anorganisch-Technische Chemie, Frankfurt, DECHEMA.
- [9] NGK, https://www.ngk.co.jp/nas/case_studies/rokakasho/ (**25.05.2016**)
- [10] Coetzer J. *A New High Energy Density Battery System*. J. Power Sources, **1986**, *18*.
- [11] Li G., Lu X., Kim J. Y., Viswanath V. V., Meinhardt K. D., Engelhard M. H., Sprengle V. L. *An Advanced Na-FeCl₂ ZEBRA Battery for Stationary Energy Storage Application*. Advanced Energy Materials, **2015**, *5*.
- [12] Yao Y. F. Y., Kummer J. T. *Ion Exchange Properties of and Rates of Ionic Diffusion in Beta-Alumina*. J. Inorg. Nucl. Chem., **1967**, *29*, 2453-2475.
- [13] Goodenough J. B., Hong H. Y. P., Kafalas J. A. *Fast Na⁺-Ion Transport in Skeleton Structures*. Materials Research Bulletin, **1976**, *11*, 203-220.
- [14] Anantharamulu N., Rao K. K., Rambabu G., Kumar B. V., Rdha V., Vithal M. *A wide-ranging review on Nasicon type materials*. J. Mater. Sci., **2011**, *46*, 2821-2837.
- [15] Jansen M., Henseler U. *Synthesis, Structure Determination and Ionic Conductivity of Sodium Tetrathiophosphate*. J. Solid State Chem., **1992**, *99*, 110-119.
- [16] Hayashi A., Noi K., Sakuda A., Tatsumisago M. *Superionic glass-ceramic electrolyte for room-temperature rechargeable sodium batteries*. Nat. Commun., **2012**, *1*-5.
- [17] Tanibata N., Noi K., Hayashi A., Tatsumisago M. *Preparation and characterization of highly sodium ion conducting Na₃PS₄-Na₂SiS₄ solid electrolytes*. RSC Adv., **2014**, *4*, 17120-17124.
- [18] Richards W. D., Tsujimura T., Miara L. J., Wang Y., Kim J. C., Ong S. P., Uechi I., Suzuki N., Ceder G. *Design and synthesis of the superionic conductor Na₁₀SnP₂S₁₂*. Nat. Commun., **2016**.
- [19] Kandagal V. S., Bharadwaj M. D., Waghmare U. V. *Theoretical prediction of a highly conducting solid electrolyte for sodium batteries: Na₁₀GeP₂S₁₂*. J. Mater. Chem., **2015**, *3*, 12992-12999.
- [20] West A. R. *Solid Electrolytes and Mixed Ionic-Electronic Conductors: An Application Overview*. J. Mater. Chem., **1991**, *1*, 157-162.
- [21] Susman S., Delbecq C. J., McMillan J. A. *NASIGLAS: A new vitreous electrolyte*. Solid State Ionics, **1983**, *9/10*, 667-674.
- [22] Alexander M. G., Riley B. *Ion conducting glass in the Na₂O-Y₂O₃-SiO₂ systems*. Solid State Ionics, **1986**, *18*, 478-482.
- [23] Bandaranayake P. W. S. K., Mellander B.-E. *Phase transition and ionic conductivity of the Na₂SO₄-MgSO₄ system*. Solid State Ionics, **1990**, *40/41*, 31-33.
- [24] Brunet F., Bagdassarov N., Miletich R. *Na₃Al₂(PO₄)₃, a fast sodium conductor at high pressure: in-situ impedance spectroscopy characterisation and phase diagram up to 8 GPa*. Solid State Ionics, **2003**, *159*, 35-47.
- [25] Pompe C., Pfitzner A. *Na₃SbS₃: Single Crystal X-ray Diffraction, Raman Spectroscopy, and Impedance Measurements*. Z. Anorg. Allg. Chem., **2013**, *639*, 296-300.
- [26] Pompe C., Pfitzner A. *Na₃SbSe₃: Synthesis, Crystal Structure Determination, Raman-Spectroscopy, and Ionic Conductivity*. Z. Anorg. Allg. Chem., **2012**, *638*, 2158-2162.
- [27] Graf H. A., Schäfer H. *Zur Strukturchemie der Alkalosalze der Tetrathiosäuren der Elemente der 5. Hauptgruppe*. Z. Anorg. Allg. Chem., **1976**, *425*, 67-80.
- [28] Palazzi M. *Structure cristalline de l'orthotrichioarsenite trisodique, Na₃AsS₃*. Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1976**, *32*, 3175-3177.
- [29] Bronger W., Donike A., Schmitz D. *Na₃AsSe₃ und K₃AsSe₃ - Darstellung und Kristallstruktur*. Z. Anorg. Allg. Chem., **1998**, *624*, 553-554.
- [30] Schönau K. A., Redfern S. A. T. *High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag₃AsS₃, and pyrargyrite, Ag₃SbS₃*. J. Appl. Phys., **2002**, *92*, 7415-7424.

Literatur

- [31] Pfitzner A.: *Die präparative Anwendung der Kupfer(I)-halogenid-Matrix zur Synthese neuer Materialien - Untersuchungen an Kupferhalogenid-Addukten und-chalkogenometallaten.* Habilitation, Siegen, **2000**
- [32] Jerome J. E., Shimek G. L., Drake G. W., Kolis J. W. *Synthesis, structure, and characterization of $\text{Na}_2\text{CuSbS}_3$, a new sulfosalts derivative from supercritical ethylenediamine.* Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **1996**, *33*, 765-782.
- [33] Bera T. K., Song J.-H., Freeman A. J., Jang J. I., Ketterson J. B., Kanatzidis G. *Soluble Direct-Band-Gap Semiconductors LiAsS_2 and NaAsS_2 : Large Electronic Structure Effects from Weak As-S Interactions and Strong Nonlinear Optical Response.* Angew. Chem. Int. Ed., **2008**, *47*, 7828-7832.
- [34] Bera T. K., Jang J. I., Song J.-H., Malliakas C. D., Freeman A. J., Ketterson J. B., Kanatzidis G. *Soluble Semiconductors AAsSe_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) with a Direct-Band-Gap and Strong Second Harmonic Generation: A Combined Experimental and Theoretical Study.* Journal of American Chemical Society, **2010**, *132*, 3484-3495.
- [35] Ma Z., K. W., Sa R., Li Q., Zhang Y. *Ab initio study of elasticity, piezoelectricity, and nonlinear optical performance in monoclinic NaAsSe_2 .* J. Alloys Compd., **2013**, *568*, 16-20.
- [36] Brehm J. A., Young S. M., Zheng F., Rappe A. M. *First-principles calculation of the bulk photovoltaic effect in the polar compounds LiAsS_2 , LiAsSe_2 , and NaAsSe_2 .* J. Chem. Phys., **2014**, *141*, 204704.
- [37] Zhang Y., Skoulios E., Cain J., Ozolins V., Morelli D., Wolverton C. *First-principles description of anomalously low lattice thermal conductivity in thermoelectric Cu-Sb-Se ternary semiconductors.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, **2012**, *85*.
- [38] Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Srivastava A. K., Shukla A. K., Auluck S., Dhar A. *Thermoelectric properties of Cu_3SbSe_3 with intrinsically ultralow lattice thermal conductivity.* J. Mater. Chem., **2014**, *2*, 15829-15835.
- [39] Wood C. *Materials for thermoelectric energy conversion.* Rep. Prog. Phys., **1988**, *51*, 459-539.
- [40] Yang S. H., Zhu T. J., Sun T., N. Z. S., Zaho X. B. *Nanostructures in high-performance $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ thermoelectric materials.* Nanotechnology, **2008**, *19*, 245707.
- [41] Hsu K. F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T., K. P. E., Kanatzidis M. G. *Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit.* Science, **2004**, *303*, 818-821.
- [42] Poudeu P. F. P., D'Angelo J., Downey A. D., Short J. L., Hogan T. P., Kanatzidis M. G. *High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{PbmSbyTem+2}$.* Angew. Chem. Int. Ed., **2006**, *45*, 1-5.
- [43] Nielsen M. D., Ozolins V., Heremans J. P. *Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity.* Energy & Environment Science, **2012**, *6*, 570-578.
- [44] Pompe C.: *Neue Natriumionenleiter in den Systemen Na-Sb-S und Na-Sb-Se – Strukturelle Untersuchungen und Impedanzmessungen.* Masterthesis, Regensburg, **2012**
- [45] Preitschaft C.: *Ternäre und quaternäre Materialien mit komplexen Thio-, Selenido- und Halogenid-Anionen.* Dissertation, Regensburg, **2004**
- [46] Zagler R., Eisenmann B. *Selenidotellurate(IV): Darstellung und Kristallstrukturen von Na_2TeSe_3 und K_2TeSe_3 .* Z. Kristallogr., **1988**, *183*, 193-200.
- [47] Pecharsky V. K., Zavalij P. Y.: *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* Springer Science+Business Media, New York, Auflage, **2005**
- [48] STOE Win X^{POW}, Ver. 1.08, STOE & Cie GmbH:
- [49] Cheary R. W., Coelho A. *A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting.* J. Appl. Crystallogr., **1992**, *25*, 109-121.
- [50] Cheary R. W. *Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers.* Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, **2004**, *109*, 1-25.
- [51] Scherrer P. *Göttinger Nachrichten Gesell.*, **1918**, *2*, 98.
- [52] Klug H. P., Alexander L. E.: *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials.* Auflage, **1974**
- [53] Finger L. W., Cox D. E., Jephcoat A. P. *A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence.* J. Appl. Crystallogr., **1994**, *27*, 892-900.
- [54] Cheary R. W., Coelho A. *Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. I. Theoretical Foundations.* J. Appl. Crystallogr., **1998**, *31*, 851-861.
- [55] Cheary R. W., Coelho A. *Axial Divergence in a Conventional X-ray Powder Diffractometer. II. Realization and Evaluation in a Fundamental-Parameter Profile Fitting Procedure.* J. Appl. Crystallogr., **1998**, *31*, 862-868.
- [56] Petricek V., Dusek M., Palatinus L. *Crystallographic Computing System JANA2006: General features.* Z. Kristallogr., **2014**, *229*, 345-352.
- [57] *Powder Diffraction - Theory and Practice.* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Auflage, **2008**
- [58] Palatinus L., Chapuis G. *Superflip - a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions.* J. Appl. Crystallogr., **2007**, *40*, 786-790.

- [59] Standards N. B. o. (1987). *Standard Reference Material 640b*. Gaithersburg.
- [60] *CrysAlis^{Pro}*, Ver. 171.38.1, Agilent Technologies:
- [61] *XPREP, Reciprocal Space Exploration*, Ver. 2005/2, Bruker AXS: 2005.
- [62] Altomare A., Cascarano G., Giacovazzi C., Guagliardi A., Burla M. C., Polidori G., Camalli M. *SIR92-a program for automatic solution of crystal structure by direct methods*. J. Appl. Crystallogr., **1994**, 27, 435.
- [63] Spek A. *Single-crystal structure validation with the program PLATON*. J. Appl. Crystallogr., **2003**, 40, 786-790.
- [64] Riedel E.: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter Berlin, 6. Auflage, 2004
- [65] Aroyo M. I., Perez-Mato J. M., Oronbengoa D., Taschi E., de la Flor G., Kirov A. *Crystallography online: Bilbao Crystallographic Server*. Bulg. Chem. Commun., **2011**, 43, 183-197.
- [66] *resolutions pro*, Ver. 4.1.0.101, Varian, Inc.: 1993-2006.
- [67] Kubelka P., Munk F. *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche*. Zeitschrift für technische Physik, **1931**, 12, 593-601.
- [68] Shoar Abouzari M. R., Berkemeier F., Schmitz G., Wilmer D. *On the physical interpretation of constant phase elements*. Solid State Ionics, **2009**, 180, 922-927.
- [69] Verkerk M. J., Middelhuis B. J., Burggraaf A. J. *Effect of Grain Boundaries on the Conductivity of High-Purity ZrO₂-Y₂O₃*. Solid State Ionics, **1982**, 6, 159-170.
- [70] Freudenthaler E.: *Kupfer(I)halogenid-Addukte mit polymeren Phosphor- bzw. Phosphorchalkogenid-Teilstrukturen Siegen*, 1997
- [71] Thales Flink, Ver. 2.48.0.139, Zahner Messtechnik GmbH & Co. KG: Kronach, 1995-2001.
- [72] Ehm W., Göhr H., Kaus R., Röseler B., Schiller C. A. *The Evaluation of Electrochemical Impedance Spectra using a Modified Logarithmic Hilbert Transform*. ACH - Models Chem., **2000**, 137, 145-157.
- [73] Ehm W., Kraus R., Schiller C. A., Strunz W., Eds. (2001). *New Trends in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis*., Electrochemical Society Inc. Pennington, NJ.
- [74] Klemm W., Sodomann H., Langmesser P. *Beiträge zur Kenntnis der Alkalimetallchalcogenide*. Z. Anorg. Allg. Chem., **1939**, 241, 281-304.
- [75] Hugot C. *Annales de Chimie et de Physique*, **1900**, 21, 5.
- [76] Allred A. L. *Electronegativity values from thermochemical data*. J. Inorg. Nucl. Chem., **1961**, 17, 215-221.
- [77] Bondi A. *van der Waals Volumes and Radii*. J. Phys. Chem., **1964**, 68, 441-451.
- [78] Shannon R. D. *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*. Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr., **1976**, 32, 751-767.
- [79] Pauling L. *Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals*. Contributions from Gates Chemical Laboratory, **1946**, 69, 542-553.
- [80] Pauling L. *The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals*. Contributions from Gates Chemical Laboratory, **1929**, 51, 1010-1026.
- [81] Harker D. *The Crystal Structure of the Mineral Tetradyomite, Bi₂Te₂S*. Z. Kristallogr., **1934**, 89, 175-181.
- [82] Glazov V. M. *Production of semiconducting materials by the method of ultrafast cooling of the melt*. Inorg. Mater., **1968**, 20, 265-274.
- [83] Drabble J. R., Goodman C. H. I. *Chemical Bonding in Bismuth Telluride*. J. Phys. Chem. Solids, **1958**, 5, 142-144.
- [84] Nakajima S. *The Crystal Structure of Bi₂Te_{3-x}Se_x*. J. Phys. Chem. Solids, **1963**, 24, 479-485.
- [85] Miller G. R., Li C.-L., Spencer C. W. *Properties of Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ Alloys*. J. Appl. Phys., **1963**, 34, 1398-1400.
- [86] Ullner H.-A. *Strukturuntersuchungen am System Sb₂Te_{3-x}Se_x*. Ann. Phys. (Berlin), **1968**, 21, 45-56.
- [87] Andersson T. L., Krause H. B. *Refinement of the Sb₂Te₃ and Sb₂Te₂Se Structures and Their Relationship to Nonstoichiometric Sb₂Te_{3-y}Se_y Compounds*. Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1974**, 30, 1307-1310.
- [88] Carron G. J. *The Crystal Structure and Powder Data for Arsenic Telluride*. Acta Cryst., **1963**, 16, 338-343.
- [89] Peacock M. A., Berry L. G. *Roentgenographic observations on ore minerals*. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., **1940**, 44, 31-44.
- [90] Kyono A., Kimata M. *Structural variations induced by difference of the inert pair effect in the stibnite-bismuthinite solid solution series (Sb, Bi)₂S₃*. Am. Mineral., **2004**, 89, 932-940.
- [91] Kyono A., Kimata M., Matsuhisa M., Miyashita Y., Okamoto K. *Low-Temperatur Crystal Structures of Stibnite implying orbital overlap of Sb 5s² inert pair electrons*. Phys. Chem. Miner., **2002**, 29, 254-260.
- [92] Lundsgaard L. F., Makovicky E., Boffa-Ballaran T., Balic-Zunic T. *Crystal structure and cation lone electron pair activity of Bi₂S₃ between 0 and 10 GPa*. Phys. Chem. Miner., **2005**, 32, 578-584.

Literatur

- [93] Mullen D. J. E., Nowacki W. *Refinement of the crystal structures of realgar, AsS and orpiment, As₂S₃.* Z. Kristallogr., **1972**, *136*, 48-65.
- [94] Kampf A. R., Downs R. T., Housley R. M., Jenskins R. M., Hyrsl J. *Anorpiment, As₂S₃, the triclinic dimorph of orpiment.* Mineralogical Magazine, **2011**, *75*, 2857.
- [95] Stergiou A. C., Rentzepis P. J. *The crystal structure of arsenic selenide, As₂Se₃.* Z. Kristallogr., **1985**, *173*, 185-191.
- [96] Möbius H. H., Witzmann H., Hartung R. *Ion mobility in nonaqueous sodium sulfide.* Z. Phys. Chem., **1964**, *227*, 40-55.
- [97] Bührer W., Bill H. *Lattice dynamics of Na₂S.* Journal of Physics C: Solid State Physics, **1980**, *13*, 5495-5504.
- [98] Bertheville B., Lovy D., Bill H., Kubel F. *Ionic conductivity of Na₂S single crystal between 295 and 1350 K experimental setup and results.* J. Phys. Chem. Solids, **1997**, *58*, 1569-1577.
- [99] Alay-e-Abbas S. M., Shaukat A. *FP-LAPW calculations of structural, electronic, and optical properties of alkali metal tellurides: M₂Te [M: Li, Na, K and Rb].* J. Mater. Sci., **2011**, *2011*, 1027-1037.
- [100] Eithiraj R. D., Jaiganesh G., Kalpana G., Rajagopalan M. *First-principles study of electronic structure and ground-state properties of alkali-metal sulfides – Li₂S, Na₂S, K₂S and Rb₂S.* Physica Status Solidi B, **2007**, *244*, 1337-1346.
- [101] Alay-e-Abbas S. M., Sabir N., Saeed Y., Shaukat A. *Electronic and optical properties of alkali metal selenides in anti-CaF₂ crystal structure from first-principles.* J. Alloys Compd., **2010**, *503*, 10-18.
- [102] Caracas R., Gonze X. *First-principles study of the electronic properties of A₂B₃ minerals, with A=Bi,Sb and B=S,Se.* Phys. Chem. Miner., **2005**, *32*, 295-300.
- [103] Sharma Y., Srivastava P., Dashora A., Vadkhya L., Bhayani M. K., Jain R., Jani A. R., Ahuka B. L. *Electronic structure, optical properties and Compton profiles of Bi₂S₃ and Bi₂Se₃.* Solid State Sciences, **2012**, *14*, 241-249.
- [104] Ma Y., Liu G., Zhu P., Wang H., Wang X., Cui Q., Liu J., Ma Y. *Determinations of the high-pressure crystal structures of Sb₂Te₃.* J. Phys.: Condens. Matter, **2012**, *24*, 475403-475411.
- [105] Li C.-Y., Ruoff A. L., Spencer C. W. *Effect of Pressure on the Energy Gap of Bi₂Te₃.* J. Appl. Phys., **1961**, *32*, 1733-1735.
- [106] Larson P., Mahanti S. D., Kanatzidis G. *Electronic structure and transport of Bi₂Te₃ and BaBiTe₃.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, **2000**, *61*, 8162-8171.
- [107] Yim W. M., Fitzke E. V., Rosi F. D. *Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃-Sb₂Se₃ Pseudo-Ternary Alloys in the Temperature Range 77 to 300° K.* J. Mater. Sci., **1965**, *1*, 52-65.
- [108] Goldsmid H. J., Douglas R. W. *The use of semiconductors in thermoelectrical refrigeration.* Brit. J. Appl. Phys., **1954**, *5*, 386-390.
- [109] Ho C.-H. *Electronic structure and optical property of As₂(Te_{1-x}S_x)₃ and As₂(Te_{1-x}Se_x)₃ crystals.* J. Alloys Compd., **2011**, *509*, 7198-7204.
- [110] Black J., Conwell E. M., Seigle L., Spencer C. W. *Electrical and Optical Properties of some M₂^{V-B}N₃^{VI-B} Semiconductors.* J. Phys. Chem. Solids, **1957**, 2540-2251.
- [111] F. A. E. R. K., Darwish A. A. A., Qashou S. I., Hanafy T. A. *AC Conductivity and Dielectric Relaxation Behavior of Sb₂S₃ Bulk Material.* J. Electron. Mater., **2016**, *1*-6.
- [112] Lu Y., Wang D. *Electronic Structure of Chalcogenides Compounds.* Chinese Physics Letters, **1990**, *7*, 75-78.
- [113] Smith M. J., Knight R. J., Spencer C. W. *Properties of Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ Alloys.* J. Appl. Phys., **1962**, *33*, 2186-2190.
- [114] Thomas G. A., Rapkine D. H., Dover R. B. v., Mattheiss L. F., Sunder W. A., Schneemeyer L. F., Waszczak J. V. *Large electronic-density increase on cooling a layered metal: Doped Bi₂Te₃.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, **1992**, *46*, 1553-1557.
- [115] FindIt, Ver. 1.9.7, The National Institute of Standards and Technology - Fachinformationszentrum Karlsruhe: **2015**.
- [116] McCarthy T. J., Ngeyi S.-T., Liao J.-H., DeGroot D. C., Hogan T., Kannewurf C. R., Kanatzidis G. *Molten Salt Synthesis and Properties of Three New Solid-state Ternary Bismuth Chalcogenides, β-CsBiS₂, γ-CsBiS₂, and K₂Bi₈Se₃.* Chem. Mater., **1993**, *5*, 331-340.
- [117] Kanishcheva A. S., Mikhailov Y. N., Kutznetsov V. G., Batog V. N. *Crystal Structure of CsSbS₂.* Dokl. Akad. Nauk B. SSR., **1980**, *251*, 603-605.
- [118] Sheldrick G., Häusler H.-J. *Zur Kenntnis von Alkalimetaselenoarseniten - Darstellung und Kristallstrukturen von MAsSe₂, M = K, Rb, Cs.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1988**, *561*, 139-148.
- [119] Voroshilov Y. V., Peresh E. Y., Golovei M. I. *Crystal structures of RbBiS₂ and RbBiSe₂.* Neorg. Mater., **1972**, *8*, 777-778.
- [120] Gattow G., Zemann J. *Beitrag zur Kristallchemie komplexer Wismutalkogenverbindungen.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1955**, 324-327.
- [121] Glemser O., Filcek M. *Über Alkalithiowismutate (III).* Z. Anorg. Allg. Chem., **1955**, *279*, 321-323.

- [122] Eisenmann B., Schäfer H. *Über Seleno- und Telluroarsenite, -antimonite und -bismutite.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1979**, *456*, 87-94.
- [123] Huber S., Pfitzner A. *LiSbS₂-mCl₆: Structure Determination from X-ray Powder Diffraction Data.* Z. Anorg. Allg. Chem., **2014**, *640*, 1596-1599.
- [124] Huber S.: *Lithiumionenleiter - Strukturelle und impedanzspektroskopische Untersuchungen an neuartigen Lithiumfeststoffelektrolyten.* Dissertation, Regensburg, **2015**
- [125] Cenzual K., Gelato L. M., Penzo M., Parthé E. *Inorganic Structure Types with Revised Space Groups. I.* Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1991**, *B47*, 433-439.
- [126] Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M. *Structure des composes NaSbS₂ alpha et NaSbS₂ beta. Etude de l'influence de la paire electronique et de l'antimoine III dans la transition NaSbS₂ alpha à NaSbS₂ beta.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1978**, *446*, 159-168.
- [127] Graf H. A., Schäfer H. *Darstellung und Kristallstruktur von KSbS₂.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1975**, *414*, 211-219.
- [128] Kanishcheva A. S., Kuznetsov V. G., Lazarev V. B., Tarasova T. G. *Crystal Structure of RbSbS₂.* Zhurnal Strukturnoi Khimii, **1977**, *18*, 1069-1072.
- [129] Dittmar G., Schäfer H. *Zur Darstellung von KSbSe₂.* Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **1977**, *32*, 1346-1348.
- [130] Palazzi M., Jaulmes S. *Métadithioarsénite Soda à Chaînes Infinies.* Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1977**, *B33*, 908-910.
- [131] Kapon M., Reisner G. M., Marsh R. E. *On the structure of KAsSe₂.* Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun., **1989**, *45*, 2029.
- [132] Grund, A., Preisinger, A. *Über die Kristallstruktur des Natriumthioantimonats, Na₃SbS₄·9H₂O (Schlippe'sches Salz).* Acta Crystallogr., **1950**, *3*, 363-369.
- [133] Volk K., Schäfer H. *Die Kristallstruktur von NaSbS₂.* Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **1978**, *33*, 827-828.
- [134] Jansen E., Schäfer W., Will G. *R Values in Analysis of Powder Diffraction Data using Rietveld Refinement.* J. Appl. Crystallogr., **1994**, *27*, 492-496.
- [135] Helabon P. *Fusibility of (Binary) Mixtures of Sulphur, Selenium and Tellurium with Certain Metals.* Annales de Chimie et de Physique, **1910**, *17*, 526-566.
- [136] Salov A. V., Lazarev V. B., Shaplygin I. S. *Phase diagram of the system A(I)-B(V)-C(VI). II. Ternary system Na-Sb-Se.* Thermochim. Acta, **1979**, *32*, 57-62.
- [137] Berul S. I., Lazarev V. B., Salov A. V. *A Thermographic Study of Phase Diagrams for M₂X-Sb₂X₃ Systems.* Russ. J. Inorg. Chem., **1971**, *16*, 1779-1781.
- [138] West A. R.: *Solid State Chemistry and its Applications.* John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Second. Auflage, **2014**
- [139] Kanishcheva A. S., Kuznetsov V. G., Batog V. N. *Crystal Structure of α-NaSbS₂.* Zhurnal Strukturnoi Khimii, **1979**, *20*, 148-152.
- [140] Müller U.: *Anorganische Strukturchemie.* Vieweg + Teubner GWV Fachverlage Wiesbaden, 6. Auflage, **2008**
- [141] Iglesias J. E., Zuniga F. J., Nowacki W. *NaAsS₂, a synthetic sulfosalt related to the NaCl-type.* Z. Kristallogr., **1977**, *146*, 43-52.
- [142] Song J.-H., Freeman A. J., Bera T. K., Chung I., Kanatzidis M. G. *First-principles prediction of an enhanced optical second-harmonic susceptibility of low-dimensional alkali-metal chalcogenides.* Phys. Rev. B: Condens. Matter, **2009**, *79*, 245203-245209.
- [143] Kharbish S., Libowitzky E., Beran A. *The effect of As-Sb substitution in the Raman spectra of tetrahedrite-tennantite and pyrargyrite-proustite solid solutions.* Eur. J. Mineral., **2007**, *19*, 567-574.
- [144] Zhang Z., Fu Y., Zhou C., Lai Y. *Facile Synthesis of CuSbS₂, and their Lithium Ion Storage Performance.* J. Electron. Mater., **2014**, *44*, 252-257.
- [145] Kyono A., Kimata M. *Crystal structures of chalcostibite (CuSbS₂) and emblectite (CuBiS₂): Structural relationship of stereochemical activity between chalcostibite and emblectite* Am. Mineral., **2005**, *90*, 162-165.
- [146] Schindler L. V.: *Alkalimetall-Chalkogenido-Arsenate und -Antimonate.* Diplomarbeit, Freiburg, **2013**
- [147] Lazarev V. B., Berul S. I., Salov A. V. *Ternary Semiconductors in the A^I-B^V-C^{VI} System.* Nauka, **1982**.
- [148] Hoang K., Mahanti S. D. *Atomic and electronic structures of I-VI₂ ternary chalcogenides.* Journal of Science: Advanced Materials and Devices, **2016**, *1*, 51-56.
- [149] Kuznetsov V. G., Kanishcheva A. S., Salov A. V. *X-ray diffraction study of the sodium monosulfide-antimony sesquisulfide system.* Russ. J. Inorg. Chem., **1972**, *17*, 247-252.
- [150] Pompetzki M., Jansen M. *Natriummonothiophosphat(V): Kristallstruktur und Natriumionenleitfähigkeit.* Z. Anorg. Allg. Chem., **2002**, *628*, 641-646.
- [151] Clark R. C., Reid J. S. *The Analytical Calculation of Absorption in Multifacetedcrystals.* Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr., **1995**, *51*, 887-897.

Literatur

- [152] Balic-Zunic T., Vickovic I. *IVTON - Program for the Calculation of Geometrical Aspects of Crystal Structures and some Crystal Chemical Applications.* J. Appl. Crystallogr., **1996**, 29, 305-306.
- [153] Sommer H., Hoppe A. *Über ternäre Sulfide der Alkalimetalle mit Arsen und Antimon.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1977**, 430, 199-210.
- [154] Emmerling F., Röhr C. *Alkaline metal oxoantimonates(III), $A_3[SbO_3]$ ($A = K$ or Cs).* Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun., **2001**, C57, 1127-1128.
- [155] Schindler L. V., Schwarz M., Röhr C. *Neue Sulfido-Antimonate der schweren Alkalimetalle: Synthese, Kristallstruktur und chemische Bindung von $(K/Rb/Cs)_3SbS_3$ und $Cs_3SbS_4 \cdot H_2O$.* Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **2013**, 68b, 1295-1309.
- [156] Zoche N., Jansen M. *Darstellung und Kristallstrukturanalyse von K_3BiO_3 und Rb_3BiO_3 .* Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **1997**, 52, 1031-1036.
- [157] Zoche N., Jansen M. *Die Kristallstrukturen von $CsBiO_2$ und Cs_3BiO_3 .* Z. Anorg. Allg. Chem., **1997**, 623, 832-836.
- [158] Bronger W., Donike A., Schmitz D. *K_3BiSe_3 , Rb_3BiSe_3 und Cs_3BiSe_3 - Substitutionsvarianten des Th_3P_4 -Typs.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1996**, 622, 1003-1005.
- [159] Bronger W., Donike A., Schmitz D. *K_3SbSe_3 , Rb_3SbSe_3 und Cs_3SbSe_3 - Synthese und Kristallstruktur.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1999**, 625, 435-437.
- [160] Bronger W., Donike A., Schmitz D. *Über Alkalisenenobismutate(III), mit einer Bemerkung zum Th_3P_4 -Typ.* Z. Anorg. Allg. Chem., **1997**, 623, 1715-1718.
- [161] Lin J., Miller J. *The Structure of Na_3SbTe_3 : How Ionic and Covalent Bonding Forces Work Together.* J. Solid State Chem., **1994**, 113, 296-302.
- [162] Zhou G.-T., Pol V. G., Palchik O., Kerner R., Sominski E., Koltypin Y., Gedanken A. *A fast synthesis for Zintl phase compounds of Na_3SbTe_3 , $NaSbTe_2$ and K_3SbTe_3 by microwave irradiation.* J. Solid State Chem., **2004**, 177, 361-365.
- [163] Eisenmann B., Zagler R. *Crystal structure of tripotassium tritellurobismutate(III), K_3BiTe_3 .* Z. Kristallogr., **1991**, 197, 257-258.
- [164] Olsen A., Goodman P., Whitefield H. J. *The Structure Tl_3SbS_3 , Tl_3SbSe_3 , $Tl_3Sb_{3-x}Se_x$, and $Tl_3Sb_yAs_{1-y}Se_3$.* J. Solid State Chem., **1985**, 60, 305-315.
- [165] Huber S., Preitschaft C., Weihrich R., Pfitzner A. *Preparation, Crystal Structure, Electronic Structure, Impedance Spectroscopy and Raman Spectroscopy of Li_3SbS_3 and Li_3AsS_3 .* Z. Anorg. Allg. Chem., **2012**, 638, 2542-2548.
- [166] Stöver H.-D., Hoppe R. *Über Oxoantimonate (III) und Oxobismutate (III) - Zur Kenntnis von Na_3SbO_3 und Na_3BiO_3 .* Z. Anorg. Allg. Chem., **1980**, 468, 137-147.
- [167] Eisenmann B., Zagler R. *Crystal Structure of tripotassium tritelluroantimonate(III), K_3SbTe_3 .* Z. Kristallogr., **1991**, 197, 255-256.
- [168] Liu C., Shen Y., Hou P., Zhi M., Zhou C., Chai W., Cheng J.-W., Liu Y. *Hydrazine-Hydrothermal Synthesis and Characterization of the Two New Quaternary Thioantimonates(III) $BaAgSbS_3$ and $BaAgSbS_3 \cdot H_2O$.* Inorg. Chem., **2015**.
- [169] Thompson P., Cox D. E., Hastings J. B. *Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3 .* J. Appl. Crystallogr., **1987**, 20, 79-83.
- [170] Maichle J. K., Ihringer J., Prandl W. *Simultaneous Structure Refinement of Neutron, Synchrotron and X-Ray Powder Diffraction Patterns.* J. Appl. Crystallogr., **1988**, 21, 22-27.
- [171] Kolb U., Shankland K., Meshi L., Avilov A., David W. *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction.* NATO ASI Ser., Ser. B, **2011**.
- [172] Rodriguez-Carvajal J. **(2001)**. *Magnetic Structure Determination from Powder Diffraction Symmetry Analysis and Simulated Annealing EPDIC 7: EUROPEAN POWDER DIFFRACTION. Topas Academic*, Ver. 5, Coelho Software: Brisbane, **2013**.
- [173] Pompe C., Pfitzner A. (2013). *New Sodium Ion conducting Chalcogenides - Structure analyses and Impedance Measurements of Na_3SbQ_3 - ($Q = S$, Se).* 21th Annual Conference of the German Crstallographic Society (DGK), Freiberg.
- [174] Sabine T. M., Hunter B. A., Sabine W. R., Ball C. J. *Analytical Expressions for the Transmission Factor and Peak Shift in Absorbing Cylindrical Specimens.* J. Appl. Crystallogr., **1998**, 31, 47-51.
[www.psi.ch/sinq/dmc/ManualsEN/fullprof.pdf \(28.02.2016\)](http://www.psi.ch/sinq/dmc/ManualsEN/fullprof.pdf)
- [175] Caglioti G., Paoletti A., Ricci F. P. *Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for for Neutron Diffraction.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, **1958**, 3, 223.
- [176] Matzat E. *Die Kristallstruktur des Wittichenits, Cu_3BiS_3 .* Tscherm. Mineral. Petrog. Mitt., **1972**, 18, 312-316.
- [177] Zhang G., Zhang B., Chen H., Zhang X., Zheng C., Lin J. *Synthesis and Characterization of a Novel Quaternary Chalcogenide $K_2BiCu_2S_3$.* J. Alloys Compd., **2014**, 591, 6-10.
- [178] Skoug E. J., Cain J. D., Morelli D. T. *Structural effects on the lattice thermal conductivity of ternary antimony- and bismuth-containing chalcogenide semiconductors.* J. Appl. Phys., **2010**, 96, 181905.

- [181] Galy J., Enjalbert R. *Crystal Chemistry of the VA Element Trihalides: Lone Pair, Stereochemistry, and Structural Relationships*. J. Solid State Chem., **1982**, *44*, 1-23.
- [182] Nilges T., Reiser S., Hong J. H., Gaudin E., Pfitzner A. *Preparation, structural, Raman and impedance spectroscopic characterisation of the silver ion conductor $(AgI)_2Ag_3SbS_3$* . Phys. Chem. Chem. Phys., **2002**, *4*, 5888-5894.
- [183] Pfitzner A. *$(CuI)_2Cu_3SbS_3$: Copper Iodide as solid solvent for thiometalate ions*. Chem. Eur. J., **1997**, *621*, 2032-2038.
- [184] Ewen P. J. S., Han T., Taylor W. *Temperature dependence of linewidths in the Raman spectrum of pyrargyrodoite (Ag_3SbS_3)*. Solid State Commun., **1984**, *52*, 1041-1044.
- [185] Ewen P. J. S., Taylor W. *The low-temperature raman spectra of pyrargyrodite (Ag_3SbS_3)*. Solid State Commun., **1983**, *45*, 227-230.
- [186] Ewen P. J. S., Taylor W., Paul G. L. *A Raman scattering study of phase transitions in proustite (Ag_3AsS_3) and pyrargyrite (Ag_3SbS_3)*. Journal of Physics C: Solid State Physics, **1983**, *16*, 6475-6490.
- [187] Makreski P., Jovanovski G., Minceva-Sukarova B., Soptrajanov B., Green A., Engelen B., Grzetic I. *Vibrational spectra of $M_3^I M^{III} S_3$ type synthetic minerals ($M_3^I = Tl$ or Ag and $M^{III} = As$ or Sb)*. Vib. Spectrosc., **2004**, *35*, 59-65.
- [188] Kharbish S., Libowitzky E., Beran A. *Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal XS_3 groups ($X = Sb, Bi$) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite*. Eur. J. Mineral., **2009**, *21*, 325-333.
- [189] Barker A. S., Sievers A. J. *Optical studies of the vibrational properties of disordered solids*. Reviews of Modern Physics, **1975**, *47*, S1-S179.
- [190] Plekhanov V. G.: *Isotope-Based Quantum Information*. Springer, Auflage, **2012**
- [191] Nakamoto K. (1997): *Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley-Interscience. New York, Wiley-Interscience.
- [192] Huber S.: *Lithiumionenleiter - Strukturelle Untersuchungen an den Systemen $Li_2S-Sb_2S_3$ und $(LiI)_2Li_3AsS_3$* . Masterarbeit, Regensburg, **2011**
- [193] Leitl M.: *Strukturchemische und impedanzspektroskopische Untersuchungen an silberionenleitenden Substanzen, Münzmetallthiophosphaten und Kupferargyroditen*. Dissertation, Regensburg, **2007**
- [194] White J. F. M., White A. H. *Manufacture of sodium sulfide. Reduction of sodium sulfate to sodium sulfide at temperatures below 800°*. Ind. Eng. Chem., **1936**, *28*, 244-246.
- [195] Vegard L. *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*. Zeitschrift für Physik, **1921**, *5*, 17-26.
- [196] Johnson E. R., Christian S. M. *Some Properties of Germanium-Silicon Alloy*. Physical Review, **1954**, *95*, 560-561.
- [197] Cardona M. *Optical Properties of the Silver and Cuprous Halides*. Physical Review, **1963**, *129*, 69-78.
- [198] Tit N., Obaidat I. M., Alawadhi H. *Origins of bandgap bowing in compoundsemiconductor commoncation ternary alloys*. J. Phys.: Condens. Matter, **2009**, *21*, 075802.
- [199] Skinner B. J., Luce F. D., Makovicki E. *Studies of the sulfosalts of copper III Phases and phase relations in the system Cu-Sb-S*. Econ. Geol., **1972**, *67*, 924-938.
- [200] Karup-Moller S., Makovicky E. *Skinnerite, Cu_3SbS_3 , A New Sulfosalt from the Ilmaussaq Alkaline Intrusion, South Greenland*. Am. Mineral., **1974**, *59*, 889-895.
- [201] Pfitzner A. *Cu_3SbS_3 : Zur Kristallstruktur und Polymorphie*. Z. Anorg. Allg. Chem., **1994**, *620*, 1992-1997.
- [202] Pfitzner A. *Disorder of Cu^+ in Cu_3SbS_3 : structural investigations of the high- and low-temperature modification*. Z. Kristallogr., **1998**, *213*, 228-236.
- [203] Harker D. *The Application of the Three-Dimensional Patterson Method and the Crystal Structures of Proustite, Ag_3AsS_3 , and Pyrargyrite, Ag_3SbS_3* . J. Chem. Phys., **1936**, *4*, 381-390.
- [204] Kutoglu A. *Die Struktur des Pyrostilpnits (Feuerblende) Ag_3SbS_3* . Neues Jahrbuch Mineral Monatsh., **1968**, *11968*, 145-160.
- [205] Engel P., Nowacki W. *Die Verfeinerung der Kristallstruktur von Proustit, Ag_3AsS_3 und Pyrargyrit, Ag_3SbS_3* . Neues Jahrbuch Mineral Monatsh., **1966**, *1966*, 181-184.
- [206] Laufek F., Sejkora J., Dusek M. *The role of silver in the crystal structure of pyrargyrite: single crystal X-ray diffraction study*. Journal of Geosciences, **2010**, *55*, 161-167.
- [207] Pfitzner A. *Struktur und Leitfähigkeit neuer Lithium- und Kupfer(I)-Ionenleiter*. **1991**.
- [208] Lugakov N. F., Lyashevich A. S., Movchanskii E. A., Pokrovskii E. A., Shimanovich E. E. *Self-diffusion of copper in compounds of the copper(I) sulfide-antimony(III) sulfide system*. Dokl. Akad. Nauk B. SSR., **1974**, *18*, 825-827.
- [209] Yao H.-G., Ji M., Ji S.-H., Zhang R.-H., An Y.-L., Ning G.-L. *Solvothermal syntheses of two novel layered quaternary silver-antimony(III) sulfides with different strategies*. Cryst. Growth Des., **2009**, *9*, 3821-3824.
- [210] Karanovic L., Poleti D., Balic-Zunic T., Makovicky E., Grzetic I. *Two new examples of very short thallium-transition metal contacts: $Tl_3Ag_3Sb_2S_6$ and $Tl_3Ag_3As_2S_6$* . J. Alloys Compd., **2008**, *457*, 66-74.

Literatur

- [211] Deng B., Chan G., H., Ellis D. E., Van Duyne R. P., Ibers J. A. *Synthesis, structure, and electronic structure of K_2CuSbS_3 .* J. Solid State Chem., **2005**, *178*, 3169-3175.
- [212] Aroyo M. I., Kirov A., Capillas M., Perez-Mato J. M., Wondratschek H. *Bilbao Crystallographic Server II: Representations of crystallographic point groups and space groups.* Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr., **2006**, *62*, 115-128.
- [213] Aroyo M. I., Perez-Mato J. M., Capillas M., Kroumova E., Ivantchev S., Madariaga G., Kirov A., Wondratschek H. *Bilbao Crystallographic Server I: Databases and crystallographic computing programs.* Z. Kristallogr., **2006**, *221*, 1.
- [214] Gunzel E., Schubert K. *Strukturuntersuchungen im System Kupfer-Antimon.* Z. Metallkd., **1958**, *49*, 124-133.
- [215] Seidlmayer S.: *Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen.* PhD, Regensburg, **2009**
- [216] Hanko J. A., Kanatzidis G. *$Rb_2Au_6Sb_4S_{10}$: a novel sulfosalt with two different interpenetrating anionic frameworks: $[Au_3Sb_4S_8]^-$ and $[Au_3S_2]^-$.* Chem. Commun., **1998**, 725-726.
- [217] McCarthy T. J., Kanatzidis M. G. *Synthesis in Molten Alkali Metal Polyselenophosphate Fluxes: A New Family of Transition Metal Selenophosphate Compounds, $A_2MP_2Se_6$ ($A = K, Rb, Cs; M' = Mn, Fe$) and $A_2M_2P_2Se_6$ ($A = K, Cs; M' = Cu, Ag$).* Inorg. Chem., **1995**, *34*, 1257-1267.
- [218] Hanko J. A., Sayettat J., Jobic S., Brec R., Kanatzidis M. G. *$A_2CuP_3S_9$ ($A = K, Rb), Cs_2Cu_2P_2S_6$, and $K_3CuP_2S_7$: New Phases from the Dissolution of Copper in Molten Polythiophosphate Fluxes.* Chem. Mater., **1998**, *10*, 3040-3049.
- [219] Merz K. M., Hoffmann R. *$d^{10}-d^{10}$ Interactions: Multinuclear Copper(I) Complexes.* Inorg. Chem., **1987**, *27*, 2120-2127.
- [220] Mehrotra P. K., Hoffmann R. *Cu(I)-Cu(I) Interactions. Bonding Relationships in $d^{10}-d^{10}$ Systems.* Inorg. Chem., **1977**, *17*, 2187-2189.
- [221] Jansen M. *Homoatomare $d^{10}-d^{10}$ -Wechselwirkungen - Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften.* Angew. Chem., **1987**, *99*, 1136-1149.
- [222] Nilges T., Dreher C., Hezinger A. *Structures, phase transitions and electrical properties of $Ag_5Te_{2-y}Se_yCl$ ($y = 0-0.7$).* Solid State Science, **2005**, *7*, 79-88.
- [223] Schmidbaur H., Schier A. *Argentophilic Interactions.* Angew. Chem. Int. Ed., **2015**, *54*, 746-784.
- [224] Sculfort S., Braunstein P. *Intramolecular $d^{10}-d^{10}$ interactions in heterometallic clusters of the transition metals.* Chem. Soc. Rev., **2011**, *40*, 2741-2760.
- [225] Lai W., Wang Y., Morelli D. T., Lu X. *From Bonding Asymmetry to Anharmonic Rattling in $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ Tetrahedrites: When Lone-Pair Electrons Are Not So Lonely.* Adv. Compos. Mater., **2015**, *25*, 3648-3657.
- [226] Pfitzner A., Evain M., Petricek V. *$Cu_{12}Sb_4S_{13}$: A Temperature-Dependent Structure Investigation.* Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1997**, *B35*, 337-345.
- [227] Gusain M., Rawat P., Nagarajan R. *Soft chemical synthesis of Ag_3SbS_3 with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties.* Materials Research Bulletin, **2014**, *60*, 872-875.
- [228] Ramasamy K., Sims H., Butler W. H., Gupta A. *Selective Nanocrystal Synthesis and Calculated Electronic Structure of All Four Phases of Copper–Antimony–Sulfide.* Chem. Mater., **2014**, *26*, 2891-2899.
- [229] Chen Y.-C., Yao H., Thiagarajan S., Wu M., Emge T. J., Yang R., Yu S., Li J. *Layered Hybrid Selenoantimonates with Reduced Thermal Conductivity.* Z. Anorg. Allg. Chem., **638**, 2604-2609.
- [230] Golovei M. I., Gurzan M. I., Olekseyuk I. D., Rez I. S., Voroshilov Y. V., Roma I. Y. *Preparation and some physical-chemical properties of synthetic pyrargyrite single crystals.* Kristall und Technik, **1973**, *8*, 453-456.
- [231] Skinner B. J., Frederick D., Makovicki E. *Sulfosalts of copper. Phases and phase relations in the system-copper-antimony-sulfur.* Econ. Geol., **1972**, *67*, 924-938.
- [232] Smith W. A. *The effect of residual elements in steel on the manufacture of steel tubes.* Journal of the West of Scotland Iron and Steel Institute, **1950**, *57*, 202-220.
- [233] Graf H. A., Schäfer H. *Darstellung und Kristallstruktur des $K_2Sb_4S_7$.* Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **1972**, *27*, 735-739.
- [234] Berlepsch P., Miletich R., Armbruster T. *The crystal structures of synthetic KSb_5S_8 and $(Tl_{0.598}K_{0.402})Sb_5S_8$ and their relation to parapierrotite (KSb_5S_8).* Z. Kristallogr., **1999**, *214*, 57-63.
- [235] Robinson S. C. *Artificial sulphantimonites of lead, Part 14 of Studies of mineral sulphosalts: Toronto Univ. Studies. Geol. ser.*, **1948**, *52*, 54-70.
- [236] Konopik N., Fiala R. *Über das Dreistoffsysteem $Na_2S-Sb_2S_3 \cdot 2H_2O$ I.* Monatshefte für Chemie, **1950**, *81*, 497-503.
- [237] Fiala R., Konopik N. *Über das Dreistoffsysteem $Na_2S-Sb_2S_3 \cdot H_2O$. II.* Monatshefte für Chemie, **1950**, *81*, 504-519.

- [238] Mereiter K., Preisinger A., Baumgartner O., Heger G., Mikenda W., Steidl H. *Hydrogen Bonds in $Na_3AsS_4 \times 8D_2O$: Neutron Diffraction, X-ray Diffraction and Vibrational Spectroscopic Studies*. Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1982**, *B38*, 401-408.
- [239] Flack H. D. Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr., **1983**, *39*, 876-881.
- [240] Nakai I., Appleman E. *The Crystal Structure of Gerstleyite $Na_2(Sb,As)_8S_{13} 2H_2O$: The First Sulfosalt Mineral of Sodium*. Chem. Lett., **1981**, *1981*, 1327-1330.
- [241] Makovicki E., Topa D. *The crystal structure of ferdowsiite $Ag_8Sb_4(As,Sb)_4S_{16}$ and its relations to other ABX_2 ($A=Ag$; $B=As,Sb,Bi$; $X=S,Se$) structures*. Z. Kristallogr., **2014**, *229*, 783-795.
- [242] Schleid T., Babo J.-M., Wolff K. *Two new Caesium Thiotellurates: $Cs_2[TeS_2]$ and $Cs_2[TeS_3]$* . Z. Anorg. Allg. Chem., **2013**.
- [243] Rumpf C., Näther C., Bensch W. *K_2TeS_3* . Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun., **1999**, *55*, 1046-1047.
- [244] Wolff K.: *Alkalimetall-Chalkogenometallate des Molybdäns und Tellurs, Lanthanidnitridbismutide als potentielle Topologische Isolatoren und neue supraleitende Vertreter der fluoridhaltigen Eisenarsenide*. Stuttgart, **2015**
- [245] Preitschaft C., Zabel M., Pfitzner A. *Li_2TeS_3 and Li_2TeSe_3 : Preparation, Crystal Structure and Impedance Spectroscopic Characterization*. Z. Anorg. Allg. Chem., **2005**, *631*, 1227-1232.
- [246] Pompe C., Preitschaft C., Weihrich R., Pfitzner A. *Na_2TeS_3 , Na_2TeSe_3-mP24 , and Na_2TeSe_3-mC48 : Crystal Structures and Optical and Electrical Properties of Sodium Chalcogenidotellurates(IV)*. Inorg. Chem., **2015**, *54*, 11457-11464.
- [247] Bérar J.-F., Baldinozzi G. *Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction*. J. Appl. Crystallogr., **1993**, *26*, 128-129.
- [248] *X-SHAPE*, Ver. STOE & Cie: Darmstadt, **1996**.
- [249] *SCALE3 ABSPACK*, Ver. 171.37.31, Oxford Diffraction Ltd.: Oxford, **2014**.
- [250] Ohtani T., Sano Y., Kodama K., Onoue S., Nishihara H. *Synthesis of new ternary tunnel chalcogenides by ion exchange reactions and deintercalation of the ternary chromium selenides*. Materials Research Bulletin, **1993**, *28*, 501-508.
- [251] Capillas M., Perez-Mato J. M., Aroyo M. I. *Maximal symmetry transition paths for reconstructive phase transitions*. J. Phys.: Condens. Matter, **2007**, *19*, 275203.
- [252] Rieger F., Mudring A.-V. *Synthesis, Structure, and Electronic and Physical Properties of Tl_2TeS_3 , the First Characterized Thallium(I) Thiotellurate(IV)*. Chem. Mater., **2007**, *19*, 221-228.
- [253] Pertlik F. *Crystal Structure of Ag_2TeS_3 and $Na(Na_{1-x}Ag_x)TeS_3$ ($x=0.5$) and the Geometry of Te(IV) S_3 Polyhedra*. Monatshefte für Chemie, **1997**, *128*, 157-163.
- [254] Jumas P. J.-C., Ribes M., Maurin M., Philippot E. *Structure Cristalline d'un Thiotellurite de Baryum $BaTeS_3$. Comparaison avec d'Autres Groupements TeX_3* . Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1976**, *32*, 444-448.
- [255] Zhang X., Kanatzidis M. G. *AM TeS_3 ($A = K, Rb, Cs$; $M = Cu, Ag$): A New Class of Compounds Based on a New Polychalcogenide Anion, TeS_3^{2-}* . J. Am. Chem. Soc., **1994**, *116*, 1890-1898.
- [256] Pfitzner A., Zimmerer S. *$(CuI)_3Cu_2TeS_3$: Layers of Cu_2TeS_3 in Copper(I) Iodide*. Angew. Chem. Int. Ed., **1997**, *36*, 982-984.
- [257] Pfitzner A., Reiser S., Nilges S. *Composite Copper Chalcogenide Halides: Neutron Powder Diffraction of $CuClCu_2TeS_3$ and Electrical Properties of $CuClCu_2TeS_3$, $(CuI)_2Cu_3SbS_3$, and $(CuI)_3Cu_2TeS_3$* . J. Solid State Chem., **1999**, *147*, 170-176.
- [258] Pfitzner A. *$CuClCu_2TeS_3$: Synthesis, Structure Determination, and Raman Spectroscopic Characterization of a New Zincblende Derivative*. Inorg. Chem., **1998**, *37*, 5164-5167.
- [259] Zhang X., Kanatzidis G. *The Thiotellurites $A_2Mn(TeS_3)_2$ ($A = Cs, Rb$): New Layered Solids Based on the Pyramidal TeS_3^{2-} -Building Unit*. Inorg. Chem., **1994**, *33*, 1238-1240.
- [260] Kysliak O., Marcus M., Bredow T., Beck J. *Polytellurides of Mn, Fe, and Zn from Mild Solvothermal Reactions in Liquid Ammonia*. Inorg. Chem., **2013**, *52*, 8327-8333.
- [261] Nguyen S. L., Jang J. I., Ketterson J. B., Kanatzidis M. G. *$(Ag_2TeS_3)_2A_2S_6$ ($A = Rb, Cs$): Layers of Silver Thiotellurite Intergrown with Alkali-Metal Polysulfides*. Inorg. Chem., **2010**, *49*, 9098-9100.
- [262] Rieger F.: *Thallium als Pseudoalkalimetall in Verbindungen mit Makrocyclen und mit Chalkogenen in den Systemen $Tl-Te-O$ und $Tl-Te-S$* . Dissertation, Köln, **2006**
- [263] Kresse G. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. J. Non-Cryst. Solids, **1995**, *192-193*, 222-229.
- [264] Kresse G., Furthmüller J. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **1996**, *54*, 11169-11186.
- [265] Kresse G., Furthmüller J. *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Comput. Mater. Sci., **1996**, *6*, 15-50.
- [266] Kresse G., Hafner J. *Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal - amorphous-semiconductor transition in germanium*. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **1994**, *49*, 14251-14269.

Literatur

- [267] Kresse G., Joubert D. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **1999**, *89*, 114-121.
- [268] Köpernik K., Eschrig H. *Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme*. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **1999**, *59*, 1743-1757.
- [269] Opahle K. K. I., Eschrig H., Köpernik K. *Full-potential band-structure calculation of iron pyrite*. Phys. Rev. B: Condens. Matter, **1999**, *60*, 14035-14041.
- [270] Engel P., Nowacki W. *Refinement of the crystal structure of synthetic thallium arsenic sulfide (Tl_3AsS_4)*. Croat. Chem. Acta, **1984**, *57*, 499.
- [271] Homma K., Yonemura M., Kobayashi T., Nagao M., Hirayama M., Kanno R. *Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li_3PS_4* . Solid State Ionics, **2011**, *182*, 53-58.
- [272] Homma K., Yonemura M., Nagao M., Hirayama M., Kanno R. *Crystal Structure of High-Temperature Phase of Lithium Ionic Conductor, Li_3PS_4* . J. Phys. Soc. Jpn., **2010**, *79*, 90-93.
- [273] Tanibata N., Noi K., Hayashi A., Kitamura N., Idemoto Y., Tatsumisago M. *X-ray Crystal Structure Analysis of Sodium-Ion Conductivity in $94Na_3PS_4 \cdot 6Na_4SiS_4$ Glass-Ceramic Electrolytes*. Chem. Electro. Chem., **2014**, *2014*, 1130-1132.
- [274] Schäfer H., Schäfer G., Weiss A. *Die Kristallstruktur von Kalium-tetrathiophosphat K_3PS_4* . Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **1965**, *20*, 811.
- [275] Wu L.-B., Huang F. Q. *Crystal structure of trirubidium tetrathiophosphate, Rb_3PS_4* . Z. Kristallogr., **2005**, *220*, 320.
- [276] Zhang L., Yang K., Mi J., Lu L., Zhao L., Wang L., Li Y., Zeng H. *Na_3PSe_4 : A Novel Chalcogenide Solid Electrolyte with High Ionic Conductivity*. Advanced Energy Materials, **2015**.
- [277] Chan B. C., Feng P. L., Hulvey Z., Dorhout P. K. *Crystal Structure of Tripotassium Tetraselenidophosphate, K_3PSe_4* . Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct., **2005**, *220*, 11.
- [278] Knaust J. M., Dorhout P. K. *Synthesis and structure of $Na_4P_2Se_6$, Cs_3PSe_4 , and $Rb_4P_2Se_9$* . J. Chem. Crystallogr., **2006**, *36*, 217-223.
- [279] Palazzi M., Remy F. *Thioarsenates. III. Radiocrystallographic study of M_3AsS_4 type anhydrous (M =lithium, sodium, potassium) trimetallic thioarsenates*. Bull. Soc. Chim. Fr., **1970**, *9*, 3568-3569.
- [280] Palazzi M., Jaulmes S., Laruelle P. *Structure Cristalline de K_3AsS_4* . Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci., **1974**, *B30*, 2378-2381.
- [281] Menezes P. W., Fässler T. F. *Synthesis and Crystal Structure of K_3AsSe_4 and $K_4As_2Se_5$ Containing $[AsSe_4]^{3-}$ Anions and a Novel $[As_2Se_5]^{4-}$ Isomer Featuring an As-As Bond*. Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **2012**, *67*, 651-656.
- [282] Sheldrick G., Wachold M. *Methanolothermale Synthese und Kristallstruktur von Tetraselenidoarsenaten(V) und -antimonaten(V) des Rubidiums und Caesiums*. Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **1996**, *51*, 32-36.
- [283] Bensch W., Dürichen P. *Crystal Structure of a new modification of Potassium Tetrathioantimonate, $\beta-K_3SbSe_4$* . Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct., **1997**, *212*, 95-96.
- [284] Eisenmann B., Zagler R. *Selenoantimonate(V): Darstellung und Struktur von Na_3SbSe_4 , K_3SbSe_4 und $(Ba(En)_4)_2(Ba(En)_3)(SbSe_4)_2$* . Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., **1989**, *44*, 249-256.
- [285] Bo S.-H., Wang Y., Kim J. C., Richards W. D., Ceder G. *Computational and experimental investigations of Na-ion conduction in cubic Na_3PSe_4* . Chem. Mater., **2016**.
- [286] McCusker L. B., von Dreele R. B., Cox D. E., Louer D., Scardi P. *Rietveld Refinement Guidelines*. J. Appl. Crystallogr., **1999**, *32*, 36-50.
- [287] Zhu Z., Chu I.-H., Deng Z., Ong S. P. *Role of Na^+ Interstitials and Dopants in Enhancing the Na^+ Conductivity of the Cubic Na_3PS_4 Superionic Conductor*. Chem. Mater., **2015**, *27*, 8318-8325.
- [288] de Klerk N. J. J., Wagemaker M. *Diffusion Mechanism of the Sodium-Ion Solid Electrolyte Na_3PS_4 and Potential Improvements of Halogen Doping*. Chem. Mater., **2016**, *28*, 3122-3130.
- [289] Bischoff C. M., Schuller K. E., M. H., Martin S. W. *Structural investigations of $yNa_2S + (1-y)PS_{5/2}$ glasses using Raman and infrared spectroscopies*. J. Non-Cryst. Solids, **2012**, *358*, 3216-3222.
- [290] Evenson IV C. R., Dorhout P. K. *Selenophosphate Phase Diagrams Developed in Conjunction with the Synthesis of the New Compounds $K_2La(P_2Se_6)1/2(PSe_4)$, $K_3La(PSe_4)_2$, $K_4La_{0.67}(PSe_4)_2$, $K_{9-x}La_{1+x/3}(PSe_4)_4$ ($x = 0.5$), and $KEuPSe_4$* . Inorg. Chem., **2001**, *40*, 2875-2883.
- [291] Müller A., Mohan N., Christophliem P., Dräger M. *Vibrational spectra of phosphorotetrathioate(3^-)ion, carbonotrithioate(2^-)ion, carbonoselenodithioate(2^-)ion, carbonodiselenothioate(2^-)ion, carbonotriselenoate(2^-)ion, bromodichloroborane, and dibromochloroborane*. Spectrochim. Acta, Part A, **1973**, *29*, 1345-1356.
- [292] Ding N., Takabayashi Y., Solari P. L., Prassidis K., Pcionek R. J., Kanatzidis G. *Cubic Gyroid Frameworks in Mesostructured Metal Selenides Created from Tetrahedral Zn^{2+} , Cd^{2+} , and In^{3+} Ions and the $[SbSe_4]^{3-}$ Precursor*. Chem. Mater., **2006**, *18*, 4690-4699.
- [293] Bürger H., Falius H. *Schwingungsspektren und Kraftkonstanten von PS_4^{3-} , $P_2S_6^{4-}$ und den isoelektronischen Molekülen $SiCl_4$, und Si_2Cl_6* . Z. Anorg. Allg. Chem., **1968**, *363*, 24-32.

- [294] Carrillo-Cabrera W., Peters K., Von Schnering H. G., Menzel F., Brockner W. *Crystal Structure and Vibrational Spectrum of Thallium(I) Europium(II) Tetrathiophosphate(V), TlEu[PS₄]*. Z. Anorg. Allg. Chem., **1995**, *621*, 557-561.
- [295] Kuhn A., Eger R., Nuss J., Lotsch B. V. *Synthesis and Structural Characterization of the Alkali Thiophosphates Na₂P₂S₆, Na₄P₂S₆, K₄P₂S₆, and Rb₄P₂S₆*. Z. Anorg. Allg. Chem., **2014**, *640*, 689-692.
- [296] Rödl T., Weihrich R., Wackl J., Senker J., Pfitzner A. *Rational Syntheses and Structural Characterization of Sulfur-Rich Phosphorus Polysulfides: α-P₂S₇ and β-P₂S₇*. Angew. Chem. Int. Ed., **2011**, *50*, 10996-11000.
- [297] Hadenfeldt C., Hoedel D. *Kristallstruktur und Eigenschaften von Calcium- und Strontiumhexathiodiphosphat(IV), Ca₂P₂S₆ und Sr₂P₂S₆ mit einem Beitrag zu Ca₅P₈ und Pb₂P₂S₆*. Z. Anorg. Allg. Chem., **1996**, *622*, 1495-1500.
- [298] Brockner W., Becker R., Eisenmann B., Schäfer G. *Kristallstruktur und Schwingungsspektren der Caesium- und Kalium-Hexathiometadiphosphate Cs₂P₂S₆ und K₂P₂S₆*. Z. Anorg. Allg. Chem., **1985**, *520*, 51-58.
- [299] Ohse L., Brockner W. *Schwingungsberechnungen des Hexathiometadiphosphatanions P₂P₆²⁻*. Z. Naturforsch., A: Phys. Sci., **1988**, *43*, 494-496.
- [300] Knaust J. M., Dorhout P. K. *Synthesis and structures of Na₄P₂Se₆, Cs₃PSe₄, and Rb₄P₂Se₉*. J. Chem. Crystallogr., **2006**, *36*, 217-223.
- [301] Zhang L., Zhang D., Yang K., Yan X., Wang L., Mi J., Xu B., Li Y. *Vacancy-Contained Tetragonal Na₃SbS₄-Superionic Conductor*. Adv. Sci., **2016**, 1600089.

Lebenslauf

17. Lebenslauf

- 03/2015 - 05/2015 Univerza v Ljubljani (Slowenien)
Forschungsaufenthalt an der Faculty of Chemistry and Chemical Technology bei Prof. Meden
Thema: Methodenvergleich in der Röntgenpulverdiffraktometrie
- 01/2013 - 01/2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Regensburg
Promotion am Lehrstuhl für Anorganische Chemie bei Prof. Pfitzner
Promotionsthesis: Strukturrechemie und elektrische Leitfähigkeiten von Natriumchalkogenometallaten
- 09/2010 - 09/2012 Masterstudium Chemie an der Universität Regensburg
in den Modulen Anorganische Chemie (Strukturrechemie, Synthesechemie, Materialchemie, Nanochemie, Molekülchemie)
Physik (Halbleiterphysik, Oberflächenphysik)
Physikalische Chemie (Grenzflächenchemie, Kolloidchemie)
Masterthesis: *Neue Natriumionenleiter in den Systemen Na-Sb-S und Na-Sb-Se*
28/09/2012 Abschluss: Master of Science Chemie
- 09/2006 - 09/2010 Bachelorstudium Chemie an der Universität Regensburg
Bachelorthesis: *Synthesis of Tariquar Derivates as Modulators of ABC-Transporters*
28/09/2010 Abschluss: Bachelor of Science Chemie
- 09/1997 - 06/2006 Besuch des Goethe-Gymnasiums in Regensburg
30/06/2006 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
- 15/04/1987 Geburt in Regensburg